

RECEȚIONAT

Agencia Națională pentru
Cercetare și Dezvoltare _____

” ” _____ 2024

AVIZAT

Secția AȘM _____

” ” _____ 2024

RAPORT ȘTIINȚIFIC ANUAL pentru etapa 2023

privind implementarea proiectului din cadrul
Programului de Stat (2020-2023)

**Proiectul: „Calcogenuri sticloase cu rețele spațiale autoorganizate pentru
bioinginerie”**

Cifrul proiectului 20.80009.5007.21

Prioritatea Strategică V „Competitivitate economică și tehnologii inovative”

Rector U.T.M.

dr. hab. Viorel BOSTAN
(numele, prenumele)

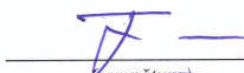

(semnătura)

Consiliul științific UTM

dr. hab. Vasile TRONCIU
(numele, prenumele)


(semnătura)

Conducătorul proiectului Dr. hab. Dumitru ȚIULEANU
(numele, prenumele)


(semnătura)



Chișinău 2024 ,

CUPRINS:

1. Scopul și obiectivele etapei 2023
2. Acțiunile planificate și realizate în 2023
3. Rezumatul activității și a rezultatelor obținute în proiect 2023 în limba română (Anexa nr. 1)
4. Rezumatul activității și a rezultatelor obținute în proiect 2023 în limba engleză (Anexa nr. 1)
5. Impactul științific/social și/sau economic al rezultatelor științifice obținute
6. Diseminarea rezultatelor obținute în proiect 2023:
 - Lista publicațiilor științifice 2023 (Anexa nr. 2)
 - Lista participărilor la conferințe
 - Promovarea rezultatelor cercetărilor obținute în proiect în mass-media
7. Executarea devizului de cheltuieli (Anexa nr. 3)
8. Componența echipei proiectului pentru anul 2023 (Anexa nr. 4)
9. Informații suplimentare (Anexa nr.5)

1. Scopul etapei anuale conform proiectului depus la concurs

Realizarea și caracterizarea micro-dispozitivelor cu comutare electronică și a traductorilor chimici bazați pe nanocompozite din calcogenuri cu rețea spațială autoorganizată.

2. Obiectivele etapei 2023

1. Studiul spectrelor Raman în domeniul $70 - 550 \text{ cm}^{-1}$ la lungimea de unda de excitare 633 nm pentru mostre în vrac de calcogenuri $(\text{GeS}_4)_x-(\text{AsS}_3)_{1-x}$, evidențierea compozițiilor ce posedă autoorganizare a rețelei spațiale.
2. Studiul multilateral al filmelor subțiri de calcogenuri sticloase $(\text{GeS}_4)_x-(\text{AsS}_3)_{1-x}$, inclusiv a spectrelor Raman pentru estimarea gradului de menținere a autoorganizării structurale la creșterea lor din stare gazoasă.
3. Elaborarea arhitecturii constructive a micro-dispozitivelor cu comutare electronică bazate pe nanocompozite din calcogenuri sticloase.
4. Elaborarea tehnologiei de fabricare și fabricarea micro-dispozitivelor cu comutare electronică bazate pe nanocompozite din calcogenuri ternare $(\text{GeS}_4)_x(\text{AsS}_3)_{1-x}$ cu rețea spațială autoorganizată.
5. Caracterizarea micro-dispozitivelor cu comutare electronică bazate pe nanocompozite din calcogenuri $(\text{GeS}_4)_x(\text{AsS}_3)_{1-x}$, cu rețea spațială autoorganizată. Estimarea condițiilor de obținere a nanocompozitelor Ag:As-S-Ge prin foto-dizolvarea argintului în filmele de calcogenuri sticloase fabricate.
6. Fabricarea și caracterizarea mostrelor experimentale de traductori supra-rapizi de gaze toxice, funcționabili la temperatura camerei, bazați pe elemente constructive din calcogenuri sticloase cu rețea spațială autoorganizată.
7. Elaborarea concluziilor și recomandărilor de aplicare al traductorilor supra-rapizi, bazați pe calcogenuri sticloase cu rețea spațială autoorganizată în dispozitive de detectare, alarmă ori monitorizare a gazelor toxice.

3. Acțiunile planificate pentru realizarea scopului și obiectivelor etapei 2023

1. Executarea măsurătorilor și studiul spectrelor Raman în domeniul $70 - 550 \text{ cm}^{-1}$ la lungimea de unda de excitare 633 nm pentru mostre în vrac de calcogenuri $(\text{GeS}_4)_x(\text{AsS}_3)_{1-x}$.
2. Analiza minuțioasă a spectrelor Raman cu scopul evidențierii compozițiilor în care se realizează autoorganizarea rețelei spațiale.
3. Ajustarea procesului tehnologic de creștere, precum și creșterea filmelor subțiri din calcogenuri pseudo-binare $(\text{GeS}_4)_x(\text{AsS}_3)_{1-x}$, anterior sintetizate, pe substraturi din Pyrex, monocristal de Si/SiO_2 prin evaporare termică în vid.
4. Studiul filmelor subțiri de calcogenuri sticloase $(\text{GeS}_4)_x(\text{AsS}_3)_{1-x}$, pentru estimarea gradului de menținere a autoorganizării spațiale și aplicarea lor ulterioară la formarea electroliților solizi.
5. Elaborarea arhitecturii construcție a micro-dispozitivelor cu comutare electronică bazate pe electroliți solizi din calcogenuri sticloase.
6. Elaborată tehnologiei de fabricare și realizată fabricarea micro-dispozitivelor cu comutare electronică bazate pe nanocompozite din calcogenuri ale sistemului ternar $(\text{GeS}_4)_x(\text{AsS}_3)_{1-x}$ cu rețea spațială autoorganizată.
7. Studiul caracteristicilor conductive și de comutare ale micro-dispozitivelor bazate pe nanocompozite din calcogenuri $(\text{GeS}_4)_x(\text{AsS}_3)_{1-x}$, inclusiv cu rețea spațială autoorganizată.
8. Elaborarea arhitecturii construcție și tehnologiei de fabricare (în condiții de laborator) a mostrelor de traductori de gaze toxice supra-rapizi, funcționabili la temperatura camerei, bazați pe calcogenuri sticloase cu rețea spațială autoorganizată.

4. Acțiunile realizate

La etapa finală a proiectului de cercetare current (anul 2023), au fost realizate următoarele acțiuni pentru atingerea scopului și obiectivelor propuse pentru această etapă:

1. Au fost obținute spectrele Raman în domeniul $70 - 550 \text{ cm}^{-1}$ la lungimea de unda de excitare 633 nm pentru mostre în vrac de calcogenuri ternare $(\text{GeS}_4)_x(\text{AsS}_3)_{1-x}$, precum și pentru calcogenuri binare model GeS_2 și As_2S_3 .
2. Cu scopul evidențierii compozițiilor în care se realizează autoorganizarea rețelei spațiale a fost făcută analiza minuțioasă a spectrelor Raman prin deconvoluția picurilor vibraționale în picuri componente ale distribuției Gauss.

3. A fost ajustat procesul tehnologic de creștere a peliculelor subțiri din calcogenuri pseudo-binare $(\text{GeS}_4)_x (\text{AsS}_3)_{1-x}$ și binare As_2S_3 și GeS_2 , anterior sintetizate, precum și realizată creșterea lor pe substraturi din Pyrex, monocristal de Si/SiO_2 , utilizând metoda de evaporare termică în vid din evaporatori de tip închis, încălziți la temperaturi mai mari de temperatura înmuierii materialului sursă, inclusiv până la temperatura de evaporare explozivă.

4. Prin foto-dizolvarea Ag în filme de calcogenuri sticloase, inclusiv $(\text{GeS}_4)_x (\text{AsS}_3)_{1-x}$, cu structură autoorganizată, au fost obținute și caracterizate nanocompozite cu conductivitate ionică, adică electroliți solizi (ES).

5. A fost elaborată arhitectura constructivă și tehnologia de fabricare a unor micro-dispozitive, inclusiv pentru detectarea rapidă a gazelor toxice prin comutare electronică, bazate pe ES din calcogenuri sticloase.

6. A fost realizată fabricarea micro-dispozitivelor cu comutare electronică bazate pe nanocompozite (ES) din calcogenuri ale sistemului ternar $(\text{GeS}_4)_x(\text{AsS}_3)_{1-x}$ cu rețea spațială autoorganizată.

7. A fost realizat studiul caracteristicilor conductive și de comutare a micro-dispozitivelor bazate pe nanocompozite din calcogenuri $(\text{GeS}_4)_x (\text{AsS}_3)_{1-x}$, inclusiv din cele cu rețea spațială autoorganizată, pentru aplicări în bioinginerie.

8. A fost realizată diseminarea rezultatelor obținute prin participarea la întruniri (conferințe) internaționale în domeniu, pregătirea publicațiilor și rapoartelor științifice, patentarea rezultatelor cu caracter de proprietate intelectuală, pregătirea și prezentarea rapoartelor de etape și celui anual.

5. Rezultatele obținute (3-5 p.)

1. Măsurătorile Raman au fost efectuate utilizând spectrometrul **Renishaw InVia Raman** atașat la un microscop **Leica DM2700**. Raza de excitație a fost focalizată într-un punct de 2,0 μm . Au fost obținute spectrele Raman în domeniul $70 - 550 \text{ cm}^{-1}$ la lungimea de unda de excitare 633 nm pentru mostre în vrac de calcogenuri $(\text{GeS}_4)_x(\text{AsS}_3)_{1-x}$, indicate pe diagrama din Fig.1(a). Douăsprezece moduri, cu intensități dependente de compoziție (indicate prin săgeți în Fig.1(b)), au fost identificate în spectrele sticlelor calcogenice studiate, din care cele mai intensive sunt :

- a) Picuri vibraționale la $151, 219$ și 473 cm^{-1} , comune pentru toate compozițiile, care au fost atribuite modurilor de întindere ale *legăturilor S-S în inele și lanțuri*.
- b) Un maxim ascuțit 343 cm^{-1} , comun pentru compozițiile ce conțin mai mult de $\sim 11 \%$ at. din Ge, care este un mod activ Raman atribuit vibrațiilor de întindere *in tetraedre GeS_4 cu partajare- colț*.

c) Două picuri individuale ale compozițiilor 1÷3, care conțin mai puțin de ~ 11 at.% Ge:

- Picul și umărul la 336 cm^{-1} și respectiv 360 cm^{-1} în spectrul AsS_3 (comp.1);
- Banda largă, intensivă, în intervalul $280 \div 420\text{ cm}^{-1}$, fără moduri vibraționale evidente, observată în spectrele compozițiilor $\text{Ge}_4\text{As}_{20}\text{S}_{76}$ și $\text{Ge}_{7,7}\text{As}_{15,3}\text{S}_{77}$ (comp.2 și 3).

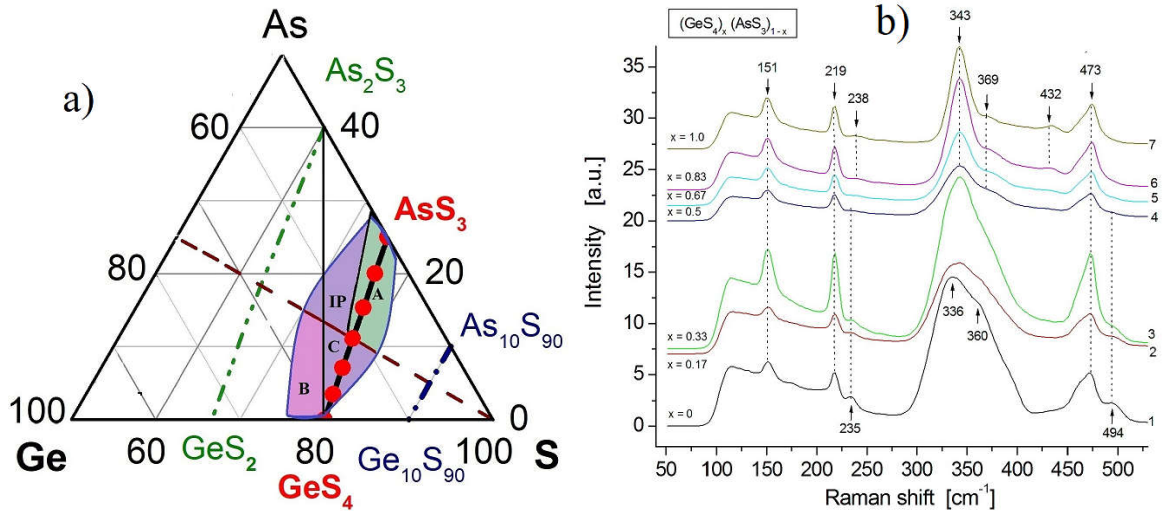


Fig.1 a) Triunghiul compozițional al sistemului ternar As-S-Ge, care cuprinde secțiunea pseudo-binară $(\text{GeS}_4)_x(\text{AsS}_3)_{1-x}$, cu compozițiile studiate, marcate prin cercuri roșii umplute; b) Spectrele Raman și cele 12 moduri vibraționale active (indicate cu segeți) identificate în sticlele calcogenice în vrac din sistemul $(\text{GeS}_4)_x(\text{AsS}_3)_{1-x}$.

2. A fost realizată analiza minuțioasă a spectrelor Raman cu scopul evidențierii compozițiilor în care se realizează autoorganizarea rețelei spațiale. În acest context, a fost executată deconvoluția formei liniei Raman a fiecărei calcogenură sticloasă în termeni de suprapunere a numărului necesar de Gaussieni, păstrând intacte lățimile, centrozii și intensitățile fiecărei mod (exemplu Fig. 2 a). Variația profilurilor Gaussiene obținute prin deconvoluția spectrelor a fost utilizată pentru a urmări tendințele variației intensităților de împrăștiere Raman la modificarea compoziției, de-a lungul liniei $(\text{GeS}_4)_x(\text{AsS}_3)_{1-x}$. Diagrama din Fig. 2b arată dependența intensității de împrăștiere normalizate A_k / A_t a principalelor moduri Raman individuale (k) (A_t este aria integrată totală a tuturor modurilor relevante în intervalul de număr de undă $75 - 550\text{ cm}^{-1}$), dependent de compoziția sticlei și numărul mediu de coordonare $\langle r \rangle$. Din această diagramă (Fig. 2 b) se poate observa că **intensitatea de împrăștiere** în modurilor asociate cu diferite clusterelor variază nemonoton cu modificarea compoziției:

- ❖ Pentru clusterelor de S se atestă un minim în jurul compoziției nr.3 ($\text{As}_{15,3}\text{S}_{77}\text{Ge}_{7,7}$; $x=0,33$; $\langle r \rangle = 2,31$).
- ❖ Tot la compoziția nr.3 scade și intensitatea de împrăștiere în modul 354 cm^{-1} , asociat cu întinderea simetrică în piramidele $\text{AsS}_{3/2}$ (Fig.3 a).

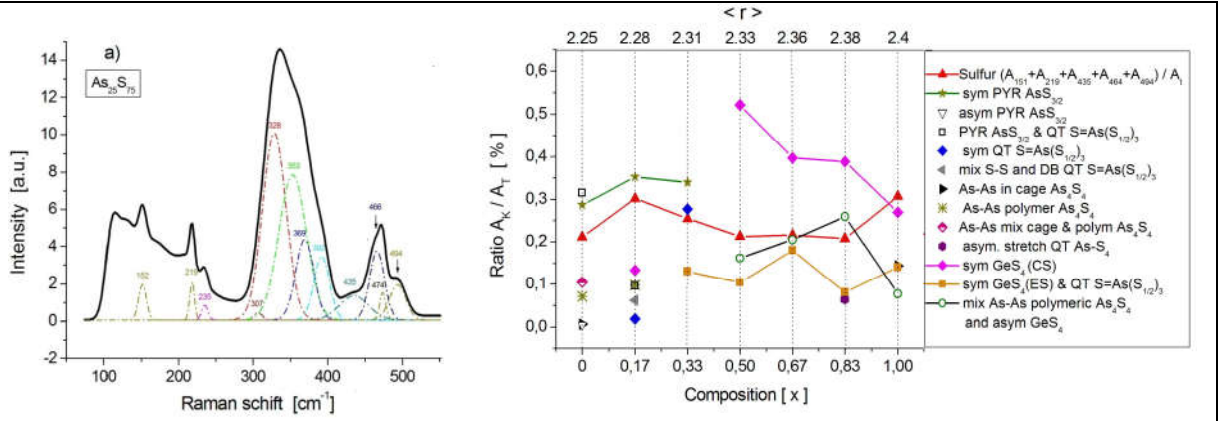


Fig.2 a) Deconvoluția spectrului Raman pentru sticla calcogenocă $As_{25}S_{75}$; b) Tendințele compoziționale ale intensității de împrăștiere Raman normalizate A_k/A_t , identificate în calcogenurile $(GeS_4)_x (AsS_3)_{1-x}$.

- ❖ Tot la compoziția nr.3 crește brusc puterea de împrăștiere în modurile atribuite întinderii simetrice (336 cm^{-1}) și asimetrice în blocurile flexibile cuazi tetraedrale QT $S=As(S_{1/2})_3$ (Fig.3b).
- ❖ Tot la compoziția nr.3 apar vibrații mixte de întindere simetrică în tetraedre GeS_4 cu colț – partajare (Fig.3 c) și asimetrice în blocurile flexibile cuazi tetraedrale QT $S=As(S_{1/2})_3$.

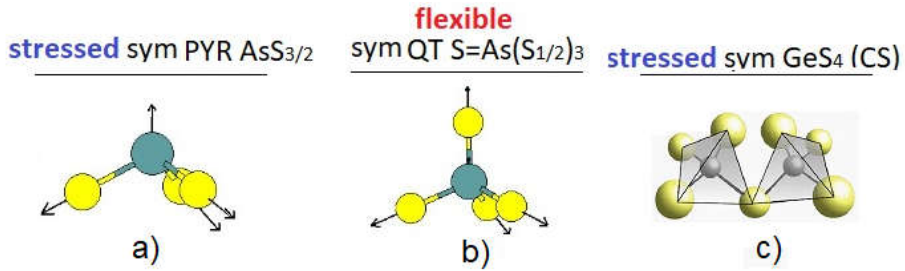


Fig.3 a) Vibrații simetrice în blocuri piramidale $AsS_{3/2}$; b) cuazi-tetraedrale $S=As(S_{1/2})_3$; c) tetraedre GeS_4 cu colț – partajare.

Este remarcabil faptul că în compoziția nr.3 intensitatea de împrăștiere în modul 336 cm^{-1} atribuit întinderii simetrice în blocurile flexibile QT $S=As(S_{1/2})_3$ atinge valoarea maximă. Pornind de la faptul că unitățile structurale QT $S=As(S_{1/2})_3$ sunt cele mai flexibile specii, anume ele pot contribui la auto-organizarea rețelei de sticlă, pentru a evita tensiunile mecanice interne. De aceea intensitatea de împrăștiere în modurile atribuite acestor unități poate fi utilizată ca măsură a autoorganizării sticlei. În acest context, pentru fiecare sticlă din sistemul $(GeS_4)_x (AsS_3)_{1-x}$ studiat a fost calculată intensitatea de împrăștiere Raman normalizată A_{QT}/A_t , care mai apoi a fost trasată în funcție de compoziție. Rezultatele sunt arătate în Fig.4, de unde se poate observa un maxim distinct al intensității de împrăștiere localizat în jurul compoziției nr.3, care indică un grad sporit de auto-organizare în compoziția nr. 3: $Ge_{7.7}As_{15.3}S_{77}$ ($x=0.33$; $\langle r \rangle = 2.31$). Este important că anume în jurul acestei compoziții au loc transformări radicale la nivel molecular, identificate anterior prin studiul difracției razelor "X", și anume: se micșorează brusc dimensiunile (D) ale domeniilor moleculare în structura de ordin mediu (MRO) și distanțele (d)

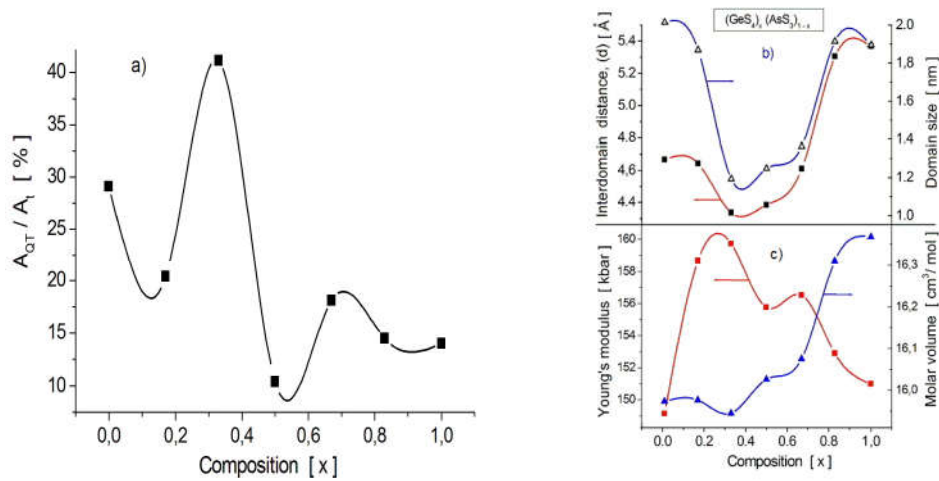


Fig. 4. a) Dependența intensității de împrăștiere Raman A_{QT}/A_i de compoziția calcogenurii sticloase din sistemul $(\text{GeS}_4)_x(\text{AsS}_3)_{1-x}$; b) Variația dimensiunilor domeniilor corelate MRO și distanței dintre ele, precum și: c) volumului molar și modulului Young în funcție de compoziție.

între aceste domenii corelate (Fig.4 b), precum și volumul molar al calcogenurii sticloase, în timp ce modulul elastic atinge valoarea sa maximă (Fig.4 c). Aceste rezultate ne-au motivat să admitem, că această compoziție sticloasă calcocenică, poate avea și alte proprietăți fizice remarcabile care pot fi utilizate în practică, inclusiv la elaborarea micro-dispozitivelor cu comutare electronică bazate pe electroliți solizi din acest material sticloas.

3. A fost ajustat procesul tehnologic de creștere a peliculelor subțiri din calcogenuri pseudo-binare $(\text{GeS}_4)_x(\text{AsS}_3)_{1-x}$, anterior sintetizate, precum și realizată creșterea lor pe substraturi din Pyrex ori monocristal de Si (Fig.5 a), precum și Si / SiO_2 cu electrozi de Pt (Fig.5 b), utilizând metoda de evaporare termică în vid din evaporator de tip închis, încălzit la temperaturi mai mari de temperatura înmuierii materialului sursă.

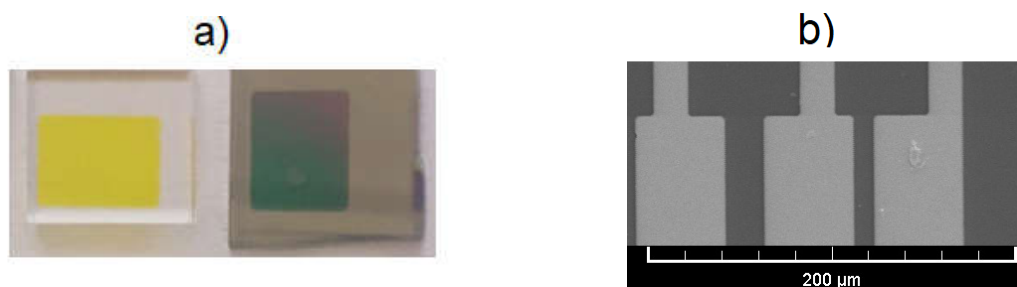


Fig.5 Aspectul filmelor subțiri de calcogenuri sticloase din sistemul As-S-Ge crescute pe substraturi de Pyrex și Si (a), precum și pe Si / SiO_2 cu electrozi de Pt (b).

4. A fost elaborată arhitectura constructivă (Fig. 6 a) și tehnologia de fabricare a unor micro-dispozitive cu comutare electronică în baza nanocompozitelor cu conductivitate ionică, adică electroliți solizi (ES), care pot fi obținuți prin foto-dizolvarea (FD) Ag în filme de calcogenuri sticloase, inclusiv în $(\text{GeS}_4)_x(\text{AsS}_3)_{1-x}$, cu structură autoorganizată (Fig. 6 b).

Univoc s-a constatat ca viteza de PD a Ag, adica durata formării ES depinde strict de compoziția calcogenurii sticloase, manifestînd valoarea maximală, anume în jurul compoziției cu structura spațială autoorganizată $Ge_{7,7}As_{15,3}S_{77}$ (Fig. 6 c). Mai mult, s-a constatat că conductanța ES obținut de asemenea depinde strict de compoziție atingând în compoziția autoorganizată valoarea sa maximală de $\sim 2,5 \mu Sm$, cea ce este de aproximativ 100 ori mai mare ca în compozițiile adiacente (Fig. 6 d).

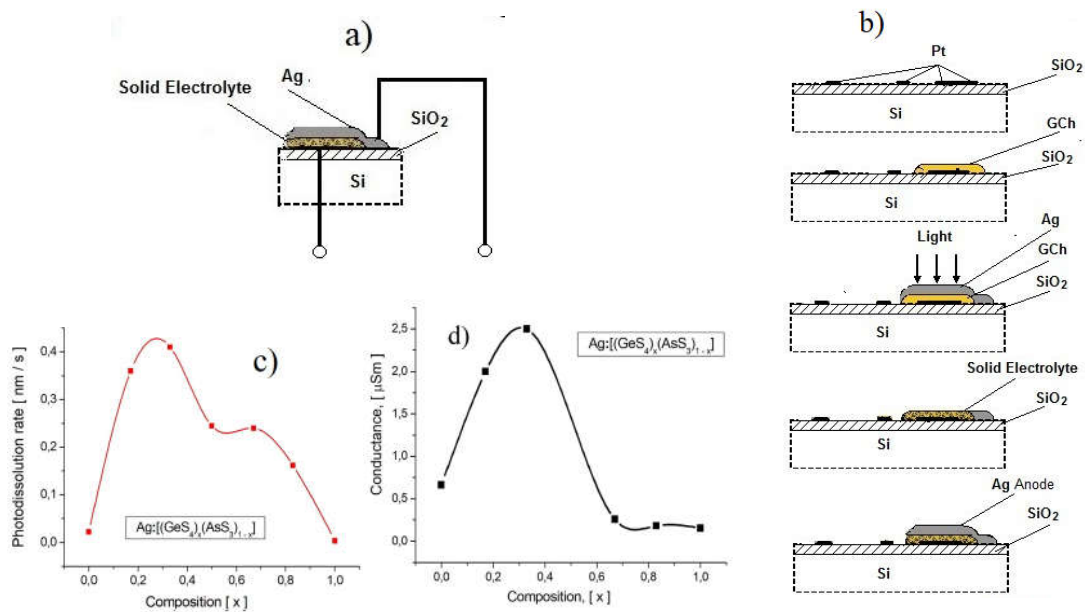


Fig.6. a) Shcema constructivă a microdispozitivului cu comutare electronică bazat pe ES din sticle calcogenice; b) Procesul tehnologic de fabricare a ES prin FD Ag; c) Dependența vitezei de FD a Ag la formarea ES de compoziția calcogenurii sticloase; d) Dependența conductanței electrice a ES de compoziția calcogenurii sticloase.

5. A fost realizată fabricarea și cartacterizarea micro-dispozitivelor cu comutare electronică bazate pe calcogenuri ale sistemului ternar $(GeS_4)_x(AsS_3)_{1-x}$, inclusiv din compoziții cu rețea spațială autoorganizată atât în regim cvazistatic (Fig. 7) cât și regim tranzitoriu (Fig.8).

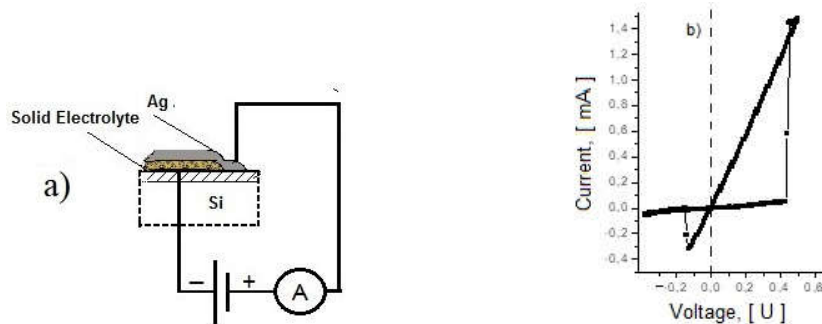


Fig.7. Shcema circuitului (a) și caracteristica I/U de comutare în regim cvazistatic (b).

S-a constatat că comutarea electronică rapidă (Fig.7 b) are loc indiferent de compoziția calcogenurii sticloase în baza careia a fost fabricat nanocompozitul electrochimic. Studiul procesului de comutare în regim tranzitoriu (Fig. 8 a,b) a demonstrat că pentru toate compozițiile de calcogenuri studiate, durata de comutare a dispozitivului din starea "off" (rezistență electrică zeci și sute de $k\Omega$), în starea "on" (rezistență metalică $\sim \Omega$) este $\ll 1 \mu s$, fapt ce a făcut imposibilă stabilirea dependenței acestei durate de compoziția calcogenurii, precum și identificarea influenței autoorganizării structurale. În același timp, durata de comutare inversă, adică "On" – "Off", s-a dovedit a fi $> 1 \mu s$ și variază nemonoton dependent de compoziție (Fig.8 c) cu un minimum clar în jurul compoziției $Ge_{7,7}As_{15,3}S_{77}$ cu structură spațială autoorganizată.

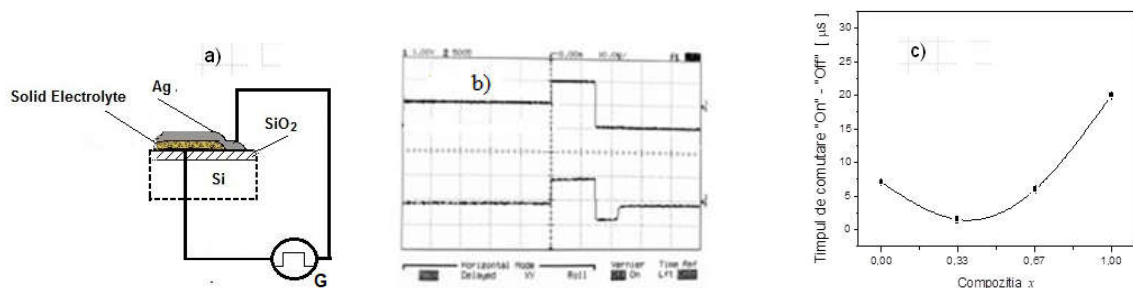


Fig.8. Schemă circuitului (a) și caracteristica de comutare în regim tranzitoriu (b); Dependența duratei de comutare "On" – "Off" de compoziția calcogenurii sticloase (c).

6. Impactul științific, social și/sau economic al rezultatelor științifice obținute în cadrul proiectului

Impactul științific de bază al rezultatelor obținute în cadrul proiectului la etapa de cercetare pe anul 2023 constă în identificarea compozițiilor sticloase ternare din sistemul $GeS_4 - AsS_3$ cu structură autoorganizată, gradului și mecanismului de autoorganizare structurală a lor, precum și a caracterului compozițional "metastabil" al acestui proces, util pentru elaborarea unor dispozitive eficiente, aplicabile în bioinginerie.

7. Colaborare la nivel național și internațional în cadrul implementării proiectului

7.1 Colaborare la nivel național în cadrul implementării proiectului:

- a) Colaborare permanentă cu Centrul Național de Studiu și Testare a Materialelor (CNSTM) al UTM și Institutul de Fizică aplicată al MEC RM.

7.2 Colaborare la nivel internațional în cadrul implementării proiectului:

- a) Institutul de Fizică a Materialelor, Bucuresti/Magurele, România
- b) Institute for Solid State Physics and Optics of Wigner Research Centre for Physics, Konkoly-Thege Miklós str. 29-33, 1121 Budapest, Hungary.

8. **Dificultățile în realizarea proiectului (financiare, organizatorice, legate de resursele umane etc.) (după caz)**

9. **Diseminarea rezultatelor obținute în proiect în formă de publicații**

1. *Articole în reviste științifice*

1.1 *în reviste din bazele de date Web of Science și SCOPUS*

1. D. Tsiulyanu, M. Veres, R. Holomb, M. Ciobanu, Raman scattering evidence on the correlation of middle range order and structural self-organization of As-S-Ge glasses in the intermediate phase region, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 609 (2023)122255, p.1-10. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2023.122255> (**Impact factor 4,458**)
2. M. Ciobanu, A.C. Galca, F. Sava, M.Y. Zaki, A. Velea, D. Tsiulyanu, First Sharp Diffraction Peak features of the intermediate phase glasses and amorphous thin films in the non-stoichiometric $(\text{GeS}_4)_x(\text{AsS}_3)_{1-x}$ system, *Thin Solid Films*, 773 (2023) 139828, pp.1-8. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2023.139828> (**Impact factor 2,358**).

2. *Teze în culegeri științifice*

2.1 *în lucrările conferințelor științifice internaționale (peste hotare)*

1. D. Tsiulyanu, M. Veres, R. Holomb, M. Ciobanu, A. Afanasiev, On the compositional "metastable" state in the intermediate phase region of semiconducting As-S-Ge glasses, Abstracts of the IX Ukrainian scientific conference on Physics of Semiconductors (USCPS-9), Uzhhorod, Ukraine, May 22-26, 2023, pp. 10-12. , ISBN 978-617-8276-25-6.
2. M. Ciobanu, D. Tsiulyanu, A. Velea, A. C. Galca, F. Sava, ID Simandan, Effect of annealing on middle range order of glassy $(\text{GeS}_4)_x(\text{AsS}_3)_{1-x}$ thin films, Abstracts of the IX Ukrainian scientific conference on Physics of Semiconductors (USCPS-9), Uzhhorod, Ukraine, May 22-26, 2023, pp. 292-293. , ISBN 978-617-8276-25-6.

3. *Brevete de invenții și alte obiecte de proprietate intelectuală, materiale la saloanele de invenții.*

1. Brevet de invenție: *Detector flexibil de gaze in baza nano - compozitului Te / SnO₂*, autortii: Țiuleanu Dumitru, Mocreac Olga, Afanasiev Andrei, **Hotărârea AGEPI nr.10374 din 2023.12. 22** pentru acordarea brevetului de invenție.

2. Medalie de Aur și Diploma de Excelență la *Salunul de inventică PROINVENT 2023, Cluj-Napoca, Romania: The flexible gas detector based on the Te/SnO₂ nanocomposite*: autori: Țiuleanu Dumitru, Mocreac Olga, Afanasiev Andrei.

4. Lucrări științifico-metodice și didactice

1. PÎNTEA Valentina, BERNAT Oxana, MOCREAC Olga, Determinarea componentei orizontale a inducției câmpului magnetic al Pământului, Îndrumar de laborator la fizică, 2023, <http://repository.utm.md/handle/5014/22496>

10. Diseminarea rezultatelor obținute în proiect în formă de prezentări la foruri științifice.

➤ Manifestări științifice internaționale (în străinătate)

1. Dumitru Tsiulyanu, Prof. univ., Dr. hab., The IX Ukrainian scientific conference on Physics of semiconductors (USCPS-9), *Uzhhorod, Ukraine, May 22-26, 2023* : „On the compositional ”metastable” state in the intermediate phase region of semiconducting As-S-Ge glasses” (Oral, invitat).
2. Marina Ciobanu, Conf. Univ., Dr., The IX Ukrainian scientific conference on Physics of semiconductors (USCPS-9), *Uzhhorod, Ukraine, May 22-26, 2023*: ”Effect of annealing on middle range order of glassy (GeS₄)_x (AsS₃)_{1-x} thin films (Poster).

11. Promovarea rezultatelor cercetărilor obținute în proiect în mass-media (Opțional):

12. Teze de doctorat / postdoctorat susținute în anul 2023 de membrii echipei proiectului

Nr. d/o	Numele, prenumele	Titlul tezei	Conducător științific (Numele, prenumele, gradul și titlul științific)
1	Mocreac Olga	Studiul proprietăților electroconductive ale filmelor de Te nanocristalin sau amorf la interacțiunea cu gazele toxice	Țiuleanu Dumitru, Dr. hab., Prof. univ., M.c.

13. Concluzii

În sticlele calcogenice, inclusiv din sistemul ternar As-S-Ge pot exista regiuni compoziționale foarte înguste, cu un nivel ridicat de autoorganizare structurală, care în principal se datorează creșterii bruște a concentrației de unități (blocuri) structurale (u.s.) extrem de flexibile. Investigația minuțioasă a împrăștierii Raman în aceste sticle, executată în lucrarea prezentă, a dezvăluit o astfel de regiune compozițională localizată în jurul compoziției $\text{Ge}_{7,7} \text{As}_{15,3} \text{S}_{77}$ din interiorul liniei pseudo-binare $(\text{GeS}_4)_x (\text{AsS}_3)_{1-x}$. Apariția acestei regiuni se datorează concentrației avansate ($\sim 30\%$) a u.s. cuazi-tetraedrale (QT) flexibile $\text{S}=\text{As}(\text{S}_{1/2})_3$, care sunt elementele de bază ale structurii rețelei spațiale. Acest rezultat fundamental a fost utilizat în elaborarea și realizarea unui proces tehnologic de obținere a electroliților solizi cu conductivitate duală electronică / ionică, care fiind bazați pe calcogenuri cu rețea spațială autoorganizată, posedă o conductivitate electrică de sute de ori mai mare ca cele în baza calcogenurilor obișnuite. Utilizarea acestor electroliți solizi dă posibilitatea realizării unor noi comutatoare electronice performante și rapide, pentru aplicări în diferite domenii ale electronicii, inclusiv în bioinginerie.

Conducătorul de proiect: Țiuleanu Dumitru

Data: 12.01.2024

LȘ



Rezumatul activității și a rezultatelor obținute în proiect în anul 2023
”Calcogenuri sticloase cu rețele spațiale autoorganizate pentru bioinginerie”
Cifrul proiectului 20.80009.5007.21

În cadrul implementării etapei a patra (2023) a proiectului PS 20.80009.5007.21 „Calcogenuri sticloase cu rețele spațiale autoorganizate pentru bioinginerie”, au fost obținute spectrele Raman în domeniul $70 - 550 \text{ cm}^{-1}$ la lungimea de unda de excitare 633 nm pentru mostre în vrac de calcogenuri ternare $(\text{GeS}_4)_x(\text{AsS}_3)_{1-x}$, precum și pentru calcogenuri binare model GeS_2 și As_2S_3 . În scopul identificării compozițiilor în care se realizează autoorganizarea rețelei spațiale, a fost realizată analiza minuțioasă a acestor spectre prin deconvoluția formei liniei Raman a fiecărui calcogenură sticloasă în termeni de suprapunere a numărului necesar de Gaussieni, păstrând intacte lățimile, centroizii și intensitățile fiecărui mod. Variația profilurilor obținute prin deconvoluție a fost utilizată pentru a urmări tendințele variației intensităților de împrăștiere Raman la modificarea compoziției. Ca rezultat a fost stabilit că **puterea de împrăștiere** a modurilor asociate cu diferite clustere ce formează rețeaua spațială, variază nemonoton cu modificarea compoziției, iar în jurul unei compoziții ($\text{As}_{15,3} \text{S}_{77} \text{Ge}_{7,7}$) crește brusc puterea de împrăștiere a modurilor Raman atribuite întinderilor simetrice și asimetrice în blocurile flexibile cuazi tetraedrale $\text{QT S}=\text{As}(\text{S}_{1/2})_3$, concomitent cu scăderea bruscă a puterii modurilor atribuite întinderilor elastice simetrice în blocurile piramidale $\text{AsS}_{3/2}$ și tetraedrale GeS_4 . În așa mod, s-a stabilit că în sticlele calcogenice, inclusiv cele din sistemul ternar As-S-Ge pot exista zone compoziționale foarte înguste, cu un nivel ridicat de autoorganizare structurală, care în principal se datorează creșterii concentrației unităților structurale (u.s.) flexibile, cum ar fi $\text{QT S}=\text{As}(\text{S}_{1/2})_3$. În interiorul liniei compoziționale pseudo-binare $(\text{GeS}_4)_x(\text{AsS}_3)_{1-x}$ o astfel de zonă s-a stabilit de a fi localizată în împrejurimile compoziției $\text{Ge}_{7,7} \text{As}_{15,3} \text{S}_{77}$, în care concentrația blocurilor structurale flexibile menționate este de $\sim 30\%$. Fapt important, stabilit în premieră în lucrarea prezentă este că starea autoorganizată menționată pare a fi „metastabilă” din punct de vedere al compoziției, deoarece variația concentrațiilor elementelor componente cu aproximativ 1-3 % at., transformă cea mai mare parte a u.s. flexibile $\text{QT S}=\text{As}(\text{S}_{1/2})_3$, fie în piramide AsS_3 , fie în tetraedre GeS_4 cu colțuri partajate, amestecate cu o serie de alte grupuri de u.s. de o concentrație mai mică. Aceste rezultate fundamentale au fost utilizate în procesul tehnologic de obținere a electroliților solizi (ES) cu conductivitate duală electronică / ionică, care fiind bazați pe calcogenuri cu rețea spațială autoorganizată, posedă o conductivitate electrică de sute de ori mai mare ca cele în baza calcogenurilor obișnuite. Esența acestui proces tehnologic constă în fotodizolvarea (FD) argintului metalic în filme subțiri de calcogenuri sticloase. Univoc s-a constatat ca viteza de (FD) a argintului, adică durata formării ES depinde strict de compoziția calcogenurii sticloase, manifestând valoarea maximă, anume în jurul compoziției cu structură spațială autoorganizată $\text{Ge}_{7,7} \text{As}_{15,3} \text{S}_{77}$. În condiții de laborator au fost fabricați ES în baza carora au fost elaborate, fabricate și caracterizate micro-dispozitive cu comutare electronică (CE) bazate pe calcogenuri ale întregului sistem ternar pe linia compozițională $(\text{GeS}_4)_x(\text{AsS}_3)_{1-x}$, inclusiv pe baza compozițiilor cu rețea spațială autoorganizată. S-a constatat că CE rapidă are loc indiferent de compoziția calcogenurii sticloase, în baza careia a fost fabricat nanocompozitul electrolic. Pentru toate compozițiile de calcogenuri studiate, durata de comutare a dispozitivului din starea ”off” (rezistență electrică zeci și sute de $\text{k}\Omega$), în starea ”on” (rezistență metalică $\sim \Omega$) este $\ll 1.0 \mu\text{s}$, în același timp durata de comutare inversă, adică reintoarcerea la starea inițială, s-a dovedit a fi mai mare de $1.0 \mu\text{s}$, variând nemonoton cu variația compoziției, manifestând un minimum clar în jurul compoziției $\text{Ge}_{7,7} \text{As}_{15,3} \text{S}_{77}$, care are o structură spațială autoorganizată. Rezultatele obținute au fost utilizate pentru elaborarea recomandărilor de aplicare a CE bazate pe ES din calcogenuri cu rețea spațială autoorganizată în bioinginerie, inclusiv ca element funcțional de bază al dispozitivelor de detectare, alarmă și monitorizare a gazelor toxice.

In the framework of implementation of the fourth stage of the project PS 20.80009.5007.21 "Glass chalcogenes with self-organized spatial networks for bioengineering", the Raman spectra were obtained in the range $70 - 550 \text{ cm}^{-1}$ at the excitation wavelength 633 nm for samples in bulk ternary chalcogenides $(\text{GeS}_4)_x(\text{AsS}_3)_{1-x}$, as well as for binary model glasses GeS_2 and As_2S_3 . In order to identify the compositions in which the self-organization of the spatial network is achieved, the detailed analysis of these spectra was carried out by deconvolution of the Raman line shape of each glassy chalcogenide in terms of overlapping the required number of Gaussians, keeping intact the widths, centroids and intensities of each mode. The variation of the profiles obtained by deconvolution was used to follow the trends of the variation of the Raman scattering strengths upon changing the composition. As a result, it was established that the scattering strength of the modes associated with different clusters that form the spatial network varies non-monotonically with the change in composition, at that it suddenly increases around a composition $\text{Ge}_{7.7}\text{As}_{15.3}\text{S}_{77}$ the scattering strength of the Raman modes, attributed to symmetric and asymmetric the stretches in the quasi-tetrahedral (QT) flexible blocks $\text{S}=\text{As}(\text{S}_{1/2})_3$, simultaneously a sudden decreases in the strength of the modes of symmetric elastic stretching in pyramidal $\text{AsS}_{3/2}$ and tetrahedral GeS_4 blocks was observed. Thus, it was established that in chalcogenide glasses, including the As-S-Ge ternary, there can be very narrow compositional regions with a high level of structural self-organization, which is mainly due to the increase in the concentration of flexible structural units (s.u.), such as QT $\text{S}=\text{As}(\text{S}_{1/2})_3$. Within the pseudo-binary compositional line $(\text{GeS}_4)_x(\text{AsS}_3)_{1-x}$ such a region was determined to be located in the vicinity of the composition $\text{Ge}_{7.7}\text{As}_{15.3}\text{S}_{77}$, in which the concentration of the mentioned flexible structural blocks is $\sim 30\%$. In the present work it was found for the first time that, in fact, this self-organized state is a "metastable" one from the point of view of composition, as the variation of the concentrations of the component elements by about 1-3 at.%, transforms most of the flexible s.u. QT $\text{S}=\text{As}(\text{S}_{1/2})_3$, either in AsS_3 pyramids or corner-shared GeS_4 tetrahedra, mixed with a number of other groups of u.s. of a lower concentration. These fundamental results were used in the technological process of obtaining solid electrolytes (SE) with dual electronic / ionic conductivity, which, being based on chalcogens with a self-organized spatial network, possess an electrical conductivity hundreds of times higher than those based on ordinary chalcogenides. The essence of this technological process consists in the photo-dissolution (PD) of metallic silver in thin films of glassy chalcogenides. Unambiguity was found that the velocity of (PD) of silver, i.e. the duration of SE formation, strictly depends on the composition of the glassy chalcogenide, showing the maximum value, namely around the composition with self-organized spatial structure $\text{Ge}_{7.7}\text{As}_{15.3}\text{S}_{77}$. The SE(s) were fabricated and used for fabrication of electronic switching (ESW) micro-devices based on chalcogenides of the entire ternary system on the compositional line $(\text{GeS}_4)_x(\text{AsS}_3)_{1-x}$, including those with self-organized spatial network. It was established that the SW time of the device from the "off" state (resistance tens and hundreds of $\text{k}\Omega$), to the "on" state (metallic resistance $\sim \Omega$) is $\ll 1.0 \mu\text{s}$ for all SE(s), but the reverse SW time, which is $> 1.0 \mu\text{s}$, vary non-monotonically with composition change, showing a global minimum around the self-organized glass $\text{Ge}_{7.7}\text{As}_{15.3}\text{S}_{77}$. These results allowed developing the recommendations for the application of ECW based on chalcogens glasses with self-organized structure in bioengineering, including the systems for toxic gas alarm, detection and monitoring.

Conducătorul de proiect: Tiuleanu Dumitru

Data: 12.01.2024

LȘ



Anexa nr. 2

Lista lucrărilor științifice, științifico-metodice și didactice
publicate în anul 2023 în cadrul proiectului din Programul de Stat

"Calcogenuri sticloase cu rețele spațiale autoorganizate pentru bioinginerie"

**Lista lucrărilor științifice, științifico-metodice și didactice
publicate în anul 2023 în cadrul proiectului din Programul de Stat
"Calcogenuri sticloase cu rețele spațiale autoorganizate pentru bioinginerie"**

1. Articole în reviste științifice

1.1 în reviste din bazele de date Web of Science și SCOPUS

1. D. Tsiulyanu, M. Veres, R. Holomb, M. Ciobanu, Raman scattering evidence on the correlation of middle range order and structural self-organization of As-S-Ge glasses in the intermediate phase region, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 609 (2023)122255, p.1-10.
<https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2023.122255> (**Impact factor 4,458**)
2. M. Ciobanu, A.C. Galca, F. Sava, M.Y. Zaki, A. Velea, D. Tsiulyanu, First Sharp Diffraction Peak features of the intermediate phase glasses and amorphous thin films in the non-stoichiometric $(\text{GeS}_4)_x(\text{AsS}_3)_{1-x}$ system, *Thin Solid Films*, 773 (2023) 139828, pp.1-8.
<https://doi.org/10.1016/j.tsf.2023.139828> (**Impact factor 2,358**).

2. Teze în culegeri științifice

2.1 în lucrările conferințelor științifice internaționale (peste hotare)

1. D. Tsiulyanu, M. Veres, R. Holomb, M. Ciobanu, A. Afanasiev, On the compositional "metastable" state in the intermediate phase region of semiconducting As-S-Ge glasses, Abstracts of the IX Ukrainian scientific conference on Physics of Semiconductors (USCPS-9), Uzhhorod, Ukraine, May 22-26, 2023, pp.10-12., ISBN 978-617-8276-25-6.
<http://conference.isp.kiev.ua>
2. M. Ciobanu, D. Tsiulyanu, A. Velea, A. C. Galca, F. Sava, ID Simandan, Effect of annealing on middle range order of glassy $(\text{GeS}_4)_x(\text{AsS}_3)_{1-x}$ thin films, Abstracts of the IX Ukrainian scientific conference on Physics of Semiconductors (USCPS-9), Uzhhorod, Ukraine, May 22-26, 2023, pp. 292-293. , ISBN 978-617-8276-25-6.
<http://conference.isp.kiev.ua>

3. Brevete de invenții și alte obiecte de proprietate intelectuală, materiale la saloanele de invenții.

1. Țiuleanu Dumitru, Mocreac Olga, Afanasiev Andrei: Brevet de invenție: *Detector flexibil de gaze în baza nano - compozitului Te / SnO₂*, Hotărârea AGEPI nr.10374 din 2023.12. 22 .

2. Țiuleanu Dumitru, Mocreac Olga, Afanasiev Andrei, Medalie de Aur și Diploma de Excelență la Salunul de invenție PROINVENT 2023, Cluj-Napoca, Romania: *The flexible gas detector based on the Te/SnO₂ nanocomposite*.

4. Lucrări științifico-metodice și didactice

1. PÎNTEA Valentina, BERNAT Oxana, MOCREAC Olga, Determinarea componentei orizontale a inducției câmpului magnetic al Pământului, Îndrumar de laborator la fizică, 2023, <http://repository.utm.md/handle/5014/22496>


**Executarea devizului de cheltuieli,
conform anexei nr. 2.3 din contractul de finanțare pentru anul 2023**

Cifrul proiectului: 20.80009.5007.21

Cheltuieli, mii lei				
Denumirea codurilor economice	Cod		Anul de gestiune	
	Eco (k6)	Aprobat	Modificat +/-	Precizat
Remunerarea muncii angajaților conform statelor	211180	214,8		214,8
Contribuții de asigurări sociale de stat obligatorii (24%)	212100	51,5		51,5
Deplasări de serviciu în interiorul țării	222710			
Deplasări de serviciu peste hotare	222720	22,1		22,1
Servicii editoriale	222910			
Servicii de cercetări științifice contractate	222930			
Servicii neatribuite altor aliniate	222990			
Cheltuieli curente neatribuite la alte categorii	281900			
Procurarea mașinilor și utilajelor	314110			
Procurarea produselor alimentare	333110			
Procurarea materialelor pentru scopuri didactice, științifice și alte scopuri	335110			
Procurarea materiale de uz gospodăresc și rechizite de birou	336110			
Procurarea altor materiale	339110			
TOTAL		288,4		288,4

Notă: În tabel se prezintă doar categoriile de cheltuieli din contract ce sunt în execuție și modificările aprobate (după caz)

Rector U.T.M.


 (semnătura)

dr. hab. Viorel BOSTAN

(numele, prenumele)

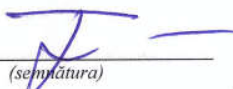
Contabil (economist)


 (semnătura)

Victoria IOVU

(numele, prenumele)

Conducătorul de proiect


 (semnătura)

Dr. hab. Dumitru ȚULEANU

(numele, prenumele)

Data:

12.01.2024

LS



Componența echipei proiectului conform contractului de finanțare 2023

Cifrul proiectului 20.80009.5007.21

Echipa proiectului conform contractului de finanțare (la semnarea contractului) pentru 2023						
Nr	Nume, prenume (conform contractului de finanțare)	Anul nașterii	Titlul științific	Norma de muncă conform contractului	Data angajării	Data eliberării
1.	Țiuleanu Dumitru	1947	dr.hab.	0,50	03.01.2023	31.12.2023
2.	Ciobanu Marina	1980	dr.	0,50	03.01.2023	31.12.2023
3.	Mocreac Olga	1977	f-grad	0,50	03.01.2023	31.12.2023
4.	Gutium Serghei	1958	f-grad	0,25	03.01.2023	31.12.2023
5.	Afanasiev Andrei	1997	f-grad	0,50	03.01.2023	31.12.2023

Ponderea tinerilor (%) din numărul total al executorilor conform contractului de finanțare	20,0
--	------

Modificări în componența echipei pe parcursul anului 2023					
Nr	Nume, prenume	Anul nașterii	Titlul științific	Norma de muncă conform contractului	Data angajării
1.					

Ponderea tinerilor (%) din numărul total al executorilor la data raportării	20,0
---	------

Rector U.T.M.



(semnătura)

dr. hab. Viorel BOSTAN

(numele, prenumele)

Contabil (economist)

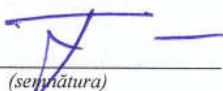


(semnătura)

Victoria IOVU

(numele, prenumele)

Conducătorul de proiect



(semnătura)

Dr. hab. Dumitru ȚIULEANU

(numele, prenumele)

Data: 12.01.2024

LȘ



INFORMAȚIE SUPLIMENTARĂ

1. **Nu vor fi examinate** rapoartele incomplete, fără toate semnăturile și parafa instituției și care nu corespund cerințelor de tehnoredactare (pct. 6).
2. Rapoartele anuale privind implementarea proiectelor ce implică activități de cercetare **pe animale** vor fi însoțite de avizul Comitetului de etică național/instituțional în corespundere cu HG nr.318/2019 *privind aprobarea Regulamentului cu privire la organizarea și funcționarea Comitetului național de etică pentru protecția animalelor folosite în scopuri experimentale sau în alte scopuri științifice* (https://www.legis.md/cautare/getResults?doc_id=115171&lang=ro).
3. Rapoartele anuale privind implementarea proiectelor ce implică activități de cercetare **cu implicarea subiecților umani** vor fi însoțite de avizul Comitetului instituțional de etică a cercetării, în corespundere cu prevederile *Convenției europene pentru protecția drepturilor omului și a demnității ființei umane față de aplicațiile biologiei și medicinei*, adoptată la Oviedo la 04.04.1997, semnată de către RM la 06.05.1997, **ratificată prin Legea nr. 1256-XV din 19.07.2002, în vigoare pentru RM din 01.03.2003**) și a protocoalelor adiționale.
4. **Nu pot fi prezentate informații identice în Rapoartele anuale ale mai multor proiecte.**
5. Se acceptă publicațiile în care expres sunt stipulate datele de identificare ale proiectului (denumire și/sau cifrul).
6. **Cerințe de tehnoredactare a Raportului:**
 - a) Se va exclude textul în culoare roșie din raport, întrucât reprezintă precizări referitor la informația solicitată (de ex. *denumirea și cifrul, perioada de implementare a proiectului, anul/anii; nume, prenume; etc.*).

**EXTRAS din Procesul Verbal nr. 1
al ședinței Consiliului Științific UTM
din 11 ianuarie 2024**

Prezenți: 15 membri ai Consiliului științific al UTM – dr. hab., prof. univ. Tronciu Vasile, dr., conf. univ. Siminiuc Rodica, dr. hab., prof.univ. Bostan Viorel; acad. Bostan Ion; dr. hab., prof. univ. Bugaian Larisa dr. hab., prof. univ. Stoicev Petru; dr. hab., prof. univ. Tatarov Pavel; dr. hab., prof. univ. Valeriu Dulgheru; dr. hab., prof. univ. Rusu Ion; dr. hab., prof. univ. Albu Svetlana; dr., prof. univ. Șontea Victor; dr., conf. univ. Zaporozan Sergiu, dr., conf. univ. Moraru Vasile, dr., conf. univ. Stratan Ion, doctorandă Railean Daniela.

S-A DISCUTAT: audierea rezultatelor științifice obținute pe parcursul anului 2023 în cadrul proiectului Program de Stat: **20.80009.5007.21 "Calcogenuri sticloase cu rețele spațiale autoorganizate pentru bioinginerie"**, Conducător de proiect: **dr. hab. Dumitru Țiuleanu.**

S-A DECIS: aprobarea rezultatelor științifice obținute pe parcursul anului 2023 în cadrul proiectului Program de Stat: **20.80009.5007.21 "Calcogenuri sticloase cu rețele spațiale autoorganizate pentru bioinginerie"**.

V. J.



Președinte al CȘ UTM,
Vasile TRONCIU, dr. hab., prof. univ.

Secretar al CȘ UTM,
Rodica SIMINIUC, dr., conf. univ.