

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 electrolitic. 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 $1.0 \mu s$, în același timp durată de comutare inversă, adică reintoarcerea la starea inițială, s-a dovedit a fi mai mare de $1.0 \mu s$, variând nemonoton cu variația compoziției, manifestând un minimum clar în jurul compoziției $Ge_{7,7} As_{15,3} S_{77}$, 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

