

UNIVERSITATEA TEHNICĂ A MOLDOVEI

Cu titlu de manuscris

C. Z. U: 621.315.592

MOCREAC OLGA

**STUDIUL PROPRIETĂȚILOR ELECTROCONDUCTIVE ALE
FILMELOR DE Te NANOCRISTALIN SAU AMORF LA
INTERACȚIUNEA CU GAZELE TOXICE**

134.01 FIZICA ȘI TEHNOLOGIA MATERIALELOR

Rezumatul tezei de doctor în științe fizice

CHIȘINĂU, 2023

Conducător științific:

Dumitru ȚIULEANU doctor habilitat în științe fizico-matematice, profesor universitar, Universitatea Tehnică a Moldovei, membru corespondent al AȘM.

Referenți oficiali:

Artur BUZDUGAN doctor habilitat în tehnică, profesor universitar, UTM

Veaceslav URSACHI doctor habilitat în științe fizico-matematice, conferențiar cercetător, membru corespondent, Academia de Științe a Moldovei

Componența consiliului științific specializat:

Anatolie SIDORENKO doctor habilitat în științe fizico-matematice, profesor universitar, Institutul de Inginerie Electronică și Nanotehnologii “D. Ghițu”, UTM, academician al Academiei de Științe a Moldovei, *președinte*

Marina CIOBANU doctor în științe fizice, conferențiară universitară, UTM, – *secretar științific*

Emil RUSU doctor habilitat în științe tehnice, conferențiar cercetător, UTM – *membru*

Elena ACHIMOVA doctor habilitat în științe fiz.-mat., conferențiar cercetător, USM- *membru*

Eduard MONAICO doctor în științe fizico-matematice, conferențiar cercetător, UTM, – *membru*

Susținerea va avea loc la **18 decembrie 2023, ora 15:00**, în ședința Consiliului științific specializat ad-hoc **D 134.01-23-88**, din cadrul Universității Tehnice a Moldovei, str. Studenților 9/7, blocul 3, auditoriu 305.

Teza de doctor și rezumatul pot fi consultate la biblioteca Universității Tehnice a Moldovei și pe pagina web a ANACEC.

Rezumatul a fost expediat la ” ____ ” noiembrie, 2023

Secretar științific al Consiliului Științific Specializat D 134.01-23-88,

doctor, conferențiară universitară



Marina CIOBANU

Conducător științific:

doctor habilitat, profesor universitar
membru corespondent al AȘM



Dumitru ȚIULEANU

Autor:



Olga MOCREAC

(© Mocreac Olga, 2023)

REPERELE CONCEPTUALE ALE CERCETĂRII

Actualitatea temei investigate:

În condițiile creșterii ritmului de industrializare, precum și a creșterii populației mondiale, un rol deosebit îl ocupă problema depistării materialelor și metodelor noi pentru controlul și protecția mediului ambiant. Descoperirile recente în microelectronică au condus la elaborarea traductoarelor chimice, inclusiv detectoarelor de gaze în bază de semiconductori oxizi, care operează în timp real. Aceste traductoare funcționează la temperaturi ridicate și posedă selectivitate insuficientă. În acest context, un interes deosebit îl prezintă peliculele subțiri și nanocompozitele în bază de telur, care pot fi preparate în mod artificial prin diverse metode, inclusiv depunerea termică în vid pe substraturi din sticlă, cristal, mică și alte materiale. Aceste pelicule posedă proprietăți remarcabile electrofizice, optice și fotoelectrice, ceea ce a dus la crearea pe baza lor a diodelor cu coeficient de rectificarea avansat, tranzistorilor cu efect de câmp, termobateriilor, fotoreceptorilor de lumină infraroșie ori ultravioletă, traductoarelor de presiune, precum și a mediilor de înregistrare a informației optice cu fascicule laser.

Proprietățile electrice ale peliculelor de telur se caracterizează printr-o dependență neobișnuită și puternică de condițiile tehnologice de preparare precum și de geometria lor, ceea ce se explică prin faptul că proveniența purtătorilor de sarcină majoritari (gurilor) este legată de existența *defectelor proprii* ale rețelei spațiale structurale. Concentrația și mobilitatea purtătorilor de sarcină în straturile superficiale ale peliculei de telur diferă semnificativ de la valorile lor în interiorul (volumul) peliculei, ceea ce scoate în prim plan studiul fenomenelor fizice și chimice de suprafață, fenomene, cărora până în curând li s-a atras foarte puțină atenție. În acest context se poate de așteptat ca proprietățile electrice ale peliculelor subțiri de Te sunt în mare măsură determinate de structura morfologică a lor, precum și de fenomenele de chemisorbție, iar în structuri funcționale, și de fenomenele de contact. Teza curentă este dedicată anume evidențierii, studiului și posibilității aplicării acestor fenomene.

Descrierea situației în domeniul de cercetare și identificarea problemelor de cercetare:

Deși telurul este un semiconductor elementar multifuncțional, către începutul acestei lucrări el era total obținut, studiat și aplicat doar în mostre masive mono ori policristaline, precum și în formă de pelicule subțiri policristaline. Doar câteva lucrări au fost dedicate studiului telurului nanostructurat ori amorf, care doar în principiu demonstrează posibilitatea obținerii acestor faze structurale în pelicule subțiri crescute prin metode sofisticate la temperaturi extreme de 77 K [1]. Foarte puțin studiată a fost și influența proceselor chemisorbției, inclusiv a gazelor toxice, asupra proprietăților

electrice ale peliculelor subțiri de telur. Se cunoștea doar influența absorbtivă a oxigenului, precum și influența discretă a dioxidului de azot, oxidului de carbon și propilaminei, asupra conductivității peliculelor subțiri policristaline de Te, în condițiile curentului continuu. În literatura de specialitate nu existau date referitoare la studiul influenței stării de fază și geometriei filmelor nanocristaline ori amorfe, temperaturii, amplitudinii și frecvenței câmpului electric aplicat asupra proprietăților electroconductive ale peliculelor în cauză, la chemisorbția gazelor. Lipseau investigații ce țin de procesele de adsorbție a vaporilor de apă și impactul acestui proces asupra proprietăților electrice ale peliculelor de telur. Deși impactul dioxidului de azot era deja ferm stabilit, rămâneau neclarificate unele probleme principale, care împiedică crearea traductoarelor de gaze reale, și anume, procesele de interferență a sensibilității acestor pelicule către NO_2 cu sensibilitatea către alte gaze prezente în mediul ambiant. Nu era cunoscută influența hidrogenului, sulfurii de hidrogen și altor gaze toxice asupra conductivității electrice ale straturilor subțiri de *Te* nanocristalin, amorf sau amorf / nanostructurat, rămâneau neclarificate influența materialului substratului, grosimii stratului activ, naturii și geometriei contactelor asupra proprietăților electroconductive ale structurilor funcționale respective.

În final, trebuie remarcat faptul că, la începutul acestei lucrări nu au fost identificate sau propuse modele ce ar clarifica mecanismul de interacțiune a gazelor din mediul ambiant, inclusiv celor toxice, cu peliculele de telur. Dezvaluirea legităților acestei interacțiuni va facilita elaborarea unor traductori noi de gaze toxice cu caracteristici dinamice avansate, operabili la temperatura camerei în scară reală de timp, traductori necesari în industrie, agricultură și ecologie.

Scopul lucrării: Cercetarea conductivității electrice la curent continuu și alternativ a peliculelor subțiri de telur nanocristalin sau amorf, precum și a filmelor groase din nanocompozitul *Te-SnO₂* în condițiile interacțiunii lor cu gazele, evidențierea legităților și mecanismului acestei interacțiuni, pentru aplicare în traductori de gaze toxice, operabili la temperatura camerei.

Obiectivele cercetării:

1. De a crește din stare gazoasă pelicule subțiri de telur pe diferite substraturi (pyrex, ceramică sinterizată, siliciu monocristalin și a fabrica structuri funcționale cu contacte plate și interdigitale din *In*, *Pt* ori *Ag*, în baza lor.

2. De a studia influența materialului substratului și vitezei de creștere fizică din vapori, a filmelor subțiri de telur, asupra morfologiei și structurii lor de fază; de a obține pelicule nanocristaline și amorfe pe diverse substraturi.

3. De a elabora și realiza procesul tehnologic de obținere a nanocompozitului $Te-SnO_2$ prin reacții chimice și de a fabrica filme groase în baza lui, pe substraturi flexibile, inclusiv de hârtie și de a determina compoziția elementală și structura de fază a acestor filme.

4. De a identifica influența grosimii stratului activ de telur nanocristalin, temperaturii și umidității asupra electroconductivității la curent continuu și spectrelor impedanței.

5. De a pune în aplicare metoda de creare a mediului gazos monitorizat din exterior pentru cercetarea influenței gazelor create asupra electroconductivității peliculelor de telur și a nanocompozitelor în baza lor.

6. De a studia influența structurii de fază și a grosimii peliculelor de telur obținute din stare gazoasă asupra electroconductivității lor în condițiile interacțiunii cu dioxidul de azot (NO_2), hidrogenul molecular (H_2), hidrogen sulfurat (H_2S), azotul (N_2) și oxigenul (O_2) - componente ale atmosferei terestre.

7. De a identifica mecanismul de interacțiune dintre peliculele subțiri și groase în bază de telur cu gazele din mediul ambiant, precum și posibilitatea elaborării traductorilor de NO_2 operabili la temperatura camerei.

8. De a crea structuri funcționale bazate pe implicarea concomitentă a fenomenelor de contact și suprafață în pelicule amorfe de Te cu grosimi nanometrice și de a identifica mecanismul lor de funcționare, pentru creșterea vitezei de reacție cu gazele toxice, inclusiv cu dioxidul de azot.

Metodologia cercetării științifice:

Partea teoretică a tezei a fost descrisă în rezultatul studiului literaturii de specialitate din bibliotecile electronice ale Universității Tehnice a Moldovei, bibliotecii AȘM, dar și revistelor științifice online. Pentru realizarea obiectivelor tezei au fost utilizate următoarele metode tehnologice:

- Pentru fabricarea filmelor nanocristaline sau amorfe de telur a fost utilizată metoda evaporării termice în vid a telurului policristalin. Filmele au fost crescute pe substraturi de sticlă Pyrex, ceramică Al_2O_3 sinterizată, sau pe plăci monocristaline de Si acoperite cu pelicule izolante de SiO_2 , fără încălzirea ori răcirea lor.

- Pentru nanostructurarea mecanică a filmelor de Te amorf ($a-Te$) au fost utilizate două metode: creșterea filmelor subțiri de telur amorf de grosimi nanometrice pe substraturi dielectrice de Pyrex sau SiO_2/Si cu electrozi de Pt depuși în prealabil și

a) creșterea filmelor subțiri de telur amorf pe substraturi din Al_2O_3 nanostructurate prin decupare electrochimică.

- Pentru fabricarea filmelor în baza nanocompozitelor de *Te* prin metode chimice s-a utilizat metoda, care poate fi împărțită în mod convențional în patru etape:

1. Obținerea acidului teluric în urma reacției dintre pulberea de *Te* pur și acidul azotic diluat;
2. Obținerea unei soluții de clorură de staniu *SnCl₂* prin dizolvarea sării *SnCl₂* în acid sulfuric diluat;
3. Obținerea unei suspensii de *Te* și *SnO₂* prin amestecarea soluțiilor de clorură de staniu *SnCl₂* și acid teluric *H₂TeO₃*;
4. Obținerea pastei de compozit *Te-SnO₂* prin filtrarea suspensiei obținute și spălarea ei sub vid.

- Pentru caracterizarea stării morfologice, elementale și structurale de fază a filmelor de *Te* și structurilor funcționale obținute în baza lor, au fost utilizate următoarele tehnici:

- Morfologia: microscopia optică și electronică cu baleaj (SEM)
- Dimensionalitatea: microscopia atomică de forță (AFM)
- Analiza elementală: spectroscopia cu energie dispersivă a razelor X (EDX)
- Analiza structurală: difracția razelor "X" (XRD)
- Mediul gazos calibrat ce conține diverse gaze toxice sau / și poluante a fost obținut prin utilizarea tuburilor calibrate permeabile, sau tuburilor capilare de difuzie. În unele cazuri mediul gazos necesar a fost obținut prin diluarea diferitor gaze provenite din surse aparte.
- Electroconductivitatea la curent continuu a fost studiată în regim automat cu achiziția datelor și monitorizarea funcționării instalației experimentale, utilizând instrumente virtuale cu limbaj grafic de programare LabVIEW.
- Electroconductivitatea la curent alternativ a fost studiată de asemenea în regim automat, utilizând spectroanalizorul de impedanță HP - 4192A.

Noutatea și originalitatea științifică:

- Experimental au fost stabiliți parametri tehnologici ce asigură creșterea fizică a peliculelor nanocristaline ori amorf de telur, fără racirea substratului până la temperaturi extreme.
- Au fost stabilite legăturile influenței gazelor din mediul ambiant asupra conductivității electrice a peliculelor subțiri de telur nanocristalin ori amorf, dependent de grosimea stratului, frecvența câmpului electric aplicat, temperatură și umiditate, în baza cărora a fost modelat mecanismul de interacțiune al *Te* nanocristalin, amorf sau amorf / nanostructurat cu gazele toxice și moleculele de apă.
- A fost descoperit fenomenul stingerii sensibilității către gazele toxice în pelicule ultrasubțiri de telur amorf, indus de concentrații avansate ale acestor gaze. Acest fenomen este explicat prin

implicarea totală a peliculei (la grosimi < 30 nm) în interacțiunea cu gazul țintă și crearea unui strat superficial de gaz, care frânează chemisorbția ulterioară, la concentrații avansate de gaz.

- În premieră, prin reacții chimice solvotermale a fost sintetizat nanocompozitul $Te-SnO_2$, în baza căruia pot fi fabricați traductori de gaze pe substraturi flexibile, inclusiv de hartie, pe suprafețe mari.
- A fost argumentată posibilitatea realizării tranziției semiconductor (Te) – metal (Te degenerat) în regiunea aferentă contactului $Pt / a-Te$, care poate fi utilizată pentru amplificarea reacției de interacțiune a telurului amorf cu gazele toxice, adică la micșorarea bruscă a timpului de răspuns.

Problema științifică soluționată constă în elaborarea procedeelor tehnologice de creștere a filmelor subțiri de Te în stare nanocristalină sau amorfă, precum și în formă de nanocompozite Te / SnO_2 , identificarea legăturilor influenței gazelor toxice sau / și poluante asupra conductivității electrice a acestor filme dependent de starea de fază și geometria lor, temperatură și umiditatea mediului ambiant, amplitudinea și frecvența câmpului electric aplicat.

Semnificația teoretică și valoarea aplicativă a lucrării:

A fost dezvăluit mecanismul de interacțiune a gazelor cu filmele subțiri de Te nanocristalin, amorf sau nanocompozit Te / SnO_2 , care provoacă variația electroconductivității și impedanței structurilor funcționale în baza lor, precum și mecanismul implicării simultane ale fenomenelor de contact și de suprafață la interacțiunea acestor gaze cu filmele ultrasubțiri de Te amorf. A fost argumentată și experimental demonstrată posibilitatea utilizării filmelor de telur nanocristalin ori amorf în elaborarea traductorilor de gaze toxice, și realizat un traductor experimental pentru detectarea rapidă a dioxidului de azot, operabil la temperatura camerei.

Rezultatele științifice principale înaintate spre susținere:

1. Starea structurală și de fază a peliculelor de telur crescute fizic prin metoda depunerii termice în vid, dependent de viteza de creștere, poate fi microcristalină, nanocristalină ori amorfă. Electroconductivitatea și sensibilitatea peliculelor subțiri de telur nanocristalin la dioxidul de azot, depinde strict de grosimea filmului, temperatura și umiditatea mediului ambiant, precum și de existența în el a ramășițelor de gaze toxice sau / și poluante. Variația electroconductivității (sensibilitatea) la adsorbția moleculelor NO_2 crește brusc odată cu micșorarea grosimii peliculei, dar descrește cu mărirea temperaturii, fapt ce indică rolul major al procesului de chemisorbție al acestor entități toxice și accelerare a procesului de desorbție la temperaturi avansate.
2. Nanocompozitele de Te / SnO_2 pot fi obținute prin reacții chimice solvotermale ce includ dizolvarea termică a pulberii de telur policristalin în acid azotic, urmată de reducerea chimică a

acestui în prezența soluției de clorură de staniu. Nanopasta obținută poate fi utilizată pentru fabricarea filmelor groase imprimate pe substraturi flexibile, care sunt sensibile la gaze.

3. Mecanismul variației electroconductivității peliculelor în bază de telur la apariția gazelor toxice în mediul înconjurător, se bazează pe interacțiunea directă sau indirectă a moleculelor acestor gaze adsorbite fizic sau chimic, cu perechile solitare de electroni ale atomului de telur, stările energetice ale cărora formează partea de sus a benzii de valență a solidului.

4. Umiditatea se adsoarbe fizic la suprafața peliculelor de telur, pe calea polarizării orientaționale a dipolilor moleculelor de apă ce se fixează cu ajutorul forțelor electrostatice, cu polul negativ spre suprafață, ceea ce duce la localizarea golurilor libere a telurului și micșorarea conductivității electrice a peliculelor. Moleculele de H_2O , adsorbite fizic pot fi eliminate ușor prin încălzirea peliculelor până la $\approx 50^{\circ}C$, fapt ce permite în aceste condiții, de a exclude influența umidității asupra procesului de detectare a altor gaze, inclusiv celor toxice.

5. Sensibilitatea peliculelor ultrasubțiri (< 30 nm) de telur amorf scade aproape linear cu creșterea concentrației gazului țintă (NO_2). Stingerea sensibilității se explică prin formarea unei porți catalitice superficiale, care după implicarea totală a peliculei în interacțiunea cu gazul țintă, frânează procesul ulterior de chemosorbție.

6. Contribuția simultană a fenomenelor de contact și de suprafață în filme de Te vitros rezultă în formarea unui strat de $p-Te$ degenerat (metalic), lățimea căruia poate fi modulată prin acțiunea factorilor externi, inclusiv prin adsorbția gazelor toxice în nanofisura de la interfață, micșorând brusc timpul de reacție către gazul țintă.

Aprobarea rezultatelor științifice:

Rezultatele de bază ale tezei au fost expuse și discutate la următoarele conferințe internaționale și naționale: „The 5th International Conference on Nanotechnologies and Biomedical Engineering”, ICNBE-2021, 2021, Chișinău, Moldova.; „ The 13th International Conference on Physics of Advanced Materials”, ICPAM-13, 2021, Sant Feliu de Guixols, Costa Brava, Spain; XXV Galyna Puchkovska International School-Seminar „Spectroscopy of Molecules and Crystals”, XXV ISSSMC, 2021, Kyiv, Ukraine; „The XII International Conference on Electronic Processes in Organic and Inorganic Materials”, ICEPOM-12, 2020, Kamenets-Podolsky, Ukraine; NANO-2019 „Limits of Nanoscience and Nanotechnologies”, 2019, Chișinău, Moldova; NATO Advanced Study Institute on Nanoscience and Nanotechnology in Security and Protection Against CBRN Threats, 2019, Sozopol, Bulgaria; International Conference „Amorphous and Nanostructured Chalcogenides”, ANC-9, 2019, Chișinău, Moldova; „The 6th International Conference Telecommunications, Electronics and

Informatics”, ICTEI 2018, Chişinău, Moldova; NATO Advanced Study Institute on Nanoscience Advances in CBRN Agents Detection, Information and Energy Security, 2014, Sozopol, Bulgaria; „The 6th International Conference on Amorphous and Nanostructured Chalcogenides”, 2013, Braşov, România; „The 2th International Conference on Nanotechnologies and Biomedical Engineering”, 2013, Chişinău, Moldova; „The XXIIth Congress of Chemists and Tehnologiists of Macedonia”, 2012, Ohrid, Macedonia; ”The 5th International Scientific and Technical Conference „Sensors Electronics and Microsystems Technology”, SEMST-5, 2012, Odessa, Ukraine; „The 6th International Conference Materials Science and Condensed Matter Physics”, 2012, Chişinău, Moldova; „The 4th International Conference on Telecommunications, Electronics and Informatics”, ICTEI-2012, 2012, Chisinau, Moldova; „The 1st International Conference Nanotechnologies and Biomedical Engineering”, Chişinău, Moldova; NATO ASI on Nanotecnological Basis for Advanced Sensors, 2010, Sozopol, Bulgaria.

Investigațiile din teză se înscriu în direcțiile de cercetare - dezvoltare ale Republicii Moldova: Proiectul 326 b/s: „Structuri și materiale calcogenice noi pentru detectarea gazelor toxice”, 2010, cod. CZU: 621.315.541, 27.04. (2006 -2010); Proiectul de cercetare științifică fundamentală și aplicativă: „ Electrodepozite nanometrice în calcogenuri superionice cuaternare pentru aplicare în elemente cu memorie nevolatilă”, cod. 11.817.05.21A (2011 – 2014); Proiectul din cadrul Programului de Stat “Calcogenuri sticloase cu rețele spațiale autoorganizate pentru bioinginerie”, PS 20.80009.5007.21 (2020-2023).

Publicații la tema tezei:

Rezultatele principale ale tezei au fost publicate în 27 lucrări științifice, dintre care 4 articole în reviste internaționale, 3 articole în reviste naționale și 20 lucrări la conferințe naționale și internaționale, lista cărora este prezentată la sfârșitul Rezumatului.

Volumul și structura lucrării:

Teza constă din introducere, patru capitole, concluzii generale și bibliografie (118 titluri), fiind expusă pe 120 pagini de text de bază, conținând 101 figuri și 3 tabele.

Cuvinte cheie: filme subțiri, telur nanocristalin, telur amorf (*a-Te*), nanocompozite *Te-SnO₂*, electroconductivitate, fenomene de contact și de suprafață, senzori de gaze toxice.

CONȚINUTUL TEZEI:

În **Introducere** este definită actualitatea temei de cercetare, sunt prezentate scopul și obiectivele lucrării, metodele tehnologice și de cercetare, noutatea științifică, problema științifică

soluționată, importanța teoretică și valoarea aplicativă a lucrării, tezele principale înaintate spre susținere, lista conferințelor la care au fost expuse rezultatele de bază ale lucrării, publicațiile la tema tezei, volumul, structura tezei și sumarul compartimentelor de bază ale tezei.

Capitolul întâi include analiza succintă a literaturii științifice, referitor la tehnologiile de fabricare a filmelor de telur, informația privind proprietățile electrofizice ale filmelor subțiri de telur la curent continuu ori alternativ, influenței grosimii și temperaturii asupra rezistivității lor în condiții obișnuite, cunoscute către începutul lucrării prezente. Cumulativ sunt descrise fenomenele de suprafață în aceste filme, la adsorbția gazelor, accentuând domeniul de aplicare a acestor filme către acea perioadă. Această analiză bibliografică a stat la baza formulării direcției, scopului și obiectivelor principale de cercetare.

În **Capitolul doi** sunt relatate metodele de fabricare a filmelor subțiri de telur nanocristalin sau amorf, precum și structurilor funcționale în baza lor. Pentru fabricarea peliculelor nanocristaline ori amorfe de telur, din stare gazoasă, a fost utilizată metoda evaporării termice în vid a telurului policristalin de o puritate 99,99%. Filmele au fost crescute pe substraturi de sticlă Pyrex, ceramică Al_2O_3 sinterizată, sau pe plăci monocristaline de Si acoperite cu pelicule izolante de SiO_2 , fără încălzirea ori răcirea lor. Evaporarea Te a fost efectuată la presiunea de lucru 10^{-4} Pa din bărci de tantal [2-4]. În acest proces tehnologic au fost folosite echipamentele industriale de vidare VUP-4 și VUP-5 (SUMI, Ucraina).

Pentru fabricarea structurilor funcționale în baza filmelor de Te nanocristalin, filmele erau crescute pe substraturi din Al_2O_3 sinterizat, cu electrozi de platină interdigitali, depuși în prealabil (Fig. 1a,b).

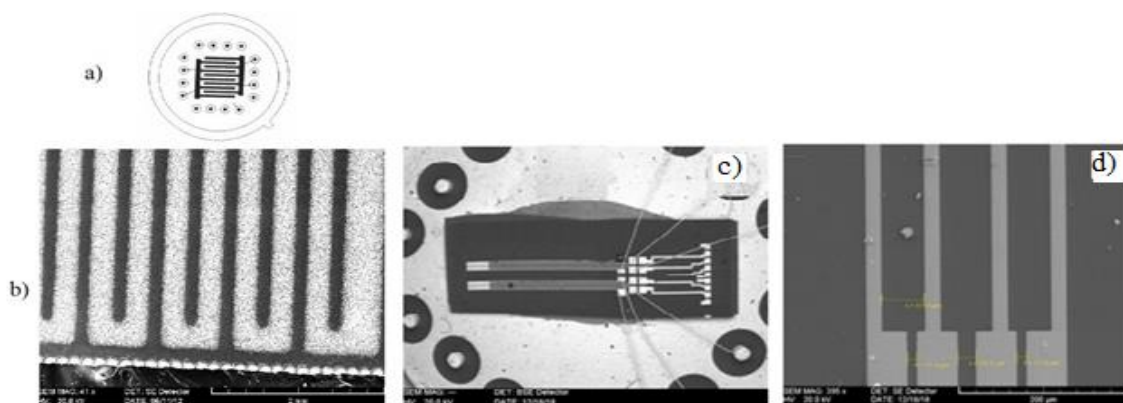


Fig. 1. a) Aspectul schematic al structurii funcționale în bază de Te nanocristalin și b) microimaginea substratului de ceramică cu electrozi de Pt , utilizat pentru fabricarea lor [5]; c) și d) microimaginea structurii funcționale $Pt / a-Te / Pt$ [6]

Structurile funcționale în baza filmelor subțiri de telur amorf (Fig. 1c,d) au fost confecționate prin creșterea acestor filme atât pe substraturi din Si / SiO_2 cu electrozi din Pt depuși în prealabil prin

metoda fotolitografică, cât și pe substraturi din aluminiu oxidat poros (Al/Al_2O_3) cu depunerea succesivă a electrozilor de Ag ori In [7].

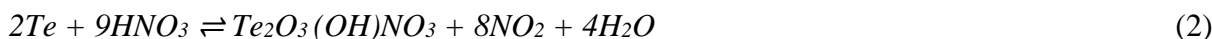
Tot în acest capitol este elucidat procedeul de obținere a nanocompozitului de Te/SnO_2 , prin metoda chimică, și de fabricare a filmelor groase în baza lor, pe substraturi flexibile. Metoda de obținere a nanocompozitelor Te/SnO_2 poate fi împărțită în mod convențional în patru etape [8,9]:

1. Obținerea acidului teluros în urma reacției dintre pulberea de Te pur și acidul azotic diluat

Pentru a obține acidul teluros (H_2TeO_3) pulberea de telur (puritatea 99,99 %) a fost dizolvată prin reacția hidrotermală în acid azotic diluat (HNO_3), reacția fiind însoțită de emisia oxizilor de azot (NO, NO_2). Reacțiile chimice ce descriu această procedură sunt:

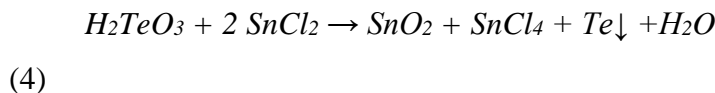


Concomitent are loc sinteza dioxidului de telur conform reacțiilor:



2. Obținerea unei soluții de clorură de staniu $SnCl_2$ prin dizolvarea sării $SnCl_2$ în acid sulfuric diluat: într-un recipient a fost pusă clorură de staniu ($SnCl_2$), apoi adăugat acid sulfuric (H_2SO_4) diluat în apă distilată. Agitând continuu a fost obținută soluția apoasă transparentă de $SnCl_2$.

3. Obținerea unei suspensii de Te și SnO_2 prin amestecarea soluțiilor de clorură de staniu $SnCl_2$ și acid teluros H_2TeO_3 : soluția apoasă de $SnCl_2$ a fost adăugată în soluția apoasă de acid teluros (H_2TeO_3), agitând continuu. În rezultatul reacției:



s-a format o suspensie de culoare neagră, clorura de staniu acționând ca agent reducător.

4. Obținerea pastei de compozit $Te-SnO_2$ prin filtrarea suspensiei obținute și spălarea ei în vid.

Produsul solid obținut, a fost colectat din suspensia de Te și SnO_2 , prin filtrare în vid și spălare cu apă distilată în mod repetat. În final, s-a obținut o pastă vâscoasă, care apoi a fost întinsă, prin tehnica de acoperire Doctor Blade, pe substrat de hârtie, formând o peliculă flexibilă (Fig. 2), care după uscare la temperatura camerei timp de 24 de ore, avea grosimea de aproximativ câțiva zeci de μm , conductivitatea careea la temperatura camerei, era de ordinul $10^{-7} \div 10^{-8} \Omega$.

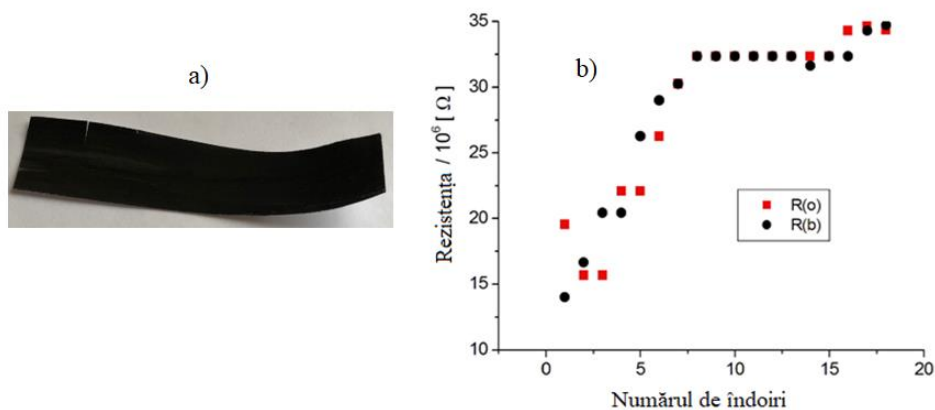


Fig. 2. a) Imaginea unui film subțire flexibil, bazat pe nanocompozitul $Te-SnO_2$ [8], b) Evoluția rezistenței electrice a structurii funcționale de $Ag / Te-SnO_2 / Ag$, drepte $\{R(o)\}$ și îndoite sub 90° $\{R(b)\}$, depusă pe suport de hârtie în funcție de numărul de îndoiri [9]

Flexibilitatea filmului a fost studiată prin îndoire multiplă cu ~ 90 de grade și măsurarea succesivă a conductivității electrice. Figura 2 (b) prezintă rezistența electrică a structurii funcționale $Ag / Te-SnO_2 / Ag$, depuse pe substrat de hârtie (drepte și îndoite) în funcție de numărul de îndoiri. Se vede că după primele 7÷8 îndoiri, rezistența structurii crește aproximativ linear, iar apoi se stabilește în jurul a $(3 \div 4) \cdot 10^{-7} \Omega$.

Mijloacele de cercetare a morfologiei, stării de fază, structurii și dimensionalității filmelor fabricate sunt prezentate de asemenea în Capitolul 2. Este expusă metoda creării, calibrării și umidificării mediului gazos, monitorizat din exterior și schema – bloc a instalației experimentale pentru studiul influenței umidității, hidrogenului molecular, azotului, oxigenului, precum și amestecurilor lor cu gazul țintă (NO_2) asupra electroconductivității mostrelor experimentale. Sunt descrise metodicile automatizate de studiu (asistate de calculator) a proprietăților electroconductive ale peliculelor de Te atât la curent continuu cât și alternativ, în condiții obișnuite și la adsorbția gazelor toxice.

Capitolul trei este dedicat studiului structurii și morfologiei peliculelor subțiri nanocristaline de telur și a nanocompozitelor Te / SnO_2 . S-a constatat că atât morfologia cât și structura filmelor crescute prin evaporare termică în vid, în mare măsură depinde de natura substratului și viteza de depunere. Filme nanocristaline pe substrat de Pyrex (neîncălzit și nerăcit) pot fi obținute la viteze de depunere de aproximativ 10 nm/s. În Figura 3 (a) este reprezentată microimaginea SEM a unei asemenea pelicule crescută pe substrat Pyrex, din care se vede că dimensiunile cristalitelor de Te sunt de ~ 100 nm [10-12].

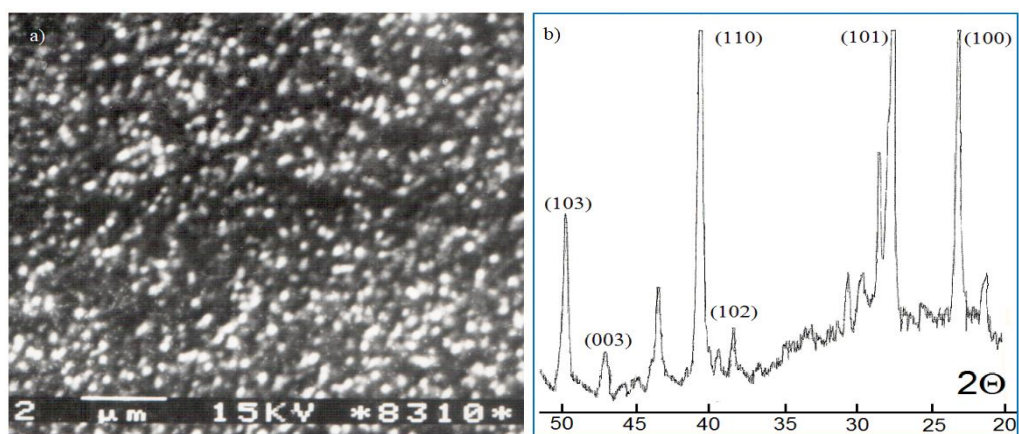


Fig. 3. a) Imagine SEM a peliculei subțiri de *Te*, b) Difracția cu raze X (XRD) pentru pelicula depusă pe substrat Pyrex cu viteza 10 nm/s [10-12]

Tabloul de difracție a acestor filme confirmă structura nanocristalină cu fază hexagonală a acestor filme (Fig. 3b). Morfologia suprafeței și grosimea filmelor uscate, de nanocompozite *Te / SnO₂*, fabricate prin recristalizare solvotermală [8,9] au fost de asemenea investigate prin SEM (Fig. 4 a), care dezvăluie că filmele de *Te / SnO₂* constau din conglomerate minuscule de blocuri neregulate nanodimensionale de aproximativ 100 nm, cu structuri pufoase. Figura 4 b afișează un model XRD tipic filmelor obținute prin tehnologia descrisă în Capitolul 2, împreună cu locația așteptată a vârfurilor de difracție din tabelele standard pentru *Sn* pur [13] și *TeO₂* [14], prezentate prin linii punctate colorate.

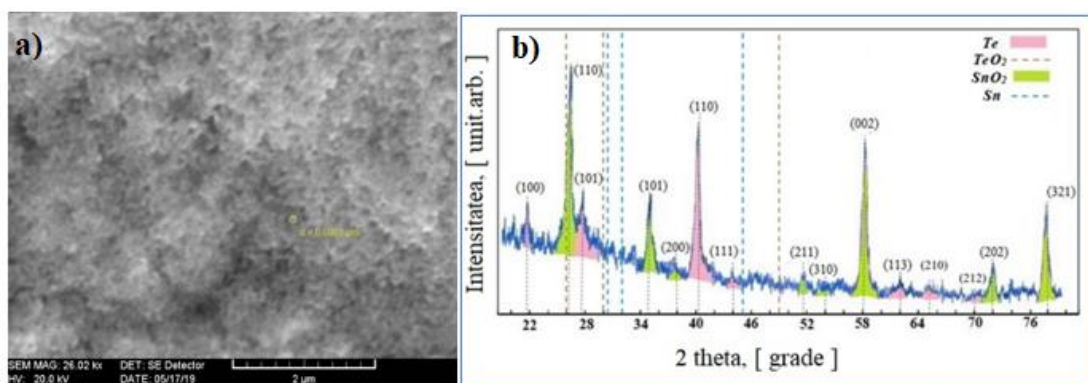


Fig. 4. a) Imagine SEM tipică a filmului de nanocompozit *Te / SnO₂* depus pe substrat de hârtie, b) Tabloul de difracție cu raze X al nanocompozitului *Te/SnO₂* [9]

Se observă, că toate vârfurile de difracție din acest model pot fi indexate cu ușurință la faza hexagonală a telurului cu constanta rețelei $a = 4,46 \text{ \AA}$ și $c = 5,94 \text{ \AA}$ [15,16], alături de dioxidul de staniu policristalin, cu orientarea predominantă a cristalelor (110) și (002) [17,18].

Cercetările proprietăților electroconductive ale peliculelor nanocristaline de *Te* au fost făcute la curent continuu ori alternativ, în mediu atmosferic obișnuit și în mediu gazos ce conține gaze toxice

sau vapori de apă. Electroconductivitatea la curent continuu a peliculelor nanocrystaline de *Te* în mediu obișnuit, a fost studiată dependent de tensiunea aplicată, utilizând probe de diferite grosimi cu contacte de *Au* și *In*. S-a stabilit (Fig. 5 a), că conductivitatea electrică a straturilor subțiri de telur în condiții normale, crește odată cu creșterea grosimii lor (până la 100 nm), apoi se menține aproape constantă. Contactele în acest caz (în absența unor reacții chimice) nu afectează caracterul ohmic (Fig. 5 b) al caracteristicii curent – tensiune (I-U), ceea ce indică formarea pe stratul de la suprafața nanogranulelor de telur a zonelor îmbogățite cu purtători majoritari (goluri), fapt ce posibil se referă și la filmele groase din nanocompozitul *Te-SnO₂*.

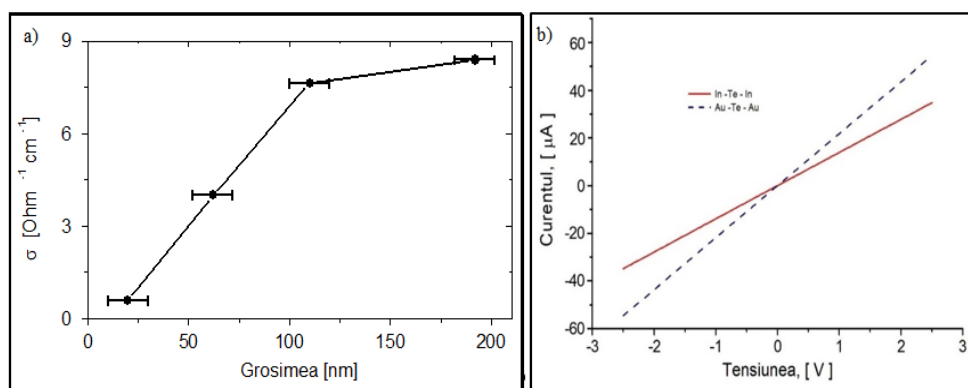


Fig. 5. a) Dependența conductibilității peliculei de telur nanocrystalin de grosime, b) Caracteristica curent-tensiune a peliculei de *Te* cu electrozi din *Au* și *In* în aer [10]

În condiții normale, conductivitatea electrică a filmelor nanocrystaline de telur la curent continuu, crește exponențial cu creșterea temperaturii, relatând o energie de activare în jurul a 0,17 eV (Fig. 6 a). Conductivitatea electrică a filmelor de *Te* nanocrystalin în condițiile curentului alternativ a fost

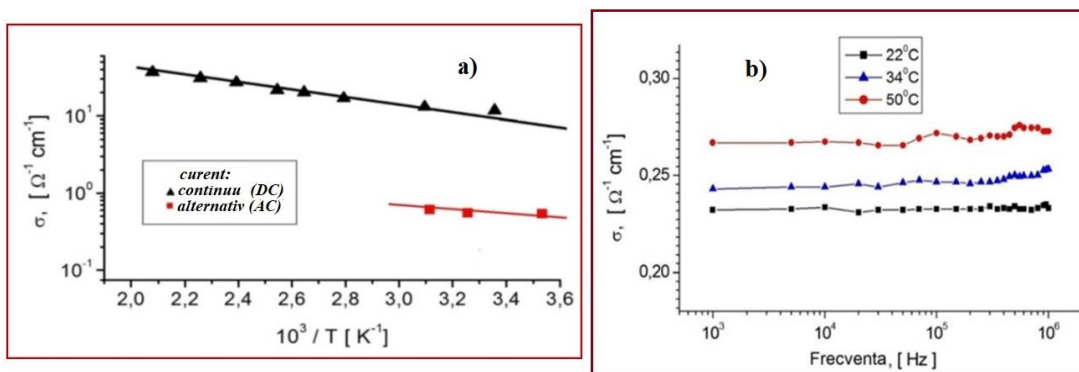


Fig. 6. a) Dependența conductivității electrice a filmelor nanocrystaline de *Te* de temperatură la curent continuu și alternativ la frecvențe < 1.0 MHz; b) Influența temperaturii asupra distribuției spectrale a conductivității electrice, în aer uscat [12]

studiată atât prin măsurarea spectrelor complexe ale impedanței (Diagrame Niquist), cât și a dependenței spectrale a conductanței structurilor funcționale *Pt-Te-Pt* în intervalul de temperaturi 10

$\div 50\text{ }^{\circ}\text{C}$ [10,12]. S-a stabilit, că conductivitatea electrică a acestor filme la curent alternativ nu depinde de frecvența câmpului electric aplicat până la $\sim 10^6$ Hz (Fig. 6 b), dar crește exponențial cu creșterea temperaturii, relatând aceeași energie de activare de $\sim 0,17$ eV, independent de frecvență (Fig. 6 a).

Proprietățile electroconductive ale peliculelor nanocristaline de *Te* la interacțiunea cu gazele au fost studiate utilizând gaze toxice, cum ar fi NO_2 , H_2S , H_2 , vapori de H_2O , precum și componentele aerului N_2 și O_2 , atât în condițiile curentului continuu cât și celui alternativ.,

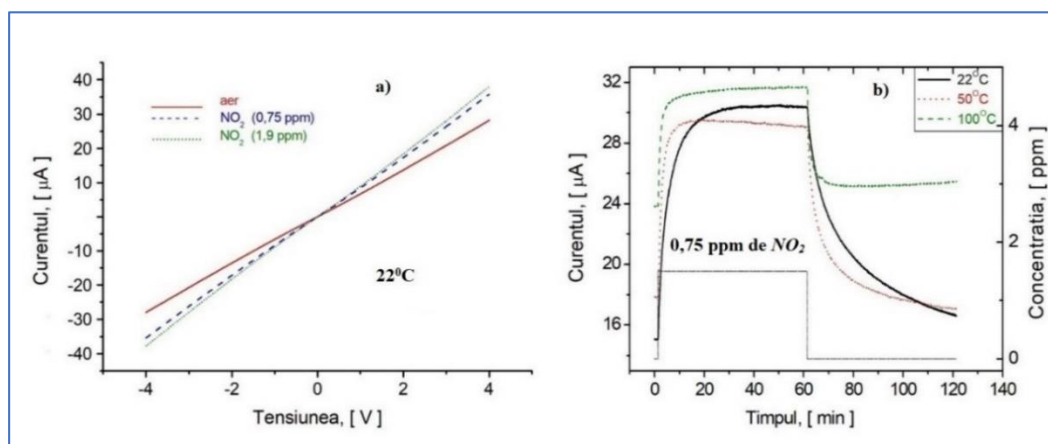


Fig. 7 a) Caracteristica curent – tensiune a peliculelor de *Te* nanocristalin cu electrozi de *Au* în aer și în vapori de NO_2 ; b) Răspunsul dinamic al peliculei de *Te* la diferite temperaturi

La curent continuu accentul s-a pus pe dioxidul de azot, vapori de apă, N_2 , O_2 și mixturile lor. În Figura 7 sunt prezentate caracteristici tipice curent-tensiune la diverse concentrații de NO_2 , precum și tranziții la diverse temperaturi. S-a stabilit, că prezența vaporilor de gaz toxic (NO_2) duce la o creștere esențială și reversibilă a electroconductivității filmelor de *Te* nanocristalin (Fig. 7 a,b), iar însăși variația conductivității electrice la aplicarea gazului, crește brusc cu scăderea atât a grosimii peliculei de *Te* cât și a temperaturii (Fig. 8 a,b).

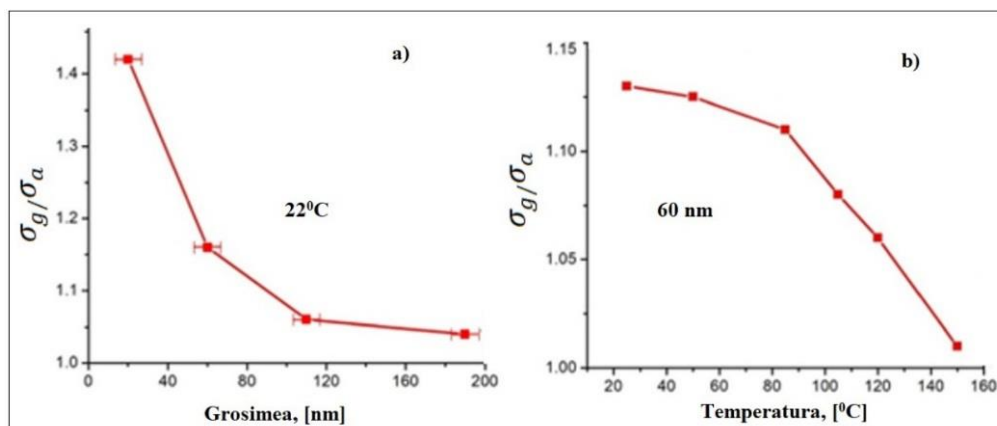


Fig. 8 Influența grosimii peliculei (a) și temperaturii (b), asupra conductivității relative a filmelor de *Te* nanocristalin în mixtură de aer uscat cu 0,75 ppm NO_2

În același timp vaporii de apă, spre deosebire de NO_2 , duc la micșorarea conductivității electrice a peliculelor nanocristaline de telur. Efectul umidității este reprezentat în Figura 9 a) prin cinetica curentului ce curge prin peliculă, la aplicarea unui puls de aer umed la diferite temperaturi. Se vede, că la temperaturi avansate ($>50^\circ C$) influența umidității relative (UR) devine ne semnificativă, fapt confirmat prin creșterea ne semnificativă a rezistenței electrice cu mărirea UR, la temperatura constantă (Fig. 9 b).

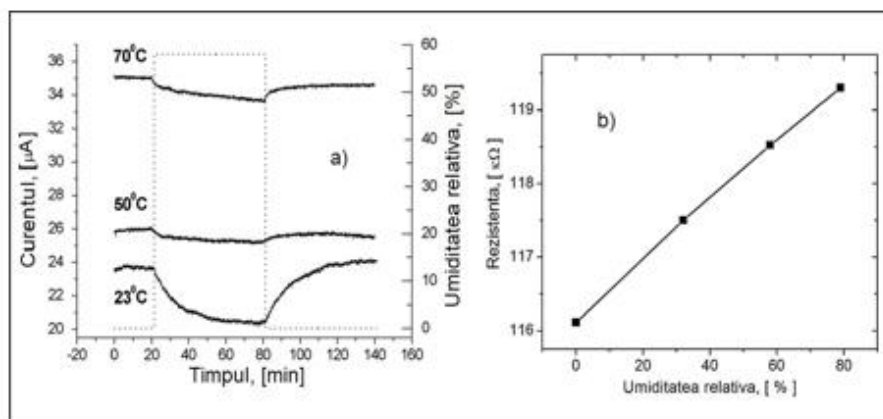
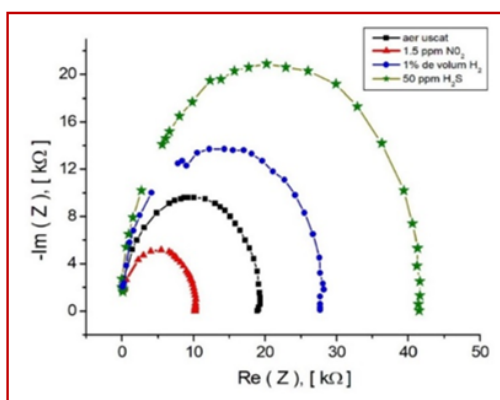


Fig. 9. a) Răspunsul tipic al unei pelicule subțiri de Te nanocristalin la un puls de aer umed, aplicat la diferite temperaturi, b) dependența rezistenței peliculei de UR la $50^\circ C$ [2,10]

Proprietățile electroconductive ale peliculelor nanocristaline de Te la interacțiunea cu gazele în condițiile curentului alternativ, au fost studiate la temperatura camerei $22^\circ C$, utilizând gazele toxice NO_2 , H_2 și H_2S . În Figura 10 sunt prezentate diagramele Niquist obținute în aer uscat și în mixturi cu gazele toxice menționate. Se vede că compoziția gazului din mediul înconjurător influențează puternic spectrele impedanței, ceea ce poate fi condiționat atât de modificarea rezistenței electrice a straturilor, cât și



Tabelul 1. Impedanța și valorile R-C la frecvența caracteristică, pentru diferite medii

Mediul	f_m kHz	Z kOhm	$\tau_m \cdot 10^{-7}$ s	R_m kOhm	C_m pF
Aer uscat	900	13,3	1,8	19,2	9,6
1,5 ppm NO_2	1500	7,5	1,1	11,8	9,3
H_2 1% din volum	600	19,8	2,7	31,7	8,5
50 ppm H_2S	400	29	4	44,5	9

Fig. 10. Spectrele complexe ale impedanței (diagramele Niquist) pentru peliculelor de Te nanocristalin în diferite medii gazoase [3]

capacității lor electrice. Din spectrele complexe ale impedanței (Fig. 10) au fost calculate distribuțiile spectrale ale rezistenței (R_ω) și capacității (C_ω) electrice ale structurilor funcționale în cauză, utilizând relațiile [3,19]:

$$R_\omega = \frac{\text{Im}^2(Z) + \text{Re}^2(Z)}{\text{Re}(Z)} \quad (5)$$

$$C_\omega = \frac{\text{Im}(Z)}{\omega[\text{Im}^2(Z) + \text{Re}^2(Z)]} \quad (6)$$

În Tabelul 1 sunt prezentate rezultatele acestor calcule ($R_\omega = R_m$ și $C_\omega = C_m$) pentru frecvența caracteristică f_m , care reprezintă frecvența la care partea imaginară - $\text{Im}(Z)$ atinge valoarea maximă, de unde se vede că gazele toxice influențează rezistența electrică a structurii funcționale mult mai puternic, decât capacitatea electrică a ei. Din Tabelul 1 se vede de asemenea, că adaosul de NO_2 micșorează impedanța filmului nanocristalin de Te , iar adaosul de H_2 și H_2S - o măresc. Sensibilitatea (definită ca variația relativă a impedanței la frecvența dată) a peliculelor de Te către H_2S este de 10 ori mai mică decât sensibilitatea către NO_2 , dar de trei ordine ca mărime mai mare, decât sensibilitatea lor la H_2 (Fig.11 a,b,c).

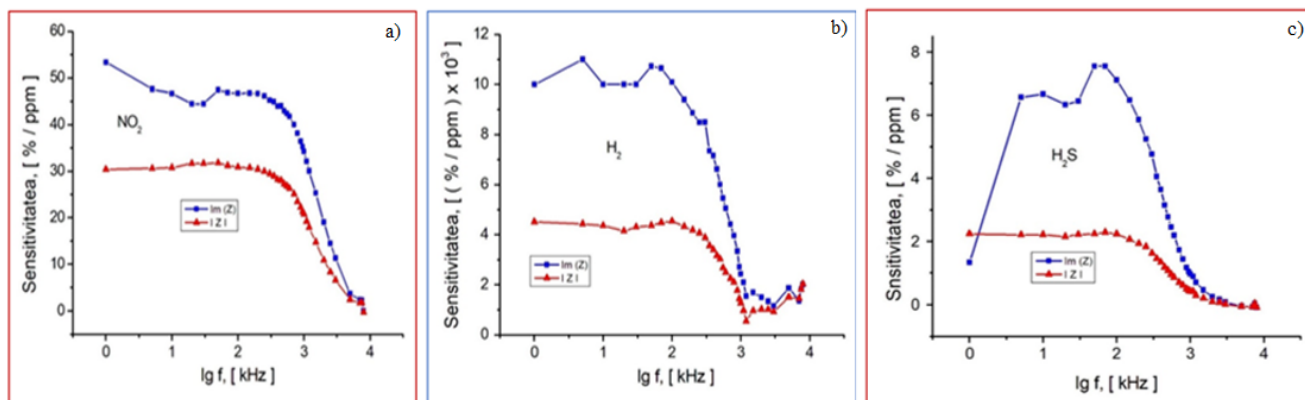


Fig. 11. Dependența sensibilității peliculelor de Te către dioxidul de azot (a), hidrogenul molecular (b) și sulfura de hidrogen (c), de frecvența câmpului electric aplicat [3]

Proprietățile electroconductive ale peliculelor flexibile în baza nanocompozitelor Te / SnO_2 au fost studiate în condițiile curentului continuu la expunerea lor la diferite concentrații de NO_2 , diluat în aer cu diverse umidități. În Figura 12 (a,b) sunt prezentate caracteristicile tipice I-U și tranzitorii, pentru filmele groase de nanocompozit Te-SnO_2 cu contacte simetrice de Ag , în aer uscat și la interacțiunea cu vaporii de NO_2 . Se observă o creștere ohmică a curentului, independent de direcția de polarizare, precum și o creștere a pantei liniare a caracteristicii I-U la aplicarea NO_2 , ceea ce reflectă absența regiunilor cu sarcină spațială aferente contactelor și respectiv, apariția unui curent de răspuns la acest gaz toxic, valoarea căruia depinde de tensiunea aplicată.

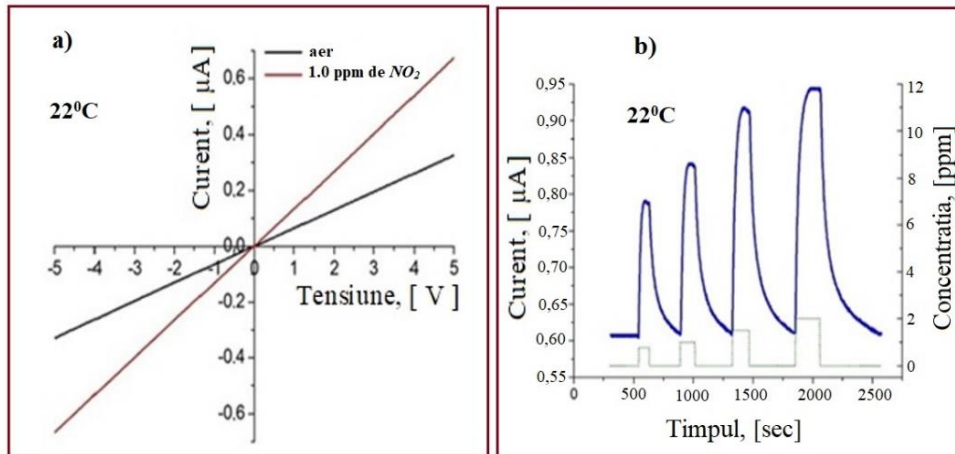


Fig. 12. Caracteristicile I-U (a) și tranzițiile (b) a structurii funcționale $Ag / Te-SnO_2 / Ag$ în aer și în prezența diferitor concentrații de NO_2 [7]

Răspunsul dinamic al acestor filme pentru diferite concentrații (0,5 - 5,0 ppm) de dioxid de azot, la temperatura camerei, este reversibil și reproductibil, corespunde orarului de aplicare a gazului țintă, reprezentat prin linia punctată din partea de jos a Figurii 12 (b), iar duratele de răspuns și de recuperare sunt ~ 30 s și ~ 150 s, respectiv.

În **Capitolul patru** sunt prezentate rezultatele cercetării filmelor de telur amorf, obținute din fază gazoasă pe diverse substraturi dielectrice fine ori nanostructurate, precum și a structurilor funcționale în baza lor. Filmele au fost crescute pe substraturi de Pyrex sau SiO_2 / Si și Al_2O_3 nanoporos [6,20], mărind viteza de creștere a peliculei până la ~ 30 nm/s. Imaginile SEM și AFM ale filmelor de Te amorf de grosimea 110 nm crescute pe Pyrex sunt prezentate în Figurile 13 (a,b), iar tabloul XRD în Figura 13 (c).

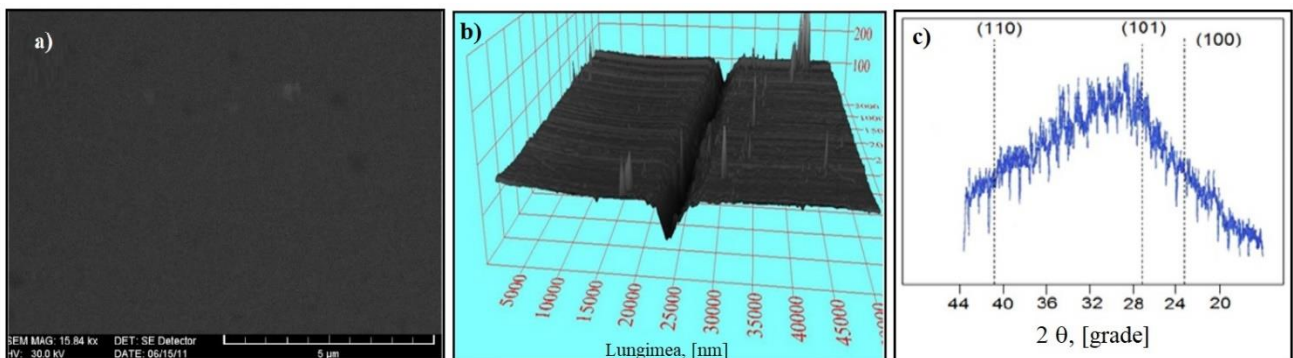


Fig. 13. Imaginea SEM(a), AFM (b) și tabloul difracției razelor X ale peliculelor fine de Te (110 nm) crescute pe substrat Pyrex [20]

Din aceste imagini se vede, că suprafețele acestor pelicule sunt relativ netede, cu o rugozitate medie de de 2-3 nm pe o suprafață de $\sim 5\mu m \times 5\mu m$. Conform imaginii AFM, grosimea peliculelor este ~ 110 nm, iar tabloul XRD indică clar starea lor amorfă.

Studiului electroconductivității peliculelor de telur amorf (*a-Te*), crescute pe substraturi de Pyrex și ceramică (Al_2O_3) sinterizată a fost realizat atât la curent continuu cât și alternativ, prin măsurători a caracteristicilor I-U, dependenței conductivității electrice de temperatură și frecvența câmpului electric aplicat. Figura 14 (a) prezintă caracteristica tipică I-U a structurilor funcționale Pt /*a-Te* /Pt în aer și în prezența vaporilor de NO_2 . În general, caracteristicile I-U sunt simetrice, iar vaporii de NO_2 adsorbiți, nu afectează această simetrie. În ambele cazuri, caracteristicile I-U sunt liniare și urmează legea lui Ohm, iar influența vaporilor de NO_2 duce la o creștere a curentului, independent de direcția tensiunii de polarizare. Dependența conductivității electrice a filmelor de telur amorf de temperatură, măsurată în mediu obișnuit și prezentată în scară semilogaritmică $\ln \sigma - 10^3/T$ (Fig.14 b) este o linie dreaptă [12], ce indică realizarea unui singur mecanism de transport de sarcină, și anume cel prin stări extinse după pragurile de mobilitate.

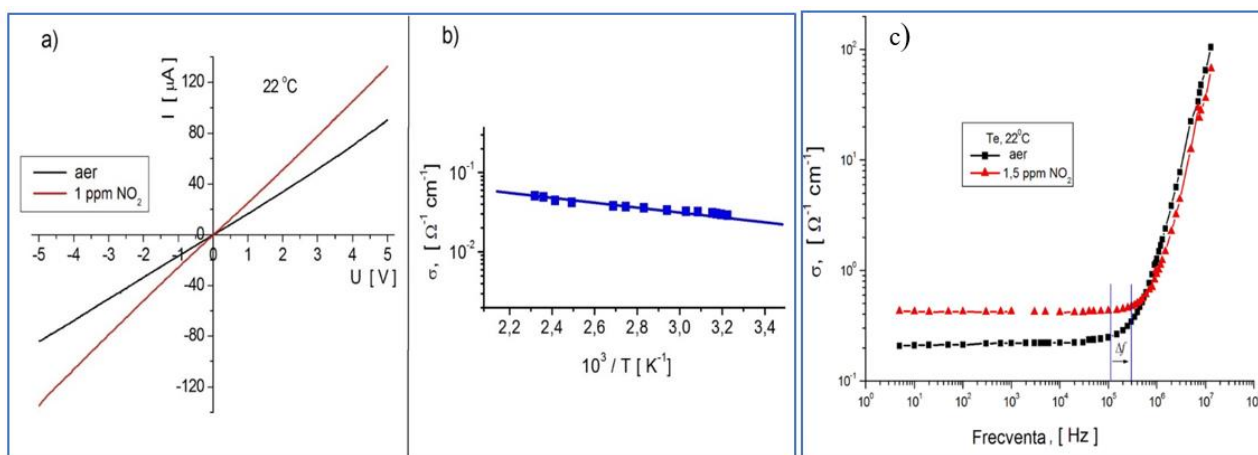


Fig. 14. a) Caracteristica I-U; b) dependența conductivității electrice de temperatură la curent continuu; c) Distribuția spectrală a conductivității electrice la curent alternativ ale filmelor de *Te* amorf în diferite medii gazoase [12]

Conform modelului teoretic dezvoltat de Mott și Davis [21], conductivitatea electrică a unor astfel de semiconductori este descrisă prin expresia:

$$\sigma_{ext} = C \exp\left(-\frac{E_F - E_V}{kT}\right) \quad (7)$$

unde E_V și E_F sunt pragul de mobilitate a benzii de valență și respectiv a nivelului Fermi, k este constanta lui Boltzman, iar T - temperatura absolută. În baza acestui model a fost estimată lățimea benzii interzise, ca diferența dintre marginile de mobilitate $E_g \approx E_F - E_V \approx 0,34$ eV.

Din Figura 14 (c) rezultă că conductivitatea electrică a filmelor de *Te* amorf în mediu obișnuit, la curent alternativ nu depinde de frecvența câmpului electric aplicat și până la $\sim 10^5$ Hz, fapt ce indică menținerea mecanismului de transport de sarcină prin stări extinse după pragurile de mobilitate. Însă

la frecvențe $\geq 10^5$ Hz, conductivitatea electrică crește dramatic, fapt ce indică apariția unor mecanisme suplimentare de transport, inclusiv celui cauzat de saltul purtătorilor de sarcină prin stări localizate din banda interzisă [22]. Influența gazului toxic țintă (NO_2) introdus în aerul purtător, duce atât la creșterea generală a valorii curentului alternativ, cât și la prelungirea independenței sale de frecvență, într-un interval îngust aferent celei de 10^5 Hz, fapt ce indică deplasarea pragului de trecere la mecanismul de conducție prin salturi pe stările localizate, spre frecvențe mai mari.

În capitolul 4 este deasemenea descris, caracterizat și analizat fenomenul de stingere a sensibilității către gaze, în filme ultrasubțiri ($d < 40$ nm) de Te amorf, indus de concentrații sporite ale gazului țintă NO_2 . Acest fenomen, observat pentru prima dată în această lucrare, a fost identificat în pelicule ultrafine de Te amorf cu grosimea ~ 30 nm, crescute pe substraturi de Pyrex și au fost morfologic, dimensional și structural caracterizate prin SEM, AFM și XRD, respectiv [20]. În asemenea filme s-a constatat că curentul tranzitoriu manifestă un comportament neobișnuit, care constă în faptul, că la mărirea concentrației gazului țintă de la 0,5 la 1,0 ppm de NO_2 , curentul indus de gaz se micșorează (Fig.15 a), adică are loc stingerea sensibilității către acest gaz.

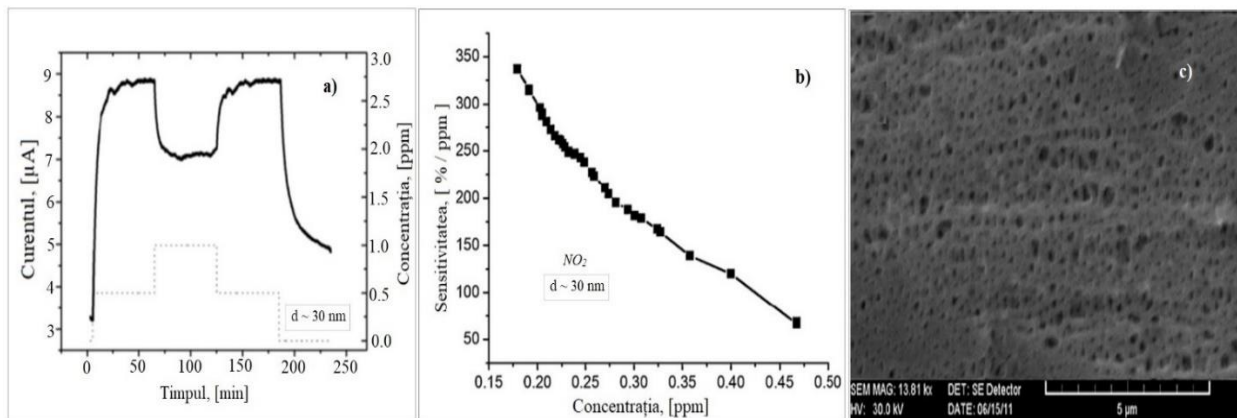


Fig. 15. a) Caracteristica tranzitorie a curentului indus de gaz, prin expunerea filmelor ultrasubțiri (~ 30 nm) de Te amorf, crescut pe substrat din Pyrex la diferite concentrații de NO_2 , b) Dependența sensibilității către NO_2 a filmului ultrasubțire (~ 30 nm) de Te amorf de concentrația gazului [20], c) Microimaginea filmului de telur amorf crescut pe substrat din Al_2O_3 nanoporos [7]

În Figura 15 (b) este reprezentată stingerea sensibilității dependent de concentrația NO_2 în limitele $0,15 \div 0,5$ ppm. Sensibilitatea este definită ca modificarea relativă a rezistenței peliculei respective de telur, luată în %:

$$S = \frac{|R_g - R_a|}{C \cdot R_a} \cdot 100 \quad (8)$$

unde R_a și R_g rezistența electrică a peliculei în aer și în prezența vaporilor de gaz toxic respectiv, C - concentrația acestor vapori.

Filmele de Te , obținute la viteze mari de creștere (~ 30 nm/s) din stare gazoasă, pe substraturi dielectrice din Pyrex ori SiO_2/Si se află în stare vitroasă ($a-Te$), dar în principiu pot fi nanostructurate mecanic, prin creșterea lor pe substraturi cu rugozitate avansată [23,24] sau nanoporoase din Al_2O_3 , fabricate prin decupare electrochimică (Fig.15 c). În Figura 16 sunt reprezentate caracteristicile tranzitorii ale filmelor subțiri (~ 110 nm) și ultrasubțiri (~ 30 nm) de Te amorf, crescute pe substraturi nanoporoase din Al_2O_3 , la aplicarea pulsurilor de NO_2 de concentrații diferite, arătate prin linii întrerupte în partea de jos. S-a constatat, că nu există o deviere notabilă a curentului de bază, pentru filmele pur amorfe (crescute pe substrat fin de Pyrex) sau amorfe nanostructurate (crescute pe substraturi

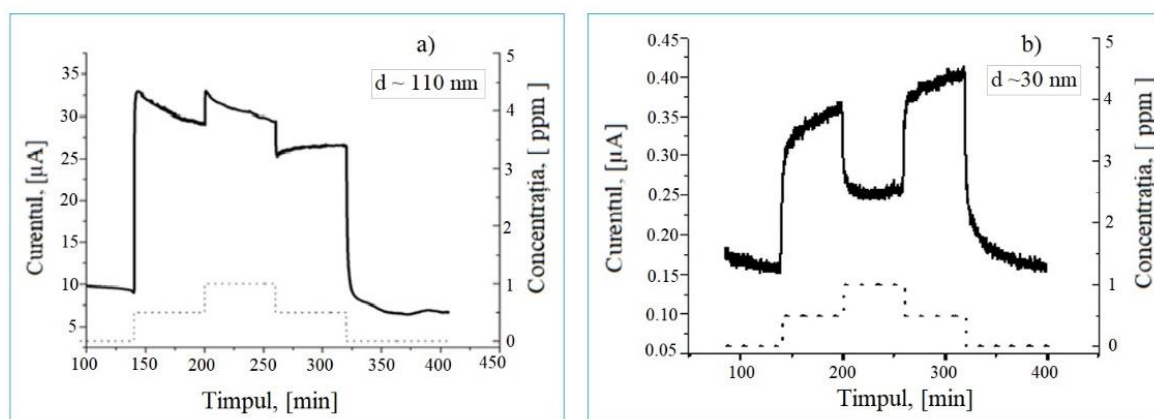


Fig. 16. Caracteristica tranzitorie a curentului indus de gaz a filmelor subțiri (a) și ultrasubțiri (b) de Te amorf crescut pe substraturi de Al_2O_3 nanostructurat

nanoporoase din Al_2O_3), dar are loc scurtarea foarte esențială atât a timpului de răspuns, cât și a celui de recuperare, pentru filmele de telur amorf nanostructurat. Din 16 (b) se vede clar, că și în filmele amorfe nanostructurate are loc fenomenul de stingere a sensibilității (FSS). Acest rezultat indică, că FSS în filme ultrasubțiri de Te , nu este cauzat de dimensionalitatea structurală a lui, dar de starea lui de fază, adică se manifestă doar în filme amorfe, indiferent sunt ele continue sau nanostructurate. În urma analizei rezultatelor expuse a fost elaborat modelul mecanismului general de interacțiune a filmelor de Te cu gazele toxice și particularitățile interacțiunii cu NO_2 , H_2S , O_2 , N_2 și H_2 , precum și cu vaporii de apă. Modelul propus se bazează pe particularitățile generale ale semiconductorilor calcogenici dezordonați, care stipulează existența simultană a perechilor de electroni solitari (PS) și a legăturilor chimice suspendate (LS), adică nesaturate, ale atomilor de calcogen (Te) (Fig.17 a,b). În câmpul electric al rețelei spațiale cu potențial aleatoriu, LS interacționează cu PS [25], formând stări acceptoare, astfel LS acționează ca dopanți pentru semiconductorii cu PS, cum ar fi peliculele în bază de Te (Fig.17 c). Deoarece suprafața peliculei de Te este regiunea cu concentrația maximă de LS, în condiții normale datorită reacțiilor de interacțiune

dintre LS și LP (Fig.17 c) ea devine cea mai dopată cu acceptori, adică este o regiune cu sarcină spațială (RSS) încărcată pozitiv și deci activă din punct de vedere electrostatic și chimic (Fig.17 d).

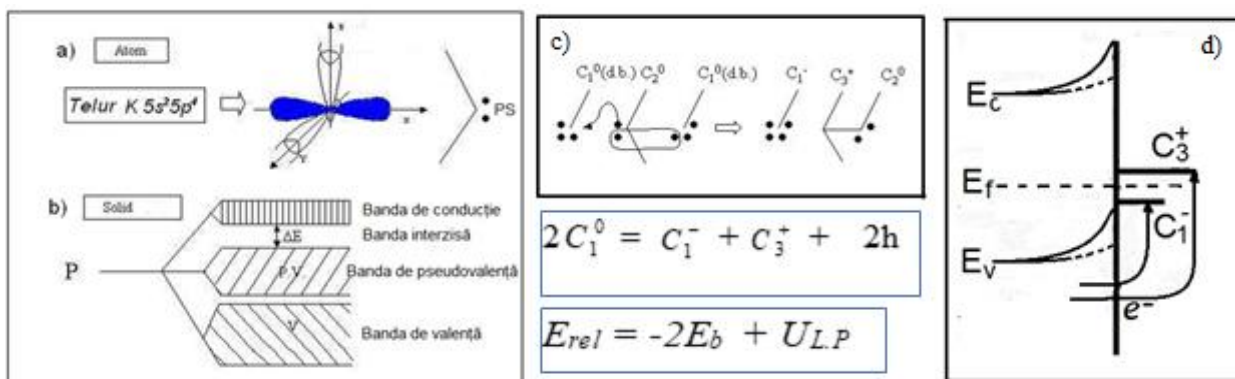


Fig. 17. Legături chimice în calcogenizi (*Te*): a) stări atomice, b) formarea benzilor energetice în solide [25], c) Schema posibilă a interacțiunii dintre legătura chimică nesaturată și PS de electroni; d) benzile energetice la suprafața semiconductorului calcogenic [26]

Din aceste considerente, indiferent de starea de fază a filmelor de telur, mecanismul lor de interacțiune cu gazele, se explică prin modificarea stării RSS la adsorbția fizică (fizisorbție) ori chimică (chemisorbție) a gazului țintă, care rezultă în variația electroconductivității structurilor funcționale respective. Dacă semiconductorul este nanocristalin, atunci astfel de proces are loc în jurul fiecărei granule (Fig.18 a). Sensibilitatea filmelor subțiri de *Te* nanocristalin ori amorf către dioxidul de azot (*NO*₂) este atribuită chemisorbției "puternice" (Fig.18 b,c), iar sensibilitatea către hidrogenul sulfurat (*H*₂*S*) și hidrogenul molecular (*H*₂), este atribuită chemisorbției "slabe" (neutre) [27] și reducerea unei părți de oxigen pre - adsorbit fizic, din mediul înconjurător, respectiv. Sensibilitatea către vaporii de apă se datorează polarizării orientazionale a moleculelor, fizisorbției lor pe suprafața filmului de *Te*, prin formarea legăturilor slabe de origine electrostatică (Fig.18 d).

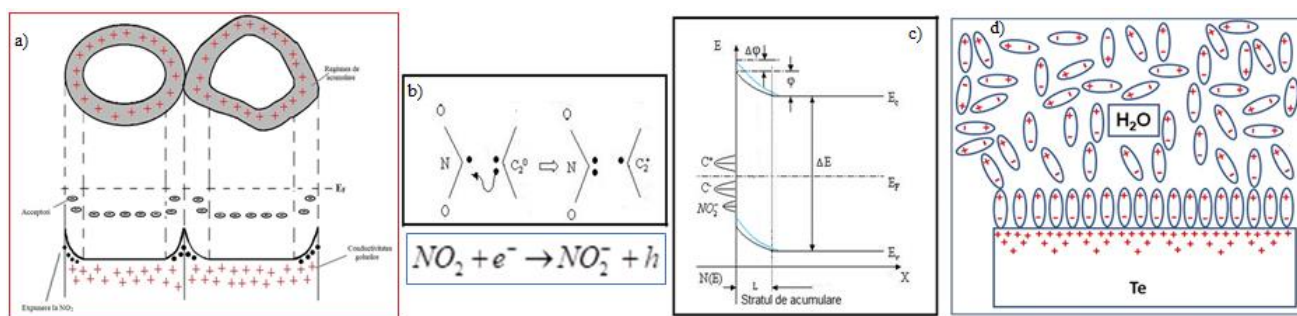


Fig. 18. a) Diagrama energetică schematică a regiunilor îmbogățite aferente suprafețelor nanogranulelor de *Te* și modificarea ei la aplicarea *NO*₂; b) Modelul interacțiunii perechii de electroni solitari ai atomului de *Te* cu molecula de *NO*₂, c) variația muchiilor benzilor energetice în procesul adsorbției gazului [2, 20]; d) Formarea unui strat dublu electric prin fizisorbția moleculelor de apă pe suprafața filmului de *Te*

Una din performanțele acestei lucrări, este realizarea unei structuri funcționale în care pot fi combinate proprietățile de contact și de suprafață la adsorbția gazelor (Fig. 19 a). Acest lucru a fost posibil prin micșorarea grosimii stratului de *Te* amorf până la scară nanometrică (Fig.19 b), ceea ce a dat posibilitatea, de a reduce timpul de răspuns până la 3÷5 s (Fig. 19 c), iar cel de recuperare ~ 60 s.

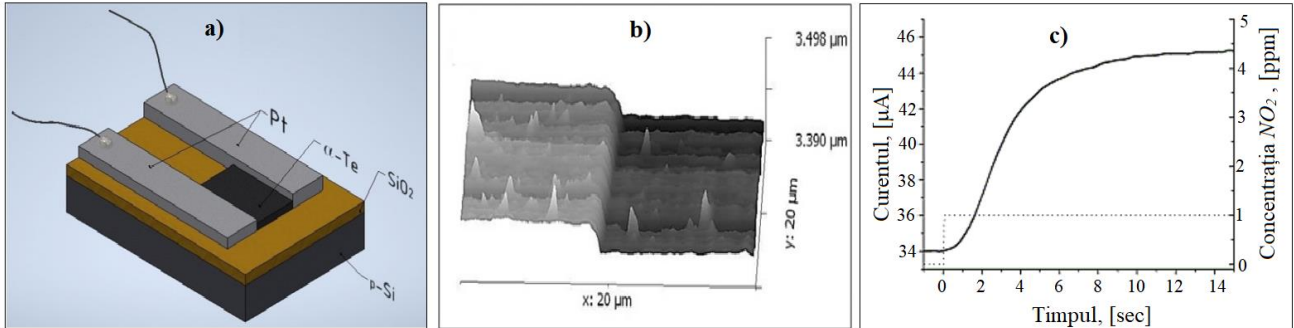


Fig. 19 Aspectul structurii funcționale *Pt/a-Te/Pt* (a), microimaginea AFM a filmului ultrasubțire de *Te* amorf dintre electrozi de *Pt* (b) și răspunsul dinamic la aplicarea 1,0 ppm de *NO*₂ la temperatura camerei [11]

Scurtarea esențială a duratelor de răspuns / recuperare sunt explicate prin formarea unei joncțiuni de tip Schottky *Pt/a-Te* cu o regiune de *Te* amorf degenerat (metalic) adiacent interfeței (Fig.20 a,b), lățimea carea poate fi modulată de procesele adsorbitive a gazului țintă în fisura de interfață. Figura 20 (a) ilustrează diagrama de bandă posibilă a joncțiunii *Pt/a-Te* în condiții

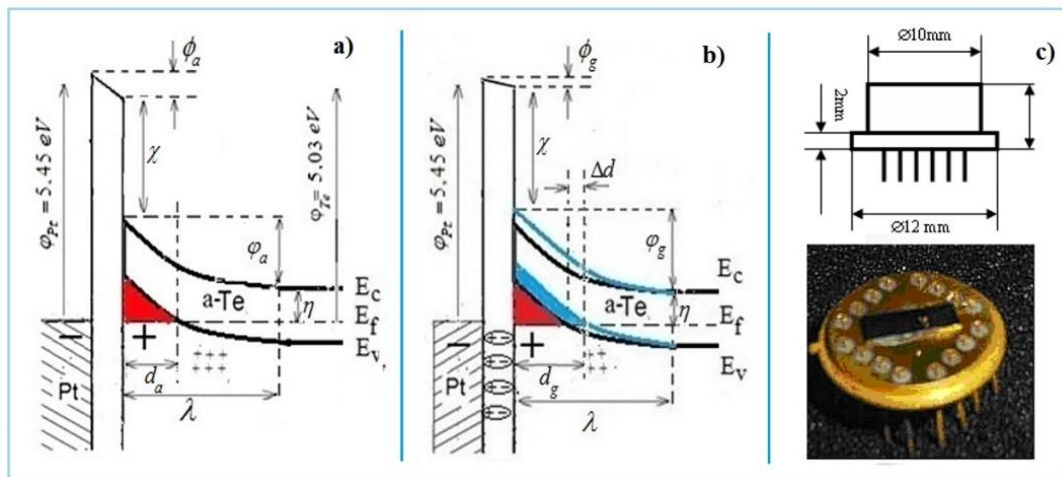


Fig. 20. Diagrama de benzi posibilă a joncțiunii *Pt/a-Te* în aer (a) și în ambianță de *NO*₂ (b) ; Dimensiunile și aspectul exterior a traductorului rapid de *NO*₂ bazat pe structura funcțională *Pt/(a-Te)/Pt*, operabil la temperatura camerei (c)

normale, schițată, folosind următorii parametri ai materialelor joncțiunii: lucrul de ieșire $\varphi_{Pt} = 5,43 \text{ eV}$ și $\varphi_{Te} = 5,03 \text{ eV}$ pentru *Pt* și *Te* respectiv [28]; lățimea benzii interzise a telurului amorf $E_g \approx 0,33 \text{ eV}$ [1]; afinitatea electronică a *Te* amorf $\chi \approx 2 \text{ eV}$ [29]; poziția nivelului Fermi în *a-Te* este $\eta \approx E_g/2$. Diagrama este schițată conform barierei Schottky - Mott, care presupune că

contactul cuprinde un strat izolator subțire (câțiva Å), format în timpul procesului de depunere a electrozilor [30]. Regiunea dintre electrod și stratul semiconductor, numită „regiune de tranziție” servește ca un decalaj în care pot fi adsorbite molecule de gaz din mediul corespunzător [31]. În structurile funcționale $Pt/a-Te/Pt$ ce constau din două joncțiuni $Pt/a-Te$ contrapuse și un strat activ de telur de grosime nanometrică între ele, prin adsorbția moleculelor de NO_2 cu concentrații ppb la temperatura camerei, poate fi realizată modularea rapidă a segmentelor degenerate (metalice) de $a-Te$ adiacente interfețelor (Fig 20 b), ceea ce duce la creșterea bruscă a vitezei de reacție ($t_r = 3\div 5$ s) către acest gaz toxic (Fig. 19 c).

Rezultatele remarcabile obținute în procesul studiului impactului comun al fenomenelor de contact și de suprafață în structuri funcționale, bazate pe filme ultrasubțiri de telur cu electrozi de Pt , au fost utilizate pentru elaborarea, fabricarea și testarea traductorului experimental de gaze toxice, destinat detectării rapide a dioxidului de azot la temperatura camerei (Fig.20 c).

CONCLUZII GENERALE ȘI RECOMANDĂRI

În procesul realizării acestei lucrări au fost elaborate procedeele tehnologice de fabricare a filmelor subțiri de telur nanocristalin ori amorf, nanocompozitelor Te/SnO_2 și a structurilor funcționale în baza lor. A fost studiată morfologia, structura de fază, microstructura și compoziția chimică a filmelor în bază de Te , crescute din stare gazoasă prin evaporare termică în vid pe substraturi solide, precum și a celor de nanocompozit Te/SnO_2 , obținut prin reacții chimice hidrotermale pe substraturi flexibile. A fost executat studiul experimental complex al proprietăților electroconductive ale peliculelor nanocristaline ori amorse de Te , precum și celor de nanocompozit Te/SnO_2 , la curent continuu sau alternativ, atât în mediu ambiant obișnuit, cât și în medii ce conțin diverse gaze toxice sau vapori de apă. Au fost stabilite unele legități ale influenței adaosurilor de gaze toxice sau vapori de apă, asupra conductivității lor electrice, descoperit *fenomenul de stingere a sensibilității* în filme ultrasubțiri și *impactul comun al fenomenelor de suprafață și de contact* asupra interacțiunii filmelor subțiri de telur amorf cu gazele din mediul ambiant. Au fost dezvoltate modele fenomenologice de interacțiune a filmelor studiate cu gazele toxice, elaborate și caracterizate structuri funcționale și dispozitive de sesizare rapidă a gazelor toxice, operabile la temperatura camerei.

Rezultatele de bază ale lucrării pot fi formulate prin următoarele **concluzii generale și recomandări**:

1) Morfologia și structura de fază (amorfă ori nanocristalină) a filmelor subțiri de Te , crescute din stare gazoasă prin evaporare termică în vid, depinde de natura substratului și viteza de depunere. Nanocompozitele de $Te-SnO_2$ pot fi sintetizate prin reacții hidrotermale în care are loc reducerea

chimică a telurului policristalin, dizolvat în soluție de clorură de staniu. Nanocompozitul constă din conglomerate minuscule de blocuri neregulate nanodimensionale de ~ 100 nm cu structură pufoasă.

2) În condiții normale, conductivitatea electrică a straturilor nanocristaline de telur la curent continuu crește liniar, odată cu creșterea grosimii lor - cu o tendință de saturație la grosimea de ~ 100 nm și exponențial cu creșterea temperaturii, relatând o energie de activare în jurul valorii 0,17 eV. Contactele în acest caz (în absența unor reacții chimice) nu afectează caracterul ohmic al caracteristicii I-U, ceea ce indică formarea zonelor îmbogățite cu purtători majoritari (goluri) pe stratul de la suprafața nanogranulelor de telur, fapt ce posibil se referă și la filmele groase din nanocompozitul $Te-SnO_2$. Conductivitatea electrică la curent alternativ nu depinde de frecvența câmpului electric aplicat până la $\sim 10^6$ Hz și de asemenea se mărește cu creșterea temperaturii, relatând aceeași energie de activare $\sim 0,17$ eV, independent de frecvență.

3) Prezența vaporilor de gaz toxic (e.g. NO_2) duce la o creștere esențială și reversibilă a electroconductivității la curent continuu a filmelor de Te nanocristalin. Variația conductivității electrice la aplicarea dioxidului de azot, crește brusc cu scăderea atât a grosimii peliculei de Te cât și a temperaturii. În contrar, adsorbția vaporilor de apă conduce la micșorarea conductivității lor electrice, care scade liniar, cu creșterea umidității relative (UR), dependent de temperatură. La temperaturi avansate (>50 °C) influența UR devine ne semnificativă. Compoziția și concentrația gazului toxic din mediul înconjurător, de asemenea influențează puternic conductivitatea electrică a filmelor de Te nanocristalin la curent alternativ, fapt condiționat de modificarea rezistenței electrice a straturilor, la o variație ne semnificativă a capacității lor electrice.

4) Conductivitatea electrică a filmelor de telur amorf în mediu obișnuit, la curent continuu sau alternativ până la $\sim 10^5$ Hz, independent de frecvență, crește exponențial cu creșterea temperaturii, fapt ce indică realizarea doar a mecanismului de transport de sarcină prin stări extinse, după pragurile de mobilitate. La frecvențe $\geq 10^5$ Hz, conductivitatea lor electrică crește dramatic, fapt ce indică apariția unor mecanisme suplimentare de transport, inclusiv celui cauzat de saltul purtătorilor de sarcină prin stări localizate, din banda interzisă.

5) Influența gazului toxic țintă (NO_2) introdus în aerul purtător, duce la creșterea dramatică a conductivității electrice a filmelor de telur amorf, atât la curent continuu cât și cel alternativ, iar în ultimul caz - și la prelungirea independenței sale de frecvență, într-un interval îngust aferent celei de 10^5 Hz, până la trecerea la mecanismul de conducție prin salturi pe stările localizate. Important este că în filme ultrasubțiri ($d < 40$ nm) de Te amorf, are loc stingerea sensibilității către gazul țintă, indusă de concentrația lui sporită, fenomen identificat în premieră anume în lucrarea dată.

6) Modelul fenomenologic propus în lucrarea prezentă, pentru explicarea influenței gazelor, asupra conductivității electrice a filmelor în cauză, stipulează interacțiunea dintre PS și LS ale

atomilor de calcogen (Te) în câmpul electric aleatoriu al rețelei spațiale, care rezultă în formarea unor stări acceptoare suplimentare. Deoarece suprafața peliculei de Te , este regiunea cu concentrația maximă de LS, în condiții normale ea este cea mai dopată cu acceptori, adică prezintă o regiune cu sarcină spațială (RSS) pozitivă, activă din punct de vedere electrostatic și chimic. Din aceste considerente, interacțiunea cu gazele, se explică prin modificarea stării RSS la adsorbția fizică (fizisorbție) ori chimică (chemosorbție) a gazului țintă.

7) Filmele subțiri de telur amorf pot fi nanostructurate mecanic prin creșterea lor pe substraturi nanoporoase din Al_2O_3 , fabricate prin decupare electrochimică. Nanostructurarea mecanică, modifică procesul dinamic de interacțiune cu gazul țintă (NO_2), îmbunătățind semnificativ capacitatea de detectare a acestui gaz, fapt ce se datorează atât creșterii activității chimice a filmului, la dezordonarea lui mecanică, cât și lărgirii suprafeței lui active de contact cu gazul, cauzată de nanoporozitate.

8) În joncțiunile de tip Schottky $Pt / a-Te$, fabricate prin creșterea din fază gazoasă a filmelor amorfe de Te de grosimi nanometrice, poate fi realizată tranziția semiconductor (Te) – metal (Te degenerat), dirijată de factori externi, inclusiv prin variația speciilor și concentrației de molecule de gaz adsorbită în fisura de interfață, ceea ce permite sesizarea rapidă ($t_r = 3 \div 5$ s) a gazului toxic (NO_2) de concentrații foarte mici (ppb), la temperatura camerei.

9) Nanocompozitul $Te-SnO_2$ sintetizat prin metoda hidrotermală, poate fi utilizat pentru fabricarea filmelor groase *flexibile*, inclusiv pe substraturi din foi de hârtie. Aceste filme, fiind ecologice și sustenabile, de asemenea sunt sensibile la gaze la temperatura camerei și selective către dioxidul de azot.

BIBLIOGRAFIE

1. RAY, A., SWAN, R., HOGARTH, C. Conduction mechanisms in amorphous tellurium films, In: *Journal of Non-Crystalline solids*, 1994, 168, pp.150-156.
2. TSIULYANU, D., MARIAN, S., **MOCREAC, O.**, Gas sensing characterization of tellurium thin films by the Kelvin probe technique, In: *Moldavian Journal of the Physical Sciences*, 2012, N. 11 (3), pp. 264-271.
3. TSIULYANU, D., **MOCREAC, O.** Impedance spectroscopy of sensitive to harmful gases tellurium thin films, In: *Journal of Non - Oxide Glasses*, 2011, V. 3, Nr. 2, pp. 37- 44.
4. TSIULYANU, D., **MOCREAC, O.** Hydrogen sensing behavior of tellurium thin films studied by A.C. measurements, In: *Zaštita materijala*, XXII Congress of Chemists and Technologists of Macedonia, 2013, V.2, pp.107 -111.
5. TSIULYANU, D., CIOBANU, M., **MOCREAC O.** Surface Phenomena in Glassy Chalcogenides by Gas Sensing. In: Petkov P., Achour M., Popov C., *Nanoscience and Nanotechnology in Security and Protection against CBRN Threats*. NATO Science for Peace and Security Series B: Physics and Biophysics. Springer, 2020, pp. 313-329.
6. TSIULYANU, D., **MOCREAC, O.**, Braniste, T. Involvement of contact and surface phenomena in nanolayered amorphous Te films for toxic gas detection at room temperature, In: *Proceedings of the 5 th International Conference on Nanotechnologies and Biomedical Engineering (ICNBME-2021)*, 3-5 Noiembrie 2021, Moldova, 2022, V. 87, pp. 560-567.
7. TSIULYANU, D., **MOCREAC, O.**, CIOBANU, M., ENACHI, M., VOLODINA, G., Peculiarities of ultrathin amorphous and nanostructured Te thin films by gas sensing, *Journal of Nanoelectronics and Optoelectronics*, 2014, V.9, p. 282-286.
8. TSIULYANU, D., **MOCREAC, O.**, AFANASIEV, A., MONAICO, E. Flexible thin films based on Te-SnO₂ nanocomposites and their gas sensing properties, In: *Abstracts book of 13th International Conference on Physics of Advanced Materials (ICPAM-13)*, Sant Feliu de Guixols, Costa Brava, Spain, 2021, pp.222-224.
9. TSIULYANU, D., **MOCREAC, O.**, AFANASIEV, A., MONAICO, E. Gas sensitive films based on Te-SnO₂ nanocomposite on flexible substrate, In: *Journal of Engineering Science*, V. XXIX, 2022, N. 3, pp. 45 – 58.

10. TSIULYANU D., **MOCREAC, O.** Raport Proiect buget de stat 326 b/s: „Structuri și materiale calcogenice noi pentru detectarea gazelor toxice”, cod. CZU: 621.315.541.
11. **MOCREAC, O.** Effect of deposition rate and substrate microstructure on gas sensitivity of Te thin films, In: *Journal Materials Protection*, 2019, V.60, N.4, pp. 379-385.
12. TSIULYANU, D., CIOBANU, M., **MOCREAC, O.**, AFANASIEV, A. Charge transport and gaz sensing peculiarities of nanocrystalline and amorphous tellurium films. In: *Journal of Engineering Science*, 2020, V.XXVII, N.3, pp. 38–46.
13. HU, R., SUN, W., ZENG, M., ZHU, M. Dispersing SnO₂ nanocrystals in amorphous carbon as a cyclic durable anode material for lithium-ion batteries. In: *Journal of Energy Chemistry*, 2014, V.23, pp. 338–345.
14. SHEN, Y., FAN, A., WEI, D., GAO, S., LIU, W., HANA, C., CUIA, B. A low-temperature n-propanol gas sensor based on TeO₂ nanowires as the sensing layer. In: *RSC Advances*, 2015, N.5, pp. 29126–29130.
15. LIANG, F., QIAN, H. Synthesis of tellurium nanowires and their transport property. In: *Materials Chemistry and Physics*, 2009, N.113, pp.523–26.
16. WANG, S., WEN, H., GUAN, W., ZHANG, L., ZHANG, D., HUANG, S., WANG, J. Fabricating two-dimensional nanostructured tellurium thin films via pyrolyzing a single-source molecular precursor. In: *Thin Solid Films*, 2010, V.518, pp. 4215–4220.
17. BHAGWAT, A., SAWANT, S., ANKAMWAR, B., MAHAJAN, C. Synthesis of nanostructured tin oxide (SnO₂) powders and thin films prepared by sol-gel method. In: *Journal of Nano-and Electronic Physics*, 2015, V.7, N.4, pp.04037
18. I, I., CHEN, C., LI, J., LI, S., DONG, C. Synthesis of tin-glycerate and its conversion into SnO₂ spheres for highly sensitive low-ppm-level acetone detection. In: *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2020, V.31, pp.16539–16547
19. TSIULYANU, D., **MOCREAC, O.** Impedance spectroscopy of tellurium thin films sensitive to NO₂, In: *Nanotechnological Basis for Advanced Sensors*, eds. J.P.Reithmaier et al., Springer, 2011, Chapter 45, pp.435 – 438.
20. TSIULYANU, D., **MOCREAC, O.** Concentration induced damping of gas sensitivity in ultrathin tellurium films, In: *Sensors and Actuators B*, 2013, V.177, pp.1128–1133.

21. MOTT, N., DAVIS, E. *Electron Processes in Non-Crystalline Materials*. Oxford: Clarendon Press, 1979.
22. TSIULYANU, D., CIOBANU, M. Impact of Adsorbed Gases on the Transport Mechanisms in $\text{Ge}_8\text{As}_2\text{Te}_{13}\text{S}_3$ Amorphous Films, *Glass Physics and Chemistry*, 2019, V. 45, pp.53–59.
23. KOLOMIETS, B., MAMONTOVA, T., PIVOVAROVA, L. On the influence of surface conditions upon photoconductivity in vitrious As_2Se_3 . In: *Physica Status Solidi (a)*, 1973, V.19, N.2, pp. 609-613
24. KOLOMIETS, B., MAMONTOVA, T., PIVOVAROVA, L. Kinetics of photoconductivity and surface conditions for vitreous arsenic selenide. In: *Physica Status solidi (a)*, 1973, V.20, pp. 367-372.
25. KASTNER, M., FRITZSCHE, H. Defect chemistry of lone-pair semiconductors, In: *Philosophical Magazine*, 1978, B 37, pp.199–215, ISSN:1478-6435.
26. TSIULYANU, D., CIOBANU, M., MOCREAC, O., Impedance Characterization of Gas Sensitive Chalcogenide Films, In: *NATO Science for Peace and Security Series B: Physics and Biophysics*, 2018, N. 2, p. 317-332.
27. VOLKENSTEIN, T. *Electronic Processes on Semiconductor Surfaces During Chemosorption*, A Division of Plenum Publishing Corporation, Consultants Bureau, New York, 1987, 427 p, ISBN 0-306-11012-1.
28. MICHAELSON, H. The work function of the elements and its periodicity. In: *Journal of Applied Physics*, 1977, V.48, pp.4729-4733.
29. POPESCU, M., ANDRIEȘ, A., CIUMAȘ, V., IOVU, M., ȘUTOV, S., ȚIULEANU, D., *The Physics of Chalcogenide Glasses*, Ed. Stiintifica Bucharest-I.E.P. Stiinta, Chisinau, 1996.
30. YAMADA, T. Modeling of carbon nanotube Schottky barrier modulation under oxidizing conditions, In: *Physical Review B*, 2004, V.69, pp.125408(1) – 125408(8).
31. YAMADA, T. Equivalent circuit model for carbon nanotube Schottky barrier: Influence of neutral polarized gas molecules. In: *Applied Physics Letters*, 2004, V.88, pp.083106(1) - 083106(3).

LISTA PUBLICAȚIILOR LA TEMA TEZEI

Articole în reviste internaționale cotate ISI și SCOPUS:

1. TSIULYANU, D., MOCREAC, O., Concentration induced damping of gas sensitivity in ultrathin tellurium films, În: *Sensors and Actuators B*, 2013, V.177, p. 1128 – 1133, (5p), DOI: [10.1016/j.snb.2012.12.022](https://doi.org/10.1016/j.snb.2012.12.022), ISSN: 0925-4005, IF=4.232
2. TSIULYANU, D., MOCREAC, O., CIOBANU, M., ENACHI, M., VOLODINA, G., Peculiarities of ultrathin amorphous and nanostructured Te thin films by gas sensing, În: *Journal of Nanoelectronics and Optoelectronics*, 2014, V.9, p. 1-5, (4p), DOI: [10.1166/jno.2014.1585](https://doi.org/10.1166/jno.2014.1585), ISSN: 1555-130X (Print): EISSN: 1555-1318, IF=0.39

Articole în reviste din străinătate recunoscute

3. TSIULYANU, D., MOCREAC, O., Impedance spectroscopy of sensitive to harmful gases tellurium thin films, În: *Journal of Non-Oxide Glasses*, 2011, V.3, N. 2, p. 37- 44, (7p), ISSN 2065-6874.
4. MOCREAC, O., Effect of deposition rate and substrate microstructure on gas sensitivity of Te thin films, În: *Journal of Materials Protection*, 2019, V.60, p.379-384

În reviste din Registrul Național al revistelor de profil, cu indicarea categoriei:

5. TSIULYANU, D., MOCREAC, O., AFANASIEV, A., MONAICO, E., Gas Sensitive Films Based on Te-SnO₂ Nanocomposite on Flexible Substrate, În: *Journal of Engineering Science*, categoria B+, 2022, V. XXIX, N. 3, p. 45 (13p).
6. TSIULYANU, D., CIOBANU, M., MOCREAC, O., AFANASIEV, A., Charge transport and gaz sensing peculiarities of nanocrystalline and amorphous tellurium films. În: *Journal of Engineering Science*, categoria B+, 2020, V. XXVII, N.3, p. 38–46, (8p)
7. TSIULYANU, D., MARIAN, S., MOCREAC, O., Gas sensing characterization of tellurium thin films by Kelvin probe technique, În: *Moldavian Journal of Physical Sciences*, categoria C, 2012, V. 11, N.3, p. 264 - 271, (7p).

Articole în culegeri de lucrări ale conferințelor științifice internaționale (peste hotare):

8. TSIULYANU, D., CIOBANU, M., MOCREAC, O., Surface Phenomena in Glassy Chalcogenides by Gas Sensing. În: Petkov P., Achour M., Popov C. (eds) *Nanoscience and Nanotechnology in Security and Protection against CBRN Threats*. NATO Science for Peace and Security Series B: Physics and Biophysics. Springer, 2020, p. 313-329, (16p)

9. TSIULYANU, D., CIOBANU, M., **MOCREAC, O.**, Impedance Characterization of Gas Sensitive Chalcogenide Films, In: *NATO Science for Peace and Security Series B: Physics and Biophysics*, 2018, N. 2, p. 317-332
10. TSIULYANU, D., **MOCREAC, O.**, Impedance spectroscopy of tellurium thin films sensitive to NO₂: In: J.P.Reithmaier et al, *Nanotechnological Basis for Advanced Sensors*, Springer, 2011, Chapter 38, p.435 – 438.
11. TSIULYANU D., **MOCREAC O.**, Hydrogen sensing behavior of tellurium thin films studied by A.C. measurements, In: *Zaštita materijala, XXII Congress of Chemists and Technologists of Macedonia*, 2013, V.54, N.2, p. 107 -111.

Articole în culegeri de lucrări ale conferințelor științifice internaționale (R. Moldova):

12. TSIULYANU, D., **MOCREAC, O.**, BRANISTE, T., Involvement of Contact and Surface Phenomena in Nanolayered Amorphous Te Films for Toxic Gas Detection at Room Temperature. In: *5th International Conference on Nanotechnologies and Biomedical Engineering. ICNBME 2021: IFMBE Proceedings*, Springer, V.87, p. 560-567.
13. TSIULYANU D., **MOCREAC O.**, ENACHI M., VOLODINA G., Evidence for the concentration induced extinction of gas sensitivity in amorphous and nanostructured Te thin films, In: *Proc. 2nd International Conference on Nanotechnologies and Biomedical Engineering*, 2013, Chisinau, Moldova, p.222 – 226.
14. TSIULYANU, D., **MOCREAC, O.**, Effect of Harmful Gases on the A.C. Conductivity of Tellurium Thin Films, In: *Proc. International Conference of Nanotechnologies and Biomedical Engineering*, 2011, Chișinău, Moldova, p. 86 – 89.
15. TSIULYANU, D., **MOCREAC, O.**, Impedance characterization of Te based gas sensitive films, In: *International Conference on Telecommunications, Electronics and Informatics (ICTEI)*, Chisinau, Moldova, 2018, V.6, p. 166-169
16. **MOCREAC, O.**, Detectarea gazelor toxice prin măsurarea impedanței peliculelor de telur, In: *International Conference on Telecommunications, Electronics and Informatics (ICTEI)*, Chisinau, Moldova, 2012, V. II, p. 205-210

Materiale/ teze la forurile științifice internaționale peste hotare:

17. **MOCREAC, O.**, TSIULYANU, D., AFANASIEV, A., Sensitivity of nanostructured tellurium films to low - reactive gases, In: *Book of Abstracts of NATO ASI on Nanoscience and Nanotechnology in Security and Protection against CBRN Threats* [online], 2019, p.29
18. **MOCREAC, O.**, TSIULYANU, D., NO₂ sensing using impedance spectroscopy of Te thin films. In : *Book of Abstracts of NATO ASI on Nanotechnological Basis for Advanced Sensors*, 2010, Sozopol, Bulgaria, p.76

19. TSIULYANU, D., **MOCREAC, O.**, AFANASIEV, A., MONAICO, E., Flexible thin films based on Te-SnO₂ nanocomposites and their gas sensing properties, In: *Abstracts book of 13th International Conference on Physics of Advanced Materials (ICPAM-13)*, 2021, Sant Feliu de Guixols, Costa Brava, Spain, p.222-224
20. TSIULYANU, D., AFANASIEV, A., **MOCREAC, O.**, MONAICO, E., VOLODINA, G., Morphology, XRD and EDX study of screen-printed thick films based on SnO₂ / Te nanocomposites, In: *Book of Abstracts of XXV Galyna Puchkovska International School-Seminar "Spectroscopy of Molecules and Crystals" (XXV ISSSMC)*, 2021, Kyiv, Ukraine, p.138
21. TSIULYANU, D., CIOBANU, M., **MOCREAC, O.**, Effect of nanostructuring to response kinetics of tellurium thin films by nitrogen dioxide sensing, In: *XII International Conference "Electronic Processes in Organic and Inorganic Materials" (ICEPOM-12)*, 2020, Kamianets-Podilskyi, Ukraina, p. 86, <http://cris.utm.md/handle/5014/560>
22. TSIULYANU, D., **MOCREAC, O.**, LIESS, H.-D., Room temperature a.c. and work function operating gas sensors based on quaternary chalcogenides, In: *Abst. of 6th International Conference on Amorphous and Nanostructured Chalcogenides: Fundamentals and Applications*, 2013, Braşov, Romania, p. 13
23. TSIULYANU, D., MARIAN, S., **MOCREAC, O.**, Chalcogenide based sensitive layers for work function gas and humidity sensors, In: *Abstract of 5th International Scientific and Technical Conference "Sensors . Electronics And Microsystems Technology", (SEMST-5)*, 2012, Odessa, Ukraine, p. 77, ISBN 978-966-190-577-0.

Materiale/ teze la forurile ştiinţifice internaţionale în republică:

24. TSIULYANU, D., **MOCREAC, O.**, AFANASIEV, A., Nanocrystalline and amorphous tellurium films for gas sensing applications, In: *Abstract of 9th International Conference on Amorphous and Nanostructured Chalcogenides*, 2019, Chişinău, Moldova, p.34, <http://repository.utm.md/handle/5014/5959>
25. CIOBANU, M., **MOCREAC, O.**, AFANASIEV, A., Charge transport peculiarities of amorphous Te films, In: *Abstract of 9th International Conference on Amorphous and Nanostructured Chalcogenides*, 2019, Chişinău; Moldova, p.40. <http://repository.utm.md/handle/5014/5964>
26. TSIULYANU, D., SIDORENKO, A., CIOBANU, M., **MOCREAC, O.**, Characterization of gas sensitive nanostructured tellurium films, In: *NANO-2019: Limits of Nanoscience and Nanotechnologies*, 2019, Chisinau, Moldova, p.102, https://ibn.idsi.md/vizualizare_articol/93040
27. TSIULYANU, D., MARIAN, S., **MOCREAC, O.**, Gas sensing characterization of tellurium thin films by Kelvin probe technique, In: *Abstract of 6th International Conference Materials Science and Condensed Matter Physics*, 2012, Chisinau, Moldova, p.122, ISBN 978-9975-66-290-1.

ADNOTARE

La teza “Studiul proprietăților electroconductive ale filmelor de *Te* nanocristalin sau amorf la interacțiunea cu gazele toxice”, înaintată de competitora Mocreac Olga, pentru conferirea gradului de doctor în științe fizice, la specialitatea 134.01 “Fizica și Tehnologia Materialelor”

Structura tezei: Teza înaintată spre susținere a fost realizată la Universitatea Tehnică a Moldovei, Departamentul Fizica, Centrul de Inginerie a Materialelor Amorfe și Nanostructurate; 2023, este scrisă în limba română și constă din introducere, 4 capitole, concluzii generale și recomandări, bibliografie (118), fiind expusă pe 120 pagini de text de bază (până la bibliografie), conținând 101 figuri, 3 tabele. Rezultatele obținute au fost publicate în 27 lucrări științifice, dintre care 4 articole în reviste internaționale, 3 articole în reviste naționale și 20 lucrări la conferințe naționale și internaționale.

Cuvintele cheie: filme subțiri, telur nanocristalin, telur amorf (*a-Te*), nanocompozite *Te-SnO₂*, electroconductivitate, fenomene de contact și de suprafață, senzori de gaze toxice.

Domeniul de cercetare: Fenomene electroconductive în filme subțiri de semiconductori calcogenici nanostructurați ori vitroși.

Scopul lucrării: cercetarea conductivității electrice a filmelor subțiri de telur la curent continuu și alternativ în condițiile interacțiunii lor cu gazele toxice, evidențierea legităților și mecanismului acestei interacțiuni, precum și dependenței lor de structura de fază a filmelor și factorii externi.

Obiectivele cercetării: Creșterea filmelor subțiri de telur nanocristalin ori vitros din stare gazoasă pe substraturi din Pyrex, *Al₂O₃*, *SiO₂/Si* și fabricarea dispozitivelor conductometrice în baza lor. Elaborarea tehnologiei de obținere a nanocompozitului *Te-SnO₂* prin reacții chimice solvotermale, utilizat la fabricarea filmelor flexibile. Determinarea morfologiei, stării de fază și compoziției elementale a filmelor obținute. Studiul influenței stării de fază și grosimii stratului activ, frecvenței câmpului electric aplicat, temperaturii, umidității și unor gaze toxice asupra electroconductivității filmelor de *Te* crescute fizic și celor din pastă de *Te-SnO₂*, obținute chimic. Identificarea mecanismului de interacțiune a gazelor cu filmele în baza de telur, pentru elaborarea senzorilor chimici rapizi, operabili la temperatura camerei.

Noutatea și originalitatea științifică: Au fost elaborate condițiile tehnologice de creștere a filmelor nanocristaline și amorfe de *Te* din stare gazoasă, precum și celor în baza nano-compozitului *Te-SnO₂*, obținut în premieră. A fost descoperit fenomenul stingerii sensibilității către gazele toxice în pelicule ultrasubțiri de telur amorf, indus de concentrații avansate ale acestor gaze. A fost argumentată implicarea tranziției semiconductor - metal în regiunea aferentă contactului *Pt / a-Te* la sesizarea rapidă a gazelor.

Problema științifică principală soluționată: Constă în evidențierea legităților influenței gazelor toxice sau/și poluante asupra conductivității electrice a filmelor de telur nanocristalin ori amorf dependent de starea de fază și geometria lor, temperatură și umiditatea mediului ambiant, amplitudinea și frecvența câmpului electric aplicat.

Semnificația teoretică și valoarea aplicativă a lucrării: A fost identificat mecanismul de interacțiune a gazelor cu filmele subțiri de *Te* nanocristalin, amorf sau nanocompozit, precum și cel al implicării simultane ale fenomenelor de contact și de suprafață la interacțiunea acestor gaze cu filmele ultrasubțiri de *Te* amorf. A fost demonstrată posibilitatea utilizării filmelor de telur nanocristalin ori amorf în elaborarea traductorilor de gaze toxice și realizat un traductor experimental pentru detectarea rapidă a dioxidului de azot, operabil la temperatura camerei.

ABSTRACT

of the dissertation: „Study of electroconductive properties of nanocrystalline or amorphous *Te* films at interaction with toxic gases”, presented by Olga Mocreac for obtaining the degree of doctor in physical sciences at the specialty „134.01 Physics and Technology of Materials”

Dissertation structure: The dissertation was realized at Technical University of Moldova, Chisinau, 2023. It is written in Romanian language and consists of an introduction, 4 chapters, general conclusions and recommendations, as well as the bibliography (118 references). The content of the thesis is exposed on 120 pages of basic text, containing 101 figures and 3 tables. The results were published in 27 scientific papers, including 4 articles in international journals, 3 articles in national journals and 20 publications at national and international conferences.

Key words: thin films, nanocrystalline tellurium, amorphous tellurium (*a-Te*), *Te-SnO₂* nanocomposites, electroconductivity, contact and surface phenomena, toxic gas sensors.

Aim of the work: The research of the electrical conductivity of tellurium thin films at direct and alternating current under the conditions of their interaction with toxic gases, the elucidation of the legalities and mechanism of this interaction, as well as their dependence on the structural phase of the films and external factors.

Objectives: The growth of thin films of nanocrystalline or vitreous tellurium from a gaseous state on Pyrex, *Al₂O₃*, *SiO₂/Si* substrates and the fabrication of conductometric devices based on them. Development of the technology for obtaining the *Te-SnO₂* nanocomposite through solvothermal chemical reactions and its using on fabrications of flexible films. Determination of the morphology, phase state and elemental composition of the obtained films. The study of the influence of the phase state and thickness of the active layer, temperature, humidity, frequency of electric field and toxic gases on electric conductivity of the physically grown *Te* films and those obtained chemically from *Te-SnO₂* paste. Identification of the interaction mechanism of gases with tellurium films for the development of fast chemical sensors, operable at room temperature.

Novelty and scientific originality: The technological conditions were developed for the growth of nanocrystalline and amorphous *Te* films from the gaseous state, as well as those based on the *Te-SnO₂* nano-composite that was obtained for the first time. The phenomenon of the sensitivity damping toward toxic gases in ultrathin films of amorphous tellurium, induced by advanced concentrations of these gases has been identified for the first time. The involvement of the semiconductor- metal transition in the region afferent to the *Pt / a-Te* contact in the rapid sensing of gases was argued.

The solved scientific problem: Consists in revealing of the legalities of influence of toxic or / and pollutant gases on the electrical conductivity of nanocrystalline or amorphous tellurium films dependent on their phase state and geometry, temperature and humidity of the ambience, as well as on amplitude and frequency of the applied electric field.

Theoretical significance and practical value of the work: It was elucidated the mechanism of interaction of gases with thin films of nanocrystalline, amorphous or nanocomposite *Te*, as well as the process of simultaneous involvement of contact and surface phenomena in the interaction of these gases with ultrathin films of amorphous *Te*. It has been demonstrated the possibility of using both the nanocrystalline and amorphous tellurium films in the development of toxic gas transducers likewise an experimental transducer was developed for the rapid detection of nitrogen dioxide, operable at room temperature.

АННОТАЦИЯ

Диссертации «Исследование электропроводящих свойств пленок нано кристаллического или аморфного *Te* при взаимодействии с токсичными газами» Ольги Мокряк, соискателя на степень доктора физических наук по специальности 134.01 «Физика и Технология Материалов»

Структура диссертации: Диссертация выполнена в Техническом Университете Молдовы, департамент „Физика”, Кишинев, 2023 г., написана на румынском языке и состоит из введения, 4 глав, общих выводов, рекомендаций и библиографии (118 наименований), содержит 120 страниц основного текста, 101 рисунок и 3 таблиц. Результаты опубликованы в 27 научных статьях, из которых 4 статьи в международных журналах, 3 статьи в национальных журналах и 20 статьи на научных конференциях.

Ключевые слова: тонкие пленки, нанокристаллический теллур, аморфный теллур (*a-Te*), нанокompозиты *Te-SnO₂*, электропроводность, контактные явления, газовые датчики.

Область исследования: Электропроводные явления в тонких пленках наноструктурированных или аморфных халькогенидных полупроводниках.

Цель работы: исследование электропроводности тонких пленок теллура при постоянном и переменном токе в условиях их взаимодействия с токсичными газами, выяснение закономерностей и механизма этого взаимодействия, а также их зависимость от фазовой структуры пленок и внешних факторов.

Задачи работы: Выращивание тонких пленок нанокристаллического или аморфного *Te* из газовой фазы на подложках из Ругех, *Al₂O₃*, *SiO₂/Si* и изготовление на их основе приборных структур. Разработка технологии получения нанокompозита *Te-SnO₂* путем сольвотермических химических реакций и его использование для изготовления гибких пленок. Исследование влияния фазового состояния и толщины активного слоя *Te*, частоты приложенного электрического поля, температуры, влажности среды, а также токсичных газов на электропроводность слоев, как выращенных физически, так и полученных химически из пасты *Te-SnO₂*. Выявление механизма взаимодействия газов с пленками *Te* для создания скоростных датчиков, работающих при комнатной температуре.

Научная новизна и оригинальность результатов: Разработана технология выращивания нанокристаллических и аморфных пленок *Te* из газовой фазы, а также на основе нанокompозита *Te-SnO₂* полученного впервые. Выявлено явление гашения чувствительности к токсичным газам в сверхтонких пленках *a-Te*, индуцированное повышенным содержанием этих газов. Аргументировано участие явления перехода полупроводник-металл в приконтактной области *Pt/a-Te*, при детектировании газов.

Основная научная задача, решенная в диссертации, заключается в: установление закономерностей влияния газов на электропроводность нанокристаллических или аморфных пленок теллура в зависимости от их фазового состояния, температуры и влажности окружающей среды, амплитуды и частоты приложенного электрического поля.

Теоретическая значимость и прикладная ценность диссертации: Выявлен механизм взаимодействия газов с тонкими пленками нанокристаллического, аморфного или нанокompозитного *Te*, а также механизм одновременного участия контактных и поверхностных явлений во взаимодействии этих газов со сверхтонкими пленками аморфного *Te*. Показана возможность использования этих пленок при разработке газовых датчиков и создан экспериментальный быстродействующий датчик *NO₂*, работающий при комнатной температуре.

MOCREAC OLGA

**STUDIUL PROPRIETĂȚILOR ELECTROCONDUCTIVE ALE
FILMELOR DE *Te* NANOCRISTALIN SAU AMORF LA
INTERACȚIUNEA CU GAZELE TOXICE**

134.01 FIZICA ȘI TEHNOLOGIA MATERIALELOR

Rezumatul tezei de doctor în științe fizice

Aprobat spre tipar: 15.11.2023

Formatul hârtiei 60x84 1/16

Hârtie ofset. Tipar ofset.

Tiraj 50

Coli de tipar.: 2,0...

Comanda nr.

UTM, 2023 MD-2004, Chișinău, bd. Ștefan el Mare, 168.

Editura "Tehnica - UTM"

MD-2068, Chișinău, str. Studenților, 9/9