

UNIVERSITATEA TEHNICĂ A MOLDOVEI

Cu titlul de manuscris

C. Z. U: 621.315.592

Marina CIOBANU

**FENOMENE DE CONTACT ȘI DE SUPRAFAȚĂ ÎN CALCOGENURI
STICLOASE CUATERNARE BAZATE PE S ȘI *Te***

134.01 Fizica și tehnologia materialelor

Teză de doctor în științe fizice

Conducător științific: _____ Dumitru Țiuleanu

dr. hab. în șt. fiz.-mat.,
prof. univ., m.c.AȘM

Autor: _____ Marina Ciobanu

CHIȘINĂU, 2018

© **Marina Ciobanu, 2018**

CUPRINS

ADNOTĂRI	5
LISTA ABREVIERILOR	8
INTRODUCERE	9
1. FENOMENELE ELECTRONICE DE CONTACT, DE TRANSPORT ȘI DE SUPRAFAȚĂ ÎN CALCOGENURI STICLOASE (ANALIZA BIBLIOGRAFICĂ).....	20
1.1 Spectrul energetic al electronului și transportul de sarcină în calcogenuri sticloase.....	20
1.2 Fenomenele de contact, de electrod și de suprafață în calcogenuri sticloase	23
1.3 Proprietățile fizice ale calcogenurilor sticloase cuaternare	37
1.4 Concluzii la capitolul 1	47
2. DESCRIEREA ANALITICĂ A PROCESULUI DE PREPARARE A MOSTRELOR EXPERIMENTALE ȘI A METODICII DE STUDIU	49
2.1 Sinteza calcogenurilor cuaternare $As_2S_3Ge_8 - Te$, creșterea și analiza structurală a peliculelor subțiri în baza lor, precum și a celor de telur morf.....	49
2.2 Metodica creării mediului gazos monitorizat din exterior	55
2.3 Metodele aplicate pentru studiul conductivității electrice, fenomenelor de contact și de suprafață în pelicule subțiri de calcogenuri	60
2.4 Concluzii la capitolul 2.....	68
3. PROPRIETĂȚILE DE CONTACT, CONDUCTIBILITATEA ELECTRICĂ ȘI MECANISMELE DE TRANSPORT AL SARCINII ÎN CALCOGENURILE CUATERNARE STICLOASE $As_2S_3Ge_8 - Te$.....	70
3.1 Proprietățile de contact. Caracteristici curent – tensiune și capacitatea electrică a structurilor metal -($As_2S_3Ge_8 - Te$)- metal.....	70
3.2 Determinarea parametrilor energetici de bază a materialului calcogenic și a mecanismelor de transport al sarcinii electrice la curent continuu și alternativ. Stări localizate la nivelul Fermi.....	83
3.3 Lungimea de ecranare Debye și lucrul de ieșire al SChS $As_2S_3Ge_8 - Te$. Modelul energetic al suprafeței și diagrama posibilă de bandă pentru contactul metal – SChS.....	91
3.4 Concluzii la capitolul 3	95
4. FENOMENE DE SUPRAFAȚĂ ȘI ASPECTE APLICATIVE ALE CALCOGENURILOR CUATERNARE STICLOASE $As_2S_3Ge_8 - Te$.....	96
4.1 Influența unor gaze toxice și a vaporilor de apă asupra spectrelor de impedanță ale calcogenurilor sticloase $As_2S_3Ge_8 - Te$	96
4.2 Influența unor gaze toxice și a vaporilor de apă asupra lucrului de ieșire a calcogenurilor sticloase $As_2S_3Ge_8 - Te$	103

4.3	Modelarea fenomenelor de suprafață ce duc la variația lucrului de ieșire și a conductivității de suprafață în calcogenuri sticloase la adsorbția gazelor	107
4.3.1	Mecanismul de adsorbție și interacțiune cu gazele ori cu vaporii de apă....	107
4.3.2	Mecanismul de transport al sarcinii la adsorbția gazelor	111
4.4	Aspecte aplicative. Traductori chimici funcționabili la temperatura camerei	119
4.4.1	Traductori de gaze funcționabili prin variația impedanței ori a conductivității dinamice	119
4.4.2	Traductori de gaze funcționabili prin variația capacității electrice (capacitativi).....	123
4.4.3	Materiale active pentru senzori de gaze funcționabili prin variația lucrului de ieșire.....	128
4.5	Concluzii la capitolul 4	132
	CONCLUZII GENERALE ȘI RECOMANDĂRI	134
	BIBLIOGRAFIE	137
	ANEXE	146
	Anexa 1 Calculul final al densității de stări localizate la nivelul Fermi.....	146
	Anexa 2 Calculul lungimii de ecranare Debye	149
	Anexa 3 Lista lucrărilor la tema tezei	150
	Anexa 4 Participări la conferințe și forumuri naționale și internaționale de profil	152
	Anexa 5 Mulțumiri.....	159
	DECLARAȚIA PRIVIND ASUMAREA RĂSPUNDERII	160
	CV-ul AUTORULUI	161

ADNOTARE

la teza „**FENOMENE DE CONTACT ȘI DE SUPRAFAȚĂ ÎN CALCOGENURI STICLOASE CUATERNARE BAZATE PE S ȘI Te**”, prezentată de Marina Ciobanu în vederea obținerii gradului științific de doctor în științe fizice, Chișinău, anul 2018.

Structura tezei: Teza este scrisă în limba română și constă din introducere, patru capitole, concluzii generale, 5 anexe și lista din 118 de lucrări citate. Lucrarea conține 136 de pagini de text, 84 figuri, 9 tabele.

Cuvinte-cheie: material amorf, $As_2S_3Ge_8$ -Te, contact, impedanță, capacitate, mecanism de transport, lucru de ieșire, senzori de gaze.

Domeniul de cercetare: Fizica și ingineria semiconductorilor calcogenici sticloși, proprietăți de contact și fenomene de suprafață în calcogenuri cuaternare la interacțiunea cu gazele.

Scopul tezei: studiul influenței contactelor și a fenomenelor de suprafață asupra mecanismului de transport al sarcinii electrice în calcogenuri sticloase cuaternare bazate pe sulf și telur, pentru aplicarea lor în traductoare chimice.

Obiectivele tezei: Sinteza câtorva calcogenuri cuaternare din sistemul $As_2S_3Ge_8$ -Te, prepararea și analiza structurală a peliculelor subțiri în baza lor, confecționarea structurilor funcționale în baza acestor materiale cu electrozi din diferite metale cum ar fi (Ag, Pt, In), studiul proprietăților lor conductive la curent continuu, precum și a capacității electrice cu scopul selectării contactelor ohmice, elucidarea mecanismelor de transport al sarcinii electrice, precum și a parametrilor semiconductorilor de bază ale materialelor în cauză. Studiul transportului sarcinii în condițiile curentului alternativ, elucidarea mecanismelor de transport prin salturi între stările localizate în banda interzisă, estimarea densității și distribuției energetice ale acestor stări. Studiul influenței fenomenelor de suprafață la adsorbția gazelor asupra impedanței, capacității electrice, lucrului de ieșire și a mecanismelor de transport al sarcinii electrice, realizarea și caracterizarea senzorilor de gaze bazați pe calcogenurile studiate, funcționabili la temperatura camerei, prin variația impedanței, capacității electrice ori a lucrului de ieșire.

Noutatea și originalitatea științifică: Au fost crescute pelicule subțiri în baza calcogenurilor cuaternare noi din sistemul $As_2S_3Ge_8$ -Te, studiată structura și morfologia dependent de condițiile tehnologice de preparare. Au fost determinați parametrii semiconductorilor ai acestor materiale: lățimea benzii interzise, poziția nivelului staționar Fermi și concentrația stărilor localizate în vecinătatea lui, domeniul energetic al stărilor localizate ale cozii benzii de valență și energia de salt a purtătorilor de sarcină între aceste stări. Au fost stabilite mecanismele de transport al sarcinii electrice în aceste materiale. Univoc a fost demonstrată variația recuperativă a conductivității de suprafață, capacității electrice și a lucrului de ieșire pentru peliculele subțiri de calcogenuri cuaternare, la interacțiunea cu gazele, au fost elaborate modele fizice ale interacțiunii calcogenurilor în cauză cu dioxidul de azot ori / și cu vaporii de apă. În premieră a fost sugerată ipoteza, mai apoi confirmată și experimental, că la interacțiunea gazelor cu suprafața semiconductorilor calcogenici sticloase, concomitent cu variația stării încărcate a suprafeței, poate avea loc și modificarea mecanismului dominant de conductivitate electrică, fenomen disponibil doar în semiconductorii dezordonați.

Semnificația practică: Au fost formulate concepțiile de funcționare și elaborate mostre experimentale de traductori de gaze bazați pe calcogenuri sticloase cuaternare $As_2S_3Ge_8$ -Te, operabili la temperatura camerei prin variația impedanței, capacității electrice ori a lucrului de ieșire.

Rezultatele obținute au fost publicate în 16 lucrări științifice, 3 dintre care sunt publicate în reviste cu factor de impact. Cercetările efectuate au fost stimulate prin bursa nominală de excelență oferită de Guvernul Republicii Moldova.

АННОТАЦИЯ

диссертации Марины Чобану «**КОНТАКТНЫЕ И ПОВЕРХНОСТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ В ЧЕТЫРЕХКОМПОНЕНТНЫХ ХАЛЬКОГЕНИДНЫХ СТЕКЛАХ НА ОСНОВЕ S И Te**», представленной на соискание ученой степени доктора физических наук, Кишинэу, 2018 год.

Диссертация написана на румынском языке и состоит из введения, четырёх глав, общих выводов, 5 приложений и списка из 118 цитируемых публикаций. Работа содержит 136 страниц текста, 84 рисунков и 9 таблиц.

Ключевые слова: аморфный материал, $As_2S_3Ge_8$ -Te, контакт, импеданс, электроёмкость, механизм переноса, работа выхода, газовые детекторы.

Область исследований: Физика и инженерия халькогенидных стеклообразных полупроводников, контактные свойства и поверхностные явления в четырехкомпонентных халькогенидах при взаимодействии с газами.

Цель работы: Исследование влияния контактов и поверхностных явлений на механизм переноса заряда в четырехкомпонентных халькогенидных стеклах на основе серы и теллура для их использования в химических детекторах.

Задачи исследования: Изготовление тонких слоев на основе новых четырехкомпонентных халькогенидных сплавов из системы $As_2S_3Ge_8$ -Te; их структурный и морфологический анализ. Изготовление тонкопленочных приборных структур из этих материалов с электродами из Ag, Pt, In, изучение их электропроводящих свойств в условиях постоянного тока и электроёмкости с целью выявления омических контактов, механизмов переноса заряда, а также основных полупроводниковых параметров. Исследование процессов переноса заряда в условиях переменного тока, выявление механизмов переноса, связанные с перескоками носителей заряда между локализованными состояниями в запрещенной зоне, оценка их плотности и энергетического распределения. Исследование влияния поверхностных явлений при адсорбции газов на импеданс, электроёмкость и работу выхода, а также на механизм переноса заряда в стеклообразных сплавах $As_2S_3Ge_8$ -Te.

Научная новизна и оригинальность работы: Были синтезированы новые материалы $As_2Te_{13}Ge_8S_3$ и $As_2Te_{130}Ge_8S_3$, выращены и исследованы тонкие слои на их основе. Были определены полупроводниковые параметры этих материалов: ширина запрещенной зоны, положение уровня Ферми и концентрация локализованных состояний в его окрестности, оценена ширина хвоста валентной зоны занятой локализованными состояниями и энергия прыжка между ними. Были выявлены механизмы переноса электрического заряда в этих материалах. Однозначно было продемонстрировано восстанавливающийся характер изменения их поверхностной проводимости, электроёмкости и работы выхода при взаимодействии с газами, предложены физические модели, объясняющие такое взаимодействие в случае адсорбции молекул двуокиси азота или/и воды. Впервые была выдвинута гипотеза, позже подтвержденная нами и экспериментально, что при взаимодействии халькогенидного стеклообразного полупроводника с газами, одновременно с изменением заряженного состояния поверхности, может иметь место и модификация преобладающего механизма проводимости, явление характерное только для неупорядоченных полупроводников.

Практическая ценность: Сформулированы концепции функционирования и разработаны экспериментальные образцы газовых детекторов из стеклообразных халькогенидов $As_2S_3Ge_8$ -Te, работающих при комнатной температуре на принципе вариации импеданса электроёмкости или работы выхода.

Полученные результаты были опубликованы в 16 научных статьях, 3 из которых - в международных журналах с импакт фактором. Настоящая работа стимулировалась номинальной стипендией для докторантов, предоставляемая правительством Республики Молдова за особые успехи в научных исследованиях.

SUMMARY

of the thesis “**CONTACTS AND SURFACE PHENOMENA IN QUATERNARY GLASSY CHALCOGENIDES BASED ON S AND Te**” presented by Marina Ciobanu for conferring the scientific of Doctor (PhD) degree in Physics, Chisinau, 2018.

The thesis is written in Romanian language and includes an introduction, four chapters, general conclusions, 5 annexes and bibliography, which includes 118 referencies. The thesis consists of 136 text pages, 84 figures and 9 tables.

Key words: amorphous material, $As_2 S_3 Ge_8 -Te$, contact, impedance, capacitance, transport mechanism, work function, gas sensors.

The field of investigations: Physics and engineering of glassy chalcogenide semiconductors, contact properties and surface phenomena in quaternary chalcogenides by interaction with gases.

Thesis aim: The study of the influence of contacts and surface phenomena on the electric charge transport mechanism in quaternary glassy chalcogenides based on sulfur and tellurium, for their application in chemical transducers.

Objectives: Preparation and structural analysis of thin solid films based of new quaternary chalcogenides in the $As_2 S_3 Ge_8 -Te$ system, fabrication of functional structures based on these materials with electrodes of different metals such as (Ag, Pt, In), the study of their direct current conductive properties and capacitance for the purpose of selecting ohmic contacts, identification of the electric charge transport mechanisms and of the basic semiconductor parameters of the materials in question. Study of the electric charge transport under the conditions of the alternating current, the elucidation of the transport mechanisms via jumps between localized states in the forbidden gap, the estimation of the density and the energy distribution of these states. The study of the influence of surface phenomena by gas adsorption on the impedance, capacitance, work function and transport mechanisms, the realization and characterization of the gas sensors based on chalcogenides in question, operable at the room temperature by variation of the impedance, capacitance or work function.

Novelty and scientific originality: New quaternary chalcogenides $As_2 Te_{13} Ge_8 S_3$ and $As_2 Te_{130} Ge_8 S_3$ have been synthesized and thin films based on them were grown and studied. The semiconductor parameters of these materials were determined: the width of forbidden gap, the position of the stationary Fermi level and the concentration of states located in its vicinity, the energy domain of the localized states of the valence band's tail and the energy requested for jumping of charge carriers between these states. The mechanisms of charge transport have been established in these materials. It was definitely demonstrated the recuperative variation of capacitance, surface conductivity and work function of quaternary chalcogenide thin films by gas interaction, as well as the physical models of their interaction with nitrogen dioxide and / or water vapor were developed. For the first time, the hypothesis has been suggested, which we have later confirmed experimentally, that the interaction of gases with the surface of the chalcogenide glassy semiconductors, together with the variation of the charged state of the surface, may also lead to modification of the dominant mechanism of conductivity, phenomenon available only in disordered semiconductors.

Applicative value of the work: Have been formulated the operating concepts and were elaborated the experimental gas transducers based on glassy $As_2 S_3 Ge_8 -Te$, operable at room temperature by variation of impedance, capacitance or work function.

The results have been published in 16 scientific papers, three of which in international journals with impact factor. The work was supported by nominal scholarship for excellence, provided by the Government of the Republic of Moldova.

LISTA ABREVIERILOR

- SChS - semiconductorii calcogenici sticloși
- DSS - domeniu de sarcină spațială
- UR - umiditatea relativă
- DPC - diferența de potențial de contact
- FTEC - fenomenul transformărilor electrochimice
(STAG) - $\text{Si}_{12} \text{Te}_{48} \text{As}_{30} \text{Ge}_{10}$
- CECA - conductivitatea electrică la curent alternativ
- TFVC - tensiune fotovoltaică de contact
- TFVS - tensiune fotovoltaică de suprafață
- ES - electron solitar
- PES - pereche de electroni solitari
- GasFET - tranzistori cu efect de câmp sensibili la gaze
- I-U – caracteristica curent - tensiune

INTRODUCERE

Caracteristici generale:

Cuvinte-cheie: material amorf, $As_2S_3Ge_8-Te$, contact, impedanță, capacitate mecanism de transport, lucru de ieșire, senzori de gaze.

Actualitatea temei: Semiconductorii calcogenici sticloși (SChS) descoperiți de B.T.Kolomiets și N.A.Goriunova [1], la mijlocul secolului trecut, sunt și în prezent atractivi atât pentru cercetări pur științifice cât și pentru cele aplicative. SChS, adică materialele sticloase în baza elementelor S, Se, Te, reprezintă o grupă extrem de interesantă de materiale, care se deosebesc de materialele cristaline prin structura lor și natura legăturilor lor chimice. Teoria proceselor electronice în aceste materiale a fost elaborată în mare măsură în grupul de cercetare al laureatului Premiului Nobel în Fizică N. Mott [2] și se bazează pe un număr enorm de lucrări experimentale efectuate în diverse laboratoare din toată lumea.

În prezent este pe deplin conștientizat că existența electronilor solitari ai atomilor de calcogenuri precum și lipsa ordinii îndepărtate a rețelei spațiale sunt pricinile de bază ce influențează formarea spectrului energetic al electronilor în aceste materiale. La rândul său spectrul energetic al electronilor determină toate proprietățile fizice ale SChS, inclusiv pe cele electrice, optice și fotoelectrice, atât în volum cât și de suprafață.

Materialele sticloase din sistemele calcogenice se formează într-un interval larg de concentrații ale elementelor chimice în sisteme binare, ternare și cuaternare ce conțin elemente din grupa a IV și V a sistemului periodic cum ar fi: Si, Ge, P, Sb, As și altele. În prezent cele mai studiate sunt sticlele calcogenice binare As_2S_3 , As_2Se_3 , As_2Te_3 , precum și sistemele ternare ce conțin elementele chimice menționate în diverse combinații [3]. Sticlele calcogenice cuaternare sunt cu mult mai puțin studiate (datorită complexității lor), deși anume ele au trezit un interes deosebit către SChS prin descoperirea și utilizarea fenomenului de comutare cu memorie ce are loc în volumul mostrei respective [4, 5].

Un alt aspect, care este mai puțin cercetat, sunt fenomenele de suprafață în calcogenuri sticloase. E cunoscut faptul că fenomenele de suprafață, în semiconductori și dielectrici, sunt foarte importante deoarece ele reprezintă o parte componentă a tuturor proceselor electronice ce au loc în aceste materiale. În SChS procesele electronice de suprafață, în esența lor, ar putea fi diferite de procesele respective în cristale. Într-adevăr, în semiconductorii sticloși lipsește ordinea îndepărtată, adică lipsește și periodicitatea potențialului rețelei spațiale. Ruperea firească a rețelei spațiale la suprafață nu poate aduce la apariția stărilor localizate de suprafață de tipul nivelelor Tamm. Mai mult ca atât, ruperea legăturilor chimice la suprafață nu aduce la apariția stărilor

localizate la suprafață de tipul Shockley. Electronii solitari ai atomilor de calcogen, stările cărora formează partea de sus a benzii de valență, interacționează cu electronii legăturilor chimice nesaturate ale atomilor situați la suprafață, creând centre încărcate cu sarcină electrică de ambele polarități. Captarea electronilor solitari la suprafață rezultă în creșterea concentrației golurilor (care în SChS sunt putători majoritari) în regiunea superficială. Apariția la suprafața SChS a centrelor încărcate cu sarcină electrică concomitent cu crearea unui domeniu de sarcină spațială (DSS) pozitivă, motivează activitatea chimică avansată a suprafeței acestor materiale ce poate aduce la adsorbția intensivă a atomilor și moleculelor de gaze ori lichide din mediul ambiant. La rândul său adsorbția chimică a atomilor și moleculelor altor substanțe aduce la apariția altor stări energetice de suprafață. În procesul adsorbției are loc variația sarcinii superficiale ca rezultat al captării electronilor solitari și formării legăturilor chemoadsorptive.

În așa mod, studiul fenomenelor de adsorbție–desorbție, oferă mari posibilități de evidențiere a proceselor electronice de suprafață deoarece permit recuperativ de a varia proprietățile suprafeței solidului.

Lucrarea în cauză este dedicată anume studiului fenomenelor de suprafață care au loc la interacțiunea suprafeței SChS cuaternari cu gazele monitorizate compozițional și cantitativ, evidențierea impactului proceselor de suprafață asupra mecanismului de transport al sarcinii electrice în aceste materiale, pentru aplicarea lor la elaborarea de noi traductori de gaze, operabili la temperatura camerei.

Scopurile, obiectivele și obiectele de cercetare:

Scopul lucrării prezente este studiul influenței contactelor și a fenomenelor de suprafață asupra mecanismului de transport al sarcinii electrice în calcogenuri sticloase cuaternare bazate pe sulf și telur, pentru aplicarea lor în traductoare chimice.

Pentru realizarea acestui scop a fost necesar de a rezolva următoarele obiective științifice:

1. Sinteza câtorva calcogenuri cuaternare în bază de S și Te, prepararea și analiza structurală a peliculelor subțiri în baza lor; selectarea calcogenurii în fază sticloasă.
2. Confecționarea structurilor funcționale cu electrozi din diferite metale cum ar fi Ag, Pt, In; studiul proprietăților lor conductive cu scopul selectării contactelor transparente (ohmice) din punct de vedere electric.
3. Studiul proprietăților de contact ale structurilor funcționale bazate pe calcogenuri $As_2S_3Ge_8$ –Te, cu electrozi din In, Ag, ori Pt, prin măsurarea caracteristicilor volt – amper și volt – farad, precum și a lucrului de ieșire prin metoda Kelvin.

4. Studiul conductivității electrice la curent continuu, elucidarea mecanismelor de transport al sarcinilor electrice și a parametrilor semiconductori de bază ale calcogenurilor în cauză.
5. Studiul transportului sarcinii electrice în condițiile curentului alternativ, elucidarea mecanismelor de transport prin salturi între stările localizate în banda interzisă. Estimarea densității de stări în vecinătatea nivelului Fermi.
6. Studiul influenței fenomenelor de suprafață la adsorbția gazelor asupra impedanței, capacității electrice și a lucrului de ieșire, precum și asupra mecanismelor de transport al sarcinii electrice.
7. Elucidarea aspectelor aplicative ale SChS cuaternari bazați pe S și Te pentru realizarea senzorilor chimici, funcționali prin variația impedanței, capacității electrice ori a lucrului de ieșire.

Obiectele de cercetare: Structuri funcționale bazate pe calcogenuri sticloase cuaternare $As_2Te_{13}Ge_8S_3$; $As_2Te_{130}Ge_8S_3$, precum și pe Te amorf, pentru comparație.

Noutatea științifică a rezultatelor:

1. Au fost crescute pelicule subțiri în baza calcogenurilor cuaternare noi $As_2Te_{13}Ge_8S_3$ și $As_2Te_{130}Ge_8S_3$, în care atomii de S sunt preponderent substituiți cu cei de Te, au fost studiate starea structurală și de fază, precum și morfologia lor, dependent de natura substratului.
2. Au fost determinați parametrii semiconductori ai calcogenurilor sticloase cuaternare $As_2Te_{13}Ge_8S_3$ și $As_2Te_{130}Ge_8S_3$, cum ar fi, lățimea benzii interzise electrice (calculată după pragul de mobilitate), poziția nivelului staționar Fermi, lățimea energetică a cozii benzii de valență cu stări localizate, concentrația stărilor localizate la nivelul Fermi. A fost estimată energia de salt a golurilor între gropile cuantice de potențial a stărilor localizate.
3. A fost determinat lucrul de ieșire al calcogenurilor din sistemul $As_2S_3Ge_8 - Te$, evaluată lățimea DSS adiacent contactelor, propus modelul energetic al suprafeței și diagrama posibilă de bandă pentru contactul *metal* – $As_2Te_{13}Ge_8S_3$ amorf.
4. Au fost stabilite mecanismele de transport al sarcinii electrice în calcogenurile cuaternare $As_2Te_{13}Ge_8S_3$ și $As_2Te_{130}Ge_8S_3$ în condițiile curentului continuu și celui alternativ, precum și dependența lor de compoziția materialului, de temperatură și de frecvența câmpului electric aplicat.
5. Univoc a fost demonstrată variația recuperativă a proprietăților suprafeței peliculelor subțiri de calcogenuri cuaternare, cum ar fi conductivitatea de suprafață, capacitatea electrică a DSS adiacent suprafeței ori lucrul de ieșire, la interacțiunea cu gazele din

mediul ambiant. În baza rezultatelor experimentale obținute au fost elaborate modele fenomenologice ale acestei interacțiuni a calcogenurilor sticloase în cauză cu dioxidul de azot ori / și vaporii de apă.

6. În premieră a fost sugerată ipoteza, mai apoi confirmată și experimental, că la interacțiunea gazelor cu suprafața semiconductorului calcogenic sticlos, concomitent cu variația parametrilor fizici ai suprafeței cum ar fi: potențialul de suprafață (ϕ), lucrul de ieșire (Φ), potențialul dipolar de suprafață (ϕ_0), parametrii DSS, etc., poate avea loc și tranziția la un alt mecanism dominant de conductivitate electrică, fenomen disponibil doar în semiconductorii dezordonați.
7. Experimental, prin studiul conductivității dinamice, s-a demonstrat că la interacțiunea suprafeței calcogenurii sticloase $As_2Te_{13}Ge_8S_3$ cu dioxidul de azot are loc modificarea mecanismului dominant de conductivitate de suprafață de la cel prin salturi ale purtătorilor de sarcină prin stările localizate din coada benzii de valență, la cel prin stările extinse ale acestei benzi. Această modificare are loc vice-versa în cazul adsorbției fizice ale moleculelor de apă, care datorită momentelor sale dipolare impunătoare, localizează purtătorii (golurile) liberi din banda de valență.

Problema științifică soluționată constă în identificarea particularităților fenomenelor de contact și de suprafață în calcogenuri cuaternare noi din sistemul $As_2S_3Ge_8$ -Te, efectului lor asupra mecanismului de transport al sarcinii electrice și a altor proprietăți electrofizice ale structurilor funcționale bazate pe aceste materiale pentru utilizarea lor la elaborarea sensorilor de gaze operabili la temperatura camerei.

Teze înaintate spre susținere:

1. Proprietățile de contact și de suprafață ale calcogenurilor cuaternare sticloase în bază de S și Te depind de compoziția chimică a materialului și regimul termic a mostrei, fiind controlate de natura contactelor, de frecvența câmpului electric aplicat și de interacțiunea cu gazele din mediului ambiant.

2. Transportul sarcinii electrice la curent continuu în SChS cuaternare $As_2Te_{13}Ge_8S_3$ și $As_2Te_{130}Ge_8S_3$, la temperaturi de $10 \div 200^\circ C$, se realizează prin competiția mecanismelor de transport prin stări extinse după pragul de mobilitate a golurilor și a celui de transport prin salturi asistate de fononi între stările localizate în banda interzisă din coada benzii de valență.

3. Mecanismele transportului de sarcină la curent alternativ pentru SChS în cauză, sunt controlate de frecvența câmpului electric aplicat, și în condiții normale se realizează:

- la frecvențe mai mici de $\sim 10^2 \text{ Hz}$ – prin stări extinse;
- la frecvențe din intervalul $\sim 10^2 \div 10^4 \text{ Hz}$ – prin salturi între gropile cuantice de potențial (stări localizate) în coada benzii de valență,
- iar în domeniul $\sim 10^4 \div 10^6 \text{ Hz}$, prin salturi între stările localizate la nivelul Fermi, fixat în vecinătatea mijlocului benzii interzise.

4. Interacțiunea dioxidului de azot (NO_2) cu suprafața calcogenurilor sticloase, inclusiv a celor cuaternare, are loc prin chemosorbția puternică a moleculelor de NO_2 , care rezultă în creșterea încovoierii muchiilor benzilor energetice, a lucrului de ieșire și a conductivității electrice ale materialului în cauză. Interacțiunea cu vaporii de apă are loc prin adsorbția lor fizică pe suprafața peliculei de calcogenură sticloasă, însoțită de formarea pe suprafață a unui strat electric bipolar, creșterea căderii de potențial pe acest strat și a lucrului de ieșire. Simultan, datorită localizării golurilor libere din DSS de către dipolii moleculelor de H_2O , are loc descreșterea conductivității electrice de suprafață și a celei totale a peliculei. Moleculele de dioxid de carbon (CO_2), fiind chimic stabile, practic nu interacționează cu calcogenurile sticloase.

5. Adsorbția gazelor pe suprafața SChS duce nu doar la variația stării încărcate a acestei suprafețe, dar și la modificarea însăși a mecanismului dominant de transport al sarcinii în DSS adiacent suprafeței. Impactul acestui factor suplimentar asupra conductivității de suprafață poate fi semnificativ doar în materialele semiconductoare necristaline. El este dependent (controlat) de frecvența câmpului electric aplicat, de temperatură, de compoziția chimică ori/și de structura calcogenurii, precum și de natura moleculelor de gaze adsorbite.

6. Sticlele calcogenice cuaternare pot fi utilizate pentru confecționarea traductoarelor de gaze funcționabile la temperatura camerei prin variația impedanței, a capacității electrice ori a lucrului de ieșire. Caracteristicile acestor dispozitive pot fi prestabilite, dependent de geometria și dimensiunile lor, compoziția chimică a materialului, frecvența câmpului electric aplicat și natura moleculelor de gaze țintă.

Semnificația teoretică și valoarea aplicativă a lucrării:

1. Au fost identificate metalele (In, Pt, pasta Ag / Kontaktol) ce formează contacte neutre (ohmice) cu calcogenurile sticloase, inclusiv $\text{As}_2\text{Te}_{13}\text{Ge}_8\text{S}_3$, $\text{As}_2\text{Te}_{130}\text{Ge}_8\text{S}_3$, și Te amorf,

utilizarea cărora permite obținerea informației referitor la mecanismele de transport al sarcinii electrice, spectrul energetic al electronului și impactul asupra lor a fenomenelor de suprafață.

2. S-a stabilit că capacitatea electrică a structurilor funcționale bazate pe calcogenuri cuaternare din sistemul $As_2S_3Ge_8-Te$ strict depinde de frecvența câmpului electric aplicat și de temperatură, însă este practic independentă de semnul și valoarea polarizării exterioare. Aceste particularități se explică prin formarea barierelor de contact Schottky – Mott cu structuri izolante înguste, care pot fi transparente pentru purtătorii de sarcină electrică prin efectul tunel.
3. Experimental s-a demonstrat că în condiții normale, transportul sarcinii electrice în calcogenurile cuaternare $As_2Te_{13}Ge_8S_3$ și $As_2Te_{130}Ge_8S_3$ se realizează: la curent continuu - prin stările extinse după muchii pragului de mobilitate; la curent alternativ - dependent de compoziția materialului și de frecvența câmpului electric aplicat - prin stări extinse, prin salturi între stările localizate în coada benzii de valență ori prin salturi între stările localizate la nivelul Fermi, fixat în vecinătatea mijlocului benzii interzise.
4. S-a constatat că fenomenele de suprafață în materialele calcogenice, inclusiv în cele cuaternare bazate pe S și Te, se manifestă deosebit de pronunțat la adsorbția gazelor din mediul ambiant. Această adsorbție rezultă în producerea nivelelor energetice fie de donor sau acceptor, dependent de caracterul moleculei de gaz. Schimbul de sarcină cu aceste centre localizate aduce la variația concentrației purtătorilor de sarcină majoritari în DSS aferentă suprafeței, și respectiv, la variația conductibilității electrice totale, precum și a lucrului de ieșire.
5. Este propus modelul fenomenologic conform căruia schimbul de sarcină între atomii moleculelor de gaz adsorbite la suprafață și solidul calcogenic are loc prin implicarea electronilor solitari ai atomilor de calcogenuri, care fiind mai slab legați cu carcasa atomară decât electronii de valență, permit realizarea reacției de chemosorbția a moleculelor de gaze la temperaturi mici, inclusiv la temperatura camerei.
6. Pentru prima dată a fost identificat fenomenul unic de suprafață, ce constă în modificarea reversibilă a mecanismului dominant de transport al sarcinii în DSS adiacent suprafeței, la adsorbția gazelor - fenomen specific doar pentru materialele semiconductoare necristaline. Realitatea acestui fenomen a fost experimental demonstrată prin impactul adsorbției moleculelor de dioxid de azot și de apă asupra conductivității dinamice a peliculelor subțiri de calcogenuri sticloase cuaternare $As_2Te_{13}Ge_8S_3$ și $As_2Te_{130}Ge_8S_3$.
7. Au fost formulate concepțiile de funcționare și elaborate mostre experimentale de traductori de gaze bazați pe calcogenuri sticloase, operabili la temperatura camerei prin

variația impedanței ori capacității electrice, induse de chemosorbția ori adsorbția fizică a moleculelor de gaze pe suprafața materialului.

8. Au fost realizați și caracterizați traductori de gaze bazați pe calcogenuri sticloase cuaternare $As_2Te_{13}Ge_8S_3$ și $As_2Te_{130}Ge_8S_3$, operabili la temperatura camerei prin variația lucrului de ieșire, ceea ce exclude electromigrația, care serios limitează stabilitatea senzorilor de gaze electroconductorii.

Aprobarea rezultatelor:

- The NATO Advanced Study Institute on *Nanoscience Advances in CBRN Agents Detection, Information and Energy Security*, Sozopol, Bulgaria, 29 May-06 June, 2014.
- Conferința Jubiliară Tehnico-Științifică a Colaboratorilor, Doctoranzilor și Studenților consacrată celei de-a 50-a Aniversări a U.T.M., Octombrie 20-21, 2014.
- 5th International Conference on Telecommunications, Electronics and Informatics, Technical University of Moldova, Chișinău, May 20 – 23, 2015.
- 7th International Conference on Amorphous and Nanostructured Chalcogenides, Cluj – Napoca, România, July 5 – 10, 2015.
- 3rd International Conference on Nanotechnologies and Biomedical Engineering, Chișinău, Moldova, September 23 – 25, 2015.
- 5th Scientific and Technical conference of PhD students, Academy of Science of Moldova, May 25, 2016.
- 8th International Conference on Materials Science and Condensed Matter Physics, (MSCMP), Chisinau, September 12-16, 2016.
- 8th International Conference on Amorphous and Nanostructured Chalcogenides, Sinaia, România, July 2– 5, 2017.
- The NATO Advanced Study Institute on „Advanced Technologies for *Detection and Defense Against CBRN Agents*” Sozopol, Bulgaria, 12-20 September, 2017.
- 9th International Conference “Microelectronics and Computer Science” & 6th Conference of Physicists of Moldova, Chișinău, Technical University of Moldova, October 19-21, 2017

Rezumatul tezei

Capitolul întâi include analiza succintă a literaturii științifice referitoare la modelele teoretice al spectrului energetic al electronului în semiconductorii necristalini, la fenomenele de contact și de suprafață în calcogenuri sticloase și aplicarea lor în micro și optoelectronică. Sunt considerate mecanismele de conducție electrică posibile în semiconductorii necristalini, precum și particularitățile fenomenelor de contact și de electrod în aceste materiale. Extensiv sunt analizate proprietățile fizice ale calcogenurilor sticloase cuaternare, inclusiv din sistemul As-Te-Ge-S, accentuând fenomenele de suprafață, utile la elaborarea traductorilor de gaze.

Capitolul doi este dedicat descrierii proceselor de preparare și metodicii de studiu a mostrelor experimentale. Succint se descrie tehnologia de sinteză a calcogenurilor cuaternare $As_2Te_{13}Ge_8S_3$ și $As_2Te_{130}Ge_8S_3$ precum și a creșterii peliculelor subțiri în baza lor. Rezultatele analizei morfologice, structurale și de fază a acestor pelicule sunt prezentate și comparate cu peliculele de Te amorf. Detaliat, sunt expuse metodele aplicate pentru studiul conductivității electrice și a fenomenelor de contact în peliculele subțiri de calcogenuri în cauză, atât la curent continuu cât și la curent alternativ. Este descrisă metoda creării mediului gazos monitorizat din exterior și aplicarea lui la studiul fenomenelor de suprafață în condiții normale ori la temperaturi avansate. Metodica studiului fenomenelor de suprafață prin cercetarea variației lucrului de ieșire din materialele studiate, este prezentată pentru condițiile aplicării diferitor gaze toxice cum ar fi NO_2 , NH_3 , C_2H_5OH , CO precum și a vaporilor de apă.

Capitolul trei este dedicat cercetării proprietăților de contact, conductibilității și capacității electrice, mecanismelor de transport al sarcinii în calcogenurile sticloase cuaternare $As_2Te_{13}Ge_8S_3$, $As_2Te_{130}Ge_8S_3$ precum și în Te amorf, pentru comparație. Prin studiul caracteristicilor volt-amper la temperatura camerei au fost caracterizate proprietățile de redresare ale structurilor funcționale în baza calcogenurilor menționate, cu electrozi simetrici din In și Pt, ori diverse paste de Ag. S-a demonstrat că metalele In, Au, Pt ori pasta de Ag (Kontaktol) formează contacte neutre (ohmice), iar pasta de Ag (EPLOX), interacționează cu aceste materiale calcogenice creând contacte redresante și nestabile. Prin studiul influenței temperaturii asupra caracteristicilor volt-amper s-a stabilit că transportul sarcinii electrice la curent continuu, în calcogenura $As_2Te_{13}Ge_8S_3$, la temperaturi mai mari de $\sim 85^{\circ}C$, se realizează prin stările extinse după muchiile pragului de mobilitate, iar în intervalul de temperaturi $10 \div 85^{\circ}C$ – prin salturi asistate de fononi între stările localizate ale cozii benzii de valență din banda interzisă. În calcogenurile $As_2Te_{130}Ge_8S_3$ și Te amorf transportul de sarcină se realizează prin stările extinse

ale benzii de valență în tot intervalul de temperaturi aplicat, $10 \div 200^{\circ}C$. Rezultatul acestui studiu a dat posibilitatea de a obține informația despre parametrii semiconductorilor de bază ai SChS studiați.

Studiul capacității electrice a structurilor funcționale Pt / $As_2S_3Ge_8$ -Te / Pt a dat posibilitatea de a explica unele proprietăți de contact și de suprafață, precum și de a construi modelul de bandă a suprafeței SChS și diagrama posibilă de contact. Este demonstrat că capacitatea electrică a structurilor în cauză crește enorm și brusc cu micșorarea frecvenței câmpului electric aplicat, fapt ce indică existența unor domenii înguste de contact ce posedă o rezistență electrică avansată, precum și egalarea timpului de relaxare dielectrică Maxwell $\tau_r = \epsilon\epsilon_0\rho$ (ρ este rezistivitatea peliculei de SChS) cu perioada variației tensiunii electrice a semnalului de test. Pragul spectral de creștere a capacității este controlat de temperatură și de rezistivitatea (compoziția chimică) materialului calcogenic în cauză. În același timp capacitatea electrică rămâne practic independentă de valoarea și semnul polarizării electrice aplicate din exterior, ce se explică prin lipsa DSS de contact sărăcit cu purtători de sarcină majoritari.

Studiul conductivității electrice la curent alternativ a demonstrat, că transportul de sarcină este controlat de compoziția SChS, frecvența câmpului electric aplicat și de temperatură. În calcogenurile cuaternare $As_2Te_{13}Ge_8S_3$, la frecvențe mai mici de $10^2 Hz$, transportul de sarcină se realizează prin stări extinse, independent de temperatură; la frecvențe din intervalul $\sim 10^2 \div 10^4 Hz$ – prin salturi între stările localizate în coada benzii de valență, iar în domeniul $\sim 10^4 \div 10^6 Hz$ - prin salturi între stările localizate la nivelul Fermi. Conductivitatea electrică dinamică a calcogenurilor $As_2Te_{130}Ge_8S_3$ nu depinde de frecvență și se realizează prin stările extinse după pragul de mobilitate.

Capitolul patru este dedicat studiului fenomenelor de suprafață prin variația impedanței, capacității electrice și a lucrului de ieșire în calcogenuri cuaternare din sistemul $As_2 S_3 Ge_8$ -Te. Este demonstrat că diagramele complexe ale impedanței sunt esențial influențate de compoziția materialului și starea mediului ambiant. Experimental, s-a observat că concentrațiile foarte mici (ppm) de NO_2 în aer uscat provoacă micșorarea bruscă a impedanței cu creșterea frecvenței câmpului aplicat, pe când umidificarea aerului are un efect vice-verso, și anume, rezultă în creșterea lentă a impedanței. În ambele cazuri, dependent de frecvență, are loc variația atât a părții reale cât și a celei imaginare a impedanței, adică sunt influențate atât rezistența activă cât și capacitatea electrică a structurii funcționale. Pe de altă parte s-a atestat că vaporii de dioxid de carbon (CO_2) influențează foarte slab aceste spectre: dependent de frecvență, partea reală a impedanței nesemnificativ scade, iar partea ei imaginară, tot nesemnificativ crește.

Sunt calculate impedanța Z_m , rezistența R_m , capacitatea C_m și timpul de relaxare τ_m ale peliculelor subțiri din calcogenuri în cauză la frecvența caracteristică f_m (partea imaginară $Im(Z)$ atinge valoarea sa maximală), precum și influența mediului gazos (NO_2) asupra acestor parametri. Este demonstrat că impedanța, dependent de frecvență se micșorează brusc la diluarea în aer a dioxidului de azot, atingând o sensibilitate de 80 % la fiecare ppm de NO_2 .

Măsurările capacitive ale structurii $\text{Pt-As}_2\text{Te}_{13}\text{Ge}_8\text{S}_3\text{-Pt}$ au scos la iveală influența enormă a mediului ambiant asupra distribuției spectrale a capacității electrice. S-a constatat, că deși gazul țintă (NO_2) nu modifică forma spectrelor $C-\omega$, are loc o deplasare puternică a muchiei spectrelor de capacitate către frecvențe mai mari, ceea ce conduce la o creștere a capacității eșantionului aproximativ de 100 ori. Adsorbția gazului afectează capacitatea structurii numai la frecvențe joase, adică într-un domeniu de frecvențe unde se presupune că capacitatea eșantionului este controlată de barierele cu rezistivitate înaltă la interfața cu contactele.

Aceste rezultate demonstrează clar că calcogenurile studiate pot servi drept bază la elaborarea unor traductoare excelente de NO_2 , operabili la temperatura camerei prin variația impedanței ori capacității, chiar și în condițiile umidității sporite a aerului din mediul ambiant cu impurități de bioxid de carbon.

În acest capitol sunt expuse de asemenea rezultatele studiului influenței unor gaze toxice și a vaporilor de apă asupra lucrului de ieșire a calcogenurilor cuaternare bazate pe S și Te. Este demonstrat că dependent de compoziția materialului în cauză, lucrul de ieșire crește atât la aplicarea vaporilor de dioxid de azot cât și a celor de apă; și rămâne practic neschimbat la aplicarea vaporilor de etanol ori a celor de oxid de carbon; aplicarea vaporilor de amoniac aducând la descreșterea lucrului de ieșire.

În scopul explicării fenomenelor de suprafață ce duc la variația lucrului de ieșire în calcogenuri sticloase la adsorbția gazelor, este propus modelul mecanismului de adsorbție și interacțiune cu gazele ori cu vaporii de apă. S-a arătat că interacțiunea dioxidului de azot cu suprafața calcogenurilor sticloase cuaternare poate fi explicată prin chemosorbția puternică a moleculelor de NO_2 și formarea unor centre acceptoare de suprafață. Suplinirea acestor centre acceptoare de suprafață, duce la creșterea concentrației golurilor în domeniul adiacent suprafeței, încovoierea muchiilor benzilor energetice, creșterii lucrului de ieșire și conductivității electrice a materialului în cauză. Interacțiunea cu vaporii de apă, însă, are loc prin adsorbția lor fizică pe suprafața peliculei de calcogenuri sticloase, însoțită de formarea pe suprafață a unui strat electric bipolar, creșterea căderii de potențial pe acest strat și a lucrului de ieșire. Descreșterea conductivității electrice de suprafață în acest caz, se datorează localizării golurilor libere din DSS de către dipolii moleculelor de H_2O adsorbiți.

Prin studiul dependenței $\sigma(\omega)$ a materialelor în cauză la modificarea mediului ambiant a fost elucidat impactul fenomenelor de suprafață asupra mecanismului de transport al sarcinii electrice. Rezultatele obținute au demonstrat că adsorbția dioxidului de azot pe suprafața SChS modifică dramatic distribuția spectrală a conductivității electrice, fapt ce scoate în evidență că într-un anumit domeniu de frecvențe (pentru $\text{As}_2\text{Te}_{13}\text{Ge}_8\text{S}_3$ - domeniul 10^4 - 10^5 Hz, la temperatura 22°C) are loc modificarea însăși a mecanismul dominant de transport al sarcinii de suprafață al celui prin salturi între stările localizate în banda interzisă cu cel prin stări extinse, după pragul de mobilitate. Impactul adsorbției fizice a moleculelor de apă se manifestă prin faptul că într-un domeniu și mai larg de frecvențe (pentru $\text{As}_2\text{Te}_{13}\text{Ge}_8\text{S}_3$, $\sim 10^3 \div 10^5$ Hz), mecanismul de transport dominant al sarcinii electrice prin stări extinse, este substituit de cel prin salturi asistate de fononi, între stările localizate în coada benzii de valență, ceea ce este în concordanță cu modelul fenomenologic al localizării golurilor libere din DSS aferente suprafeței, la interacțiunea cu dipolii de H_2O .

Fiind demonstrată anterior abilitatea aplicării acestor materiale pentru elaborarea traductoarelor de gaze, operabili la temperatura camerei prin variația impedanței ori / și capacității lor, sunt expuse scheme de mostre experimentale de traductori de gaze în baza materialelor în cauză. Este ilustrat că sensibilitatea impedanței și capacității electrice către dioxidul de azot este maximală pentru calcogenurile $\text{As}_2\text{Te}_{13}\text{Ge}_8\text{S}_3$. Este elucidat și faptul, că lucrul de ieșire al calcogenurilor cuaternare sticloase (e.g. $\text{As}_2\text{Te}_{13}\text{Ge}_8\text{S}_3$) atestă o sensibilitatea sporită către unele gaze reactive, cum ar fi NO_2 și NH_3 și deci acest material poate fi utilizat la elaborarea tranzistorilor cu efect de câmp sensibili la gaze (GasFET) operabili la temperatura camerei în domeniul concentrațiilor **ppb** (părți pe miliard).

1. FENOMENELE ELECTRONICE DE CONTACT, DE TRANSPORT ȘI DE SUPRAFAȚĂ ÎN CALCOPENURI STICLOASE (REVISTA BIBLIOGRAFICĂ)

1.1. Spectrul energetic al electronului și transportul de sarcină în calcopenuri sticloase

Materiale calcopenuri sunt numite compozițiile, care conțin elemente chimice din grupa a șasea al tabelului periodic, adică S, Se sau Te. Aceste materiale sunt considerate semiconductori covalenți și pot fi obținute atât în stare cristalină cât și în stare sticloasă sau amorfă. Formarea compozițiilor sticloase pot avea loc într-un număr mare de sisteme binare, ternare sau cuaternare la combinația unuia sau mai multor elemente calcopenice cu alte elemente chimice, cum ar fi As, Ga, Ge, Si, Pb, Sb și Bi. Stoichiometria, sau raporturile cantitative dintre substanțele care se combină între ele, în materialele calcopenice sticloase nu este obligatorie.

Semiconductorii necristalini (sticloși sau amorfi), se deosebesc de cei cristalini prin aceea că în rețeaua lor cristalină lipsește ordinea la distanță și există doar ordinea apropiată. Aceasta înseamnă că în ei câmpul electric nu este periodic ci există doar o distribuție aleatorie de potențial (Figura 1.1a). Ca rezultat, densitatea de stări energetice $N(E)$ în banda interzisă este finită și se formează o distribuție cvasi – continuă a densității stărilor energetice, adică niște cozi de stări (Figura 1.1b).

În aceste condiții, nivelul Fermi se menține în apropierea mijlocului dintre două nivele energetice, numite praguri de mobilitate. La trecerea peste un asemenea prag, mobilitatea purtătorilor de sarcină (a electronilor în banda de conducție E_c , ori a golurilor în banda de valență E_v) scade cu câteva ordine, de regulă 2-3 ordine de mărime. De aceea în aceste materiale se utilizează noțiunea de bandă interzisă “după mobilitate” ($E_c - E_v$).

Pentru a explica fixarea nivelului Fermi în centrul benzii există mai multe modele teoretice. Cele mai argumentate par a fi modelul Cohen – Fritzsche – Ovshinsky (CFO) [6] și modelul Mott – Davis [7]. În primul caz (CFO), se consideră că cozile densităților de stări pătrund foarte adânc și chiar se suprapun în centrul benzii interzise (Figura 1.2a). Anume această suprapunere și menține nivelul Fermi în apropierea mijlocului dintre pragurile de mobilitate.

Modelul CFO nu poate explica transparența optică a calcopenurilor sticloase în regiunea spectrală ce corespunde energiei fotonului mai mică decât banda optică interzisă. În prezent este stabilit practic exact că domeniul de pătrundere a cozilor de stări localizate în banda interzisă este mult mai mică și constituie doar câteva zecimi de electronvolți.

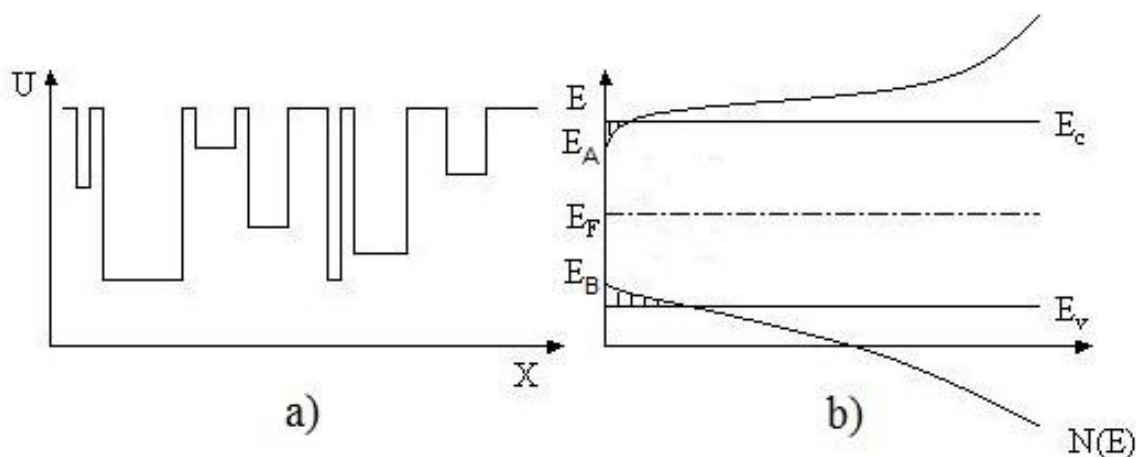


Fig. 1.1. Gropile de potențial într-o rețea spațială aleatorie (a) și dependența densității de stări de energie în semiconductori necristalini (b).

Această situație corespunde modelului Mott – Davis. Conform acestui model cozile densității de stări sunt înguste, însă totuși în centrul benzii interzise densitatea de stări localizate este finită, adică există niște stări localizate care mențin nivelul Fermi la centru (Figura 1.2b). În acest model, stările localizate din cozi și din regiunea nivelului Fermi, se deosebesc după natura lor prin următoarele: stările localizate din cozi sunt cauzate de dezordinea structurală (variații aleatorii ale potențialului), iar stările localizate la nivelul Fermi sunt cauzate de defecte proprii (legături nesaturate, impurități, dezordine chimică) ale rețelei cristaline.

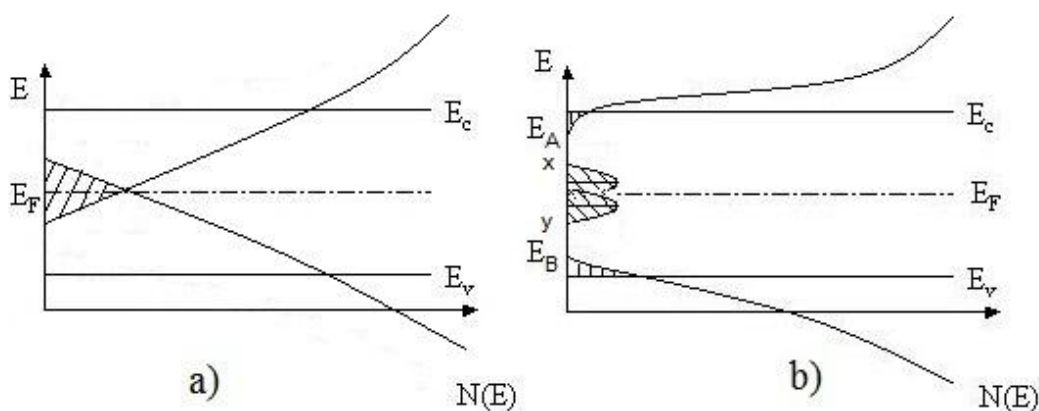


Fig. 1.2. Modelul CFO (a) și Modelul Mott – Davis (b)

Existența unui asemenea spectru al densității stărilor energetice rezultă în realizarea a trei mecanisme de conducție electrică :

a) **Conducția, sau transportul sarcinilor prin stări extinse mai sus de pragurile de mobilitate** ce poate fi exprimată prin relația:

$$\sigma_{ext} = C_1 \exp\left(-\frac{E_1}{kT}\right) = C_1 \exp\left(-\frac{E_F - E_V}{kT}\right) \quad (1.1)$$

Dacă se admite că intervalul dintre nivelul Fermi și marginea benzii de valență este $E_F - E_V = E_0 - \gamma T$, adică se micșorează liniar cu temperatura, atunci:

$$\sigma_{ext} = \sigma_{min} \exp\left(-\frac{\gamma}{T}\right) \exp\left(-\frac{E_0}{kT}\right) \quad (1.2)$$

unde: σ_{min} este conducția minimă metalică, adică conductivitatea prin transportul sarcinii exact la nivelul energetic ce coincide cu pragul de mobilitate; γ – este coeficientul termic de decalaj a muchiei benzii interzise, care este aproximativ egal cu o jumătate din coeficientul termic de îngustare a benzii interzise optice (β); E_0 - este valoarea intervalului energetic dintre nivelul Fermi și marginea benzii de valență ($E_F - E_V$) extrapolat la temperatura $T=0$, adică $E_1 = E_0$.

b) Conducția cu participarea stărilor localizate din cozile benzilor admise cu implicarea fononilor.

În cazul când sarcinile electrice implicate sunt golurile termic active în coada benzii de valență, conducția prin salturi poate fi exprimată ca:

$$\sigma_{hopp} = C_2 \exp\left(-\frac{E_2}{kT}\right) = \sigma_{0hopp} \exp\left(-\frac{E_F - E_B + W_1}{kT}\right) \quad (1.3)$$

unde: $C_2 = \sigma_{0hopp}$ este conducția la marginea de sus a cozii benzii de valență, W_1 este energia de salt prin tunelarea barierei de potențial.

c) Conducția prin salt între stări localizate (vecine) în vecinătatea nivelului Fermi, care are loc la temperaturi foarte mici și poate fi exprimată în felul următor:

$$\sigma = C_3 \exp\left(-\frac{W_2}{kT}\right) \quad (1.4)$$

unde C_3 – este extrapolarea curbei (1.4) care exprimă conducția prin salturi pentru temperatura $T=0K$; W_2 – energia de activare a saltului la nivelul Fermi, valoarea căreia este de ordinul jumătății de lățimi a benzii stărilor localizate lângă nivelul Fermi, adică $\frac{x-y}{2} = W_2$ (Figura 1.2b).

d) Conducția prin salt prin stări localizate (mai îndepărtate spațial dar cu același nivel energetic), în vecinătatea nivelului Fermi.

La temperaturi foarte joase, când $kT < (x - y)$, sau când densitatea de stări $N(E)$ este ca în modelul CFO salturile în stările localizate vecine nu pot avea loc. În schimb pot avea loc salturi în stări localizate mai îndepărtate spațial, dar care au același nivel energetic. În acest caz

dependența conductibilității de temperatură a fost calculată în lucrările lui Mott și se exprimă astfel:

$$\sigma = C_3^1 \exp\left(-BT^{-\frac{1}{4}}\right), \quad (1.5)$$

unde $B = 2\left[\alpha^3/kT(E_F)\right]^{\frac{1}{4}}$; $N(E)$ este densitatea de stări la nivelul Fermi; α – este un coeficient ce exprimă viteza de cădere a funcției de undă.

În consecință, într-un interval foarte larg de temperaturi se așteaptă o dependență a conductivității de temperatură ilustrată în Figura 1.3.

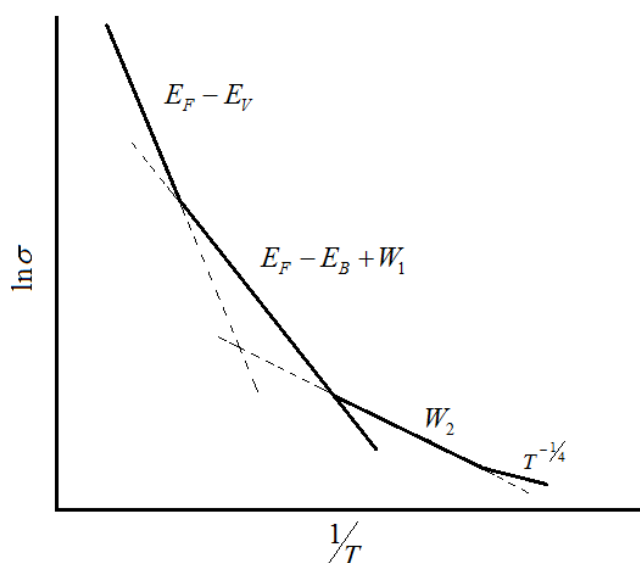


Fig. 1.3. Dependenta electroconductivității semiconductoarelor necristaline de temperatură preconizată de modelul Mott–Davis (Figura 1.2b) [9]

1.2. Fenomenele de contact, de electrod și de suprafață în calcogenuri sticloase

Fenomene de contact și de electrod

Proprietățile electrofizice ale SChS în mare măsură sunt determinate de procesele electronice de contact [8]. Asemenea fenomene electronice neechilibrate apar la trecerea curentului electric prin contactul semiconductor-metal (electrolit) sau prin contactul a doi semiconductori diferiți (heterojuncție) sau două regiuni ale aceluiași semiconductor cu diferite tipuri de conducție (joncțiunea p-n). Faptul că calcogenurile necristaline au o lărgime bine definită a benzii interzise, E_g , valori determinate ale afinității electronice χ , și ale lucrului de ieșire ϕ aduce la aceia că în zona de contact a acestor materiale trebuie să existe un domeniu de sarcină spațială (DSS), proprietățile căreia sunt determinate de compoziția SChS, materialul

contactului și de condițiile de interfață. Parametrii DSS sunt determinați și de faptul că în toți calcogenicii amorfi există o densitate mare de stări localizate, distribuite cvasicontinuu în banda interzisă, iar densitatea de stări $N(E)$, la nivelul Fermi este finită [7,9] chiar și la OK . Această situație conduce la valori mici ale lungimilor de ecranare și ale altor proprietăți specifice ale DSS.

Într-adevăr, în apropierea electrozilor aceste stări pot captura și reține sarcinile de ambele semne, creând astfel un DSS și bariere de potențial corespunzătoare. Grosimea DSS se estimează după bine-cunoscuta formulă pentru lungimea de ecranare:

$$\lambda = \left(\frac{\varepsilon \varepsilon_0}{e^2 N_F} \right)^{1/2}, \quad (1.6)$$

unde N_F este densitatea de stări la nivelul Fermi, ε - permitivitatea dielectrică, iar e — sarcina elementară. Luând în considerație că densitatea de stări este mare, de ordinul $N_F \sim 10^{18}$ - $10^{21} \text{ cm}^{-3} \cdot \text{eV}^{-1}$ lungimea de ecranare are valori mai mici de 100 \AA . Asemenea valori ale lungimii de ecranare permit tunelarea purtătorilor prin DSS. De aceea este de așteptat ca contactele metalice cu calcogenicii să fie în mare măsură ohmice, fapt confirmat experimental în multe lucrări ce țin de lipsa asimetriei caracteristicilor volt-amper ale structurilor metal - SChS – metal la diferite polarizări ale tensiunii aplicate, independența capacității electrice a structurilor de frecvența și mărimea tensiunii aplicate, dependența aproape liniară a rezistenței calcogenicului de grosimea sa, influența slabă a materialului electrodului asupra caracteristicii volt-amper și asupra efectului de comutare și altele [4,10-12].

Pe de altă parte, din ecuația (1.6) rezultă că lungimea de ecranare nu trebuie să depindă de temperatură, fapt neconfirmat experimental. Marshall a demonstrat experimental că cu creșterea temperaturii lungimea de ecranare a SChS se micșorează [13], iar în mulți SChS se manifestă o influență impunătoare a materialului de contact asupra proprietăților lor electrice și fotoelectrice [12, 14-16].

Pentru explicarea acestor particularități au fost formulate două concepții fundamentale [8]:

- a) DSS la contactul SChS - metal poate fi semnificativ mai larg decât valorile calculate din formula (1.6), se admite că în domeniul de lângă contacte se formează o barieră de tipul Schottky cu considerarea particularităților calcogenurilor.
- b) În calcogenicii amorfi lipsește DSS (sau este foarte subțire, ceea ce permite o tunelare liberă a purtătorilor), iar proprietățile redresoare ale structurilor SChS – metal, se explică prin difuzia atomilor de metal în calcogenic, cu formarea de domenii în vecinătatea contactului, având o nouă compoziție chimică sau a unui strat dielectric (fenomene de electrod).

În cele ce urmează vom considera rezultatele experimentale ce confirmă aceste concepții, dependent de compoziția calcogenicului, materialul contactului ori / și de condițiile, în care s-a produs experimentul.

Prima concepție, adică formarea unei bariere fizice de contact la interfața SChS – metal a fost confirmată pentru straturile amorfe de Sb_2S_3 , GeSe, STAG și As_2S_3 cu electrozi din Al, Pt, Au și SnO_2 [12,14]. Evidențierea remarcabilă a barierei de contact la limita metalului cu calcogenicul necristalin a fost realizată prin obținerea dependenței capacității sale de frecvența și mărimea tensiunii aplicate. Aceasta s-a reușit doar la micșorarea frecvenței până la nivelul la care perioada semnalului de control ajunge la ordinul de mărime a relaxării dielectrice a probei $T_c \approx \tau_r = \epsilon \rho$, unde ϵ este permitivitatea sticlei calcogenice, iar ρ este rezistivitatea sa [14]. În Figura 1.4 este prezentată dependența capacității structurilor Au- SChS- Al de frecvența tensiunii aplicate pentru două materiale sticloase Sb_2S_3 și As_2S_3 preluată din [14].

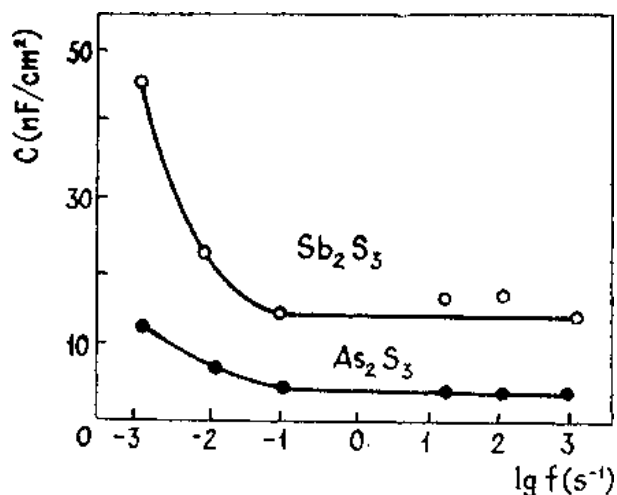


Fig. 1.4. Dependența capacității structurii Au- SChS - Al de frecvența tensiunii aplicate [14].

Valoarea constantă a capacității la frecvențe înalte corespunde capacității geometrice $C = \epsilon \epsilon_0 \rho / L$, unde L este grosimea stratului de calcogenic.

Creșterea capacității la frecvențe joase indică schimbarea lărgimii domeniilor încărcate electric la contacte. În aceste condiții capacitatea corespunde mărimii $C = \epsilon \epsilon_0 / (W_1 + W_2)$, unde W_1 și W_2 sunt lărgimile domeniilor sărăcite la contacte.

Deoarece lărgimea DSS calculată s-a dovedit esențial diferită pentru diferite structuri, de la 5nm în GeSe / Al [17] până la 800 nm în As_2S_3 / Al [14], procesul de formare a barierei de contact la limita metal - SChS a fost elucidat prin studiul detaliat și complex a fotoemisieii

purtătorilor de sarcină din metal în calcogenic, completat de studiul caracteristicilor volt-farad și volt-amper al acestor structuri [14,18-20]. S-au folosit ca metale Mg, Al, Bi, Cr, Sb, Au, Ni, Te, Pt, iar în calitate de SChS sa-u utilizat As_2S_3 , As_2Se_3 , Sb_2S_3 , $As_2S_3Ge_{1,46}$ și $As_2S_3Ge_{4,0}$.

În lucrarea [18] probele pentru studii au fost preparate prin depunere în vid de 10^{-5} Torr atât a straturilor calcogenice, cât și a metalului, într-un singur ciclu tehnologic, fără nici o etapă intermediară de deschidere a camerei de vid, cea ce a exclus (minimizat) procesele de adsorbție ori / și de oxidare a limitei de interfață. Studiul dependenței spectrale a fotoemisiei purtătorilor de sarcină din SChS a permis (utilizând metoda lui Fowler) de a estima înălțimea barierelor de contact la limita metal – SChS pentru diverse combinații dintre compoziția calcogenurii și metalele utilizate. În figura 1.5a, prin linii continui, sunt reprezentate dependențele înălțimilor barierelor de contact pentru As_2S_3 , As_2Se_3 și Sb_2S_3 de valoarea lucrului de ieșire din metalul respectiv. Valorile lucrului de ieșire φ_m ale metalelor utilizate, au fost luate din lucrările [21-22]. Potrivit modelului simplu Schottky pentru contactul metal—semiconductor de tipul p , înălțimea barierei trebuie să scadă liniar odată cu creșterea lucrului de ieșire al metalului, după legea:

$$\varphi_b = E_g + \chi - \varphi_m, \quad (1.7)$$

unde χ este afinitatea semiconductorului. În figura 1.5 sunt arătate prin linii întrerupte dependențele de tipul (1.7) pentru As_2S_3 , As_2Se_3 și Sb_2S_3 . După cum se observă, cu toată împrăștierea semnificativă a valorilor φ_b , curba prezisă de teoria Schottky nu poate descrie dependența experimentală (liniile continui).

Independența (sau slaba dependență) a înălțimii barierei de contact de lucrul de ieșire al metalului se explică prin prezența la interfața de separare a unui strat dielectric subțire ($10 \div 20$ Å) și prin prezența stărilor cu distribuție continuă după energie în zona bidimensională. Acesta este modelul lui Bardeen [22]. Formarea la granița de separare metal—calcogenic a unui strat dielectric, care poate fi transparent pentru sarcina purtătorilor, a fost observat în [23], iar în lucrarea [24] este arătată posibilitatea măririi grosimii acestui strat dielectric cu ajutorul câmpului electric. Se presupune că formarea stratului este determinată de interacțiunea suprafeței calcogenicului cu gazele reziduale din camera de vid în cursul modificărilor tehnologice.

În figura 1.5b este arătată diagrama de benzi probabilă pentru contactul metal – calcogenic. Distanțele energetice între nivelul de echilibru Fermi și vârful benzii de valență în volumul calcogenurilor As_2S_3 , As_2Se_3 și Sb_2S_3 sunt, la temperatura camerei, de, respectiv, 0,95; 0,81 și 0,62 eV [9]. În asemenea condiții, pentru realizarea neutralității la interfață, benzile din calcogenic se curbează în jos, fapt ce ar conduce la apariția contactelor blocante. Excepție fac

contactele de Te. S-a observat că din toate metalele de electrod, Te s-a dovedit a fi singurul cu proprietăți anti blocante și deci în experiment s-a observat fotoemisia de electroni din materialul de contact (Te) în calcogenic prin bariera $\varphi_c = E_g - \varphi_b$, și deci e de așteptat formarea unor contacte ohmice, ceea ce s-a și observat experimental în lucrările [15-16].

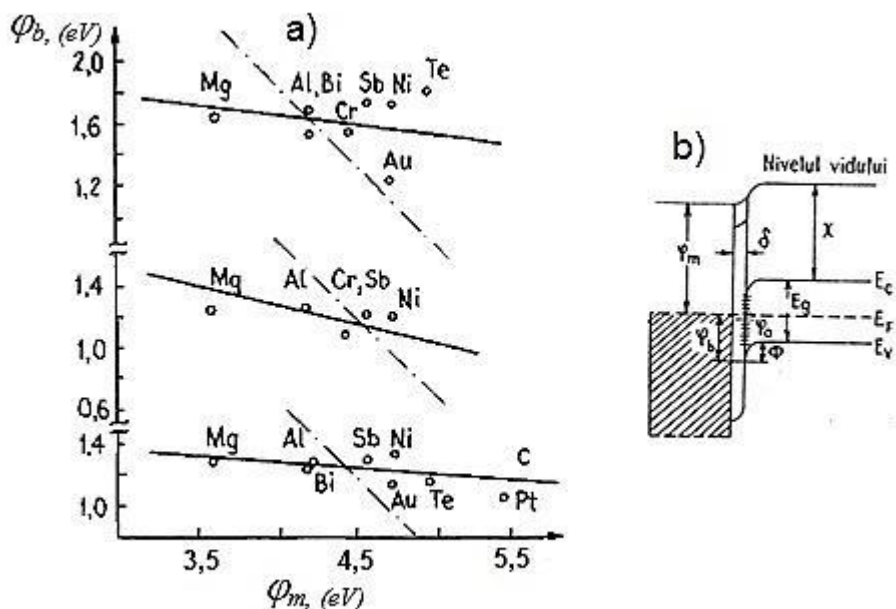


Fig. 1.5. Dependența înălțimii barierei de contact de lucrul de ieșire al metalului, pentru câteva compoziții de calcogenuri (a) și diagrama probabilă de bandă la limita metal - SChS (b) [18].

Cauza acestei comportări nu este clară. Se presupune că acest fapt este legat de difuzia telurului care neutralizează sarcina de pe stările de suprafață. În figura 1.6a sunt arătate caracteristicile volt-amper ale unor structuri simetrice pe bază de As_2Se_3 cu electrozi din telur (curba 1), și nesimetrice, pe bază de $Te-As_2Se_3-Al$ (curba 2). Este evident că în primul caz contactele sunt ohmice, iar în al doilea este ohmic doar unul dintre contacte. În figura 1.6b este arătată dependența $C^{-2} \sim U$ pentru structura $Al-As_2Se_3-Te$, măsurată în vid de 10^{-4} Torr, la temperatura camerei și la frecvența de 10^3 Hz. Caracteristica este tipică pentru o barieră Schottky. Potențialul de difuzie, având o mărime de ordinul a 0,4V și lărgimea domeniului de sarcină spațială $W = 0,25\mu m$ ce află în bună concordanță cu datele de fotoemisie.

În domeniul polarizărilor mai mari ($U > 6$ V) capacitatea încetează de a mai depinde de tensiunea aplicată. Lărgimea DSS în acest caz, $W = 1,0 \mu m$, este comparabilă cu grosimea probei. Concentrația stărilor încărcate în DSS, determinată din panta dependenței considerate este de aproximativ $N_a \approx 5 \cdot 10^{15} cm^{-3}$, ceea ce este cu peste un ordin de mărime mai mică decât densitatea stărilor localizate din As_2Se_3 . Această neconcordanță este naturală, întrucât în condițiile

existenței unui spectru cvasicontinuu de stări localizate, sarcina din DSS se formează pe seama schimbării gradului de ocupare a acestor stări. Acesta din urmă, la rândul său, se determină prin viteza de golire termică a capcanelor.

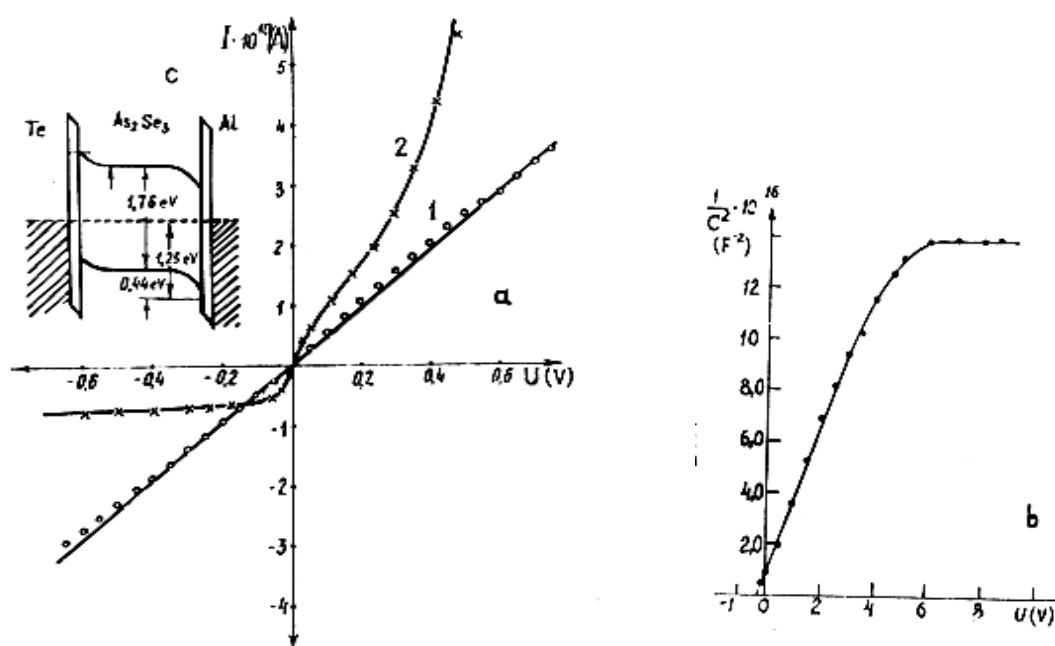


Fig. 1.6. Caracteristicile volt – amper (*a*) ale structurilor : Te – As₂Se₃ – Te (1) și Te – As₂Se₃ – Al (2); *b* - dependența $C^{-2} = f(U)$, pentru structurile Al – As₂Se₃ – Te; *c* - diagrama de bandă posibilă a structurii Te – As₂Se₃ – Al [16].

În figura 1.6c, este arătată o diagramă de bandă posibilă a structurii nesimetrice Te—As₂Se₃—Al, construită după datele de fotoemisie din metalele electrozilor în calcogenicul As₂Se₃. Comparând această schemă cu caracteristicile volt-amper date (Figura 1.6a, curba (2)), se poate concluziona că caracteristica în cauză este determinată de transportul curentului prin domeniul sărăcit al barierei Schottky la granița As₂Se₃—Al și domeniul neutru al probei.

Concepția a doua asupra naturii contactelor blocante în calcogenici, adică posibilitatea apariției unor fenomene de electrod, a fost confirmată într-un șir de lucrări experimentale. Fenomene de electrod sunt fenomenele fizico-chimice care apar la interfața conductorilor electrice (metale și aliaje chimice, semiconductori) cu diferite sisteme ionice (soluții și topiri de electroliți, electroliți solizi) însoțite de trecerea prin această limită a particulelor încărcate - electroni și (sau) ioni. În [15] s-a arătat că în structurile din pelicule de calcogenuri proaspăt preparate, la care un electrod este din aur, capacitatea electrică nu depinde de frecvență. Însă, după 6 luni de păstrare a structurilor în condiții normale, capacitatea lor crește o dată cu micșorarea frecvenței și cu mărirea temperaturii. Acest proces de "îmbătrânire" se accelerează

esențial cu sporirea temperaturii și a timpului de tratare termică. Este evident că la limita de separare se formează un strat de rezistență mare, ca urmare a interacțiunii chimice a materialului calcogenic și a electrodului din aur. Procesele de electrod au loc deosebit de intensiv (în scară reală de timp) în structuri funcționale bazate pe calcogenuri binare ori ternare, dotate cu electrozi din Ag, la iluminarea lor cu lumină din regiunea absorbției fundamentale. Acest fenomen este cunoscut ca fenomenul de fotodizolvare (sinonim cu fotodopare ori fotodifuzie) a Ag în SChS [25-27].

Un alt fenomen de electrod este fenomenul transformărilor electrochimice (FTEC) la interfața metal – SChS [26, 28 ,29]. Acest fenomen are loc în cazul utilizării electrozilor din metale (de exemplu Al) care în condiții obișnuite nu interacționează cu SChS. Interacțiunea apare doar când se aplică un câmp electric transversal și este însoțită de variația tuturor parametrilor fizici ai structurii funcționale. Intensitatea (viteza) de interacțiune este determinată de densitatea curentului ce trece prin interfața Al –SChS, adică de direcția și intensitatea câmpului electric aplicat, precum și de toți factorii externi care aduc la variația conductivității electrice a calcogenurii, cum ar fi iluminarea, încălzirea ori umiditatea mediului ambiant [30].

Menționăm în sfârșit, că umiditatea mediului ambiant influențează puternic însăși DSS la limita metal – SChS. În figura 1.7 sunt arătate curbele de variație a capacității structurilor Al-SChS-Al, la variația mărimii tensiunii aplicate [20], la frecvența de 10^{-2} Hz. Sunt date valorile pentru As_2Se_3 .

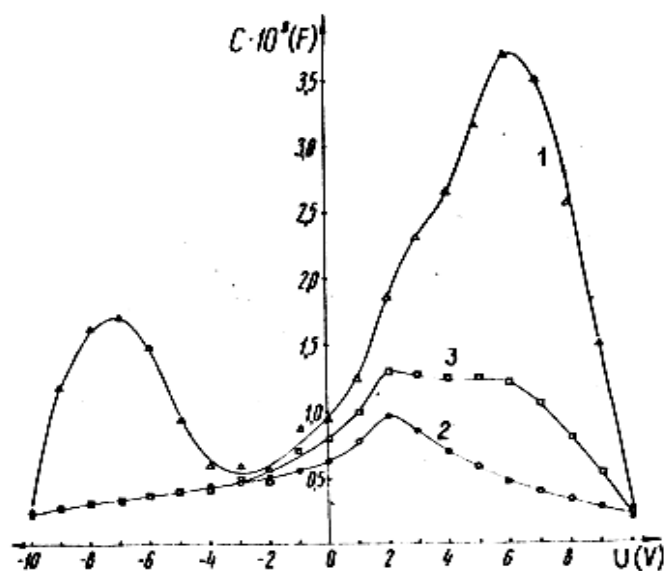


Fig. 1.7. Caracteristicile volt-farad ale structurilor Al— As_2Se_3 —Al, măsurate în: 1 — aer; 2 — vid 10^{-4} Torr; 3 — după o repetare a introducerii aerului în criostat. Polarizarea este arătată față de electrodul exterior [20].

Curba 1 este determinată, la temperatura camerei în aer, pe structura care a fost păstrată relativ multă vreme (două zile), în condițiile mediului ambiant. Curba 2 este obținută după evacuarea criostatului în care s-a aflat structura până la un vid de 10^{-4} Torr. Curba 3 este măsurată după umplerea criostatului cu aer. După cum se observă, capacitatea structurii este o funcție complexă de tensiunea aplicată și extrem de sensibilă la condițiile de păstrare a probelor și la modul de conducere a experimentului. Cea mai simplă și mai reproductibilă este caracteristica volt-farad, măsurată în vid (curba 2). După cum se poate observa, capacitatea structurii se schimbă în acest caz după o curbă cu un maxim, deplasat față de poziția zero a axei tensiunilor. O astfel de comportare a capacității indică faptul că ea este determinată de capacitatea a două bariere de contact, care pot fi considerate ca două diode, dispuse în opoziție.

În acest caz se poate considera că frecvența aplicată este astfel încât schimbarea capacității joncțiunilor cu tensiunea este mai importantă decât modificarea rezistențelor lor diferențiale și deci, pentru orice polaritate a tensiunii aplicate este determinantă capacitatea diodei polarizată în sens invers. De aceea caracteristica volt-farad trebuie să prezinte, un maxim în $C_0 = C_1C_2/(C_1 + C_2)$, la o anumită polarizare dependentă de asimetria joncțiunilor. Din Figura 1.7 (curba 1) se vede că dependența de câmp a capacității structurilor care au fost păstrate și (sau) măsurate în aer, constă, cum era de așteptat, din două maxime puternic exprimate dispuse aproape simetric față de zero. Remarcabil este faptul că, deși ambele joncțiuni pot fi influențate de starea mediului ambiant, joncțiunea formată la contactul de deasupra (picul la polarizarea pozitivă) este esențial mai sensibilă către acest mediu. Mai mult, această joncțiune este atât de sensibilă, că influența mediului ambiant poate fi observată chiar în scară reală de timp. Aceasta denotă rolul deosebit al fenomenelor de suprafață în SChS, care în mare măsură influențează toate fenomenele electronice în aceste materiale.

Fenomene de suprafață.

Fenomenele de suprafață exprimă proprietățile deosebite ale straturilor de suprafață, adică a straturilor subțiri la interfața dintre diferite faze ale substanțelor ce se află în contact. Aceste proprietăți se datorează excesului de energie liberă a stratului de suprafață. Fenomenele de suprafață pot fi de natură pur fizică sau însoțite de transformări chimice. Impactul suprafeței calcogenurilor sticloase asupra proprietăților lor fizice s-a examinat pentru prima dată în lucrările [31, 32], considerând compoziția binară As_2Se_3 . Au fost studiate cinetica și distribuția spectrală a fotoconductivității de suprafață, în condițiile tratării mecanice și chimice a mostrelor masive de As_2Se_3 cu prafuri abrazive, HF concentrat ori soluții de NaOH de diverse concentrații. Impactul condițiilor de suprafață s-a dovedit a fi impunător și este reprezentat în Figura 1.8 prin dependența conductivității relative de suprafață în funcție de lungimea de undă a fluxului de

lumină aplicat. Fotoconductivitatea de suprafață crește pe măsura îmbunătățirii calității suprafeței (trecerea de la mostre cu suprafețe abrazive la cele tratate chimic, și mai departe la cele cu suprafața lustruită). Acest rezultat se explică de autori prin broșarea legăturilor chimice nesaturate (rupte) la suprafață, diminuarea concentrației centrelor de recombinare la suprafață și creșterea duratei timpului de viață a purtătorilor de sarcină majoritari.

Influența adsorbției gazelor asupra proprietăților electrofizice ale calcogenurilor sticloase din sistemul binar As – Se, inclusiv pentru compoziția chimică sticloasă As_2Se_3 a fost considerată în lucrările [33-35] prin aplicarea vaporilor de apă, amoniacului, dioxidului de azot mono ori / și dioxidului de carbon, precum și a oxigenului molecular.

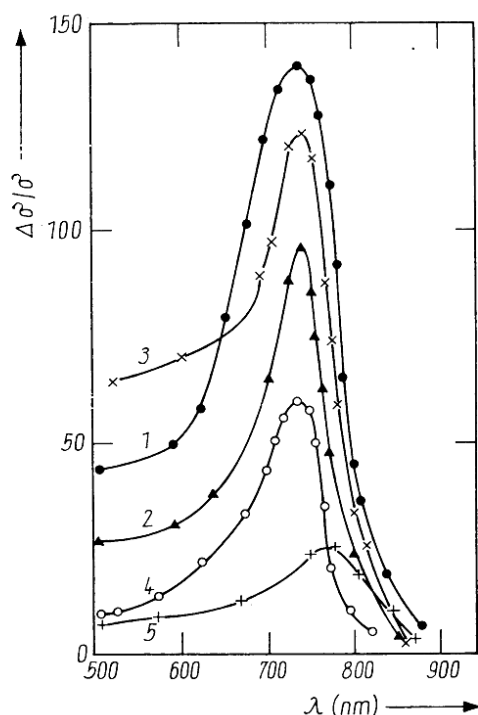


Fig. 1.8. Distribuția spectrală (în unități arbitrare) a fotosensibilității mostrelor de As_2Se_3 sticlos, suprafața cărora a fost tratată prin diferite metode: 1- lustruită cu pastă de diamant; 2 – tratată cu acid HF concentrat; 3 – tratată cu acid HNO_2 concentrat; 4 - nelustruită și tratată cu bază Na OH; 5 – șlefuită [31, 34].

S-au făcut măsurări ale conductivității electrice de suprafață σ_s , fotoconductivității $\Delta\sigma$, precum și a cineticii fotoconductivității relative pentru ambele polarizări ale tensiunii aplicate la electrodul punctiform (metoda descrisă în [31]). S-a constatat că toți parametrii electrofizici considerați sunt evident mai sensibili către vaporii de H_2O și NH_3 .

În afară de aceasta s-a evidențiat că variația parametrilor electrofizici ale mostrelor de As_2Se_3 cu suprafețele lustruite este neesențială la aplicarea oricărui gaz din cele menționate. În Figura 1.9a este reprezentată dependența conductivității electrice de suprafață a mostrei de

As₂Se₃ șlefuite, de presiunea vaporilor de apă în camera de măsurare. Prin aplicarea diferitor polarizări la electrodul punctiform, s-a constatat (1.9a) că dependent de presiunea vaporilor de apă, conductibilitatea de suprafață se realizează: la presiuni mici – prin transportul de goluri (σ_p), iar la presiuni avansate – prin transportul de electroni (σ_n).

Inversia tipului conductivității electrice de suprafață are loc la presiunea vaporilor de H₂O aproximativ egală cu $1,7 \cdot 10^3$ Pa. Același fenomen are loc și în cazul aplicării vaporilor de amoniac. În figura 1.9b este reprezentată influența vaporilor de NH₃ asupra conductivității electrice de suprafață σ_s , precum și a fotoconductivității $\Delta\sigma$ a masivului de As₂Se₃.

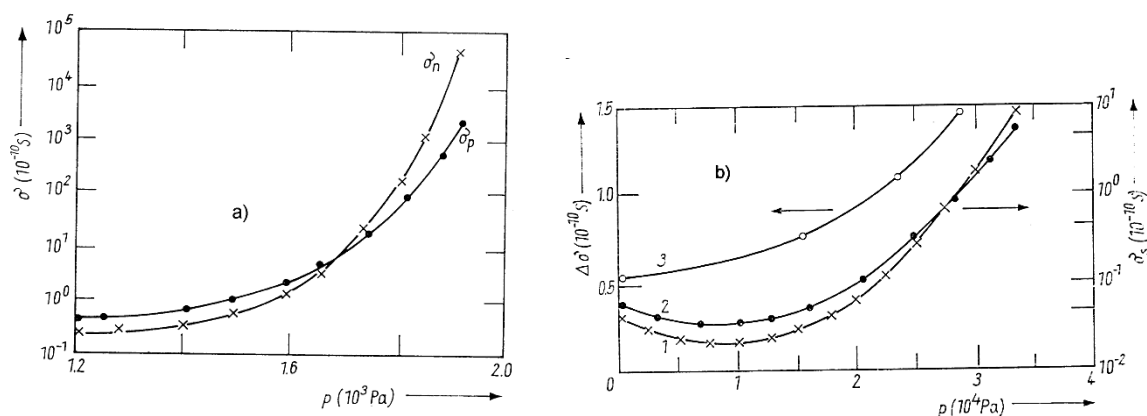


Fig. 1.9. Dependența conductivității electrice de suprafață a As₂Se₃ șlefuite, σ_p și σ_n de presiunea vaporilor de apă (a), precum și variația conductivității (1), (2) de suprafață și a fotoconductivității (3) dependent de presiunea amoniacului, pentru ambele polarizări ale electrodului punctiform (b) [33-35].

Din această figură se vede clar că, deși amoniacul influențează parametrii conductivi ai SChS similar cu vaporii de H₂O, această influență este cu 2-3 ordine de mărime mai mică, iar tranziția de la conducția de tipul p spre conducția de tipul n se produce la presiuni mult mai înalte ($\sim 3 \cdot 10^4$ Pa) ale vaporilor de NH₃.

Datorită acestor rezultate autorii au ajuns la concluzia că creșterea similară a conductivității electrice de suprafață la adsorbția vaporilor de H₂O și de NH₃ denotă faptul că fenomenele de suprafață sunt de natură electronica (nu ionică), fapt confirmat și de inversia tipului de conductivitate de la tipul p la tipul n . Lucrările menționate au fost realizate la concentrații foarte mari ale gazelor țintă, iar rezultatele obținute au o conotație mai mult calitativă, referitor la fenomenele de suprafață în SChS induse de adsorbția gazelor din mediul ambiant. Totuși, important este că aceste lucrări au indicat căile de sensibilizare a fenomenelor de suprafață, dependența lor de calitatea suprafeței: adsorbția gazelor și influența lor asupra

parametrilor electrofizici crește dramatic cu creșterea dezordinii spațiale (și posibil) celei compoziționale ale suprafeței. Aceasta a dus la investigarea fenomenelor de suprafață în pelicule subțiri de calcogenuri sticloase cu diverse structuri spațiale și compoziționale.

Interesul real către fenomenul de adsorbție a gazelor în structuri bazate pe calcogenuri sticloase a apărut după publicațiile dedicate procesului de sesizare a propil aminei ($C_3H_7NH_2$ – gaz ce se emite la descompunerea peștelui alterat) cu pelicule din dimorfit (As_4S_3) artificial [36-40]. Pelicule dezordonate de dimorfit (Figura 1.10a) care, conform analizei difracției razelor X, conțineau ambele faze α și β ale acestui material, au fost obținute prin sublimarea ori evaporarea materialului inițial în vid, pe substraturi de Pirex cu electrozi din Al.

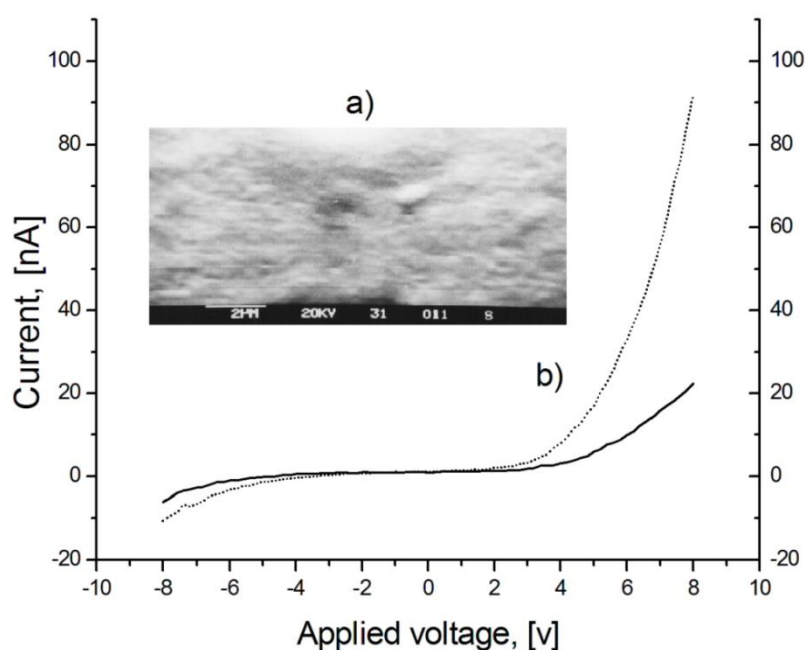


Fig. 1.10. Microimaginea suprafeței peliculei As_4S_3 (a) și caracteristica volt – amper a structurii Al - As_4S_3 - Al, măsurată în aer și în vapori de propilamină la temperatura camerei (b) [36].

Caracteristicile volt-amper ale acestor structuri funcționale (Figura 1.10b) s-au dovedit a fi nesimetrice, neredresate și ne ohmice; fapt explicat de autori prin apariția curenților limitați de domenii cu sarcină spațială, care apar la injecția purtătorilor de sarcină majoritari din metal în calcogenură. Ramura polarizării pozitive a caracteristicii volt-amper în scară dublu-logaritmică este reprezentată în Figura 1.11a. Se vede că pe parcursul a două ordine de mărime această caracteristică se descrie ca:

$$I = AU^m \tag{1.8}$$

unde A este un coeficient de proporționalitate iar m este factorul puterii, care s-a dovedit a fi puternic influențat de mediul ambiant.

Valoarea obținută a factorului de putere $m > 3$ indică o distribuție exponențială a stărilor localizate într-un anumit interval al benzii interzise, care se reprezintă prin relația:

$$N(E) = N_0 \exp\left(\frac{E_V - E}{\Delta}\right), \quad (1.9)$$

unde $N(E)$ este distribuția de stări pe o unitate de nivel energetic, E_V – muchia benzii de valență, Δ – parametrul caracteristic de distribuție a stărilor localizate, $N_0 = N_i/\Delta$, și N_i - densitatea de stări în intervalul cuprins între poziția nivelului Fermi de echilibru și poziția lui la polarizarea respectivă (a câmpului electric dat).

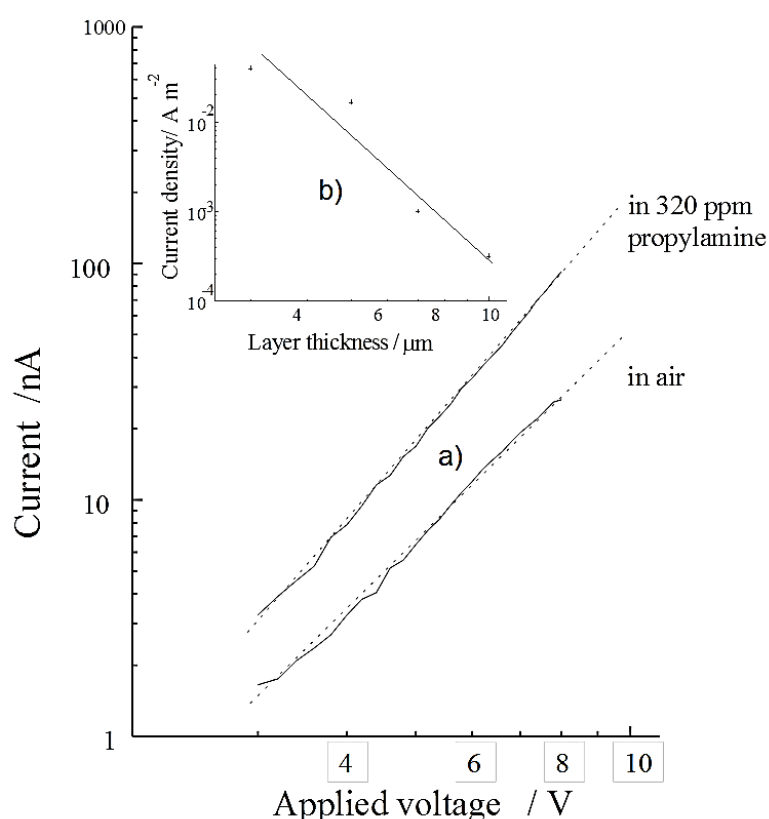


Fig. 1.11. Caracteristica volt-ampere la polarizare pozitivă $U = 3,0$ V (a) și dependența densității curentului de grosimea peliculei de dimorfrit (b) [36,39].

Caracteristica volt-ampere în acest caz se descrie prin relația [41]:

$$J = N_v e \mu \left(\frac{\varepsilon}{N_i \cdot e} \right)^l \frac{U^{l+1}}{d^{2l+1}}, \quad (1.10)$$

iar $l = \frac{\Delta}{kT}$, unde J – este densitatea curentului, N_v – este numărul efectiv de stări în banda de valență, e - sarcina elementară, μ - mobilitatea de drift, ε - permitivitatea dielectrică a As_4S_3 , k -

constanta lui Boltzmann T – temperatura absolută, U – tensiunea aplicată, d – grosimea peliculei de dimorfit.

În figura 1.11b, densitatea curentului prin pelicula de dimorfit este reprezentată versus grosimii acestei pelicule în scară dublu logaritmică. Factorul de putere, calculat din înclinația acestei linii, s-a dovedit a fi ≈ 5 , ceea ce univoc confirmă limitarea curentului de un domeniu cu sarcină spațială. Figura 1.11 și ecuația (1.10), luate în ansamblu, permit evaluarea parametrului caracteristic de distribuție a stărilor localizate, precum și variația lui la adsorbția propilaminei ca:

$$\Delta = (m-1)kT. \quad (1.11)$$

Din figura 1.11a se vede că adsorbția vaporilor de propilamină aduce la variația înclinației caracteristicii volt-ampere și respectiv a parametrului Δ , de la $\Delta_a = 0,055 eV$ până la $\Delta_p = 0,062 eV$. În așa mod adsorbția vaporilor de propilamină modifică distribuția energetică a stărilor localizate în banda interzisă a peliculei de dimorfit, fapt ce motivează creșterea densității curentului. Mai mult ca atât, din Figura 1.11a se vede că adsorbția vaporilor de propilamină concomitent aduce la deplasarea caracteristicii volt-ampere în direcția curenților mai mari, ceea ce ar însemna descreșterea concentrației capcanelor (stărilor localizate). Din analiza acestor rezultate autorii au sugerat că interacțiunea dintre vaporii de propilamină și pelicula de dimorfit are loc în două etape: adsorbția fizică a propilaminei, ce are loc preferențial prin cavitățile fibrilare ale moleculelor de dimorfit, urmată de chemosorbția moleculelor de propilamină și interacțiunea lor cu stările localizate din banda interzisă a As_4S_3 , ce se finalizează cu neutralizarea unei părți din aceste stări.

Mai recent au apărut și alte lucrări științifice dedicate interacțiunii gazelor toxice, atât cu compoziții sticloase binare cât și cu unele compoziții ternare ori cuaternare. Compoziția sticloasă binară $Te_{13}Ge_3$ a fost studiată în lucrarea [42] cu scopul evidențierii sensibilității peliculelor subțiri ale acestui material către oxidul de azot (NO) pentru elaborarea unor senzori de acest gaz deosebit de toxic funcționabil la temperatura camerei. Lucrarea poartă un caracter aplicativ și nu elucidează fenomenele fizice de suprafață ce au loc la adsorbția gazelor. S-a demonstrat că compoziția $Te_{13}Ge_3$ ușor poate fi sintetizată prin amestecul și topirea elementelor componente în vid, iar peliculele subțiri obținute prin evaporarea în vid și crescute pe substraturi din Si/ SiO_2 au aceeași structură și fază amorfă, cu o compoziție ce puțin diferă de materialul sursă. Sunt remarcabile caracteristicile cinetice ale răspunsului acestor structuri la aplicarea repetată a vaporilor de NO cu o concentrație variată care sunt reprezentate în Figura 1.12. Curba (a) reprezintă sensibilitatea inițială a senzorului, iar curbele (b) și (c) – peste 3 și 6 zile respectiv.

Sensibilitatea către NO este înaltă și, pare-mi-se este rapidă. Concomitent, autorii menționează negativ timpul mare ($\approx 2h$) de recuperare a semnalului. În lucrare nu se aduc careva date ce țin de selectivitatea către gaze adiacente ori stabilitatea către alți factori externi.

Sub aspect aplicativ au fost cercetate fenomenele de adsorbție a gazelor poluante în calcogenuri ternare [42–45]. Pelicule subțiri din materiale calcogenice Ge–As–Te [43] și As–S–Te [44] au fost preparate și caracterizate pentru aplicarea în senzori de gaze conductivi ori sub aspect de tranzistori cu efect de câmp.

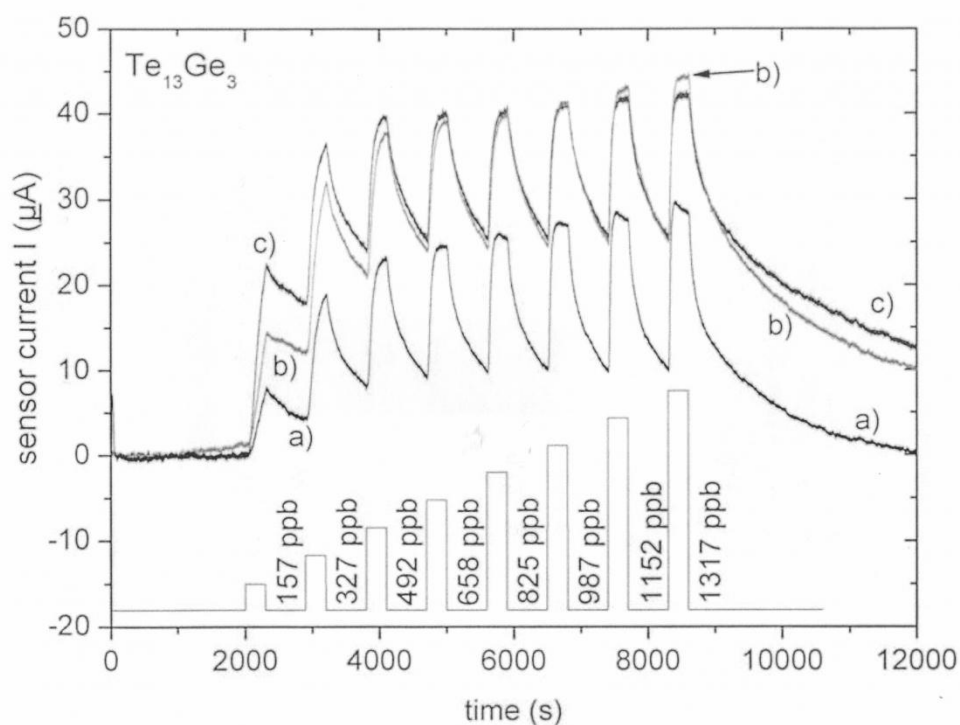


Fig. 1.12. Semnalul de răspuns al peliculei subțiri de $Te_{13}Ge_3$ la aplicarea diferitor concentrații de NO în aer uscat: a) inițial, b) peste 3 zile, c) peste 6 zile [42].

În primul caz, au fost studiate structuri funcționale Al–SChS–Al în configurația “sandwich” crescute pe substraturi de Pyrex prin evaporarea succesivă a peliculelor de metal, calcogenură și din nou metal. Tranzistorii cu efect de câmp, sensibili la gaze au fost confecționați utilizând structura standard a tranzistorului clasic de câmp Si/ SiO_2 pe care succesiv a fost crescut un strat de calcogenură sensibilă la gaze. Senzorii de acest tip posedă dimensiuni mici, rezistență mică de ieșire, precum și posibilitatea de a integra mai mulți micro-senzori în același dispozitiv senzorial.

Au fost studiate caracteristicile volt–amper și cele tranzitorii în condițiile aplicării a diverse gaze toxice (NO_2 ; CO; SO_2 ; NH_3 ; DMMP) cu diverse concentrații. În tranzistorii de câmp s-au considerat caracteristicile volt – amper sursă - drenaj ($I_{SD} - U_{SD}$) la diverse tensiuni aplicate la

grilă U_G în condițiile influenței gazelor toxice menționate. S-a constatat că aceste compoziții de calcogenuri ternare manifestă o sensibilitate sporită către concentrații mici (ppm – ppb) de dioxid de azot. Interferența sensibilității către acest gaz cu sensibilitatea către CO , SO_2 și DMMP, este neesențială. În concluzie autorii menționează posibilitatea aplicării compozițiilor ternare de calcogenuri studiate ca elemente sensibile ale traductorilor de gaze utilizați la monitorizarea mediului ambiant ori controlul unor procese chimice.

O conotație aparte a proprietăților adsorbitive o au calcogenurile ternare obținute prin introducerea în matricea de bază a calcogenurii $SnSe_2$ a atomilor de Ag. Este cunoscut că Ag modifică esențial această matrice ce rezultă în apariția unor noi proprietăți fizice ale materialului. În lucrarea [45], prin metoda topirii în vid, au fost sintetizate calcogenuri sticloase ternate: $SnSe_2Ag_{0,1}$; $SnSe_2Ag_{0,2}$; $SnSe_2Ag_{0,5}$; $SnSe_2Ag_{1,0}$. În baza acestor materiale au fost obținute pelicule subțiri utilizând metoda radiației masivului calcogenic cu raza de laser pulsant. Analiza difracției razelor X a acestor pelicule a demonstrat că în starea amorfă se află doar peliculele $SnSe_2Ag_x$ ce conțin cantități mici de Ag, adică $x=0,1$ ori $x=0,2$. Influența adsorbției gazelor asupra rezistenței electrice a fost studiată doar pentru compoziția $SnSe_2Ag_{0,2}$.

Dispozitivul senzorial a fost realizat prin depunerea acestui material pe o placă de ceramică cu electrozi planari din Pt. A fost testată influența metanului, oxidului de carbon, dioxidului de azot, precum și a vaporilor de apă asupra caracteristicilor tranzitorii ale rezistenței electrice.

Sensibilitatea către aceste gaze s-a dovedit a fi de ordinul $\frac{R_{aer}}{R_{gaz}} \approx 2,5-3,3$ la temperatura de operare $600^{\circ}C$. Mecanismul de interacțiune dintre gaz și SChS, precum și cel de sensibilitate către aceste gaze n-a fost discutat ori analizat.

Revista bibliografică a fenomenelor de suprafață, inclusiv și ce ține de interacțiunea cu gazele, în calcogenuri sticloase cuaternare va fi prezentată în compartimentul ce urmează.

1.3. Proprietățile fizice ale calcogenurilor sticloase cuaternare

Sticlele cuaternare au fost sintetizate încă la începutul dezvoltării concepției despre starea sticloasă a semiconductorilor calcogenici cu scopul evidențierii variației proprietăților fizico-chimice ale materialului la substituția parțială a elementului de calcogen. Una din primele lucrări în acest domeniu a fost realizată de Z.U. Borisova și V.N. Timofeeva [46], dedicată studiului variației densității și micro durtății sticlelor cuaternare $AsSe_xS_{1,5-x}Ge_y$ la substituția în calcogenura ternară $AsS_{1,5}Ge_y$ a 50% de atomi de S cu atomi de Se. S-a stabilit că atât densitatea cât și micro durtatea sticlelor crește la această substituție, iar tendința formării stării

sticloase a materialului se menține aceeași. Dependența densității și micro durtății, precum și a temperaturii de înmuiere a aliajelor sticloase din sistemul cuaternar As-S-Se-Ge de concentrația atomilor de Ge a fost cercetată în lucrarea [47]. Investigațiile au fost realizate pe direcția secțiuni compoziționale $AsS_{1,5}Se_{1,5}Ge_x$ în limitele $x = 0,14 \div 5,00$.

S-a stabilit că cu creșterea concentrației atomilor de germaniu până la 50% at., toți parametri fizico-chimici menționați cresc aproximativ monoton. Influența plumbului asupra abilității de formare a stării sticloase a substanței a fost studiată în lucrarea [48], dedicată studiului proprietăților fizico - chimice ale sticlelor cuaternare din sistemul Ge-Pb-As- Se. Recent, a fost realizată o lucrare de estimare a proprietăților fizico-chimice a calcogenurilor sticloase în bază de Selen și telur pentru sistemul cuaternar $Ge_{19-y}Se_{63,8}Sb_{17,2}Te_y$ [49], reieșind doar din compoziția chimică a substanței utilizând diverse relații aditive bazate pe teoriile clasice ale lui Pauling și Milliken ce țin de electronegativitatea și afinitatea elementelor chimice, precum și de teorii mai recente [50-51] și confirmarea lor experimentală [52-55], dedicate rolului important al numărului mediu de coordinație al atomilor (\bar{r}) a calcogenurii sticloase asupra proprietăților lor fizice. Numărul mediu de coordinație pentru calcogenura $Ge_{19-y}Se_{63,8}Sb_{17,2}Te_y$ calculat ca:

$$\bar{r} = \frac{\alpha N_{Ge} + \lambda N_{Se} + \gamma N_{Sb} + \nu N_{Te}}{\alpha + \lambda + \gamma + \nu}, \quad (1.12)$$

unde $\alpha, \lambda, \gamma, \nu$ sunt % at. , iar $N_{Ge} = 4, N_{Se} = 2, N_{Sb} = 3, N_{Te} = 2$, numărul de legături covalente ale elementelor respective, crește cu creșterea concentrației telurului, deoarece atomii de Te cu $\bar{r} = 2$ substituie atomii de Ge cu $\bar{r} = 4$. În lucrarea [49] au fost estimate de asemenea variația numărului de electroni solitari (L), devierea aliajului sticlos de la compoziția stoichiometrică (R), temperatura de înmuiere (T_g), și chiar lățimea benzii interzise cu creșterea concentrației de Te . Bineînțeles că această lucrare poartă doar un caracter calitativ, de care trebuie de ținut cont în investigații experimentale cantitative.

Proprietățile electrice ale calcogenurilor sticloase cuaternare au fost studiate în ultimele decenii în lucrări experimentale legate mai mult de comutarea cu efect de memorie, în premieră descoperite anume în aceste materiale [4,5], precum și de transportul sarcinii electrice în ele [47,56-59]. În lucrarea [56] a fost studiată electroconductivitatea calcogenurilor sticloase Sb-As-S-Tl în dependență de compoziția chimică a materialului (Tabelul 1.1), pe secțiunea cvasi binară $[(Sb_2S_3)_x(As_2S_3)_{1-x}]_{0,8}[Tl_2S]_{0,2}$. S-au cercetat mostre masive în formă de pastile, obținute prin sinterizarea prafului respectiv la presiuni de 9 ton/cm² la temperatura camerei. Măsurările au fost efectuate în vid, la frecvențe joase ($5-13 \cdot 10^3$ Hz), pentru intervalul de temperaturi 100-

250⁰C. S-a stabilit că pentru toate compozițiile, conductibilitatea electrică crește exponențial cu temperatura (Figura 1.13), și deci poate fi descrisă printr-o relație de forma legii lui Arrhenius:

$$\sigma(T) = \sigma_0 \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right), \quad (1.13)$$

Energia de activație E_a , precum și electroconductivitatea SChS în cauză sunt expuse în Tabelul 1.1. După cum se vede din acest tabel, deși nemonoton, atât electroconductivitatea, cât și energia de activare descresc cu creșterea concentrației de As₂S₃. Autorii nu discută și nu comentează aceste rezultate.

Tabelul 1.1. Compoziția chimică, energia de activație și conductibilitatea electrică la 180⁰C a sticlelor calcogenice cuaternare din sistemul Sb-As-S-Tl [56].

No	Sb ₂ S ₃ - As ₂ S ₃ - Tl ₂ S	E _a (eV)	σ _{180°} (Ω cm ⁻¹)	log σ _{180°C}
13	0.8 - 0 - 0.2	2.08	6.8 × 10 ⁻⁷	-6.17
15	0.5 - 0.3 - 0.2	1.02	10.6 × 10 ⁻⁹	-7.95
16	0.35 - 0.45 - 0.2	1.55	2.2 × 10 ⁻⁹	- 8.65
17	0.2 - 0.6 - 0.2	1.83	1.5 × 10 ⁻⁹	- 8.82
19	0 - 0.8 - 0.2	1.87	1.1 × 10 ⁻⁹	- 8.97

În acest context, un studiu mai amplu al electricconductivității a fost realizat în lucrarea [57] pentru sticlele cuaternare As₃₈Te₄₃Ge₁₄S₅. În această lucrare au fost studiate caracteristicile volt - amper ale structurilor funcționale de tipul “sandwich” bazate pe calcogenura cuaternară As₃₈Te₄₃Ge₁₄S₅ cu electrozi din Au, în intervale largi de tensiuni electrice aplicate (10⁻² -10V) și temperaturi (-135 ÷ 85)⁰C. Rezultatele sunt reprezentate în Figura 1.14. Din aceste caracteristici autorii au stabilit că pentru domeniul polarizărilor mici (până la ~0,5 V) conductibilitatea depinde de temperatură conform legii clasice a lui Arrhenius (1.13), cu energia de activare $E_a = 0,504eV$, ($\Delta E = 1,08eV$) și factorul pre exponențial $\sigma_0 = 200 \div 300(\Omega^{-1}cm^{-1})$. Pe de altă parte, la temperaturi moderate și /ori mici, conductivitatea electrică a SChS se mărește cu creșterea intensității câmpului electric aplicat (Figura 1.14), iar această mărire se diminuează cu creșterea temperaturii.

O asemenea comportare indică faptul că conductibilitatea electrică în domeniul temperaturilor intermediare ori mici are loc prin salturi cu pas aleatoriu ale golurilor prin gropile de potențial (stări localizate) în banda interzisă, asistate de fononi.

Pentru analiza rezultatelor, autorii utilizează teoria fenomenologică a salturilor propusă în [58], care aduce la o formulă empirică ce descrie dependența conductivității electrice a SChS de intensitatea câmpului electric și temperatură:

$$\sigma(F, T) = \sigma_0(0, T) \exp\left[\frac{eLF}{kT}\left(1 - \frac{T}{T_0}\right)\right], \quad (1.14)$$

unde F și T sunt intensitatea câmpului electric, L - valoarea medie a distanței (lungimii) saltului, T_0 - pragul de temperatură mai sus de care σ nu mai crește cu creșterea intensității câmpului electric, $\sigma_0(0, T)$ - este conductivitatea la valori mici ale câmpului electric. Calculele au arătat că valoarea medie a distanței salturilor este $L=70 \text{ \AA}$ iar $T_0=450K$, valoare foarte aproape de temperatura de înmuiere a aliajului sticlos $T_g = 455K$.

Tot prin salturi cu pas aleatoriu ale golurilor prin gropile de potențial (stări localizate) asistate de fononi a fost întreprinsă tentativa de a explica conductivitatea electrică la curent alternativ (CECA) în compozițiile cuaternare Ge-Sb-Bi-Se [60]. În figura 1.15 este reprezentată $\sigma(\omega, T)$ în funcție de temperatură pentru pelicula de compoziția $\text{Ge}_{20}\text{Sb}_{15}\text{Bi}_{10}\text{Se}_{55}$ la diverse frecvențe ale câmpului aplicat. Se observă o dependență impunătoare a CECA de frecvența tensiunii aplicate ce se exprimă printr-o funcție de putere. Dependența factorului de putere s de temperatură pentru diverse compoziții este inserată în figura 1.15.

Autorii au încercat de a explica cantitativ rezultatele utilizând două modele teoretice de bază existente: tunelarea purtătorilor de sarcină între gropile de potențial propus de Austin, Mott și Davis [9], precum și modelul salturilor purtătorilor de sarcină pe deasupra barierelor de potențial ale acestor gropi propus de Elloitt [61].

Primul model (Mott) s-a dovedit de a fi incompatibil cu rezultatele experimentale, deoarece el prezice o independență a factorului s de temperatură, fapt ce contrazice rezultatelor obținute și demonstrate prin curbele inserate în Figura 1.15, care demonstrează că s se micșorează cu creșterea temperaturii. Exprimarea datelor experimentale prin formulele propuse de al doilea model (Elliot) de asemenea au adus la un eșec, deoarece s-a depistat o diferență foarte mare, atât între parametrii reali și cei prezisi de teorie, cât și între însăși dependențele lor de temperatură.

Menționăm în sfârșit că printre cele mai distincte proprietăți electrice ale calcogenurilor sticloase cuaternare se număra fenomenul comutării electrice cu, sau fără memorie [4,5] descris extensiv în monografiile [3,62]. Elementele comutative sunt bipolare, între electrozii cărora este depusă o peliculă de SChS cu grosimea $\sim 1\mu m$.

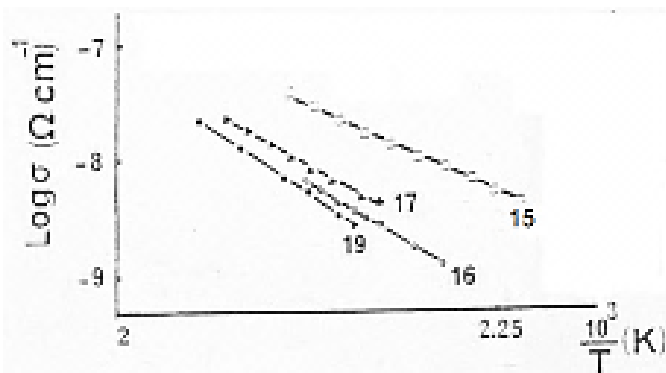


Fig. 1.13. Dependența log conductivității (în $\Omega^{-1}cm^{-1}$) de valoarea inversă a temperaturii pentru SChS din sistemul cuaternar Sb-As-S-Tl [56]. Compozițiile corespund notărilor din Tabelul 1.1.

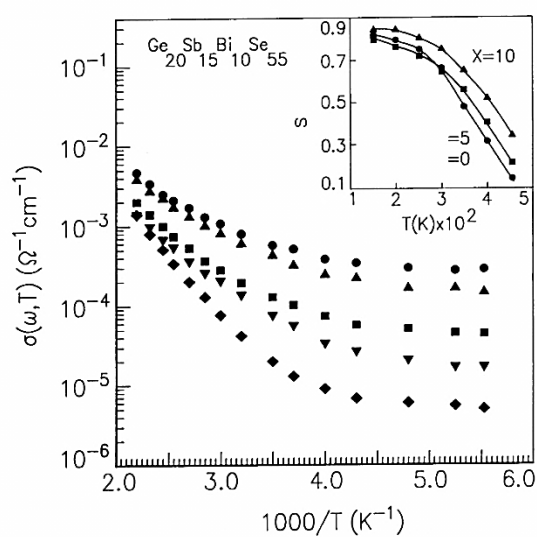


Fig. 1.15. Dependența de temperatură a conductivității la curent alternativ $\sigma(\omega, T)$ pentru pelicula de $Ge_{20}Sb_{15}Bi_{10}Se_{55}$ la frecvențele: \bullet 10 kHz; \blacktriangle 5 kHz; \blacksquare 1 kHz; \blacktriangledown 0,5 kHz; \blacklozenge 0,1 kHz. Inserată este dependența factorului de putere s de temperatură, pentru diverse compoziții [60].

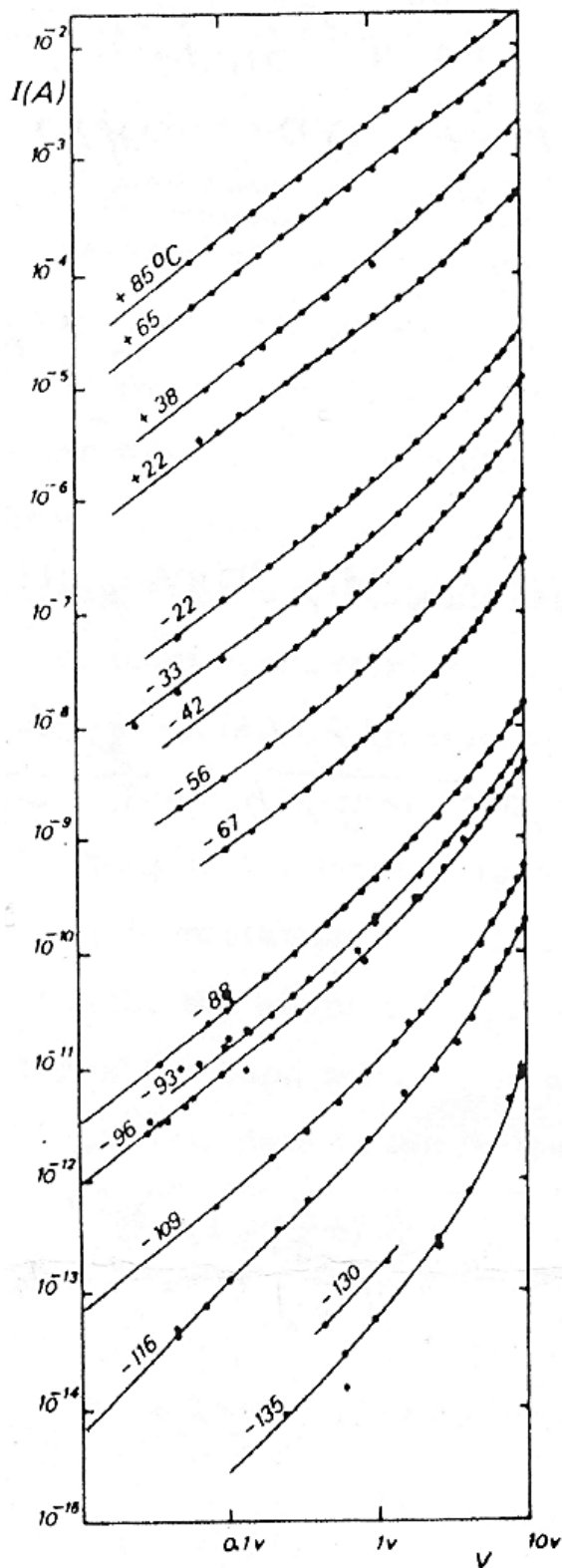


Fig. 1.14. Caracteristicile volt-ampere pentru pelicula de $As_{38}Te_{43}Ge_{14}S_5$ la diverse temperaturi [57].

Fenomenul de comutare constă dintr-o tranziție bruscă de la o stare de rezistență electrică foarte înaltă de $\sim 10^{12} \Omega$, la una de rezistență joasă $\sim (10^{-1} \div 10^3) \Omega$.

Există comutatori de două tipuri: comutatori cu prag și comutatori cu memorie. În Figurile 1.16a și 1.16b sunt reprezentate caracteristicile volt - amper ale comutatorului cu prag și celui cu memorie respectiv [5].

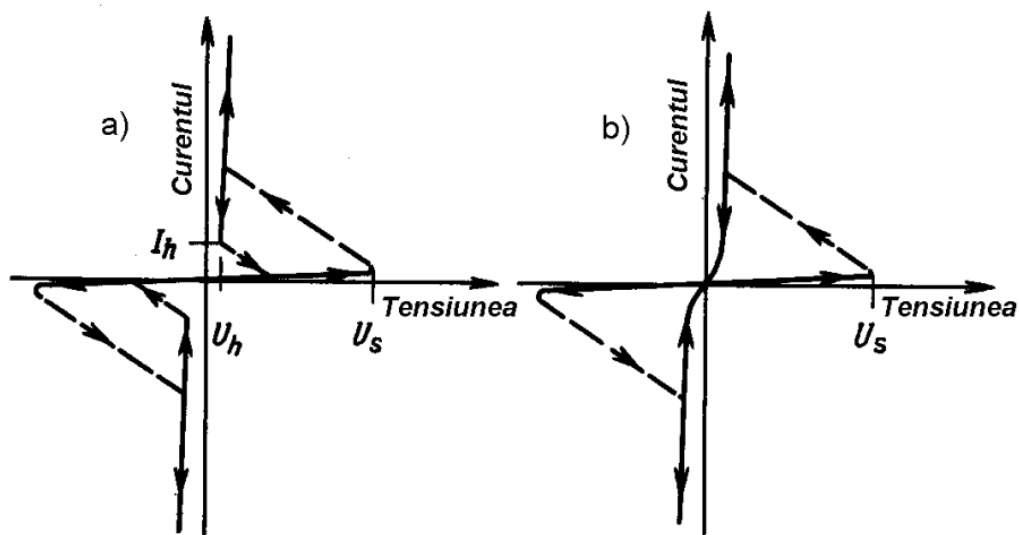


Fig. 1.16. Caracteristicile volt-amper ale elementelor comutative [5]: a) comutator cu prag, b) comutator cu memorie (ovonic).

Comutatorul cu prag se întoarce în starea sa cu rezistență înaltă, când se atinge o valoare minimă a curentului de prag I_h , iar comutatorul cu memorie (bistabil) își păstrează starea sa de rezistență joasă și după eliminarea totală a câmpului electric aplicat. În diagramele $I-U$, tranzițiile dintr-o stare în alta au loc pe linii ce corespund rezistenței de sarcină a circuitului în care comutatorul este introdus. Raportul rezistențelor electrice în aceste două stări este ca regulă de ordinul $\sim 10^7 \Omega$, iar timpul de comutare constituie doar câteva nanosecunde.

În rezultatul numeroaselor cercetări s-a ajuns la concluzia că în starea de conducție înaltă curentul curge prin filamente policristaline cu diametru de câțiva μm , formate în materialul amorf.

Întoarcerea în starea ne conductivă a dispozitivului ovonic, corespunde topirii filamentelor policristaline și întoarcerea lor în stare amorfă. Mecanismul fenomenului de comutare este de natură electron-termică, care admite atât străpungerea de tunelare, cât și ionizarea prin ciocniri, ambele fiind legate de existența unor câmpuri interne puternice $\sim 10^5 \text{ V/cm}$ și a cozilor de stări localizate în banda interzisă. Parametrii fizico - chimici ai unor SChS cuaternari, utilizați în elemente de comutare cu prag sunt dați în Tabelul 1.2 [3].

Tabelul 1.2. Temperatura de înmuiere (T_g) și de cristalizare (T_{cr}), rezistivitatea în starea neconductoare (R_V) și în starea conductoare (R_H), intensitatea câmpului electric de prag (E_P) pentru unele comutatoare ovonice în baza SChS cuaternari [3].

Sistemul	T_g (K)	T_{cr} (K)	ΔT (K)	R_V (Ωcm)	R_H (Ωcm)	E_P (V/cm)
Ge – As – Te – Cu	420–490	460–560	200–390	$10^5 - 10^6$	$10^1 - 10^2$	$10^4 - 10^5$
Ge – As – Te – Ag	410–480	450–550	200–390	$10^4 - 10^5$	1 – 10	$10^4 - 10^5$
Cu – As – Te – Ag	400–480	450–490	200–370	$10^3 - 10^4$	$10^{-1} - 1$	$10^3 - 10^4$
Ag – As – Te – Ni	410–480	460–520	200–370	$10^3 - 10^4$	$10^{-1} - 10$	$10^4 - 10^5$

Proprietățile optice ale calcogenurilor cuaternare, au fost cercetate doar sub aspectul influenței compoziției chimice ale materialului asupra poziției și aspectului pragului de absorbție optică fundamentală, precum și asupra spectrelor de transparență optică în domeniul infraroșu [56, 60, 63]. Dependența spectrală a coeficientului de absorbție α de energia fotonului $h\nu$ pentru sistemul cuaternar Ge-Sb-Bi-Se [60] este reprezentată în Figura 1.17. Inserată este distribuția spectrală a acestui coeficient, în forma $(\alpha \cdot h\nu)^{\frac{1}{2}}$ dependent de $h\nu$.

Din această figură se vede că în domeniul absorbției fundamentale, pragul de absorbție optică este descris satisfăcător de o funcție pătratică de energie, iar în domeniul absorbției Urbach și celui de absorbție slabă, el se descrie prin exponențiale cu factori diferiți. Compoziția sticlei calcogenice influențează slab aspectului general al pragului de absorbție optică (Figura 1.17). Pe măsura înlocuirii Sb cu Bi pragul de absorbție optică se deplasează spre energii mici ale fotonului, fără a-și modifica curbura. Rezultatele cercetărilor spectrelor de transparență optică în domeniul infraroșu pentru calcogenurile cuaternare din sistemul Sb-As-S-Tl [56] au demonstrat că aceste sticle sunt transparente (60 –70 %) până la lungimea de undă $11\mu\text{m}$ cu două benzi de absorbție la $\lambda_1 = 2,9\mu\text{m}$ și $\lambda_2 = 6,3\mu\text{m}$ cauzate de existența unor urme de molecule de apă și de grupa hidroxile, care pot fi eliminate în procesul preparării sticlelor.

Proprietățile fotoelectrice și de contact ale calcogenurilor cuaternare au fost cercetate în lucrările [15, 64]. În lucrarea [15] a fost studiat efectul fotovoltaic de contact în structuri funcționale subțiri de tipul “sandwich” bazate pe calcogenura $\text{As}_{35}\text{Te}_{28}\text{Ge}_{16}\text{S}_{21}$ cu electrozi

simetrici ori asimetrice din diverse metale (ori semiconductori), cum ar fi Au, Cu, Al, Pd, Pt, Ta, Mo, Ni, Cr, Te, Sb.

Pelicle subțiri de calcogenură, cu grosimea de $1 \div 10 \mu\text{m}$ au fost crescute prin pulverizare în argon, țintă fiind un masiv de $\text{As}_{35}\text{Te}_{28}\text{Ge}_{16}\text{S}_{21}$ sinterizat la temperatura camerei. Electrozii semitransparenți de grosimea $\sim 200\text{\AA}$ au fost depuși prin evaporare în vid ori prin aceeași metodă de pulverizare în argon. Structura funcțională, precum și procedura experimentală sunt schematic inserate în Figura 1. 18.

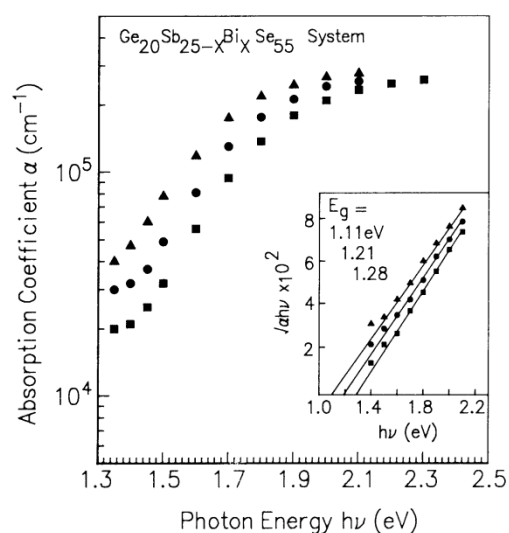


Fig.1.17. Distribuția spectrală a coeficientului de absorbție pentru sistemul cuaternar Ge-Sb-Bi-Se. Insertat este $(\alpha \cdot h\nu)^{\frac{1}{2}}$ ca funcție de $h\nu$. : \blacktriangle $x=10$;
 \bullet $x=5$; \blacksquare $x=0$; [60].

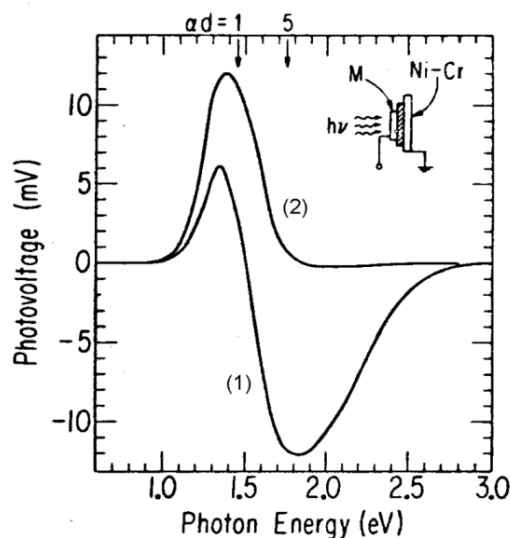


Fig. 1.18 Distribuția spectrală a TFVC în structura funcțională Ni-Cr / $\text{As}_{35}\text{Te}_{28}\text{Ge}_{16}\text{S}_{21}$ / Ni-Cr (curba 1) și Sb / $\text{As}_{35}\text{Te}_{28}\text{Ge}_{16}\text{S}_{21}$ / Ni-Cr (curba 2). Insertată este reprezentarea schematică a structurii funcționale în procesul experimentului [15].

Însăși Figura 1.18 reprezintă distribuția spectrală a tensiunii fotovoltaice de contact (TFVC) pentru proba simetrică Ni-Cr / SChS / Ni-Cr (curba 1) și cea asimetrică Sb / SChS / Ni-Cr (curba 2) la temperatura camerei.

La iluminarea structurii funcționale, fotonii cu energia $h\nu < 1,7\text{eV}$ ajung, și sunt absorbiți, la ambele contacte. Cu creșterea energiei fotonului ($h\nu > 1,7\text{eV}$) SChS devine netransparentă și TFVC este generată doar de absorbția fotonilor la electrodul de deasupra (Ni-Cr ori Sb). Semnul pozitiv al TFVC la $h\nu < 1,7\text{eV}$ și cel negativ la $h\nu > 1,7\text{eV}$, pentru structura simetrică cu contacte din Ni-Cr indică faptul ca DSS la acest contact este negativ, adică blocant, iar curbura

muchiilor benzilor admise este în jos. Pe de altă parte, lipsa tensiunii fotovoltaice la contactul de Sb (Figura 1.18, curba 2) la $h\nu > 1,7\text{eV}$ indică lipsa DSS, adică acest contact este neutru din punct de vedere electric. Din experimente similare s-a observat că Au, Cu, Al, Pd, Pt, Ta și Mo formează DSS negative, iar Sb –pozitivă, negativă ori neutră, dependent de condițiile tehnologice de preparare.

În general, în rezultatul tuturor investigațiilor, autorul a ajuns la concluzia că TFVC în structuri funcționale bazate pe SChS cuaternari variază, dependent de natura materialului electrodului și condițiilor tehnologice de preparare, într-un mod foarte complicat, fără a putea fi elucidată vre-o legătură. De exemplu, s-a depistat că: a) la temperatura camerei contactele din Ag ori Cu depuse prin metoda evaporării în vid se dizolvă complet în calcogenura cuaternară în cauză, timp de câteva zile (fenomen observat practic pentru toate calcogenurile [3,25,26]); b) contactele din Al, Ta ori Tl se oxidează ușor formând la interfața Me / SChS un strat de oxid cu rezistență electrică înaltă, fapt observat și în SChS binari și ternari [28-30]; c) contactele din Pt, Pa și Mo sunt chimic stabile, iar tensiunea fotovoltaică este foarte mică. Contactele din Au inițial sunt ohmice, dar în procesul îmbătrânirii ori tratării termice interacționează cu calcogenura dată, formând la interfață un strat de aliaj redresant.

Tot în lucrarea [15], precum și în lucrările [42,65] au fost studiate unele fenomene de suprafață în calcogenuri cuaternare. Utilizând metoda clasică de măsurare a tensiunii fotovoltaice de suprafață (TFVS) [66], autorii au evidențiat distribuția spectrală a acestui parametru pentru calcogenura $\text{As}_{35}\text{Te}_{28}\text{Ge}_{16}\text{S}_{21}$, la diverse intensități ale fluxului de lumină incident. Rezultatele sunt reprezentate în Figura 1.19. Se vede că semnul TFVS este pozitiv, ceea ce indică existența unui DSS negativ adiacent suprafeței SChS. Această distribuție spectrală nu permite calculul exact al adâncimii DSS, însă ea indică sensibilitatea efectului fotovoltaic de suprafață către factorii ce influențează această suprafață, inclusiv adsorbția moleculelor de gaze pe ea.

A fost testată doar calitativ influența unor gaze asupra TFVS, de unde s-a tras concluzia că gazele cu moleculele polare cum ar fi NH_3 , CO , CH_3COOH duc la creșterea TFVS, iar cele cu moleculele nepolare N_2 , și O_2 nu influențează TFVS, adică sunt neutre. De aceea drept gaz de referință a fost ales azotul uscat, deși acum, deja este cunoscut că atât azotul cât și oxigenul tot interacționează cu calcogenicii [67-68].

Influența moleculelor polare de H_2O asupra TFVS a fost evidențiată cantitativ. S-a stabilit că TFVS relativă crește liniar până la $\sim 15\%$ UR, mai apoi tinde către saturațiile, care este atinsă la $\sim 40\%$ UR. Explicația influenței gazelor se limitează doar la notă că variația TFVS este cauzată de transferul de sarcină electrică între moleculele polare de gaz și stările energetice

de suprafață. În lucrarea [65] au fost studiate proprietățile adsorbitive ale calcogenurii cuaternare $(As_2S_3)_{90}(AgI)_{10}$ către vaporii de metanol, etanol, izo-propanol, acetonă, amoniac și de apă utilizând principiul microbalanței [69], altfel spus, variația frecvenței de rezonanță a unui piezo-element pe care e crescută pelicula de $SChS$, la absorbția speciei de gaz în cauză. Rezultatele sunt reprezentate în Figura 1.20. Se vede că modificarea frecvenței de rezonanță a microbalanței crește practic liniar cu creșterea concentrației gazului țintă, și depinde de masa molară a moleculei acestui gaz. Cea mai mare sensibilitate se manifestă către moleculele de acetonă, care posedă și cea mai mare masă molară.

Ținând cont ca răspunsul senzorului la acțiunea gazelor în cauză este relativ mic, iar densitatea materialului $(As_2S_3)_{90}(AgI)_{10}$ este mare ($\sim 3,31 \text{ g/cm}^3$), autorii sunt de părerea că la interacțiune are loc doar adsorbția fizică a moleculelor de gaz țintă pe suprafața calcogenurii.

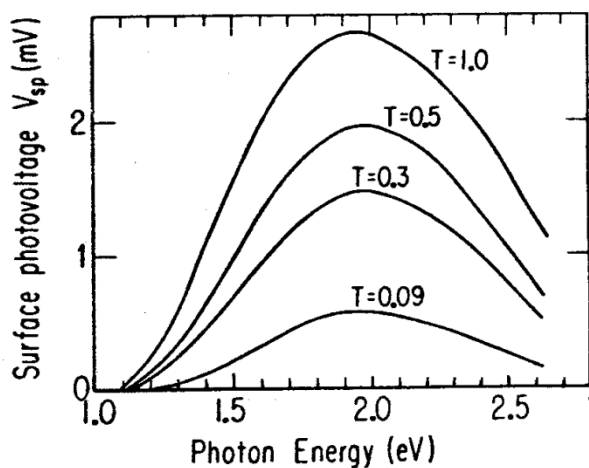


Fig. 1.19 Distribuția spectrală a TFVS pentru calcogenura $As_{35}Te_{28}Ge_{16}S_{21}$ la diverse intensități ale fluxului de lumină incident [15].

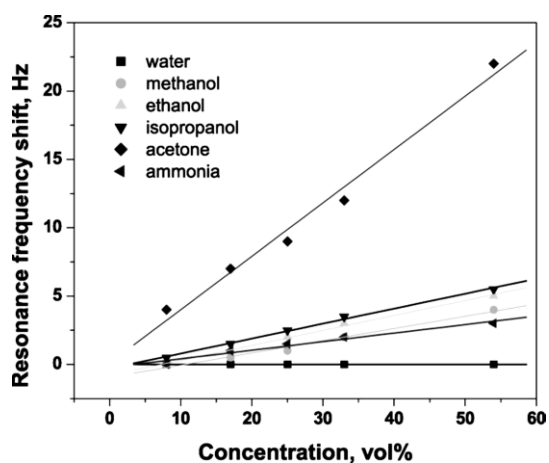


Fig. 1.20. Variația frecvenței de rezonanță a microbalanței la creșterea concentrației diferitor gaze [65].

Menționăm de asemenea că concentrațiile de gaz țintă utilizate în această lucrare sunt foarte mari (5-55% vol.) ceea ce limitează domeniile de aplicare ale acestor calcogenuri. În scopul evidențierii posibilității aplicării calcogenurilor sticloase pentru elaborarea senzorilor de oxid de azot (NO), în lucrarea [42] au fost sintetizate calcogenurile cuaternare $Te_{13}Ge_3As_2Mg_{0,5}$; $Te_{13}Ge_8As_2Mg_{0,5}$; $Te_{13}Ge_3As_2Mg_3$; $Te_{13}Ge_3As_6Mg_3$; $Te_{13}Ge_3As_6Mg_{10}$; $Te_{13}Ge_3As_2S_3$; $Te_{13}Ge_8As_2S_3$ și $Se_{13}Ge_3As_2S_3$. Influența vaporilor de NO a fost testată doar pentru peliculele subțiri de $Te_{13}Ge_3As_2S_3$, $Te_{13}Ge_8As_2S_3$. S-a demonstrat clar că ambele materiale sunt sensibile la oxidul de azot, însă această sensibilitate a fost posibil de măsurat doar pentru prima calcogenură, ce constituie $2,6 \cdot 10^{-4} \text{ nA/ppb}$.

Semnalul de răspuns s-a dovedit a fi nestabil, ceea ce a determinat autorii să sintetizeze a doua calcogenură ($\text{Te}_{13}\text{Ge}_8\text{As}_2\text{S}_3$), care datorită concentrației mai mare de Ge, se aștepta de a fi mai stabilă. În final, structura funcțională confecționată în baza acestei calcogenuri s-a dovedit a fi foarte "zgomotoasă" din punct de vedere electric, raportul semnal /zgomot fiind ≈ 2 , ceea ce face traductorul nepracticabil.

1.4. Concluzii la capitolul 1

1. Analiza literaturii științifice în domeniu demonstrează că în ultimele decenii a avut loc o dezvoltare impresionantă a științei și tehnologiei semiconductorilor necristalini, aplicării lor în micro și optoelectronică. Acest succes se bazează în mare măsură pe faptul că a fost dezvoltată baza teoretică a proceselor electronice în aceste materiale, clarificată structura de benzi energetice și impactul lipsei ordinii la distanță, precum și a existenței defectelor proprii, asupra spectrului energetic al electronului.

2. Cercetările experimentale ale SChS a dat posibilitatea de a verifica și a corecta modelele și teoria proceselor fizice ce au loc în volumul acestor materiale, de a evidenția legitățile transportului sarcinii electrice, absorbției optice și a altor proprietăți, dependent de compoziția chimică, factorii externi, etc.

3. Fenomenele de contact și de suprafață în calcogenurile necristaline sunt puțin studiate, deși lucrările realizate demonstrează impactul evident și esențial al acestor fenomene asupra proprietăților electrofizice totale ale calcogenurii, fapt ce poate fi utilizat la elaborarea unor dispozitive cu efect de suprafață.

4. Sensibilizarea fenomenelor de suprafață, adică influența lor asupra parametrilor electrofizici ai materialului în cauză, crește dramatic cu creșterea dezordinii spațiale (și posibil a celei compoziționale) ale suprafeței, ceea ce denotă actualitatea studiului fenomenelor de suprafață în calcogenuri complexe, inclusiv cuaternare.

Reieșind din analiza efectuată au fost formulate scopul și obiectivele lucrării:

Scopul lucrării este studiul influenței contactelor și a fenomenelor de suprafață asupra mecanismului de transport al sarcinii electrice în calcogenuri sticloase cuaternare bazate pe sulf și telur, pentru aplicarea lor în traductoare chimice.

Obiectivele:

1. Prepararea și analiza structurală a peliculelor subțiri în baza de S și Te, selectarea calcogenurilor în fază sticloasă și confecționarea structurilor funcționale cu electrozi din diferite metale.

2. Studiul proprietăților de contact ale structurilor funcționale bazate pe calcogenuri $As_2S_3Ge_8-Te$, cu electrozi din In, Ag, ori Pt, prin măsurarea caracteristicilor volt – amper și volt – farad, precum și a lucrului de ieșire.
3. Studiul conductivității electrice la curent continuu, elucidarea mecanismelor de transport al sarcinilor electrice și a parametrilor semiconductori de bază ale calcogenurilor în cauză.
4. Studiul transportului sarcinii electrice în condițiile curentului alternativ, elucidarea mecanismelor de transport prin salturi între stările localizate în banda interzisă. Estimarea densității de stări în vecinătatea nivelului Fermi.
5. Studiul influenței fenomenelor de suprafață la adsorbția gazelor asupra impedanței, capacității electrice și a lucrului de ieșire, precum și asupra mecanismelor de transport al sarcinii electrice.
6. Elucidarea aspectelor aplicative ale SChS cuaternari bazați pe S și Te pentru realizarea senzorilor chimici

Realizarea acestor obiective constituie **problema de cercetare**, care constă în identificarea particularităților fenomenelor de contact și de suprafață în calcogenuri cuaternare noi din sistemul $As_2S_3Ge_8-Te$, precum și a mecanismului de transport al sarcinii electrice în structuri funcționale bazate pe aceste materiale, pentru utilizarea lor la elaborarea senzorilor de gaze operabili la temperatura camerei.

Direcțiile de soluționare a problemei de cercetare constau în:

- elaborarea ori / și aplicarea tehnologiilor de sinteză a materialelor calcogenice în cauză, creșterea fizică a peliculelor subțiri în baza lor , confecționarea structurilor funcționale cu electrozi din diferite metale cu geometrie planară ori interdigitală.
- elaborarea, montarea, calibrarea și/ori aplicarea instalațiilor experimentale moderne de studiu al morfologiei și microstructurii de fază, electroconductibilității, capacității electrice, impedanței și lucrului de ieșire a peliculelor de calcogenuri, crearea mediului gazos monitorizat din exterior.
- studiul complex al conductivității electrice la curent continuu și alternativ, capacității electrice și a lucrului de ieșire precum și influența asupra lor a mediului ambiant.
- analiza rezultatelor experimentale și elaborarea modelelor fenomenologice ale proceselor fizice de contact și de suprafață în calcogenuri sticloase $As_2S_3Ge_8-Te$.
- elaborarea, confecționarea și caracterizarea traductorilor chimici experimentali operabili la temperatura camerei prin variația impedanței ori capacității electrice.

2. DESCRIEREA ANALITICĂ A PROCESULUI DE PREPARARE A MOSTRELOR EXPERIMENTALE ȘI A METODICII DE STUDIU

2.1 Sinteza calcogenurilor cuaternare $As_2Te_{13}Ge_8S_3$ și $As_2Te_{130}Ge_8S_3$, creșterea și analiza structurală a peliculelor subțiri în baza lor, precum și a celor de Te amorf.

Sinteza calcogenurilor cuaternare $As_2Te_{13}Ge_8S_3$ și $As_2Te_{130}Ge_8S_3$ a fost realizată prin metoda amestecului și topirii elementelor componente în vid. S-a procedat în felul următor [70]: În fiole de cuarț prealabil spălate au fost puse elementele chimice de As, Ge, S și Te de marca “deosebit de curat” în cantități respective compoziției materialului în cauză.

Fiecare fiolă, după vidarea până la presiunea de $5 \cdot 10^{-5}$ Torr, a fost sudată și plasată într-un cuptor orizontal. Amestecul conținutului fiolei a fost realizat prin vibrația și rotirea ei în procesul sintezei de-a lungul axei longitudinale cu viteza de 7-8 rot./min.. Încălzirea cuptorului s-a făcut în două etape. Inițial fiola s-a încălzit cu o viteză de 7-8 °C/min., până la temperatura de 450-600 °C. În acest interval are loc vaporizarea sulfurii și interacțiunea lui cu arsenul. La această etapă fiola s-a aflat în sobă în decurs de 4-5 ore. În acest timp se termină formarea și vaporizarea sulfurii de arsen și începe dizolvarea germaniului și a telurului.

În a doua etapă, întrucât exista pericolul spargerii fiolei, încălzirea până la 900 °C s-a realizat cu o viteză de 3-4 °C/min. La această temperatură procesul de sinteză a durat 24 ore, după care fiola a fost răcită pe un refrigerator de cupru sub un get de apă curgătoare, până la temperatura camerei. În așa mod, cu creșterea concentrației de telur pur policristalin, au fost sintetizate două materiale calcogenice cuaternare, compoziția cărora este specificată în Tabelul 2.1 concomitent cu proporțiile compoziționale ale elementelor chimice componente luate în % atomice.

Tot în acest tabel sunt indicate valorile numărului mediu de coordinație (m), numărului de electroni solitari (L), precum și devierea de la stoichiometrie (R) a compozițiilor respective, calculate conform relației 1.12, (Compartimentul 1) și a metodelor aditive, propuse în lucrările [71] și [72] respectiv.

Fabricarea peliculelor subțiri în baza acestor calcogenuri a fost realizată prin metoda evaporării termice în vid a materialelor în cauză prealabil sintetizate, sub formă de praf cu dimensiunea granulelor $\leq 100\mu\text{m}$, atât pe substraturi din sticlă (Pirex) cât și pe substraturi de ceramică din Al_2O_3 , fără încălzirea sau răcirea lor prealabilă [73].

Tab. 2.1 Compoziția și parametrii fizico-chimici calculați ai calcogenurilor cuaternare sintetizate.

N ^o	Compoziția	As, % at.	Te, % at.	Ge, % at	S, % at	m	L	R
1	As ₂ Te ₁₃ Ge ₈ S ₃	7,6	50	30,8	11,6	2,69	2,62	0,84
2	As ₂ Te ₁₃₀ Ge ₈ S ₃	1,4	90,9	5,6	2,1	2,13	3,74	7

Evaporarea s-a realizat în instalația BYII-5 la presiunea remanentă a gazelor, în camera de vidare, de 10^{-4} Torr. Viteza de depunere constituia ~ 30 nm/s, iar aria de depunere aproximativ 5 mm^2 . Întrucât temperatura de evaporare și presiunea vaporilor saturați a elementelor constitutive ale materialului inițial diferă esențial, pentru a obține pelicule cu o compoziție chimică corespunzătoare compoziției materialului evaporat, s-a utilizat metoda depunerii discrete ("prin explozie") dintr-un evaporator de tantal în formă de luntre. Evaporatorul a fost construit în așa mod ca să fie exclusă posibilitatea pierderii materialului în timpul depunerii. Astfel, vaporii de material formează un fascicol liniar, mișcându-se de la evaporator la substrat pe traiectorii cvasidrepte, fără ciocniri. Controlul grosimii peliculelor în procesul de depunere a fost realizat prin metoda evaporării unei anumite cantități de material. Grosimea finală a peliculelor a fost determinată după preparare cu ajutorul microscopului optic interferometric MII-4, fiind aproximată la 60 nm, iar morfologia peliculelor a fost analizată, utilizând microscopul electronic de baleiaj VEGA TESCAN TS 5130 MM (SEM).

În Figurile 2.1 și 2.2 sunt reprezentate imaginile suprafeței acestor pelicule, realizată cu microscopul electronic de baleiaj. Se vede că peliculele crescute pe substraturi din Pirex (Figura 2.1) sunt continui și netede. În contradicție, peliculele crescute pe substraturi de ceramică sinterizată din Al₂O₃ (Figura 2.2) constau din insule interconectate între care sunt spații în formă de găuri neregulate.

Structura peliculelor crescute a fost studiată prin analiza difracției razelor X, folosind difractometrul DRON-YM1 cu radiație FeK α . Viteza de rotație a contorului de scintilație a fost 2 (sau 4) grade / min. În Figura 2.3 sunt reprezentate mostrele spectrelor de difracție a razelor X (XRD) ale peliculelor cuaternare As₂Te₁₃Ge₈S₃, As₂Te₁₃₀Ge₈S₃ și Te, depuse pe substrat din Al₂O₃ sinterizat. Conform acestei figuri este evident că peliculele cuaternare de As₂Te₁₃Ge₈S₃ sunt amorfe (Figura 2.3b), iar peliculele de As₂Te₁₃₀Ge₈S₃ și Te conțin rămașiți de Te cristalin.

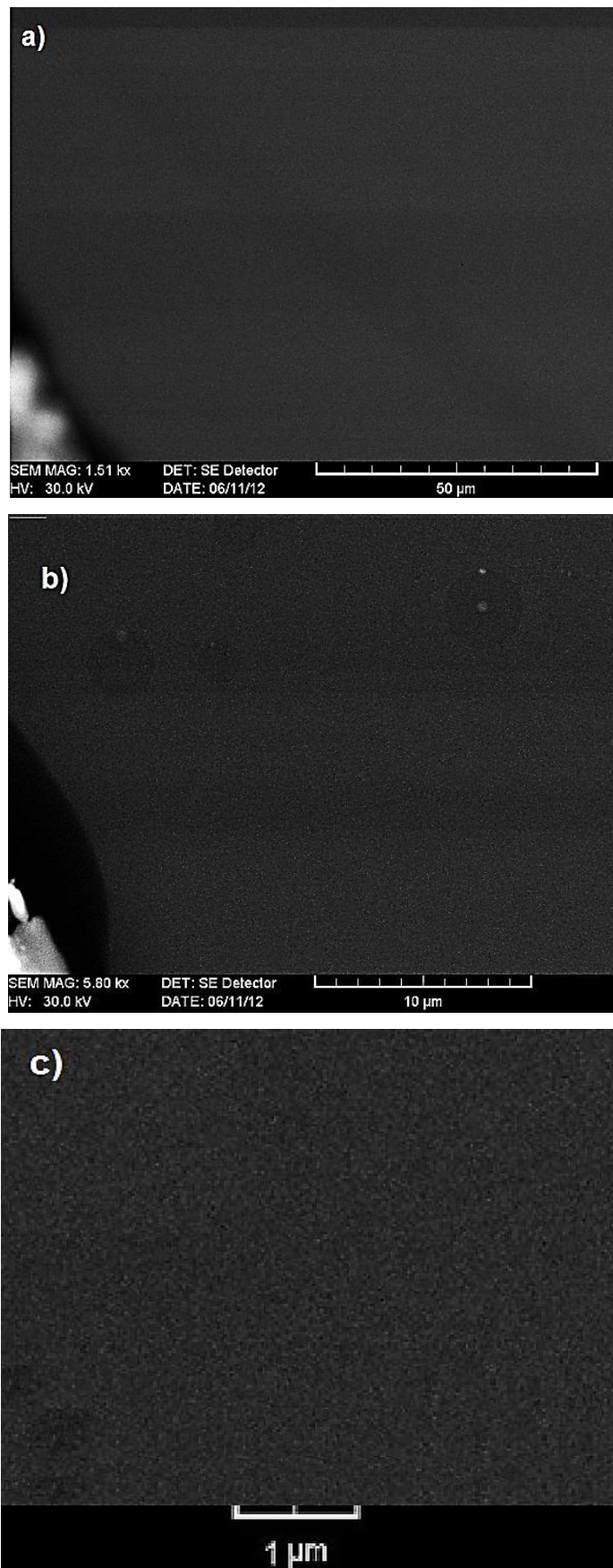


Fig. 2.1. Microimaginea SEM a peliculelor subțiri din aliaje cuaternare $\text{As}_2\text{Te}_{13}\text{Ge}_8\text{S}_3$ (a) $\text{As}_2\text{Te}_{13}\text{Ge}_8\text{S}_3$ (b) și Te pur amorf (c), crescute pe substraturi de Pirex.

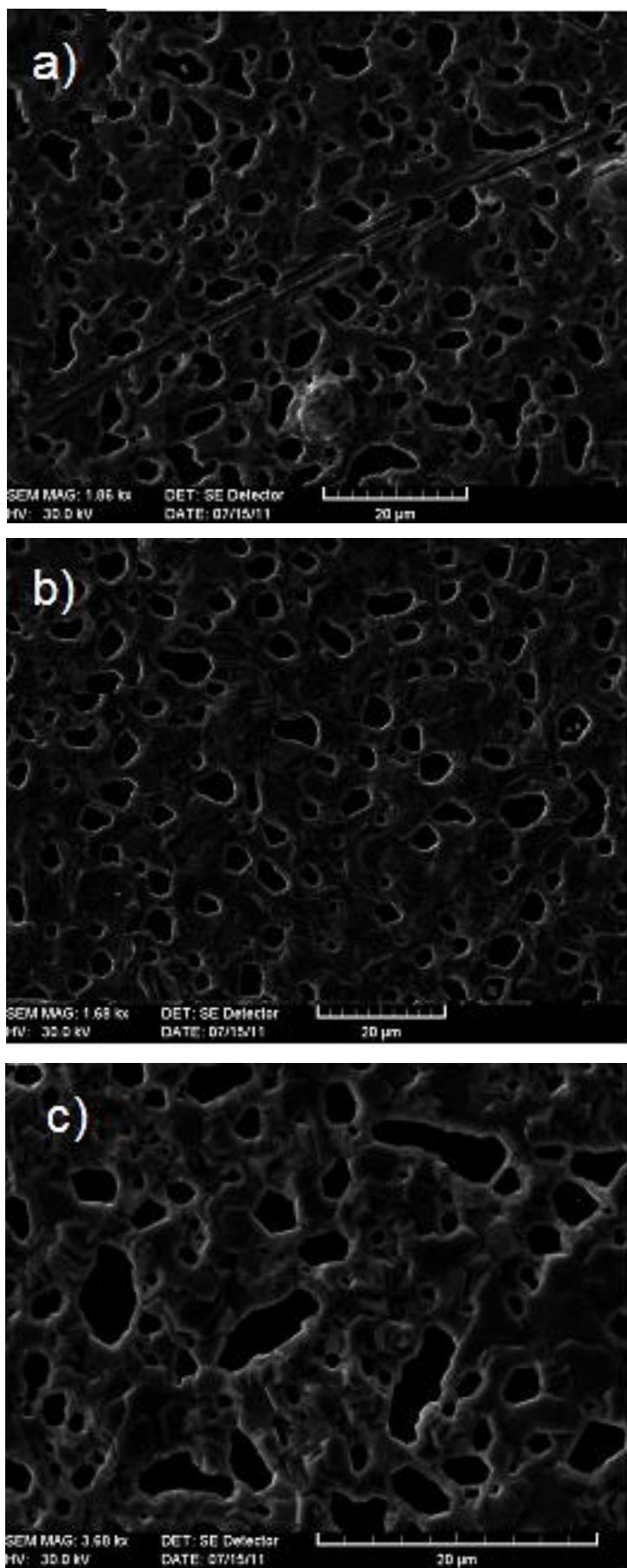


Fig.2.2. Microimaginea SEM a peliculelor subțiri din aliaje cuaternare $\text{As}_2\text{Te}_{13}\text{Ge}_8\text{S}_3$ (a), $\text{As}_2\text{Te}_{130}\text{Ge}_8\text{S}_3$ (b) și Te pur amorf (c), crescute pe substraturi de ceramică din Al_2O_3 sinterizat.

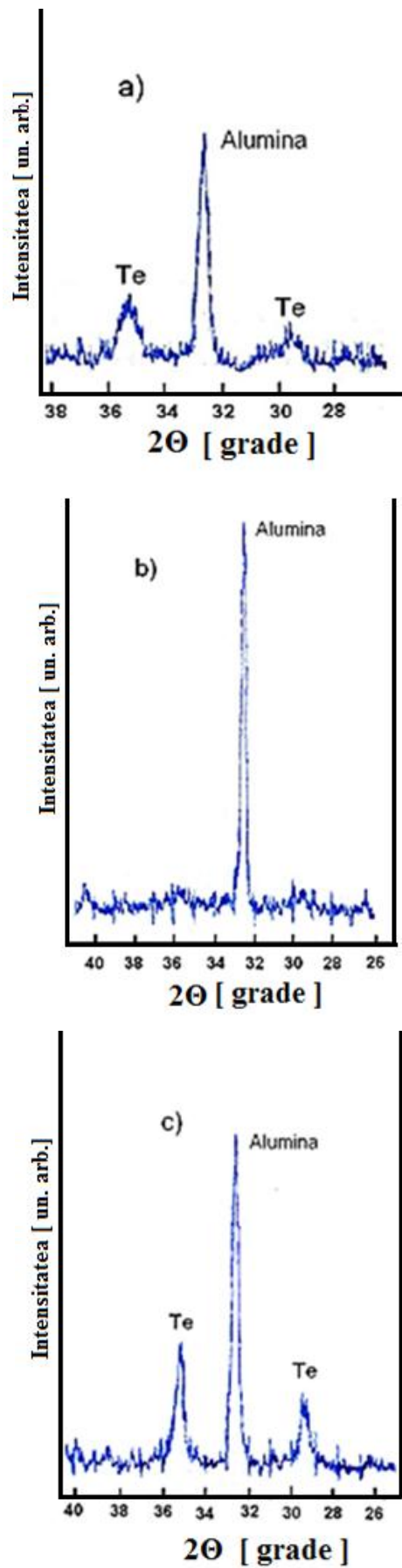


Fig. 2.3. Mostrele XRD a peliculelor cuaternare $\text{As}_2\text{Te}_{130}\text{Ge}_8\text{S}_3$ (a), $\text{As}_2\text{Te}_{13}\text{Ge}_8\text{S}_3$ (b) și Te pur (c), depuse pe substrat de ceramică din Al_2O_3 sinterizat.

Rezultatele cercetării au demonstrat că substratul pe care se crește pelicula de calcogenură sticloasă respectivă îndeosebi influențează structura ei.

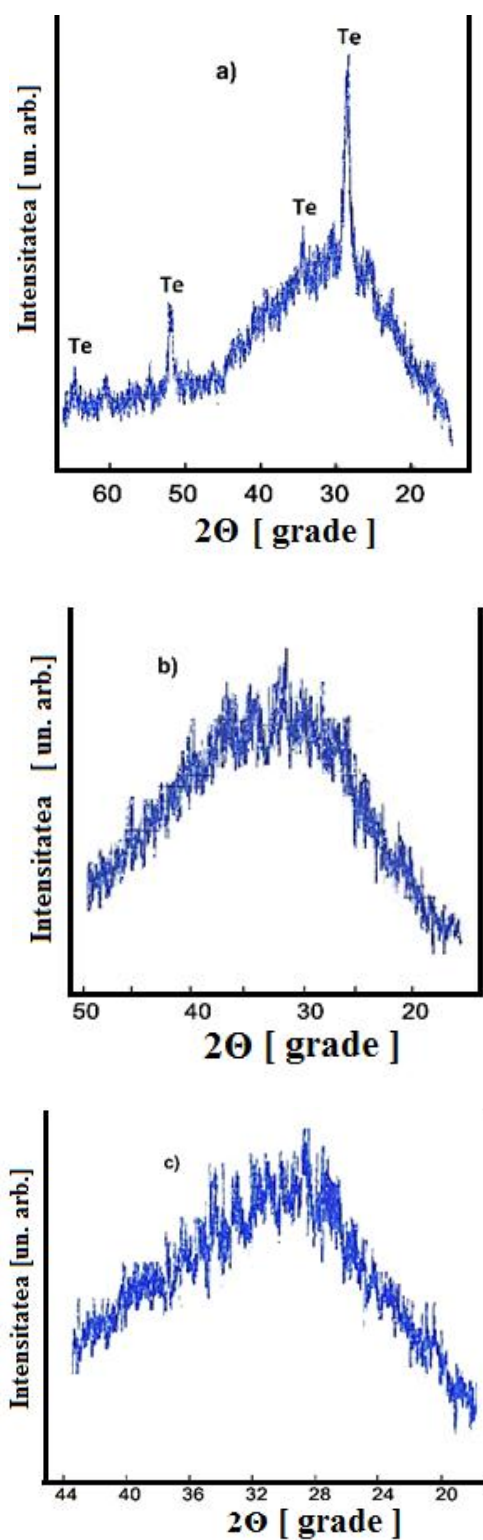


Fig. 2.4. Mostrele XRD ale peliculelor cuaternare $\text{As}_2\text{Te}_{130}\text{Ge}_8\text{S}_3$ (a), $\text{As}_2\text{Te}_{13}\text{Ge}_8\text{S}_3$ (b) și Te pur (c), depuse pe substrat de Pirex.

În Figura 2.4 sunt reprezentate mostrele spectrelor XRD ale peliculelor cuaternare $As_2Te_{13}Ge_8S_3$, $As_2Te_{130}Ge_8S_3$ și Te, depuse pe substrat din Pirex. Din această figură observăm că peliculele cu o concentrație sporită de telur (Figura 2.4a), de asemenea conțin picuri de difracție ce ar arăta existența unor faze cristaline a telurului. Cu micșorarea concentrației de telur aceste picuri dispar (Figura 2.4b), fapt ce confirmă starea amorfă a peliculei. Interesant însă este faptul că în cazul peliculelor cuaternare de Te pur (100%) crescute pe substrat din sticlă (Figura 2.4c), picurile XRD de asemenea dispar, adică dispar urmele de faze cristaline, peliculele de Te pur crescute în asemenea condiții tehnologice la fel sunt în stare amorfă.

2.2 Metodica creării mediului gazos monitorizat din exterior

Crearea mediului gazos cu monitorizarea exactă a concentrației componenților este una din cele mai dificile probleme la studiul proceselor de adsorbție și a fenomenelor de suprafață în corpurile solide. Cele mai răspândite metode de creare a unui astfel de mediu, sunt utilizarea tuburilor calibrate permiative ori / și a tuburilor capilare de difuzie, precum și utilizarea amestecurilor de gaze cu o concentrație a gazului toxic cunoscută în prealabil. În unele cazuri mediul gazos necesar se obține prin amestecarea controlată a diferitor gaze provenite din surse aparte. În această lucrare, mediul gazos ce conține dioxid de azot a fost obținut prin utilizarea tuburilor calibrate permiative «Extended Life Tube - STD», fabricate la firma VICI Metronics, California (SUA), care la temperatura 30 °C realizează diferite viteze de difuzie.

Tubul permiativ (Figura 2.5) constă dintr-un cilindru de teflon închis din ambele părți cu dopuri de plută în interiorul căruia se află gazul toxic (NO_2) lichefiat. Vaporii de gaz difuzează prin pereții cilindrului pe întreaga lungime dintre dopurile de plută. Viteza de difuzie depinde de tipul tubului permiativ și de temperatura mediului ambiant. Concentrația dioxidului de azot în mediul gazos cercetat se calculează din relația:

$$C = \frac{rK}{F} \quad (2.1)$$

unde C -concentrația gazului (NO_2) în părți pe milion (ppm), F - debitul total al amestecului gazos obținut, r -viteza de difuzie (ng/min), iar constanta gazului în cauză, cu masa molară M , este:

$$K = \frac{24,47}{M} \quad (2.2)$$

Menționăm că în lucrarea prezentă, debitul total se menținea la valoarea de $F = 100$ ml/min.

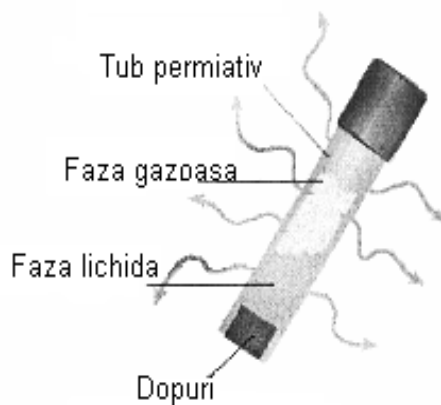


Fig. 2.5. Schema tubului permeativ pentru generarea dioxidului de azot (NO_2).

Instalația experimentală de obținere și monitorizare a mediului gazos cu utilizarea tuburilor permeative este reprezentată schematic în Figura 2.6. Aerul (gazul purtător) uscat ori umidificat se împarte printr-un distribuitor în două fluxuri.

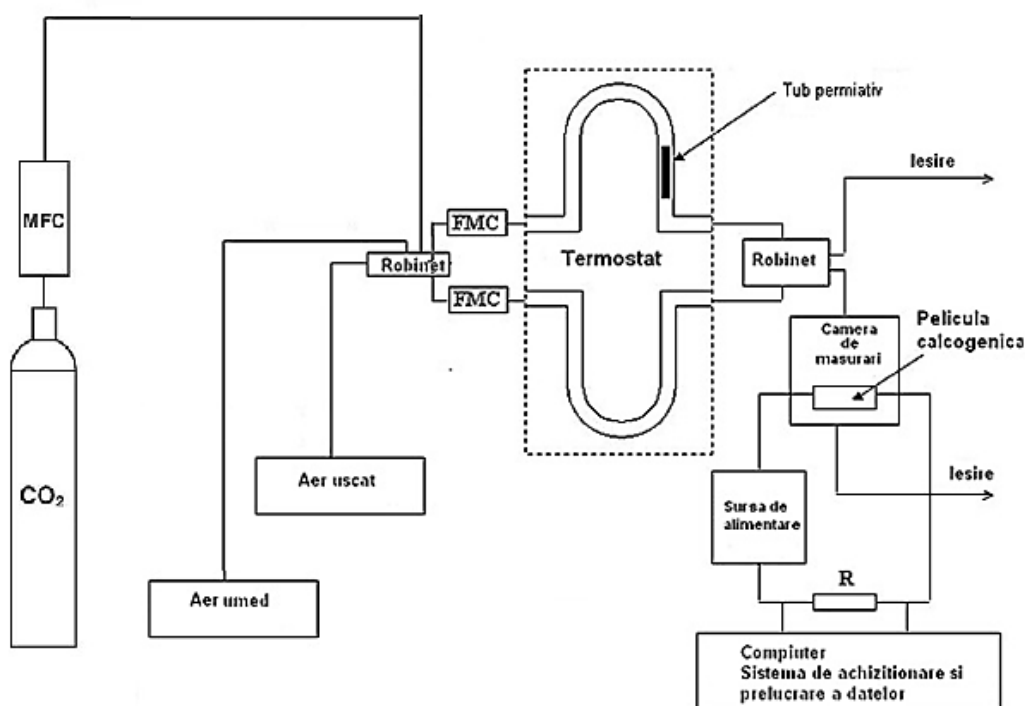


Fig. 2.6. Schema instalației experimentale pentru obținerea și monitorizarea mediului gazos.

Fluxurile, fiecare câte 100 ml/min, sunt menținute constante, cu ajutorul contoarelor de flux de masă (FMC, Wigha, Gamperl Gastechnik, Germania). Ambele fluxuri în continuare sunt trecute prin două coloane de sticlă în formă de U, care sunt amplasate într-un termostat cu apă, în care apa se menține la temperatura de 30°C. În una din coloane de sticlă în formă de U, gazul

purtător este amestecat cu vapori de gaz poluant respectiv, la temperatura dată. Amestecul cu gazul țintă are loc datorită instalării în prealabil în această coloană a unui tub permeativ cu gazul în cauză (NO_2). În cealaltă coloană trece gazul purtător, adică aerul, care se încălzește la aceeași temperatură. În continuare ambele fluxuri, prin conductele de teflon pătrund în sistemul electronic de distribuție și amestec.

Acest sistem permite de a îndrepta spre camera de măsurare, unde se află mostra experimentală, fluxul de aer pur, mixtura lui cu vaporii de gaz toxic țintă ori amestecul lor în diverse proporții. Amestecarea în diverse proporții se realizează prin dirijarea debitului de gaz purtător (aer) ori a celui cu vapori poluanți. Această dirijare se efectuează prin aplicarea diferitor tensiuni la contorul de masă (FMC) respectiv.

Dependența debitului de gaz, de tensiunea aplicată se verifică în prealabil experimental și se tablează. În Figura 2.7 este reprezentată o astfel de dependență, realizată pentru gazul purtător, care se și monitoriza în procesul experimentelor. În așa mod, în camera de măsurare se creează un mediu gazos cu concentrațiile date ale gazului poluant

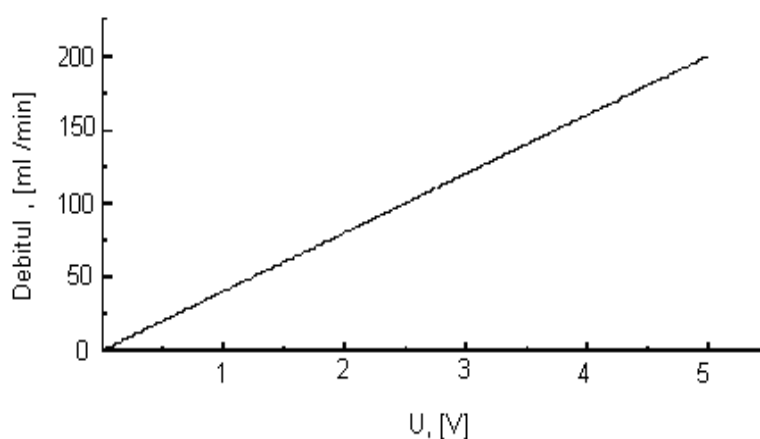


Fig. 2.7. Debitul de gaz purtător în funcție de tensiunea aplicată la contorul de masă.

Aerul umed, cu concentrații controlate de vapori de H_2O se obține utilizând soluții ale diferitor săruri saturate în aer cu ajutorul dispozitivului reprezentat în Figura 2.8. Au fost utilizate soluții de CaCl_2 , NaBr și NH_4Cl . Este cunoscut că soluțiile saturate ale acestor săruri permit de a obține aer cu umiditatea relativă de 32%, 58% și 79% respectiv. Aspectul exterior general al instalației experimentale pentru studiul fenomenelor de suprafață este reprezentat în Figura 2.9. Instalația include toate tractele arătate schematic în Figura 2.6, și anume:

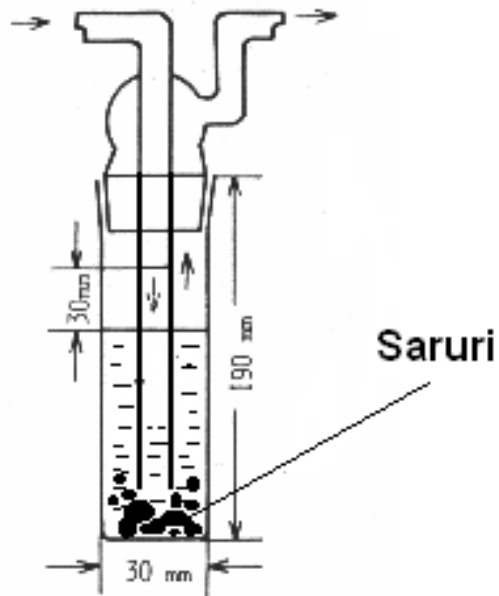


Fig.2.8. Dispozitivul pentru obținerea mediului gazos umed cu utilizarea soluțiilor saturate a diferitor săruri



Fig.2.9. Aspectul general al instalației experimentale pentru studiul fenomenelor de suprafață și a capacității electrice.

- a) Tractul de creare a mediului gazos calibrat, care constă din pompa de aer, dispozitivul pentru umidificare, termostatul, tuburile în formă de „U” cu cilindrul ce generează gazul poluant, sistemul de comutare a fluxurilor de gaze, contoarele de flux cu sistemul electronic programat, de menținere a valorilor de flux, camera de măsurare și sistemul de ventilare.
- b) Tractul de alimentare cu curent electric continuu ori alternativ, programarea și măsurarea tensiunii electrice aplicate, precum și a intensității curentului ce trece prin mostră la aplicarea gazului toxic.
- c) Tractul ce ține de aplicarea programată a gazului țintă și a celui purtător, achiziția și stocarea datelor experimentale prin sistemul programabil LABVIEW.
- d) Tractul de studiu a capacității electrice a structurilor funcționale în bază de calcogenuri sticloase la variația mediului ambiant.

Pentru includerea mostrelor experimentale în camera de măsurare a instalației de măsurare, au fost elaborate și realizate “scaune” speciale ce permit testarea acestor mostre atât până la începutul ciclului de măsurători, cât și în procesul acestuia. Aspectul exterior al acestor dispozitive este arătat în Figura 2.10.



Fig.2.10. Scaune pentru includerea mostrelor experimentale în schemele electrice de studiu a proprietăților de contact și de suprafață a semiconductorilor calcogenici.

2.3 Metodele aplicate pentru studiul conductivității electrice, fenomenelor de contact și de suprafață în pelicule subțiri de calcogenuri

Pentru studierea caracteristicilor curent-tensiune și a influenței contactelor asupra conductivității electrice a calcogenurilor în cauză a fost montată și utilizată o instalație automată de măsurare cu posibilități largi de variație a parametrilor inițiali, schema căreia este prezentată în Figura 2.9.

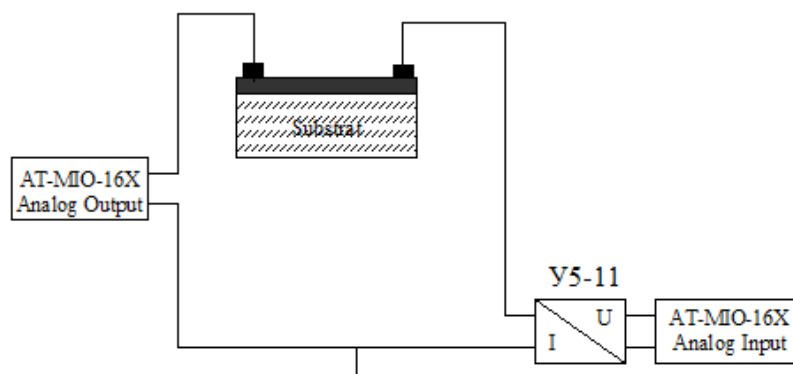


Fig. 2.9. Schema instalației de studiu a caracteristicilor curent – tensiune

Drept sursă programabilă de tensiune a fost utilizat unul din canalele Analog Output ale interfeței AT-MIO -16X produsă de concernul "National Instruments", SUA, iar în calitate de convertor curent - tensiune s-a folosit amplificatorul electromertric Y5-11. Pentru a fi înregistrat, semnalul de ieșire al amplificatorului Y5-11 a fost aplicat la un canal Analog Input ale plăcii AT-MIO - 16X.

Achiziția și stocarea datelor experimentale, precum și prezentarea lor grafică a fost realizată utilizând limbajul grafic de creare a instrumentelor virtuale Lab VIEW (elaborat de "National Instruments", SUA). Programele de lucru pentru studiul caracteristicilor curent-tensiune au fost elaborate de compania HEWLETT-PACKARD.

Utilizând acest program, pe parcursul măsurărilor am avut următoarele posibilități de manevră:

- de a varia valoarea tensiunii aplicate de la $-10V$ până la $+10V$;
- de a varia pasul tensiunii aplicate de la 1 mV până la $1V$;
- de a varia intervalul de timp între două măsurări consecutive de la 1 ms până la 1 oră ;
- de a măsura intensitatea curentului în scară liniară ori logaritmică;
- de a menține pe ecran curbele obținute în urma a două măsurări consecutive (pentru compararea);

- de a memoriza (la necesitate) datele obținute atât în formă digitală cât și în formă grafică.

Procedura experimentală constă în următoarele: pentru a măsura variația curentului ce trece prin pelicula de calcogenură în cauză, am aplicat tensiunea cu pasul de 10 - 50 mV, cu

intervalul de aplicare a tensiunii luat de 1s. Rezistența de intrare a variat între $10^3\Omega - 10^7\Omega$, în funcție de materialul calcogenic studiat.

Este evident că procedurile experimentale, cu utilizarea acestei programe, puteau să se deosebească de la un experiment la altul. Influența temperaturii asupra caracteristicilor volt – amper au fost studiate în intervalul 10 – 200 °C, fixând probele de studiu într-un cuptor electric automat, iar temperatura probei fiind controlată cu ajutorul unui termorezistor din platină de tipul Pt-100, fixat direct pe probă.

Un rol important în studiul electroconductivității la curent continuu îl joacă contactele. Este important ca curentul ce trece prin mostră, la o valoare fixă a câmpului electric aplicat, să fie determinat doar de mecanismul de transport al sarcinii în materialul dat. Pentru aceasta este necesar ca contactele utilizate să fie neredresante (ohmice), adică invizibile din punct de vedere electric. Pentru a realiza contacte ohmice, la calcogenurile sticloase în cauză au fost depuse și testate câteva tipuri de contacte simetrice, inclusiv din Pt și paste de Ag.

Electrozii din Pt au fost crescuți prin împrăștierea catodică a Pt în atmosferă de Ar iar pastele de Ag de mărcile EPLOX 15 (Amepox Microelectronos, LTD, Poland) ori Kontaktol (Keller chemical science & production, Rusia) au fost pictate pe peliculele de calcogenură. Schematic aceste structuri funcționale sunt reprezentate în Figurile 3.1 – 3.4 din Capitolul 3.

Studiul caracteristicilor curent-tensiune a calcogenurilor sticloase cuaternare $As_2Te_{13}Ge_8S_3$ și $As_2Te_{130}Ge_8S_3$ a fost realizat inițial la temperatura camerei, pentru structuri funcționale cu diverse contacte. Acest studiu ne-a permis de a evidenția cele mai potrivite contacte cu proprietăți neredresante, care s-au dovedit a fi contactele simetrice Ag – Ag pictate pe mostră, utilizând pasta Kontaktol (Rusia) ori cele din Pt depuse prin împrăștierea catodică a Pt în atmosferă de Ar. Influența temperaturii asupra caracteristicilor curent – tensiune și respectiv asupra conductivității electrice a calcogenurilor în cauză, a fost studiată utilizând anume astfel de structuri funcționale, în care este exclusă influența contactelor. Toate datele se memorizau în calculator, iar apoi avea loc prelucrarea lor propriu zisă.

Electroconductivitatea materialelor la curent alternativ se investighează pe calea aplicării asupra unei probe a unui semnal monocromatic:

$$U(t) = U_m \sin(\omega \cdot t) \quad (2.3)$$

cu frecvența $\nu = \frac{\omega}{2\pi}$, și intensitatea curentului:

$$I(t) = I_m \sin(\omega \cdot t + \varphi), \quad (2.4)$$

unde φ - este diferența de fază între tensiune și curent, care este egală cu zero, atunci când proba este pur rezistivă. Amplitudinea curentului I_m este determinată de amplitudinea tensiunii U_m și parametrii probei, C - capacitatea, L - inductanța și R - rezistența activă:

$$I_m = \frac{U_m}{\sqrt{R^2 + (\omega \cdot L - \frac{1}{\omega \cdot C})^2}} \quad (2.5)$$

Mărimea de la numitor

$$Z(\omega) = \sqrt{R^2 + (\omega \cdot L - \frac{1}{\omega \cdot C})^2} \quad (2.6)$$

prezintă în sine rezistența electrică totală numită *impedanță*. Evident, că Z este o funcție a frecvenței:

$$Z(\omega) = \sqrt{R^2 + X^2(\omega)}, \quad (2.7)$$

unde

$$X(\omega) = \omega \cdot L - \frac{1}{\omega \cdot C}, \quad (2.8)$$

și reprezintă rezistența reactivă (Reactanța).

Impedanța poate fi prezentată și în formă de număr complex sub forma:

$$Z(\omega) = a + ib, \quad (2.9)$$

unde a și b sunt numere reale, iar $i = \sqrt{-1} = e^{i\frac{\pi}{2}}$ număr imaginar, care prezintă o rotație inversă acelor de ceasornic cu $\frac{\pi}{2}$ față de axa "x".

Numărul a este numit partea reală a impedanței și, de obicei, se notează:

$$a = \text{Re}(Z) \quad (2.10)$$

iar numărul b se numește partea imaginară Z și se scrie sub forma:

$$b = \text{Im}(Z) \quad (2.11)$$

Substituind aceste expresii în relația (2.9) avem:

$$Z(\omega) = \text{Re}(Z) + i \cdot \text{Im}(Z) \quad (2.12)$$

Astfel impedanța poate fi prezentată ca un oarecare vector în coordonate carteziene sau polare (Figura. 2.10):

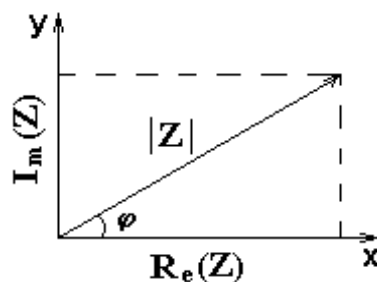


Fig. 2.10 Prezentarea impedanței ca vector în coordonate carteziene.

Respectiv modulul impedanței va fi:

$$|Z| = \sqrt{\text{Re}(z)^2 + \text{Im}(z)^2} \quad (2.13)$$

iar în coordonate polare:

$$\text{Re}(Z) = |Z| \cos \varphi \quad (2.14)$$

$$\text{Im}(Z) = |Z| \sin \varphi \quad (2.15)$$

cu diferența de fază:

$$\varphi = \text{arctg} \left[\frac{\text{Im}(Z)}{\text{Re}(Z)} \right] \quad (2.16)$$

Distribuția spectrală a impedanței, cum ar fi, dependența lui Z de frecvență, conține informații ample despre proprietățile electrice ale probei cercetate: electrod - material [74], inclusiv la interacțiunea lui cu mediul gazos.

Evident, că este imposibil de a construi un model detaliat a proceselor electrofizice în sistemul electrod - material, bazându-ne numai pe datele distribuției spectrale a impedanței. Distribuția spectrală a impedanței se reduce la faptul că spectrul măsurat experimental $Z(\omega)$ este comparat cu spectrul dintr-un circuit electric echivalent construit din rezistențe ideale, condensatoare și posibil inductanțe, legate în diverse configurații. În Figura 2.11 este prezentat circuitul RC împreună cu spectrele tipice ale impedanței $Z(\omega)$:

$$Y(\omega) = \frac{I(\omega)}{U(\omega)} = \frac{1}{Z(\omega)} \quad (2.17)$$

Într-o prezentare complexă, propusă pentru prima dată de către Cole & Cole [75]. Din lipsa în circuit a inductanței, partea reactivă $X(\omega)$ este negativă, de aceea pe axa Y se depune partea imaginară - $\text{Im}(Z)$. Curbe de această natură sunt aproape întotdeauna prezente în distribuția spectrală a impedanței și admitanței (conductibilitate totală) a solidelor și lichidelor.

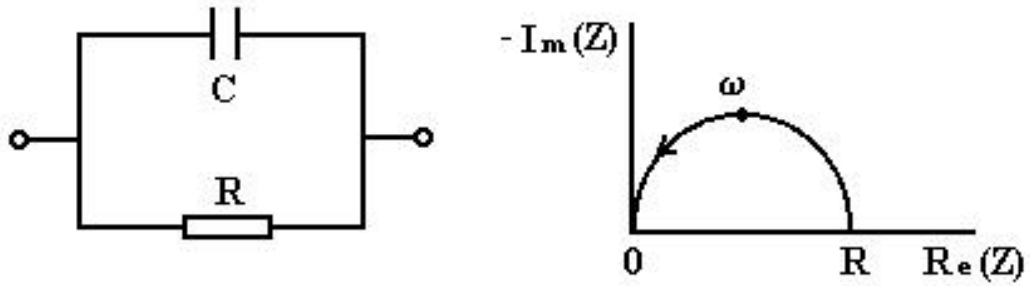


Fig. 2.11. Circuitul paralel RC împreună cu spectrele tipice ale impedanței $Z(\omega)$.

Analiza unui așa semicerc experimental permite calcularea parametrilor R și C , și prin urmare estimarea cantitativă a electroconductivității, timpului de relaxare, capacității intermediare ș.a.

Să studiem succint metoda aproximativă de analiză a unui semicerc experimental posibil [67]. Conductibilitatea totală a unui circuit paralel RC prezentat în Figura 2.11 este suma conductibilităților totale ale părților componente:

$$Y(\omega) = G + i \cdot \omega \cdot C \quad (2.18)$$

Respectiv impedanța:

$$Z(\omega) = \frac{1}{Y(\omega)} = \frac{1}{\frac{1}{R} + i \cdot \omega \cdot C} = \frac{R}{1 + i \cdot \omega \cdot C \cdot R} = \frac{R(1 - i \cdot \omega \cdot C \cdot R)}{1 + (\omega \cdot C \cdot R)^2} \quad (2.19)$$

În așa mod, partea reală a impedanței este:

$$\text{Re}(Z) = \frac{R}{1 + (\omega \cdot C \cdot R)^2} \quad (2.20)$$

iar cea reală:

$$\text{Im}(Z) = -\frac{\omega \cdot C \cdot R^2}{1 + (\omega \cdot C \cdot R)^2} \quad (2.21)$$

Desigur, în practică, datele experimentale rar când se potrivesc într-un semicerc cu centrul pe axa reală a planului complex. Semicercurile experimentale complexe ale impedanței se deosebesc, de regulă, de cele teoretice prin faptul că:

- 1) ele nu încep din originea de coordonate a planului complex;
- 2) centrele lor sunt deplasate (amplasate) mai jos de axa $\text{Re}(Z)$. Cauza unei așa deplasări este prezența diferitor neomogenități (elemente) în sistemul material-electrod;

- 3) ele sunt deformat semnificativ, ca urmare a suprapunerii unor semicercuri, care apar la formarea în probele studiate a mai multor circuite RC și (sau) prezența altor elemente R , C sau L .

În lucrarea prezentă studiul spectrelor electroconductivității, impedanței și capacității electrice a structurilor funcționale bazate pe calcogenuri $As_2S_3Ge_8 - Te$, a fost efectuat în colaborare cu Institutul de fizică a Universității Bundeswehrului (München, Germania) utilizând spectru-analizorul de impedanță Hewlett-Packard modelul 4192A. Aspectul exterior a acestui analizor este prezentat în Figura 2.12.

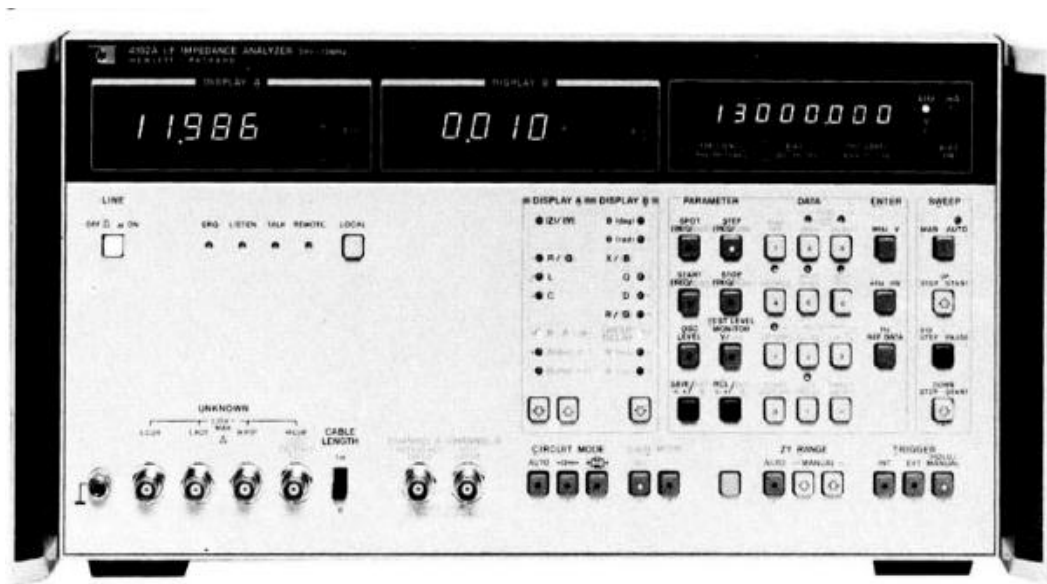


Fig. 2.12. Imaginea spectru-analizorul de impedanță Hewlett – Packard modelul 4192A, preluată din documentația tehnică a aparatului.

Această instalație permite măsurarea în regim automat a următoarelor mărimi:

- $|Z|$: Valoarea absolută a impedanței,
- $|Y|$: Valoarea absolută a admitanței (conductibilității totale),
- ϕ : diferența de fază,
- R : Rezistența activă,
- X : Reactanța (rezistența reactivă),
- G : Conductanța,
- B : Susceptanța,
- L : Inductanța,
- C : Capacitatea,
- Q : Factorul de calitate,
- D : Coeficientul de atenuare,

Toți acești coeficienți se măsoară în intervalul de frecvențe : 5 Hz-13 MHz.În fiecare ciclu, spectru-analizorul determină simultan doi parametri independenți. Fiecare combinație de parametri măsurați, prezintă caracteristica activă și reactivă a probei studiate.

Măsurările lucrului de ieșire reprezintă una din cele mai sensibile metodici utilizate în fizica fenomenelor de suprafață ale solidelor. Variația structurii suprafeței și adsorbția pe această suprafață a atomilor și moleculelor altor substanțe, aduce la variația semnificativă a lucrului de ieșire. Studiul lucrului de ieșire se realizează prin diverse metode, cum ar fi cele fotoelectrice, termoelectrice ori de determinare a potențialului de contact, numită și metoda Kelvin. Aplicarea metodei Kelvin constituie un progres semnificativ în investigarea proprietăților de suprafață ale materialelor calcogenice.

Prin metoda Kelvin se realizează măsurări ale potențialului de suprafață, precum și a potențialului de contact într-un șir larg de materiale, temperaturi, presiuni și medii ambiante, pentru care alte metodici nu pot fi aplicate. Instalația pentru măsurarea lucrului de ieșire (Kelvin probe) este o tehnică simplă și rapidă de a monitoriza variația lucrului de ieșire a unui material activ în timpul adsorbției și desorbției gazelor din mediu ambiant [76-80]. Această tehnică se bazează pe detectarea curentului alternativ indus într-un circuit de curent continuu (Figura 2.13), realizat prin variația mecanică a capacității electrice a unui condensator introdus în acest circuit.

În metoda Kelvin, plăcile condensatorului sunt perfectate din două materiale: unul fiind material de referință, iar altul - materialul cercetat, pentru care trebuie să fie evaluată variația lucrului său de ieșire în urma procesului de adsorbție a gazului țintă. Curentul în circuit este dat de relația:

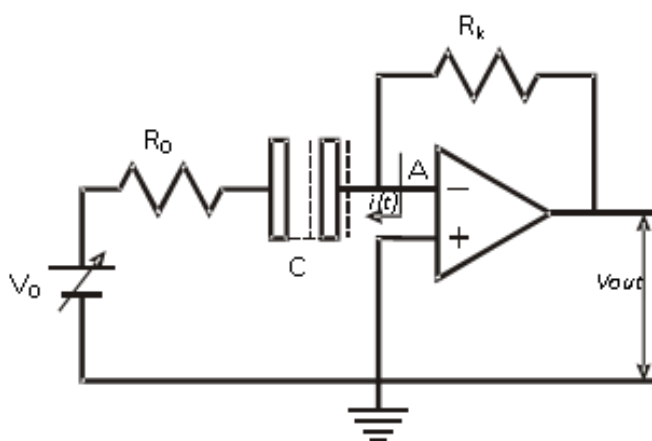


Fig. 2.13. Reprezentarea schematică a metodei Kelvin.

$$I(t) = \frac{dQ}{dt} = \frac{d}{dt}[(V_0 - \Delta\Psi)C] = (V_0 - \Delta\Psi) \frac{dc}{dt} \quad (2.22)$$

unde $\Delta\Psi$ este diferența lucrului de ieșire dintre cele 2 materiale .

Dacă distanța dintre plăci este:

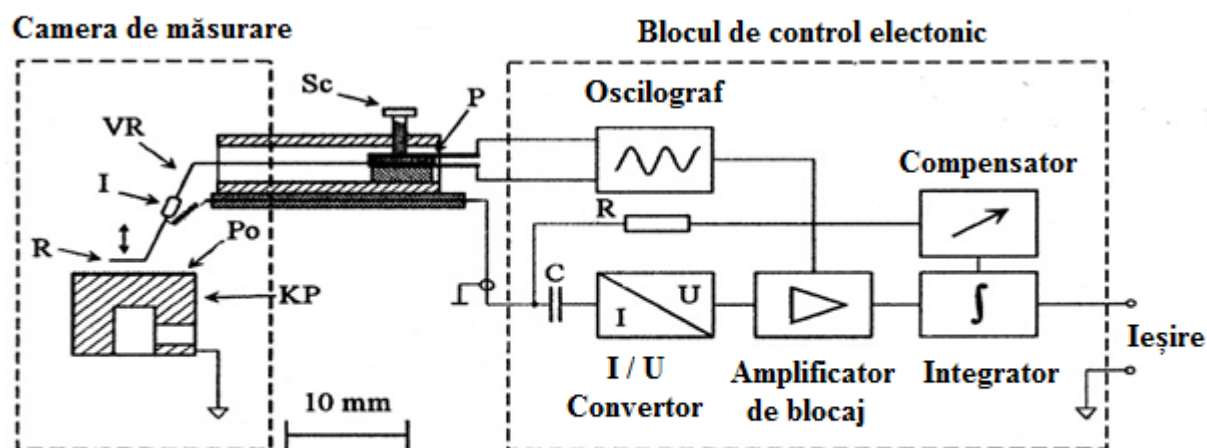
$$d(t) = d_0 + d_m \sin(\omega t + \alpha) \quad (2.23)$$

tensiunea de ieșire este data de relația:

$$V_{out}(t) \cong (V_0 - \Delta\Psi) R_k [1 + \beta \sin(\omega t + \alpha)] \quad (2.24)$$

unde $\beta = d_m/d_0$, și d_0 - distanța dintre plăcile condensatorului dinamic, iar d_m - este deplasarea maximală dintre plăci în decursul vibrației.

Pentru măsurarea lucrului de ieșire a calcogenurilor cuaternare cercetate în lucrarea prezentă, a fost utilizată o instalație (Kelvin probe) produsă la Besocke GmbH (Julich, Germania) care este reprezentată schematic în Figura 2.14. Elementul principal al acestei instalații este condensatorul plan cu capacitate variabilă, plăcile căruia sunt pelicula studiată de calcogenură (SChS) și un electrod de referință sub formă de grilă din aur (R),care este pus în mișcare oscilatorie de un traductor piezoelectric - în mod normal, la o frecvență de aproximativ 170 Hz. Curentul alternativ, indus în circuit la vibrația electrodului de referință este transformat în tensiune variabilă prin utilizarea unui convertor I / U.



R- Electrod oscilant de referință,
I- Izolator, VR- lamă elastică vibratoare, Sc- șurub de fixaj, P- element piezoelectric.

Fig. 2.14. Instalația pentru măsurarea lucrului de ieșire (Kelvin probe) produsă la Besocke GmbH (Julich, Germania)

Concomitent, semnalul ce dirijează cu traductorul piezoelectric este conectat ca buclă de „feedback” a unui amplificator de blocaj, printr-un integrator de compensare permanentă a curentului alternativ. În așa mod, tensiunea semnalului electric la ieșire din instalație reprezintă diferența de potențial de contact (DPC) dintre SChS și Au, adică:

$$DPC = \Delta\Psi/e = (\Phi_{ch} - \Phi_{Au}) / e, \quad (2.25)$$

unde Φ_{ch} - este lucrul de ieșire al calcogenurii studiate iar Φ_{Au} este lucrul de ieșire al electrozului de referință, și e este sarcina elementară. Prin utilizarea acestei tehnici, variația lucrului de ieșire $\Delta\Phi$ a peliculei de calcogenură sticloasă a fost măsurată prin expunerea ei la vapori de gaz purtător (aerul ambiant cu grad diferit de umidificare) urmată de expunerea la vapori cu diferite concentrații de poluanți. În așa mod s-a obținut experimental:

$$(DPC)_{aer} = (\Phi_{ch[aer]} - \Phi_{Au[aer]}) / e, \quad (2.26)$$

$$(DPC)_{gaz} = (\Phi_{ch[gaz]} - \Phi_{Au[gaz]}) / e, \quad (2.27)$$

Din aceste relații, pentru variația lucrului de ieșire al calcogenurii studiate avem:

$$\Delta\Phi = (\Phi_{ch[gaz]} - \Phi_{ch[aer]}) = e [(DPC)_{gaz} - (DPC)_{aer}] \quad (2.28)$$

unde $\Phi_{ch[aer]}$ și $\Phi_{ch[gaz]}$ este lucrul de ieșire al peliculei sensibile, măsurat în aer și respectiv în prezența vaporilor de gaz țintă.

2.4 Concluzii la capitolul 2.

1. A fost propusă metoda de creștere fizică a peliculelor subțiri de calcogenuri amorfe cu concentrații mari de Te la temperaturi mici ale substratului, care poate fi realizată prin aplicarea vitezelor mari (≥ 30 nm/s) de depunere termică in vid.
2. Metodele de caracterizare structurală utilizate, cum ar fi microscopia electronică de scanare (SEM) și difracția razelor X (XRD), furnizează informația necesară pentru elaborarea traductorilor chimici în baza materialelor chalcogenice cuaternare $As_2S_3Ge_8-Te$ cu referință la morfologia și rugozitatea suprafeței dar și determinarea dimensiunilor insulelor interconectate active la interacțiunea cu moleculele de gaze din mediul ambiant.
3. Crearea mediului gazos prin divizarea fluxurilor de gaz purtător (aer uscat ori umidificat) prin două coloane monitorizate separat la temperatura dată, permite obținerea mixturii calibrate cu conținut de caz țintă, utilizând atât tuburi permeative ori capilare cu faza lichidă a acestui gaz cât și butelii cu acest gaz, de o concentrație apriori cunoscută.
4. Limbajul grafic de creare a instrumentelor virtuale Lab VIEW dotat cu programe respective de lucru, aplicat în ansamblu cu spectroanalizorul automatizat de impedanță

HP4192A și alte sisteme electronice de măsurare, permit realizarea studiului complex al transportului sarcinii electrice în calcogenuri sticloase și determinarea parametrilor lor fizici fundamentali.

5. Utilizarea metodei Kelvin (condensatorului vibrant) permite realizarea măsurărilor potențialului de suprafață și a lucrului de ieșire a calcogenurilor cuaternare $\text{As}_2\text{S}_3\text{Ge}_8\text{-Te}$, precum și variația lucrului de ieșire în procesul adsorbției și desorbției moleculelor de gaze toxice cum ar fi NO_2 , H_2S , NH_3 etc.

3. PROPRIETĂȚILE DE CONTACT, CONDUCTIBILITATEA ELECTRICĂ ȘI MECANISMELE DE TRANSPORT AL SARCINII ÎN CALCOGENURI CUATERNARE STICLOASE BAZATE PE SULF ȘI TELUR

Proprietățile de contact ale calcogenurilor sticloase cuaternare bazate pe S și Te au fost studiate prin prepararea peliculelor subțiri de $As_2Te_{13}Ge_8S_3$, $As_2Te_{130}Ge_8S_3$ și Te pur amorf, determinarea lucrului de ieșire a acestor materiale, prepararea structurilor funcționale bazate pe aceste calcogenuri cu electrozi simetrici din In, Au, Pt ori diverse paste de Ag, urmată de studiul minuțios al caracteristicilor volt-amper și mecanismelor de transport al sarcinii electrice.

3.1. Proprietățile de contact. Caracteristici volt – amper și capacitatea electrică a structurilor metal - ($As_2 S_3 Ge_8 - Te$) - metal.

Studiul caracteristicilor volt – amper

Studiul caracteristicilor I – U, ale joncțiunilor metal - SChS din sistemul cuaternar $As_2S_3 Ge_8 - Te$ a fost realizat la diferite polarizări ale tensiunii aplicate în diverse regimuri termice în atmosferă obișnuită. Vom considera separat confecționarea (prepararea) joncțiunilor, studiul experimental al caracteristicilor volt-amper, analiza și concluziile relevante ale acestui studiu pentru toate structurile funcționale aplicate în lucrarea prezentă [81-82].

a) In – SChS – In

Structurile funcționale cu contacte simetrice din In au fost preparate prin creșterea peliculelor subțiri de calcogenuri corespunzătoare pe substraturi din Pirex. Contactele au fost realizate utilizând ”pernuțe” din In proaspăt tăiate dintr-un masiv metalic, și mai apoi presate cu resorturi din Cu pe suprafața calcogenurii.

În Figura 3.1 sunt reprezentate caracteristicile volt - amper pentru structurile funcționale în baza a două calcogenuri cuaternare cu contacte simetrice din In, măsurate în condiții obișnuite, la temperatura camerei. Se vede că în ambele cazuri contactele sunt ohmice și deci transparente din punct de vedere electric.

b) Pt – SChS – Pt

Structurile funcționale cu contacte simetrice din Pt au fost preparate prin evaporarea termică discretă (prin explozie) în vid a materialului calcogenic respectiv și creșterea peliculelor subțiri corespunzătoare pe substraturi din ceramică Al_2O_3 sinterizată. Substraturile deja

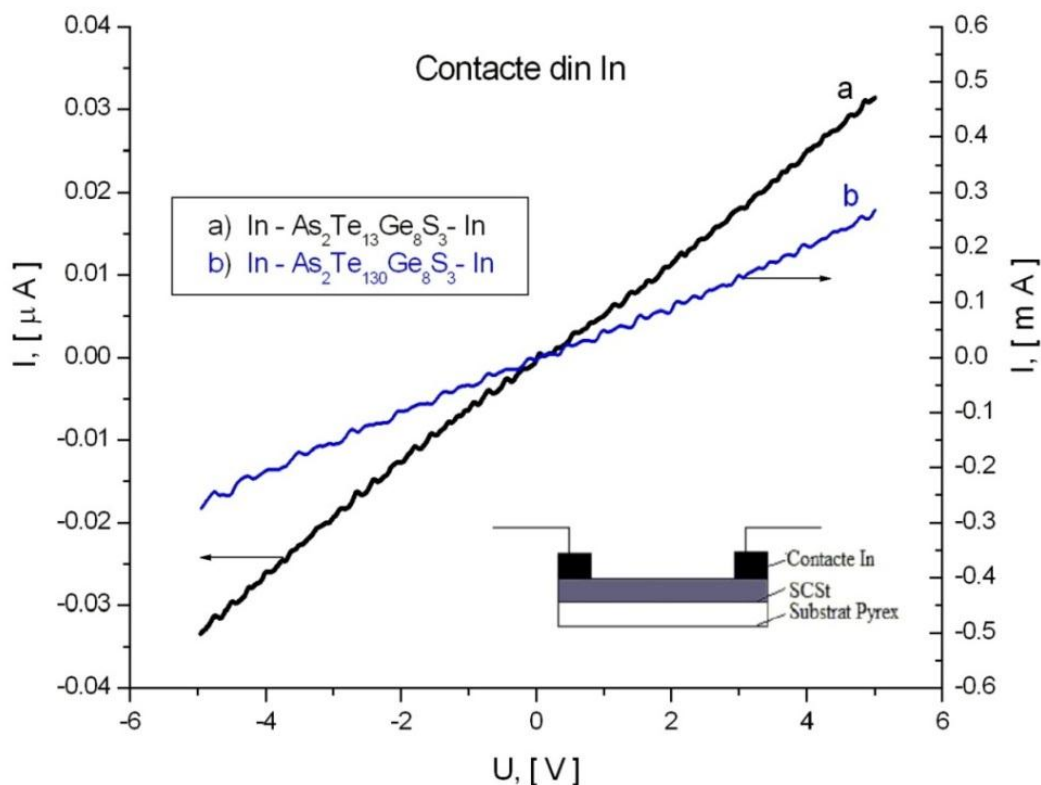


Fig. 3.1. Reprezentarea schematică și caracteristicile curent-tensiune a structurii funcționale In–SChS–In la temperatura camerei

conțineau electrozi simetrici ori interdigitali din platină, crescuți prin împrăștierea catodică a Pt în atmosferă de Ar. Reprezentarea schematică, precum și caracteristicile volt – amper ale acestor structuri funcționale măsurate la temperatura camerei sunt reprezentate în Figura 3.2. Constatăm că și contactele din Pt sunt practic ohmice, deși arhitectura și parametrii geometrici a structurii funcționale în cauză, diferă esențial de cei ai structurii funcționale cu electrozi simetrici din In.

c) Ag (K) – SCSt – Ag (K)

Structurile funcționale cu contacte simetrice din Ag de marca ” Kontaktol” fabricat în Rusia corporația “Keller chemical science & production”, au fost preparate tot prin evaporarea termică discretă (prin explozie) în vid a materialului calcogenic respectiv pe substraturi din Pirex. Contactele din pastă de Ag au fost pictate simetric pe peliculele de calcogenură la diferite distanțe. Schematic această structură funcțională este reprezentată în Figura 3.3 împreună cu caracteristicile volt - amper măsurate la temperatura camerei pentru câteva compoziții ale SChS

inclusiv de Te elementar în stare amorfă. Observăm că indiferent de compoziția SChS caracteristicile volt - amper manifestă o dependență ohmică excelentă. Anume acest fapt ne-a condus la ideea utilizării ulterioare anume ale acestor structuri funcționale, pentru studiul parametrilor electrici fundamentali și a mecanismelor de transport al sarcinii în calcogenurile sticloase cuaternare în cauză.

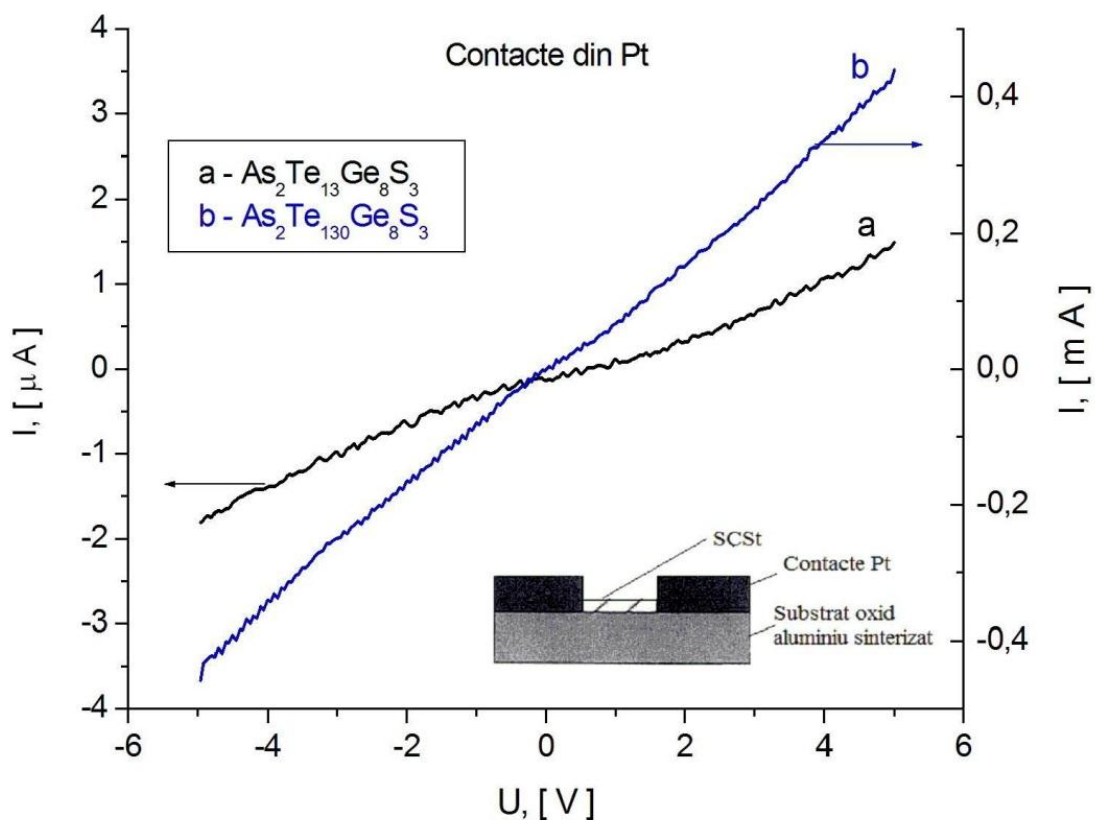


Fig. 3.2. Aspectul schematic și caracteristicile I – U ale structurilor funcționale cu electrozi simetrici din platină.

De fapt, în principiu, toate contactele considerate mai sus, indiferent de materialul utilizat (In, Pt ori Ag), precum și de arhitectura / geometria lor sunt practic ohmice, adică transparente din punct de vedere electric, și deci pot fi utilizate în acest scop. Menționăm că această concluzie nu poate fi atribuită în general, pentru toate contactele și toate structurile funcționale. În acest context considerăm contactele simetrice din pastă de Ag fabricată de un alt producător.

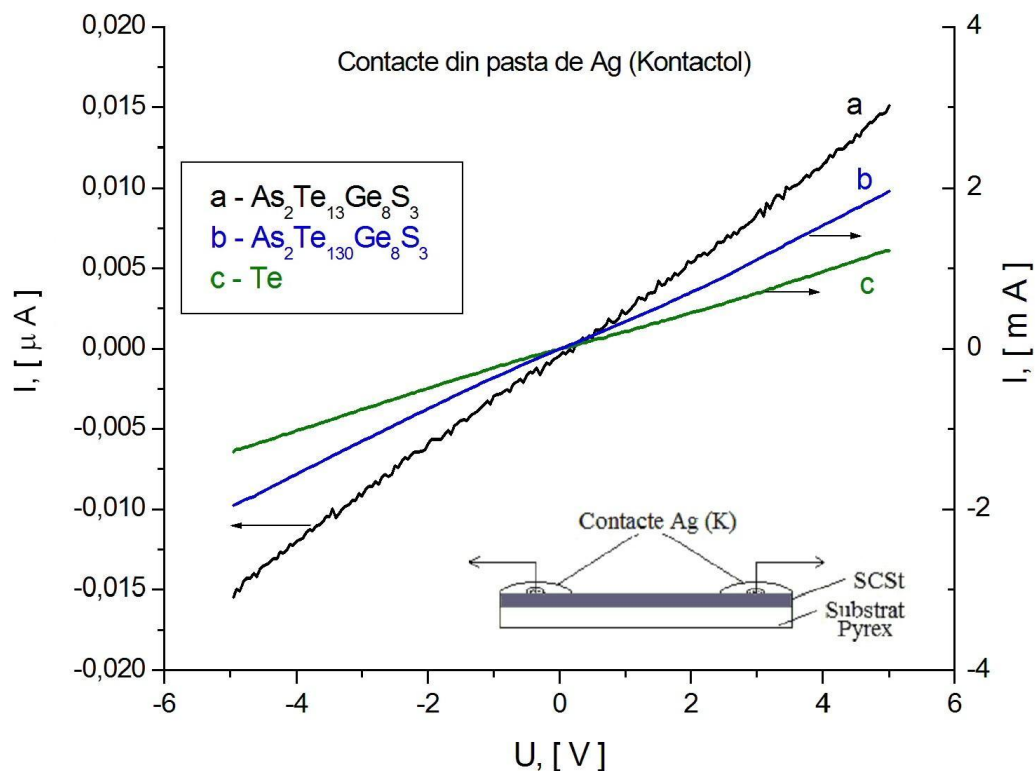


Fig. 3.3. Aspectul schematic și caracteristicile curent– amper ale structurilor funcționale cu electrozi simetrici din pastă de Ag (Kontaktol ,“Keller chemical science & production”, Rusia).

d) Ag (E) – SCSt – Ag (E)

În procesul realizării acestei lucrări au fost confecționate și structuri funcționale dotate cu contacte simetrice din pastă de Ag de marca ” EPLOX 15-2 ”, produsă în Polonia de corporația “Amepox Microelectronos, LTD”. Aceste structuri (Figura 3.4) de asemenea au fost preparate prin evaporarea termică discretă (prin explozie) în vid a materialului calcogenic respectiv pe substraturi din Pirex, iar contactele din pastă de Ag(E) au fost pictate simetric pe peliculele de calcogenuri. Deși compoziția SChS, arhitectura și geometria acestor structuri nu se deosebesc de cele precedente, adică a structurilor cu contacte din Ag (K), caracteristicile volt - amper sunt complet diferite. În Figura 3.4 sunt prezentate caracteristicile volt-amper pentru structurile funcționale în baza calcogenurilor cuaternare în cauză, precum și în bază de Te amorf, dotate cu electrozi din Ag (E). Din această figură observăm că contactele de Ag(E) nu sunt ohmice. La polarizări mici (în cazul dat până la 3.0 V) caracteristica I-U e similară cu cea a două diode Schottky unite în sens opus. La tensiuni mai mari (ori grosimi mai mici ale peliculei SChS), aceste diode se străpung și la polarizarea respectivă, contactul devine ohmic.

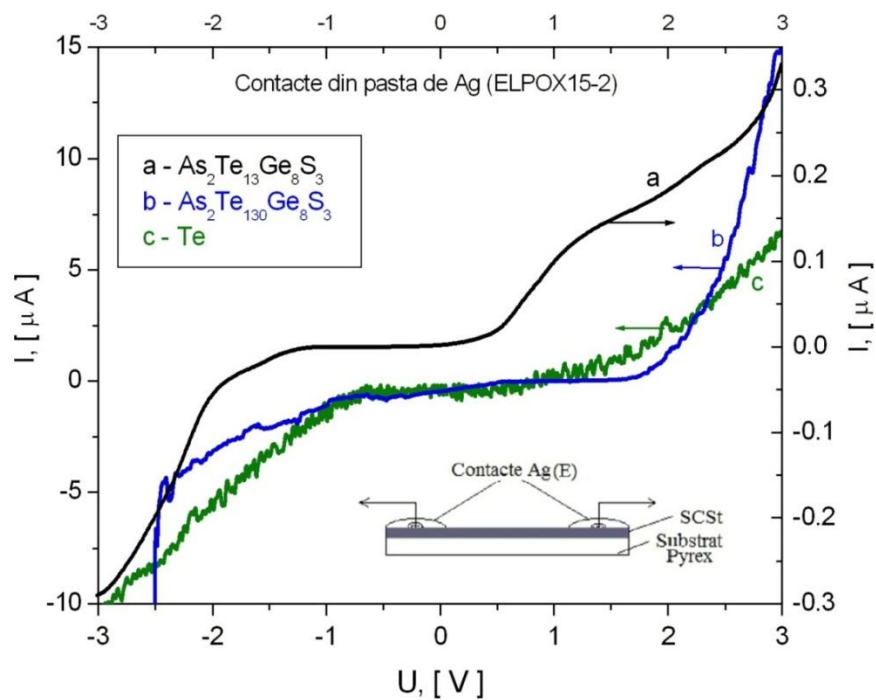


Fig. 3.4. Caracteristicile volt – amper ale structurilor funcționale cu electrozi simetrici din pastă de Ag (EPLPX 15-2 , “Amepox Microelectronos, LTD”, Polonia).

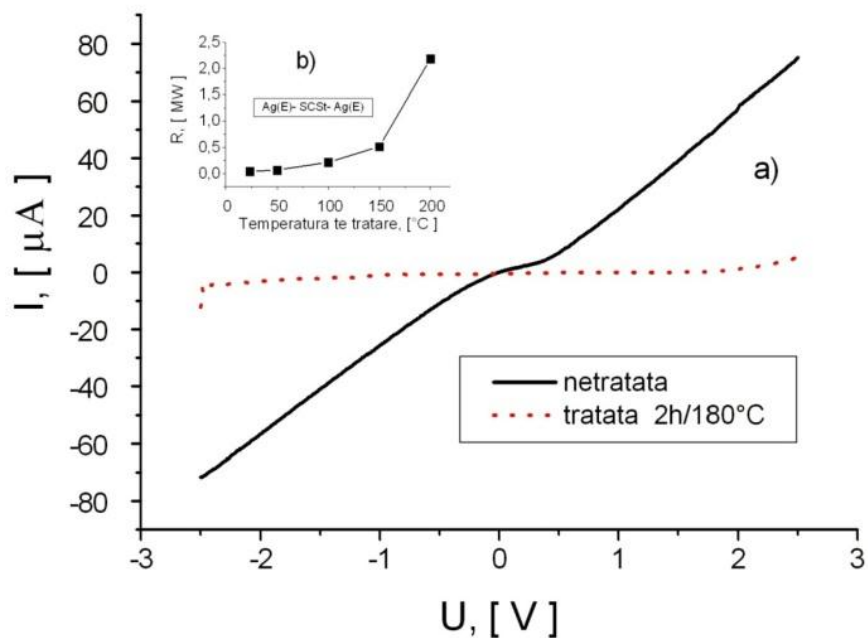


Fig. 3.5. Caracteristica volt – amper a structurii Ag(E) - $As_2Te_{130}Ge_8S_3$ - Ag(E) (a) și dependența rezistenței ei electrice de temperatura la care a fost tratată (b).

În afară de aceasta, s-a constatat că tratarea termică are o influență dramatică asupra proprietăților conductive ale structurilor funcționale în cauză (Figura 3.5a).

Drept exemplu, în Figura 3.5b este reprezentată dependența rezistenței electrice (calculate la polarizarea de -1.0 V) a unei structurii $\text{Ag(E)} - \text{As}_2\text{Te}_{130}\text{Ge}_8\text{S}_3 - \text{Ag(E)}$ de temperatura la care a avut loc tratarea termică timp de 2h. Se vede că rezistența electrică a structurii crește de zeci și sute de ori în dependență de temperatura la care are loc tratamentul termic. Mai mult ca atât, în procesul studiului influenței tratamentului termic s-a observat că în jurul temperaturii de 150°C rezistența electrică a structurii funcționale în cauză devine foarte joasă. În acest context a fost studiată influența temperaturii asupra caracteristicilor curent – tensiune, ilustrată în Figura 3.6, în structuri anterior tratate termic. În Figura 3.6a sunt reprezentate aceste caracteristici pentru intervalul de temperaturi $25\text{-}135^\circ\text{C}$ (structura a fost tratată anterior timp de 2 h la temperatura de 120°C). La temperatura de aproximativ 140°C a fost observată o tranziție bruscă, după care conductibilitatea electrică a structurii devine metalică și ohmică.

Aspectul caracteristicilor volt - amper măsurate în intervalul $150\text{-}180^\circ\text{C}$ sunt prezentate în Figura 3.6b. Tranziția termică evidențiată s-a dovedit de a fi reversibilă. În Figura 3.7a este reprezentată variația rezistenței electrice a structurii funcționale în cauză, într-un ciclu încălzire - răcire în scară semilogaritmică. Se vede că la micșorarea temperaturii, structura se întoarce în starea cu rezistență electrică înaltă, aproximativ la temperatura de 150°C .

Dependența conductibilității electrice de temperatură a structurii funcționale în cauză este reprezentată în Figura 3.7.b, utilizând coordonatele semilogaritmice, adică $\log \sigma - 10^3 / T$. Din această figură se observă o tranziție de tipul dielectric – metal, la care conductibilitatea electrică a structurii funcționale descrește brusc cu aproximativ patru ordine de mărime.

Deși mecanismul acestei tranziții se află în afara sferei de interes al acestei lucrări, noi considerăm că proprietățile structurilor funcționale cu contacte din Ag(E) , se explică prin formarea de domenii în vecinătatea contactelor, având o nouă compoziție chimică. Această compoziție se formează în procesul realizării contactelor și deci fiecare contact este o diodă semiconductoare. Tratamentul termic la temperaturi înalte aduce la termodifuzia intensă a argintului din contact în calcogenură, care la o anumită temperatură pot să se unească formând un canal metalic de conducție electrică [83 - 86]. Același proces poate avea loc și în pasta de argint: cleiul în care sunt dispersate nanoparticule de argint, la temperaturi mari își pierde viscozitatea, mobilitatea nanoparticulelor crește și ele pot contacta direct, formând canale metalice conductive. La răcire viscozitatea crește, mobilitatea nanoparticulelor de Ag scade, canalele conductive metalice se rup și structura funcțională brusc trece în starea sa de dielectric. În concluzie, cu certitudine contactele din pastă de Ag(E) nu pot fi utilizate pentru realizarea

structurilor funcționale în bază de calcogenuri sticloase, atât pentru investigații științifice, cât și pentru aplicații în practică.

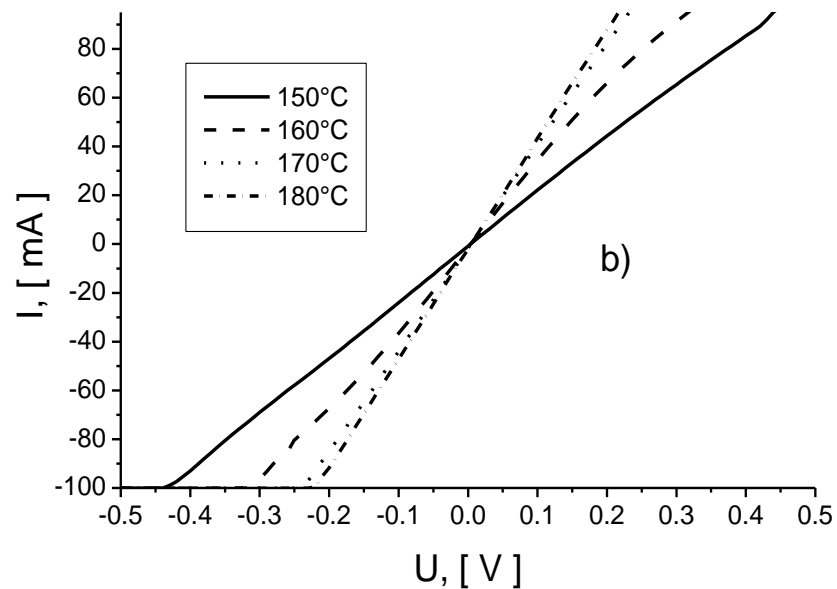
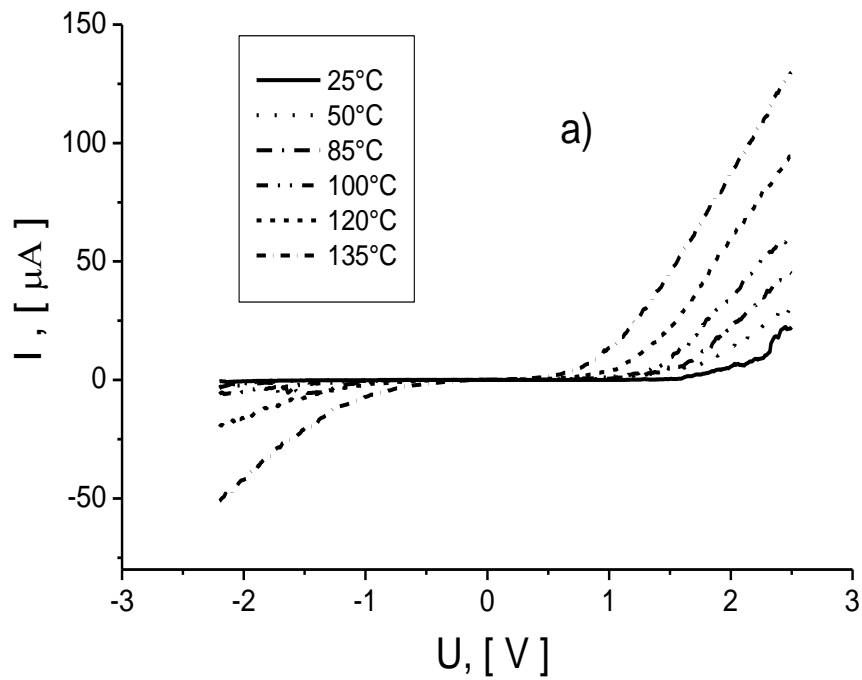


Fig. 3.6. Influența temperaturii asupra caracteristicilor curent-tensiune: a) în intervalul 25-135°C; b) la câteva temperaturi, în intervalul 150 -180 °C. Structura funcțională a fost anterior tratată termic timp de 2 h la temperatura de 120°C.

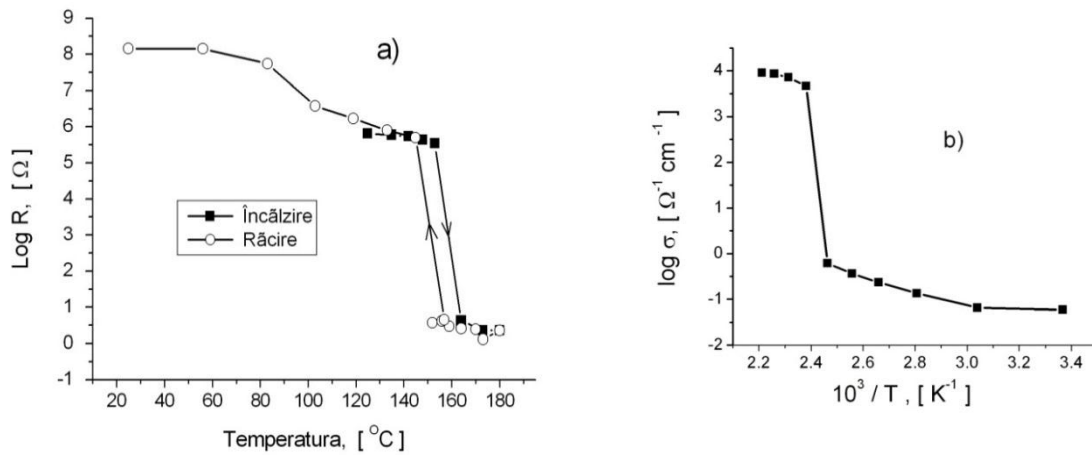


Fig. 3.7. Variația rezistenței structurii funcționale Ag(E) - As₂Te₁₃₀Ge₈S₃ - Ag(E) într-un ciclu încălzire – răcire (a) și dependența conductibilității electrice de temperatură (b).

Din studiul expus al caracteristicilor volt-ampere este clar că contacte transparente din punct de vedere electric (ohmice) cu calcogenurile cuaternare As₂S₃Ge₈-Te studiate în lucrarea dată se realizează în structuri funcționale simetrice In-SChS-In ori pastă de Ag(K) – SChS - Ag(K). Contactele din Pt sunt stabile și, în principiu, de asemenea pot fi utilizate pentru confecționarea structurilor funcționale metal-CShS, deși caracteristica volt - amper a structurii Pt - As₂Te₁₃Ge₈S₃ – Pt manifestă o slabă rectificare dependentă de temperatură (Figura 3.8).

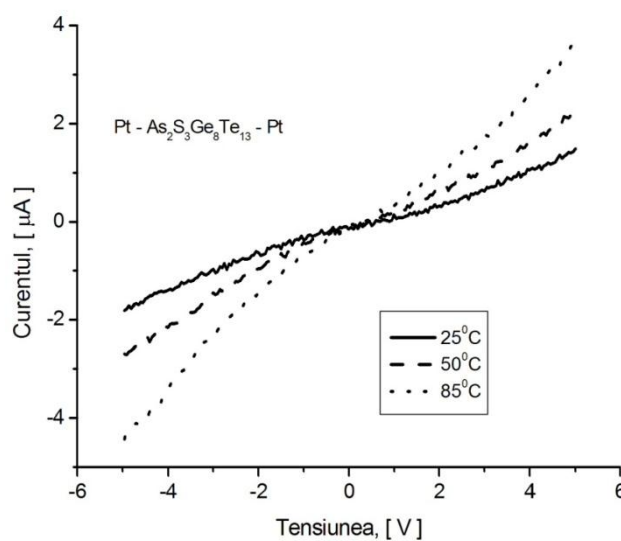


Fig. 3.8. Influența temperaturii asupra caracteristicii volt-ampere a Pt - As₂Te₁₃Ge₈S₃ - Pt în condiții normale ale mediului ambiant.

Originea acestei rectificări poate fi identificată prin studiul capacității electrice a acestei structuri funcționale dependent de valoarea și semnul de polarizare, temperatură și frecvența câmpului electric aplicat.

Capacitatea electrică

Capacitatea electrică a joncțiunilor Pt – (As₂S₃Ge₈–Te) – Pt a fost studiată în intervalul de frecvențe a câmpului electric aplicat cuprins între 5÷10⁶ Hz, la diferite temperaturi și polarizări ale tensiunii aplicate. În Figura 3.9 este reprezentată dependența capacității electrice a structurii funcționale Pt – (As₂S₃Ge₈–Te) – Pt de frecvență la temperatura de 22⁰C, în condiții normale ale mediului ambiant.

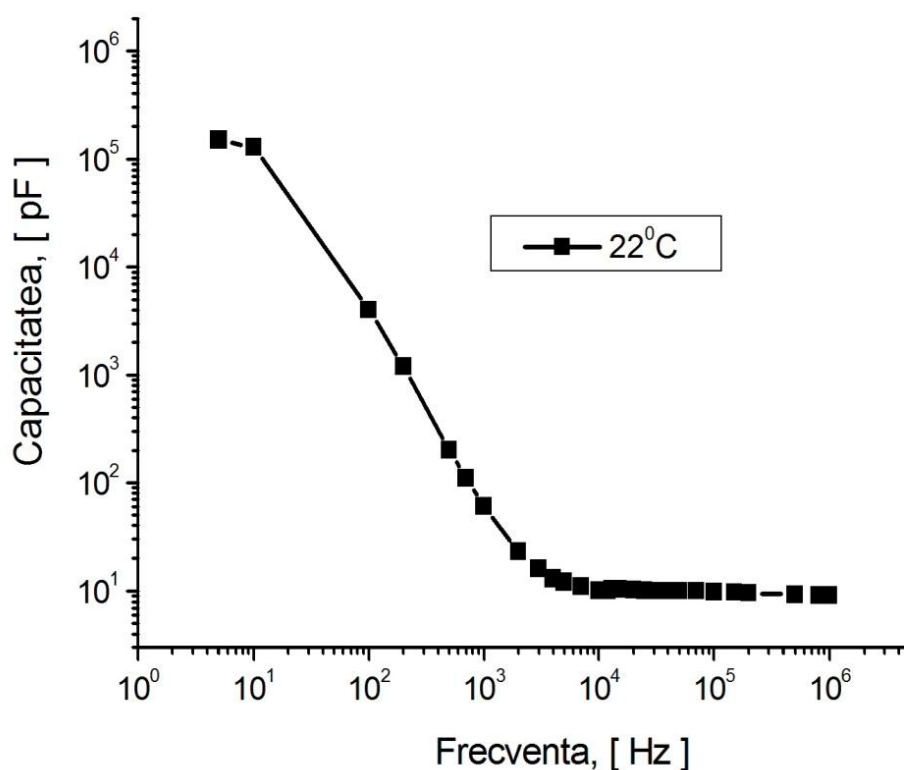


Fig. 3.9. Dependența capacității structurilor funcționale Pt – As₂Te₁₃Ge₈S₃ – Pt de frecvența câmpului electric aplicat în condiții normale ale mediului ambiant.

Se vede că capacitatea electrică la frecvențe mai mari $\omega > 10^4$ Hz, nu depinde de frecvență. La frecvențe mai mici de $\omega < 10^4$ Hz, capacitatea crește brusc cu câteva ordine de mărime. Este evident că valoarea constantă a capacității la frecvențe mai mari de 10⁴ Hz corespunde capacității geometrice a unui condensator, adică

$$C_h = \frac{\epsilon\epsilon_0 S}{d} \quad (3.1)$$

unde d și \mathcal{E} sunt respectiv distanța interdigitală și permitivitatea SChS, iar S este aria suprafeței de contact. Creșterea bruscă și enormă a capacității structurii la micșorarea frecvenței mai jos de 10^4 Hz, indică existența unor domenii înguste de contact ce posedă o rezistență electrică avansată, precum și egalarea timpului de relaxare dielectrică Maxwell $\tau_r = \varepsilon\varepsilon_0\rho$ (ρ este rezistivitatea peliculei de SChS) cu perioada variației tensiunii timpului electric aplicat.

Domeniile înguste de contact cu o rezistență electrică avansată, pot fi ori domenii fizice de contact sărăcite de purtători majoritari ori straturi izolante înguste, formate chimic la interfața metal – SChS, fapt confirmat și de caracteristicile I – U prezentate în Figura 3.8. Din această figură se vede că, independent de temperatură, rectificarea este simetrică relativ cu polaritatea tensiunii aplicate, fapt ce scoate în evidență existența a două bariere de contact, formate simetric pe ambele părți ale peliculei de SChS.

Aceste bariere controlează capacitatea totală a structurii funcționale la frecvențe joase conform legității:

$$C_l = \frac{\varepsilon\varepsilon_0 S}{L_1 + L_2} \quad (3.2)$$

unde L_1 și L_2 reprezintă lățimea domeniilor cu rezistență electrică avansată lângă contacte.

Creșterea enormă a capacității (mai mult de 4 ordine de mărime) la frecvențe joase ($< 10^4$ Hz), demonstrează că domeniile cu rezistență avansată la contacte sunt foarte înguste, ceea ce este confirmat și de rectificarea neesențială a curentului.

Pe de altă parte, tranziția de la capacitatea geometrică (C_h) la cea de contact (C_l) poate fi realizată doar prin egalarea (ori depășirea) perioadei de variație a tensiunii aplicate cu timpul relaxării dielectrice τ_r . Așa cum τ_r scade cu creșterea temperaturii (Figura 3.10), trebuie de așteptat o creștere a capacității electrice cu creșterea temperaturii mostrei, îndeosebi la frecvențe joase ale tensiunii aplicate. În Figura 3.10 este reprezentată dependența spectrală a capacității electrice la câteva temperaturi. Se vede că într-adevăr la frecvențe joase are loc o creștere a capacității electrice a structurii funcționale cu creșterea temperaturii, care poate fi sesizată ca o deplasare a muchiei spectrului capacității electrice spre frecvențe mai avansate. Evident ca această creștere este dependentă de frecvență, fapt ilustrat prin Figura 3.11, în care este expusă dependența capacității electrice de temperatură la diverse frecvențe ale tensiunii aplicate. În așa mod, capacitatea structurii funcționale crește atât cu creșterea temperaturii la o frecvență fixă, cât și cu descreșterea frecvenței la o temperatură constantă. În ambele cazuri această creștere a capacității se datorează descreșterii timpului de relaxare dielectrică cauzată de creșterea conductivității electrice a SChS.

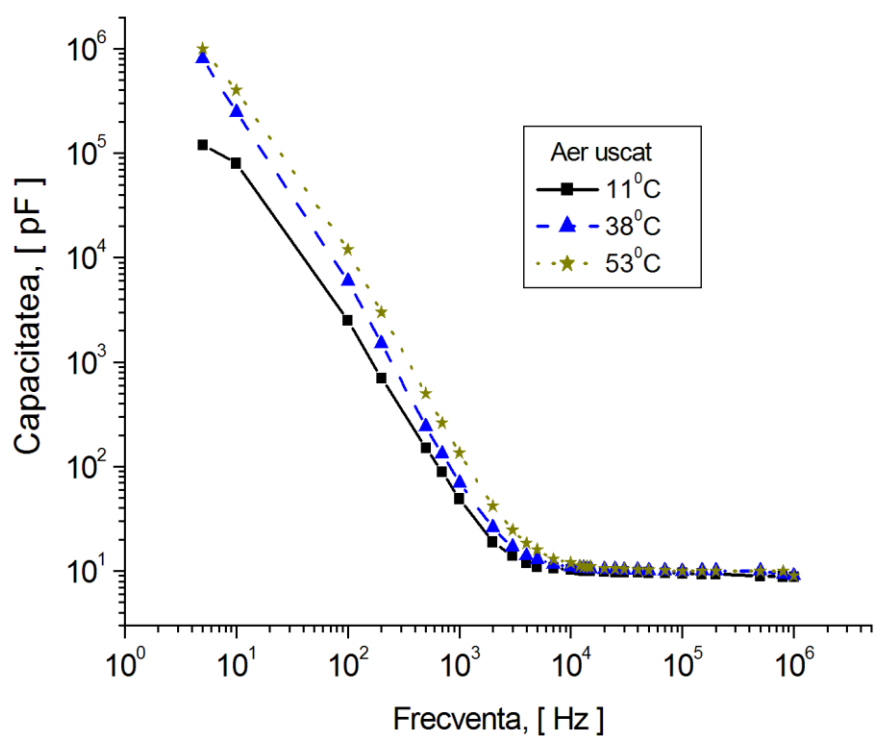


Fig. 3.10. Distribuția spectrală a capacității structurilor funcționale Pt - As₂Te₁₃Ge₈S₃ - Pt la diferite temperaturi.

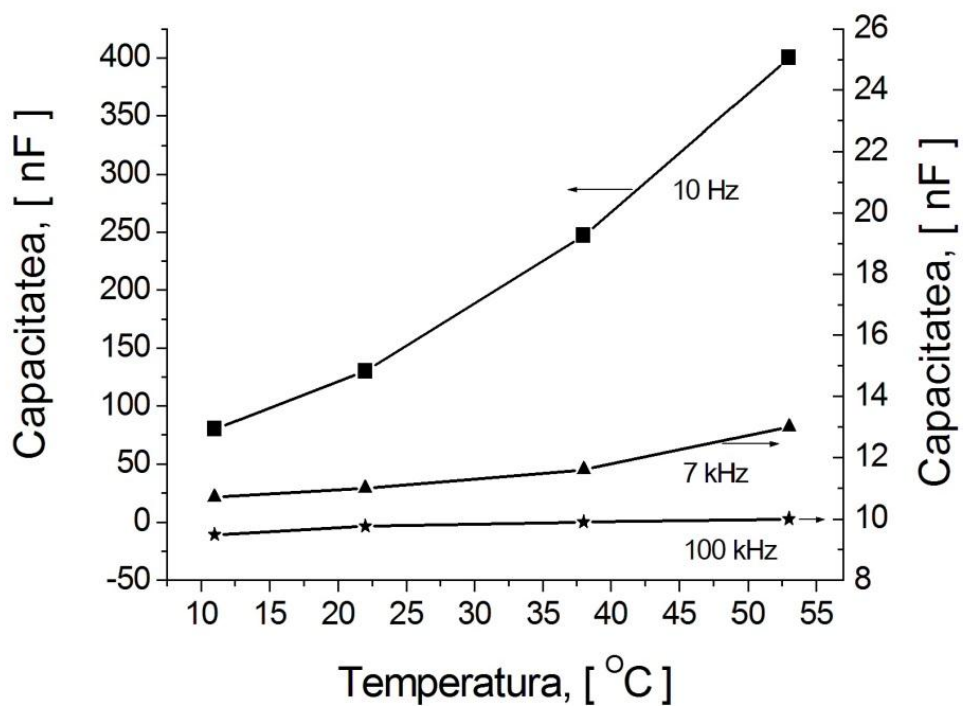


Fig. 3.11. Dependența capacității electrice de temperatură, la câteva frecvențe ale tensiunii aplicate

Acest fapt este confirmat și de influența compoziției chimice a materialului calcogenic asupra spectrului capacității electrice, deoarece, după cum a fost menționat mai sus pragul de creștere a capacității este determinat de timpul de relaxare dielectrică Maxwell ($\tau_r = \epsilon\epsilon_0\rho$) determinat de permitivitatea dielectrică a materialului și de rezistivitatea sa.

În Figura 3.12 sunt reprezentate spectrele capacității electrice a structurilor funcționale Pt - $\text{As}_2\text{Te}_{13}\text{Ge}_8\text{S}_3$ -Pt și Pt- $\text{As}_2\text{Te}_{130}\text{Ge}_8\text{S}_3$ -Pt rezistivitatea electrică a căroră, la temperatura camerei, diferă cu aproximativ 2 ordine de mărime (Capitolul 3.2). Se vede clar că muchia spectrului de capacitate electrică se deplasează spre frecvențe mai mari cu aproximativ 2-3 ordine de mărime.

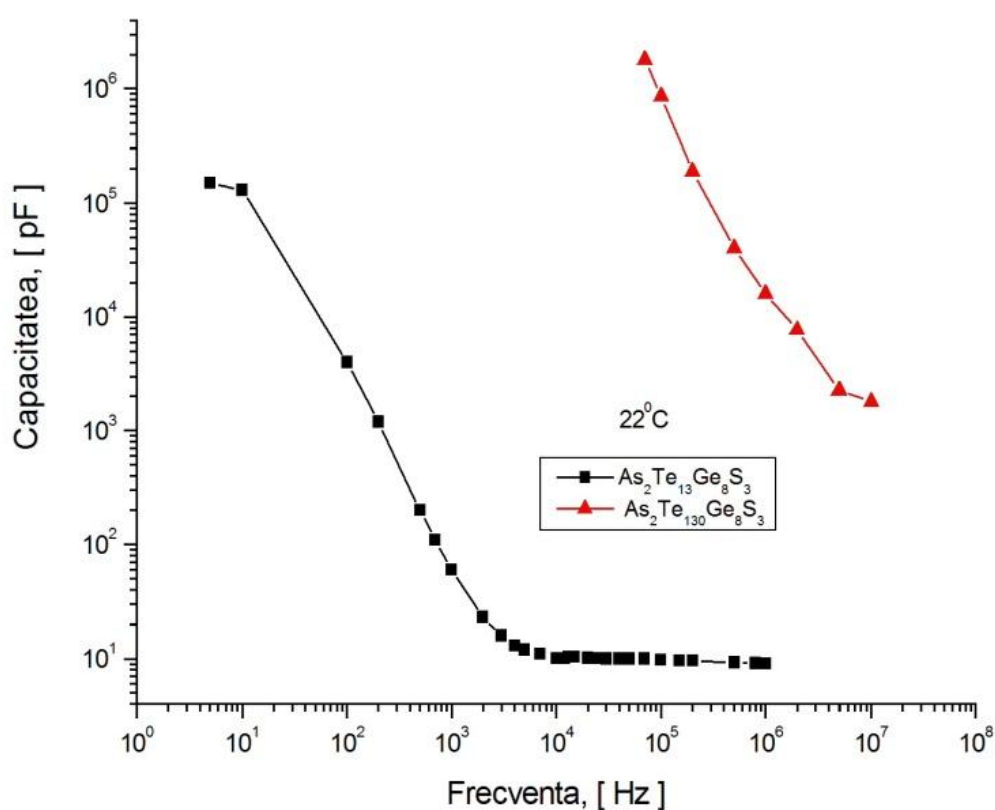


Fig. 3.12. Dependența capacității electrice a structurilor funcționale bazate pe calcogenuri cuaternare cu electrozi simetrici din platină de frecvența câmpului electric aplicat.

Pentru evidențierea provenienței (naturii) domeniilor cu rezistență avansată din vecinătatea contactelor a fost studiată dependența capacității electrice a structurilor funcționale în cauză de semnul și valoarea polarizării electrice continuă, aplicată din exterior, la frecvența de 380 Hz și amplitudinea semnalului de sond de ~ 2,0 mV. Această frecvență este destul de joasă și se află în domeniul pragului creșterii capacității, iar amplitudinea semnalului de zondaj poate fi neglijată

comparativ cu amplitudinea tensiunii aplicate. Rezultatele experimentale sunt reprezentate în Figura 3.13.

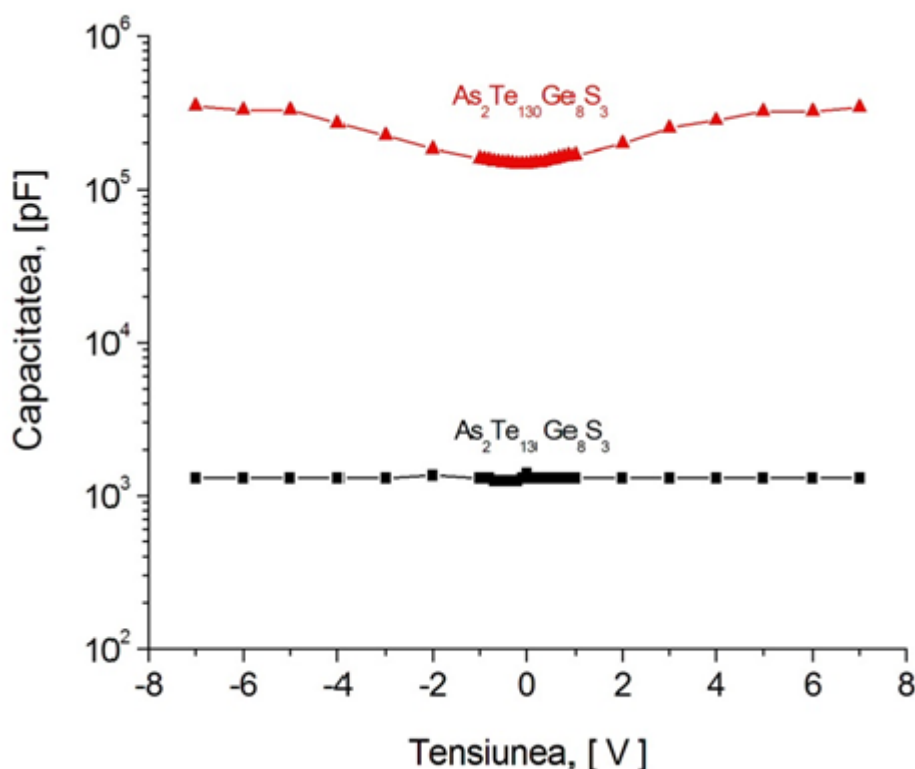


Fig. 3.13 Dependența capacității electrice a structurilor funcționale bazate pe calcogenuri cuaternare cu electrozi simetrici din platină de amplitudinea și semnul polarizării exterioare.

Din această figură se vede că capacitatea electrică a structurii funcționale cu contacte din platină Pt –As₂Te₁₃Ge₈S₃ – Pt categoric, nu depinde de semnul și amplitudinea polarizării aplicate, iar pentru structura funcțională Pt – As₂Te₁₃₀Ge₈S₃ – Pt această dependență este foarte slabă și se manifestă doar la polarizări mici.

Aceste rezultate ne permit de a trage concluzia că domeniile cu rezistență avansată adiacente contactelor sunt de natură chimică, posibil adsorbția unor tipuri de gaze ce reacționează cu calcogenura. Este clar că aceste domenii sunt foarte înguste și permit, la polarizări mai semnificative, tunelarea directă a purtătorilor de sarcină prin contact, adică crearea contactelor ohmice, transparente din punct de vedere electric.

Pentru schițarea diagramei posibile de bandă pentru contactul metal / (As₂S₃Ge₈–Te) este necesar de a cunoaște lucrul de ieșire, lățimea benzii interzise și poziția nivelului staționar Fermi ai SChS în cauză, precum și lățimea DSS adiacente contactelor. Determinarea acestor mărimi fizice a fost realizată experimental și este descrisă în compartimentele ce urmează, iar lucrul de ieșire al metalelor utilizate în calitate de electrozi au fost luate din literatură.

3.2. Determinarea parametrilor energetici de bază a materialului calcogenic și a mecanismelor de transport al sarcinii electrice la curent continuu și alternativ. Stări localizate la nivelul Fermi.

Primul pas pentru determinarea mecanismelor de transport al sarcinii electrice în calcogenurile cuaternare studiate în această lucrare a fost realizat prin cercetarea dependenței conductibilității electrice a lor de temperatură, la curent continuu [87 - 89]. Pentru aceasta a fost studiată influența temperaturii asupra caracteristicilor curent-tensiune a structurilor funcționale bazate pe diverse compoziții de calcogenuri.

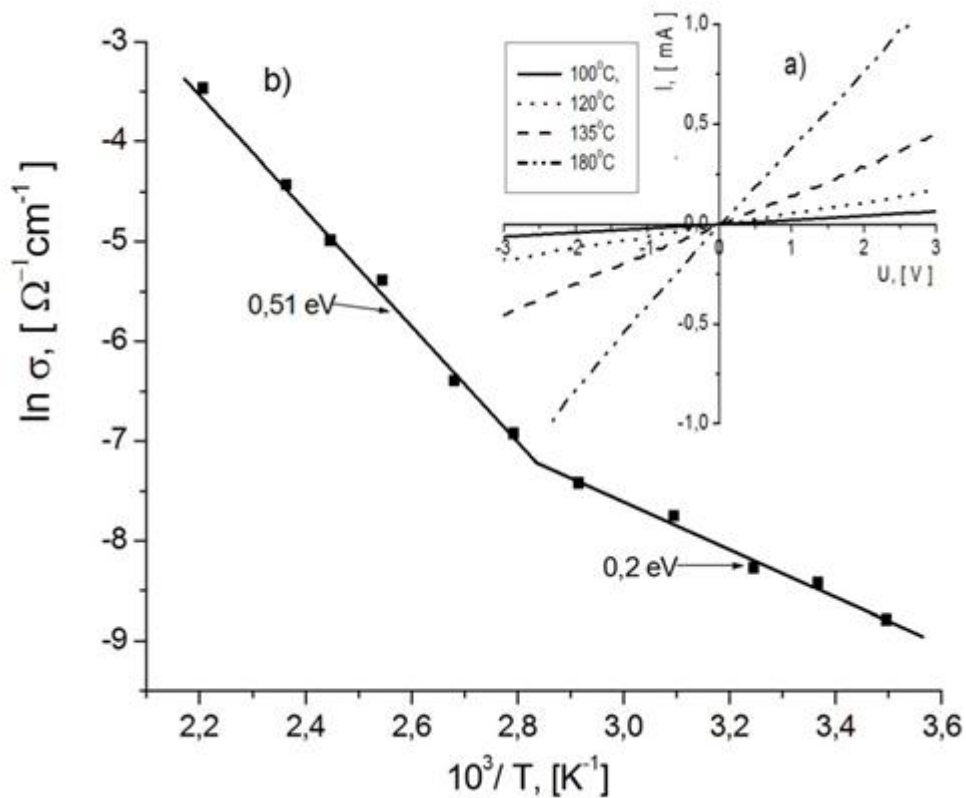


Fig.3.14. Caracteristicile volt – amper ale structurii funcționale Ag - As₂Te₁₃Ge₈S₃ – Ag la diferite temperaturi (a) și dependența conductivității electrice de temperatură (b).

În prealabil, a fost determinat tipul de conducție a materialelor în cauză prin determinarea semnului tensiunii electromotoare termoelectrice. Acest semn s-a dovedit a fi pozitiv ca și în majoritatea materialelor acestei clase, fapt ce confirmă tipul “p” (prin goluri) de conducție. Au fost utilizate contacte simetrice Ag-Ag din pastă Kontaktol (Rusia) pictate pe mostre, care s-au dovedit a fi ohmice și nu influențează transportul de sarcină.

În Figura 3.14 (a) sunt reprezentate caracteristicile curent-tensiune a structurilor funcționale Ag - As₂Te₁₃Ge₈S₃ - Ag pentru câteva temperaturi. Se vede că indiferent de temperatură dependența I-U rămâne ohmică, variază doar înclinația, adică crește conductibilitatea electrică a calcogenurii. Utilizând aceste rezultate a fost determinată dependența conductivității electrice de temperatura materialului. În Figura 3.14 (b) este reprezentată această dependență în coordonate semilogaritmice $\ln\sigma - 10^3/T$, pentru polarizarea de 3V. Se vede că această dependență constă din două linii drepte cu diferite înclinații, fapt ce scoate în evidență că transportul sarcinii electrice are loc prin diverse mecanisme.

În conformitate cu acest grafic, conductivitatea electrică a peliculei poate fi exprimată prin suma a doi factori, fiecare controlând transportul curentului la diferite regimuri termice:

$$\sigma = C_1 \exp\left(-\frac{E_1}{kT}\right) + C_2 \exp\left(-\frac{E_2}{kT}\right) \quad (3.3)$$

Valorile experimentale ale lui E_1 și E_2 , precum și C_1 și C_2 calculate din pantele acestor două segmente liniare, precum și din extrapolarea lor la valoarea $\frac{10^3}{T} = 0$ sunt expuse în Tabelul 3.1. Urmând argumentele expuse de Mott & Davis într-un șir de cercetări fundamentale (lucrarea de sinteză [9]), primul factor controlează conductivitatea la temperaturi înalte care este cauzată de transportul sarcinilor prin stări extinse mai sus de pragurile de mobilitate. Această conductibilitate poate fi exprimată prin relația (1.1) [Capitolul 1], din care pot fi estimate valorile unor parametri fundamentali ai calcogenurii în cauză, cum ar fi:

- Conducția minimă metalică (σ_{min}), adică conductivitatea prin transportul sarcinii exact la nivelul energetic ce coincide cu pragul de mobilitate;
- Lățimea benzii interzise electrice (E_g), adică distanța energetică dintre pragurile de mobilitate a electronilor și golurilor).

Pentru aceasta este necesar de a cunoaște coeficientul termic de îngustare a benzii interzise optice (γ), care în sticlele calcogenice ternare și cuaternare cuprinde valori între $(3 \div 7) \cdot 10^{-4} eV / grad$ [90]. Luând $\gamma = 2 \cdot 10^{-4} eV / grad$, am obținut $\sigma_{min} = 10^3 \Omega^{-1} cm^{-1}$ iar lățimea benzii interzise electrice $E_g \approx 2E_1 = 2(E_0 - \gamma T) = 1,0 eV$. Valorile calculate ale conducției metalice minime și a lățimii benzii interzise electrice sunt de asemenea indicate în Tabelul 3.1.

Factorul al doilea, în relația (3.3) este cauzat de salturile sarcinilor electrice între stările localizate din cozile benzilor admise cu implicarea fononilor. În cazul când sarcinile electrice implicate sunt golurile termic activate în coada benzii de valență, conducția prin salturi se exprimă prin relația (1.3), [Capitalul 1].

Tabelul 3.1. Parametrii semiconductori și de conducție electrică ai SChS $As_2Te_{13}Ge_8S_3$ și $As_2Te_{130}Ge_8S_3$.

Mecanismul de transport	Compoziția chimică	C_1 $\Omega^{-1}cm^{-1}$	C_2 $\Omega^{-1}cm^{-1}$	E_1 eV	E_2 eV	E_g eV	σ_{min} $\Omega^{-1}cm^{-1}$
Stări extinse	$As_2Te_{13}Ge_8S_3$	$\sim 10^4$		0,51		$\sim 1,0$	10^3
	$As_2Te_{130}Ge_8S_3$	~ 140		$\sim 0,2$		$\sim 0,4$	14
Salturi prin stări localizate	$As_2Te_{13}Ge_8S_3$		0,61		0,2		

În baza acestei relații poate fi estimată conducția la marginea de sus a cozii benzii de valență ($\sigma_{hopp} = C_2$), precum și suma $E_2 = \Delta E + W_1$, unde $\Delta E = E_F - E_b$ este intervalul energetic dintre marginea cozii benzii de valență și nivelul Fermi, iar W_1 este energia de salt. Valorile experimentale respective ale parametrilor C_2 și E_2 sunt indicate în Tabelul 3.1. Remarcabil este că energia E_2 constituie doar $\sim 0,2$ eV, adică coada de stări localizate ale benzii de valență pătrunde destul de adânc în banda interzisă a calcogenurii în cauză.

Pentru evidențierea influenței compoziției chimice asupra parametrilor semiconductori, și de conducție ai SChS, au fost realizate măsurări și calcule analogice la fel și pentru structura funcțională în bază de $As_2Te_{130}Ge_8S_3$. În Figura 3.15 este reprezentată dependența conductivității electrice de temperatură pentru această structură funcțională. Se vede că pentru această calcogenură, dependența $\ln \sigma = f\left(\frac{10^3}{T}\right)$ constă doar dintr-o singură dreaptă, altfel spus în intervalul dat de temperaturi se manifestă doar un singur mecanism de conducție, pe care noi îl atribuim conducției prin stările extinse.

Conductivitatea electrică la temperatura $150^{\circ}C$ a compoziției $As_2S_3Ge_8Te_{130}$ (90,9 % at., Te) constituie $0,5 \Omega^{-1}cm^{-1}$, fapt ce arată o creștere comparativ cu conductivitatea compoziției $As_2S_3Ge_8Te_{13}$ (50 % at., Te), care este doar la o valoare de $10^{-2} \Omega^{-1}cm^{-1}$.

Respectiv, lățimea benzii interzise E_g determinată din înclinația pantei dependenței $\ln \sigma = f\left(\frac{10^3}{T}\right)$, se micșorează și constituie $E_g \approx 0,4 eV$.

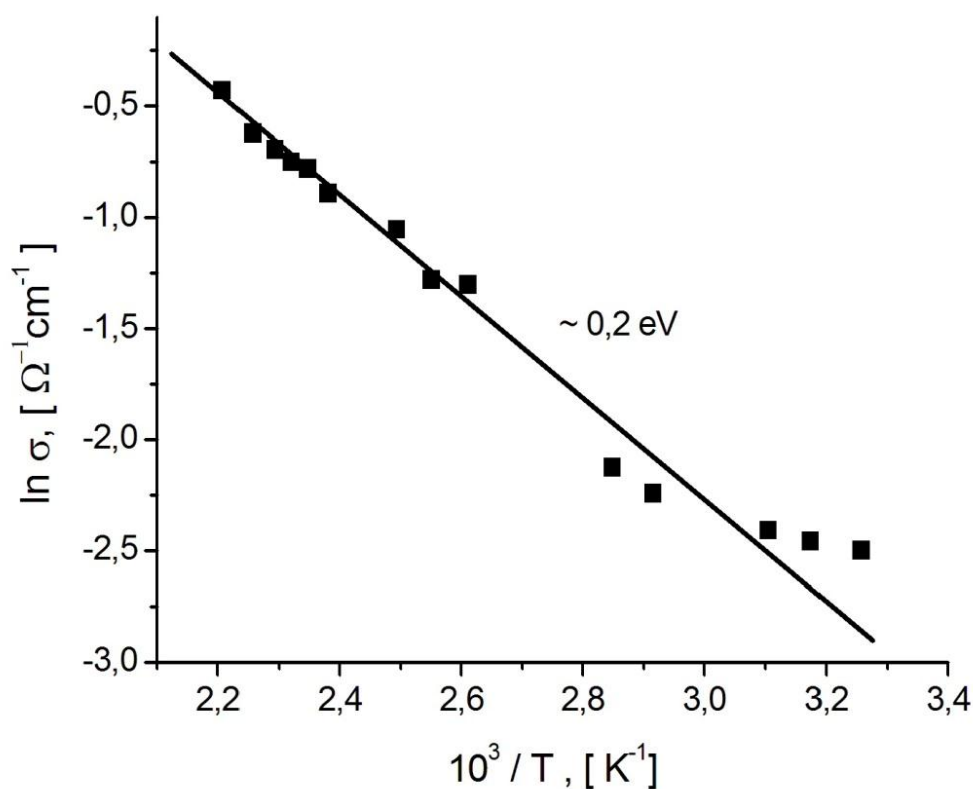


Fig.3.15. Dependența conductivității electrice de temperatură pentru structura funcțională în bază de $\text{As}_2\text{Te}_{130}\text{Ge}_8\text{S}_3$.

Ceilalți parametri semiconductori determinați experimental pentru calcogenura $\text{As}_2\text{S}_3\text{Ge}_8\text{Te}_{130}$ sunt prezentați în Tabelul 3.1.

Menționăm că energia de activare $E_1 \approx 0,2 \text{ eV}$, determinată pentru această compoziție care conține 90,9 % at. de Te este în bună concordanță cu valoarea energiei de activare $0,18 \text{ eV}$ obținută în lucrarea [91] pentru peliculele de Te amorf, în același interval de temperaturi.

Conductivitatea electrică a calcogenurilor sticloase cuaternare $\text{As}_2\text{Te}_{130}\text{Ge}_8\text{S}_3$ și $\text{As}_2\text{Te}_{13}\text{Ge}_8\text{S}_3$ la curent alternativ a fost măsurată la temperatura camerei în gama de frecvențe $5\text{Hz}-13\text{MHz}$ este prezentată în Figura 3.16. Se evidențiază o deosebire foarte clară între spectrele conductivității dinamice a acestor două calcogenuri: conductivitatea electrică a calcogenurii $\text{As}_2\text{Te}_{130}\text{Ge}_8\text{S}_3$ nu depinde de frecvența câmpului aplicat până la frecvențe mai mari de 10^7 Hz , ceea ce univoc confirmă faptul elucidat în compartimentul 3.2, că transportul sarcinii electrice în acest material se realizează prin stări extinse după pragurile de mobilitate.

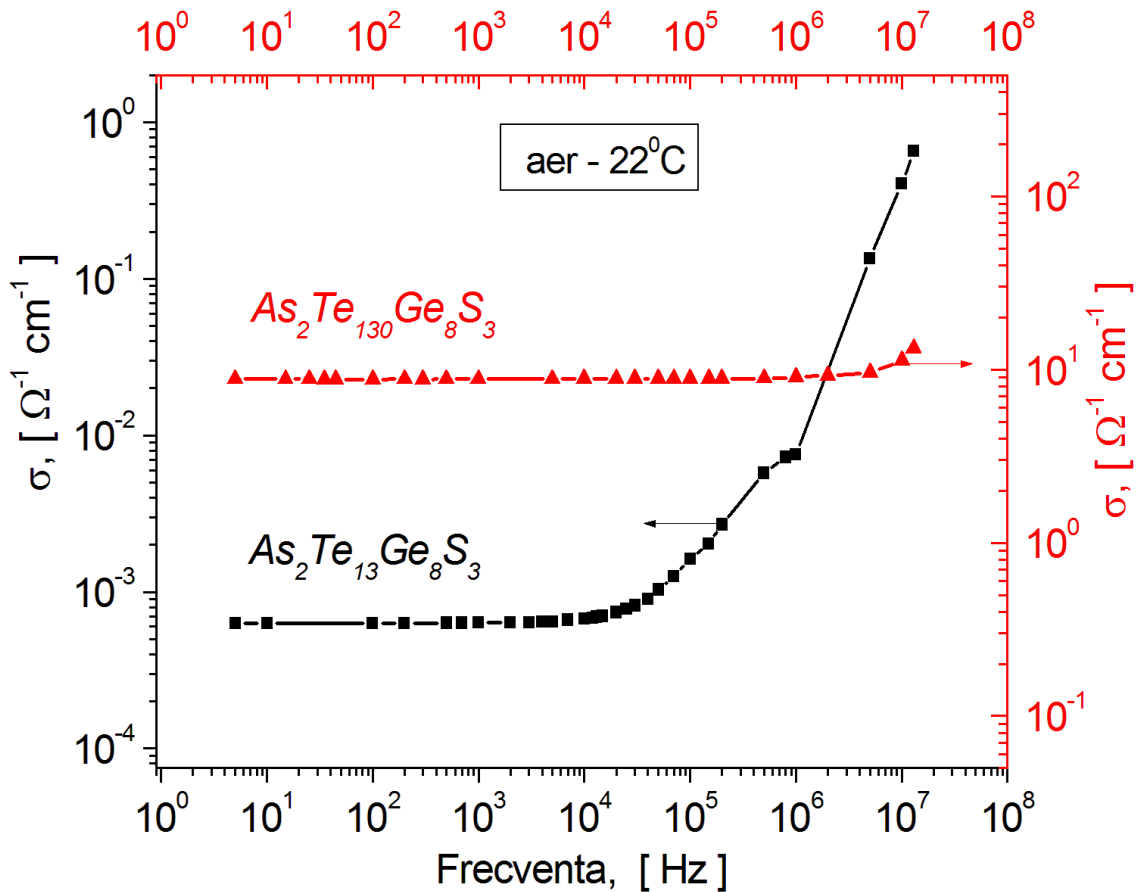


Fig.3.16. Dependența conductivității electrice a calcogenurilor sticloase cuaternare $As_2Te_{130}Ge_8S_3$ și $As_2Te_{13}Ge_8S_3$ de frecvența câmpului electric aplicat.

În ceea ce privește calcogenura $As_2Te_{13}Ge_8S_3$, din Figura 3.16 se poate de observat că conductivitatea nu depinde de frecvență doar până la $\sim 5 \cdot 10^3$ Hz, însă mai apoi crește ca $\sigma(\omega) \sim \omega^n$ în care, pentru intervalul de frecvențe $10^3 < \omega < 10^6$ Hz, factorul de putere $n \approx 0,7$. La frecvența $\sim 10^6$ Hz, în dependența $\sigma(\omega)$ se elucidează un prag urmat de o creștere bruscă a conductivității cu creșterea frecvenței, ce este caracterizat de factorul de putere $n \approx 1,8$.

Aceste particularități ale funcției $\sigma(\omega)$ indică faptul că pentru domeniul de frecvențe aplicate, în calcogenura dată se realizează câteva mecanisme de transport al sarcinii electrice, cauzate fie de purtătorii excitați cel puțin la pragurile de mobilitate ale benzii interzise, fie prin saltul acestora prin stările localizate din interiorul acestei benzi. În cazul în care purtătorii de sarcină sunt excitați la nivelul muchiilor de mobilitate este de așteptat o independență a conductivității electrice de frecvența câmpului aplicat, până la frecvențe de ordinul 10^8 Hz. Rezultatele noastre demonstrează că pentru calcogenura $As_2Te_{13}Ge_8S_3$, creșterea conductivității se observă deja la frecvențe de ordinul 10^3 Hz, ceea ce este anticipat cu cinci ordine de mărime.

De aceea, se poate admite că la frecvențe mai mari de 10^3 Hz , curentul este cauzat de ambele tipuri de purtători de sarcină; cei excitați la marginile de bandă de mobilitate și cei care realizează salturi prin stări localizate.

Conductibilitatea electrică totală poate fi descrisă prin formula experimentală:

$$\sigma(\omega) = \sigma_0 + \sigma_\omega \quad (3.4)$$

unde σ_0 este conductivitatea la curent continuu (DC), $\sigma_\omega = A\omega^n$ este o conductivitate suplimentară dependentă de frecvență, iar A este o constantă.

Conductivitatea dependentă de frecvență poate fi realizată atât prin salturi între stările localizate din cozile benzilor extinse, cât și prin salturi între stările localizate în apropierea nivelului Fermi, fixat în vecinătatea mijlocului benzii interzise. Diferența dintre aceste două tipuri de conductivitate, ambele realizate prin salt și dependente de frecvență ca $\sigma(\omega) \sim \omega^{0,7}$, poate fi evidențiată din studiul dependenței $\sigma(\omega)$ de temperatură.

Influența temperaturii asupra conductivității la curent alternativ (AC) a peliculelor în bază $\text{As}_2\text{Te}_{13}\text{Ge}_8\text{S}_3$ este prezentată în Figura 3.17, unde $\lg \sigma$ este reprezentat grafic în funcție de $\lg \omega$ pentru câteva temperaturi. Se vede, că în gama de frecvențe $10^3 - 10^6 \text{ Hz}$, conductivitatea este dependentă de temperatură, iar în regiunea frecvențelor înalte, în care $n \approx 1,8$ (omisă în figura dată), conductivitatea s-a dovedit a fi aproape independentă de temperatură. În Figura 3.18 este reprezentată dependența logaritmului conductivității în funcție de temperatura reciprocă la frecvențe diferite, împreună cu aceeași dependență măsurată pentru curent continuu. Se observă, că până la aproximativ $3 \cdot 10^3 \text{ Hz}$, atât conductivitatea totală $\sigma(\omega)$, cât și panta $\log \sigma(\omega) - 10^3/T$ sunt practic independente de frecvența câmpului electric aplicat, arătând o energie de activare de $0,12 \text{ eV}$.

Acest fapt ne permite să admitem că în domeniul de temperaturi $10-70^\circ \text{ C}$, conductivitatea la curent alternativ cu frecvența până la 3 kHz se datorează salturilor purtătorilor de sarcină între stările localizate situate în coada benzii de valență (ca și la curent continuu), iar dependența sa de temperatură poate fi descrisă ca [92]:

$$\sigma(\omega, T) = C_\omega \exp\left(-\frac{E_3}{kT}\right) = C_0 kT \exp\left(-\frac{E_F - E_B}{kT}\right), \quad (3.5)$$

unde coeficientul C_0 este dependent de frecvență. Valorile experimentale obținute pentru C_ω și E_3 , sunt expuse în Tabelul 3.2. Astfel, diferența dintre valorile energiei de activare

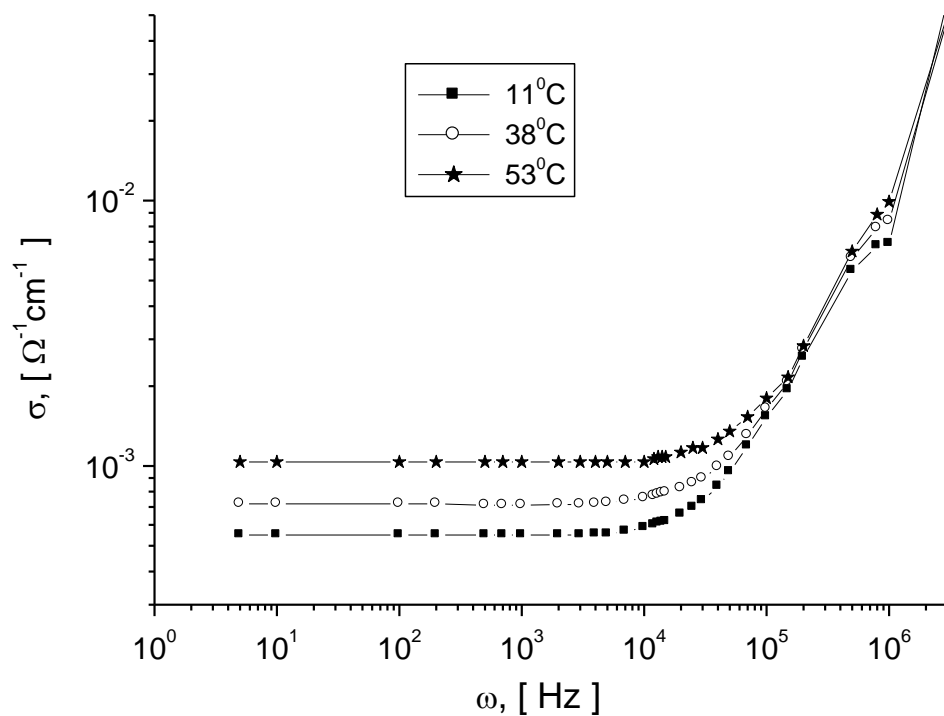


Fig.3.17 Influența temperaturii asupra dependenței conductivității electrice a calcogenurii $As_2Te_{13}Ge_8S_3$ de frecvență, reprezentată în scară bilogaritică.

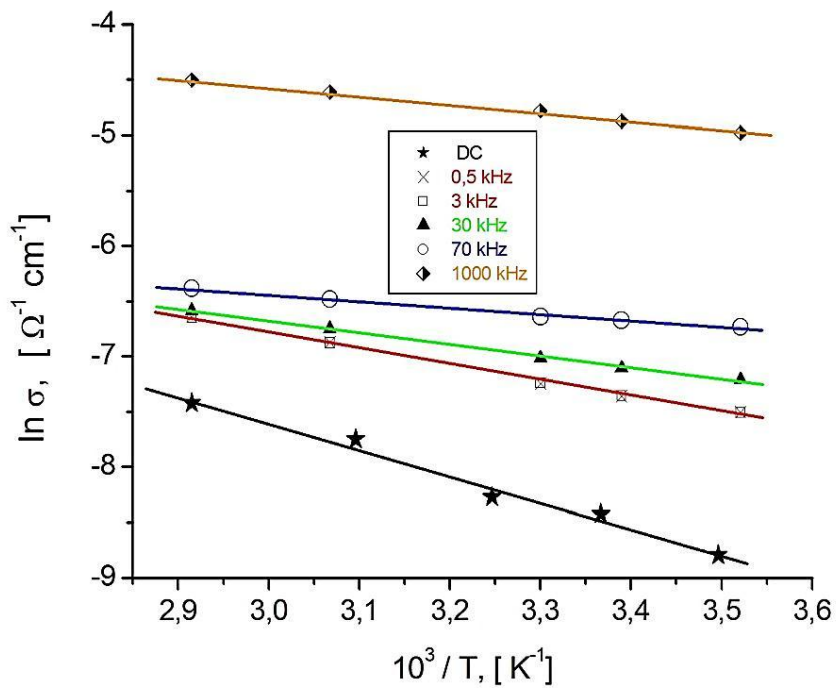


Fig.3.18 Dependența conductivității electrice a calcogenurii sticloase $As_2Te_{13}Ge_8S_3$ de temperatură.

determinate din măsurările conductivității la curent continuu σ_0 , adică $E_2 = E_F - E_V + W_1 \approx 0,2eV$ (Tabelul 3.1) și a celei determinate la curent alternativ σ_ω cu frecvența până la 3 kHz, adică $E_3 = E_F - E_B \approx 0,12eV$ (Tabelul 3.2) ar însemna energia de salt între stările localizate $W_1 = 0,08 eV$. Evident că σ_ω este mai mare ca σ_0 ; la frecvența de 3 kHz și temperatura camerei de 22°C, raportul acestor mărimi este $\frac{\sigma_\omega}{\sigma_0} \approx 3$. Acest raport continue să crească la frecvențe mai mari de 3 kHz, dar însăși σ_ω devine tot mai puțin și mai puțin dependent de temperatură, concomitent cu o creștere în dependența sa de frecvența câmpului. Un astfel de comportament poate fi interpretat prin trecerea la un alt mecanism de conductivitate, și anume, mecanismul de transport al sarcinii prin salturi între stările localizate în vecinătatea nivelului Fermi, fixat aproximativ la mijlocul benzii interzise, între pragurile de mobilitate. Austin & Mott [92] au dedus teoretic formula ce descrie o astfel de conductibilitate:

$$\sigma_\omega = \frac{\pi}{3} e^2 kT [N(E_F)]^2 \alpha^{-5} \omega \left[\ln\left(\frac{\nu}{\omega}\right) \right]^4 \quad (3.6)$$

unde $N(E_F)$ - este densitatea de stări la nivelul Fermi, ν - este frecvența fononică ($\sim 10^{13}$ Hz) și α^{-1} descrie extincția spațială a funcției de undă asociată stărilor localizate.

Tabelul 3.2. Parametrii de conducție electrică ai SChS $As_2Te_{13}Ge_8S_3$ la curent alternativ.

Mecanismul de transport	C_ω $\Omega^{-1} cm^{-1}$	$E_3 = E_F - E_B$ eV	W_1 eV	$N(E_F)$ $eV^{-1} cm^{-3}$
Salturi prin stări localizate în coada benzii de valență	0,14	0,12	0,08	
Salturi prin stări localizate la nivelul Fermi				$\sim 1,3 \cdot 10^{21}$

Din această expresie se vede că datorită factorului logaritmic $[\ln(\frac{\nu}{\omega})]^4$ înclinația dependenței $\ln\sigma_\omega \propto \ln\omega$ trebuie puțin să scadă cu creșterea frecvenței. Curbele experimentale din Figurile 3.16 și 3.17 ilustrează clar o slabă scădere a înclinației dependențelor $\ln\sigma_\omega \propto \ln\omega$, îndeosebi în vecinătatea frecvenței 10^6 Hz, unde această scădere se transformă într-un umăr. Formula teoretică (3.7) ne dă o cale directă pentru estimarea densității de stări situate la nivelul Fermi (calculule respective sunt prezentate în Anexa 1):

$$N(E_F) = \sqrt{\frac{3\alpha^5}{\pi k T e^2}} \cdot \sqrt{\frac{\sigma(\omega)}{\omega \left\{ \ln \left(\frac{v_p}{\omega} \right) \right\}^4}} \quad (3.7)$$

Noi am estimat valorile respective ale lui $N(E_F)$ pentru compoziția sticloasă $As_2Te_{13}Ge_8S_3$ utilizând drept parametri $v = 10^{13} Hz$ iar $\alpha^{-1} = 8 \cdot 10^{-10} m$, [7] la câteva frecvențe din intervalul $10^5 - 10^6 Hz$. Calculele sunt prezentate în Anexa 1, de unde se vede că valorile estimate nu diferă prea mult dependent de frecvență, și la temperatura $T=29K$ se află în domeniul $N(E_F) \approx 1,3 \cdot 10^{21} eV^{-1} \cdot cm^{-3}$ (Tabelul 3.2).

Menționăm în sfârșit, că creșterea bruscă, aproape parabolică $\sigma(\omega) \sim \omega^2$, a conductivității cu creșterea frecvenței în domeniul $\omega > 10^6 Hz$, a fost observată la început în calcogenurile binare sticloase tipice As_2S_3 și As_2Se_3 , iar mai apoi și în alți SChS [9]. Au fost propuse mai multe modele pentru explicarea acestui fenomen, dar mai general este acceptată explicația conform căreia, conductibilitatea la frecvențe înalte ($> 10^6 Hz$) se datorează absorbției intensive a fononilor acustici în domeniul ultrasunetului, domeniul MHz , ce aduce la creșterea pierderilor acustice. Distribuția spectrală a acestei absorbții este determinată de densitatea de stări a fononilor acustici. Cu alte cuvinte se presupune că datorită dezordinii spațiale și compoziționale în calcogenurile sticloase se formează o "coadă" a absorbției fononice ce pătrunde adânc în domeniul frecvențelor mici, fapt interzis în materialele cristaline de regula de selecție.

În ansamblu, rezultatele experimentale obținute prin studiul conductivității electrice la curent continuu și la curent alternativ, dependent de temperatură, polarizarea și frecvența câmpului electric aplicat pot fi ilustrate prin diagramele din Figura 3.19, schițate pentru calcogenura cuaternară $As_2Te_{13}Ge_8S_3$.

3.3. Lungimea de ecranare Debye și lucrul de ieșire al SChS $As_2S_3Ge_8 - Te$. Modelul energetic al suprafeței și diagrama posibilă de bandă pentru contactul metal – SChS.

Conform relației (1.6), cunoașterea concentrației stărilor localizate la nivelul Fermi $N(E_F) \approx 1,3 \cdot 10^{21} eV^{-1} \cdot cm^{-3}$, determinată din datele experimentale de conducție la curent alternativ (Capitolul 3.2.) ne dă posibilitatea de a estima lungimea de ecranare Debye la contactul peliculei de SChS cu metalele. Calculul respectiv (Anexa 2) pentru calcogenura $As_2Te_{13}Ge_8S_3$, cu $\varepsilon = 12,7$ [15], ne duce la valoarea lungimii de ecranare $\lambda \approx 10 \text{Å} = 1nm$. Dacă aceasta este așa, atunci purtătorii de sarcină pot liber trece în SChS prin tunelare, ceea ce poate

aduce la formarea contactelor ohmice cu toate metalele, indiferent de lucrul lor de ieșire, fapt observat pentru toate metalele folosite ca contacte în această lucrare (Capitolul 3.2.).

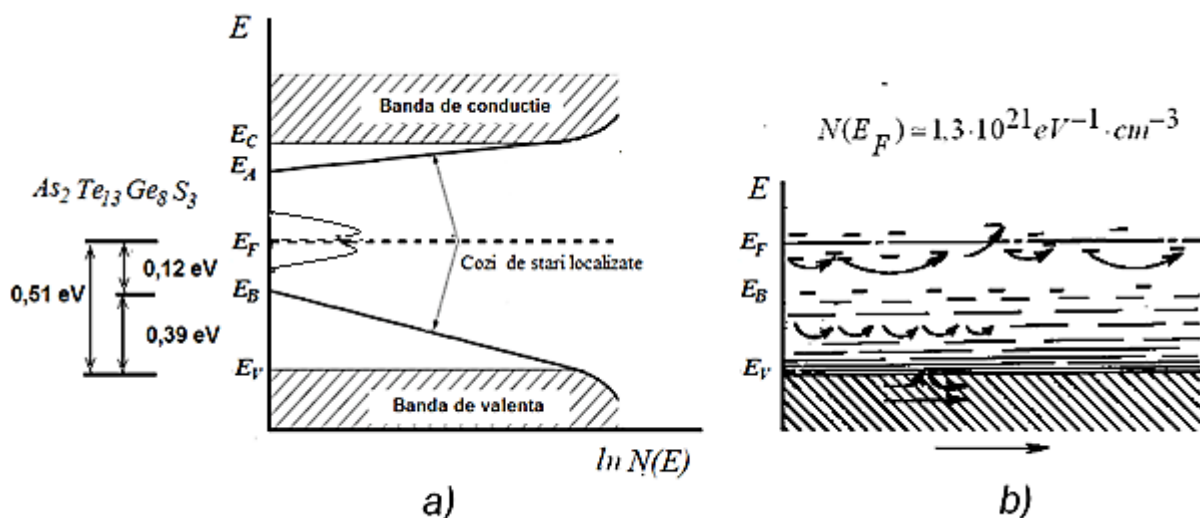


Fig. 3.13. Diagrama posibilă a distribuției stărilor energetice în calcogenuri sticloase cuaternare cu parametrii semiconductori, determinați pentru $As_2Te_{13}Ge_8S_3$ (a) și reprezentarea schematică a mecanismelor de transport a sarcinii electrice în aceste materiale.

Ne cătând la aceasta pentru a schița diagrama posibilă de bandă a contactului SChS- metal este necesară cunoașterea lucrului de ieșire a calcogenurii respective. În această lucrare lucrul de ieșire pentru SChS cuaternari $As_2Te_{13}Ge_8S_3$, $As_2Te_{130}Ge_8S_3$ și Te pur amorf a fost determinat experimental prin metoda Kelvin (condensatorului dinamic) descrisă în Capitolul 2.3. Conform relației (2.23) lucrul de ieșire a SChS în cauză este:

$$\Phi_{Ch} = e \times DPC + \Phi_{Au}, \quad (3.8)$$

unde $\Phi_{Au} = 5,1 eV$ [21], e – sarcina elementară, iar DPC – diferența de potențial de contact determinată experimental. În Tabelul 3.3 sunt prezentate datele obținute ale DPC și lucrului de ieșire (Φ_{Ch}) pentru toți SChS studiați, împreună cu lucrul de ieșire al metalelor (Φ_m) folosite în această lucrare, care este bine stabilit prin diferite metode experimentale, tabelat și prezentat în lucrările [21-22]. După cum se vede din acest tabel, lucrul de ieșire crește nesemnificativ cu creșterea concentrației de Te în aliajul sticlos și, probabil, este determinat de existența în aliaj anume a acestor atomi. Reieșind din aceste date, au fost calculate valorile teoretice ale potențialului de difuzie (încovoierea muchiilor benzilor extinse) $\Phi_d = \Phi_{Ch} - \Phi_m$ pentru toate joncțiunile metal – SChS studiate în lucrarea prezentă (Tabelul 3.4).

Tabelul 3.3 DPC și lucrul de ieșire ai $As_2Te_{13}Ge_8S_3$, $As_2Te_{130}Ge_8S_3$ și Te amorf.

Compoziția chimică	DPC mV	Φ_{Ch} , eV
$As_2Te_{13}Ge_8S_3$	- 70	5,03
$As_2Te_{130}Ge_8S_3$	- 20	5,08
Te	- 10	5,09

Tabelul 3.4. Lucrul de ieșire al metalelor (Φ_m), conform [21,22] și valorile teoretice ale potențialului de difuzie (Φ_d) pentru joncțiunile metal –SChS studiate în lucrarea prezentă.

		$As_2Te_{13}Ge_8S$	$As_2Te_{130}Ge_8S$	Te
Metal	Φ_m , eV	Φ_d , eV	Φ_d , eV	Φ_d , eV
Ag	4,5	0,53	0,58	0,59
Au	5,1	-0,07	-0,02	-0,01
In	4.12	0,91	0,96	0,97
Pt	5,43	- 0,4	-0,35	- 0,36

Se vede că semnul potențialului este dependent de metalul folosit în calitate de electrod, adică joncțiunea ar pute fi atât blocantă (In. Ag) cât și neutră (Au, Pt). În realitate, după cum s-a stabilit prin studiul minuțios al caracteristicilor volt-ampere (Compartimentul 3.1), practic toate metalele folosite în această lucrare formează contacte neredresante (ohmice) cu o excepție nesemnificativă observată doar în structura funcțională Pt - $As_2Te_{13}Ge_8S$ - Pt în care se evidențiază o redresare foarte slabă. O explicație în acest aspect este faptul că, datorită concentrației mari de stări localizate la nivelul Fermi , DSS adiacent contactelor (lungimea de ecranare Debye) este foarte îngustă (Compartimentul 3.3), și indiferent de semnul sarcinii spațiale, DSS este transparent pentru purtătorii de sarcină electrică.

Mai mult ca atât, reieșind din multe lucrări experimentale, inclusiv și din lucrările noastre [15, 93] este în general acceptată tendința semiconductorilor dezordonați de a forma, în domeniul adiacent suprafeței, a unui strat mai conductiv ca volumul mostrei. Acest fenomen, descris mai

amplu în Compartimentul 4.3, se datorează interacțiunii perechilor de electroni solitari ai atomilor de calcogen cu legăturile chimice nesaturate ale atomilor rețelei spațiale, concentrația cărora este maximală anume la suprafața solidului.

În asemenea condiții muchiile benzilor se încovoie în sus, adică DSS adiacent suprafeței este îmbogățit cu goluri, care în SChS sunt purtători majoritari.

Un rol deosebit în acest proces îl joacă stările energetice de suprafață și formarea la contacte a unor straturi izolante foarte înguste (1–10nm), fapt demonstrat experimental de dependența slabă a înălțimii barierei de contact de lucrul de ieșire al metalului [3,18].

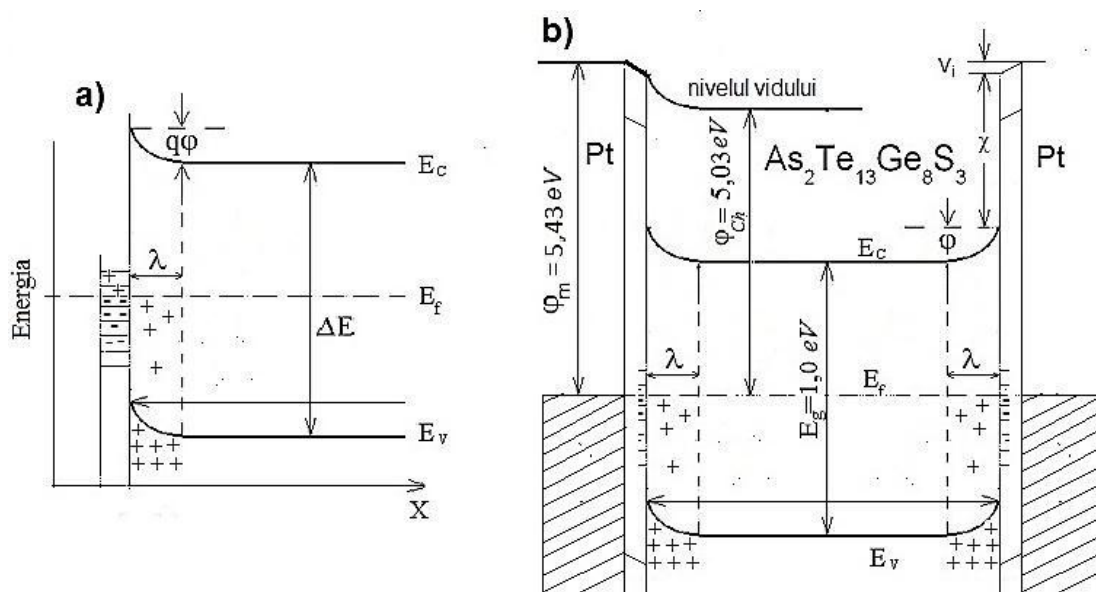


Fig.3.20 Modelul de bandă a suprafeței SChS (a) și diagrama posibilă de bandă pentru structura funcțională Pt - As₂Te₁₃Ge₈S – Pt.

Modelul teoretic al unei asemenea bariere Schottky - Mott este cunoscut ca modelul Bardeen, care suplimentar la mai multe particularități remarcabile, admite că stratul izolant de contact poate fi transparent pentru purtătorii de sarcină, datorită efectului tunel [22].

Aceste particularități, general acceptate ce reiese din modelul Bardeen, precum și cele stabilite în lucrarea prezentă, (lipsa unei rectificări esențiale la trecerea curentului continuu, valoarea foarte mică a lungimii de ecranare Debye, independența capacității electrice de contact de tensiunea aplicată) ne permit de a schița modelul energetic a suprafeței materialelor calcogenice cuaternare studiate în această lucrare, precum și diagrama de bandă a contactului metal / As₂ S₃ Ge₈ –Te. In Figura 3.20 sunt reprezentate schematic modelul general de bandă a

suprafeței SChS și diagrama calitativă de bandă posibilă pentru structura funcțională cu contacte din platină Pt – $\text{As}_2\text{Te}_{13}\text{Ge}_8\text{S}$ – Pt.

3.4 Concluzii la capitolul 3.

1. Metalele In, Au, Pt ori pasta de Ag (Kontaktol) formează contacte neutre (ohmice) ori slab redresante cu peliculele subțiri din SChS cuaternari $\text{As}_2\text{Te}_{13}\text{Ge}_8\text{S}_3$, $\text{As}_2\text{Te}_{130}\text{Ge}_8\text{S}_3$ și Te amorf, iar pasta de Ag (EPLOX) interacționează cu aceste materiale și creează contacte puternic redresante și nestabile.

2. Capacitatea electrică a structurilor funcționale Pt / $\text{As}_2\text{S}_3\text{Ge}_8$ –Te / Pt crește enorm și brusc cu micșorarea frecvenței câmpului electric aplicat, depinde de temperatura mostrei și rezistivitatea (compoziția chimică) materialului calcogenic în cauză, fiind practic independentă de valoarea și semnul polarității electrice aplicate din exterior.

3. Lățimea benzii interzise la $T = 0\text{K}$ a SChS cercetați, se micșorează monoton cu creșterea concentrației de Te, și constituie $\sim 1.0\text{ eV}$ pentru $\text{As}_2\text{Te}_{13}\text{Ge}_8\text{S}_3$ și $\sim 0,4\text{eV}$ pentru $\text{As}_2\text{Te}_{130}\text{Ge}_8\text{S}_3$.

4. Transportul sarcinii electrice în calcogenuri cuaternare din sistemul $\text{As}_2\text{S}_3\text{Ge}_8$ –Te se realizează dependent de compoziția chimică a materialului, frecvența câmpului electric aplicat, temperatură și condițiile mediului ambiant prin: stări extinse după muchiile pragului de mobilitate ori salturi asistate de fononi între stările localizate în banda interzisă, inclusiv stările la nivelul Fermi, fixat în vecinătatea mijlocului acestei benzi.

5. Lucrul de ieșire a calcogenurilor cuaternare $\text{As}_2\text{S}_3\text{Ge}_8$ –Te slab depinde de compoziția materialului calcogenic, iar potențialul de difuzie (calculat) nu influențează proprietățile de contact fapt ce indică formarea barierelor de contact Schottky–Mott cu straturi izolante subțiri la interfață, transparente pentru purtătorii de sarcină, prin efectul tunel.

4. FENOMENE DE SUPRAFAȚĂ ȘI ASPECTE APLICATIVE ALE CALCOGENURILOR CUATERNARE STICLOASE $As_2 S_3 Ge_8 -Te$

4.1. Influența unor gaze toxice și a vaporilor de apă asupra spectrelor de impedanță a calcogenurilor bazate pe S și Te

Transportul sarcinii electrice și respectiv electroconductivitatea peliculelor subțiri de calcogenuri din sistemul S-As-Ge-Te se realizează prin stările extinse după muchiiile pragului de mobilitate ori / și salturi asistate de fononi între stările localizate în banda interzisă. Contribuția fiecărui mecanism depinde de compoziția chimică a materialului, frecvența câmpului electric aplicat și regimul termic. Evident că acești factori pot influența puternic și spectrele de impedanță care, după cum a fost menționat în Compartimentul 2.3.2, sunt sensibili către fenomenele de contact și de suprafață. În Figura 4.1 este reprezentată dependența impedanței materialelor calcogenice, studiate în lucrarea prezentă, de frecvența câmpului electric aplicat la temperatura camerei [93].

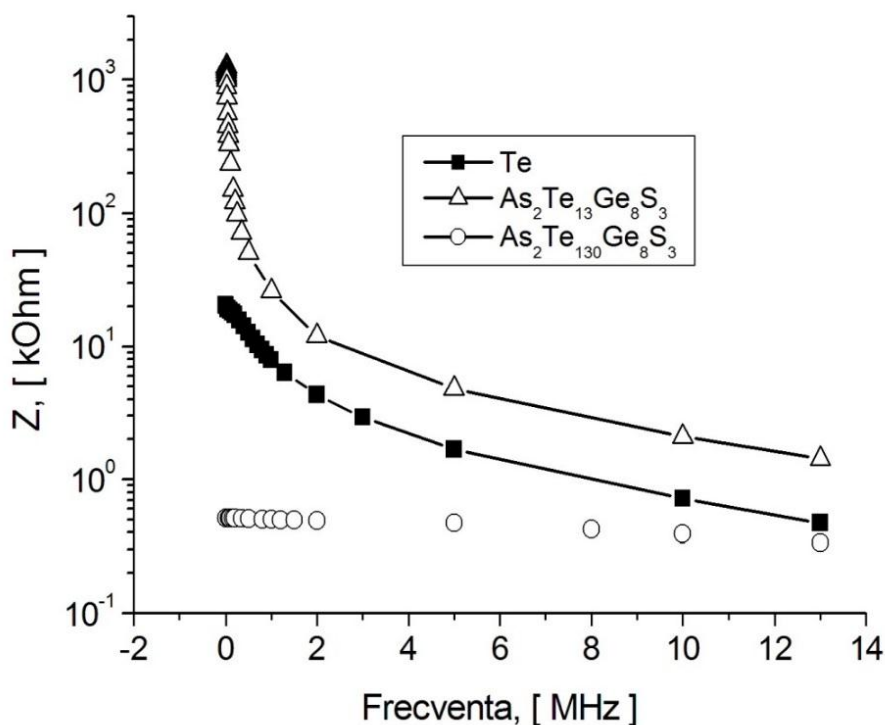


Fig. 4.1. Spectrele de impedanță a calcogenurilor S-As-Ge-Te la temperatura de $22^{\circ}C$.

Variația neglijabilă a impedanței calcogenurii $\text{As}_2\text{Te}_{130}\text{Ge}_8\text{S}_3$ (90,9 % at. Te) cu creșterea frecvenței câmpului electric indică faptul că conductivitatea acestui material în aceste condiții, este preponderent realizată prin stări extinse, după pragul de mobilitate. În același timp, scăderea bruscă a impedanței calcogenurii $\text{As}_2\text{Te}_{13}\text{Ge}_8\text{S}_3$ (50% at. Te), precum și a Te pur amorf cu creșterea frecvenței confirmă dominația transportului sarcinii prin salturi între stările localizate în banda interzisă.

În Compartimentul 2.3.2 a fost indicat că impedanța unei structuri funcționale caracterizată printr-un circuit echivalent RC, inclusiv în baza unui material solid, poate fi prezentată într-o formă complexă [74] ce constă din suma părții reale și celei imaginare (relația 2.12). Ambele aceste părți sunt sensibile către fenomenele de contact și de suprafață. Este evident că la interacțiunea structurilor funcționale în bază de calcogenuri cu unele gaze din mediu ambiant, precum și cu vaporii de apă pot fi variate atât impedanța (2.12) cât și părțile ei reală (2.20) și imaginare (2.21). În acest context este convenabil de a prezenta spectrele de impedanță în forma în care partea imaginară a impedanței este reprezentată grafic versus părții reale a ei. Analiza acestei diagrame, în unele cazuri, dă posibilitatea de a determina parametrii electrici ai circuitului, rolul electrozilor precum și influența factorilor externi dependent de frecvența câmpului electric aplicat [74]. În Figura 4.2 este reprezentată diagrama complexă tipică pentru compoziția cuaternară $\text{As}_2\text{Te}_{13}\text{Ge}_8\text{S}_3$ (50 % at. Te) la temperatura camerei (22^0 C) obținută în aer uscat și în mixtura lui cu 1,5 ppm NO_2 [94].

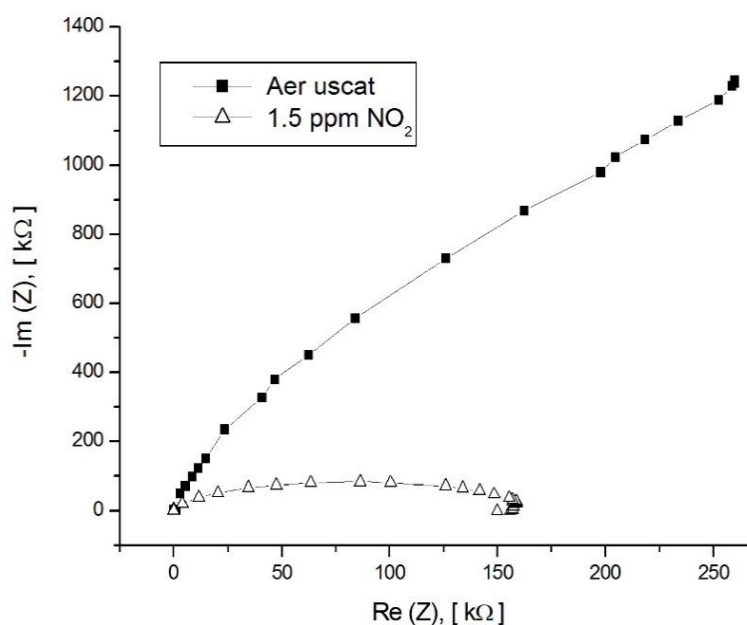


Fig. 4.2. Diagrama complexă a impedanței pentru structuri funcționale în baza compoziției cuaternare $\text{As}_2\text{Te}_{13}\text{Ge}_8\text{S}_3$ în aer sintetic uscat și mixtura lui cu vaporii de NO_2 .

Este evident că aceste diagrame, calculate din valorile măsurate ale părților reale și imaginare reprezintă niște semicercuri care au fost obținute și de alți autori pentru structuri funcționale bazate pe telur micro ori nano cristalin [95-98]. Menționăm că diametrul semicercului obținut în aer uscat este atât de mare încât nu poate fi construit complet, datorită lipsei datelor experimentale cauzată de depășirea limitei de măsurare a analizatorului de impedanță utilizat. Pe de altă parte, la acțiunea gazului toxic (Figura 4.3 a), diagrama respectivă reprezintă un semicerc tipic numit diagrama lui Nyquist [99 – 100].

În Figura 4.3b, este reprezentat circuitul echivalent în baza căruia poate fi interpretată diagrama Nyquist. Rezistența R_0 inclusă în serie este suma rezistențelor electrice a conductoarelor utilizate pentru conexiune, iar rezistența R_ω și capacitatea C_ω sunt cauzate de alte componente electrice, cum ar fi contactele și volumul peliculei de calcogenură.

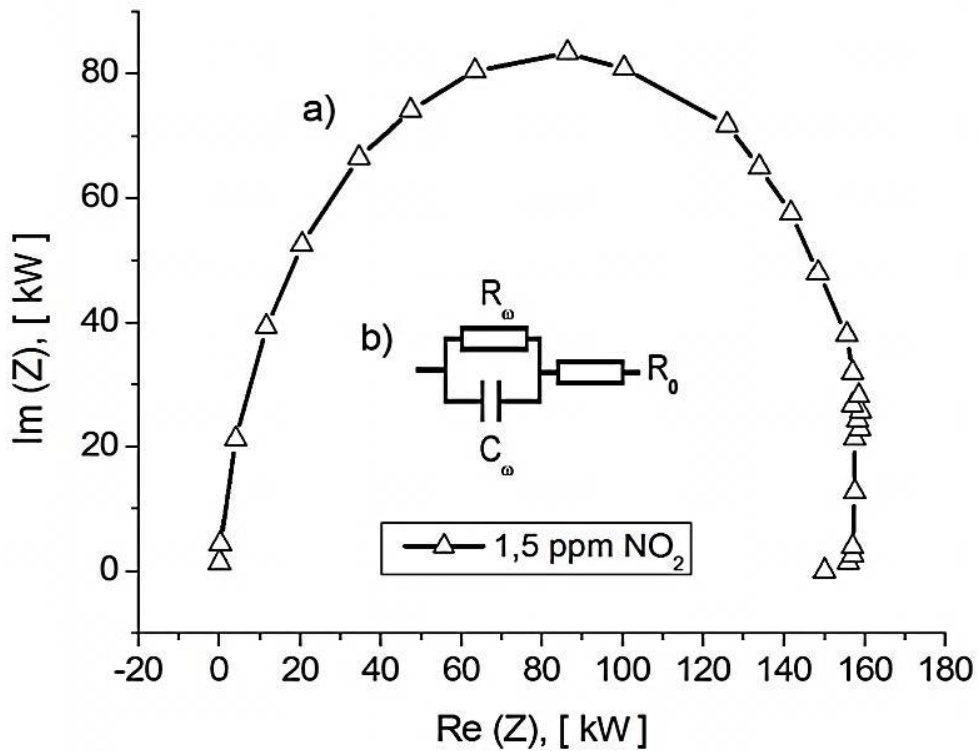


Fig. 4.3. Diagrama Nyquist pentru structuri funcționale în baza compoziției cuaternare $\text{As}_2\text{Te}_{13}\text{Ge}_8\text{S}_3$ în mixtura de aer sintetic uscat cu vapori de NO_2 , la temperatura camerei (a); circuitul echivalent sugerat (b).

Tabelul 4.1. Impedanța și valorile R – C la frecvența caracteristică pentru diferite medii.

Compoziția	As ₂ Te ₁₃ Ge ₈ S		As ₂ Te ₁₃₀ Ge ₈ S	
	Aer uscat	1.5ppm NO ₂	Aer uscat	1.5ppm NO ₂
f _m , [kHz]	-	140	1000	800
Z _m , [kΩ]	-	120	0.48	0.42
τ _m × 10 ⁻⁷ s	-	11.4	1.6	2.0
R _m , [kΩ]	-	167	0.49	0.43
C _m , [pF]	-	6.8	8.7	8.1

Este cunoscut că pentru un circuit paralel simplu R_m C_m , timpul de relaxare se determină din relația [74]:

$$\tau_m = \omega_m^{-1} = \frac{1}{2\pi f_m} = R_m C_m \quad (4.1)$$

unde f_m este frecvența caracteristică, la care partea imaginară $Im(Z)$ atinge valoarea sa maximală, iar R_m și C_m reprezintă rezistența și capacitatea peliculei la frecvența caracteristică f_m .

Impedanța Z_m și timpul de relaxare τ_m la frecvența caracteristică în mediul gazos cu 1.5 ppm NO₂ sunt indicate în Tabelul 4.1.

Din analiza simplă a circuitului echivalent, al peliculei calcogenice în cauză, pot fi estimate valorile lui R_ω și C_ω ca:

$$R_\omega = \frac{Im^2(Z) + Re^2(Z)}{Re(Z)} \quad (4.2)$$

și

$$C_\omega = \frac{Im(Z)}{\omega [Im^2(Z) + Re^2(Z)]} \quad (4.3)$$

Valorile rezistenței R_m și capacității C_m , pentru pelicula în cauză ce se află în mediul de mixtură a aerului sintetic uscat cu 1,5 ppm de NO₂, la frecvența caracteristică f_m estimate din ecuațiile (4.2) și (4.3) sunt de asemenea indicate în Tabelul 4.1. Valorile respective ale acestor parametri, când pelicula se află în aer uscat pur, nu pot fi calculate din cauzele menționate mai sus.

Diagrama complexă a impedanței pentru pelicule subțiri de compoziția $\text{As}_2\text{Te}_{130}\text{Ge}_8\text{S}_3$ (90.9 % at. Te) obținută la temperatura camerei în aer sintetic pur, precum și la expoziția către dioxid de azot este reprezentată în Figura 4.4. În ambele cazuri, diagrama nu reprezintă un arc semicircular, ceea ce înseamnă că circuitul echivalent respectiv este mai complex decât un circuit RC paralel obișnuit. Ne cătând la aceasta, noi am estimat frecvența caracteristică f_m drept frecvența la care partea imaginară a impedanței atinge valoarea sa maximală. Mai departe am utilizat valoarea obținută f_m pentru a calcula timpul de relaxare τ_m , impedanța Z_m , rezistența R_m și capacitatea C_m a peliculei de calcogenură la această frecvență. Valorile acestor mărimi, obținute atât pentru aer uscat cât și pentru mixtura lui cu bioxidul de azot, sunt indicate în Tabelul 4.1. Din acest tabel este evident remarcabil că impedanța și rezistența electrică a peliculelor de calcogenuri cuaternare (în condițiile aplicării dioxidului de azot) esențial depind de compoziția aliajului sticlos.

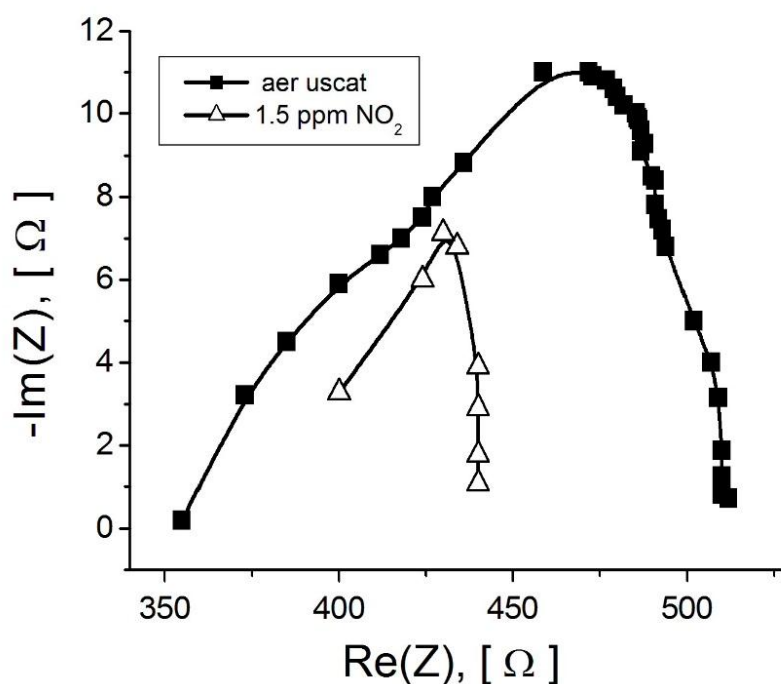


Fig. 4.4. Dependenta părții imaginare de partea reală a impedanței pentru pelicule subțiri cuaternare $\text{As}_2\text{Te}_{130}\text{Ge}_8\text{S}_3$ în aer sintetic uscat și în mixtura lui cu NO_2 la temperatura camerei.

Atât impedanța cât și rezistența electrică se micșorează dramatic (cu două și trei ordine de mărimi respectiv) pentru aliajul $\text{As}_2\text{Te}_{130}\text{Ge}_8\text{S}_3$ (1,4 % at. As; 90,9 % at. Te; 5,6 % at. Ge; 2,1 % at. S), comparativ cu aliajul $\text{As}_2\text{Te}_{13}\text{Ge}_8\text{S}$ (7,6 % at. As; 50 % at. Te; 30,8% at. Ge; 11,6 % at. S). Din diagramele complexe ale impedanței reprezentate în Figurile 4.2 și 4.4 se vede că,

dependent de frecvență, adsorbția dioxidului de azot (NO_2) duce la micșorarea atât a părții reale cât și celei imaginare a impedanței, adică influențează atât rezistența activă cât și capacitatea electrică a structurii funcționale. O comportare analogică, însă mult mai slabă a fost observată la aplicarea dioxidului de carbon (CO_2). Este cunoscut că dioxidului de carbon este o substanță prea stabilă pentru a fi detectată într-o manieră sensibilă și aceasta a devenit o sarcină provocatoare pentru cercetători de a elabora un senzor portabil de CO_2 .

Până în prezent, diverse materialele au fost investigate în acest scop: folosind straturi groase de BaTiO_3 [94], filme subțiri de CdSe [95] ori In_2Te_3 [96], dar în toate cazurile temperatura de funcționare este ridicată. Noi am încercat de a sesiza bioxidul de carbon (CO_2) la temperatura camerei utilizând materialele calcogenice cuaternare $\text{As}_2\text{S}_3\text{Ge}_8 - \text{Te}$ prin funcționare atât la curent alternativ, cât și la curent continuu.

În Figura 4.5 sunt reprezentate spectrele complexe ale impedanței structurii funcționale Pt- $\text{As}_2\text{Te}_{13}\text{Ge}_8\text{S}$ - Pt în aer uscat, la aplicarea a 1 % vol. CO_2 , precum și la aplicarea repetată a aerului uscat, la temperatura camerei.

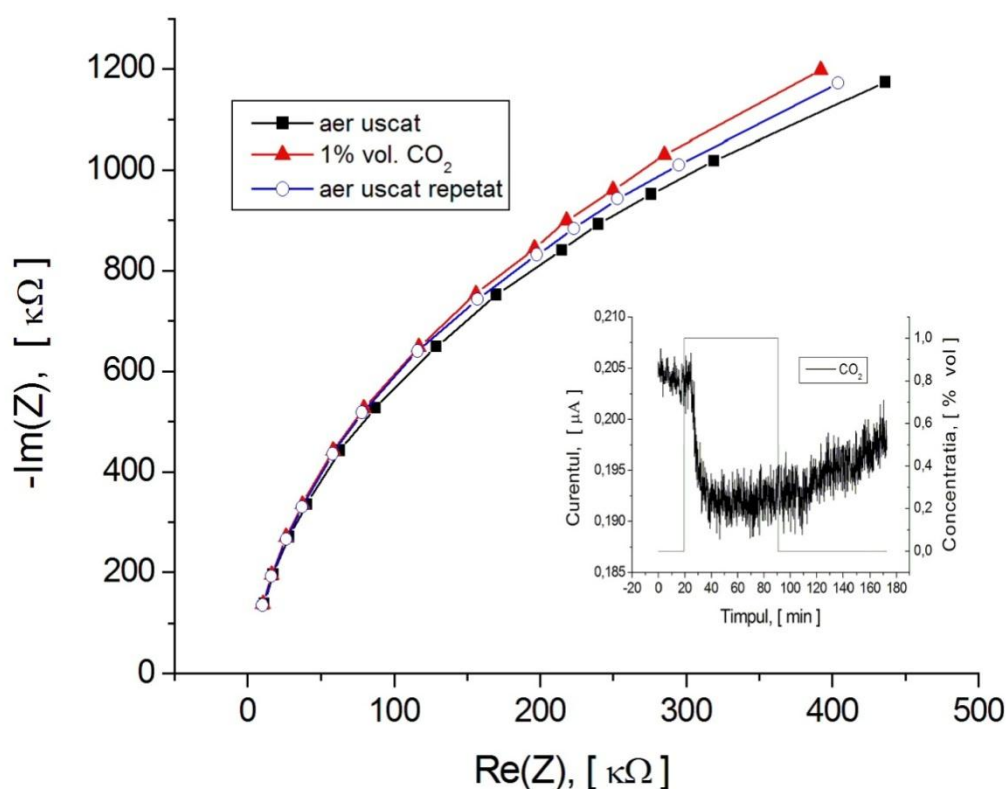


Fig.4.5. Influența vaporilor de CO_2 asupra spectrelor complexe de impedanță ale peliculelor subțiri cuaternare $\text{As}_2\text{Te}_{13}\text{Ge}_8\text{S}_3$ la temperatura camerei. Insertat este răspunsul dinamic al peliculei date la un puls de CO_2 în condițiile curentului continuu.

Se vede că vaporii de dioxid de carbon influențează foarte slab aceste spectre: dependent de frecvență, partea reală a impedanței neesențial scade, iar partea ei imaginară, tot neesențial crește.

Această variație a impedanței are loc în durate lungi de timp. În Figura 4.5 este inserată dinamica răspunsului peliculei de calcogenură în cauză la aplicarea unui puls de CO₂ în condițiile curentului continuu. Se vede că semnalul de răspuns este foarte mic (nA), fapt ce rezultă într-un zgomot esențial. Durata timpului de răspuns este foarte mare (~40 min), iar timpul de recuperare este și mai mare ceea ce exclude aplicarea materialelor date pentru sesizarea dioxidului de carbon. Influența vaporilor de apă este mult mai semnificativă și poartă un caracter vice-versa [97]. În Figura 4.6 este reprezentată diagrama complexă a impedanței pentru pelicula de As₂Te₁₃Ge₈S₃, în condițiile când la temperatura de 22⁰C, aerul uscat este înlocuit cu aer care are umiditatea relativă (UR) 58 %.

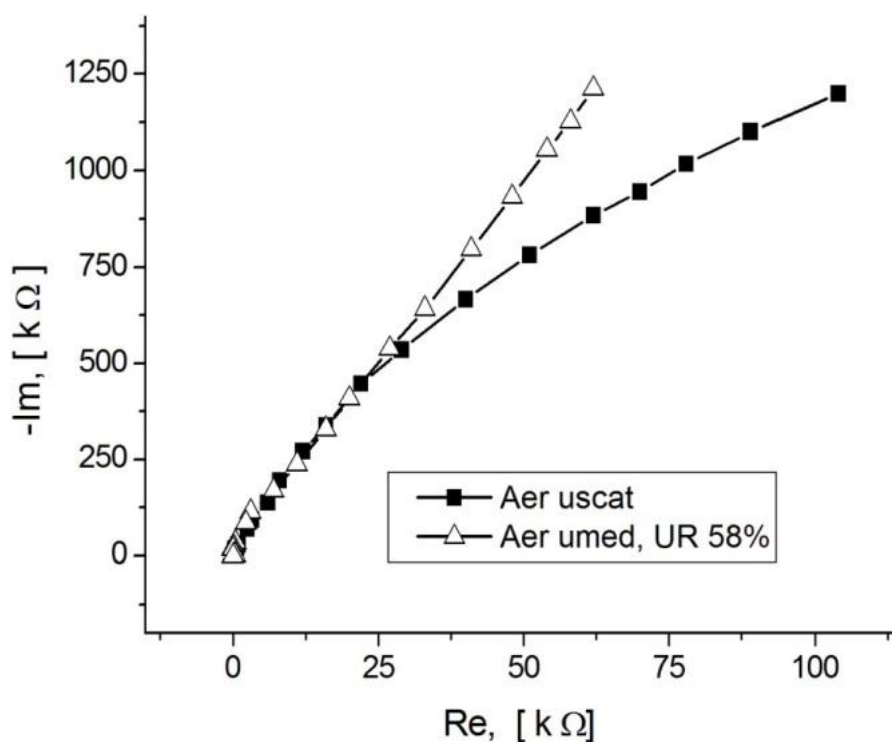


Fig. 4.6. Influența vaporilor de apă asupra spectrului complex al impedanței a peliculelor de As₂Te₁₃Ge₈S₃ la temperatura 22⁰C.

Se vede că, dependent de frecvență, interacțiunea cu vaporii de apă rezultă în creșterea esențială a părții imaginare a impedanței concomitent cu variația neesențială a părții ei reale.

Însăși impedanța, dependent de frecvență se micșorează brusc la diluarea a 1,5 ppm de NO₂ în aer uscat, însă crește destul de lent în cazul când aerul devine umed. Figura 4.6 confirmă această afirmație prin prezentarea spectrelor de impedanță a peliculei As₂Te₁₃Ge₈S₃ în aer uscat pur, diluat cu 1,5 ppm de dioxid de azot, precum și în aer umezit până la UR 58 %.

Din această figură se vede că variația relativă a impedanței atinge valoarea de 80% la fiecare ppm de dioxid de azot, adică acest material ar putea servi drept bază la elaborarea unui traductor excelent de NO₂, operabil la temperatura camerei, chiar și în condițiile unei umidități sporite a aerului din mediul ambiant. Realizarea și caracterizarea unui asemenea traductor va fi prezentată detaliat în continuare (Compartimentul 4.3).

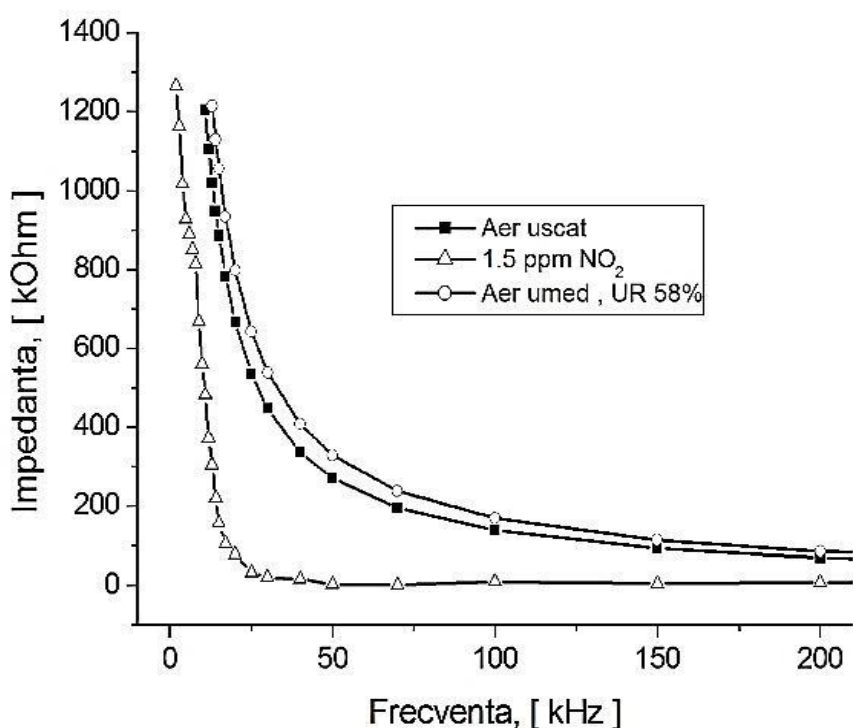


Fig. 4.7. Influența dioxidului de azot și a umidității asupra spectrelor de impedanță a peliculelor cuaternare As₂Te₁₃Ge₈S₃, la temperatura 22⁰C.

4.2. Influența unor gaze toxice și a vaporilor de apă asupra lucrului de ieșire a calcogenurilor sticloase As₂S₃Ge₈-Te

Variația lucrului de ieșire $\Delta\Phi$ a peliculelor de calcogenuri sticloase *S-As-Ge-Te* la interacțiunea lor cu dioxidul de azot a fost măsurată utilizând metoda experimentală expusă în

Compartimentul 2.3.3 În Figura 4.8 este reprezentată variația lucrului de ieșire ($\Delta\Phi$) la expunerea peliculelor de calcogenuri cuaternare $As_2Te_{13}Ge_8S_3$ (a) și $As_2Te_{130}Ge_8S_3$ (b) către vaporii de NO_2 la temperatura camerei.

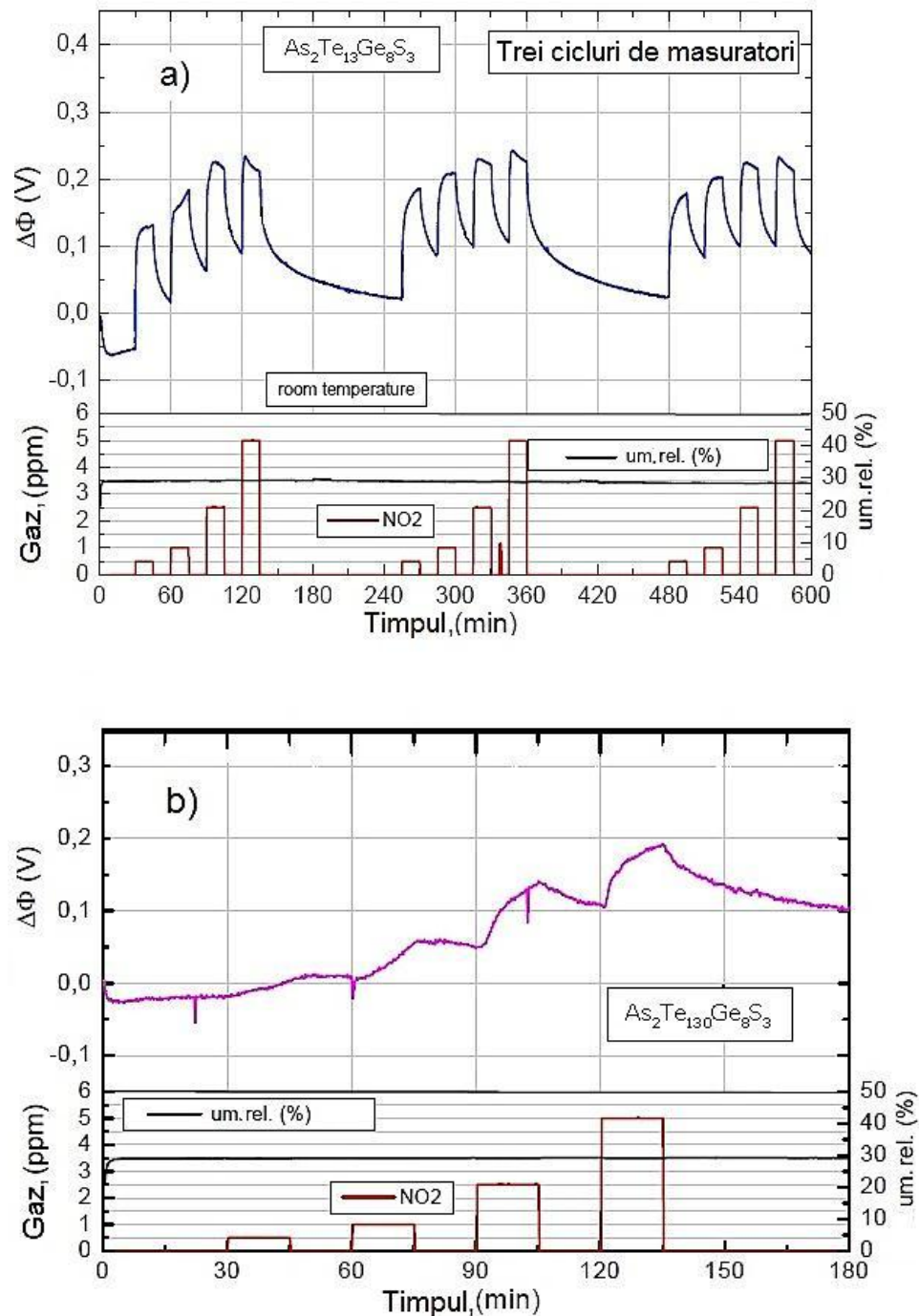


Fig. 4.8. Variația lucrului de ieșire ($\Delta\Phi$) la expunerea peliculelor de calcogenuri cuaternare $As_2Te_{13}Ge_8S_3$ (a) și $As_2Te_{130}Ge_8S_3$ (b) către vaporii de NO_2 la temperatura camerei conform profilului indicat dedesubt.

Măsurările cu peliculele de $As_2Te_{13}Ge_8S_3$ au fost realizate prin aplicarea succesivă a trei trenuri de mixturi de gaze cu diverse concentrații de NO_2 (Figura 4.8a). Orarul aplicării gazului țintă este

indicat dedesubt. Au fost aplicate următoarele concentrații de NO_2 : 0,5; 1,0; 2,5 și 5,0 ppm. Umiditatea relativă a aerului purtător (aer sintetic) a fost menținută constantă la nivelul 28%. După cum se vede din această figură, aplicarea vaporilor de NO_2 duce la creșterea lucrului de ieșire. Este remarcabil timpul scurt de răspuns, care constituie doar câteva secunde. Concomitent se poate observa că o concentrație foarte mică de NO_2 , doar de 0,5 ppm, rezultă în variația lucrului de ieșire cu tocmai 200 mV. Acest rezultat înseamnă un raport excelent semnal – zgomot. După eliminarea din mediul ambiant a gazului poluant, curbele pentru $\Delta\Phi$ domol se întorc la poziția lor inițială, manifestând doar o mică deplasare de la linia de bază.

Influența dioxidului de azot asupra variației lucrului de ieșire a calcogenurii $As_2Te_{130}Ge_8S_3$ (Figura 4.8b) este mai puțin pronunțată, fiind doar de aproximativ 30 - 40 mV la aplicarea a 0,5 ppm de NO_2 . În Figura 4.9 este reprezentată dependența variației lucrului de ieșire pentru calcogenurile cuaternare $As_2Te_{13}Ge_8S_3$ și $As_2Te_{130}Ge_8S_3$, împreună cu rezultatele obținute în această lucrare pentru pelicule de Te amorf pur.

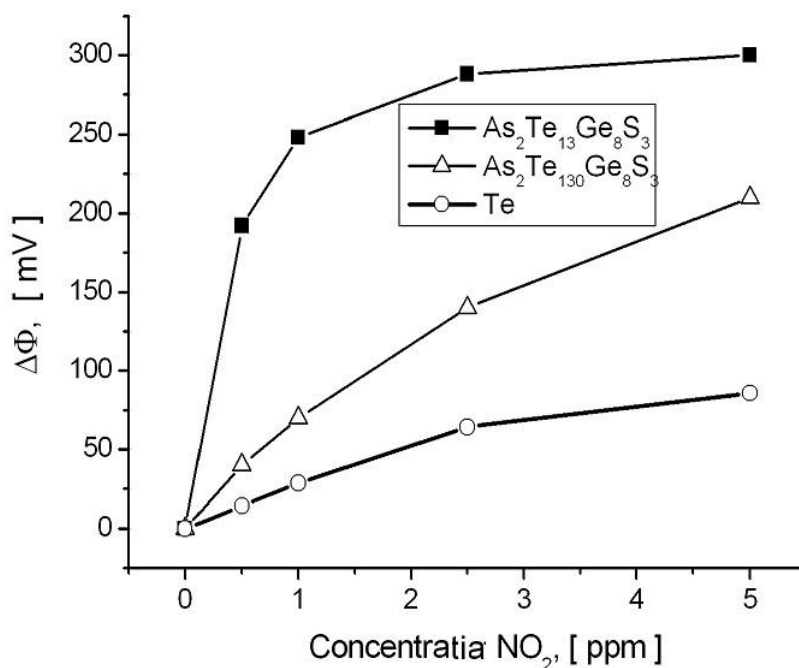


Fig. 4.9. Dependența variației lucrului de ieșire al calcogenurilor sticloase de concentrația dioxidului de azot în mediul ambiant la temperatura camerei

Se vede o creștere subliniară a semnalului lucrului de ieșire cu creșterea concentrației gazului poluant. Amplitudinea semnalului atinge o saturație la aproximativ 2 ppm de NO_2 pentru

$As_2Te_{13}Ge_8S_3$, dar continuă să crească până la concentrația de 10ppm de NO_2 pentru $As_2Te_{130}Ge_8S_3$ și pelicula de Te pur. Inafară de aceasta, se vede că variația lucrului de ieșire în calcogenurile sticloase cuaternare la aplicarea vaporilor de NO_2 , este substanțial (de 2-3 ori) mai mare decât variația lucrului de ieșire a Te amorf pur. Ultima observație scoate în evidență una din prioritățile aplicării calcogenurilor cuaternare pentru elaborarea traductoarelor de gaze funcționabili prin variația lucrului de ieșire, care va fi descrisă în Compartimentul 4.4.2. Deoarece peliculele de calcogenuri în cauză sunt sensibile la gazele toxice deja la temperatura camerei, devine important de a elucida interferența sensibilității lucrului de ieșire la vapori de NO_2 cu sensibilitatea lor către alte gaze toxice, precum și vaporii de apă. În acest compartiment vor fi prezentate o serie de rezultate experimentale ce țin de subiect, deși ele evident nu pot pretinde la toate aspectele acestei probleme.

În Figura 4.10 este prezentată variația lucrului de ieșire ($\Delta\Phi$) la expunerea peliculelor sensibile de calcogenuri cuaternare $As_2Te_{13}Ge_8S_3$ (curba 1) și $As_2Te_{130}Ge_8S_3$ (curba 2) către vapori de diverse gaze (NO_2 ; C_2H_5OH ; NH_3 ; CO ; H_2O) la temperatura camerei.

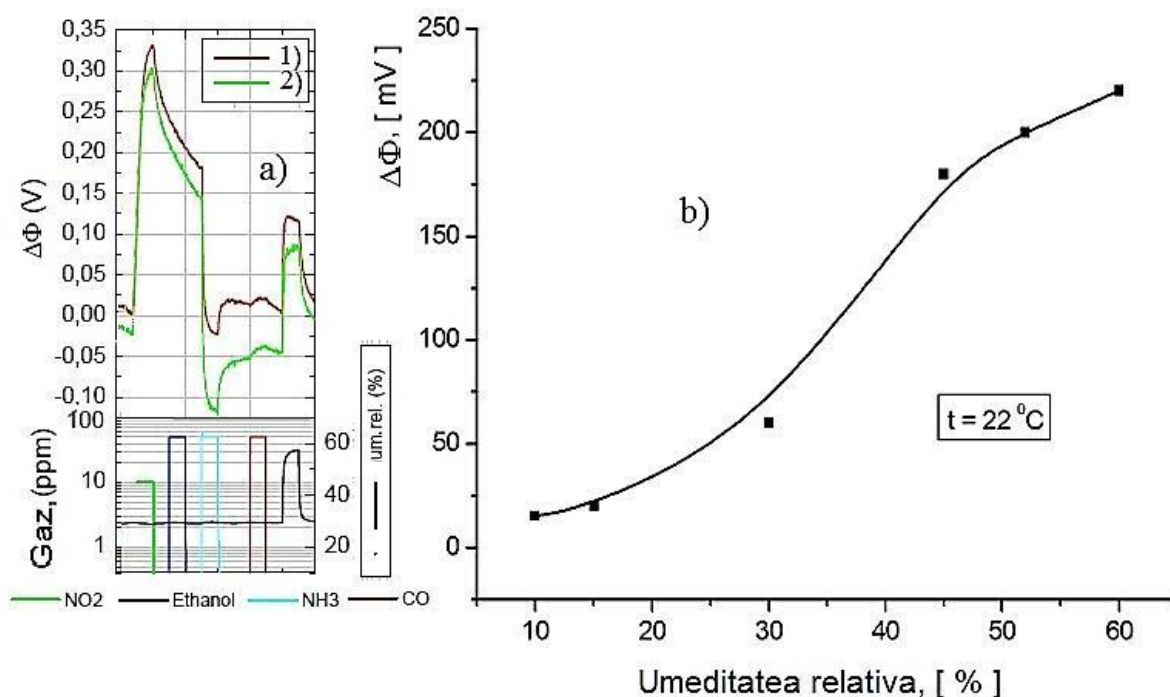


Fig.4.10. Variația lucrului de ieșire ($\Delta\Phi$) la expunerea peliculelor sensibile de calcogenuri cuaternare către diferite gaze toxice conform profilurilor indicate dedesubt (a) și dependența acestei variații de umiditatea relativă a gazului purtător la temperatura de $22^\circ C$ pentru calcogenura $As_2Te_{13}Ge_8S_3$. Curbele 1 și 2 (a) corespund măsurărilor efectuate cu compozițiile $As_2Te_{13}Ge_8S_3$ și $As_2Te_{130}Ge_8S_3$ respectiv.

Se vede că peliculele în cauză manifestă o slabă sensibilitate către etanol și oxid de carbon, în schimb posedă o sensibilitate evidențiată către amoniac și vapori de apă. Suplimentar, este remarcabil faptul că amoniacul aduce la micșorarea lucrului de ieșire, pe când vaporii de apă duc la creșterea lucrului de ieșire al peliculelor în cauză. Se atestă o creștere neliniară a lucrului de ieșire urmată de o tendință de saturație în vecinătatea umidității relative de 60 %. În așa mod, atât vaporii de NO_2 cât și vaporii de apă duc la creșterea lucrului de ieșire al calcogenurilor sticloase în cauză.

4.3. Modelarea fenomenelor de suprafață ce duc la variația lucrului de ieșire și a conductivității de suprafață în calcogenuri sticloase bazate pe S și Te la adsorbția gazelor

4.3.1 Mecanismul de adsorbție și interacțiune cu gazele ori cu vaporii de apă

Variația lucrului de ieșire al calcogenurii studiate la aplicarea unui gaz exprimată din relația (2.38) din Capitolul 2 este:

$$\Delta\Phi = (\Phi_{ch[gaz]} - \Phi_{ch[aer]}) \quad (4.4)$$

unde $\Phi_{ch[air]}$ și $\Phi_{ch[gaz]}$ sunt lucrul de ieșire al peliculei sensibile, măsurat în aer și respectiv în prezența vaporilor de gaz țintă.

Pe de altă parte, lucrul de ieșire al unui material semiconductor este suma câtorva factori:

$$\Phi = \mu + \phi_0 + \varphi \quad (4.5)$$

unde μ este potențialul chimic (Nivelul staționar Fermi), ϕ_0 este potențialul dipolar de suprafață și φ este încovoierea eventuală a muchiilor benzilor energetice. Este evident că nivelul staționar Fermi în volumul mostrei (μ), fiind determinat de natura și starea (natura și starea impurităților, temperatură, etc.) semiconductorului este independent de adsorbția gazului. Prin urmare, variația lucrului de ieșire $\Delta\Phi$ la adsorbția gazului poate fi cauzată de variația potențialului dipolar de suprafață ϕ_0 ori / și încovoierii eventuale a muchiilor benzilor energetice φ , care depind de natura și numărul particulelor de gaz adsorbit:

$$\Delta\Phi = \Delta\phi_0 + \Delta\varphi \quad (4.6)$$

Prin urmare, pentru a evidenția aportul atât a lui ϕ_0 , cât și a lui φ la variația lucrului de ieșire, sunt necesare investigații mai complexe ale fenomenelor aferente, cauzate de adsorbția

gazului. În lucrarea prezentă astfel de investigații pot fi considerate studiul influenței adsorbției dioxidului de azot și a vaporilor de apă asupra conductivității la curent continuu și a impedanței peliculelor subțiri de calcogenuri în cauză.

Rezultatele acestor investigații suplimentar sunt combinate în Tabelul 4.2 . În acest tabel, pentru fiecare calcogenură aparte se indică influența aplicării a 1.5 ppm de NO_2 asupra rezistenței electrice la curent continuu (R_{cc}) și a impedanței (Z_{max}) la frecvența (f_{max}) ce corespunde valorii variației maxime a impedanței. Se vede că independent de compoziția chimică a peliculei atât R_{cc} cât și Z_{max} se micșorează la aplicarea gazului. În concluzie rezultă că adsorbția moleculelor de NO_2 duce la creșterea conductivității electrice ($\Delta\sigma > 0$), concomitent cu creșterea lucrului de ieșire ($\Delta\Phi > 0$).

Tabelul 4.2. Rezistența la curent continuu și impedanța peliculelor de calcogenuri cuaternare bazate pe S și Te în diferite medii gazoase.

Compoziția	$As_2Te_{13}Ge_8S_3$		$As_2Te_{130}Ge_8S_3$	
	Aer uscat	1,5 ppm NO_2	Aer uscat	1,5 ppm NO_2
$R_{cc}, [k\Omega]$	1200	560	0,28	0,24
$f_{max} [kHz]$	18	18	500	500
$Z_{max}, [k\Omega]$	1214	160	0,51	0,43

Luând în considerație aceste rezultate, interacțiunea suprafeței SChS cu gazele, inclusiv cu dioxidul de azot, poate fi explicată în baza următorului model [93, 104]. În Capitolul 1 a fost menționat că principala particularitate a materialelor calcogenice constă în faptul că partea de sus a benzii de valență este formată din stările electronilor solitari p . Dacă rețeaua spațială a acestor materiale conține defecte, cum ar fi legături chimice nesaturate, atunci aceste defecte interacționează cu electronii solitari ai atomilor vecini prin formarea cu ei a unor legături chimice suplimentare, distorsionând anturajul (Figura 4.11a). Această interacțiune are ca consecință formarea unor noi defecte ale rețelei concomitent cu eliberarea a aproximativ 10^{13} - 10^{15} goluri/cm³, fapt ce cauzează tipul "p" de conducție a acestor materiale. Deoarece concentrația legăturilor chimice nesaturate este maximală anume la suprafața solidului, în spațiul adiacent are loc o acumulare a golurilor, adică se creează un DSS încărcat pozitiv și muchiile benzilor energetice se încovoie în sus (Figura 4.11b). Aceasta poate fi pricina formării contactelor antiblocante la interfața multor metale cu SChS.

În această ordine de idei, sensibilitatea către gaze este cauzată de variația concentrației golurilor ori / și mobilitatea lor în DSS aferent suprafeței în prezența mediului gazos. Când calcogenura sticloasă este introdusă în mediul gazos, are loc adsorbția moleculelor de gaz care pot crea donori ori acceptori. Dacă se consideră molecula de dioxid de azot, atunci ea conține un electron "ciudat" [105], adică după formarea legăturilor covalente între atomii de azot și oxigen, un atom rămâne cu o legătură nesaturată. La adsorbția moleculei de NO_2 pe suprafața calcogenurii semiconductoare, ea acționează ca un nivel acceptor (Figura. 4.11c), care acceptă un electron solitar (ES), formând o pereche de electroni de legătură conform reacției:



În așa mod, capturarea unui ES, adică transferul unui electron din partea de sus a benzii de valență pe un nivel acceptor creat de molecula de NO_2 , este însoțită de eliberarea unui gol adițional în domeniul aferent suprafeței.

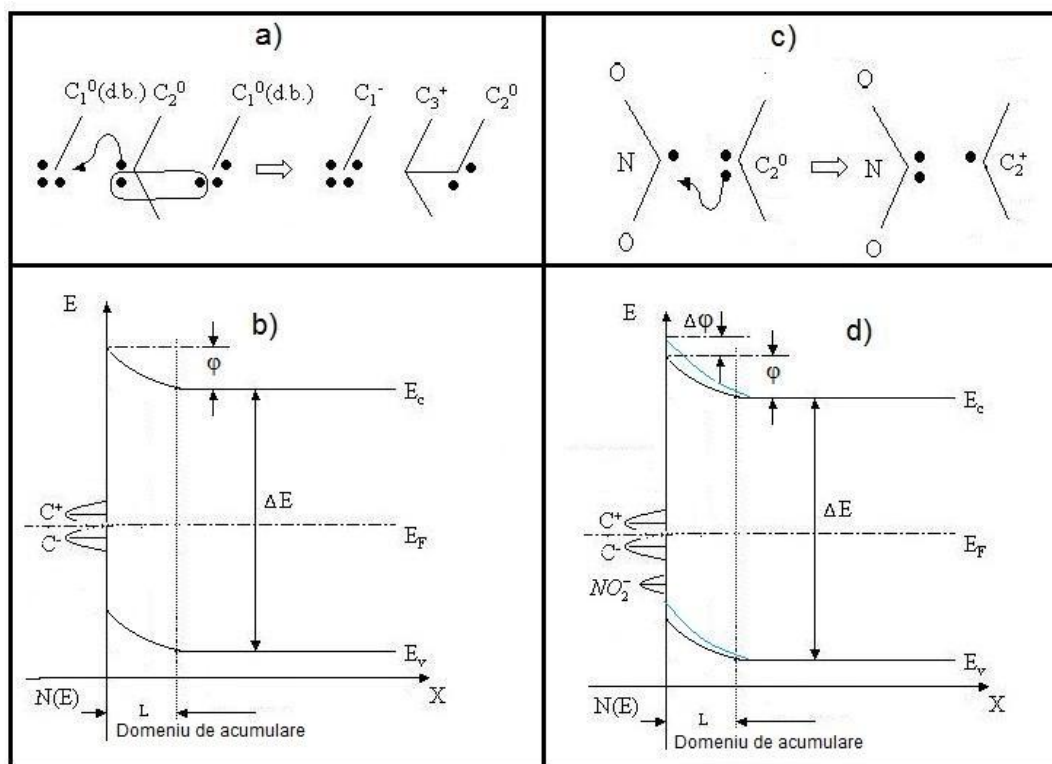


Fig. 4.11. Modelul interacțiunii dintre electronii solitari ai atomilor de calcogen cu legăturile chimice nesaturate (a) și cu moleculele de gaz (NO_2) adsorbite la suprafață (c), precum și muchiile benzilor energetice ale SChS la suprafață până (b) și după (d) procesul de adsorbție și interacțiune.

Ca rezultat, la adsorbția dioxidului de azot are loc încovoierea în sus a muchiiilor benzilor energetice (φ), iar conductivitatea electrică (σ) trebuie să crească (Figura 4.11d), adică lucrul de ieșire trebuie să crească ($\Delta\Phi > 0$), iar rezistența la curent continuu, precum și impedanța trebuie să scadă, fapt ce într-adevăr se observă experimental. Este evident că chemosorbția altor gaze pot implica alte reacții de suprafață, care pot aduce atât la creșterea cât și la micșorarea concentrației purtătorilor majoritari în DSS la suprafață, și în consecință - la creșterea ori micșorarea lucrului de ieșire și conductivității peliculei de SChS.

Trebuie de menționat că în experimentele efectuate cu aplicarea dioxidului de azot (și alte gaze toxice), variația lucrului de ieșire cauzată de existența la suprafața SChS a unui strat dublu electric nu s-a manifestat evident. De aceea, căderea de potențial pe un posibil strat dublu încărcat a fost omisă (neglijată) în Figura 4.11.

Pe de altă parte, un strat dublu electric poate fi ușor creat și monitorizat la adsorbția moleculelor polare, cum ar fi cele de apă. După cum reiese din Figurile 4.6 și 4.9, adsorbția vaporilor de apă aduce la creșterea impedanței, adică la micșorarea conductivității electrice ($\Delta\sigma < 0$), concomitent cu creșterea lucrului de ieșire ($\Delta\Phi > 0$). O asemenea comportare poate fi atribuită particularităților deosebite ale moleculelor de apă. Este bine cunoscut că molecula de apă este deosebită. Având coordinația triplă, molecula de apă posedă un moment dipolar foarte mare ($1.5 \cdot 10^{-30} \text{ C} \cdot \text{m}$). Când molecula de apă se apropie de pelicula de calcogenură, suprafața căreia este încărcată pozitiv, ea se rotește și își fixează momentul dipolar perpendicular pe suprafața calcogenurii, cu polul negativ spre planul suprafeței (Figura 4.12a). Concomitent, golurile libere din DSS aferente suprafeței devin tot mai localizate în punctele unde moleculele de apă se apropie de suprafața peliculei, și ca rezultat se creează niște legături slabe de natură electrostatică între moleculele de apă și SChS. Localizarea unei părți din golurile libere din DSS diminuează conductivitatea totală a peliculei calcogenice, adică se atestă un fenomen vice-versa cu cel de adsorbție a moleculelor de dioxid de azot, cea ce se și observă experimental. În Figura 4.12b, schematic este ilustrată descreșterea conductivității electrice și creșterea lucrului de ieșire a SChS, ce rezultă din alipirea dipolilor moleculelor de apă la suprafață.

În așa mod, influența vaporilor de apă asupra proprietăților de suprafață a SChS este cauzată de polarizarea orientativă a moleculelor polare de apă și formarea unor legături slabe, de origine electrostatică, între aceste molecule și SChS. În principiu, aceste legături pot fi ușor lichidate termic, fapt confirmat experimental pentru peliculele nano cristaline de Te [67,104], deși rezultatul influenței vaporilor de apă nu dispare complet.

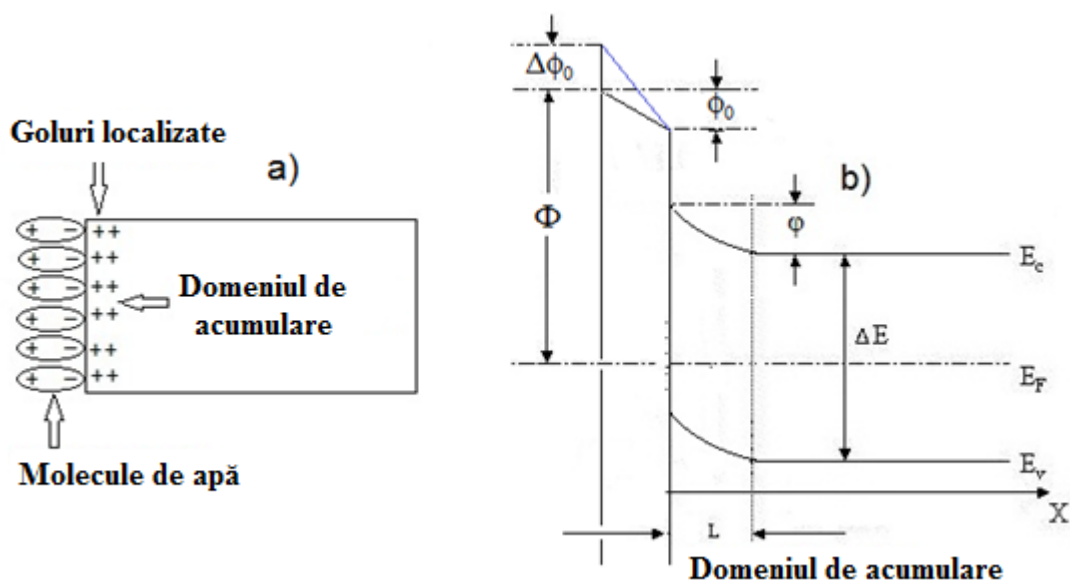


Fig. 4.12. Formarea stratului electric dublu la adsorbția fizică a moleculelor de apă (a) și influența acestei adsorbții asupra lucrului de ieșire a semiconductorului calcogenic (b).

Aceasta înseamnă că polarizarea orientativă a unor molecule de apă este însoțită de întinderea lor de-a lungul dipolului, ceea ce poate aduce la realizarea unei forme "slabe" de chemosorbție. Într-o legătură formată prin chemosorbția "slabă" [106], molecula adsorbită formează o structură cu valența saturată și electric neutră, dar necesită o temperatură mai înaltă pentru a fi lichidată.

O altă pricină ce cauzează influența gazului din mediul ambiant asupra proprietăților de suprafață (în special conducția electrică la curent alternativ) a calcogenurilor sticloase este dezordinea lor. Dezordinea creează un potențial aleatoriu, care rezultă în formarea "cozilor" de stări ale benzilor energetice, localizate în banda interzisă, precum și în crearea de stări localizate în vecinătatea nivelului Fermi, $N(E_f)$. Conductivitatea electrică a SChS se realizează printr-o competiție a transportului sarcinii prin toate aceste forme de stări, competitive ce poate fi influențată de adsorbția gazului. Acest aspect al fenomenelor de suprafață se va considera în compartimentul care urmează.

4.3.2 Mecanismul de transport al sarcinii la adsorbția gazelor

Influența dramatică a unor gaze toxice, precum și a vaporilor de apă asupra spectrelor obișnuite și a celor complexe ale impedanței calcogenurilor cuaternare $S-As-Ge-Te$ poate fi cauzată atât de procesele complexe de adsorbție – desorbție, ce au loc la suprafața calcogenurilor

cât și de influența acestor procese asupra mecanismului de transport a sarcinii electrice, preponderent în vecinătatea acestei suprafețe. În Compartimentul 3 al prezentei lucrări, s-a demonstrat că în condiții obișnuite, dependent de frecvența câmpului electric aplicat, concurează trei mecanisme de transport al sarcinii electrice:

- ✓ prin stări extinse ,
- ✓ prin salturi între stările localizate din cozile benzilor extinse,
- ✓ ori / și prin salturi între stările localizate în apropierea nivelului Fermi, fixat în vecinătatea mijlocului benzii interzise.

Prin urmare, impactul fenomenelor de suprafață asupra mecanismului de transport al sarcinii electrice, poate fi elucidat prin studiul dependenței $\sigma(\omega)$ a materialelor în cauză la modificarea mediului ambiant prin aplicarea unor mixturi de gaze poluante ori /și vapori de apă. În Figura 4.13 este prezentată dependența conductivității electrice a calcogenurii sticloase $As_2Te_{13}Ge_8S_3$ de frecvența câmpului electric aplicat, în aer uscat și în mixtura lui cu 1.5 ppm de NO_2 la temperatura camerei ($22^\circ C$). Se vede că adausul extrem de mic al dioxidului de azot în aerul sintetic influențează dramatic distribuția spectrală a conductivității electrice.

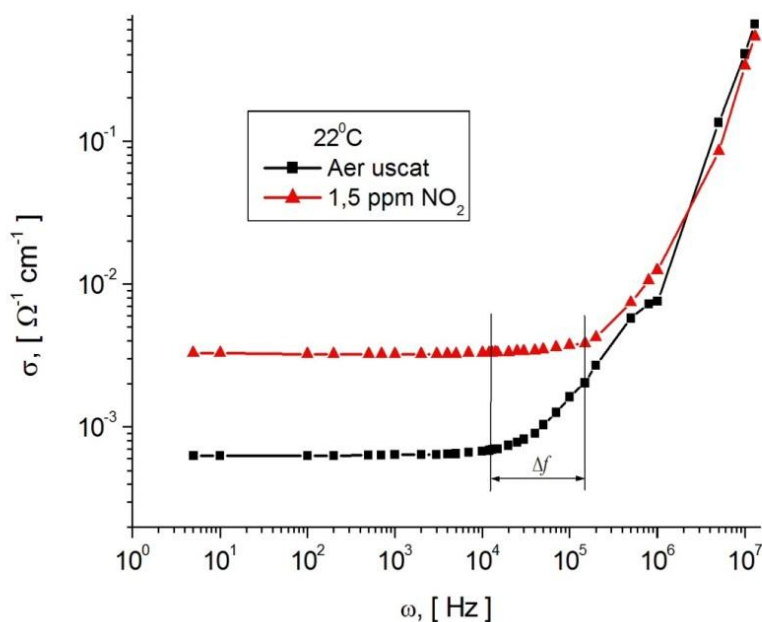


Fig. 4.13. Dependența spectrală a conductivității electrice dinamice a calcogenurii $As_2Te_{13}Ge_8S_3$ în aer uscat și mixtura lui cu NO_2 .

Conductivitatea electrică crește aproximativ de 10 ori, și se menține (spre deosebire de conductivitatea electrică în aer pur) independentă de frecvența câmpului electric aplicat până la aproximativ $2 \cdot 10^5 \text{ Hz}$. La frecvențe mai mari, adsorbția dioxidului de azot nu afectează semnificativ conductivitatea electrică a peliculei de calcogenură, iar dependența sa de frecvență este ca și în cazul aplicării aerului pur, adică $\sigma(\omega) \sim \omega^n$, cu valoarea lui $n \approx 0,7$ în domeniul frecvențelor $2 \cdot 10^5 < \omega < 10^6 \text{ Hz}$ și $n \approx 1,8$ la frecvențe mai mari.

Modificarea esențială a spectrului conductivității electrice dinamice la adsorbția gazelor (NO_2), scoate în evidență modificarea a însăși mecanismului dominant de transport al curentului electric de suprafață, care într-un anumit domeniu de frecvențe controlează transportul total al sarcinii electrice prin mostră. Într-adevăr, influența slabă a frecvenței câmpului electric aplicat asupra conductivității electrice a peliculei de calcogenură până la $\sim 3 \cdot 10^5 \text{ Hz}$ la adsorbția gazului țintă, înseamnă că această conductivitate se realizează preponderent prin stări extinse după pragul de mobilitate. Pe de altă parte, după cum s-a demonstrat în Capitolul 3.3 (ilustrare în Figura. 4.13) în mediul gazos fără adaus de NO_2 , conductivitatea peliculei începe să crească cu frecvența deja la $\omega > 10^3 \text{ Hz}$, iar mecanismul de conducție, - în domeniul de frecvențe $10^3 < \omega < 10^5 \text{ Hz}$, preponderant se realizează prin salturi asistate de fononi, între gropile de potențial ale stărilor localizate din coada benzii de valență. În așa mod, putem concluda că adsorbția moleculelor de NO_2 aduce la creșterea bruscă a concentrației de purtători (goluri) în banda de valență la suprafața peliculei și, ca rezultat, mecanismul de conducție devine deja preponderent prin stările extinse ale benzii de valență. Această situație se menține până la frecvențe $\omega > 10^5 \text{ Hz}$, după care preponderent se realizează mecanismul de transport prin salturi între stările localizate în vecinătatea nivelului Fermi.

Este evident că creșterea concentrației purtătorilor majoritari (golurilor) la adsorbția dioxidului de azot este cauzată de crearea centrelor acceptoare de suprafață (Capitolul 4.3.1), care mai apoi dirijează transportul sarcinii electrice. Conductivitatea de suprafață generată de adsorbția gazului poate fi exprimată ca $\Delta\sigma = e\mu_p\Delta p$, unde Δp - este excesul concentrației de goluri la suprafață și μ_p - mobilitatea lor de drift. Conductivitatea de suprafață indusă la interacțiunea cu gazele din mediul ambiant este dependentă de temperatură și de natura (specia) ori / și concentrația moleculelor adsorbite. Utilizând rezultatele experimentale pentru adsorbția a 1,5 ppm de NO_2 la temperatura 22°C (Figura 4.13) și aproximând $\mu_p \approx 10 \text{ cm}^2 / \text{V} \cdot \text{s}$ [92], noi am estimat variația concentrației de goluri la suprafața calcogenurii $\text{As}_2\text{Te}_{13}\text{Ge}_8\text{S}_3$ ca $\Delta p \approx 2 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$.

O asemenea valoare ridicată a concentrației nestaționare de goluri în DSS adiacente suprafeței, scoate la evidență concentrația ridicată a nivelelor acceptoare induse de adsorbția moleculelor de dioxid de azot. Spre regret, este imposibil de a determina poziția energetică a acestor nivele acceptoare prin studiul dependenței conductivității la curent continuu (ori celui alternativ) de temperatură, deoarece cu creșterea temperaturii se intensifică procesul de desorbție a moleculelor de pe suprafața semiconductorului. Conform teoriei lui Langmuir [103] echilibrul adsorbție – desorbție la presiuni joase (izotermele Henry) se exprimă prin relația:

$$N = \frac{N^* P \chi s}{\nu \sqrt{2 \pi M k T}} \exp\left(\frac{q}{k T}\right) \quad (4.8)$$

unde N este concentrația moleculelor de gaz adsorbite pe suprafața materialului, N^* este concentrația centrelor de adsorbție de pe suprafață, P – presiunea, M – este masa moleculei adsorbite, s – aria efectivă a suprafeței, χ – este probabilitatea de lipire, ν – este o constantă, q – este energia de legătură, k – este constanta lui Boltzmann și T – temperatura absolută.

Din această ecuație se vede că numărul de molecule adsorbite, care controlează eliberarea golurilor suplimentare în banda interzisă, scade puternic (exponențial) cu creșterea temperaturii. Prin urmare, se așteaptă nu o creștere dar vice –verso, o scădere a conductivității de suprafață, și respectiv a conductivității totale, cu creșterea temperaturii mostrei.

În Figura 4.14 este prezentată distribuția spectrală a conductivității dinamice a calcogenurii cuaternare $As_2Te_{13}Ge_8S_3$ expusă la 1,5 ppm de NO_2 la diferite temperaturi. Din această figură se vede că conductivitatea dinamică în asemenea condiții, într-adevăr scade cu creșterea temperaturii după o funcție neliniară. Aspectul acestei funcții nu poate fi determinat exact, deoarece la suprafața SChS concomitent au loc două procese contradictorii: încălzirea mostrei aduce la creșterea conductivității electrice dinamice prin creșterea concentrației golurilor libere, iar desorbția moleculelor de gaz – la micșorarea ei, prin reducerea concentrației acestor goluri.

Este important de menționat că adsorbția gazului țintă (NO_2), de altfel ca și variația regimului termic, practic nu afectează mecanismul de transport prin salturile între stările localizate, în vecinătatea nivelului Fermi. După cum reiese din Figurile 4.13 și 4.14, la adsorbția dioxidului de azot, acest mecanism ar putea să se realizeze într-un domeniu îngust de frecvențe, ce cuprinde $\sim 300 \div 1000$ kHz. Calculele respective ale densității de stări la nivelul Fermi, la acțiunea dioxidului de azot, indică aceleași valori $N(E_F) \approx 10^{21} eV^{-1} cm^{-3}$.

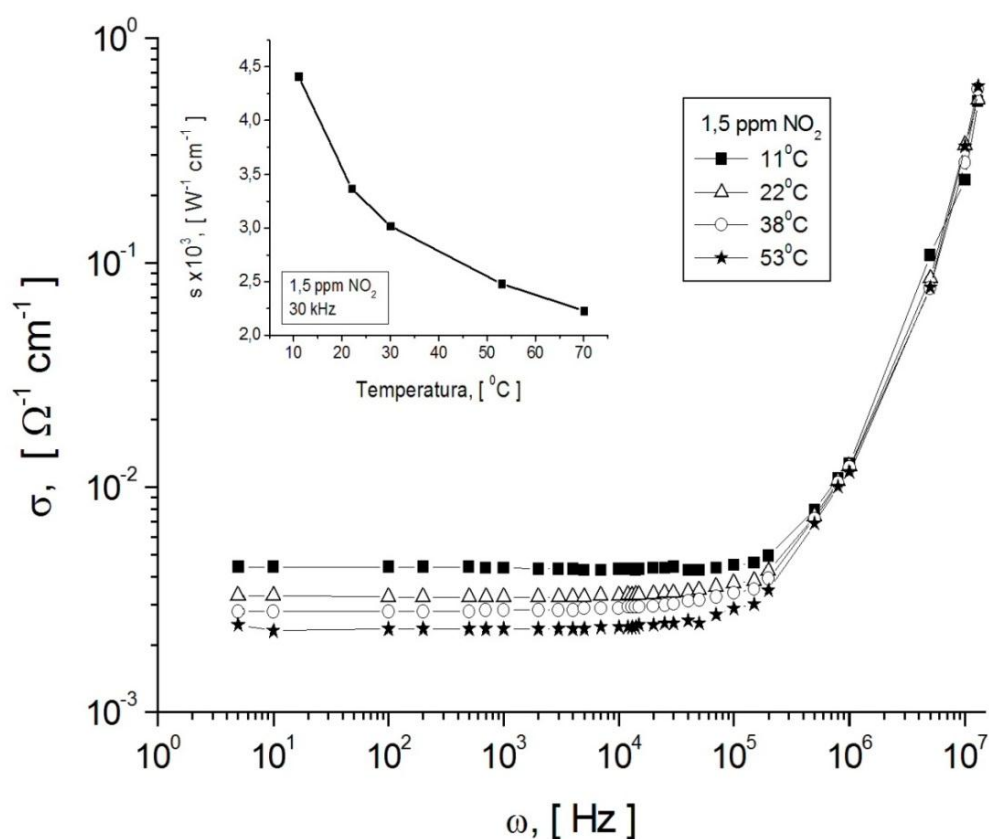


Fig. 4.14. Distribuția spectrală a conductivității electrice dinamice a calcogenurii $\text{As}_2\text{Te}_{13}\text{Ge}_8\text{S}_3$, în mixtura aerului uscat cu 1,5 ppm NO_2 , la diverse temperaturi. Inserată este dependența acestei conductivități de temperatură la frecvența de 30 kHz.

Impactul adsorbției vaporilor de apă asupra mecanismului de transport al sarcinii electrice, a fost studiat prin umidificarea aerului din camera probei la un nivel controlat (58% UR) și scanarea spectrului de conductivitate dinamică între 5 – 10^7 Hz. Măsurările au fost efectuate doar la temperatura camerei, deoarece după cum s-a menționat în Compartimentul 4.3.1, adsorbția moleculelor de H_2O pe suprafața SChS este o adsorbție fizică adică slabă (de natură electrostatică) și nu poate avea loc la temperaturi avansate. În Figura 4.15 este reprezentată influența vaporilor de apă asupra distribuției spectrale a conductivității dinamice a calcogenurii $\text{As}_2\text{Te}_{13}\text{Ge}_8\text{S}_3$ la temperatura de 22°C . Impactul umidificării mediului este evident și chiar dramatic: într-un interval de aproximativ două ordine de mărime a frecvenței câmpului electric aplicat ($\sim 10^3 \div 10^5$ Hz), mecanismul de transport al sarcinii electrice prin stări extinse, este substituit de cel prin salturi asistate de fononi, între stările localizate în coada benzii de valență. Acest rezultat este într-o concordanță cu modelul fenomenologic al adsorbției fizice a

moleculilor de apă pe suprafața calcogenurilor în cauză expus în Compartimentul 4.3.1, conform căruia la adsorbție, dipolii moleculelor de apă se fixează perpendicular pe suprafața calcogenurii, cu polul negativ spre planul suprafeței (Figura 4.12a). Aceasta aduce la localizarea golurilor libere din DSS aferente suprafeței. Localizarea unei părți din golurile libere din DSS diminuează conductivitatea prin stări extinse după pragul de mobilitate, duce la creșterea impactului conductivității prin salturi asistate de fononi între stările localizate ale cozii benzii de valență care, cu creșterea frecvenței câmpului aplicat, devine tot mai dominantă.

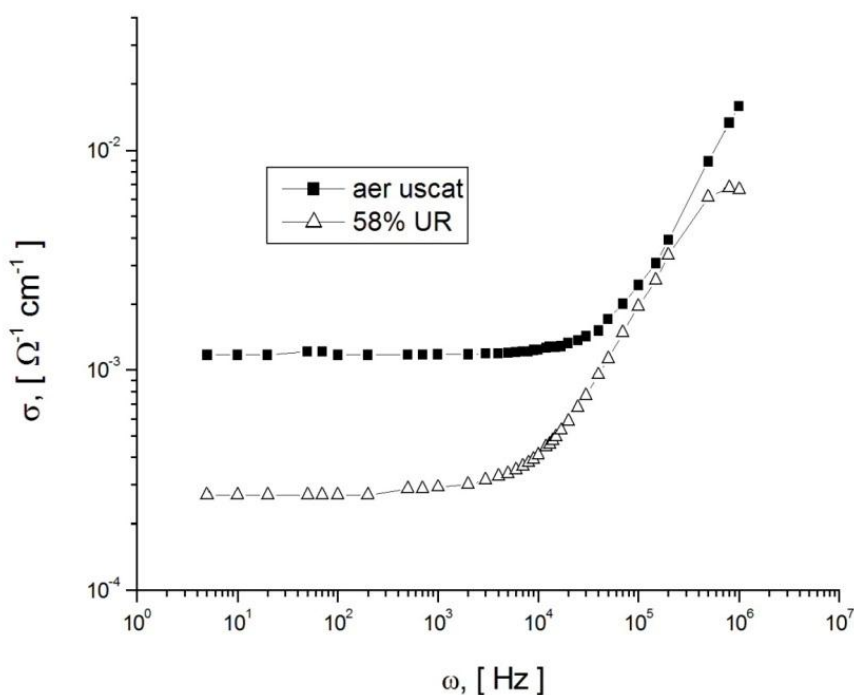


Fig. 4.15. Impactul umidificării mediului asupra distribuției spectrale a conductivității electrice dinamice a calcogenurii $\text{As}_2\text{Te}_{13}\text{Ge}_8\text{S}_3$ la temperatura camerei.

Impactul vaporilor de bioxid de carbon asupra spectrului conductivității dinamice a calcogenurii $\text{As}_2\text{Te}_{13}\text{Ge}_8\text{S}_3$ poate fi văzut în Figura 4.16, unde această conductivitate este reprezentată dependent de frecvența tensiunii aplicate atât în aer uscat, cât și în mixtura lui cu vaporii de CO_2 la temperatura camerei (22°C). Pentru comparație, sunt de asemenea reprezentate dependențele analogice la aplicarea vaporilor de dioxid de azot (NO_2) ori celor de apă (H_2O). Se observă că mediul ambiant afectează în mod diferit spectrul conductivității dinamice: adaosul atât a dioxidului de azot cât și a vaporilor de apă influențează puternic forma spectrului de conductivitate, în timp ce adaosul de dioxid de carbon practic nu-l afectează. Adăugarea a numai 1,5ppm de NO_2 are ca rezultat creșterea conductivității dinamice cu aproximativ o ordine de mărime, rămânând independentă de frecvență până la aproximativ 10^5 Hz. La frecvențe mai

mari, adsorbția NO_2 nu afectează mult conductivitatea AC, arătând ca în aerul uscat o dependență de frecvență cum ar fi $\sigma(\omega) \sim \omega^n$, cu $n \approx 0,7$, în domeniul de frecvență $10^5 < \omega < 10^6$ Hz și $n \approx 1,8$ la frecvențe mai mari. În principiu, aceasta înseamnă deplasarea (indusă de NO_2) a muchiei spectrelor de conductivitate dinamică către frecvențe mai mari, cu aproximativ un ordin de mărime.

Impactul vaporilor de apă asupra spectrelor de conductivitate dinamică este invers. Umidificarea mediului ambiant cu RH de 58% conduce la scăderea conductivității cu aproximativ o ordine de mărime, rămânând independentă doar până la aproximativ 10^3 Hz. Apoi, conductivitatea crește după legea de putere menționată mai sus $\sigma(\omega) \sim \omega^n$, cu $n \approx 0,7$, până la aproximativ 10^6 Hz. După un umăr mic în jurul valorii de 10^6 Hz, apare creșterea cu $n \approx 1,8$. Astfel, adsorbția moleculelor de apă mișcă muchia spectrelor de conductivitate dinamică spre frecvențe mai joase, cu aproximativ o ordine de mărime. În cele din urmă, din Figura 4.16 se vede, că adăugarea a 1% vol. de dioxid de carbon (CO_2) practic nu influențează valoarea și distribuția spectrală a conductivității dinamice, numai o micșorare uniformă a conductivității poate fi observată de-a lungul întregului spectru.

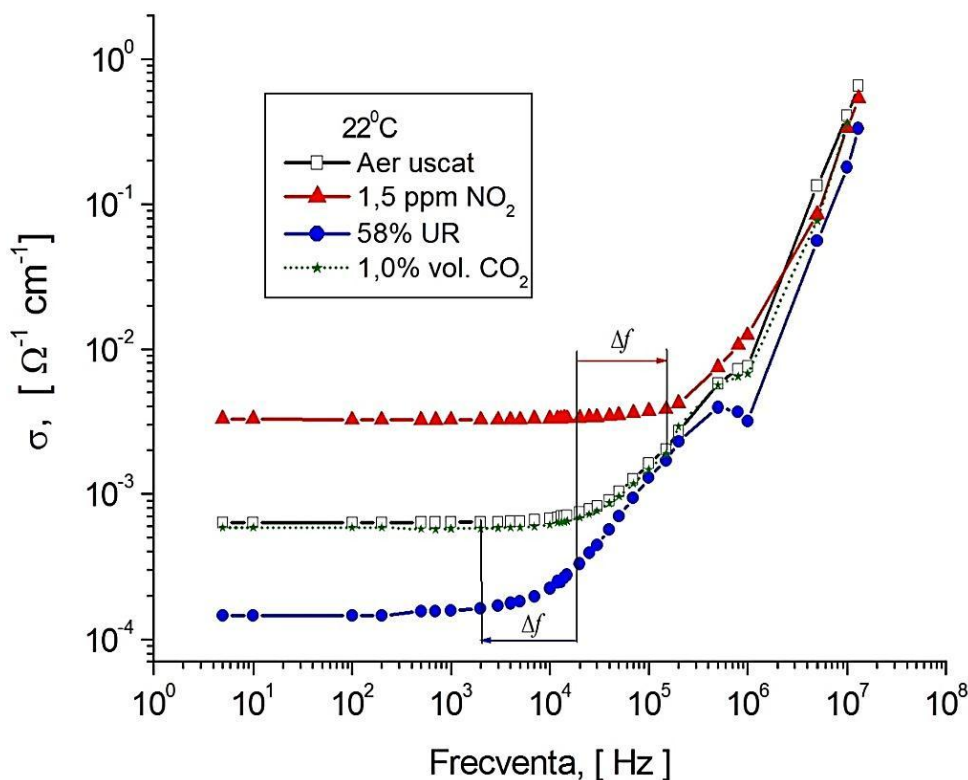


Fig.4.16. Distribuția spectrală a conductivității electrice dinamice a calcogenurii $\text{As}_2\text{Te}_{13}\text{Ge}_8\text{S}_3$ în diferite medii, la temperatura camerei.

Să analizăm acum impactul adsorbției dioxidului de azot asupra conductivității electrice dinamice a calcogenurii cuaternare $As_2Te_{130}Ge_8S_3$ în care, conform rezultatelor expuse în Compartimentul 3.3, nu depinde de frecvență și este atribuită doar transportului de sarcini prin stările extinse după pragul de mobilitate. În Figura 4.17 este reprezentată dependența spectrală a conductivității dinamice a acestei calcogenuri la temperatura de $22^{\circ}C$ în aer pur uscat, precum și la aplicarea unei mixturi de aer uscat cu 1,5 ppm de NO_2 . Se vede clar, că adsorbția dioxidului de azot nu schimbă aspectul distribuției spectrale a conductivității dinamice, care este independentă de frecvență, cu excepția domeniului de frecvențe foarte înalte ($\geq 10^7 Hz$), domeniu unde conductivitatea SChS este controlată deja de absorbția puternică a fononilor acustici. Impactul adsorbției moleculelor de NO_2 , se reduce doar la o creștere nesemnificativă (și cu aceeași mărime) a conductivității, dea lungul întregului spectru de frecvențe.

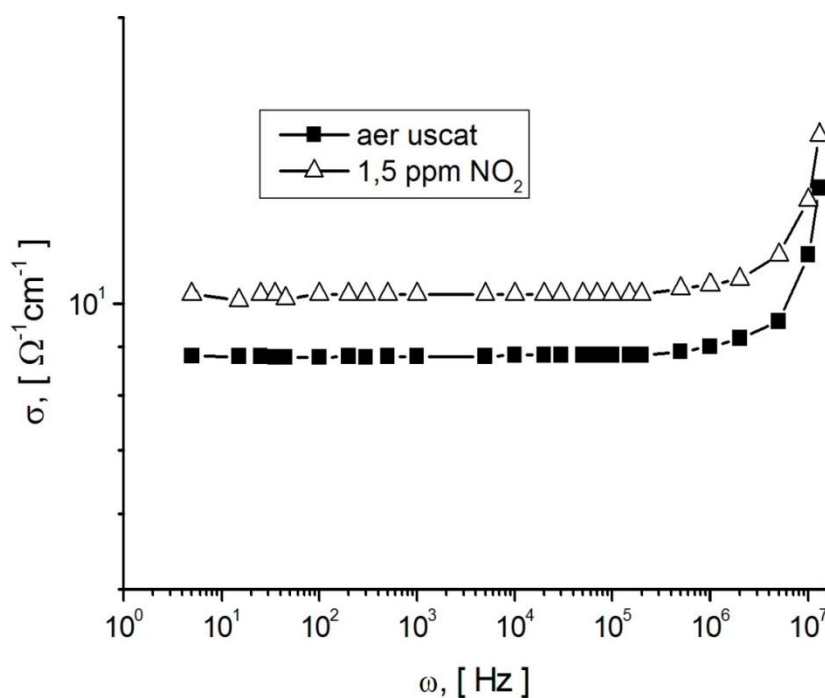


Fig. 4.17. Distribuția spectrală a conductivității dinamice a calcogenurii $As_2Te_{130}Ge_8S_3$ în diferite medii, la temperatura camerei.

Aceasta înseamnă că la adsorbția dioxidului de azot, mecanismul conductivității dinamice de suprafață rămâne același, adică transportul sarcinii prin stări extinse, după pragul de mobilitate.

4.4. Aspecte aplicative. Traductori chimici funcționabili la temperatura camerei.

4.4.1 Traductori de gaze funcționabili prin variația impedanței ori conductivității dinamice

Studiul spectrelor de impedanță a calcogenurilor *S-As-Ge-Te*, la aplicarea unor concentrații foarte mici de NO_2 în aer uscat ori în aer umed (Compartimentul 4.1) a demonstrat abilitatea aplicării acestor materiale pentru elaborarea traductoarelor de gaze, operabili la temperatura camerei prin variația impedanței lor. Fabricarea mostrelor experimentale de traductori de gaze în baza materialelor în cauză a fost realizată conform tehnologiei descrise în compartimentul 2.2. Compozițiile sticloase cuaternare $As_2Te_{13}Ge_8S$ și $As_2Te_{130}Ge_8S_3$ sintetizate în prealabil au fost depuse pe substraturi din ceramică sinterizată Al_2O_3 cu electrozi interdigitali din Pt (Figura 4.18 a). Structura funcțională, a fost mai apoi încapsulată într-o priză standard de tipul TO – 16, iar contactele ei au fost sudate cu contactele prizei, utilizând fire din cupru (Figura 4.18 b). Sensibilitatea către gaze a fost definită drept variația impedanței (la frecvența apriori selectată a curentului alternativ) la înlocuirea gazului purtător (aer pur uscat ori umed) cu mixtura de gaz țintă (NO_2) raportată la concentrația gazului țintă, în % / ppm:

$$\eta = \frac{|Z_a - Z_g|}{Z_a C} \times 100\% \quad (4.9)$$

Interferența sensibilității impedanței calcogenurilor *S-As-Ge-Te* la vapori de NO_2 cu sensibilitatea către vaporii de apă din mediul ambiant a fost determinată utilizând drept gaz purtător aerul sintetic uscat. Umidificarea gazului pur a fost realizată utilizând soluția acvatică saturată de NaBr. Este cunoscut că această soluție permite de a obține o umiditate relativă controlată de 58 %. Caracterizarea proprietăților senzitive ale peliculelor în cauză, poate fi realizată prin elucidarea spectrelor lor de impedanță în gazul purtător și în mixtura lui cu gazul țintă. Mai apoi, utilizând relația (4.9) pot fi obținute spectrele de sensibilitate, din care poate fi determinată frecvența la care gazul țintă manifestă sensibilitatea maximală. În Figura 4.19 sunt reprezentate spectrele de sensibilitate a impedanței către dioxidul de azot a peliculelor calcogenice cuaternare în cauză la temperatura camerei [107]. Se poate observa că frecvența modulației câmpului electric, afectează cel mai drastic sensibilitatea către gaze a calcogenurii $As_2Te_{13}Ge_8S_3$, precum și a Te pur, pe când sensibilitatea calcogenurii $As_2Te_{130}Ge_8S_3$ (90,9 % at. Te) se menține aproape independentă de frecvență. Este de asemenea remarcabilă diferența esențială în descreșterea sensibilităților calcogenurii $As_2Te_{13}Ge_8S_3$ (50 % at. Te) și a Te pur cu creșterea frecvenței.

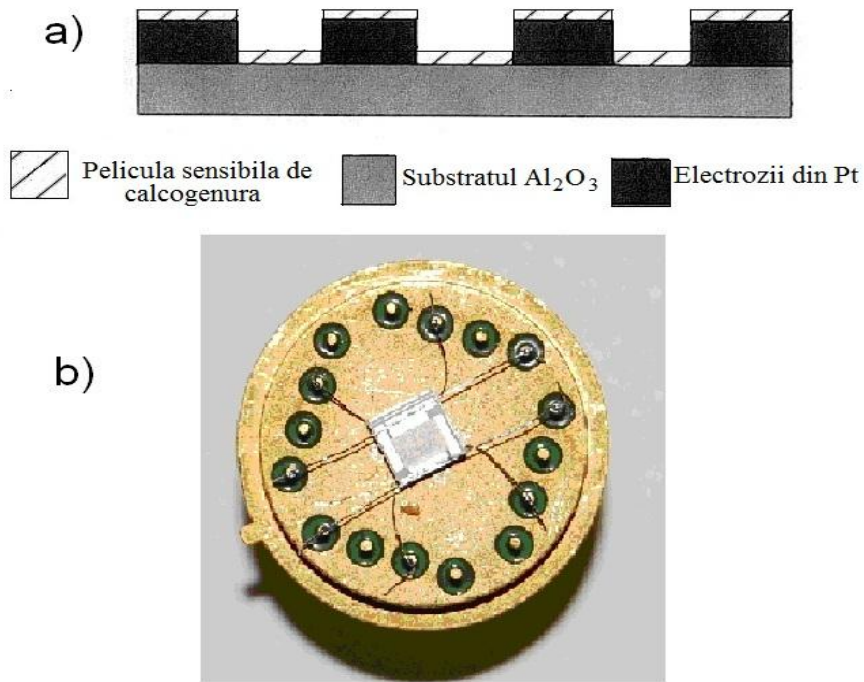


Figura 4.18. Reprezentarea schematică a structurii funcționale în bază de calcogenură (a) și aspectul traductorului de gaze încapsulat în priză standard (b).

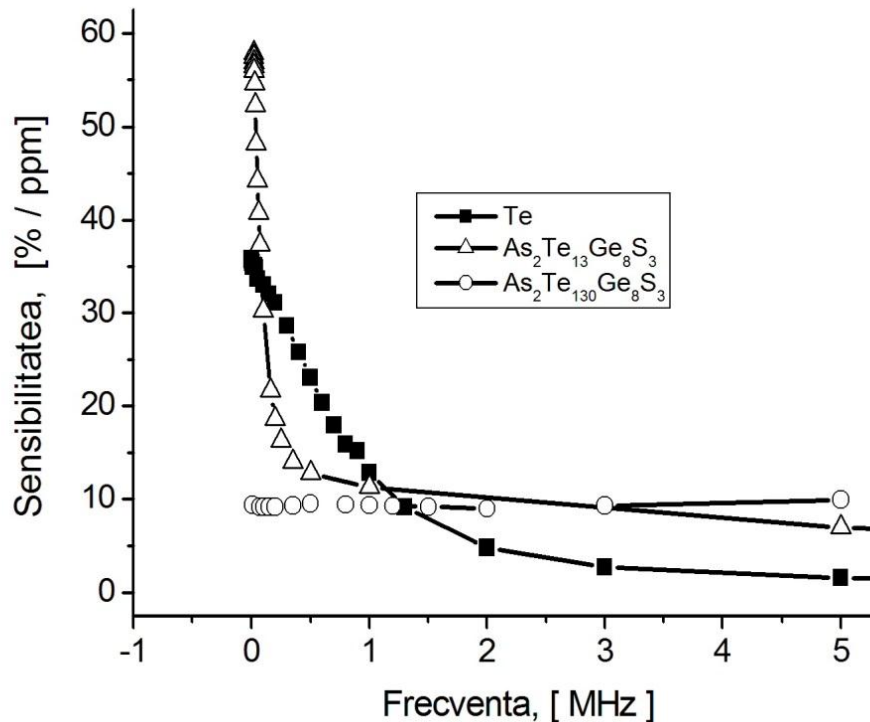


Fig. 4.19. Spectrele de sensibilitate a traductoarelor de gaze în bază de calcogenuri către 1,5 ppm de NO₂ dizolvat în aer uscat, la temperatura camerei.

Sensibilitatea traductorului în baza calcogenurii $As_2Te_{13}Ge_8S_3$ descrește brusc cu creșterea frecvenței și tinde către saturație aproximativ la frecvența de 500 kHz. În contradictoriu, sensibilitatea traductoarelor bazate pe Te pur se micșorează relativ lent iar saturația apare doar la aproximativ 3.0 MHz.

Mecanismul deosebit de interacțiune a solizilor calcogenici cu gazele din mediul ambiant impune și o dependență deosebită a sensibilității acestor materiale de temperatură. față de oxizii metalelor (SnO_2 , In_2O_3 , CuO etc.). În Figura 4.20 este reprezentată dependența sensibilității către vaporii de NO_2 a unui traductor de gaze bazat pe calcogenura $As_2Te_{13}Ge_8S_3$ de temperatură la câteva frecvențe ale tensiunii aplicate. Se vede că cu creșterea temperaturii sensibilitatea scade neliniar, fapt ce se explică prin avansarea procesului de desorbție a moleculelor de gaz adsorbit, fenomen descris amplu în Compartimentul 4.3.2 al prezentei lucrări.

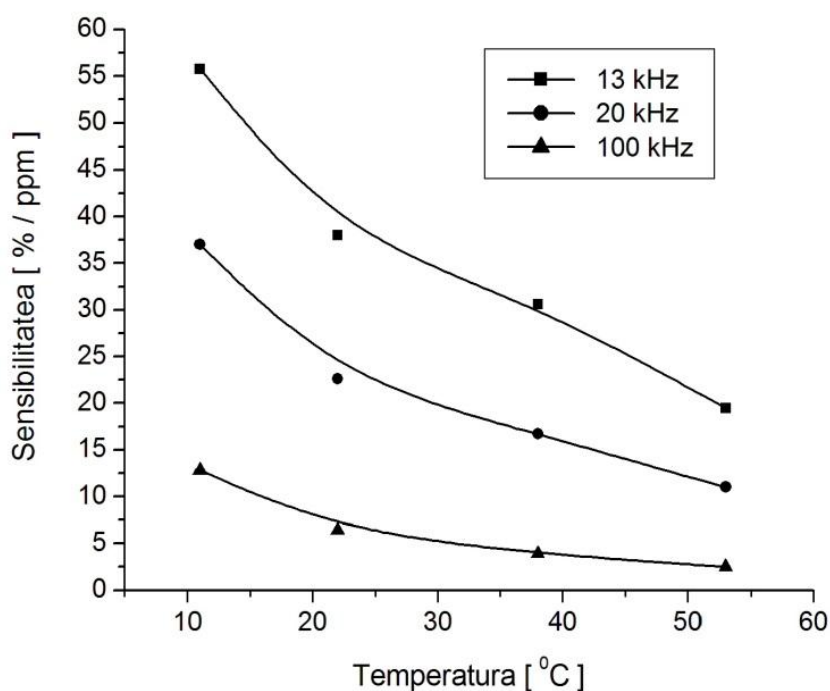


Fig. 4.20. Dependența sensibilității traductoarelor de gaze în bază de calcogenuri cuaternare $As_2Te_{13}Ge_8S_3$, către 1,5 ppm de NO_2 de temperatură la diverse frecvențe ale câmpului electric aplicat.

În Compartimentele 4.1 – 4.3 ale acestei lucrări, precum și în [67-68] a fost demonstrat că calcogenurile în bază de Te manifestă (la temperatura camerei) sensibilitate și către vaporii de apă din mediul ambiant. În acest context noi am estimat interferența sensibilității traductoarelor bazate pe calcogenurile cuaternare în cauză către NO_2 , cu sensibilitatea lor către vaporii de apă, în cazul când traductorul operează la temperatura camerei ($22^{\circ}C$). În Figura 4.21 este

demonstrată influența umidității asupra variației spectrului de impedanță a traductorului bazat pe $As_2Te_{13}Ge_8S$ la detectarea vaporilor de NO_2 , la temperatura camerei.

Se poate de observat, că chiar și la temperatura camerei, interferența sensibilității către vaporii de apă cu sensibilitatea către NO_2 este neesențială. Dependent de frecvență, influența vaporilor de apă constă în creșterea impedanței cu 30 -200 $k\Omega$ la UR de 58 %. Această creștere a impedanței diminuează sensibilitatea către NO_2 a sensorului aproximativ cu 15 % / ppm., independent de frecvență. Abilitatea traductoarelor de gaze bazate pe aceste materiale de ași recupera starea inițială, după eliminarea din mediul ambiant a gazului țintă, este ilustrată prin Figura 4.22 în care impedanța calcogenurii $As_2Te_{13}Ge_8S$ este expusă versus frecvenței câmpului electric aplicat, în aer uscat, mixtura sa cu 1,5 ppm de NO_2 , precum și după eliminarea dioxidului de azot din mixtură, adică întoarcerea la condițiile inițiale ale mediului ambiant.

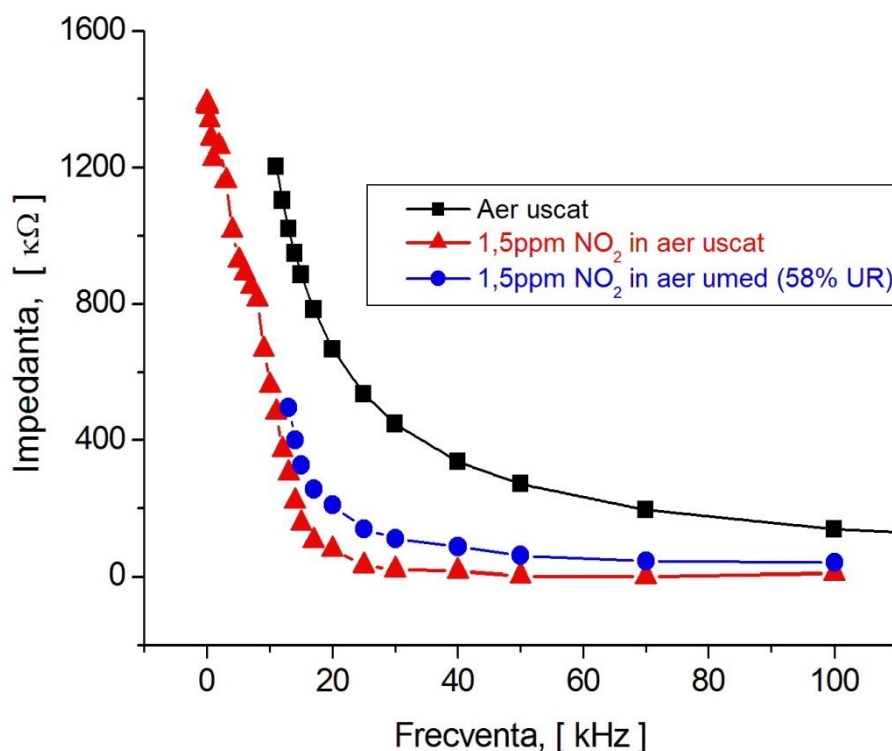


Fig. 4.21. Influența umidității asupra spectrului de impedanță ale peliculelor subțiri de calcogenuri $As_2Te_{13}Ge_8S$ la detectarea dioxidului de azot.

Se vede că după eliminarea dioxidului de azot, impedanța dependentă de frecvență își restabilește practic complet valoarea sa inițială.

Dinamica recuperării stării inițiale este ilustrată prin figura insertată în Figura 4.22. Răspunsul la aplicarea gazului țintă este foarte rapid (câteva secunde), iar recuperarea este mai lentă, deși semnalul se întoarce către valoarea sa inițială.

4.4.2 Traductori de gaze funcționabili prin variația capacității electrice

În Capitolul 3.1 al acestei lucrări a fost descrisă influența temperaturii asupra capacității electrice a structurilor funcționale bazate pe calcogenuri cuaternare $As_2Te_{13}Ge_8S_3$, care constă în deplasarea muchiei distribuției spectrale a capacității spre frecvențe mai avansate, la creșterea temperaturii. Noi am observat că o asemenea deplasare, însă mult mai evidențiată, are loc și la variația mediului ambiant în care se află mostra experimentală. Măsurătorile capacitive ale structurii Pt- $As_2Te_{13}Ge_8S_3$ – Pt au arătat că o schimbare a mediului ambiant de la aer uscat la un

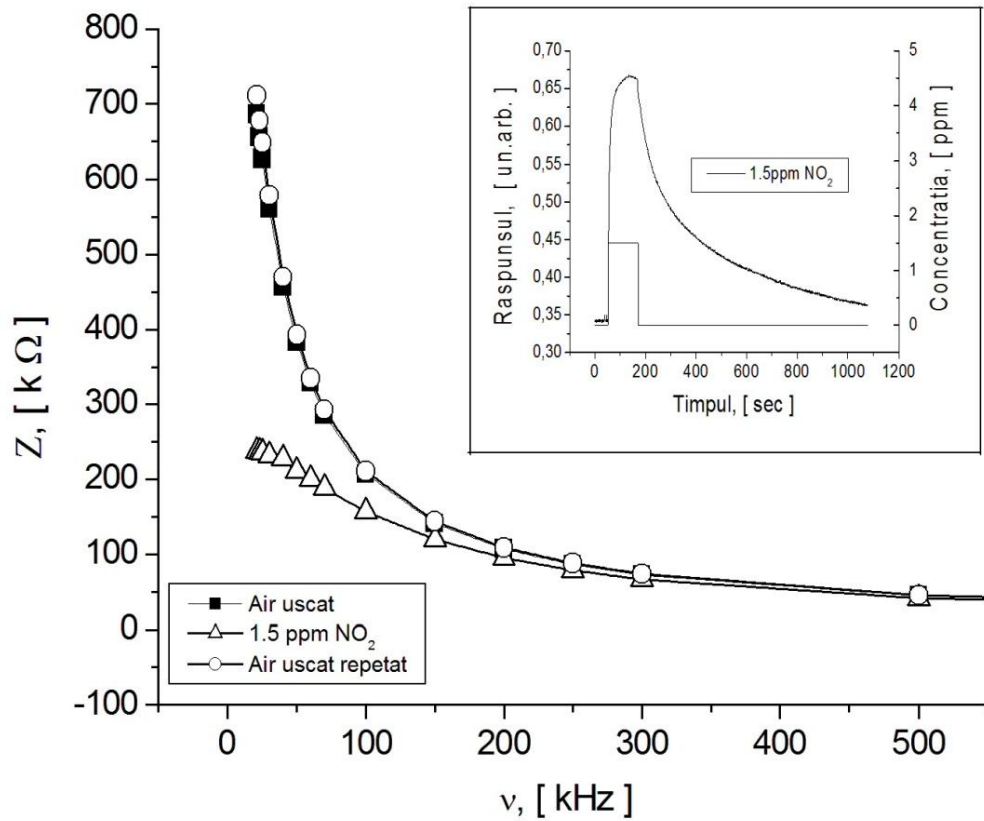


Fig. 4.22. Dependența spectrală a impedanței calcogenurii $As_2Te_{13}Ge_8S_3$ în aer uscat, în mixtura sa cu 1,5 ppm de NO_2 și după eliminarea dioxidului de azot.

Insertat este răspunsul dinamic al peliculei.

amestec care conține chiar și o concentrație foarte mică de dioxid de azot are un efect semnificativ asupra distribuției spectrale a capacității electrice.

Figura 4.23 prezintă dependența capacității electrice a unei probe în cauză de frecvența câmpului electric aplicat la temperatura camerei, atât în aerul uscat cât și în amestecul acestuia cu 1,5 ppm NO_2 . Se observă că, deși gazul țintă nu modifică forma spectrelor $C \sim \omega$, aceasta conduce la o creștere a capacității eșantionului, într-un interval de frecvență determinat, de aproximativ 100 de ori. Acest efect seamănă cu o deplasare puternică indusă de gaze a muchiei spectrelor de capacitate către frecvențe mai mari. Trebuie de menționat că adsorbția gazului (de exemplu, NO_2) afectează capacitatea structurii numai la frecvențe joase, adică într-un domeniu de frecvență unde se presupune că capacitatea eșantionului este controlată de barierele cu rezistivitate înaltă la interfața cu contactele. Acest comportament poate fi analizat prin asumarea circuitului echivalent inserat în figura 4.23.

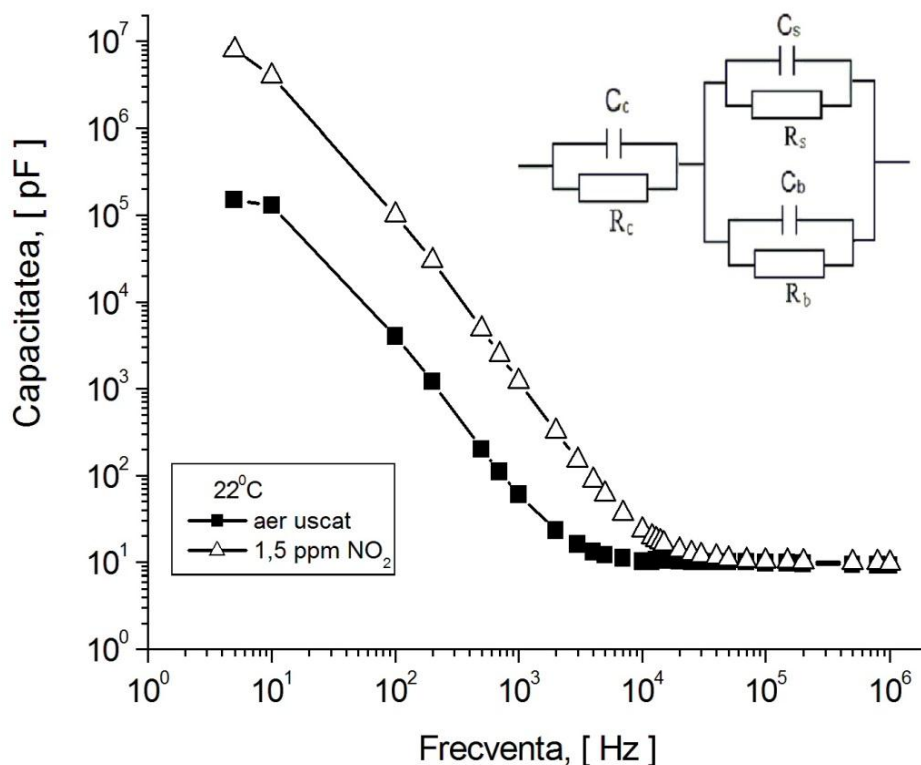


Fig. 4.23. Influența dioxidului de azot asupra spectrului capacității electrice a structurii Pt- $\text{As}_2\text{Te}_{13}\text{Ge}_8\text{S}_3$ -Pt. Inserția prezintă circuitul echivalent utilizat pentru analiză.

Circuitul echivalent al structurii Pt - $\text{As}_2\text{Te}_{13}\text{Ge}_8\text{S}_3$ - Pt poate fi reprezentat de o combinație paralelă a rezistenței și a capacității de volum (R_b) și (C_b) conectate în paralel cu o altă combinație paralelă a rezistenței și a capacității de suprafață (R_s) și (C_s). Deoarece structura dispozitivului are un aspect planar (Figura 4.18 a), există, de asemenea, o combinație paralelă a rezistenței (R_c) și a capacității (C_c) corespunzătoare straturilor izolante subțiri formate, de obicei, la contactele în serie cu circuitul menționat de mai sus.

Să considerăm separat toate componentele acestui circuit echivalent. Conform multor lucrări experimentale, (Capitolul 3.1) este general acceptat faptul că semiconductorii amorfi prezintă o tendință de formare a unui strat de sarcină spațială adiacent suprafeței, care este mai conductibilă ca volumul; adică, la suprafață benzile se îndoaie în sus, așa cum se arată în Figura 3.20 (a). Acest efect se datorează interacțiunii electronilor solitari ai atomilor de calcogen cu legăturile nesaturate cu care se învecinează la suprafață.

În aceste condiții, timpul de relaxare dielectrică al stratului adiacent suprafeței este mai scurt decât cel al volumului probei și, în consecință, capacitatea de suprafață C_s nu poate domina capacitatea dispozitivului la frecvențe înalte.

Același lucru poate fi argumentat pentru capacitatea C_c corespunzătoare straturilor izolante subțiri la contacte (Fig.3.20 b). Formarea unui strat izolant subțire (1-10 nm) la interfața metal-SChS, precum și rolul major al stărilor de suprafață la această interfață, a fost dovedit de dependența foarte slabă a înălțimii barierei de contact de lucrul de ieșire a metalului electrodului [3,18]. Ținând cont de grosimea mică a stratului izolant la interfață, se poate presupune că $C_c \gg C_b$ și, la frecvențe înalte, capacitatea totală poate fi aproximată ca $C_h = C_c C_b / (C_c + C_b) \approx C_b$. Valorile asimptotice pentru capacitatea la frecvențe joase derivate folosind abordarea lui Wey [15] sunt următoarele:

$$C_l = C_c R_c^2 / (R_c + \frac{R_s R_b}{R_s + R_b})^2 \quad (4.10)$$

Admitem că $R_c \ll R_s \ll R_b$ și obținem:

$$C_l \approx \frac{C_c R_c^2}{R_s^2} \quad (4.11)$$

Această expresie arată că capacitatea de joasă frecvență ar trebui să crească destul de puternic cu creșterea conductivității suprafeței, ceea ce corespunde rezultatelor experimentale prezentate mai sus. Faptul de creștere a conductivității peliculelor de $As_2Te_{13}Ge_8S_3$ datorată adsorbției moleculelor de NO_2 a fost clar demonstrat în Capitolele 4.1 și 4.3. și, prin urmare creșterea semnificativă a capacității induse de interacțiunea cu acest gaz (Figura 4.23) se datorează anume acestui motiv.

Aceste rezultate deschid calea elaborării unor traductori capacitivi de gaze toxice funcționabili la frecvențe determinate ale câmpului electric aplicat. Noi am estimat această

posibilitate prin testarea și determinarea sensibilității capacitive a traductorului reprezentat în Figura 4.18 la sesizarea vaporilor de dioxid de azot. Sensibilitatea capacitivă a fost definită ca variația relativă a capacității electrice la înlocuirea gazului purtător (aer uscat) cu mixtura de gaz țintă (NO_2) raportată la concentrația gazului țintă (K), în % / ppm:

$$\eta_c = \frac{C_g - C_a}{K \times C_g} \times 100\% \quad (4.12)$$

Rezultatele sunt reprezentate în Figura 4.24 pentru traductori confecționați în baza ambelor compoziții de calcogenuri cuaternare studiate în această lucrare.

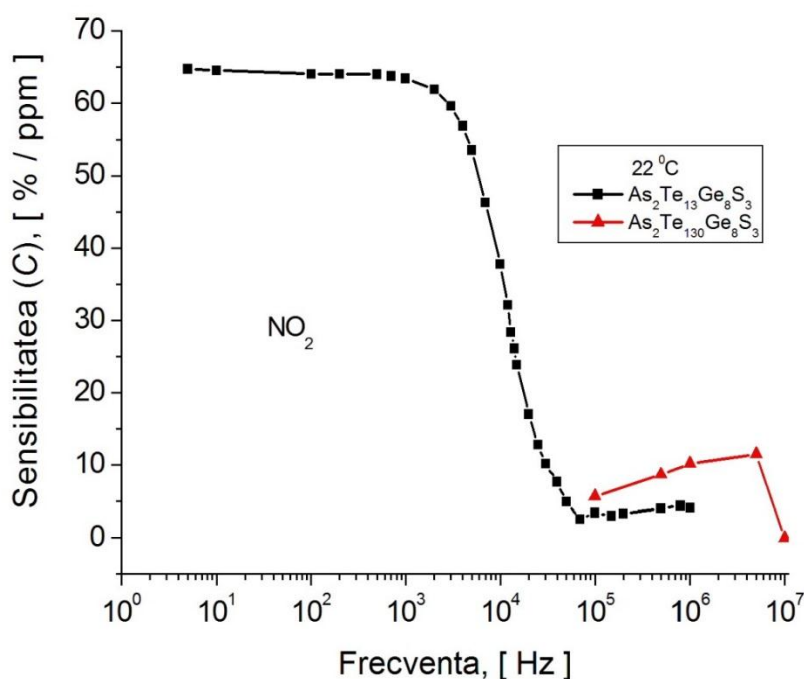


Fig. 4.24. Dependența sensibilității capacitive la temperatura camerei a traductoarelor de gaze în bază de calcogenuri $As_2Ge_8S_3 - Te$ către dioxidul de azot dizolvat în aer uscat.

Se vede că o sensibilitate capacitivă a structurilor funcționale în cauză depinde foarte puternic de frecvența câmpului electric aplicat, manifestând un prag la aproximativ 50 kHz. La frecvențe mai mari de acest prag, sensibilitatea către NO_2 constituie doar 3-5 % / ppm. La trecerea peste acest prag spre frecvențe mai joase, sensibilitatea structurii $Pt-As_2Te_{13}Ge_8S_3 - Pt$ crește brusc cu peste trei ordine de mărime, atingând o valoare de saturație la ~ 65 % / ppm. Pentru structura $Pt - As_2Te_{130}Ge_8S_3 - Pt$ datele experimentale ne-au permis estimarea sensibilității doar pentru domeniul frecvențelor avansate ($> 10^5 Hz$), unde s-a constatat a fi ~ 2-8 % / ppm, dependent de frecvență. Sensibilitatea capacitivă a traductoarelor de gaze bazați pe telurizi sticloși cuaternari este dependentă și de temperatura mediului ambiant. În Figura 4.25 este reprezentată

distribuția spectrală a sensibilității capacitive a structurii funcționale Pt -As₂Te₁₃Ge₈S₃- Pt către dioxidul de azot la diferite temperaturi ale mediului în care se realizează detectarea acestui gaz toxic. Spectrele de sensibilitate capacitivă evidențiază următoarele particularități:

- la frecvențe înalte ($> 5 \cdot 10^4$ Hz) sensibilitatea practic nu depinde de frecvență
- Pragul distribuției spectrale a sensibilității se deplasează spre frecvențe mari, iar valoarea sensibilității crește cu creșterea temperaturii.

Aceste particularități sunt cauzate de mecanismul complex de interacțiune a moleculelor de gaz cu calcogenurile sticloase, care implică procesele de relaxare dielectrică a materialului,

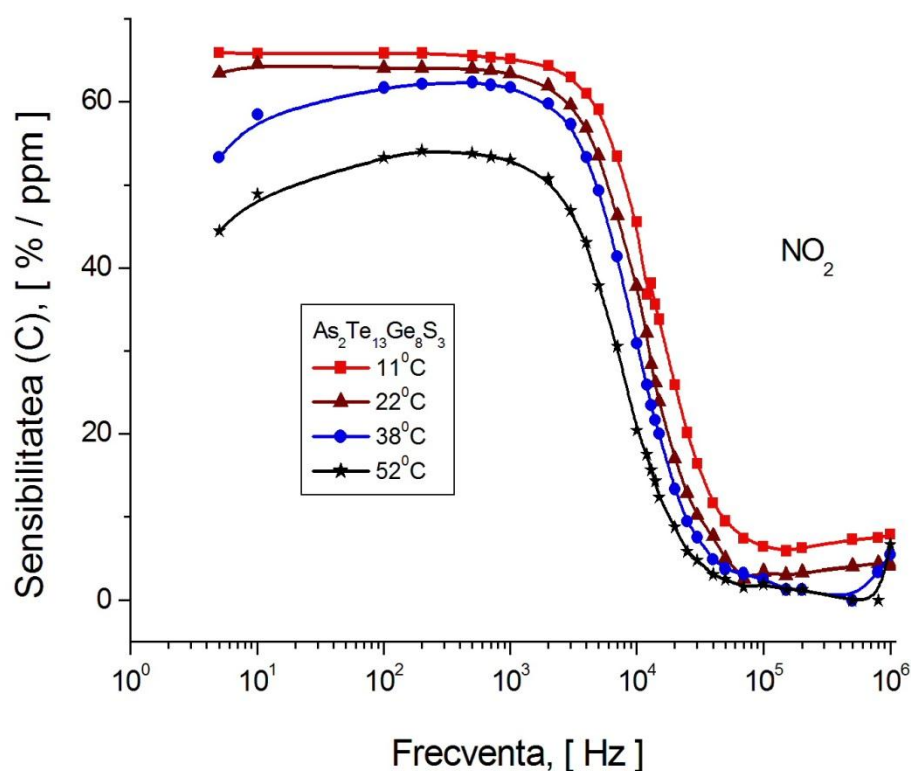


Fig. 4.25. Distribuția spectrală a sensibilității capacitive către NO₂ a structurii funcționale Pt-As₂Te₁₃Ge₈S₃- Pt la diferite temperaturi ale mediului toxic.

DSS la suprafață îmbogățit cu purtători majoritari, stările localizate de suprafață, fenomenele de desorbție etc.

Din punct de vedere practic este importantă valoarea sensibilității capacitive, precum și dependența ei de temperatură. Aceasta din urmă, este ilustrată în Figura 4.26 pentru diferite frecvențe ale câmpului electric aplicat. Se vede că sensibilitatea descrește liniar cu creșterea temperaturii, însă această descreștere este esențială doar la frecvențe avansate. La frecvențe mici, această descreștere este mai puțin pronunțată și constituie doar aproximativ 0,1 % /ppm per grad.

4.4.3 Materiale active pentru senzori de gaze funcționabili prin variația lucrului de ieșire

Variația lucrului de ieșire a unor materiale semiconductoare la expunerea lor către gaze reactive este pe larg utilizată la elaborarea tranzistorilor cu efect de câmp sensibili la gaze (GasFET), care posedă un șir de avantaje comparative cu senzorii de gaze conductivi, cum ar fi dimensiunile mici, posibilitatea integrării în scheme moderne produse prin tehnologia microelectronică standard, sensibilitatea avansată, etc. [79,80].

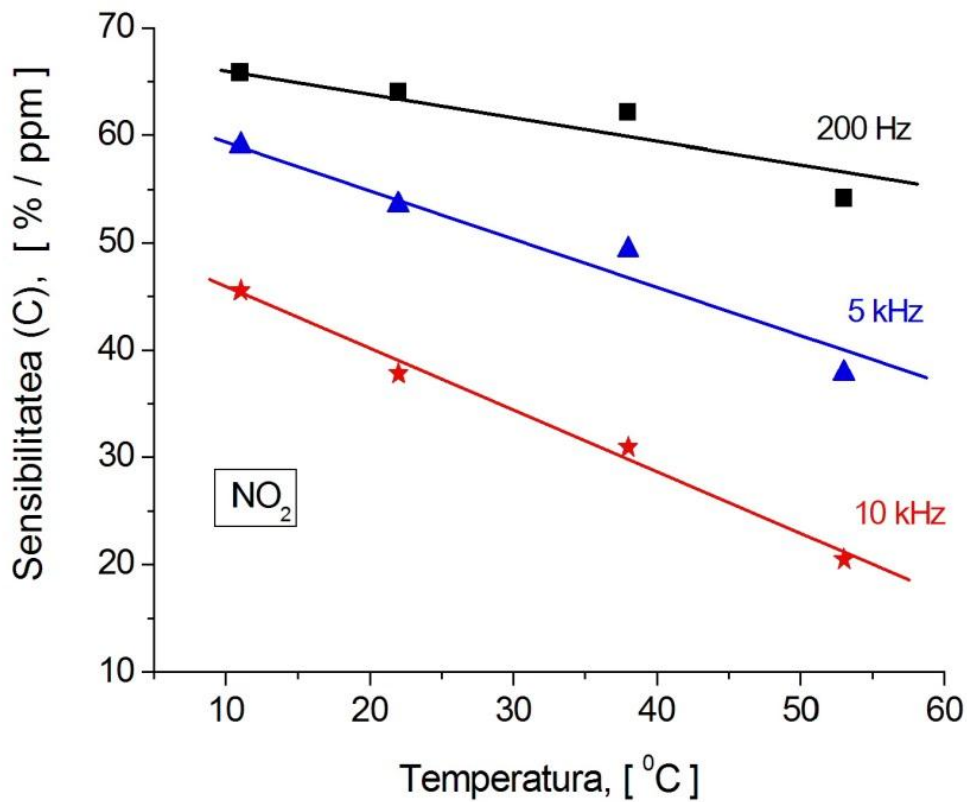


Fig. 4.26. Dependența sensibilității capacitive către NO_2 a structurii funcționale Pt- $As_2Te_{13}Ge_8S_3$ -Pt de temperatură la diferite frecvențe ale câmpului electric aplicat.

În aceste dispozitive senzoriale, în calitate de grilă a tranzistorului cu efect de câmp se utilizează pelicule din materiale sensibile la gaze, la temperaturi joase (Figura 4.27 a, [43]). În unele cazuri această grilă este suspendată deasupra structurii oxid - semiconductor între sursă și drenă (Figura 4.27b, [108]). Aplicarea gazului țintă aduce la variația stării electronice a suprafeței semiconductorului datorită fenomenelor de suprafață, care pot fi: adsorbția fizică, de

natură electrostatică; chemosorbția ce include transferul ori schimbul de electroni între adsorbat și adsorbent; reacția catalitică de suprafață etc.

În GasFET, variația lucrului de ieșire din pelicula sensibilă la interacțiunea ei cu gazul țintă se înregistrează ca semnal de răspuns în circuitul sursă – drenă. Este evident că sensibilitatea, selectivitatea, duratele de răspuns – recuperare și alte caracteristici senzoriale ale acestui dispozitiv direct depind de proprietățile materialului activ. Rezultatele obținute în lucrarea prezentă indică că SChS cuaternare din sistemul As-S-Ge-Te pot fi cu succes utilizate în calitate de materiale active la elaborarea a noi tranzistori cu efect de câmp sensibili la gaze.

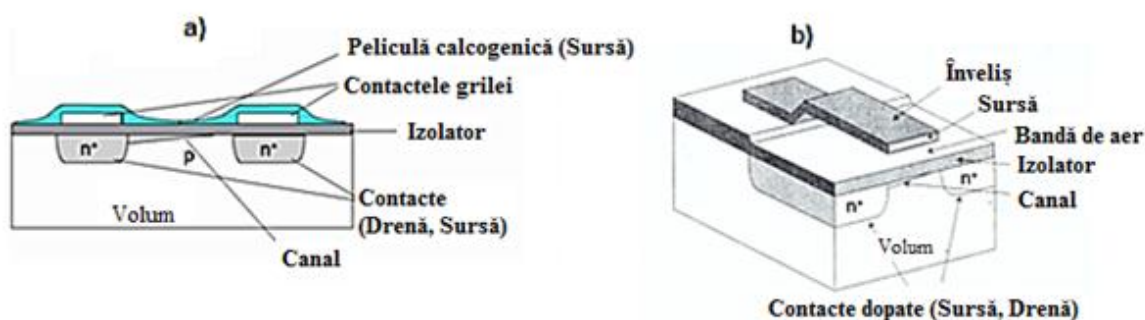


Fig. 4.27. Reprezentarea schematică a tranzistorului cu efect de câmp Si-SiO₂-SChS [43] și a GasFET cu grilă suspendată [105].

Pentru caracterizarea materialelor în cauză în acest scop, sensibilitatea lor către gaze a fost definită ca variația relativă a lucrului de ieșire la substituția aerului pur uscat cu mixtura lui cu gazul țintă (NO₂) raportată la concentrația gazului țintă (C), măsurată în % / ppm:

$$\eta_{\Phi} = \frac{|\Phi_g - \Phi_a|}{\Phi_a C} \times 100\% \quad (4.10)$$

Dependența sensibilității peliculelor de calcogenuri în cauză de concentrația dioxidului de azot este reprezentată în Figura 4.28. În această figură se vede că calcogenura As₂Te₁₃Ge₈S₃ posedă cea mai mare sensibilitate. Mai mult ca atât, sensibilitatea acestui material crește la concentrații mici ale NO₂, fapt ce indică posibilitatea utilizării acestui material în procesele de monitorizare a mediului ambiant, în domeniul *ppb* de concentrații ale dioxidului de azot.

În așa mod, materialele calcogenice cuaternare din sistemul As₂Ge₈S₃-Te studiate în această lucrare pot fi utilizate la elaborarea traductorilor de NO₂, funcționabili la temperatura camerei prin variația impedanței, capacității electrice ori lucrului de ieșire. Evident că în procesul detectării valoarea absolută a acestor parametri variază diferit. În Figura 4.29 sunt arătate

diagramele comparative a variației absolute a parametrilor fizici menționați raportați la un ppm de gaz toxic, la frecvențele optime pentru materialele în cauză. Se vede că variația capacității electrice este cea mai mare ($\sim 5 \cdot 10^6 \text{ pF} / \text{ppm}$) și are loc la frecvențe mici 5- 10 Hz, mai apoi impedanța ($\sim 7 \cdot 10^5 \Omega / \text{ppm}$) - la frecvențe de 10 - 500 kHz și în sfârșit lucrul de ieșire ($\sim 250 \text{ mV} / \text{ppm}$). În toate cazurile sensibilitatea parametrilor în cauză către gazul toxic a calcogenurii $\text{As}_2\text{Te}_{13}\text{Ge}_8\text{S}_3$ este cu ordine de mărime mai pronunțată decât cea a calcogenurii $\text{As}_2\text{Te}_{130}\text{Ge}_8\text{S}_3$.

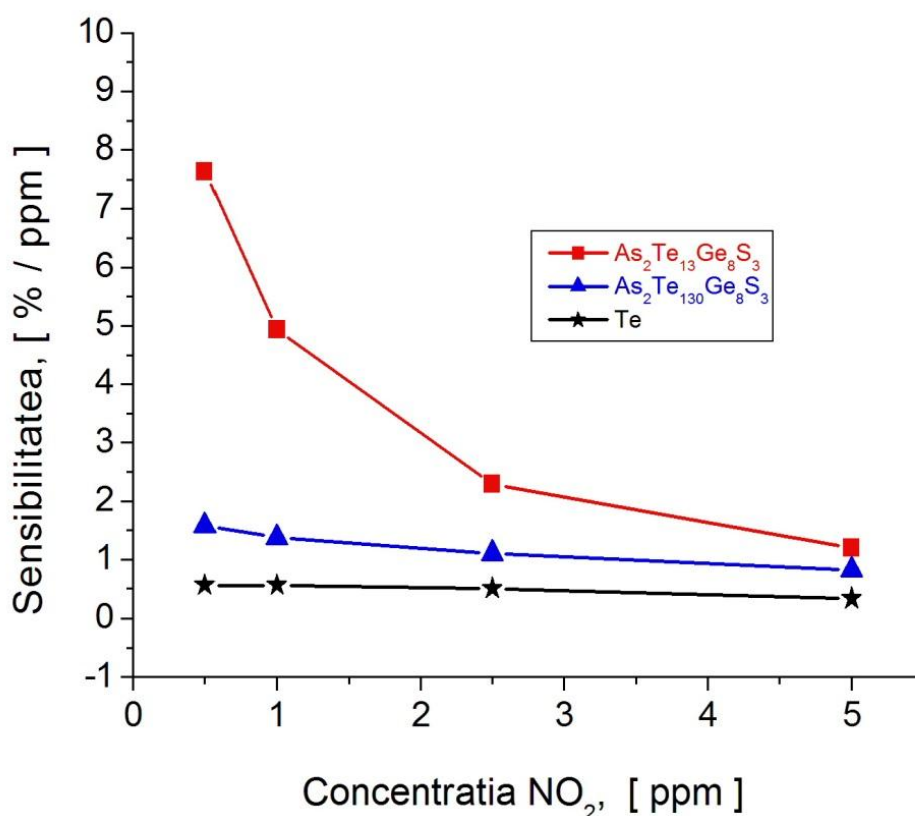


Fig. 4.28. Dependența sensibilității traductoarelor de gaze funcționabili la temperatura camerei prin variația lucrului de ieșire, de concentrația dioxidului de azot.

Menționăm că în multe publicații științifice ce țin de elaborarea materialelor pentru aplicare în traductoare de gaze, sensibilitatea este definită ca raportul mărimii fizice (rezistența, intensitatea curentului, capacitatea electrică, etc.) măsurate când traductorul se află în aer, către valoarea aceleiași mărimi fizice măsurată când traductorul este plasat în mixtura de aer cu gazul țintă de o concentrație definită [109 - 114]. Numărătorul acestui raport este valoarea mai mare a mărimii fizice măsurate, iar în unele cazuri acest raport se prezintă în procente. În Figura 4.30 este reprezentată dependența sensibilității traductoarelor în baza calcogenurii cuaternare

$\text{As}_2\text{Te}_{13}\text{Ge}_8\text{S}_3$ definită în asemenea mod, de frecvența câmpului electric aplicat, când se măsoară atât variația capacității electrice, cât și impedanța mostrei. Măsurările au fost efectuate la temperatura camerei, pentru concentrația de 1,5 ppm de NO_2 .

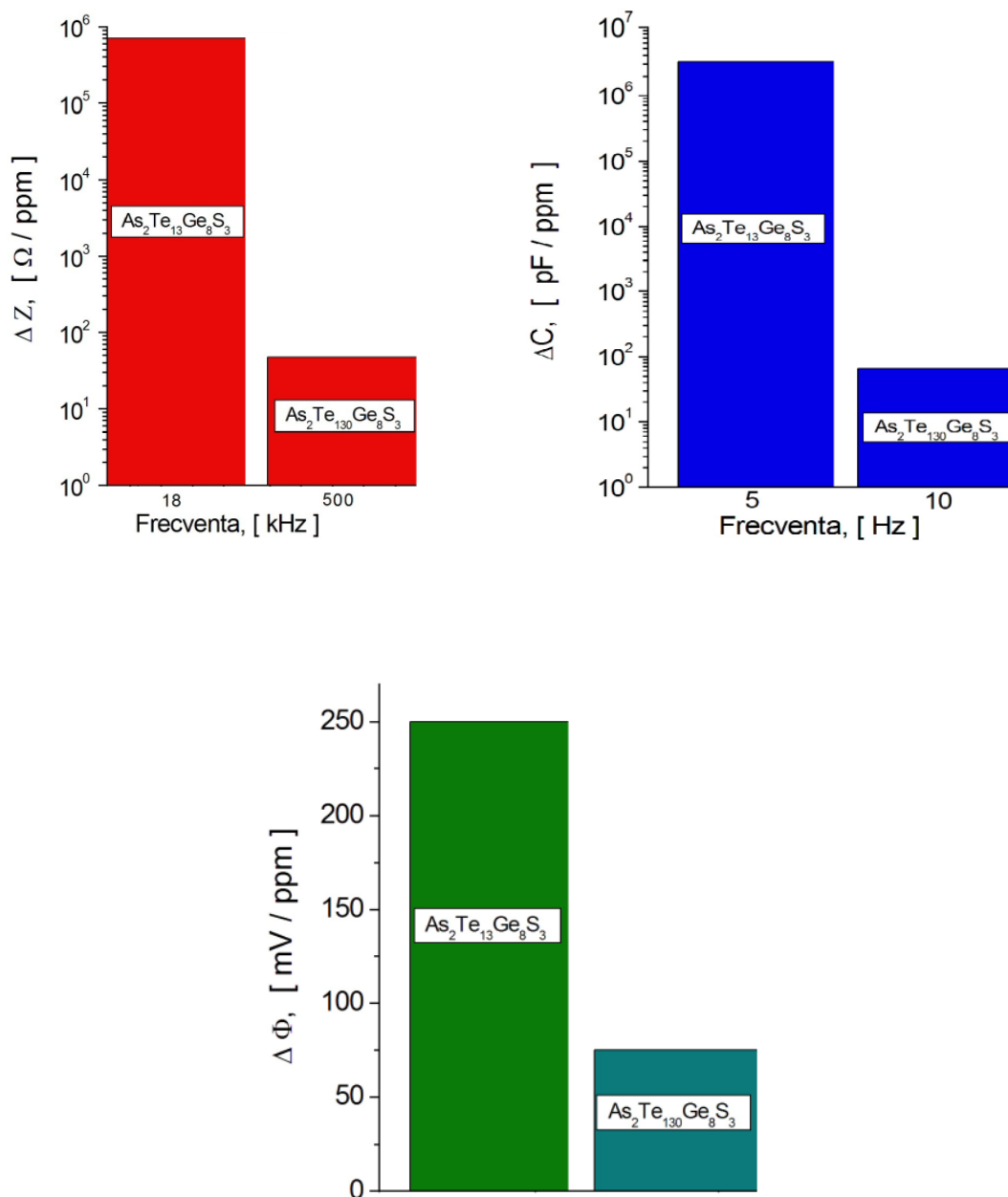


Fig. 4.29. Diagramele comparative ale variației absolute a impedanței (ΔZ), capacității electrice (ΔC) și lucrului de ieșire ($\Delta \Phi$) raportați la 1ppm de NO_2 , la temperatura camerei.

Se vede că, independent de mărimea fizică măsurată (capacitate ori impedanță) sensibilitatea traductorului strict depinde de frecvență, iar domeniul de frecvențe optim pentru

funcționarea traductorului dat este esențial diferit. Valorile obținute ale sensibilității traductorilor capacitivi depășesc cel puțin de 3ori valorile sensibilității traductorilor operabili prin variația impedanței.

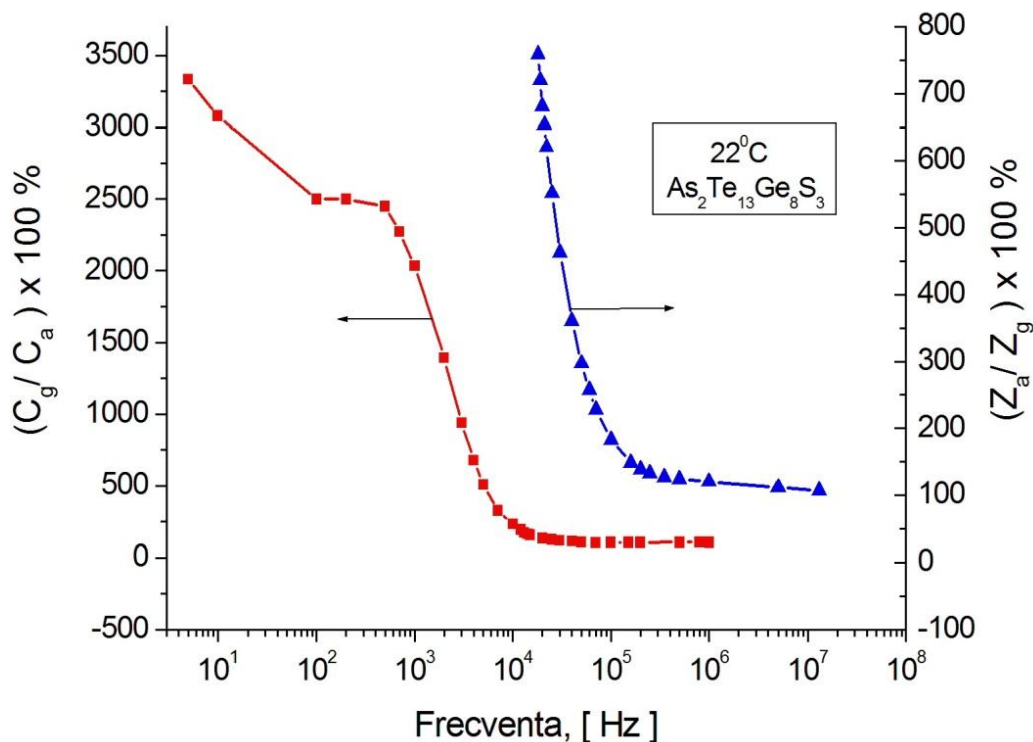


Fig. 4.30. Dependența sensibilității traductorilor în baza calcogenurii $As_2Te_{13}Ge_8S_3$ de frecvența câmpului electric aplicat, exprimată prin raportul capacității (impedanței) măsurate în aer și mixtura de aer cu 1,5 ppm de NO_2 , luată în procente.

4.5. Concluzii la capitolul 4

1. Diagramele complexe ale impedanței structurilor funcționale bazate pe calcogenuri cuaternare As –Te –Ge –S sunt esențial influențate de compoziția materialului și starea mediului ambiant. Concentrațiile foarte mici (ppm) de NO_2 în aer uscat provoacă micșorarea bruscă a impedanței pe când umidificarea aerului aduce la o creștere lentă a ei. Dioxidul de carbon (CO_2) influențează foarte slab spectrele complexe ale impedanței.
2. Lucrul de ieșire al calcogenurilor cuaternare, dependent de compoziția materialului în cauză, crește atât la aplicarea vaporilor de dioxid de azot cât și a celor de apă și rămâne practic neschimbat la aplicarea vaporilor de etanol ori a celor de oxid de carbon. Aplicarea vaporilor de amoniac aduce la descreșterea lucrului de ieșire.

3. Interacțiunea dioxidului de azot cu suprafața calcogenurilor sticloase cuaternare poate fi explicată în baza modelului, conform căruia are loc chemosorbția puternică a moleculelor de NO_2 și formarea unor centre acceptoare de suprafață, iar interacțiunea cu vaporii de apă are loc prin adsorbția lor fizică însoțită de formarea pe suprafață a unui strat electric bipolar.
4. Adsorbția dioxidului de azot pe suprafața SChS modifică dramatic distribuția spectrală a conductivității electrice, fapt ce scoate în evidență că într-un anumit domeniu de frecvențe (pentru $\text{As}_2\text{Te}_{13}\text{Ge}_8\text{S}_3$ - domeniul 10^4 - 10^5 Hz, (la temperatura 22°C) are loc modificarea mecanismului dominant de transport al sarcinii de suprafață de la cel prin salturi între stările localizate în banda interzisă la cel de transport prin stări extinse, după pragul de mobilitate.
5. Impactul adsorbției fizice a moleculelor de apă se manifestă prin faptul că într-un domeniu larg de frecvențe (pentru $\text{As}_2\text{Te}_{13}\text{Ge}_8\text{S}_3 \sim 10^3 \div 10^5$ Hz), are loc modificarea inversă a mecanismului dominant de transport, fapt ce este în concordanță cu modelul fenomenologic al localizării golurilor libere din DSS aferent suprafeței la interacțiunea cu dipolii de H_2O .
6. Vaporii de bioxid de carbon (CO_2), chiar și în concentrații semnificative (1% vol.), practic nu influențează valoarea și distribuția spectrală a conductivității dinamice a calcogenurilor în cauză, fapt explicabil prin stabilitatea chimică a moleculelor de bioxid de carbon.
7. Calcogenurile cuaternare bazate pe S și Te pot fi utilizate pentru elaborarea traductoarelor de gaze funcționabile la temperatura camerei, prin variația impedanței ori capacității electrice, iar sensibilitatea sporită a lucrului de ieșire al acestor materiale către unele gaze reactive, cum ar fi NO_2 și NH_3 , indică posibilitatea utilizării lor în calitate de element activ al tranzistorilor cu efect de câmp sensibili la gaze (GasFET).

CONCLUZII GENERALE ȘI RECOMANDĂRI

1. Metalele, care în condițiile date nu reacționează chimic cu calcogenurile sticloase cuaternare $As_2Te_{13}Ge_8S_3$, $As_2Te_{130}Ge_8S_3$ ori Te amorf, formează cu ele contacte antiblocante (neutre din punct de vedere electric), ceea ce se explică prin formarea unui DSS pozitiv lângă contacte, datorită interacțiunii legăturilor chimice de suprafață nesaturate, cu electronii solitari ai atomilor de calcogen [81,82, 87,89,115].
2. Dependența slabă a lucrului de ieșire a calcogenurilor cuaternare $As_2S_3Ge_8$ -Te de compoziția materialului calcogenic, luate în ansamblu cu: caracteristicile curent – tensiune neredresante (ori slab redresante), domeniul îngust al lungimii de ecranare Debye, precum și cu independența capacității electrice de semnul și valoarea polarizării exterioare, indică formarea barierelor de contact Schottky–Mott cu straturi izolante subțiri la interfață, transparente pentru purtătorii de sarcină, prin efectul tunel [93,116].
3. Calcogenurile sticloase cuaternare $As_2Te_{13}Ge_8S_3$ și $As_2Te_{130}Ge_8S_3$, sunt semiconductori dezordonați cu lățimea benzii interzise la $T = 0K$, aproximată ca intervalul energetic dublu dintre poziția nivelului Fermi și muchia pragului de mobilitate a benzii de valență, egală cu ~ 1.0 eV și $\sim 0,4$ eV respectiv. Densitatea de stări localizate în banda interzisă a calcogenurii $As_2Te_{13}Ge_8S_3$ în vecinătatea nivelului Fermi constituie mărimea $N(E_F)=1,3 \cdot 10^{21} eV^{-1} \cdot cm^{-3}$, iar lățimea cozii benzii de valență este estimată ca ~ 0.12 eV [87,88,115].
4. Mecanismul de transport al sarcinii electrice în calcogenurile sticloase cuaternare $As_2S_3Ge_8$ -Te este dependent de compoziția chimică a aliajului și, la concentrații mari de Te, se realizează preponderent prin stările extinse după muchiile pragului de mobilitate, iar în calcogenuri în care concentrația de Te este de ordinul a 50% at. - este controlat de temperatură și frecvența câmpului electric aplicat. În ultimul caz transportul de sarcină are loc prin stări extinse doar la temperaturi mai mari $85^{\circ}C$ și frecvențe mai mici de $10^2 Hz$, iar la temperaturi mai mici de $85^{\circ}C$ și frecvențe din domeniul $\sim 10^2 \div 10^4 Hz$ – prin salturi între gropile cuantice de potențial (stări localizate) în coada benzii de valență. La frecvențe și mai mari $\sim 10^4 \div 10^6 Hz$, salturile se realizează deja între stările localizate la nivelul Fermi, fixat în vecinătatea mijlocului benzii interzise [87,88,115].
5. Fenomenele de suprafață în materialele calcogenice, inclusiv în cele sticloase se manifestă deosebit de pronunțat la adsorbția gazelor din mediul ambient. Adsorbția moleculelor de gaz pe suprafața solidului calcogenic rezultă în producerea nivelelor energetice, fie de donor sau acceptor, dependent de caracterul moleculei de gaz. Schimbul de purtători de

sarcină cu aceste centre localizate aduce la variația concentrației purtătorilor de sarcină majoritari în regiunea de sarcină spațială lângă suprafață și, respectiv, la variația conductibilității electrice totale. Acest schimb de sarcini are loc prin implicarea electronilor solitari, mai slab legați cu carcasa atomilor, de aceea influența adsorbției gazelor poate fi evidențiată la temperaturi mici, inclusiv la temperatura camerei. Acest principiu stă la baza elaborării recente a traductoarelor chimice de gaze bazate pe materiale calcogenice [73,93,97,117,118].

6. Adsorbția gazelor pe suprafața semiconductorului calcogenic sticlos, modifică parametrii fizici de suprafață, adică lucrul de ieșire, potențialul de difuzie și cel dipolar, parametrii DSS, etc., ce aduce la variația conductivității electrice de suprafață, impedanței și distribuției ei spectrale, precum și a capacității electrice a structurilor funcționale confecționate în baza acestor materiale. În particular, la interacțiunea dioxidului de azot cu suprafața calcogenurilor sticloase cuaternare $As_2S_3Ge_8-Te$ are loc chemosorbția puternică a moleculelor de NO_2 și formarea unor centre acceptoare de suprafață, suplinirea cărora, duce la creșterea concentrației golurilor în domeniul adiacent suprafeței, încovoierea muchiilor benzilor energetice, creșterea lucrului de ieșire, conductivității și capacității electrice totale. Interacțiunea cu vaporii de apă are loc prin adsorbția lor fizică pe suprafața peliculei de calcogenură sticloasă, formarea unui strat electric bipolar de suprafață, creșterea lucrului de ieșire și descreșterea conductivității electrice de suprafață [97,103,107,116,118].
7. La interacțiunea gazelor cu suprafața SChS, concomitent cu variația parametrilor fizici ai suprafeței poate avea loc și modificarea mecanismului dominant de conductivitate electrică, fenomen disponibil doar în semiconductorii dezordonați. În particular la interacțiunea suprafeței calcogenurii sticloase $As_2Te_{13}Ge_8S_3$ cu dioxidul de azot are loc modificarea mecanismului dominant de conductivitate de suprafață de la cel prin salturi ale purtătorilor de sarcină prin stările localizate din coada benzii de valență, la cel prin stările extinse ale acestei benzi. Această modificare are loc vice-verso în cazul adsorbției fizice ale moleculelor de apă, care datorită momentelor sale dipolare impunătoare localizează purtătorii (golurile) liberi din banda de valență [93,117].
8. Calcogenurile cuaternare bazate pe S și Te pot fi recomandate pentru elaborarea traductorilor de gaze funcționabili la temperatura camerei, prin variația impedanței [93,97,103,107], capacității electrice [116], ori lucrului de ieșire [93,118]. Sensibilitatea acestor traductori către dioxidul de azot (NO_2) depinde de compoziția chimică a materialului calcogenic, de temperatură și de frecvența câmpului electric aplicat. În

condiții optime de exploatare sensibilitatea structurilor funcționale Pt-As₂Te₁₃Ge₈S₃-Pt către dioxidul de azot atinge valori de ~ 65 %/ppm, dependent de parametrul fizic detectat, ce constituie în variația absolută a impedanței de ~7·10⁵Ω/ ppm, în variația absolută a capacității electrice de ~5·10⁶ pF / ppm și în variația absolută a lucrului de ieșire de ~ 250mV / ppm. Sensibilitatea sporită a lucrului de ieșire către unele gaze reactive, cum ar fi NO₂ și NH₃, poate fi utilizată la elaborarea tranzistorilor cu efect de câmp sensibili la gaze (GasFET) operabili la temperatura camerei în domeniul concentrațiilor **ppb** (părți pe miliard).

Considerând rezultatele obținute în lucrare pot fi formulate următoarele recomandări:

- La cercetarea și utilizarea calcogenurilor sticloase trebuie de ținut cont de procesele de adsorbție, care pot duce la modificarea mecanismului dominant de conductivitate electrică.
- Calcogenurile cuaternare bazate pe S și Te pot fi recomandate pentru elaborarea traductorilor de gaze funcționabili la temperatura camerei, prin variația impedanței, capacității electrice ori a lucrului de ieșire.
- La elaborarea traductorilor de NO₂ cu utilizarea calcogenurilor As₂S₃Ge₈-Te trebuie de ținut cont că sensibilitatea acestor traductori către acest gaz toxic depinde de compoziția chimică a materialului calcogenic, de temperatură și de frecvența câmpului electric aplicat.
- Se recomandă utilizarea structurilor funcționale Pt-As₂Te₁₃Ge₈S₃-Pt, sensibilitatea cărora către dioxidul de azot atinge valori de ~ 65 %/ppm, dependent de parametrul fizic detectat, ce constituie în variația absolută a impedanței ~7·10⁵ Ω/ppm, în variația absolută capacității electrice de ~5·10⁶ pF/ppm și în variația absolută a lucrului de ieșire de ~ 250mV / ppm.

BIBLIOGRAFIA

1. Горюнова Н. А., Коломиец Б. Т. Стеклообразные полупроводники. В: Открытия, изобретения, промышленные образцы, товарные знаки, т. 28, (с приоритетом от 14 января 1955 г), 1971.
2. Mott N. Electrons in glass, Nobel Lecture. Cavendish Laboratory, Cambridge, England. 8.12.1977.
3. Popescu M. ș.a. Fizica sticlelor calcogenice. Chișinău: Î.E.P. Știința & București: Editura Științifică. 1996. 488 p.
4. Ovshinsky S. R. Reversible electrical switching phenomena in disordered structures. În: Physical Review Letters, 1968, vol. 21, p. 1450-1453.
5. Ovshinsky S.R., Fritzsche H.F. Amorphous semiconductors for switching, memory and imaging application. În: IEEE Transaction Electron Devices, 1973, vol. 20, no 2, p. 91-105.
6. Cohen M.H., Fritzsche H.F., Ovshinsky S.R. Simple band model for amorphous semiconducting alloys. În: Physical Review Letters, 1969, vol. 22, no. 20, p.1065-1068.
7. Davis E.A., Mott N. F. Conduction in non-crystalline systems. In: Philosophical Magazine, 1970, vol. 22, p. 903-922.
8. Tsiulyanu D. Heterostructures on chalcogenide glass and their application. În: Semiconductors and semimetals. Edited by Kwillardson R., Weber E.R., UK, Oxford, Academic Press, ELSEVIER, 2004, vol. 80, p.57-101.
9. Mott N. F., Davis E.A. Electron processes in non-crystalline materials. Oxford: Clarendon Press, 1979.
10. Petrillo G. A., Kao K. C. The effects of electrode materials on the switching behavior of the amorphous semiconductor $\text{Si}_{12}\text{Ge}_{10}\text{As}_{30}\text{Te}_{48}$. În: Journal of Non-Crystalline Solids, 1974, vol.16, no 2, p. 247-257.
11. Wallace A. M., Owen A. E., Robertson J. M. Electrical contact properties of semiconducting chalcogenide glasses. În: Philosophical Magazine, 1978, vol. 38, no. 1, p. 57-70.
12. Liubin B. M., Maidzinski V.S. The peculiarities of current flow and photoelectric processes in Sb_2S_3 by existence of injection and blocking contacts. În: Fiz. Tehn. Poluprovod., 1968, vol. 3 no. 11, p. 1675-1679.
13. M.Marshall J. Charge screening length in amorphous chalcogenides semiconductors. În: Philosophical Magazine, 1978, vol. 38, no. 4, p.407-4017.

14. Simashkievici A.A., Shutov S.D. Evidence of Schottky barrier formation at contact of metal with chalcogenide glassy semiconductor. *În: Physica Status Solidi A*, 1984, vol. 84, no.1, p. 343-352.
15. Wey H. Y. Surface of amorphous semiconductors and their contacts with metals. *In: Physical Review B*, 1976, vol. 13, no. 8, p. 3495-3505.
16. Tsiulyanu D.I., Triduch G.M. Current transport in metal-chalcogenide glass structures with blocking barrier at the interface. *În: Physica Status Solidi A*, 1991, vol. 123, p. K13-K18.
17. Stotzel H., Kottwitz A., Leimer F. Electrical properties of amorphous GeSe films with blocking contacts. *În: Electrical Phenomena in Non-crystalline Semiconductors*. Editor Kolomiets B.T., Lenungrad: Nauka, 1976, p.315-319.
18. Tsiulyanu D.I. Formation of the Schottky–Mott barrier on the contact metal-chalcogenide glassy semiconductor. *In: Fiz. Tehn. Poluprovod.*, 1988, vol. 22, p. 1181-1184.
19. Iovu M.A., Iovu M.S., Shutov S.D. Photoelectrical properties of contacts metal-glassy As_2S_3 or Sb_2S_3 . *În: Technical Physics Letters*, 1978, vol. 4, p.1246-1250.
20. Andriesh A.M., Triduch G.M., Tsiulyanu D.I. Capacitance of metal-chalcogenide glassy semiconductor structures by physical-chemical transformations on the interface. *În: Physics and Chemistry of Glasses*, 1990, vol. 14, p. 633-636.
21. Michaelson H.B. The work function of the elements and its periodicity. *În: Journal of Applied Physics*, 1977, vol. 48, p.4729-4733.
22. Rhoderick E. *Metal-Semiconductor contacts*. Oxford: Clarendon Press, 1978, 217 p.
23. Ema E., Hoyashi T. Aging effect of capacitance and related effects in Au/a-Se /Al structure. *In: Jpn .J. Applied Physics*, 1982, vol. 21, p. 1665-1670.
24. Tsiulyanu D.I., Kolomeiko E.P., Bazik N. G. The properties of chalcogenide glassy semiconductor-metal structures by electrostimulated chemical transformations on the interface. *In: Fiz. Tehn. Poluprovod.*, 1983, vol. 17, p. 491-493.
25. Индутный И. З. и др. Фотостимулированные взаимодействия в структурах металл-полупроводник. Киев: Наукова Думка, 1992, 240 с.
26. Tsiulyanu D. Photoresists based on chalcogenide glasses. *În: Non-Crystalline Materials for Optoelectronics*. Bucharest: INOE, 2004, p. 297-323.
27. Wagner T. et al. Kinetics of optically- and thermally-induced diffusion and dissolution of silver in PLD $As_{40}S_{60}$ amorphous films: their properties and structure. *In: Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*, 2005, vol 7, no 1, p. 153-160.
28. Andriesh A.M. et al. Anodic electrode process stimulated by external influences in glassy chalcogenide semiconductors. *In: Soviet Physics-Technical Physics*, 1990, vol.35, p.725-727.

29. Циуляну Д. И., Чумаков И. С., Гриншпун Л. Б. Катодный эффект электро-стимулированных химических превращений в структурах металл-халькогенидный стеклообразный полупроводник. В: ФТП, 1983, том. 17, с. 2196-2198.
30. Lyubin V., Klebanov M., Froumin N. Photoinduced phenomena in chalcogenide glassy Film /Al structures. In: Physica B, 2004, vol. 348, nr.1-4, p. 121-127.
31. Kolomiets B.T., Mamontova T.N., Pivovarova L.V. On the influence of surface conditions upon photoconductivity in vitreous As_2Se_3 . În: Physica Status Solidi A, 1973, vol.19, p. 609-613.
32. Kolomiets B.T., Mamontova T.N., Pivovarova L.V. Kinetics of photoconductivity and surface conditions for vitreous arsenic selenide. In: Physica Status Solidi A, 1973, vol. 20, p. 367-372.
33. Коломиец Б. Т., и др. Исследование поверхностных явлений в стеклообразном селениде мышьяка. В: ФТП, 1978, том 12, с. 1322-1326.
34. Mamontova T.N., Kochemirovskii A.S., Pivovarova L.V. Electronic processes on the surface of As–Se chalcogenide glassy semiconductors. In: Physica Status Solidi A, 1988, vol. 107, p. 11-43.
35. Коломиец Б. Т. и др. Влияние адсорбции газов на электрические свойства стеклообразного селенида мышьяка, в Электронные явления в некристаллических полупроводниках. Ленинград: Наука, 1976, с. 294-298.
36. Marian S. et al. Dimorphite Based Gas Sensitive Thin Films. În: Thin Solid Films, 2000, vol. 359, p. 108-112.
37. Miron V. ș. a. Studiul sensibilității tetrasulfurii de arsen către unele gaze poluante. În: Anale științifice ale Universității de Stat din Moldova, Chișinău, 1999, p.177-180.
38. Мирон В.С. Влияние паров пропиламина на электропроводность слоев As_4S_3 . В: Известия Академии Наук России, серия Неорганические материалы. Москва: Наука, 2002, т.38, в.2, с.1-4.
39. Tsiulyanu D., et al. Chalcogenide based gas sensors. În: Journ. Optoelectronics and Advanced Materials, 2003, vol. 5,p.1349-1354.
40. Tsiulyanu D. Chalcogenide Semiconductor Based Gas Sensors. În: Encyclopedia of Sensors. Edited by: Grimes C. A. and Dickey E.C., USA, American Scientific Publishers, 2006, vol 2, p. 113-124.
41. Lampert M.A., Mark P. Current injection in solids. New York: Academic Press, 1970.
42. Wüsten J., Potje-Kamloth K. Chalcogenides for thin film NO sensors. În: Sensors and Actuators B: Chemical, 2010, vol. 145, p.216-224.

43. Marian S. I., Tsiulyanu D. I., Liess H.-D. Ge-As-Te -based gas sensor selective to low NO₂ concentrations. *In: Sensors and Actuators B: Chemical*, 2001, vol. 78, p. 191-194.
44. Marian S. et al. Chalcogenide - based chemical sensors for atmospheric pollution control. *In: Pure and Applied Chemistry*, 2001, vol. 73, p. 2001-2004.
45. Popescu M. et al. Structure and properties of silver doped SnSe₂ and Ge₂Sb₂Te₅ thin films prepared by pulsed laser deposition. *In: Physica Status Solidi A*, 2010, vol. 207, p. 516-520.
46. Борисова З.У., Тимофеева В.Н. Электропроводность стекол состава AsSe_x, S_{1,5-x} Ge_y. В: Химия твердого тела. ЛГУ, 1965, с. 86-92.
47. Nenova D., Armenski S., Andreicin R. Some properties of As S_{1,5}Se_{1,5}Ge_x vitreous system. *In: Proceedengs of the International Conference Amorphous Semiconductors'78. Pardubice*, 1978, vol.1, p.96 -98.
48. Минаев В.С. Новые стекла и некоторые особенности стеклообразования в тройных теллуридных системах. В: Физика и химия стекла, 1983, том 9, в.4, с. 432 – 436.
49. Sharma N. et al. Evaluation of physical parameters for new quaternary Ge_{19-y}Se_{63,8}Sb_{17,2}Te_y chalcogenide glasses. *In: Chalcogenide letters*, 2012, vol. 9, no 8, p. 355-363.
50. He H., Thorpe M.F. Elastic properties of glasses. *In: Physical Review Letters*, 1985, vol. 54, p. 2107-2010.
51. Tanaka K. Structural phase transitions in chalcogenide glasses. *In: Physical Review B*, 1989, vol. 39, p. 1270-1279.
52. Tsiulyanu D.I., Dragich A.D., Gumeniuc N.A. Elastic properties of micrononhomogeneous As-S-Ge alloys. *In: Journal of Non-Crystalline Solids*, 1993, vol. 155, p.180-184.
53. Tsiulyanu D., Gumenyuk N., Marian S. Effect of composition on topological transition and optical absorbtion of As-S-Ge alloys. *In: Bulletin of Academi of Science of Moldova*, 1995, Seriya Physics, Technical, vol. 3, p.19-28.
54. Boolchand P. The maximum in glass transition temperature (T_g) near x=1/3 in Ge_xSe_{1-x} glasses. *In: Asian Journal of Physics*, 2000, vol. 9, no. 3, p. 709-721.
55. Boolchand P. et al. Nanoscale phase separation effects near r=2.40 and 2.67, and rigidity transitions in chalcogenide glasses. *In: Comptes Rendus Chimie*, 2002, vol. 5, p. 713-724.
56. Oliver-Fourcade J., et al. Electrical and optical properties of chalcogenide glasses with nontetrahedral coordination. *In: Journal of Non-Crystalline Solids*, 1989, vol. 111, p. 277-284.

57. Mackowski J.M., Bertsch Y., Kumurdjian P. Determination of the hopping length in $As_{38}Te_{43}Ge_{14}S_5$. In: Electronic phenomena in Non-crystalline semiconductors (Ed. B.T. Kolomiets). Leningrad: Nauka, 1976, p. 380-384.
58. Maustakas T., Weiser K. Transport and recombination properties of amorphous arsenic telluride. In: Physical Review B, 1975, vol. 12, no.6, p. 2448-2456.
59. Popescu M. et al. DC conductivity in $GeSb_2Te_4$ and $(GeSb_2Te_4)_{90}(ZnSe_2)_{10}$ phase change materials. In: Journal of Optoelectronics and Advanced Materials, 2007, vol. 9, no.12, p.3951-3953.
60. Kumar R., Yoshida A., Mehra R.M. Physical properties of amorphous $Ge_{20}Sb_{25-x}Bi_xSe_{55}$ thin films. In: Journal of Non-Crystalline Solids, 1991, vol. 130, no.3, p. 248-255.
61. Elliott S.R. Temperature dependence of a.c. conductivity of chalcogenide glasses. In: Philosophical Magazine B, 1978, vol. 37, no.5, p. 553-560.
62. Глебов А. С., Петров И.М. Физика и применение токовой неустойчивости в стеклообразных полупроводниках. Рязань: Узорочье, 2000, 256 с.
63. Kumar A., Sharma A., Mehta N. Lasser induced effects of dielectric relaxation of multi-component $Se_{76}Te_{20}Sn_2Cd_2$ chalcogenide glasses. In: Materials Chemistry and Physics, 2016, vol. 178, p. 39-48.
64. Shraishi T., Kurosu T., Iida M. Some properties of Schottky barrier formed on chalcogenide amorphous semiconductors. In: Japanese Journal of Applied Physics, 1978, vol. 17, no. 10, p. 1883– 1884.
65. Kolev K. et al. Complex $(As_2S_3)_{(100-x)}(AgI)_x$ chalcogenide glasses for gas sensors. In: Sensors and Actuators B: Chemical, 2009, vol. 143, p. 395-399.
66. Лашкарев В.Е., Любченко А.В., Шейнкман М. К. Неравновесные процессы в фотопроводниках. Наукова думка, Киев, 1981, 264 с.
67. Tsiulyanu D., et al. Investigation of the oxygen, nitrogen and water vapour cross-sensitivity to NO_2 of tellurium based thin films. In: Sensors and Actuators B, 2007, vol.121, no.2, p. 406-413.
68. Stratan I., et al. Sensing properties of tellurium based thin films to oxygen, nitrogen and water vapour. In: Proceedings of the 29-th International Semiconductor Conference Sinaia, Romania, 2006, p.287-290.
69. Liess H.-D. State of the art and future development of chemical sensors. In: Proceedings of the International Conference CAS'94, Sinaia, Romania, 1994, vol. 2, p. 511-518.
70. Stratan I., Ciobanu M., Tsyuleanu D. Effect of Ge concentration on photoformation of solid electrolytes in $Ag/As-S-Ge$ thin films. In: Nanoscience Advances in CBRN Agents

- Detection, Information and Energy Security. Springer: Dordrecht, the Netherlands, 2015, p. 333-338.
71. El-Sayed S.M., et al. Physical evolution in network glasses of the Ag–As–Te system. În: Journal of Physics and Chemistry of Solids, 2007, vol. 68, no.5, p.1040-1045.
 72. Lafi O.A., Imran M.M.A., Abdulah M.K. Chemical bond approach to glass transition temperature and crystallization activation energy in $\text{Se}_{90}\text{In}_{10-x}\text{Sn}_x$ ($2 \leq x \leq 8$) semiconducting glasses. În: Materials Chemistry and Physics, 2008, vol. 108, no.1, p.109-114.
 73. Tsiulyanu D. et al. Peculiarities of ultrathin amorphous and nanostructured Te thin films by gas sensing. În: Journal of nanoelectronics and optoelectronics, 2014, vol. 9, p.1-5.
 74. Macdonald J.R. Impedance Spectroscopy. Willey, New York, 1987, p. 341.
 75. Macdonald J.R. Simplified impedance / frequency –response results for intrinsically conducting solids and liquids. În: Journal of Chemical Physics, 1974, vol. 61, no. 10, p. 3977-3996.
 76. Besocke K., Berger S. Piezoelectrically driven Kelvin probe for contact potential studies. În: Review of Scientific Instruments, 1976, vol. 47, p. 840-842.
 77. Amico A. D. et al. Chemical sensing materials characterization by Kelvin probe technique. În: Sensors and Actuators B, 2000, vol. 70, p. 254-262.
 78. Kiss G. et al. Examination of CO / Pt / Cu structure with Kelvin probe and XPS analysis. În: Sensors and Actuators B, 2000, vol. 68, p. 240-243.
 79. Karthigeyan A. et al. Low temperature NO_2 sensitivity of nano-particulate SnO_2 film work function sensors. În: Sensors and Actuators B, 2001, vol. 78, p. 69-72.
 80. Karthigeyan A. et al. Influence of oxidation temperature, film thickness and substrate on NO_2 sensing of SnO_2 ultra thin films. În: Sensors and Actuators B, 2002, vol. 87, p. 321-330.
 81. Ciobanu M., Țiuleanu D. Particularitățile contactului Ag / $\text{As}_6\text{Te}_{130}\text{S}_7$ la tratarea termică. În: Tezele Conferinței Jubiliare. Chișinău: Universitatea Tehnică a Moldovei, 2015, vol.1, p. 38-41.
 82. Ciobanu M., Țiuleanu D. Electroconductibilitatea peliculelor subțiri de calcogenuri în bază de Telur cu contacte din Au și Ag. În: Proceedings of the 5th International Conference on Telecommunications, Electronics and Informatics. Chisinau, 2015, p. 236-238.
 83. Mitkova M., Kozicki M.N. Fourfold coordinated silver-containing chalcogenide glasses– basic science and applications in optical programmable metalization cell (PMC) technologies. În: Non-Crystalline Materials for Optoelectronics. Editors: Lucovsky G., Popescu M. INOE Publishing House, 2004.

84. Tsiulyanu D., Stratan I. On the photodissolution kinetics of silver in As_2S_3 . În: Journal of Non-Crystalline Solids, 2010, vol. 136, p. 147 -152.
85. Stratan I., Tsiulyanu D., Eisele I. A programmable metallization cell based on Ag– As_2S_3 . În: Journal of Optoelectronics and Advanced Materials, 2006, vol. 8, no. 6, p. 2117-2119.
86. Tsiulyanu D., Stratan, I. Compositional dependence of Ag photodissolution in S-rich ternary As-S-Ge glassy films. În: Optoelectronics and advanced materials-RAPID COMMUNICATIONS, 2011, vol. 5, no. 8, p. 851-857.
87. Ciobanu M. Studiul mecanismului de electroconductivitate la curent continuu al calcogenurii sticloase $As_2Te_{13}Ge_8S_3$. În: Tezele Conferinței Internaționale a Doctoranzilor ediția a V-a, Chișinău: UnAȘM, 2016, p.22-27.
88. Ciobanu M., Tsiulyanu D. Charge transport mechanisms in quaternary glassy S–Te based thin films. În: Abstract book of 8th International Conference on Materials Science and Condensed Matter Physics, Chisinau, 2016, p.99.
89. Ciobanu M. DC conductivity in $As_2 S_3 Ge_8 Te_x$ amorphous thin films. În: Abstract book of 8th International Conference on Amorphous and Nanostructured Chalcogenides. România, Sinaia, 2017, p. 27
90. Andriesh A.M., Tsiulyanu D.I. Influence of annealing and temperature on absorption edge of As_2S_3 –Ge amorphous films. În: Physica Status Solidi A, 1973, vol.19, p. 307-312.
91. Ray A.K., Swan R., Hogarth C.A. Conduction mechanisms in amorphous tellurium films. În: Journal of Non-Crystalline Solids, 1994, vol. 168, p. 150-156.
92. Nagels P. Electron transport phenomena in amorphous semiconductors. În: M.H.Brodsky (Ed), Amorphous Semiconductors, Springer-Verlag, Berlin, Heldeiberg, New York, 1979.
93. Tsiulyanu D., Ciobanu M., Liess H. - D. Work function and AC operating gas-sensitive films based on quaternary chalcogenides. În: Physica Status Solidi B, 2016, vol. 253, p. 1046-1053.
94. A. Haeusler, J.-U. Meyer. A novel thick film conductive type CO_2 sensor. În: Sensors and Actuators B, 1996, vol. 34, p. 388–395.
95. N.G. Patel, C.J. Panchal, K.K. Makhija. Use of cadmium selenide thin films as a carbon dioxide gas sensor. În: Crystal Research and Technology, 1994, vol. 29, p.1013–1020.
96. R.R. Desaia, D. Lakshminarayanaa, P.B. Patelb, C.J. Panchalc. Indium sesquitelluride (In_2Te_3) thin film gas sensor for detection of carbon dioxide. În: Sensors and Actuators B, 2005, vol. 107 p. 523–527.
97. Ciobanu M. Sesizarea vaporilor de NO_2 și de apă la temperatura camerei, prin variația impedanței peliculelor calcogenice $As_2Te_{13}Ge_8S_3$. În: Meridian Ingineresc, 2015, vol. 3, p. 58-62.

98. Sen S., et al. Highly sensitive hydrogen sulphide sensors operable at room temperature. În: *Sensors and Actuators B*, 2006, vol. 115, p. 270-275.
99. Tsiulyanu D., et al. Effect of aging on alternating current conductivity of tellurium thin films. În: *Thin Solid Films*, 2009, vol. 517, p. 2820-2823.
100. Tsiulyanu D., Mocreac O. Impedance spectroscopy of sensitive to harmful gases tellurium thin films. În: *Journal of Non-Oxide Glasses*, 2011, vol. 3, p. 37-44.
101. Tsiulyanu D., Mocreac O. Hydrogen sensing behavior of tellurium thin films studied by A.C. measurements. În: *Material protection*, 2013, vol. 2, p. 107-111.
102. Tsiulyanu D., Ciobanu M. Impedance Characterization of Gas Sensitive S–Te Based Quaternary Chalcogenides. În: *Abstract book of 3rd International Conference on Nanotechnologies and Biomedical Engineering*. Chişinău, 2015, p. 96.
103. Tsiulyanu D., Ciobanu M. Impedance characterization of gas sensitive S–Te based quaternary chalcogenides. În: *Proceedings of 3-rd International Conference on Nanotechnologies and Biomedical Engineering*. Berlin: Springer, 2016, vol. 55, p.382-388.
104. Tsiulyanu D., Marian S., Mocreac O. Gas sensing characterization of tellurium thin films by Kelvin probe technique. În: *Moldavian Journal of Physical Sciences*, 2012, vol. 11, no. 3, p. 264-271.
105. Greyson J. Carbon. Nitrogen and Sulfur pollutants and their determination in Air and Water. Marcel Dekker Incyclopedi, New York, 1990.
106. Волькенштейн Ф.Ф. Электронные процессы на поверхности полупроводников при хемисорбции. Москва: Наука, 1987.
107. Tsiulyanu D., Ciobanu M. Room temperature a. c. operating gas sensors based on quaternary chalcogenides. În: *Sensors and Actuators B*, 2016, vol. 223, p. 95-100.
108. Meister V., Potje-Kamloth K. In situ control of the electrochemical gap height modification of a suspended gate field–effect transistor by capacitance–voltage measurement technique. În: *Sensors and Actuators B*, 1998, vol. 46, p. 226-235.
109. Shi L., Hasegawa Y., Katsube T., Onoue K., Nakamura K. Highly sensitive NO₂ sensor fabricated with RF induction plasma deposition method. În: *Sensors and Actuators B*, 2004, vol. 99, p. 361-366.
110. Choi J.D., Choi G.M. Electrical and CO gas sensing properties of layered ZnO-CuO sensor. În: *Sensors and Actuators B*, 2000, vol. 69, p. 120-126.
111. Ishihara T., Sato S., Takita Y. Capacitive - type sensors for the selective detection of nitrogen oxides. În: *Sensors and Actuators B*, 1995, vol. 24-25, p.392-395.
112. Neri G., et al. CO and NO₂ sensing properties of doped –Fe₂O₃ thin films by LPD. În: *Sensors and Actuators B*, 2002, vol. 82, p. 40-47.

113. Yoo K.S., Park S.H., Kang J.H. Nano-grained thin film indium tin oxide gas sensors for H₂ detection. În: Sensors and Actuators B, 2005, vol. 108, p. 159-164.
114. Tsiulyanu D., Mocreac O. Concentration induced damping of gas sensitivity in ultrathin tellurium films. În: Sensors and Actuators, B, 2013, vol. 177, p. 1128–1133.
115. Ciobanu M., Tsiulyanu D. DC conductivity and charge transport in vitreous As₂S₃Ge₈ – Te films. În: Chalcogenide Letters : 2016, Vol. 15, no. 1, p.19 – 24.
116. M. Ciobanu. Features of contact and surface processes in glassy As₂Te₁₃Ge₈S₃ based structures with Pt electrodes upon interaction with nitrogen dioxide. În: Moldavian Journal of Physical Sciences, 2017, Vol.16, nr. 3-4, p. 234-241.
117. M. Ciobanu. The dynamic conductivity of glassy As₂S₃Ge₈ –Te films by NO₂ adsorption. În: Abstract book of 9th International Conference Microelectronics and Computer Science & 6th Conference of Physicists of Moldova, Chişinău, 2017, p.478.
118. Tsiulyanu D., Ciobanu M., Moraru A., Liess H.–D. Work Function operating gas sensors based on quaternary chalcogenides. În: Abstract book of 7th International Conference on Amorphous and Nanostructured Chalcogenides, Cluj – Napoca, România, 2015, p.8.

Calculul final al densității de stări localizate la nivelul Fermi.

Formula inițială:

$$\sigma(\omega) = \frac{\pi kTe^2}{3 \alpha^5} [N(E_F)]^2 \cdot \omega \left\{ \ln \left(\frac{v_p}{\omega} \right) \right\}^4 \quad (1)$$

$$N(E_F) = \sqrt{\frac{\sigma(\omega)}{\frac{\pi kTe^2}{3 \alpha^5} \omega \left\{ \ln \left(\frac{v_p}{\omega} \right) \right\}^4}} \quad (2)$$

$$N(E_F) = \sqrt{\frac{1}{\frac{\pi kTe^2}{3 \alpha^5}}} \cdot \sqrt{\frac{\sigma(\omega)}{\omega \left\{ \ln \left(\frac{v_p}{\omega} \right) \right\}^4}} \quad (3)$$

$$N(E_F) = \sqrt{\frac{3\alpha^5}{\pi kTe^2}} \cdot \sqrt{\frac{\sigma(\omega)}{\omega \left\{ \ln \left(\frac{v_p}{\omega} \right) \right\}^4}} \quad (4)$$

Considerarea unităților de măsură:

$$\begin{aligned} & \sqrt{\frac{cm^{-5}}{(eV \cdot KC^2)}} \cdot \sqrt{\frac{\Omega^{-1} \cdot cm^{-1}}{s^{-1}}} = cm^{-3} \sqrt{\frac{\Omega^{-1}}{eV \cdot C^2 s^{-1}}} = \\ & = cm^{-3} \sqrt{\frac{A}{eV \cdot C^2 \cdot V \cdot s^{-1}}} = cm^{-3} \sqrt{\frac{C}{eV \cdot C^2 \cdot V}} = cm^{-3} \sqrt{\frac{1}{eV \cdot CV}} = \\ & = cm^{-3} \sqrt{\frac{1}{eV \cdot 6,25 \cdot 10^{18} eV}} = \frac{1}{2,5 \cdot 10^9} cm^{-3} \cdot eV^{-1} = 0,4 \cdot 10^{-9} cm^{-3} \cdot eV^{-1} \end{aligned}$$

Calculul final al densității de stări localizate la nivelul Fermi în calcogenura sticloasă $As_2Te_{13}Ge_8S_3$:

Datele inițiale:

$$\alpha = 12,5$$

$$k = 8,6 \cdot 10^{-5}$$

$$T = 295K$$

$$e = 1,6 \cdot 10^{-19} C$$

$$N(E_F) = \sqrt{\frac{3 \cdot 30,5176 \cdot 10^4 \cdot 10^{30}}{3,14 \cdot 8,6 \cdot 10^{-5} \cdot 295 \cdot 2,56 \cdot 10^{-38}}} \cdot \sqrt{\frac{\sigma(\omega)}{\omega \left\{ \ln \left(\frac{v_p}{\omega} \right) \right\}^4}} \quad (5)$$

$$N(E_F) = 2,5 \cdot 10^{-9} \sqrt{\frac{91,56 \cdot 10^{74}}{20,393 \cdot 10^3}} \cdot \sqrt{\frac{\sigma(\omega)}{\omega \left\{ \ln \left(\frac{v_p}{\omega} \right) \right\}^4}} \quad (eV^{-1} \cdot cm^{-3}) \quad (6)$$

$$N(E_F) = 0,4 \cdot 10^{-9} \cdot 2,12 \cdot 10^{37} \cdot \sqrt{\frac{\sigma(\omega)}{\omega \left\{ \ln \left(\frac{v_p}{\omega} \right) \right\}^4}} \quad (eV^{-1} \cdot cm^{-3}) \quad (7)$$

$$N(E_F) = 0,8 \cdot 10^{28} \cdot \sqrt{\frac{\sigma(\omega)}{\omega \left\{ \ln \left(\frac{v_p}{\omega} \right) \right\}^4}} \quad (eV^{-1} \cdot cm^{-3}) \quad (8)$$

Dacă:

$$\nu = 10^6 Hz \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \sigma(\omega) = 7,5 \cdot 10^{-3} \Omega^{-1} cm^{-1},$$

$$\omega = 2\pi\nu = 2 \cdot 3,14 \cdot 10^6 = 6,28 \cdot 10^6 s^{-1}$$

$$N(E_F) = 0,8 \cdot 10^{28} \cdot \sqrt{\frac{7,5 \cdot 10^{-3}}{6,28 \cdot 10^6 \left\{ \ln \left(\frac{10^{13}}{6,28 \cdot 10^6} \right) \right\}^4}} = 0,8 \cdot 10^{28} \cdot \sqrt{\frac{1,19 \cdot 10^{-9}}{\left\{ \ln(16 \cdot 10^5) \right\}^4}} =$$

$$= 0,8 \cdot 10^{28} \cdot \sqrt{\frac{1,19 \cdot 10^{-9}}{41,6 \cdot 10^3}} = 0,8 \cdot 10^{28} \cdot 10^{-6} \sqrt{0,0286} = 1,3 \cdot 10^{21} (eV^{-1} \cdot cm^{-3})$$

Dacă:

$$\nu = 5 \cdot 10^5 Hz$$

$$\omega = 2\pi\nu = 3,14 \cdot 10^6 s^{-1}$$

$$\sigma(\omega) = 5,8 \cdot 10^{-3} \Omega^{-1} cm^{-1}$$

$$N(E_F) = 0,8 \cdot 10^{28} \cdot \sqrt{\frac{5,8 \cdot 10^{-3}}{3,14 \cdot 10^6 \left\{ \ln \left(\frac{10^{13}}{3,14 \cdot 10^6} \right) \right\}^4}} = 0,8 \cdot 10^{28} \cdot \sqrt{\frac{1,85 \cdot 10^{-9}}{\left\{ \ln(32 \cdot 10^5) \right\}^4}} =$$

$$= 0,8 \cdot 10^{28} \cdot \sqrt{\frac{1,85 \cdot 10^{-9}}{50,3 \cdot 10^3}} = 0,8 \cdot 10^{28} \cdot 10^{-6} \sqrt{0,0368} = 1,4 \cdot 10^{21} (eV^{-1} \cdot cm^{-3})$$

Calculul lungimii de ecranare Debye

Formula inițială:

$$\lambda = \left(\frac{\varepsilon \varepsilon_0}{e^2 N_F} \right)^{1/2},$$

Datele inițiale:

$$\varepsilon = 12.7 \left[\text{H. Wey, Phy. Rev. B, 13, (8) 3495 (1976)} \right];$$

$$\varepsilon_0 = 8.86 \cdot 10^{-14} \frac{F}{Cm};$$

$$e = 1.6 \cdot 10^{-19} C;$$

$$N(F) = 1.3 \cdot 10^{21} eV^{-1} \cdot cm^{-3} = 0.8125 \cdot 10^{40} J^{-1} cm^{-1};$$

$$\lambda = \sqrt{\frac{12,7 \cdot 8,86 \cdot 10^{-14}}{2,56 \cdot 10^{-38} \cdot 0,8125 \cdot 10^{40}}} = \sqrt{\frac{112,5}{2,08}} 10^{-16} = \sqrt{54 \cdot 10^{-6}} \approx 8 \cdot 10^{-8} cm \approx 10 \text{ \AA}$$

Lista publicatiilor stiintifice

ale dnei **Ciobanu Marina**, lector universitar, Universitatea Tehnică a Moldovei

- **Articole în diferite reviste științifice**

- **în reviste internaționale cotate ISI și SCOPUS**

1. Tsiulyanu D., **Ciobanu M.** Room temperature a. c. operating gas sensors based on quaternary chalcogenides. În: Sensors and Actuators B, 2016, 223, p.95-100 (**Impact factor 5,08**).
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, Vol. 9, p.1-5 (**Impact factor 0,39**).
3. Tsiulyanu D., **Ciobanu M.** and Liess H.-D. Work function and AC operating gas-sensitive films based on quaternary chalcogenides. În: Physica Status Solidi B, 2016, vol. 253, p. 1046-1053 (**Impact factor 1,674**).
4. **Ciobanu M.**, Tsiulyanu D. DC conductivity and charge transport in vitreous $As_2S_3Ge_8-Te$ films. În: Chalcogenide Letters, 2018, Vol. 15, no. 1, p.19 – 24, (**Impact factor 0.732**)

- **în reviste din Registrul Național al revistelor de profil, cu indicarea categoriei**

5. **M. Ciobanu**. Sesizarea vaporilor de NO_2 și de apă la temperatura camerei, prin variația impedanței peliculelor calcogenice $As_2Te_{13}Ge_8S_3$. În: Meridian Ingineresc, 2015, Vol. 3, p. 58 – 62.
6. **M. Ciobanu**. Features of contact and surface processes in glassy $As_2Te_{13}Ge_8S_3$ based structures with Pt electrodes upon interaction with nitrogen dioxide. În: Moldavian Journal of Physical Sciences, 2017, Vol.16, nr. 3-4, p. 234-241.

- **Articole în culegeri științifice**

- **culegeri de lucrări ale conferințelor internaționale**

7. Stratan I., **Ciobanu M** and Tsyuleanu D. Effect of Ge concentration on photoformation of solid electrolytes in Ag /As – S – Ge thin films. În: *Nanoscience Advances in CBRN Agents Detection, Information and Energy Security* / Ed. P. Petcov, D. Tsyuleanu, W. Kulish and C. Popov / Springer, Dordereht, The Netherlands 2015, p. 333 - 338.
8. Tsiulyanu D., **Ciobanu M.** Impedance characterization of gas sensitive S-Te based on quaternary chalcogenides. În: Proceedings 3-rd International Conference on Nanotechnologies and Biomedical Engineering, Springer, Berlin, 2016, V. 55, p.382– 388.

- **culegeri de lucrări ale conferințelor naționale**

9. **Ciobanu M.** Studiul mecanismului de electroconductivitate la curent continuu al calcogenurii sticloase $As_2Te_{13}Ge_8S_3$. În: Materialele Conferinței Doctoranzilor ediția a V-a, UnAȘM, Chișinău, 2016, p.22-27.

10. **Ciobanu M.**, Țiuleanu D. Particularitățile contactului $\text{Ag}/\text{As}_6\text{Te}_{130}\text{S}_7$ la tratarea termică. *Lucrările Conferinței Jubiliare Tehnico-Științifice a Colaboratorilor, Doctoranzilor și Studenților consacrată celei de-a 50-a Aniversări a U.T.M.*, 2015, Vol.1, p.38 – 41.
- **Materiale/ teze la forurile științifice**
 - **conferințe internaționale (peste hotare)**
11. **Ciobanu M.**, Stratan I. and Tsyuleanu D. Effect of Ge concentration on photoformation of solid electrolytes in $\text{Ag}/\text{As} - \text{S} - \text{Ge}$ thin films. În: *Book of Abstracts of NATO Advanced Study Institute on Nanoscience Advances in CBRN Agents Detection, Information and Energy Security*, Sozopol, Bulgaria, 2014, p.51.
12. Tsiulyanu D., **Ciobanu M.**, Moraru A., Liess H.–D. Work Function operating gas sensors based on quaternary chalcogenides. În: *Abstract book of 7th International Conference on Amorphous and Nanostructured Chalcogenides*, Cluj – Napoca, România, 2015, p.8.
13. **Ciobanu M.** DC conductivity in $\text{As}_2\text{S}_3\text{Ge}_8\text{Te}_x$ amorphous thin films. În: *Abstract book of 8th International Conference on Amorphous and Nanostructured Chalcogenides*, Sinaia, România, 2017, p.25.
- **conferințe internaționale în republică**
14. **Ciobanu M.**, Țiuleanu D. Electroconductibilitatea peliculelor subțiri de calcogenuri în bază de Telur cu contacte din Au și Ag. În: *Proc. 5th International Conference on Telecommunications, Electronics and Informatics*, Chișinău, Moldova, 2015, p. 236 -238.
15. Tsiulyanu D. and **Ciobanu M.** Impedance Characterization of Gas Sensitive S–Te Based Quaternary Chalcogenides. În: *Abstract book of 3rd International Conference on Nanotechnologies and Biomedical Engineering*, Chișinău, Moldova, 2015, p. 96.
16. **Ciobanu M.**, Tsiulyanu D. Charge transport mechanisms in quaternary glassy S –Te based thin films. În: *Abstract book of 8th International Conference Materials Science and Condensed Matter Physics*, Chisinau, 2016, p.99.
17. **Ciobanu M.** The dynamic conductivity of glassy $\text{As}_2\text{S}_3\text{Ge}_8\text{-Te}$ films by NO_2 adsorption. În: *Abstract book of 9th International Conference Microelectronics and Computer Science & 6th Conference of Physicists of Moldova*, Chișinău, 2017, p.478.

Certificate de Participare la Conferințe și Întâlniri



CERTIFICAT DE PARTICIPARE

Se acordă dlui/dnei *Ciobanu Marina*.....

pentru participare la Conferința Științifică a Doctoranzilor

**„TENDINȚE CONTEMPORANE ALE DEZVOLTĂRII ȘTIINȚEI:
VIZIUNI ALE TINERILOR CERCETĂTORI”**

25 mai 2016, Chișinău



Directorul Școlii Doctorale
Științe Fizice

dr. hab. Veaceslav Ursachi



Certificate of Attendance

This is to certify that

Ciobanu Maringa

participated at Satellite School

“OPTICAL AND DIGITAL HOLOGRAPHY: MATERIALS AND METHODS”
held during the 8th International conference on Material Science and
Condensed Matter Physics within the EU Framework Program for
Research and Innovation, Horizon 2020, “HOLO” project

which aimed at addressing the most important issues focused on materials for DOE recording, image processing, digital holography, application of optical/holographic methods and the discussion on the needs and experiences of funding opportunities, proposal preparation and submission, securing research data

Conference Chair:
acad. Leonid CULIUC

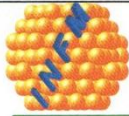
Coordinator of “HOLO” project:
dr. Elena ACHIMOVA

Chișinău, 12-16 September 2016



Institute of Applied Physics





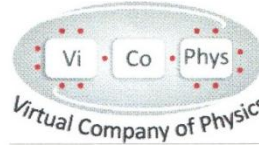
**NATIONAL INSTITUTE OF MATERIALS PHYSICS
BUCHAREST-MAGURELE**

Atomistilor Str. 405A, P.O. Box MG-7, 077125 Magurele-Ifov, Romania

Phone: +40(0)21 3690185, Fax: +40(0)21 3690177, email: director@infim.ro, <http://www.infim.ro>



Culture and Physics at Magurele Foundation



Virtual Company of Physics

CERTIFICATE OF PARTICIPATION

Is hereby given to Ms. M. Ciobanu in appreciation for her participation to the 8th International Conference on Amorphous and Nanostructured Chalcogenides (ANC8), held in Sinaia, Romania, 2-5 July 2017.

Director of Conference,


Prof. Mihai POPESCU

CERTIFICATE of ATTENDANCE
awarded to

MARINA

CIOBANU

for participation

**in the 21st International Conference
on Photochemical Conversion
and Storage of Solar Energy**

Alexei Emeline
Chairman of the IPS-21



Oksana Podkopaeva
Scientific secretary of the IPS-21



July 25-29, 2016
St. Petersburg, Russia



*This activity
is supported by:* The NATO Science for Peace
and Security Programme

CERTIFICATE

This is to certify that

Marina Ciobanu

attended the NATO Advanced Study Institute on "Advanced Technologies
for Detection and Defence Against CBRN Agents" as

Participant

Prof. P. Petkov
NATO country Co-Director

Prof. D. Tsiulyanu
Partner country Co-Director

12 - 20 September 2017
Sozopol, Bulgaria

MULȚUMIRI

Sincere mulțumiri le adresez conducătorului științific Profesorului universitar Dumitru Țiuleanu pentru îndrumare, susținere, sprijin și ajutorul acordat. De asemenea, le mulțumesc colegilor Institutului de Fizică Aplicată a AȘM și Centrului Național de Studiu și Testare a Materialelor UTM pentru colaborare fructuoasă. Mulțumiri din suflet le aduc familiei mele, pentru așteptare, răbdare, înțelegere și susținere.

Cu deosebit respect,

CIOBANU Marina

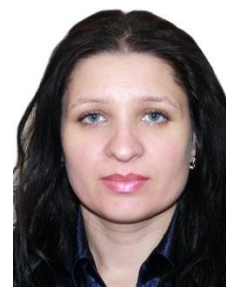
Chișinău, 2 noiembrie, 2017

DECLARAȚIA PRIVIND ASUMAREA RĂSPUNDERII

Subsemnatul, Ciobanu M. declar pe răspundere personală că materialele prezentate în teza de doctorat sunt rezultatul propriilor cercetări și realizări științifice. Conștientizez că, în caz contrar, urmează să suport consecințele în conformitate cu legislația în vigoare.

CIOBANU Marina Nicolae

CURRICULUM VITAE



Informații personale

Nume, prenume Marina Ciobanu
Adresă Rep. Moldova , Chișinău, str. Studenților 7/1
Telefon Mobile: +37378856863
E-mail ciobmarina@gmail.com, marina.ciobanu@fiz.utm.md
Naționalitate RM
Data nașterii 21.11.1980

EXPERIENȚĂ PROFESIONALĂ

- Universitatea Tehnică a Moldovei. Lector universitar. Catedra de Fizică.
Perioada: 13.03.2010 – prezent
- Universitatea Tehnică a Moldovei – lector asistent
Perioada: 01.09.2006 – : 12.03.2010
- Universitatea Tehnică a Moldovei – inginer coordonator
Perioada: 01.09.2005 – : 28.02.2010
- Universitatea Tehnică a Moldovei – doctorand
Perioada: 01.11.2013 – 01.11.2016
- Universitatea Tehnică a Moldovei. Colaborator științific
Perioada: 01.07.2014 – prezent.

PARTICIPĂRI ÎN PROIECTE DE CERCETARE ȘI DEZVOLTARE

- Proiect Național Instituțional 11. 817.05.21A
Perioada 07.2014 – 12. 2015 .
- Proiect Național Instituțional 15. 817.02.29A
Perioada 2015 – 2018.

EDUCAȚIE ȘI FORMARE

- **Ciclul I: Universitatea de Stat Tiraspol,**
Facultatea Fizică și matematică; Perioada: 1999 – 2004,
Diplomă de licență № 0082963
- **Ciclul II: Universitatea de Stat Tiraspol,**
Facultatea Fizică și matematică; Perioada 2006 – 2008,
Diplomă de master № 60813100056
- **Ciclul III: Universitatea Tehnică a Moldovei,**
Facultatea Calculatoare, Informatică și Microelectronică;
Perioada: 01.11.2013 – 01.11.2016 Studii de doctorat, Specialitatea: 134.01-
Fizica și tehnologia materialelor.
- **12.09 – 16. 09 , Chișinău, 2016**
Școala doctorală Optical and digital holography: Materials and Methods,
în cadrul la a 8a Conferință Internațională "Materials Science and Condensed
Matter Physics" organizată de AȘM, Chișinău.
- **29.05 – 06.06, Sozopol, 2014**
Școala doctorală NATO ASI, în cadrul Conferinței Internaționale
"Nanoscience Advances in CBRN Agents Detection, Information and Energy
Security".

Publicații

6 articole (3 în reviste internaționale cu factor de impact, 2 în reviste naționale), 10 comunicate la conferințe (2 naționale și 11 internaționale) și 2 lucrări metodice.

Conferințe și forumuri științifice de profil

- The NATO Advanced Study Institute on *Nanoscience Advances in CBRN Agents Detection, Information and Energy Security*, Sozopol, Bulgaria, 29 May - 06 June, 2014.
- Conferința Jubiliară Tehnico- Științifică a Colaboratorilor, Doctoranzilor și Studenților consacrată celei de-a 50-a Aniversări a U.T.M., Octombrie 20-21, 2014.
- 5th International Conference on Telecommunications, Electronics and Informatics, Technical University of Moldova, Chișinău, May 20 – 23, 2015.
- 7th International Conference on Amorphous and Nanostructured Chalcogenides, Cluj – Napoca, România, July 5 – 10, 2015.
- 3rd International Conference on Nanotechnologies and Biomedical Engineering, Chișinău, Moldova, September 23 – 25, 2015.
- 5th Scientific and Technical conference of PhD students, Academy of Science of Moldova, May 25, 2016.
- 8th International Conference on Materials Science and Condensed Matter Physics, (MSCMP), Chișinău, September 12-16, 2016.
- 8th International Conference on Amorphous and Nanostructured Chalcogenides, Sinaia, România, July 2–5, 2017.
- The NATO Advanced Study Institute on „Advanced Technologies for *Detection and Defence Against CBRN Agents*” Sozopol, Bulgaria, 12-20 September, 2017.
- 9th International Conference “Microelectronics and Computer Science” & 6th Conference of Physicists of Moldova, Chișinău, Technical University of Moldova, October 19-21, 2017

PREMII ȘI MENȚIUNI

Bursa de Excelență a Guvernului RM pentru doctoranzi, 2016

Aptitudini sociale

Comunicabilitate, responsabilitate, perseverență, stăruință, seriozitate.

Limba maternă

Limba română

Limbi străine cunoscute

Limba engleză – nivel intermediar

Limba franceză – nivel intermediar avansat

Limba rusă – nivel intermediar