

UNIVERSITATEA TEHNICĂ A MOLDOVEI

Cu titlu de manuscris
C. Z. U: 621.315.592

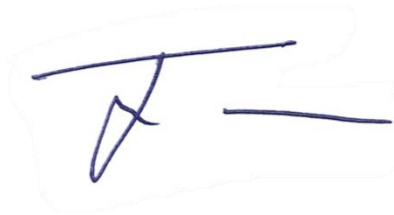
MOCREAC OLGA

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

134.01 - FIZICA ȘI TEHNOLOGIA MATERIALELOR

Teză de doctor în științe fizice

Conducător științific:



Dumitru ȚIULEANU,
doctor habilitat în științe fizico-
matematice, profesor universitar,
membru corespondent al AȘM

Autor:



Olga MOCREAC

CHIȘINĂU, 2023

©Mocreac Olga, 2023

CUPRINS

ADNOTARE.....	5
SUMMARY.....	6
АННОТАЦИЯ	7
LISTA ABREVIERILOR	8
INTRODUCERE	9
1. FABRICAREA, PROPRIETĂȚILE FIZICE ȘI APLICAREA FILMELOR SUBȚIRI DE TELUR (ANALIZA BIBLIOGRAFICĂ)	
1.1 Telurul.....	18
1.2 Tehnologii de fabricare ale filmelor subțiri de Te: nanostructurarea ori amorfizarea lor	20
1.3 Proprietățile electrofizice ale peliculelor subțiri de telur și aplicarea lor.....	29
1.4 Fenomene de suprafață in filme de telur la adsorbția gazelor și aplicarea lor	39
1.5 Introspecție la capitolul 1.....	44
2. PREPERAREA MOSTRELOR EXPERIMENTALE, METODICI ȘI MIJLOACE DE CERCETARE	
2.1 Fabricarea filmelor subțiri de telur nanocristalin ori amorf și a structurilor funcționale în baza lor.....	45
2.2 Mijloace de cercetare a morfologiei, compoziției chimice și structurii filmelor de telur.....	50
2.3 Crearea, calibrarea și umidificarea mediului gazos monitorizat din exterior.....	52
2.4 Metodici de studiu a proprietăților electroconductive ale peliculelor de Te în condițiile adsorbției gazelor toxice	56
3. PROPRIETĂȚILE ELECTROCONDUCTIVE ALE FILMELOR ÎN BAZĂ DE TELUR NANOCRISTALIN LA INTERACȚIUNEA CU GAZELE	
3.1 Structura și morfologia filmelor în bază de Te nanocristalin și a nanocompozitelor Te/SnO_2	61
3.2 Proprietățile electroconductive ale peliculelor nanocristaline de Te la curent continuu ori alternativ în mediu ambiant obișnuit.....	64

3.3 Proprietățile electroconductive ale peliculelor nanocristaline de Te la curent continuu ori alternativ în mediu ce conține gaze toxice ori vapori de apă.....	69
3.4 Proprietățile electroconductive la curent continuu ale peliculelor flexibile în baza nanocompozitelor Te / SnO_2 la interacțiunea cu gazele.....	79
3.5 Concluzii la capitolul 3	86
4. PROPRIETĂȚILE ELECTROCONDUCTIVE ALE FILMELOR ȘI NANO - STRUCTURILOR ÎN BAZA DE TELUR AMORF LA INTERACȚIUNEA CU GAZELE	
4.1 Structura și morfologia peliculelor subțiri de telur amorf și amorf / nanostructurat.....	88
4.2. Proprietățile electroconductive ale peliculelor de Te amorf, influența dioxidului de azot. Fenomenul de stingere a sensibilității în filme ultrasubțiri.....	89
4.3 Modele de interacțiune a gazelor toxice și vaporilor de apă cu filmele de telur.....	100
4.4 Impactul comun al fenomenelor de suprafață și de contact asupra interacțiunii filmelor de telur amorf cu gazele. Aspecte aplicative.....	107
4.5 Concluzii la capitolul 4.....	115
CONCLUZII GENERALE ȘI RECOMANDĂRI.....	118
BIBLIOGRAFIE	121
Anexa1. Lista publicațiilor la tema tezei	134
DECLARAȚIA PRIVIND ASUMAREA RĂSPUNDERII	139
CV AL AUTORULUI	140
Anexa 2 Certificate de participare.....	143

ADNOTARE

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

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

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

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

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

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

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

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

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

ABSTRACT

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

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

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

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

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

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

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

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

АННОТАЦИЯ

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

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

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

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

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

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

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

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

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

LISTA ABREVIERILOR

- AFM – microscopie de forță atomică (Atomic Force Microscopy)
- SEM – microscopie electronică cu scanare (Scanning Electron Microscopy)
- XRD - difracția razelor X (X-Ray Diffraction)
- EDX - spectroscopia de raze X cu dispersie de energie (Energy Dispersive X-Ray Analysis)
- XPS - spectroscopia fotoelectronică cu raze X (X-ray photoelectron spectroscopy)
- IR – infraroșu
- UHV – vid ultra-înalt (Ultra-high vacuum)
- UV- ultraviolet
- Te* – telur
- a-Te* – telur amorf
- NO₂* - dioxid de azot
- Al₂O₃* – oxid de aluminiu
- SCh – semiconductori calcogenici
- I-U - curent-tensiune
- V-A – volt-amper
- CCT - caracteristica curent tensiune
- Au* - aur
- In* - indiu
- R_s* – rezistența superficială
- UR - umiditatea relativă
- DC – curent continuu (Direct Current)
- AC- curent alternativ (Alternating Current)
- LP – pereche solitară (lone pair)
- MOS - metal–oxid–semiconductor
- FET – tranzistor cu efect de câmp (field-effect transistor)
- ppm – părți pe milion
- FSS – fenomenul de stingere a sensibilității

INTRODUCERE

Actualitatea temei investigate:

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

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

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

Deși telurul este un semiconductor elementar multifuncțional, către începutul acestei lucrări el era total obținut, studiat și aplicat doar în mostre masive mono ori policristaline, precum și în formă de pelicule subțiri policristaline. Doar câteva lucrări au fost dedicate studiului telurului

nanostructurat ori amorf, care doar în principiu demonstrează posibilitatea obținerii acestor faze structurale în pelicule subțiri crescute prin metode sofisticate la temperaturi extreme de 77 K.

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

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

Scopul și obiectivele cercetării:

Cercetarea conductivității electrice la curent continuu și alternativ a peliculelor subțiri de telur nanocristalin sau amorf, precum și a filmelor groase din nanocompozitul $Te-SnO_2$ în condițiile interacțiunii lor cu gazele, evidențierea legităților și mecanismului acestei interacțiuni, pentru aplicarea în traductori de gaze toxice, operabili la temperatura camerei.

Obiectivele cercetării:

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

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

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

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

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

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

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

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

Metodologia cercetării științifice:

Partea teoretică a tezei a fost descrisă în rezultatul studiului literaturii de specialitate din bibliotecile electronice ale Universității Tehnice a Moldovei, bibliotecii Academiei de Științe a Moldovei, dar și revistelor științifice online.

Pentru realizarea obiectivelor tezei au fost utilizate următoarele metode tehnologice:

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

➤ Pentru nanostructurarea mecanică a filmelor de Te amorf (a-Te) au fost utilizate două metode:

1) creșterea filmelor subțiri de telur amorf de grosimi nanometrice pe substraturi dielectrice de Pyrex sau SiO_2/Si cu electrozi de Pt depuși în prealabil și

2) creșterea filmelor subțiri de telur amorf pe substraturi din Al_2O_3 nanostructurate, prin decupare electrochimică

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

1) Obținerea acidului telur, în urma reacției dintre pulberea de Te pur și acidul azotic diluat;

2) Obținerea unei soluții de clorură de staniu $SnCl_2$ prin dizolvarea sării $SnCl_2$ în acid sulfuric diluat;

3) Obținerea unei suspensii de Te și SnO_2 prin amestecarea soluțiilor de clorură de staniu $SnCl_2$ și acidul telur H_2TeO_3 ;

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

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

1) Morfologia: microscopia optică și electronică cu baleiaj (SEM)

2) Dimensionalitatea: microscopia atomică de forță (AFM)

3) Analiza elementală: spectroscopia cu energie dispersivă a razelor X (EDX)

4) Analiza structurală: difracția razelor "X" (XRD)

➤ Mediul gazos calibrat ce conține diverse gaze toxice sau / și poluante a fost obținut prin utilizarea tuburilor calibrate permiative, sau tuburilor capilare de difuzie. În unele cazuri mediul gazos necesar se obține prin diluarea diferitor gaze provenite din surse aparte.

➤ Electroconductivitatea la curent continuu a fost studiată în regim automat cu achiziția datelor și monitorizarea funcționării instalației experimentale, utilizând instrumente virtuale cu limbaj grafic de programare LabVIEW.

➤ Electroconductivitatea la curent alternativ a fost studiată de asemenea în regim automat, utilizând spectroanalizorul de impedanță HP - 4192A.

Noutatea și originalitatea științifică:

1. Experimental au fost stabiliți parametri tehnologici, ce asigură creșterea fizică a peliculelor nanocristaline sau amorf de telur, fără răcirea substratului până la temperaturi extreme.

2. Au fost stabilite legăturile influenței gazelor din mediul ambiant asupra conductivității electrice a peliculelor subțiri de telur nanocristalin ori amorf, dependent de grosimea stratului, frecvența câmpului electric aplicat, temperatură și umiditate, în baza cărora a fost modelat mecanismul de interacțiune al *Te* nanocristalin, amorf sau amorf / nanostructurat cu gazelor toxice și moleculele de apă.

3. A fost descoperit fenomenul stingerii sensibilității către gazele toxice în pelicule ultrasubțiri de telur amorf, indus de concentrații avansate ale acestor gaze. Acest fenomen este explicat prin implicarea totală a peliculei (la grosimi < 30 nm) în interacțiunea cu gazul țintă și crearea unui strat superficial de gaz, care frânează chemosorbția ulterioară, la concentrații avansate de gaz.

4. În premieră, prin reacții chimice solvotermale a fost sintetizat nanocompozitul *Te/SnO₂*, în baza căruia pot fi fabricați traductori de gaze pe substraturi flexibile, inclusiv de hârtie, pe suprafețe mari.

5. A fost argumentată posibilitatea realizării tranziției metal - semiconductor în regiunea aferentă contactului *Pt / a-Te*, care poate fi utilizată pentru amplificarea reacției de interacțiune a telurului amorf cu gazele toxice, adică la micșorarea bruscă a timpului de răspuns.

Problema științifică soluționată constă în elaborarea procedeelor tehnologice de creștere a filmelor subțiri de *Te* în stare de fază cristalină sau amorfă, precum și în formă de nanocompozite *Te/SnO₂*, evidențierea legăturilor influenței gazelor toxice sau / și poluante asupra conductivității electrice a acestor filme dependent de starea de fază și geometria lor, temperatură și umiditatea mediului ambiant, amplitudinea și frecvența câmpului electric aplicat.

Semnificația teoretică și valoarea aplicativă a lucrării:

A fost evidențiat mecanismul de interacțiune a gazelor cu filmele subțiri de *Te* nanocristalin, amorf sau nanocompozit *Te-SnO₂*, care provoacă variația electroconductivității și impedanței structurilor funcționale în baza lor, precum și mecanismul implicării simultane ale fenomenelor de contact și de suprafață la interacțiunea acestor gaze cu filmele ultrasubțiri de *Te* amorf. A fost argumentată și experimental demonstrată posibilitatea utilizării filmelor de telur nanocristalin ori amorf în elaborarea traductoarelor de gaze toxice, și realizat un traductor experimental pentru detectarea rapidă a dioxidului de azot, operabil la temperatura camerei.

Rezultatele științifice principale înaintate spre susținere:

1. Starea structurală și de fază a peliculelor de telur crescute fizic prin metoda depunerii termice în vid, dependent de viteza de creștere, poate fi microcristalină, nanocristalină ori amorfă. Electroconductivitatea și sensibilitatea peliculelor subțiri de telur nanocristalin la dioxidul de azot, depinde strict de grosimea filmului, temperatura și umiditatea mediului ambiant, precum și de existența în el a rămășițelor de gaze toxice sau/și poluante. Variația electroconductivității (sensibilitatea) la adsorbția moleculelor NO_2 crește brusc odată cu micșorarea grosimii peliculei, dar descrește cu mărirea temperaturii, fapt ce indică rolul major al procesului de chemosorbție al acestor entități toxice și accelerare a procesului de desorbție la temperaturi avansate.

2. Nanocompozitele de $Te-SnO_2$ pot fi obținute prin reacții chimice solvotermale ce includ dizolvarea termică a pulberii de telur policristalin în acid azotic, urmată de reducerea chimică a acestuia în prezența soluției de clorură de staniu. Nanopasta obținută poate fi utilizată pentru fabricarea filmelor groase imprimate pe substraturi flexibile, care sunt sensibile la gaze.

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

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

5. Sensibilitatea peliculelor ultrasubțiri (< 30 nm) de telur amorf scade aproape linear cu creșterea concentrației gazului țintă (NO_2). Stingerea sensibilității se explică prin formarea unei porți catalitice superficiale prin care moleculele de gaz se adsorb (și se disorb) fără interacțiune chimică cu pelicula de telur.

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

Aprobarea rezultatelor științifice:

Rezultatele de bază ale tezei au fost expuse și discutate la următoarele conferințe internaționale și naționale:

1. „The 5th International Conference on Nanotechnologies and Biomedical Engineering”, ICNBE-2021, November 3 - 5, 2021, Chișinău, Moldova.
2. „The 13th International Conference on Physics of Advanced Materials”, ICPAM-13, September 24 – 30, 2021, Sant Feliu de Guixols, Costa Brava, Spain.
3. The XXV Galyna Puchkovska International School-Seminar „Spectroscopy of Molecules and Crystals”, XXV ISSSMC, September 21-24, 2021, Kyiv, Ukraine.
4. „The XII International Conference on Electronic Processes in Organic and Inorganic Materials”, ICEPOM-12, Iunie 1-5, 2020, Kamenets-Podolsky, Ukraine.
5. NANO-2019, „Limits of Nanoscience and Nanotechnologies”, Septembrie 24-27, 2019, Chișinău, Moldova.
6. NATO Advanced Study Institute on Nanoscience and Nanotechnology in Security and Protection Against CBRN Threats, September 12 – 20, 2019, Sozopol, Bulgaria.
7. International Conference „Amorphous and Nanostructured Chalcogenides”, ANC-9, 30 iunie - 04 iulie, 2019, Chișinău, Moldova.
8. „The 6th International Conference Telecommunications, Electronics and Informatics”, ICTEI 2018, May 24-27, 2018, Chișinău, Moldova.
9. NATO ADVANCED STUDY INSTITUTE on Nanoscience Advances in CBRN Agents Detection, Information and Energy Security, 29 May – 06 June 2014, Sozopol, Bulgaria.
10. „The 6th International Conference on Amorphous and Nanostructured Chalcogenides”, Fundamentals and Applications, Iunie 24 – 28, 2013, Brașov, România.
11. „The 2th International Conference on Nanotechnologies and Biomedical Engineering”, April 18-20, 2013, Chișinău, Moldova.
12. „The XXIIth Congress of Chemists and Technologists of Macedonia”, September 05-09, 2012, Ohrid, Macedonia.
13. The 5th International Scientific and Technical Conference „Sensors Electronics and Microsystems Technology”, SEMST-5, Iunie 4-8, 2012, Odessa, Ukraina.
14. „The 6th International Conference Materials Science and Condensed Matter Physics”, September 11 – 14, 2012, Chișinău, Moldova.
15. „The 4th International Conference on Telecommunications, Electronics and Informatics”, ICTEI-2012, May 17-19, 2012, Chisinau, Moldova.

16. „The 1st International Conference Nanotechnologies and Biomedical Engineering”, July 7–8, 2011, Chişinău, Moldova.

17. NATO ASI on Nanotechnological Basis for Advanced Sensors, 30 May – 11 June, 2010, Sozopol, Bulgaria.

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

Publicații la tema tezei:

Rezultatele principale ale tezei au fost publicate în 27 lucrări științifice, dintre care 4 articole în reviste internaționale, 3 articole în reviste naționale și 20 lucrări la conferințe naționale și internaționale, lista cărora este prezentată la sfârșitul tezei în *Anexa 1*.

Volumul și structura lucrării:

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

Conținutul tezei:

Capitolul 1 include analiza succintă a literaturii științifice, referitor la tehnologiile de fabricare a filmelor de telur, proprietăților electrofizice ale filmelor subțiri de telur atât la curent continuu cât și alternativ, influenței grosimii și temperaturii asupra rezistivității lor în condiții obișnuite. Cumulativ este descrisă informația ce ține de fenomenele de suprafață în aceste filme, la adsorbția gazelor, accentuând domeniul de aplicare a acestor filme. Această analiză bibliografică a stat la baza formulării direcției, scopului și obiectivelor principale de cercetare.

În **Capitolul doi** sunt relatate metodele de fabricare a filmelor subțiri de telur nanocristalin sau amorf, precum și structurilor funcționale în baza lor. Este descrisă metoda evaporării termice în vid și este prezentată schema tipică a instalației destinate creșterii peliculelor subțiri și ultrasubțiri de telur. Este elucidat procedeul de obținere a nanocompozitului de Te/SnO_2 , prin metoda chimică și de fabricare a filmelor groase pe substraturi flexibile în baza lor. Sunt prezentate

mijloacele de cercetare a morfologiei, stării de fază, structurii și dimensionalității acestor pelicule. Este expusă metoda creării, calibrării și umidificării mediului gazos, monitorizat din exterior și schema – bloc a instalației experimentale pentru studiul influenței umidității, hidrogenului molecular, azotului, oxigenului, precum și amestecurilor lor cu gazul țintă (NO_2) asupra electroconductivității mostrelor experimentale. Sunt descrise metodicele automatizate de studiu (asistate de calculator) a proprietăților electroconductive ale peliculelor de Te în condițiile curentului continuu cât și alternativ, la adsorbția gazelor toxice.

Capitolul trei este dedicat studiului structurii și morfologiei peliculelor subțiri nanocristaline de telur și a nanocompozitelor Te/SnO_2 , precum și cercetării proprietăților electroconductive ale peliculelor nanocristaline de Te la curent continuu sau alternativ, în mediu atmosferic obișnuit și în mediu gazos ce conține gaze toxice ori vapori de apă. Proprietățile electroconductive la curent continuu ale peliculelor flexibile în baza nanocompozitelor Te/SnO_2 sunt reflectate prin caracteristicile curent-tensiune și caracteristicile tranzitorii ale acestor pelicule la expunerea lor la diferite concentrații de dioxid de azot diluat în aer cu diverse umidități.

În **Capitolul patru** sunt prezentate rezultatele tehnologice și cercetării filmelor de telur amorf, obținut din fază gazoasă pe diverse substraturi dielectrice fine sau nanostructurate, precum și a structurilor funcționale în baza lor. Analiza morfologică elementală și structurală a acestor pelicule și dispozitive este prezentată în formă de microimagini, diagrame și tablouri de difracție a razelor X, obținute prin metodele SEM, EDX și XRD. Rezultatele studiului electroconductivității peliculelor de telur amorf ($a-Te$), crescut pe substraturi de Pyrex și ceramică (Al_2O_3) sinterizată, sunt prezentate atât la curent continuu cât și alternativ, prin măsurători a caracteristicilor curent-tensiune, dependenței conductivității electrice de temperatură și frecvența câmpului electric aplicat. Este descris, caracterizat și analizat fenomenul de stingere a sensibilității către gaze, în filme ultrasubțiri de Te amorf, indus de concentrații sporite ale gazului țintă, fenomen observat pentru prima dată. Este evidențiat mecanismul general de interacțiune a filmelor de Te cu gazele toxice și particularitățile interacțiunii cu dioxidul de azot (NO_2), sulfura de hidrogen (H_2S), oxigenul, azotul și hidrogenul molecular, precum și cu vaporii de apă. Sunt prezentate rezultatele studiului impactului fenomenelor de contact în joncțiuni de tip Schottky $Pt / a-Te$ cu regiune de Te amorf degenerat (metalic) adiacent interfeței, asupra proceselor de adsorbție superficială a dioxidului de azot, rezultate care au adus la elaborarea și realizarea unui traductor de gaze rapid, ce funcționează la temperatura camerei.

Rezultatele de bază ale lucrării sunt expuse în **Concluzii generale și recomandări**.

1. FABRICAREA, PROPRIETĂȚILE FIZICE ȘI APLICAREA FILMELOR SUBȚIRI DE TELUR (ANALIZA BIBLIOGRAFICĂ)

1.1 Telurul

Telurul (*Te*) a fost descoperit în 1783 de Muller von Reichenstein în România [1]. Concentrația acestuia în scoarța terestră este extrem de mică, de numai 10^{-3} ppm. Telurul este un semi-metal cu aspect alb-argintiu și structură cristalină hexagonală. Cristalele de telur sunt de culoare alb-sur, cu luciu metalic. De asemenea, cristalele sunt fragile și au o duritate cuprinsă între 2-2,5 pe scara Mohs. Ele sunt opace și prezintă o anizotropie semnificativă [2].

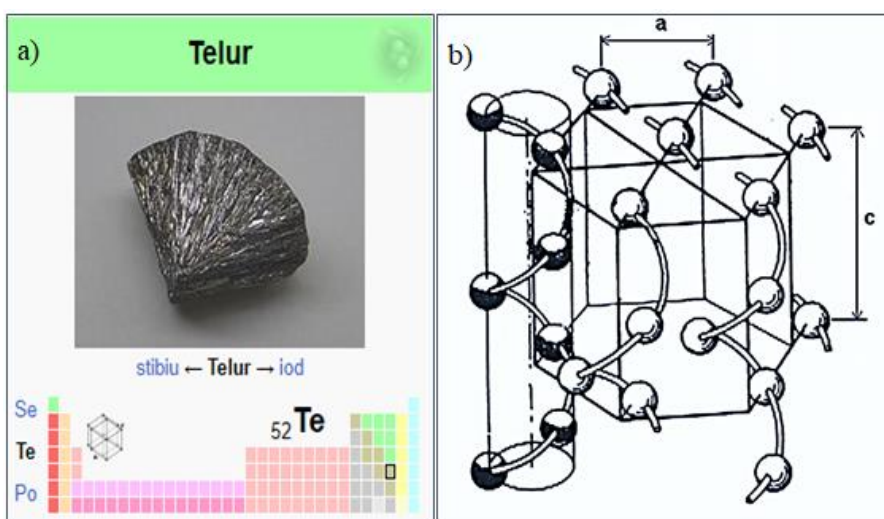


Fig. 1.1 Imaginea (a) și structura cristalină a *Te* (b) [2]

În figura 1.1 (a) este prezentată imaginea și locul acestui element chimic în tabelul periodic al elementelor chimice. Structura telurului constă din lanțuri spiralate cu trei atomi pe o spiră și atomi corespondenți, formând o rețea hexagonală (Fig.1.1 b). Legăturile dintre atomii aceluiași lanț sunt covalente, în timp ce între lanțuri se presupune a fi un amestec de legături covalente și Van der Waals. Structura telurului este asemănătoare cu cea a selenului, însă telurul are rețeaua cristalină mai stabilă. Acest fapt este demonstrat de valorile ridicate a temperaturii de topire și a proprietăților mecanice ale *Te*. Primele studii fizice ale telurului au fost îndreptate către proprietățile sale mecanice și electrice [3]. În Tabelul 1.1 sunt prezentați careva parametri fizici, caracteristici telurului [4,5].

Tabelul 1.1 Proprietăți generale ale telurului

Parametrii fizici	Valoarea
Densitatea, g/cm ³	6,0 (amorf), 6,25 (cristal)
Temperatura de topire, °C	449,5(amorf), 452 (cristal)
Temperatura de fierbere, °C	989,9
Căldura specifică, J/ (kg*K)	199 - 219
Conductivitate termică, W/(m*K)	1,0...6,2
Conductivitatea electrică, Ω ⁻¹ *cm ⁻¹	(5,0...3,2)*10 ²
Mobilitatea golurilor, cm ² / (V*s)	9*10 ²
Lărgimea benzii interzise, eV	0,38
Număr atomic	52
Masa atomică, u	127,6
Raza atomică, pm	123
Raza covalentă, pm	138
Raza Van der Waals, pm	206
Structura cristalină	hexagonală

Telurul este un semiconductor, care are diferit tip de conductivitate electrică în funcție de temperatură. La temperatura camerei, telurul are conductivitate proprie și o rezistivitate de câteva zecimi de Ω·cm. Rezistența telurului poate varia într-un interval larg, în funcție de puritatea acestuia, gradul de perfecțiune al cristalelor, condițiile prelucrării termice și chimice. Rezistivitatea telurului la 0 K în direcția perpendiculară pe axa principală este de aproximativ 0,15 Ω·cm, iar în direcția paralelă - aproximativ 0,56 Ω cm. Pentru monocristale de telur pur, aceste valori pot fi chiar mai mari. Rezistivitatea telurului policristalin la temperatura de 0 K variază în funcție de puritate, într-un interval larg de la 0,1 la 5,0 Ohm·cm. Creșterea temperaturii de la 79 la 400 K duce la o scădere a rezistenței electrice. Coeficientul de temperatură al rezistenței electrice în intervalul de temperaturi 0 - 100 K este $3,79 \cdot 10^{-3}$ [2].

Referitor la proprietățile chimice, telurul seamănă cu analogii săi – sulful și selenul, dar este mai puțin activ și are proprietăți metalice mai pronunțate. Telurul este stabil în aer; când este încălzit arde cu o flacără albastruie-verzuie, formând dioxidul de telur (TeO_2). Este solubil în alcalii, susceptibil la acțiunea acizilor azotic și sulfuric, formând acizii și sărurile corespunzătoare, dar puțin solubil în acid clorhidric diluat. Telurul metalic începe să interacționeze cu apa foarte lent, la temperatura 100°C, iar sub formă de pulbere se oxidează în aer chiar și la temperatura camerei. Cu oxigenul, telurul formează mai mulți oxizi: TeO , TeO_2 , TeO_3 , Te_3O_7 [2]. Telurul interacționează energetic cu halogenii la temperatura camerei, iar la încălzire interacționează cu aproape toate metalele, formând telurizi. Acizii telurului sunt: acidul telurhidric (H_2Te), acidul teluros (H_2TeO_3) și acidul teluric (H_6TeO_6).

Telurul elementar este un semiconductor de tip p , exploatat în multe domenii tehnologice [6], cum ar fi în metalurgie [5], fotovoltaică [7], fonică, electronică [8], și medicină [9]. Ultima a profitat recent de acest metaloid la scara nanometrică, prezentând aplicații promițătoare, fiind agenți antibacterieni, anti cancer și imagistici [5,6,9]. Dintre compușii binari, telurura de cadmiu ($CdTe$) s-a dovedit a fi cea mai profitabilă dintre noile materiale semiconductoare, destinate obținerii celulelor solare cu randament mare [7]. Fenomenul de fotocristalizare în calcogenuri amorfe saturate cu telur, de exemplu în $Te_{80}As_5Ge_{15}$, este utilizat pe larg în sisteme de înscriere a informației optice digitale [10], iar calcogenura sticloasă ternară de telur $Ge_2Sb_2Te_5$ este bine cunoscuta pentru aplicațiile de memorie nevolatilă și reinscriptibilă, cu o mare diferență între proprietățile optice sau electrice ale materialului în stare amorfă și cristalină [11]. Metalozii de telur au găsit multe utilizări în fabricarea ceramicii, sticlei, semiconductorilor, fotoconductorilor [12,13], cât și dispozitivelor termoelectrice [14 -17].

1.2 Tehnologii de fabricare ale filmelor subțiri de Te : nanostructurarea ori amorfizarea lor

Unul din avantajele filmelor de Te față de semiconductorii compuși, este evitarea problemei stoichiometriei. Acest avantaj permite utilizarea unei varietăți largi de metode de preparare, care pot fi împărțite în două grupuri mari: fizice și chimice. Din aceste metode fac parte: evaporarea termică în vid, pulverizarea ori depunerea din faza gazoasă a pulberii de telur, precipitarea chimică și epitaxia. Metodele fizice tradiționale sunt încă foarte atractive pentru fabricarea peliculelor subțiri de telur, datorită posibilității monitorizării procesului tehnologic ce permite miniaturizarea și diversificarea constructivă a dispozitivelor electronice, inclusiv celor destinate detectării gazelor toxice sau /și poluante. Peliculele subțiri de telur pot fi crescute pe substraturi de sticlă, ceramică sau diferite cristale, prin evaporarea termică în vid. Structura peliculelor de telur depinde de materialul substraturilor, viteza și temperatura de creștere, precum și de tratarea termică ulterioară [18 - 21]. Cele mai studiate sunt peliculele de telur depuse pe substraturi de sticlă. Influența vitezei de depunere, asupra orientării prioritare și a gradului de ordonare cristaline ale peliculelor subțiri de telur evaporat în vid, pe substraturi de sticlă, a fost studiată în lucrarea [20]. În figura 1.2 sunt prezentate microfotografiile suprafeței peliculelor de telur, crescute cu diferite viteze de depunere, obținute cu un microscop electronic Tesla BS 242 (X 15000). Grosimea stratului fiind de 200 nm. Se observă, că creșterea vitezei de depunere reduce semnificativ porozitatea peliculelor, care devin omogene și perfecte.

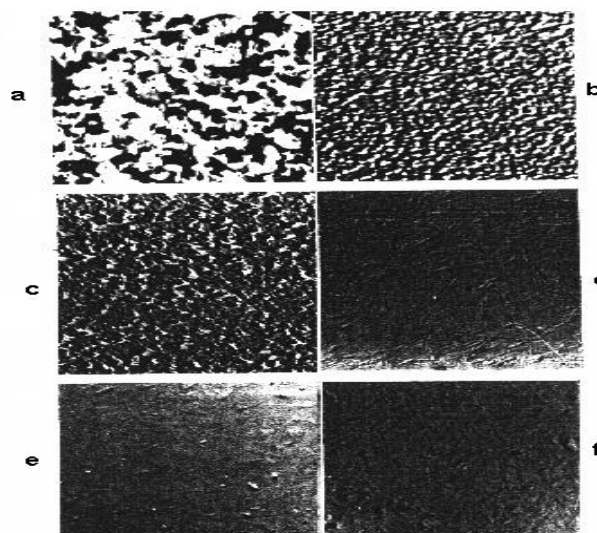


Fig.1.2. Microfotografiile suprafeței (X 15000) peliculelor de telur crescute cu o viteză de depunere: a) 0,04 nm/s; b) 0,06 nm/s, c) 0,2 nm/s; d) 0,84 nm/s; e) 2,65 nm/s; f) 5,6 nm/s [20]

Cu toate acestea, creșterea vitezei de depunere conduce la o mărire a dimensiunilor cristaliților. S-a constatat că gradul de orientare prioritară și ordonarea cristalină a cristaliților manifestă un maxim, la viteza de depunere în intervalul $0,5 < \rho < 1,0$ nm/s.

În ultimele decenii filmele subțiri de telur, preparate prin metoda evaporării termice în vid, au fost utilizate pe larg pentru realizarea traductoarelor de gaze toxice [22-29]. În acest scop, Tsiulyanu și colegii au obținut peliculele subțiri de telur cu grosimea aproximativă de 100 nm, prin evaporare termică în vid, din barca de tantal, pe substraturi din Pyrex. Evaporarea telurului a fost efectuată la presiunea de lucru 10^{-4} Pa. Viteza de creștere a peliculei a fost de ordinul 10 nm/s, iar suprafața de depunere 100mm^2 . Imaginea SEM cât și mostra de difracție a razelor X, a acestor pelicule este reprezentată în figura 1.3.

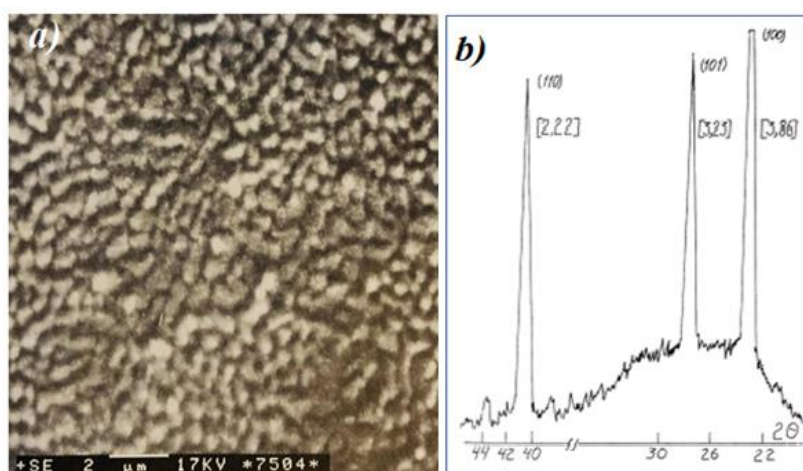


Fig. 1.3. Microimaginea (a) și mostra XRD (b) a peliculei de Te [22]

Morfologia peliculei astfel depuse reprezintă un strat policristalin cu granule de aproximativ $1,0\ \mu\text{m}$, orientate predominant (100) de-a lungul planului substratului. Sen și colegii [26-28] au depus filme de telur cu o grosime de $\sim 200\ \text{nm}$ pe substraturi policristaline și monocristaline de Al_2O_3 (safir) prin evaporarea termică a telurului pur ($\sim 99.99\%$) din barca de tantal. Depunerile au fost efectuate la o temperatură a substratului de $373\ \text{K}$ și presiunea de 10^{-6} mbar. Microimaginea acestor filme este reprezentată în Fig. 1.4.

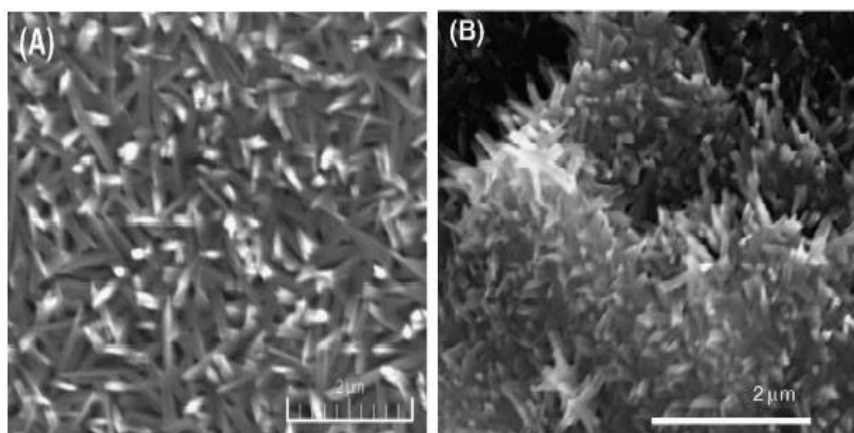


Fig. 1.4. Imagini SEM ale filmelor de Te depuse pe substrat de Al_2O_3 monocristalin (A) și policristalin (B) [26]

Se vede că dimensiunea granulelor filmului depus pe substrat policristalin este mult mai mică decât cea a granulelor de pe substratul monocristalin. În plus, granulele de pe substratul de safir arată coalescența, care reduce suprafața filmului.

În lucrarea [29], asemenea pelicule de telur au fost crescute pe substraturi din Al_2O_3 policristalin și sticlă la diferite temperaturi ale substratului, între $77\text{-}373\ \text{K}$. Depunerea a fost efectuată prin evaporare termică în vid de 10^{-5} Torri, folosind o bărcuță de molibden sau tantal. Pelicule cu grosimea de $200\ \text{nm}$ au fost crescute cu viteza cuprinsă în limitele $0,5$ până la $10\ \text{nm/s}$. Morfologia filmelor de telur depuse pe substraturi de alumina la diferite temperaturi ale substratului este reprezentată în Figura 1.5. Din această figură se vede că morfologia acestor filme, depinde de temperatura de depunere. Microstructura peliculei trece de la starea amorfă la cea policristalină, însoțită de creșterea granulelor odată cu mărirea temperaturii. Filmele depuse la $77\ \text{K}$ sunt netede fără granule, indicând natura lor amorfă, iar peliculele depuse la temperatura $373\ \text{K}$ constau din granule sub formă de dendrite, cu o dimensiune medie de $\sim 800 \times 155\ \text{nm}^2$.

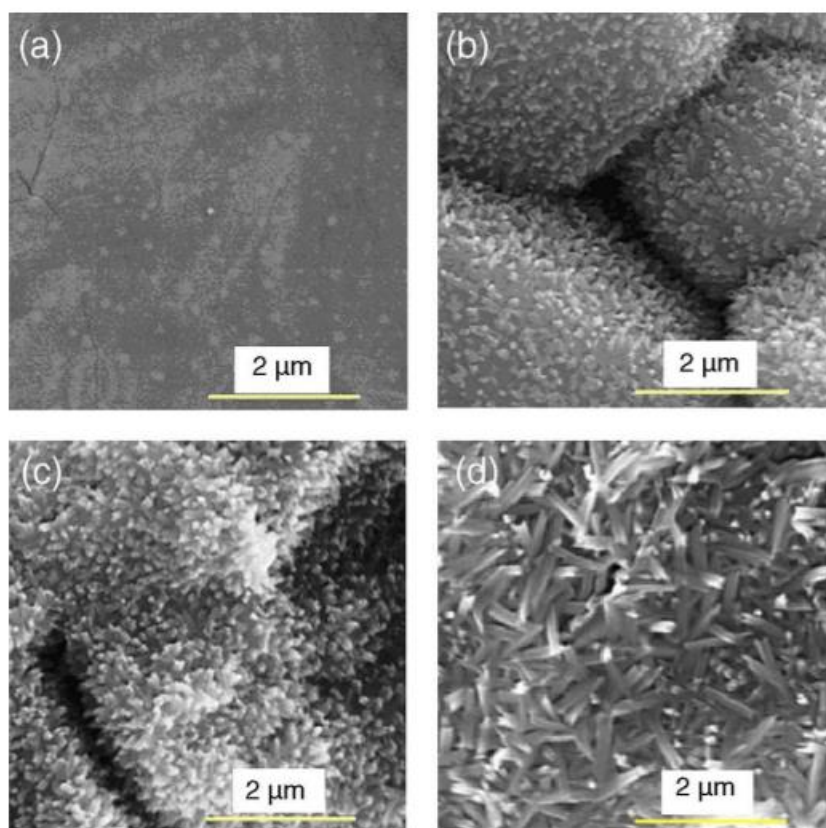


Fig. 1.5. Imagini SEM ale filmelor de *Te* depuse pe substraturi de alumina la temperaturi de: (a) 77 K, (b) 300 K, (c) 323 K și (d) 373 K [29]

În figura 1.6 sunt prezentate imagini SEM ale peliculelor depuse pe diferite substraturi la aceeași temperatură de 373 K. Se vede ca morfologia acestor pelicule corespunde microcristalelor de forma dendritică. Poate fi observat că, deși dimensiunea granulelor este similară pentru filmele pe substraturi de safir și alumina, fuziunea cristalelor pe safir a redus limitele granulelor. Dimensiunea granulelor pentru filmele depuse pe substraturi de sticlă este cea mai mică.

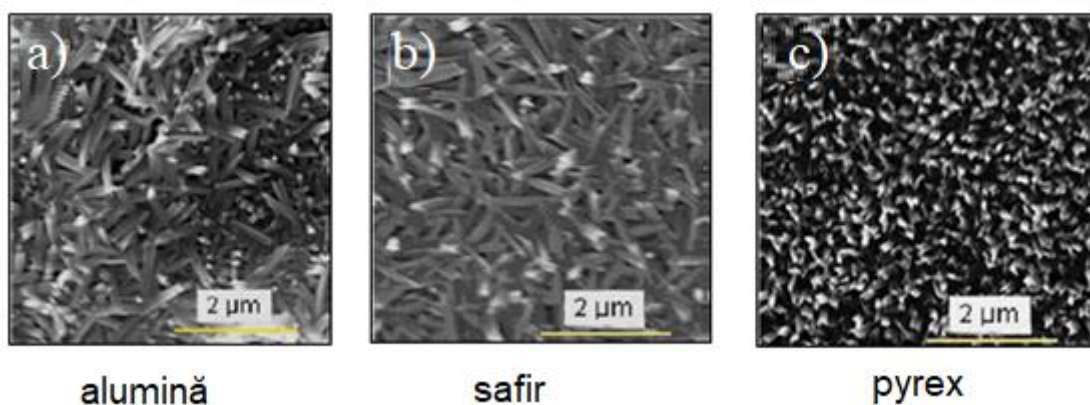


Fig. 1.6. Imagini SEM ale filmelor de *Te* depuse pe substraturi de (a) alumina, (b) safir și (c) sticlă, la temperatura de 373 K [29]

O alta tehnologie de obținere a peliculelor din microtuburi monocristaline, a fost propusă de Siciliano și echipa [30], care au utilizat evaporarea directă a pulberii de telur într-o atmosferă inertă, pe substraturi de cuarț la presiunea ambiantă, fără utilizarea catalizatorilor. Pudra de telur a fost evaporată prin încălzire la 600°C și a fost condensată la o temperatură a substratului de 300-350°C într-un flux de gaz argon cu un debit de 100 ml/min. Morfologia suprafeței peliculelor astfel obținute, este prezentată în figura 1.7.

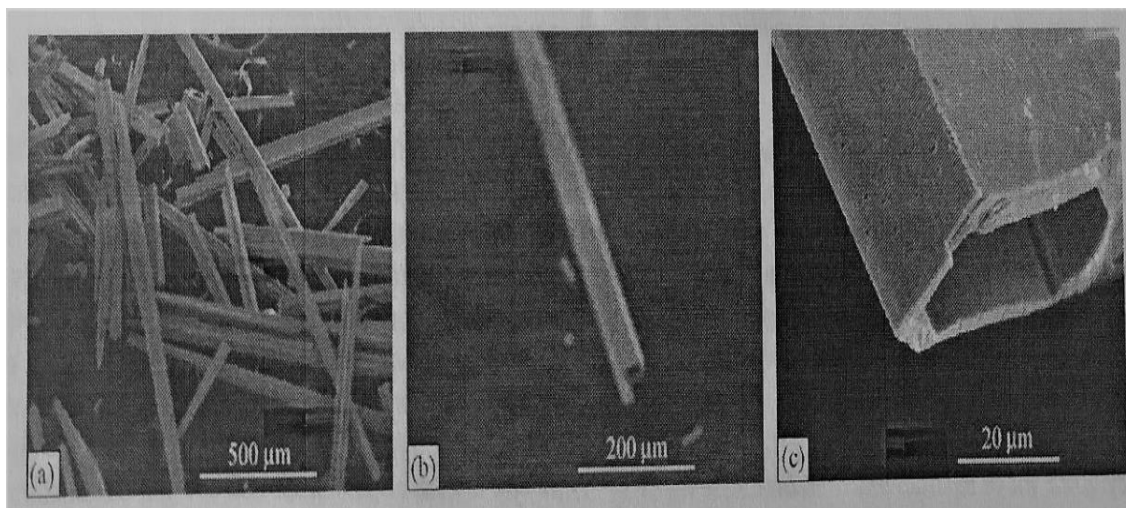


Fig. 1.7. Imagini SEM la diferite mărimi ale microtuburilor de *Te* sintetizate în atmosferă inertă [30]

În ultimii ani, datorită creșterii interesului general pentru nanotehnologii, se acordă o atenție considerabilă creșterii, și aplicării *Te* nanostructurat sau amorf.

În lucrarea [31], au fost crescute prin evaporare termică în vid de 10^{-5} Torr, cu viteza de depunere 1 Å/s, nanotuburi de telur pe substraturi de siliciu (111) pur și siliciu cu nanoparticule de argint/aur, la temperatura 100°C. S-a constatat (Fig.1.8), că la utilizarea matricei de nanoparticule metalice, densitatea nanotuburilor crește, iar diametrul lor se micșorează.



Fig. 1.8. Imagini SEM a) nanotuburilor de Te crescute prin depunerea filmului de Te pe substrat de Si (111) pur, la 100° C, b) Vedere mărită a unei părți din figura a), d) Nanotuburi crescute pe substrat de Si (111) acoperit cu nanoparticule de Ag, f) Nanotuburi crescute pe substrat de Si (111) acoperit cu nanoparticule de Au [31]

Fabricarea peliculelor subțiri de *Te* amorf, a fost realizată de Ray și colegii săi [32] prin răcirea substratului până la temperatura de 125 K, utilizând pentru răcire un rezervor cu azot lichid. Telurul de o puritate de 99,99% a fost evaporat în vid extrem de 10^{-9} Torr, dintr-o barcă de molibden cu grosimea de 0,1mm, folosind un sistem de rotire, pentru a obține concomitent opt structuri funcționale, în care au fost încorporate pelicule de telur cu grosimea de 100 nm prinse între doi electrozi de cupru. Cuprul a fost succesiv evaporat, de asemenea prin evaporare termică, dintr-un alt evaporator. Distanța de la sursă la substrat a fost de 50 cm.

Trebuie de menționat, că în ultimul deceniu au apărut diverse metode chimice, care în pofida imperfecțiunilor, atrag o atenție din ce în ce mai mare. De exemplu J. Ma, X. Liu și echipa, au preparat pelicule subțiri de telur prin metoda solvotermală [33]. Ei au prezentat o metodă hidrotermală simplă pentru creșterea selectivă a nanofibrelor de telur pe substraturi de sticlă la temperaturi joase într-un singur pas. Prin intermediul schimbului de sarcini pozitive pe lamele de

sticlă. Când pe ele apar sarcini mari, are loc creșterea selectivă a nanofibrelor de telur prin nucleație eterogenă. Procesul formării nanofibrelor de telur, pe suprafața substratului, constă în următoarele: inițial a fost dizolvat TeO_2 în soluție mixtă de apă și etanol, agitându-se continuu; apoi în soluția dată a fost presărat hidrat de hidrazină și puse substraturile de sticlă sau Al_2O_3 : amestecul obținut a fost amplasat într-o autoclavă din oțel inoxidabil cu capacitatea 33 ml, și menținut la temperatura $150^{\circ}C$ timp de 24h, și apoi răcit la temperatura camerei în mod natural. În cele din urmă, lamelele de sticlă acoperite cu telur nanofibrilar de culoare gri, au fost spălate cu apă distilată și etanol și uscate la temperatura camerei. Filmele de telur astfel pregătite, s-au dovedit a fi omogene, cu o bună aderență la substrat. Morfologia și dimensiunea nanofibrelor de telur astfel obținute, este prezentată în imaginile din Figura 1.9.



Fig. 1.9. Imagini SEM ale peliculelor fine de Te pe substraturi de sticlă, obținute prin metoda solvotermală [33]

O altă metodă chimică de fabricare a peliculelor nano - bidimensionale de telur, propusă de Wang și colegii săi în [34], constă în descompunerea termală a foliei de telur dietilditiocarbomato (TDEC), având ca rezultat creșterea nano fulgilor de telur. Fabricarea se execută în trei etape:

- 1) prepararea unei soluții precusore, prin dizolvarea TDEC în cloroform.
- 2) pregătirea unei folii subțiri TDEC prin înmuierea unui substrat de sticlă în soluția precusore la temperatura $10^{\circ}C$.
- 3) pregătirea filmelor de telur nanostructurate prin piroliza filmelor subțiri TDEC la temperatură constantă ($350-450^{\circ}C$) timp de 30 minute în prezența azotului lichid.

În procesul pirolizei are loc descompunerea TDEC și se pot obține nanofilme uniforme 2D, compuse din nanofulgi de telur (Fig. 1.10)

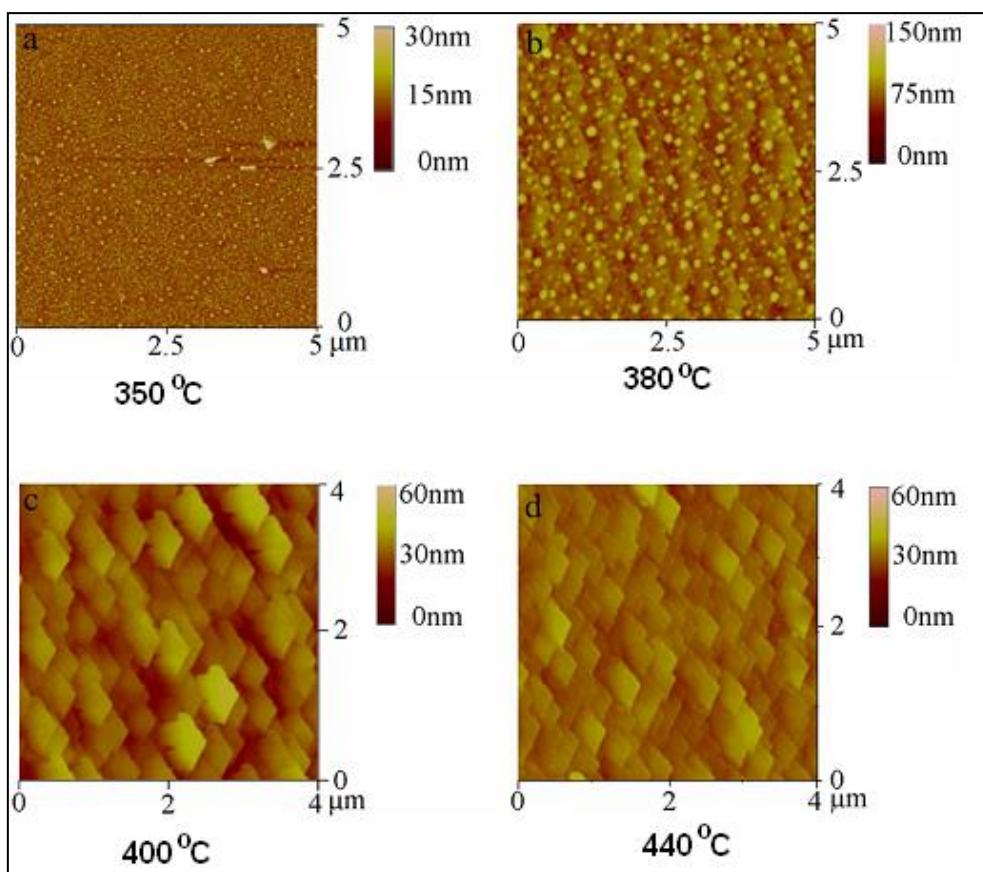


Fig. 1.10. Imagini obținute cu microscopul atomic de forță (AFM) a filmelor de telur nanostructurat preparate la diferite temperaturi de descompunere TDEC [34]

Liang și Qian au propus o metodă simplă de sinteză a nanofirelor de telur, printr-o reacție chimică într-o soluție apoasă [35]. Metoda constă în tratarea hidrotermală a unui amestec de Na_2TeO_3 , polivinilpirolidona (PVP) și $Na_2S_2O_3$, dizolvat în apă distilată la $160^\circ C$. În timpul reacției hidrotermale, Na_2TeO_3 este redus cu $Na_2S_2O_3$, formând nanofire de Te ; în același timp, Na_2TeO_3 este oxidat în $Na_2S_2O_3$. Formarea nanofirelor de telur 1D poate fi atribuită la doi factori: telurul trigonal are structură cristalină foarte anizotropă, care constă din lanțuri elicoidale de atomi legați covalent paralel cu axa c , și alt factor foarte important este PVP-ul solubil în apă în procesul reacției hidrotermale.

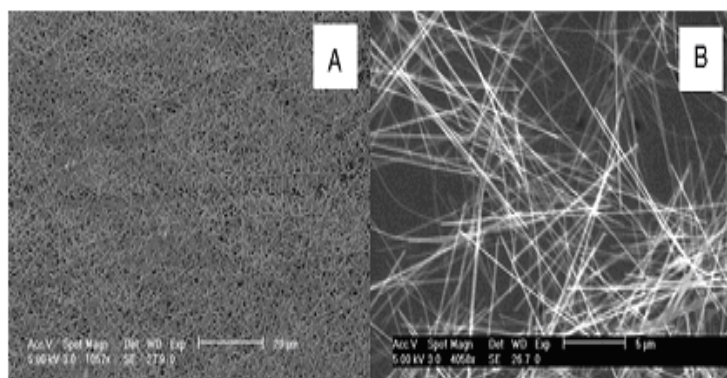


Fig. 1.11. Imagini SEM cu diferite mărimi ale nanofirelor de telur [35]

Deoarece telurul trigonal, sintetizat are o structură cristalină extrem de anizotropă, se formează nanofire cu diametre în intervalul 20-35 nm, aspectul cărora este arătat în Figura 1.11. Spectroscopia de raze X cu dispersie de energie (EDX) și modelul de difracție a razelor X (XRD) prezentat în Fig. 1.12 au arătat că nanofirele sintetizate într-adevăr sunt din *Te*.

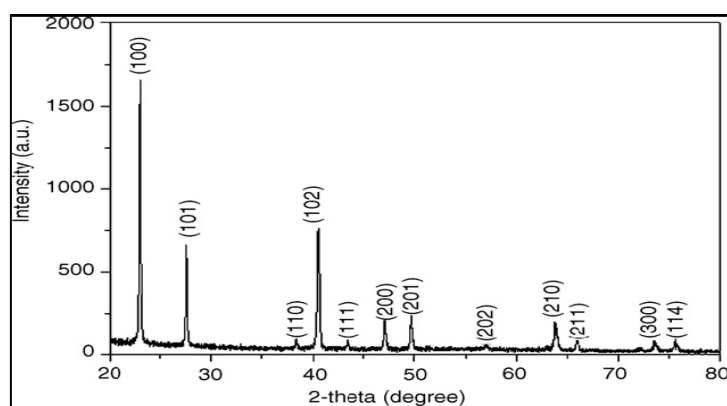
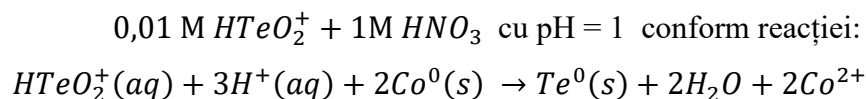


Fig. 1.12. Modelul difracției razelor X a nanofirelor de *Te*, sintetizate prin metoda propusă în lucrarea [35]

Rheem și colegii săi [36] au propus o metodă chimică de sinteză a nanotuburilor de *Te*, care constă din câteva etape:

- ✓ Sinteza nanofirelor de cobalt (diametrul 70, 120 și 220 nm) prin metoda electrodepoziției aliajului de $1M\ CoCl_2 + 1M\ CaCl_2$, utilizând carcase (șabloane) din membrane policarbonate.
- ✓ Extragerea nanofirelor de cobalt prin dizolvarea șablonului în 1-metil-2-pirolidinonă.
- ✓ Sinteza însăși a nanotuburilor de *Te* prin înlocuirea galvanică a atomilor de Co (sacrificarea nanofirelor de cobalt) cu atomi de *Te*, într-un electrolit format din:



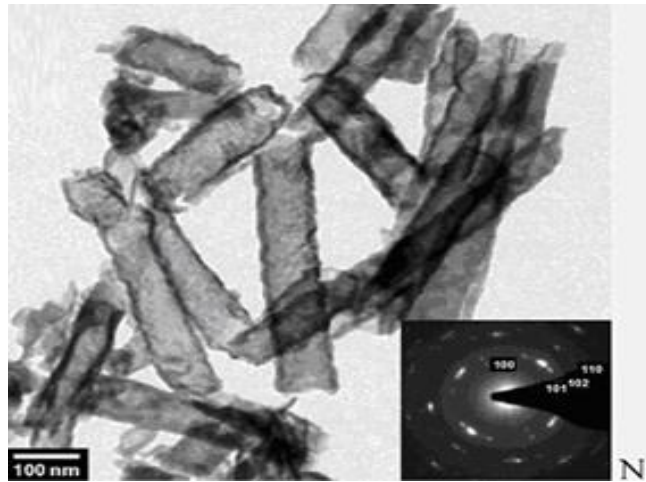


Fig. 1.13. Imagini SEM a nanotuburilor de telur [36]

Prin această metodă au fost sintetizate nanotuburi de telur cu diametrul mediu 85 nm, 140 nm și 250 nm. Difrakția electronilor a zonei selectate (SAED) indică o structură nanocristalină a nanotuburilor de telur, care au o dimensiune a granulelor < 10 nm (Fig.1.13).

1.3 Proprietățile electrofizice ale peliculelor subțiri de telur și aplicarea lor

Proprietățile electrofizice ale filmelor de *Te* au fost studiate atât la curent continuu [18,22,23,30,35,36,39,42] cât și alternativ [46]. Aceste filme se aplică la elaborarea diodelor cu coeficientul de rectificare 106 [52], traductoare de radiație IR [41], tranzistori cu efect de câmp [41,52], traductoare piezoelectrice [38,42], termobaterii [42], bioinginerie [51] și altele. În lucrările [22,23,30,36] a fost analizată dependența electroconductivității de intensitatea câmpului electric aplicat, iar în [39,44] de temperatură. În lucrările [19,21,40,41,42,45], prin studiul efectului Hall, a fost determinată mobilitatea purtătorilor de sarcină. Caracteristica curent-tensiune a filmelor nanocristaline de telur, preparate prin metoda evaporării termice în vid, reprezintă o dependență liniară, ce se supune legii lui Ohm [22,23,35,36].

S-a observat [38], că rezistivitatea filmelor subțiri de telur ($d < 3000 \text{ \AA}$), crescute pe substrat de mică, descrește cu creșterea grosimii lor (Fig.1.14). La grosimi mai mari de 2000 \AA , rezistivitatea filmelor la temperatura camerei, devine aproximativ constantă și egală cu $(5 \pm 1,5) \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$, independent de natura substratului.

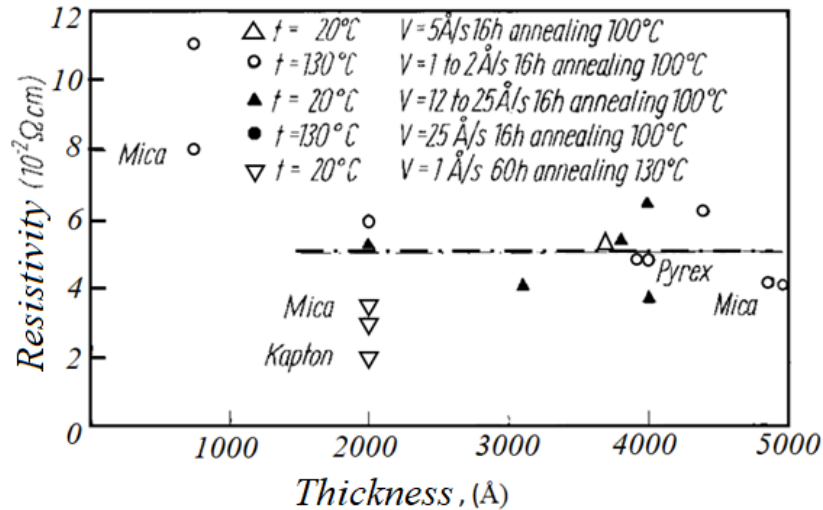


Fig. 1.14. Rezistivitatea filmelor de telur în dependență de grosimea lor, la temperatura camerei [38]

Creșterea electroconductivității filmelor subțiri ($d < 3000 \text{ \AA}$) de telur, odată cu creșterea grosimii lor, a fost observată și de Dinno și colegii [18]. Potrivit autorilor, pentru grosimi mici, era de așteptat o astfel de creștere, deși nu există o teorie bună, care să țină cont de filmele semiconductoare, în special, cu defecte structurale.

Efectul temperaturii asupra rezistivității filmelor de Te , a fost studiat în lucrările [38,39,44]. Figura 1.15 prezintă dependența de temperatură a rezistivității unei pelicule de telur cu grosimea $0,5 \mu\text{m}$ [38]. După cum se vede, această dependență în intervalul de temperaturi 250 și 375 K, prezintă o linie dreaptă care poate fi descrisă prin relația [38]:

$$\log \rho = 400 \frac{1}{T} + K \quad (1.1)$$

unde K - este o constantă, ρ - rezistivitatea, T - temperatura absolută. Dusterhöft și coautorii [20] au obținut anterior o relație asemănătoare, pentru telurul monocristalin de-a lungul axei c la temperaturi $T > 200 \text{ K}$.

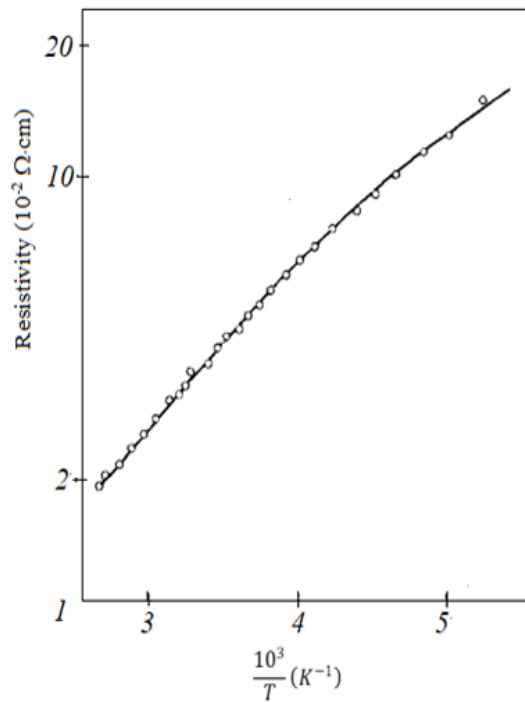


Fig. 1.15. Dependenta rezistivității peliculei de telur de temperatură [38]

Autorii lucrărilor [35,36] au determinat proprietățile electrice ale nanotuburilor și nanofirelor de *Te*, fabricate prin metode chimice. Dependenta de temperatură a rezistenței electrice a nanotuburilor de telur, obținute prin înlocuirea galvanică [52] este reprezentată în Figura 1.16.

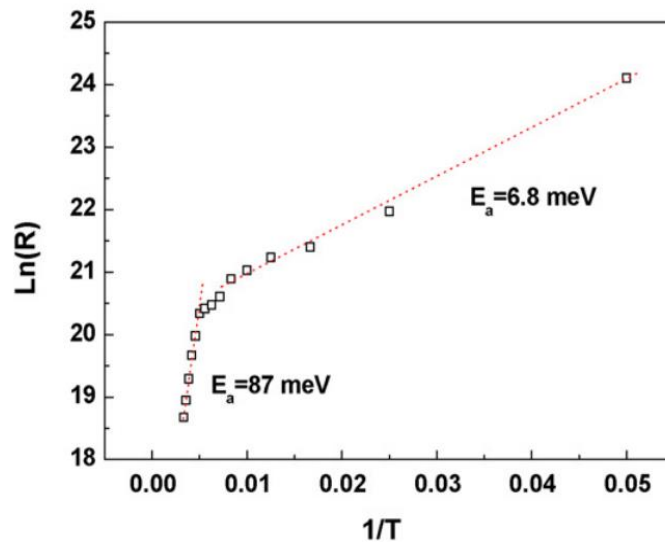


Fig. 1.16. Dependenta de temperatură a rezistenței electrice a nanotuburilor de telur cu diametrul de 220 nm, fabricate prin înlocuire galvanică [36]

Se observă două segmente liniare cu energiile de activare 87 și 6,85 meV pentru temperaturi mai mici de 200 K. Aceste mărimi se află în domeniul energiilor de activare între 6 și

178 meV, raportate anterior pentru filmele subțiri de diferite grosimi, obținute prin evaporare termică în vid [47]. În figura 1.17 sunt prezentate curbele dependenței rezistivității de temperatură, pentru trei filme de telur cu grosimea de 90, 185 și 275 nm, obținute în [44].

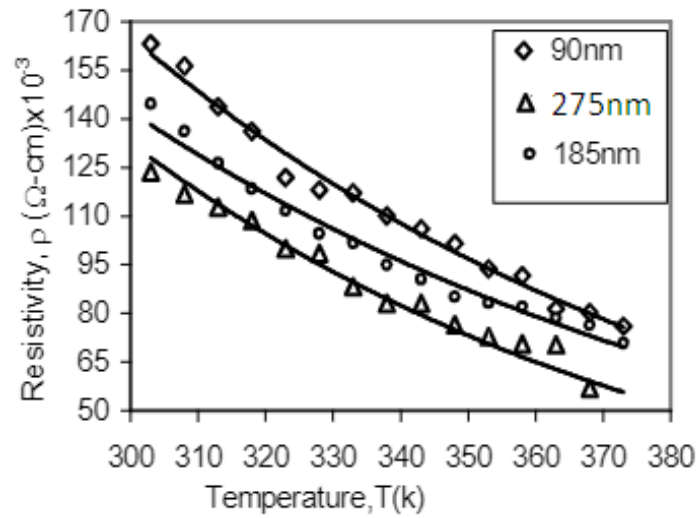


Fig. 1.17. Variația rezistivității în dependență de temperatură [44]

Conform acestei figuri, odată cu creșterea temperaturii se atestă o scădere a rezistivității, indicând un comportament de tip semiconductor a acestor filme. Influența vitezei de depunere a peliculelor nanocristaline asupra conductivității lor electrice, a fost investigată în lucrările [40,44]. În figura 1.18 este prezentată această dependență, măsurată la diferite temperaturi [40].

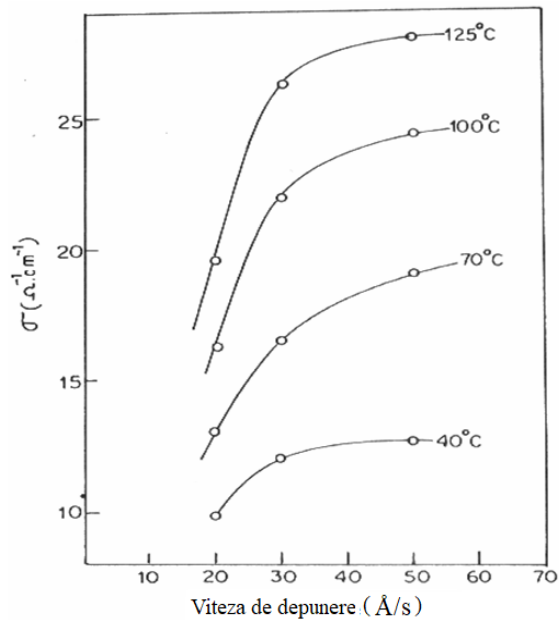


Fig. 1.18. Dependența conductivității electrice a peliculelor de telur de viteza de depunere, măsurată la diferite temperaturi [40]

Creșterea vitezei de depunere până la 30 Å/s, duce la o mărire bruscă a conductivității electrice a peliculelor, apoi creșterea încetinește și la viteze mari de depunere ajunge la saturație.

Rezultatul este explicat prin micșorarea dimensiunilor cristalinelor, care după cum rezultă din lucrarea [21], variază în diametru de la 380 Å la o viteză de depunere de 1,7 Å/s până la 67 Å la viteza de depunere de 17 Å/s. Tratarea peliculelor duce la creșterea ulterioară a dimensiunilor cristalinelor. Conductivitatea electrică a peliculelor tratate se mărește de aproape două ori în comparație cu cea a peliculelor proaspăt preparate [40].

Dependența concentrației și mobilității golurilor de grosimea filmului de telur au fost studiate în lucrările [21,40,42,45]. În lucrarea [42] au fost analizate proprietățile electrice ale filmelor de telur prin studiul dependenței concentrației golurilor de grosimea acestor filme și temperatura substratului la depunere. Graficul acestei dependențe pentru filmele de diferite grosimi este prezentat în figura 1.19. Se vede că, filmele cele mai perfecte (cu o concentrație maximă a purtătorilor de sarcină), se obțin la temperatura substratului la depunere, de 393K, independent de grosimea peliculei. Pe de altă parte, concentrația golurilor scade cu creșterea grosimii ei, independent de temperatura substratului la depunere.

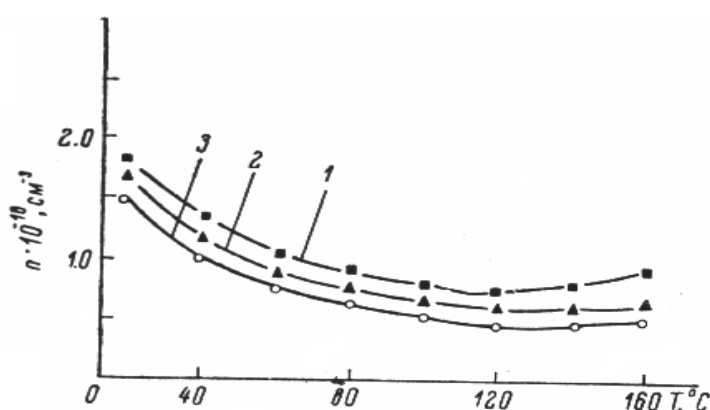


Fig. 1.19. Dependența concentrației golurilor în peliculele de telur cu grosimea 300 Å (1), 1000 Å(2) și 1 μm (3) de temperatura substratului la depunere [42]

Dependența concentrației golurilor de temperatură pentru trei probe cu grosimi diferite, a fost studiată în lucrarea [45] și este reprezentată în Figura 1.20. După cum se poate observa din această figură, concentrația golurilor scade pe măsură ce grosimea filmului crește, ceea ce este compatibil cu rezultatele lucrării [42], analizate mai sus.

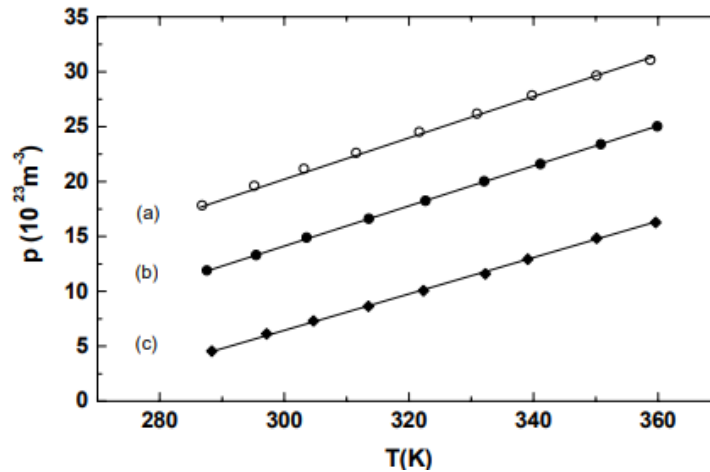


Fig. 1.20. Dependența concentrației golurilor de temperatură, pentru filmele depuse în diferite condiții experimentale [45]: a) $T_s=293\text{K}$, $r_d=2\text{ nm/s}$, $d=120\text{nm}$; b) $T_s=293\text{K}$, $R_d=2\text{ nm/s}$, $d =1100\text{ nm}$; c) $T_s=370\text{K}$, $r_d=22\text{ nm/s}$, $d = 1030\text{ nm}$

Analiză comună a lucrărilor enumerate, permite să concludem că creșterea concentrației purtătorilor, odată cu micșorarea grosimii peliculei se datorează micșorării concentrației centrelor acceptoare – din cauza creșterii numărului de defecte (grad minim de ordonare) în peliculele foarte subțiri.

Mobilitatea Hall a purtătorilor de sarcină depinde de temperatură și în mare măsură de mecanismul de dispersie [20,21,40-42]. În peliculele policristaline pe lângă mecanismele clasice de dispersie a fononilor și impurităților, trebuie să luăm în considerare, de asemenea, dispersia în zonele intergranulare. Anume acest mecanism de dispersie este considerat de către autorii lucrării [41] foarte important și conduce la faptul, că mobilitatea purtătorilor de sarcină în filmele policristaline este aproximativ cu un ordin mai mică decât în monocristalele de telur. În figura 1.21 este reprezentată mobilitatea Hall pentru filme subțiri de telur de diferite grosimi [21]. Din această figură se observă că mobilitatea purtătorilor, crește exponențial cu temperatura, conform expresiei:

$$\mu_H = \mu_0 \left(-\frac{E}{kT} \right) \quad (1.2)$$

unde

$$\mu_0 = \frac{e \cdot \vartheta}{NkT} \quad (1.3)$$

și E - energia de activare, e - sarcină elementară, ϑ - viteza medie termică a purtătorilor de sarcină, N - numărul de cristalite pe cm de lungime a peliculei, k - constanta Boltzmann.

Energia de activare estimată este $E = 0,046 \pm 0,01$ eV, iar valoarea lui $\mu_0 = (410 \pm 100)$ $\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$

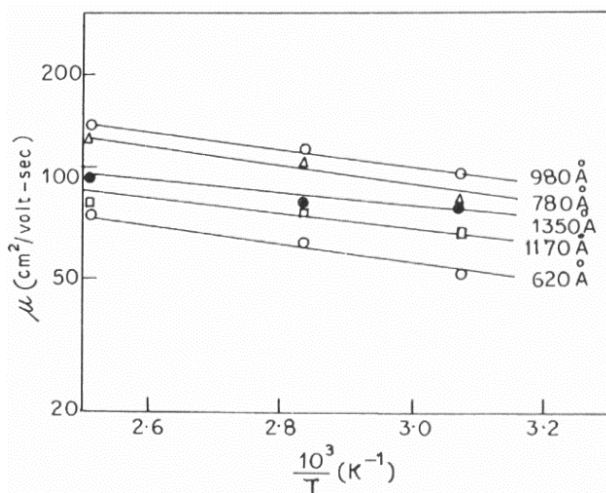


Fig. 1.21. Dependența mobilității Hall de temperatura [21]

Autorii [19,21] consideră, că deoarece mobilitatea purtătorilor de sarcină se modifică puțin sau chiar rămâne neschimbată în dependență de grosimea peliculei, dispersia la suprafață nu poate juca un rol important în mecanismul de conductibilitate a peliculelor de telur. Dependența de temperatură a mobilității purtătorilor de sarcină în aceste pelicule, poate fi explicată în intervalul de temperaturi 77 – 350 K, prin dispersia clasică a ionilor de impurități, iar în intervalul de temperaturi mai mare ca 350 K, prin contribuția dispersiei de fononi sau dispersia la suprafața stărilor locale în domeniile intergranulare [21].

Proprietățile electrofizice ale filmelor de *Te* amorf au fost studiate în lucrările [32,44]. În Figura 1.22 este prezentată dependența rezistenței cât și a rezistivității unui film de telur amorf, de temperatură [43]. Variația rezistenței cu creșterea temperaturii se datorează atât dependenței inerente de temperatură cât și recoacerii în timpul experimentului. În lucrarea [32] au fost studiate filme de telur amorf, cu grosimea 100 nm la temperaturi joase de 125 K, fiind depuse în vid înalt (UHV) în configurații sandwich, între doi electrozi de cupru.

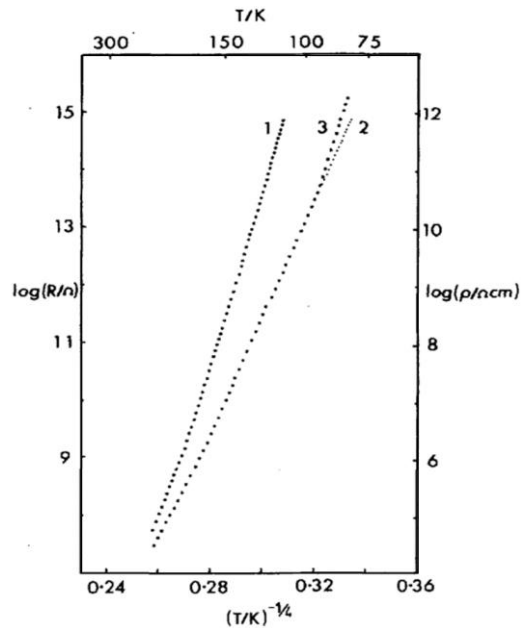


Fig. 1.22. Rezistență (și rezistivitatea) în dependență de temperatură, pentru o peliculă de *Te* amorf de grosimea 174 nm: (1) după depunerea la 225 K, (2) după bombardarea cu $10^{14} \times 100$ keV ioni de Ar^+ la temperatura 10 K; (3) încălzirea după recoacere la 70 K timp de 3,5 ore [43]

Dependența la scară logaritmică a curentului de tensiunea aplicată, pentru câmpuri mai mari de $4,5 \cdot 10^7$ V/m este reproductibilă și simetrică în ambele direcții (Fig. 1.23) și poate fi descrisă printr-o relație de tipul: $I \sim V^n$ cu $n = 1.6$. Acest mecanism nu poate fi atribuit lui Poole-Frenkel sau efectului Schottky, deoarece ambele efecte prezintă o dependență de tipul: $I \sim \exp(\beta V^{1/2})$, unde β este un coeficient de proporționalitate.

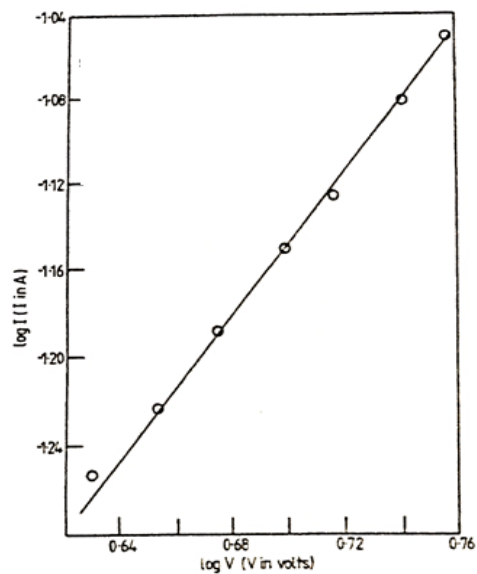


Fig. 1.23. Caracteristica volt-ampere în scară logaritmică pentru o peliculă de telur cu grosimea de 100 nm fixată între electrozi de cupru [32]

Autorii [32] au observat că dacă temperatura aplicată, este menținută constantă (tratare termică), crește conductanța filmului în cauză, fapt ce poate fi atribuit tranziției lente a structurii filmelor, de la o stare dezordonată la o stare cristalină, observată anterior în [43].

Proprietățile fotoelectrice ale filmelor subțiri de telur au fost studiate în lucrările [25,48-51]. Inițial, fotoconductibilitatea a fost detectată la temperatura azotului lichid în domeniul benzii fundamentale de adsorbție la aproximativ 0.34 eV [49]. În Figura 1.24 este reprezentată dependența spectrală a fotoconductibilității filmelor de telur de diferite grosimi la 77 K [49]. Din această figură se vede că, fotoconductibilitatea crește odată cu creșterea grosimii filmului de telur. Maximul variației fotoconductibilității relative pentru cele trei filme este la aproximativ 2 μm ($h\nu = 0,62$ eV), ceea ce permite aplicarea pe larg a acestor pelicule în elaborarea și producerea traductoarelor de radiație infraroșie.

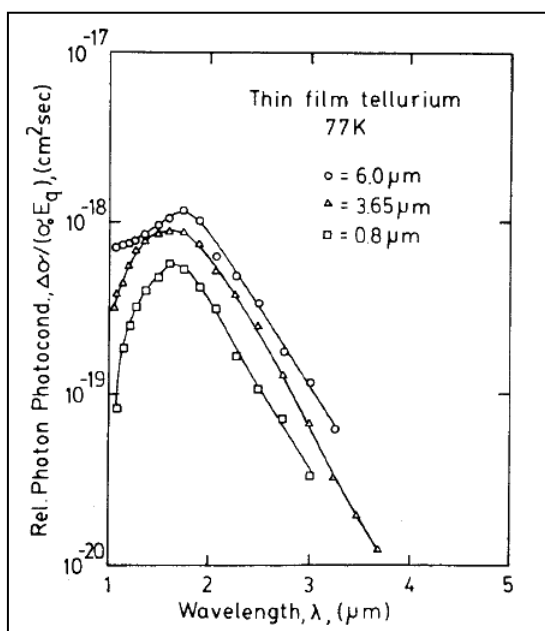
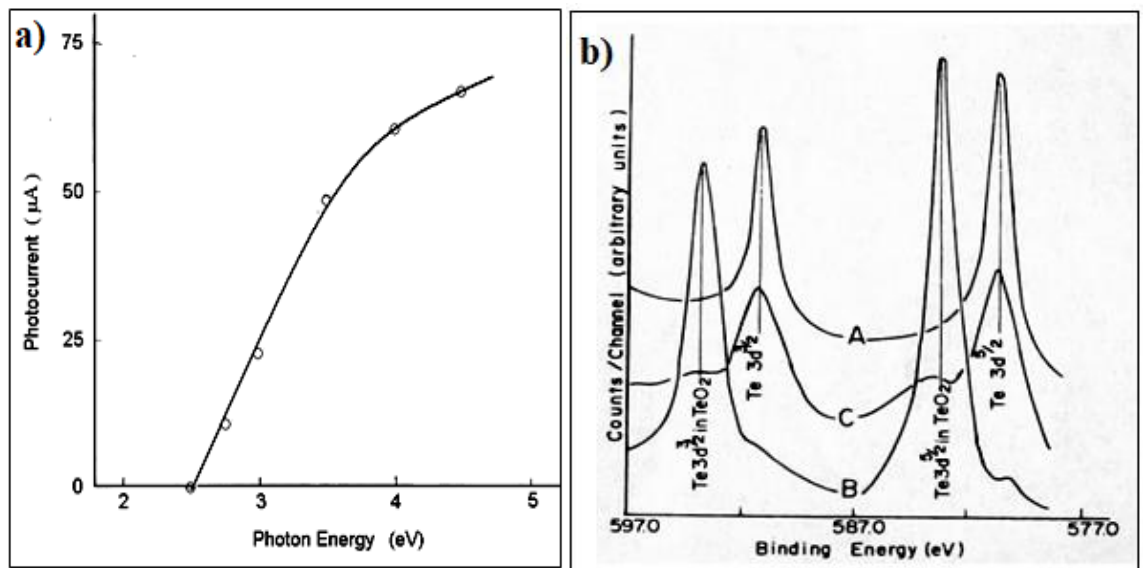


Fig. 1.24. Distribuția spectrală a fotoconductibilității relative (pe foton) a peliculelor subțiri de telur la temperatura 77 K [49]

În Figura 1.25 (a) este prezentată distribuția spectrală a fotoconductibilității peliculelor de telur cu grosimea de 100 nm după prelucrarea cu UV timp de 15 ore în aer. Se observă că fotocurentul apare la 2,5 eV, apoi crește monoton cu mărirea energiei fotonului. Fotoconductibilitatea peliculelor de telur în regiunea de energie înaltă a spectrului ($h\nu = 4.0 \div 4.5$ eV) apare numai în cazul dacă prelucrarea cu UV se efectuează în aer sau oxigen pur, iar dacă prelucrarea peliculelor cu UV este realizată în vid, atunci fotorăspunsul lipsește [51]. Investigarea spectrelor Roentghen a peliculelor de telur, recent pregătite și expuse la UV [48, 51], a arătat că

tratamentul cu radiație UV duce la oxidarea unui strat foarte subțire de la suprafață (~ 25 nm), adică la formarea unui strat subțire de TeO_2 , confirmat (Fig.1.25 b) prin spectroscopia fotoelectronică cu raze X (XPS). Astfel, pe suprafața telurului se formează o structură metal/oxid/semiconductor. Cu toate acestea, experimental a fost demonstrat că nu acest strat duce la apariția fotoconductivității în această regiune spectrală. Apariția fotoconductivității în această regiune spectrală se explică prin faptul, că la tratarea filmelor de telur cu raze UV în aer sau oxigen pur, are loc fotodesorbția O_2^- de pe TeO_2 , care îndoiește în sus marginile energetice a benzii interzise, ceea ce duce la creșterea concentrației golurilor și apariția fotoconductivității în cauză.



**Fig.1.25. a) Distribuția spectrală a fotoconductibilității peliculelor de telur [51],
b) Spectre XPS: (A)-proaspete; (B)-tratate cu UV;
(C) - 25 nm îndepărtate prin gravare [50]**

Proprietățile piezoelectrice ale filmelor subțiri de telur au fost studiate în lucrarea [38], în care a fost realizat un traductor pe bază de pelicule subțiri de telur dotat cu electrozi de aur, depuși pe substrat de sticlă, prin pulverizare termică în vid de 10^{-7} Torri (Fig. 1.26 a). Traductorul tensometric se fixează de-a lungul liniei BC, iar acțiunile mecanice sunt aplicate în punctul A. Lățimea substratului se micșorează uniform, de la linia de fixare de-a lungul lungimii senzorului, ceea ce asigură (la o grosime constantă a substratului) aceeași tensiune mecanică și deformare a suprafeței.

Dacă se aplică o tensiune uniaxială T de-a lungul axei Ox în planul Oxy , apar două deformări:

$$\varepsilon_{0x} = \frac{T}{E} \quad \text{și} \quad \varepsilon_{0y} = -\nu \frac{T}{E} \quad (1.4)$$

unde E - modulul Young, ν - coeficientul lui Poisson al substratului.

Aceeași deformație apare și în peliculele de telur, ceea ce duce la o schimbare a rezistenței lor electrice, care se măsoară cu un dispozitiv extern. Figura 1.26 (b) prezintă cinetica variației rezistenței electrice a traductorului tensometric cu pelicule de telur, la o întindere de $292 \cdot 10^{-6}$ m.

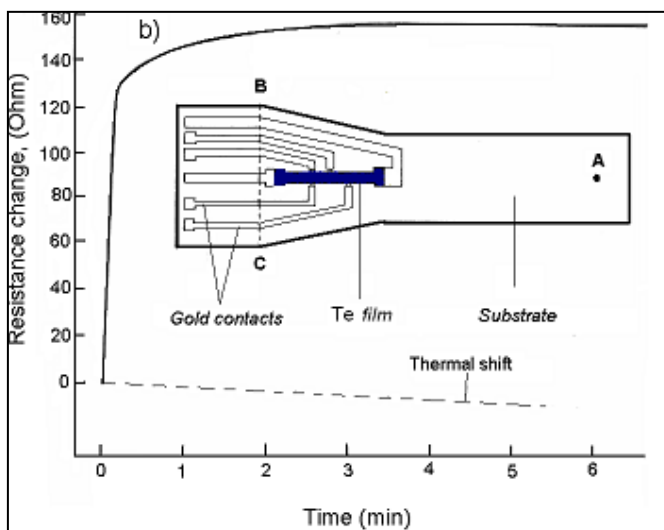


Fig. 1.26. (a) Traductor tensometric cu pelicule subțiri de telur pur; (b) Cinetica variației rezistenței electrice a traductorului tensometric la o întindere de $292 \cdot 10^{-6}$ m [38]

Se poate observa că 90% din semnal se obține în decursul primului minut de acțiune mecanică, iar restul (10%) în timp de 10 min.

1.4 Fenomene de suprafață în filme de telur la adsorbția gazelor și aplicarea lor

Peliculele subțiri de telur au proprietatea de adsorbție a atomilor și moleculelor de gaz din mediul înconjurător. Cea mai studiată este influența adsorbției oxigenului asupra conductibilității electrice a peliculelor. Prima dată așa studiu s-a făcut în lucrarea [54], în care oxigenul atomic, s-a obținut prin piroliza moleculelor de oxigen din filamentul fierbinte de wolfram.

S-a observat că adsorbția atomilor, produce schimbări destul de mari asupra conductibilității electrice a peliculelor, spre deosebire de adsorbția moleculelor, deci atomii de oxigen posedă o activitate chimică mai mare (Fig. 1.27). Se presupune că ionii de oxigen atomic și molecular apar în urma captării electronilor din banda de valență a telurului, ceea ce duce la creșterea concentrației golurilor (purtătorilor majoritari) și prin urmare, la creșterea conductibilității electrice. Variația conductibilității electrice depinde de presiunea oxigenului, care prezintă un maxim de 0,1 - 0,2 Torri, și de grosimea peliculelor. Astfel, la o grosime mai mare de

1 nm, efectul influenței adsorbției oxigenului atomic cât și molecular este considerabil mic. După părerea autorilor, proprietățile de adsorbție a peliculelor de telur se manifestă, numai în straturile foarte subțiri de aproximativ 0,06 - 0,5 nm.

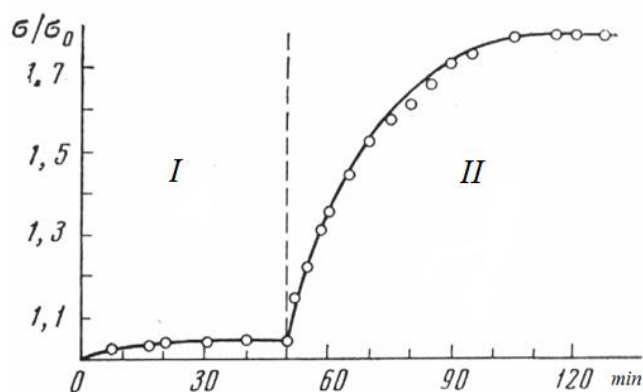


Fig. 1.27. Cinetica variației conductibilității electrice a peliculelor de telur prin adsorbția atomică (I) și moleculară (II) de oxigen [56]. Cu linie punctată se indică începutul generării oxigenului atomic.

Un studiu mai aprofundat al influenței oxigenului precum și azotului asupra proprietăților electrice ale peliculelor de telur a fost realizat în [55]. Grosimea peliculelor de telur obținute în această lucrare a fost de aproximativ 90 nm, adică semnificativ mai groasă decât în lucrarea [54]. În experiment, a fost folosit atât oxigen și azot uscat, precum și umed, și anume amestecurile ($O_2 - H_2O$) și ($N_2 - H_2O$). Peliculele au fost evaporate pe substraturi de sticlă, la temperatura camerei, cu o viteză cuprinsă în intervalul 200-500 A⁰/min. Materialul sursă a fost telur policristalin cu o concentrație a golurilor de $p=8 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ și o mobilitate Hall

$\mu_H = 160 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Din păcate, concentrația vaporilor de apă în aceste amestecuri nu a fost determinată, astfel încât rezultatele au valori doar calitative. Autorii susțin că toate gazele menționate mai sus, duc la o creștere a conductibilității electrice, încât adsorbția lor poartă un caracter ireversibil. Aceasta înseamnă că în procesul de desorbție, conductibilitatea electrică nu se reîntoarce la valoarea de bază corespunzătoare pentru cazul în care probele sunt în vid de 10^{-5} Torr. Creșterea conductibilității este atribuită exclusiv măririi concentrației golurilor, măsurată direct în timpul experimentului, prin metoda de investigare a efectului Hall. Modificarea concentrației golurilor corespunde exact modificării conductivității (cu o precizie de 1% -2%), așa precum este ilustrat în Figura 1.28 pentru sistemul ($O_2 + H_2O$). Mobilitatea Hall a fost calculată după formula:

$$R_H = \frac{A}{pe} = \frac{\mu_H}{\sigma} \quad (1.5)$$

Considerând $A = 1$, din figura 1.28 rezultă că μ_H rămâne aproape neschimbată pe durata ciclului gazos.

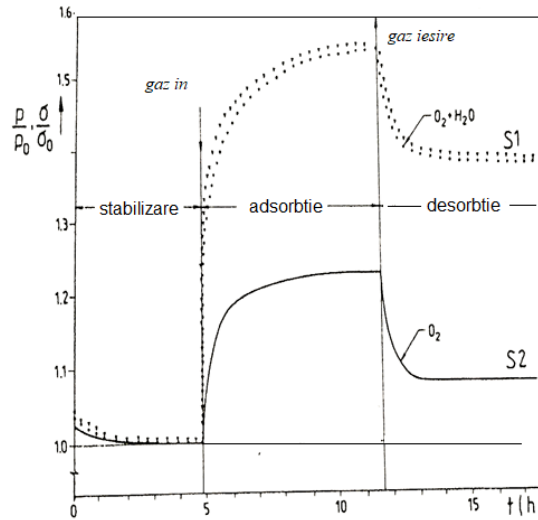


Fig. 1.28. Variația concentrației golurilor din peliculele de telur (– , în O_2 ; • în O_2+H_2O ; și ▼ -variația conductivității în (O_2+H_2O) [55]

Datele prezentate în Figura 1.28 demonstrează o creștere a concentrației golurilor în peliculele de telur în comparație cu cea a materialului sursă policristalin; de asemenea, mobilitatea golurilor scade semnificativ.

În lucrările [22,23] pentru prima dată a fost arătat că peliculele subțiri de telur au o sensibilitate înaltă și reversibilă la gazele toxice, cum ar fi dioxidul de azot (NO_2), monoxidul de carbon (CO) și propylamina ($C_3H_7NH_2$). Spre deosebire de semiconductorii oxizi, spre exemplu SnO_2 , In_2O_3 și alții, a căror sensibilitate către aceste gaze se manifestă numai la temperaturi înalte (250 – 500 °C), peliculele de telur interacționează cu ele la temperaturi joase, inclusiv temperatura camerei.

Figura 1.29 (a) prezintă dependența sensibilității peliculei de telur policristalin de concentrația moleculelor, la temperatura camerei [22]. Sensibilitatea a fost calculată ca variația relativă a rezistenței peliculei, luată în % per ppm :

$$S = \frac{|R_g - R_a|}{C \cdot R_a} \cdot 100 \quad (1.6)$$

unde R_a și R_g rezistența electrică a peliculei, în aer și în prezența vaporilor de NO_2 respectiv, C - concentrația acestor vapori.

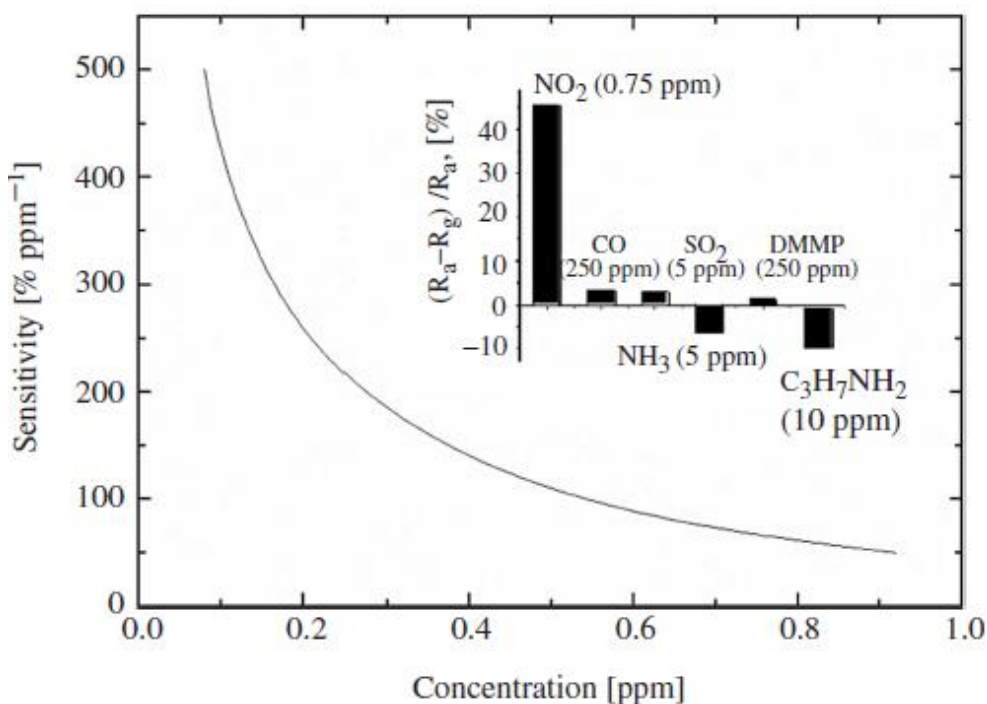


Fig. 1.29. a) Dependența sensibilității de concentrația moleculelor de NO_2 la temperatura camerei [56]; b) Diagrama comparativă a sensibilității peliculelor de telur la diferite gaze

Se observă că sensibilitatea peliculei crește brusc odată cu scăderea concentrației, astfel încât atunci când concentrația ajunge la aproximativ 0,1 ppm sensibilitatea ajunge la valoarea de $500\% \cdot \text{ppm}^{-1}$. Sensibilitatea la alte gaze este mai puțin importantă [23] și este, de ordinul $1,6\% \cdot \text{ppm}^{-1}$ la o concentrație de 4 ppm $C_3H_7NH_2$ sau 100 ppm de CO .

Diagrama comparativă a sensibilității peliculelor de telur la gazele enumerate mai sus este prezentată în Fig. 1.29 (b). Deoarece vaporii de propylamină duc la un efect opus, adică, la creșterea rezistenței straturilor de telur, indiferent de direcția de deplasare electrică, coloana corespunzătoare în diagramă, este prezentată invers 1.29 (b).

Filmele de Te sensibile la amoniac au fost preparate prin depunere termică în vid pe substraturi de alumina încălzite (370 - 430 K) și echipate cu electrozi de aur sau indiu [26]. În rezultatul experimentelor, s-a constatat că rezistența filmelor crește la expunerea la NH_3 , spre deosebire de NO_2 . Răspunsul în aer uscat se mărește liniar în intervalul 10-100 ppm (Fig.1.30) și se saturează la o concentrație mai mare de amoniac.

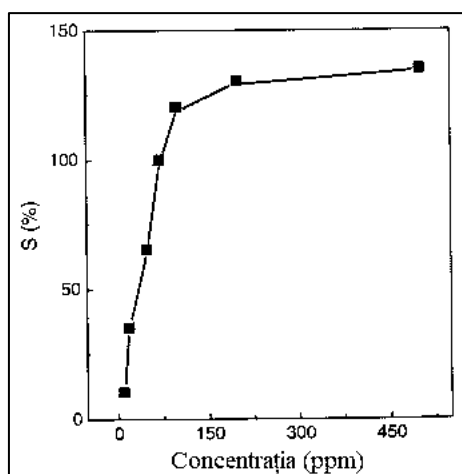


Fig. 1.30. Dependența sensibilității filmului de *Te* în aer uscat de concentrația de amoniac [26]

Caracteristicile tranzitorii la sesizarea amoniacului diferă esențial de cele la sesizarea dioxidului de azot. Timpul de răspuns constituie doar câteva secunde, pe când timpul de recuperare crește esențial până la aproximativ 24 de ore. Influența temperaturii de funcționare asupra acestor 5 parametri este aceeași ca și la sesizarea vaporilor de NO_2 . În lucrările [27,29] s-a observat că rezistența filmelor de *Te* crește reversibil la expunerea lor către sulfura de hidrogen (H_2S), ceea ce permite elaborarea senzorilor de H_2S operabili la temperatura camerei (Fig.1.31).

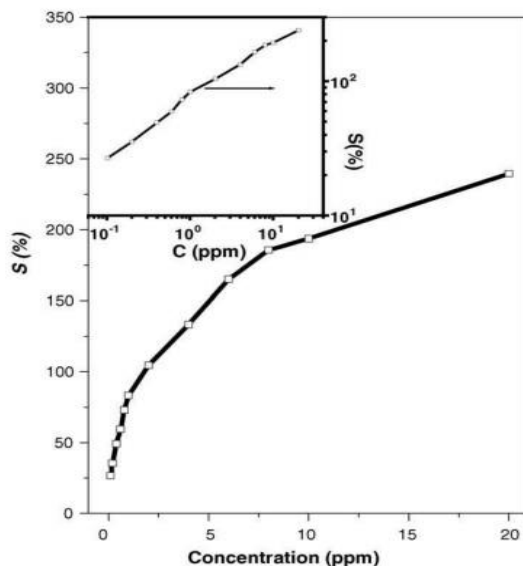


Fig. 1.31. Dependența sensibilității filmului de *Te* de concentrația de H_2S [27]

Sensibilitatea către acest gas toxic s-a dovedit a fi mult mai mare decât către NH_3 . Mai mult, s-a constatat că caracteristicile de detectare depind de microstructura substratului de depunere și de temperatura de funcționare: filmele depuse pe substrat de sticlă posedă o sensibilitate maximă [29].

1.5 Introspecție la capitolul 1

Reieșind din analiza bibliografică prezentată, se poate de constatat că telurul, descoperit încă în secolul al XVIII-ea, este un semiconductor elementar cu banda interzisă îngustă, actual studiat destul de complex atât din punct de vedere structural, cât și a proprietăților sale fizice și chimice. Spre deosebire de semiconductorii compuși, *Te* poate fi obținut în formă de pelicule subțiri prin diverse metode fizice sau chimice, evitând problemele stoichiometriei, avantaj ce permite aplicarea vastă a sa în electronică, fonică, medicină etc. Către începutul acestei lucrări, peliculele subțiri de telur erau în fond obținute doar în formă policristalină, iar studiul și aplicația lor erau axate pe proprietățile semiconductoare de volum sau /și contact. Doar câteva lucrări au fost dedicate obținerii și studiului proprietăților electroconductive ale peliculelor de *Te* nanostructurat ori amorf, crescute prin metode sofisticate la temperaturi extreme de 77 K. Studiul fenomenelor de suprafață, inclusiv celor de chemosorbție în filme subțiri de *Te*, se află doar la etapa inițială. Anterior se cunoștea doar influența adsorbției a oxigenului, dioxidului de azot, oxidului de carbon și propilaminei, asupra conductivității filmelor cu structură *policristalină* și doar în condițiile curentului continuu. Deși era deja ferm stabilit impactul remarcabil al adsorbției dioxidului de azot asupra conductivității electrice a acestor filme, chiar și la temperatura camerei, rămâneau neclari factorii ce limitau acest impact la expunerea de scurtă durată a lor, către gazul țintă. Nu era cunoscută influența dimensionalității granulelor de telur, materialului substratului, grosimii stratului activ, naturii și geometriei contactelor asupra proprietăților electroconductive ale structurilor funcționale, bazate pe telur nanocristalin sau amorf nanostructurat. Plus la cele menționate, devenise stringentă necesitatea elaborării unor modele fenomenologice ale mecanismului de interacțiune a filmelor de telur cu gazele, care ar ține cont de proprietățile fundamentale ale calcogenilor, inclusiv celor vitroși, dimensionalității elementelor adsorbitive, specificul moleculelor de gaze toxice adsorbite, precum și factorilor externi (temperatura, presiunea, umeditatea etc.) aferenți procesului de interacțiune.

Obținerea filmelor de *Te* nanocristalin, amorf /nanostructurat, sau bazate pe nanocompozite de *Te* și studiul complex al electroconductivității lor în condiții de interacțiune cu gazele toxice, comparativ cu electroconductivitatea lor în condiții obișnuite, identificarea legităților acestei interacțiuni, concomitent cu elaborarea unor modele fenomenologice, bazate pe principii fundamentale, va aduce la elaborarea unor noi detectori de gaze toxice, operabili în scară reală de timp la temperatura camerei, cu caracteristici dinamice avansate.

2. PREPARAREA MOSTRELOR EXPERIMENTALE, METODICI ȘI MIJLOACE DE CERCETARE

2.1 Fabricarea filmelor subțiri de telur nanocristalin ori amorf și a structurilor funcționale în baza lor

Filme de telur nanocristalin ori amorf obținute prin evaporare termică în vid

Fabricarea filmelor de semiconductori, prin creșterea lor fizică din stare gazoasă, este cea mai răspândită și pe larg aplicată în cercetările științifice și industria electronică. Această metodă este deosebit de atractivă când peliculele subțiri sunt obținute din semiconductori elementari ori metale, adică materiale, care transformându-se în stare gazoasă, nu se descompun în fracțiuni moleculare. Deoarece lucrarea prezentă este dedicată obținerii peliculelor speciale de telur elementar, dotate cu electrozi metalici, această metodă a fost selectată ca una de bază în activitățile tehnologice preconizate.

Pentru fabricarea peliculelor nanocristaline ori amorfe de telur, din stare gazoasă, a fost utilizată metoda evaporării termice în vid a telurului policristalin. Filmele au fost crescute pe substraturi de sticlă Pyrex, ceramică Al_2O_3 sinterizată, ori pe plăci monocristaline de Si acoperite cu pelicule izolante de SiO_2 , fără încălzirea ori răcirea lor. În toate cazurile a fost utilizat Te policristalin de o puritate 99,99%, iar evaporarea lui a fost efectuată la presiunea de lucru 10^{-4} Pa din bărci de tantal [57-59]. În acest proces tehnologic au fost folosite echipamentele industriale de vidare VUP-4 și VUP-5 (SUMI, Ucraina). Schema tipică a instalației destinate depunerii peliculelor subțiri prin evaporare termică este reprezentată în Figura 2.1. Modul de construcție a evaporatorului este astfel, încât să fie exclusă posibilitatea pierderii materialului în timpul depunerii. În decursul procesului tehnologic suprafața interioară a incintei de lucru se curăță periodic de straturile de material depuse în procesul evaporărilor precedente, iar evaporatoarele se corodează. În procesul creșterii peliculelor s-a constatat, că structura și morfologia lor depinde de calitatea materialului sursă (Te), materialului substraturilor, viteza și temperatura de depunere, precum și de tratarea termică ulterioară.

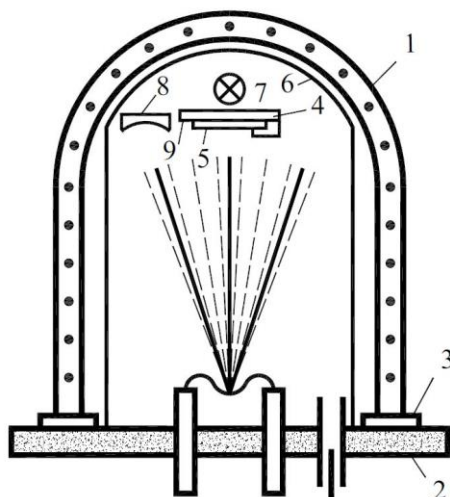


Fig. 2.1. Schema tipică a instalației destinate depunerii peliculelor subțiri prin evaporare termică (VUP-5)

1–clopot; 2–plită de bază; 3–garnitura de etanșare; 4–fixator de substrat; 5–substrat; 6 – ecran; 7–tub halogenic pentru încălzirea substratului; 8 –traductor al grosimii depuse; 9 – termocuplu pentru măsurarea temperaturii substratului.

Pelicule *nanocristaline* de telur au fost crescute pe substraturi din Pyrex [57] și ceramică Al_2O_3 sinterizată [58] cu suprafața de depunere în limitele 10 – 70 mm², plasate la distanța de 20 cm de la evaporator. Viteza de creștere constituia ~ 10 nm/s, fiind determinată prin măsurarea timpului de depunere și a grosimii peliculei crescute, care era determinată ulterior, utilizând microscopul interferometric MII-4 sau microscopul atomic de forță SIS SCAN Control C.

Pentru fabricarea structurilor funcționale, filmele de telur nanocristalin erau crescute pe substraturi ceramice din Al_2O_3 sinterizat, cu electrozi de platină interdigitali (Figura 2.2), depuși în prealabil. Electrozii au fost structurați la Siemens AG, lățimea electrodului fiind 15 μm și distanța dintre electrozi 45 μm. Ulterior structurile funcționale fabricate, au fost montate în prize standarde TO-16. Aspectul structurii funcționale este reprezentat schematic în figura 2.2 (a) [59], iar microimaginea substratului de ceramică cu electrozi de *Pt*, utilizat pentru fabricarea structurilor funcționale în bază de Te nanocristalin este reprezentată în figura 2.2 (b) [60]. Pentru fabricarea peliculelor amorfe de telur, viteza de creștere a fost mărită până la 30 nm/s, menținând ceilalți parametri tehnologici aceiași ca și la fabricarea filmelor nanocristaline.

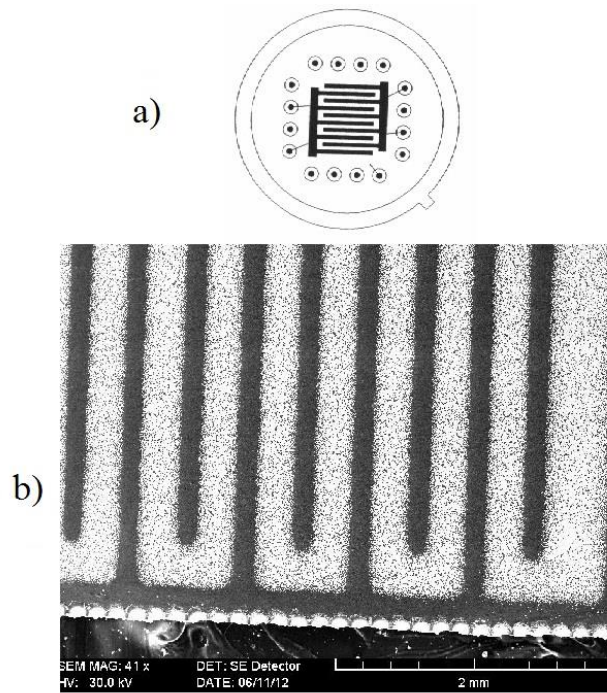


Fig. 2.2. Aspectul schematic al structurii funcționale în bază de *Te* nanocrystalin (a) și microimaginea substratului de ceramică cu electrozi de *Pt*, utilizat pentru fabricarea lor (b) [60]

Asemenea filme au fost crescute pe substraturi de sticlă Pyrex, ceramică sinterizată Al_2O_3 , pe plăci monocristaline de *Si*, acoperite cu pelicule izolante de SiO_2 , precum și pe substraturi din aluminiu oxidat. Structurile funcționale în baza filmelor subțiri de telur amorf au fost confecționate prin creșterea acestor filme atât pe substraturi din *Si* / SiO_2 cu electrozi din *Pt* depuși în prealabil prin metoda fotolitografică, cât și pe substraturi din aluminiu oxidat poros (Al/Al_2O_3) cu depunerea (aplicarea) succesivă a electrozilor de *Ag* ori *In*. În Figura 2.3 sunt reprezentate două microimagini de mărimi diferite ale structurii funcționale *Pt* / *a-Te* / *Pt*, fabricate prin creșterea filmelor subțiri de telur amorf [61]. Această structură constă dintr-o placă monocristalină de *p-Si* (montată în priză standard TO-16) pe care este crescut un strat dielectric subțire de SiO_2 , pe care prin metoda fotolitografică a fost depusă o serie de electrozi de platină. Electrozii au fost structurați în așa mod ca structura funcțională finală să fie constituită din câteva mostre experimentale ce pot fi studiate separat și concomitent. Lățimea fiecărui electrod constituia $\sim 22 \mu m$, iar distanța minimă dintre electrozi $\sim 22 \mu m$. Filmele de telur au fost crescute pe aceste substraturi prin metoda descrisă mai sus, viteza de depunere fiind 30 nm/s, iar durata constituind câteva secunde. La confecționarea structurilor funcționale pe substraturi din Al/Al_2O_3 , stratul poros de Al_2O_3 cu găuri nanometrice a fost obținut prin decupare electrochimică [63,64], iar electrozii de *In* ori *Ag* în formă de pernuțe

presate sau respectiv pastă de argint, au fost fixați la distanța dintre ei $\sim 5\text{mm}$, ceea ce permitea obținerea unei suprafețe active de aproximativ 30 mm^2 .

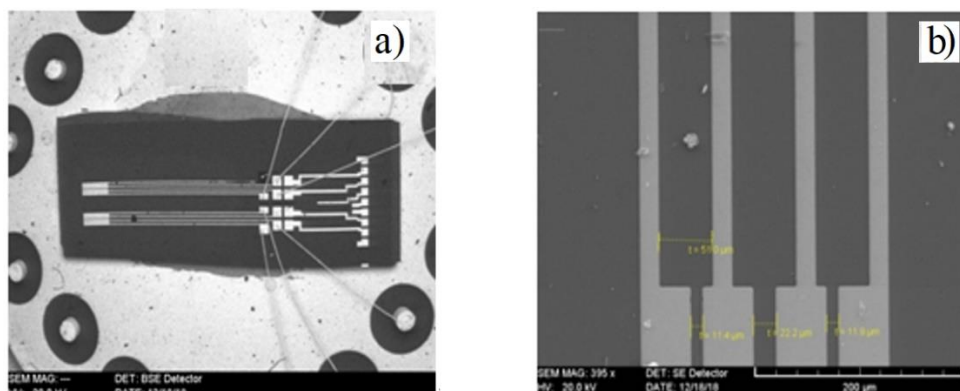


Fig. 2.3. Microimagini ale structurii funcționale $Pt / a\text{-Te} / Pt$ în bază de Te amorf [61]

Obținerea nanocompozitelor de Te prin metode chimice și fabricarea filmelor în baza lor

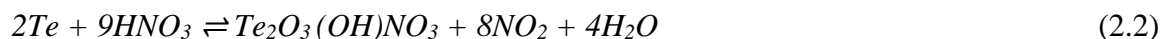
Metodele chimice de fabricare ale peliculelor de telur, au apărut în ultimul deceniu și, în pofida imperfecțiunilor, atrag din ce în ce mai multă atenție, datorită simplității, dar și a costurilor reduse. În lucrarea dată, metoda de obținere a nanocompozitelor Te / SnO_2 poate fi împărțită în mod convențional în patru etape [64-67]:

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

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



Concomitent, are loc sinteza dioxidului de telur conform reacțiilor:

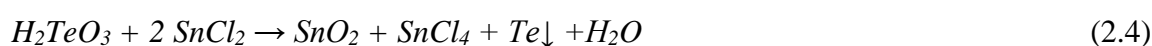


2. Obținerea unei soluții de clorură de staniu $SnCl_2$ prin dizolvarea sării $SnCl_2$ în acid sulfuric diluat.

Soluția apoasă de clorură de staniu ($SnCl_2$) a fost preparată în următorul mod: într-un recipient a fost pusă 1,6 g de clorură de staniu ($SnCl_2$), apoi agitând continuu a fost adăugat 4 g de acid sulfuric (H_2SO_4), diluat în 150g apă distilată. În rezultat, s-a obținut o soluție apoasă transparentă de $SnCl_2$.

3. *Obținerea unei suspensii de Te și SnO_2 prin amestecarea soluțiilor de clorură de staniu $SnCl_2$ și acid teluric H_2TeO_3 .*

Soluția apoasă de $SnCl_2$ a fost adăugată agitând continuu, în soluția apoasă de acid teluric (H_2TeO_3), obținută prin reacțiile (2.1-2.3). În rezultatul reacției, s-a format o suspensie de culoare neagră, iar clorura de staniu a acționat ca agent reducător.



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

Produsul solid obținut, a fost colectat din suspensia de Te și SnO_2 , prin filtrare sub vid și spălare cu apă distilată în mod repetat. În final, s-a obținut o pastă vâscoasă, care apoi a fost întinsă, prin tehnica de acoperire Doctor Blade, pe substrat de hârtie, formând o peliculă flexibilă (Fig.2.7), care după uscare la temperatura camerei timp de 24 de ore, avea grosimea de aproximativ 35 μm .



Fig. 2.7. Imaginea unui film subțire flexibil, bazat pe nanocompozitul $Te-SnO_2$ [66]

Conductibilitatea acestei pelicule la temperatura camerei era de ordinul $10^{-7} \Omega$. Toate procedurile de fabricare și testare prealabilă a filmelor flexibile în bază de nanocompozit $Te-SnO_2$, au fost repetate de câteva ori, pentru a verifica reproductibilitatea. Reactivii utilizați pentru fabricarea filmelor inclusiv, HNO_3 (55%) și $SnCl_2$ au fost achiziționați de la companiile Centro – Chem (HNO_3) și Brentag ($SnCl_2$) și utilizați fără purificare suplimentară.



Fig. 2.8. Imaginea mostrei experimentale de film flexibil, bazat pe nanocompozitul $Te-SnO_2$, montat în scaunul de testare [65]

Pentru testarea și cercetarea proprietăților electroconductive, mostre de filme flexibile au fost tăiate cu foarfecile, dotate cu contacte din pasta de Ag și conectate la circuitul exterior cu fire subțiri de Cu . Pentru a studia interacțiunea cu gazele toxice, mostrele (Fig.2.8) au fost fixate pe suporturi speciale (Fig.2.8), care permiteau introducerea lor în camerele de testare.

2.2 Mijloace de cercetare a morfologiei, compoziției chimice și structurii filmelor de telur

Morfologia suprafeței filmelor a fost investigată folosind microscopul electronic cu baleiaj (SEM) de modelul TESLA BS 340 ori VEGA TESCAN TS 5130 MM (Fig.2.9), fabricate la corporația TESCAN (Republica Cehă). Ultimul, dă posibilitatea de a obține imagini digitale flicker-free de o claritate foarte avansată. Datorită trăsăturilor caracteristice ale echipamentului, ce a fost folosit, s-au obținut imagini îmbunătățite, procesate și generate automat de microscop, cât și multe alte operații automatizate.



Fig. 2.9. Tescan Vega TS 5130 [68]

Pentru determinarea compoziției elementale ale peliculelor de telur ori de nanocompozite în baza lui (în limita incertitudinii instrumentale 1 - 2% at.) microscopul cu baleiaj VEGA TESCAN TS 5130 MM a fost dotat cu un bloc pentru realizarea analizei spectroscopice cu energie dispersivă a razelor X (EDX) de tipul INCA Energy 200 EDX, fabricat la compania OXFORD Instruments (Marea Britanie). Grosimea și forma filmelor fabricate, au fost studiate folosind microscopul atomic de forță AFM, SIS SCAN Control C (Photoni Tech Pte Ltd., Singapore).

Investigațiile structurale, inclusiv celor de fază ale filmelor de telur și nanocompozite în baza lui, au fost efectuate prin studiul difracției razelor X, utilizând difractometrul DRON – YM1 (Burevestnik, Rusia) cu radiație Fe $K\alpha$ (Fig.2.10). Difractometrul cu raze X de uz general DRON-YM1 este destinat diverselor studii cu raze X, cu posibilității de a utiliza diferite opțiuni și metode pentru obținerea tabloului de difracție al acestor raze, datorită accesoriilor specializate, înlocuibile, pentru goniometru, capacității de a schimba detectoarele etc [69]. Măsurarea intensității a fost efectuată utilizând un contor de scintilație, viteza de rotație a căruia a fost setată fie 2, fie 4 grade / min. Monocromatorul poate fi instalat atât pe fascicolul primar cât și pe cel difractat.



Fig. 2.10. Diffractometru DRON YM1 [69]

Tabloul de difracție a fost înregistrat prin măsurarea manuală sau automată a intensității razelor X pe puncte. În acest din urmă caz, mișcarea pasului se efectuează automat, iar numărul măsurat de impulsuri este înregistrat de o mașină de scris digitală. Dispozitivul de măsurare și înregistrare permite măsurători automate atât în intervale de timp constante, cât și prin utilizarea unui număr constant de impulsuri.

2.3 Crearea, calibrarea și umidificarea mediului gazos monitorizat din exterior

Studiul proceselor de adsorbție în corpurile solide reprezintă o provocare majoră, mai ales în ceea ce privește crearea unui mediu gazos cu concentrații precise ale componentelor. În general, există mai multe metode de a crea un astfel de mediu, precum utilizarea tuburilor permiative calibrate sau capilare de difuzie, cât și utilizarea cilindrelor cu amestecuri de gaze cu concentrații predefinite, conform documentației tehnice a producătorului. În unele cazuri, mediul gazos necesar poate fi obținut prin amestecarea controlată a diferitor gaze provenite din surse diferite.

Pentru a obține mediul gazos calibrat, care conține diverse gaze toxice și poluante, pot fi utilizate tuburi permiative calibrate și capilare de difuzie, fabricate de compania VICI Metronics din SUA. Aceste tuburi emit gaze toxice cu viteză diferită, în dependență de modelul (tipul) tubului respectiv. Aspectul schematic al tuburilor permiative și celor capilare de difuziune este reprezentat în Figurile 2.11 (a) și 2.11 (b), respectiv [70-73].

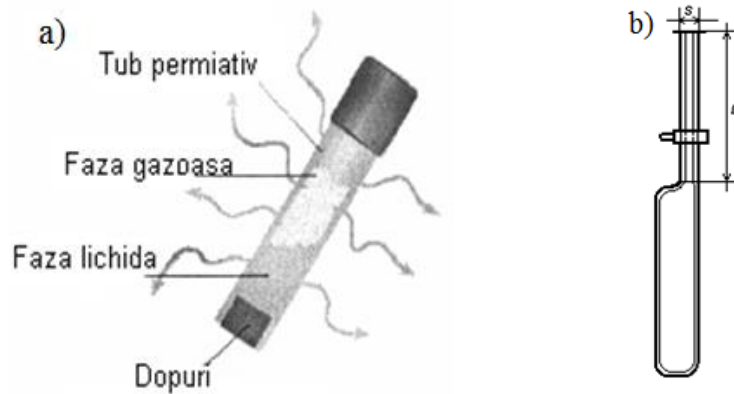


Fig. 2.11. Aspectul schematic al tubului permeativ (a) și celui capilar de difuziune (b) pentru generarea gazului toxic țintă calibrat [70,71]

Tubul permeativ (prezentat în Fig. 2.11,a) este format dintr-un cilindru de teflon închis cu dopuri de plută la ambele capete, în interiorul căruia este prezent un gaz toxic lichefiat. Pe întreaga sa lungime dintre dopurile de plută, vaporii de gaz difuzează prin pereții cilindrului. Viteza de difuzie este influențată de tipul tubului permeativ și de temperatura mediului ambiant. Pentru a calcula concentrația gazului din mediul gazos se utilizează relația:

$$C = \frac{rK}{F} \quad (2.5)$$

unde C - concentrația gazului în părți pe milion (ppm), r - viteza de difuzie (ng/min), $K = \frac{24,47}{M}$ - este o constantă pentru gazul în cauză, M - masa molară a gazului, F - debitul total al amestecului gazos obținut (aer pur + gazul țintă dat), luat în ml/min.

De exemplu, dacă pentru obținerea gazului toxic calibrat, de NO_2 se utilizează tubul permeativ «Extended Life Tube - STD», care la $30^{\circ}C$ asigură o viteză de difuziune 188 mg/min, atunci la debitul total de $F = 100$ ml/min, concentrația de NO_2 va fi $C = 1$ ppm, care poate fi monitorizată (diluat) suplimentar.

Tuburile capilare de difuziune care au fost utilizate pentru gazele țintă, cum ar fi: etanol (C_2H_5OH), acetonă ($CH_3)_2CO$, toluen C_7H_8 etc, la temperatura camerei se aflau în stare lichidă. Au fost utilizate tuburi capilare de difuziune cu lungimea capilarelor 7,62 cm, de tip "A" și "C" (Fig. 2.11,b), cu diametrele de 0,5 mm și 2,0 mm respectiv.

Viteza de difuzie se calculează conform relației:

$$r = 1.9 \cdot 10^4 T D_0 M \frac{A}{L} \log \frac{P}{P-\rho}, \quad (2.6)$$

unde r - viteza de difuzie (ng/min), T - temperatura absolută (K), D_0 - coeficientul de difuzie la presiunea 1 atm (cm²/sec), M - masa molară (g/mol), care în unitățile date este egală cu masa moleculară relativă $M = M_r$ (g/mol), A - secțiunea transversală a capilarului (cm²), L - lungimea capilarului (cm), P - presiunea atmosferică (Torr), ρ - presiunea vaporilor de gaz țintă, la temperatura T (în Torri). Viteza de difuziune calculată în așa mod se folosește pentru calculul final pentru calibrare, utilizând relația (2.6).

Instalația experimentală de obținere și monitorizare a mediului gazos cu utilizarea tuburilor permeative ori capilare de difuziune este reprezentată schematic în Figura 2.12.

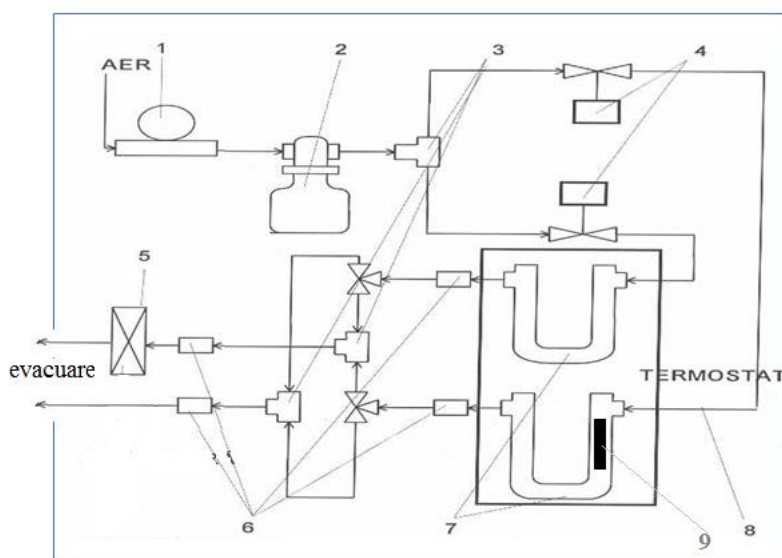


Fig. 2.12. Schema instalației experimentale pentru obținerea și monitorizarea mediului gazos [70-73]: 1 – pompa de aer; 2 - vas de sticlă pentru uscarea aerului; 3- distribuitoare; 4 - contoarele fluxului de masă; 5 - cameră de măsurări cu moștra de studiu; 6 - bucușe; tuburi în formă de U; 8 – conducte de conexiune din teflon, 9 - tub permeativ ori capilar de difuziune.

Membrana pompei de aer -1, asigură un flux de gaz purtător (aer), care fiind uscat într-un vas de sticlă - 2, umplut cu silicagel se împarte printr-un distribuitor – 3, în două fluxuri. Fluxurile fiecare câte 100 ml/min, sunt menținute constante, cu ajutorul dispozitivelor de control al fluxului de masă *MFC* (Mass Flow Controller), producător: Wigha, Gamperl Gastechnik, (Germania). Ambele fluxuri în continuare sunt trecute prin două coloane de sticlă - 7 de forma U, care sunt

amplasate într-un termostat cu apă - 8, în care apa se menține la temperatura de 30°C. În una din coloane gazul purtător este saturat cu vapori de gaz țintă. Saturația are loc datorită instalării în prealabil în această coloană a unui tub permiativ ori capilar de difuziune, cu gazul țintă. În cealaltă coloană, trece doar aerul purtător, care este încălzit la aceeași temperatură. În cele din urmă, ambele fluxuri pătrund în sistemul electronic de distribuție și amestecare prin conductele de teflon - 3.

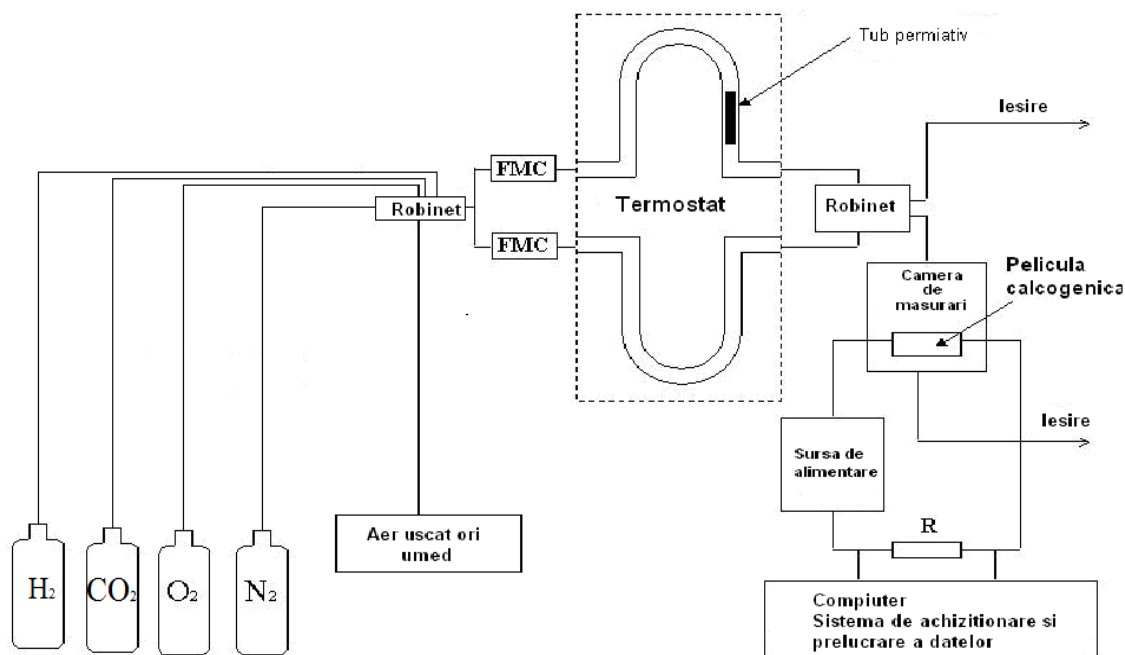


Fig. 2.13. Schema instalației experimentale pentru studiul influenței hidrogenului, azotului, oxigenului și dioxidului de carbon, precum și amestecurilor lor cu aerul și cu gazul țintă (NO_2) asupra electroconductivității peliculelor de telur sensibilă la gazele toxice

Acest sistem permite de a îndrepta spre camera de măsurare - 5, unde se află mostra experimentală succesiv - fluxul de aer pur, cel saturat cu vapori de gaz țintă sau amestecul lor în diverse proporții. Amestecarea în diverse proporții se realizează prin dirijarea debitului de gaz purtător (aer) sau a celui saturat cu vapori poluanți. Această dirijare se efectuează prin programarea prealabilă a dispozitivului ce dirijează MFC respectiv. În așa mod, în camera de măsurare se creează un mediu gazos cu concentrațiile date ale gazului țintă. În unele experimente legate de studiul influenței azotului, oxigenului, hidrogenului asupra proprietăților electrice ale telurului s-a utilizat instalația experimentală, schema căreia este reprezentată în Figura 2.13. Oxigenul, azotul, hidrogenul și dioxidul de carbon de puritatea 99,999% (Linde, Germania), din butelii separate, prin MFC se îndreptau spre un distribuitor dirijat electronic, care putea succesiv să îndrepte spre camera de măsurări gazul respectiv (O_2 , N_2 , H_2 sau CO_2), aer uscat sau aer umed [70-73]. Aerul

umed, cu concentrații controlate de vapori de H_2O a fost obținut utilizând soluțiile sărurilor saturate de $CaCl_2$, $NaBr$ și NH_4Cl . Este cunoscut [74] că soluțiile saturate ale acestor săruri permit de a obține aer cu umiditatea relativă de 32%, 58% și 79% respectiv.

2.4 Metodici de studiu a proprietăților electroconductive ale peliculelor de Te în condițiile adsorbției gazelor toxice

Proprietățile electroconductive ale peliculelor de telur la interacțiunea cu gazele toxice au fost studiate atât în condițiile curentului continuu cât și celui alternativ. Respectiv au fost schițate, realizate și utilizate doua metodici de studiu, care deși ambele automatizate și asistate de calculator, evident diferă esențial. Studiul acțiunii gazului poluant asupra conductibilității electrice la curent continuu a elementelor senzoriale în baza peliculelor de telur, a fost făcut cu ajutorul instalației experimentale automatizate, diagramă bloc al căreia este reprezentată în Figura 2.14. Ea consta din o serie de blocuri de comandă și / ori execuție inter-conectate funcțional feed-back ce permite măsurarea automată a caracteristicilor tranzitorii și celor curent-tensiune, cu posibilitatea de a varia pe larg parametrii cronometrici, electrice, termici și ambianți de măsurare. Blocurile funcționale erau dirijate de un computer (PC) dotat cu interfața (placheta) multifuncțională Lab-PC+ (ori AT – MIO – 16X) elaborată și produsă la concernul "National Instruments" SUA.

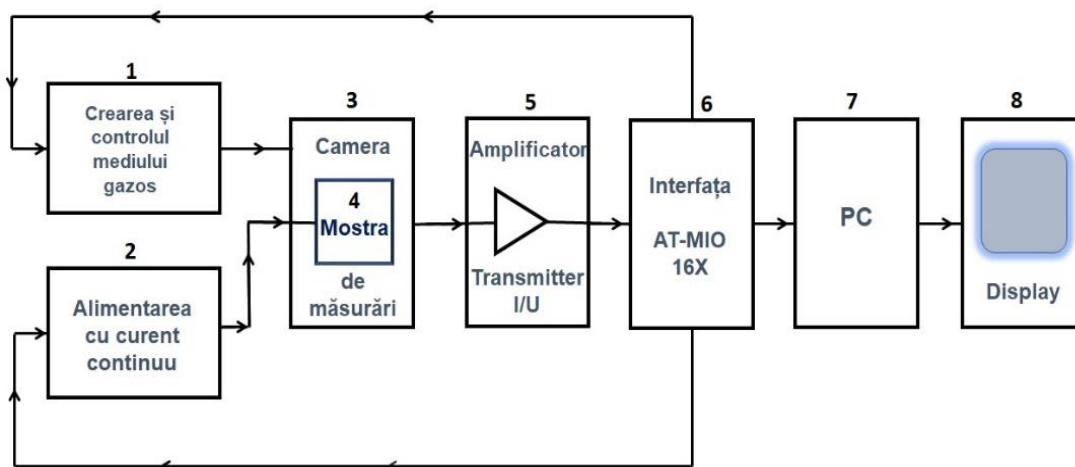


Fig. 2.14. Diagrama bloc a instalației experimentale pentru studiul conductibilității electrice la curent continuu a peliculelor de telur la interacțiunea cu gazele toxice: 1- blocul de creare și monitorizare a mediului gazos țintă; 2- blocul de alimentare cu curent continuu; 3 – camera ermetică pentru măsurători; 4 – mostra experimentală; 5 - traductorul I/U și amplificatorul; 6- interfața Lab-PC+ ori AT – MIO – 16X; 7- Computerul pentru dirijare și

stocare a datelor; 8- monitorul pentru vizualizarea parametrilor experimentali inițiali și prezentarea rezultatelor grafice în timp real.

Această plachetă conține un convertor succesiv de 12 bit analog-digital (CAD), care poate fi configurat în 8 canale de ieșire simple ori 4 canale diferențiale. Ea posedă de asemenea CAD de 12 bit ca sursă de tensiune și 6 canale cu timer. Pentru achiziția datelor și monitorizarea funcționării instalației a fost utilizat programul LabVIEW, (National Instruments, SUA) bazat pe limbaj grafic de programare. În acest limbaj au fost elaborate instrumente virtuale (programe de lucru) pentru măsurări automatizate ale caracteristicilor tranzitorii (I/t) sau curent tensiune (I/U) cu parametri cronologici și electrici anterior programați, suplinite de monitorizarea temperaturii și umidității mediului în care se afla mostra experimentală, precum și achiziția/stocarea datelor, prelucrarea și prezentarea grafică a lor în timp real. La concret, instrumentul virtual utilizat, permitea:

- 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 curba măsurării precedente (pentru compararea cu cea măsurată la moment).
- de a memoriza (la necesitate) datele obținute atât în formă digitală cât și în formă grafică.

Măsurătorile automatizate ale caracteristicilor curent tensiune au fost realizate prin următoarea procedură experimentală: tensiunea electrică se aplică în creștere (scădere) cu pasul 5 mV (peste un interval de 2 s și se măsoară intensitatea curentului ce trece prin elementul senzorial, succesiv în aer, apoi în mediul gazos ce conține gaz poluant și din nou în aer. Intensitatea curentului ce trece prin proba experimentală se determina prin căderea de tensiune pe o rezistență de sarcină conectată în serie cu proba și cu sursa de alimentare. Rezistența de sarcină se alegea mai mică cu aproximativ un ordin de mărime ca rezistența probei. Toate datele se memorizau în calculator, iar prelucrarea lor se efectua mai apoi în alt calculator. Deoarece caracteristicile curent-tensiune în toate cazurile erau liniare, rezistența electrică a elementului senzorial se calcula din înclinarea acestor caracteristici.

Caracteristicile tranzitorii, de asemenea, au fost măsurate automatizat, menținându-se constante tensiunea electrică aplicată, temperatura, umiditatea și componența chimică a gazului toxic țintă. Procedura experimentală în acest caz se reducea la dirijarea valvelor magnetice (Fig. 2.4 și 2.5) pentru direcționarea succesivă în capsula de măsurare a fluxului de gaz purtător (uscat

sau ambient) și mixturii lui cu gazul toxic țintă. Dirijarea valvelor magnetice se realiza conform unui orar (scheme), care se introducea în memoria calculatorului până la începutul măsurărilor. În capsula de măsurare puteau fi introduse atât diverse gaze toxice țintă, ce curgeau încontinuu, cât și pulsuri de aceste gaze de concentrația dată. Instrumentul virtual respectiv realiza variația curentului continuu ce trecea prin mostra experimentală, stocarea lui în memoria calculatorului și reprezentarea grafică a variației lui în timp real pe monitor (Fig.2.15).

Este evident că procedurile experimentale cu utilizarea acestor instrumente virtuale puteau să se deosebească de la un experiment la altul. Comun în toate cazurile a fost acel fapt, că elementul senzorial se instala într-o cameră de măsurare (capsulă), cu volumul de 20 ml, în care gazul (în cauză) se pompa paralel cu suprafața traductorului cu un debit de 100 ml /min.



Fig. 2.15. Reprezentarea grafică în timp real a variației curentului continuu, care trecea prin mostra experimentală

Sensibilitatea către gazul toxic țintă a fost calculată ca modificarea relativă a rezistenței peliculei respective de telur, luată în %:

$$S = \frac{|R_g - R_a|}{C \cdot R_a} \cdot 100 \quad (2.7)$$

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

Studiul conductibilității electrice al peliculelor de telur nanocristalin ori amorf în condițiile curentului alternativ a fost realizat utilizând spectroanalizorul de impedanță Hewlett – Packard

modelul 4192A, aspectul exterior al căruia este reprezentat în figura 2.16. Spectroanalizorul de impedanță HP - 4192A permite măsurarea în regim automat a următoarelor mărimi:

-|Z|: Valoarea absolută a impedanței

$$Z(\omega) = \sqrt{R^2 + \left(\omega \cdot L - \frac{1}{\omega \cdot C}\right)^2} \quad (2.8)$$

-|Y|: Valoarea absolută a admitanței (conductibilității totale)

$$Y(\omega) = \frac{I(\omega)}{U(\omega)} = \frac{1}{Z(\omega)} \quad (2.9)$$



Fig. 2.16. Imaginea spectroanalizorului de impedanță HP - 4192A

-φ: diferența de fază

$$\varphi = \arctg \left[\frac{Im(Z)}{Re(Z)} \right] \quad (2.10)$$

-R: Rezistența activă

-X: rezistența reactivă

$$X(\omega) = \omega \cdot L - \frac{1}{\omega \cdot C} \quad (2.11)$$

-L: Inductanța

-C: Capacitatea

Toți acești parametri se măsoară în intervalul de frecvențe 5 Hz-13 MHz la nivelul semnalului de sond 5 mV – 1,1 V cu posibilitatea polarizării permanente de la –35 V pînă + 35 V. În fiecare ciclu spectroanalizorul, măsoară simultan și determină doi parametri independenți. Fiecare combinație de parametri măsurați, prezintă caracteristica activă și reactivă a probei studiate.

În lucrarea dată a fost studiată distribuția spectrală a impedanței (2.12), care poate fi exprimată prin suma componentei active și reactive a impedanței [77]:

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

unde

$$Re(Z) = |Z| \cos \varphi = \frac{R}{1 + (\omega \cdot C \cdot R)^2} \quad (2.13)$$

reprezintă partea reală a impedanței, iar :

$$Im(Z) = |Z| \sin \varphi = \frac{\omega \cdot C \cdot R^2}{1 + (\omega \cdot C \cdot R)^2} \quad (2.14)$$

este partea ei imaginară.

Respectiv, au fost studiate distribuțiile spectrale ale părții reale și celei imaginare a impedanței, la trecerea curentului alternativ prin filme de telur nanostructurat ori amorf în condiții normale și la aplicarea diferitor gaze toxice (Cap.3.2 -3.3) .

3. PROPRIETĂȚILE ELECTROCONDUCTIVE ALE FILMELOR ÎN BAZĂ DE TELUR NANOCRISTALIN LA INTERACȚIUNEA CU GAZELE

3.1 Structura și morfologia filmelor în bază de *Te* nanocrystalin și a nanocompozitelor *Te / SnO₂*

Filmele subțiri de *Te* nanocrystalin au fost crescute din fază gazoasă (Cap.2.1). Morfologia filmelor a fost studiată utilizând microscopia electronică cu baleiaj (SEM) și microscopia atomică de forță (AFM), iar structura lor – utilizând difracția razelor X (Cap.2.2). S-a constatat că atât morfologia cât și structura filmelor crescute prin evaporare termică în vid, în mare măsură depinde de natura substratului și viteza de depunere. Filme nanocrystaline pe substrat de Pyrex (neîncălzit și nerăcit) pot fi obținute la viteze de depunere de aproximativ 10 nm/s. În figura 3.1(a) este reprezentată microimaginea SEM a peliculei subțiri de *Te*, depusă pe substrat de sticlă Pyrex cu viteza de 10 nm/s [78,79]. Se observă că majoritatea cristaliților au dimensiunile de aproximativ 100 nm.

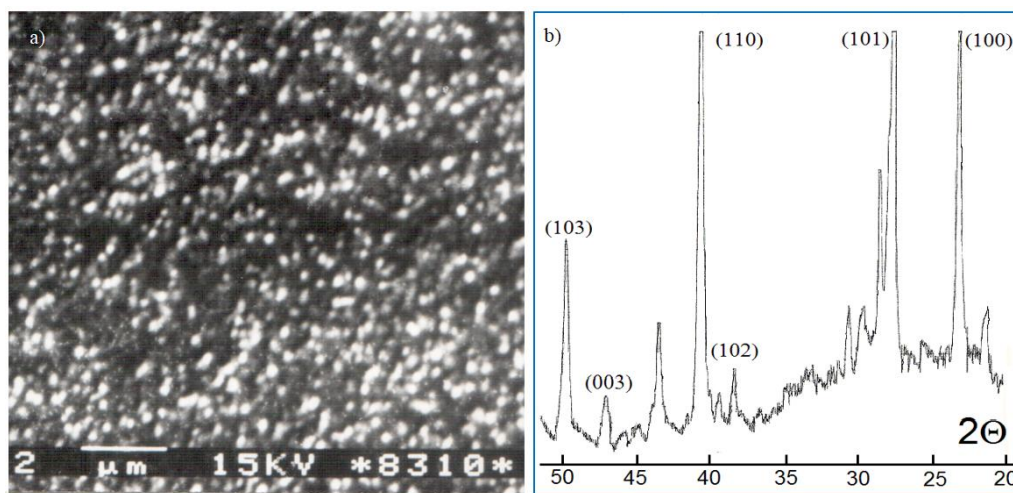


Fig. 3.1. a) Imagine SEM a peliculei subțiri de *Te*, b) Difracția cu raze X (XRD) pentru pelicula depusă pe substrat Pyrex cu viteza 10 nm/s [78, 79]

Tabloul de difracție al razelor X, obținut pentru pelicule subțiri de telur, crescute în condițiile menționate, este reprezentat în figura 3.1(b). Acest tablou confirmă structura nanocrystalină cu fază hexagonală a acestor filme. Poziția picurilor principale de difracție corespund valorilor standard: primul pic corespunde reflexiei de la planul cristalin (110), al doilea pic planului (101), iar al treilea planului (110). Intensitatea picurilor principale de difracție este aproximativ aceeași, ceea ce indică faptul că nu există nici o orientare prioritară de creștere [78,79].

Morfologia suprafeței și grosimea filmelor uscate, de nanocompozite Te / SnO_2 , fabricate prin recristalizare solvotermală [65-67] au fost de asemenea investigate prin SEM, iar analiza lor elementală a fost efectuată prin spectroscopie cu raze X cu dispersie energetică (EDX).

Figura 3.2 reprezintă imaginea SEM a filmelor de nanocompozit, fabricate în acest studiu. Aceste imagini dezvăluie că filmele de Te / SnO_2 constau din conglomerate minuscule de blocuri neregulate nanodimensionale de aproximativ 100 nm, cu structuri pufoase.

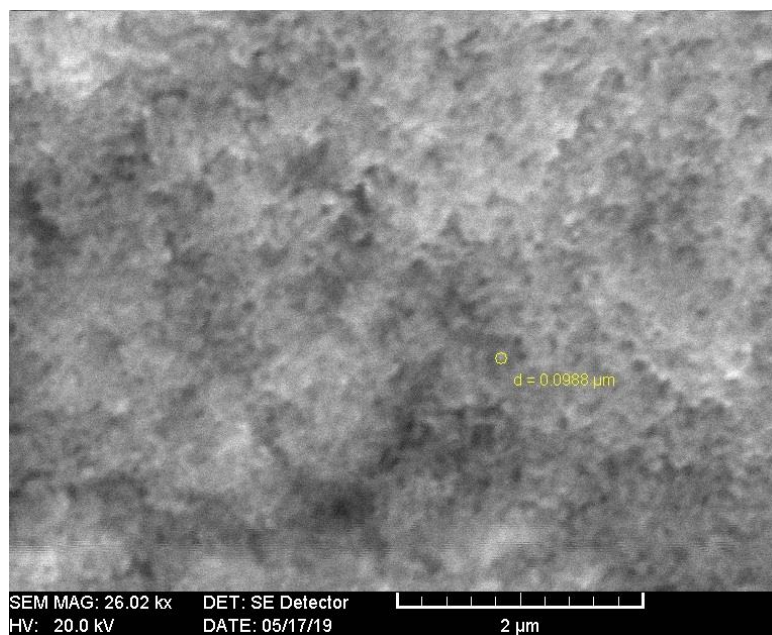


Fig. 3.2. Imagine SEM tipică a filmului de nanocompozit Te / SnO_2 depus pe substrat de hârtie [67]

Utilizând spectroscopia cu raze X și cu dispersie energetică (EDX), s-a identificat că aceste blocuri nanodimensionale, reprezintă compozite formate din mai multe elemente chimice. Rezultatul studiului EDX al nanocompozitelor fabricate, este prezentat în Figura 3.3. După cum se poate observa, spectrul EDX a relevat prezența a aproximativ 39 % Te , 52 % O_2 , 5,5 % Sn și 3,5 % resturi de Cl .

Spectrum processing: No peaks omitted

Processing option: All elements analysed (Normalised)

Number of iterations = 3

Standard :

O SiO₂ 1-Jun-1999 12:00 AM

Cl KCl 1-Jun-1999 12:00 AM

Sn Sn 1-Jun-1999 12:00 AM

Te HgTe 1-Jun-1999 12:00 AM

Element	Weight %	Atomic %
O K	12.2	52.19
Cl K	1.90	3.51
Sn L	9.90	5.47
Te L	75.8	38.82

Total 100.00

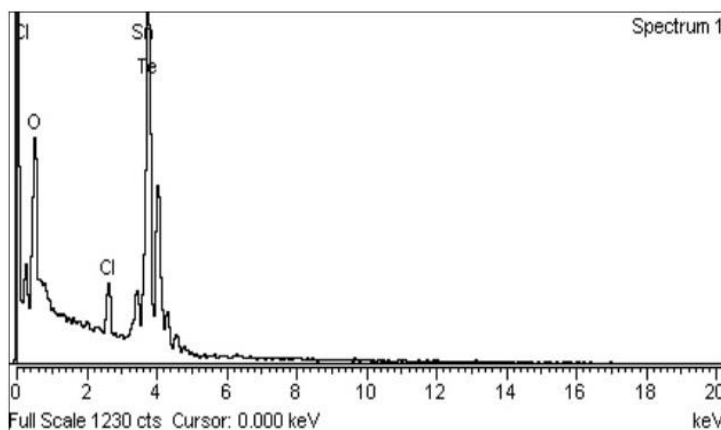


Fig. 3.3. Analiza EDX a filmului de nanocompozit Te / SnO_2 [67]

Analiza compozițională și a stării de fază a filmelor subțiri de nanocompozit, a fost examinată prin XRD și este în concordanță cu analiza EDX. Figura 3.4 afișează un model XRD tipic al filmelor obținute prin tehnologia descrisă mai sus, împreună cu locația așteptată a vârfurilor de difracție din tabelele standard pentru Sn pur [80] și TeO_2 [81], prezentate prin linii punctate colorate.

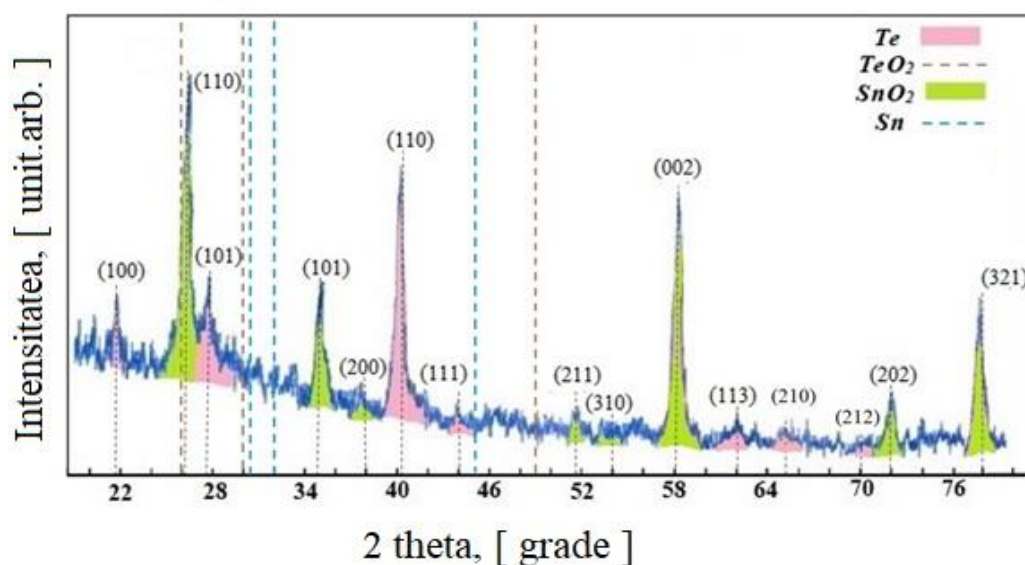


Fig. 3.4. Tabloul de difracție cu raze X al nanocompozitului Te/SnO_2 , obținut prin reacție hidrotermală a pulberii de telur, acidului azotic și clorura de staniu [67]

Se observă, că toate vârfurile de difracție din acest model pot fi indexate cu ușurință la faza hexagonală a telurului cu constanta rețelei $a = 4,46 \text{ \AA}$ și $c = 5,94 \text{ \AA}$ [82, 83] (JCPDS Card Nr.: 36-

1452), alături de dioxidul de staniu policristalin, cu orientarea predominantă a cristalelor (110) și (002) [84, 85] (JCPDS 41-1445).

3.2 Proprietățile electroconductive ale peliculelor nanocristaline de *Te* la curent continuu ori alternativ în mediu ambiant obișnuit

Electroconductivitatea la curent continuu a peliculelor nanocristaline de *Te* în aer, a fost studiată dependent de tensiunea aplicată, utilizând probe de diferite grosimi cu contacte de *Au* și *In*. Pelicule de *Te* cu grosimi de 30, 60, 110 și 200 nm au fost crescute pe substraturi de Pyrex, variind distanța dintre evaporator și substrat, timpul de evaporare menținându-se același. În Figura 3.5 sunt prezentate caracteristicile curent-tensiune ($I-U$), măsurate la temperatura camerei, a unei pelicule de *Te* dotate cu electrozi din *Au* și *In* [71].

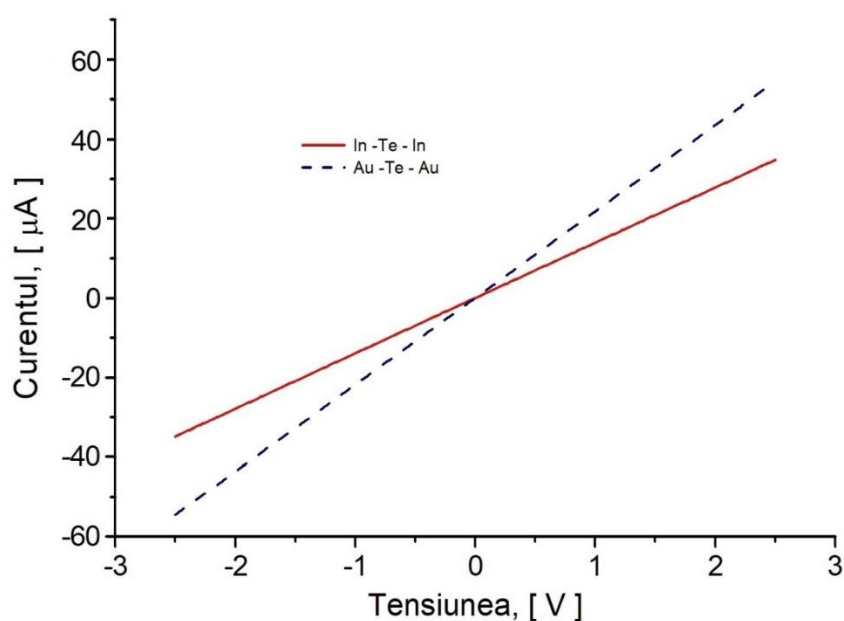


Fig. 3.5. Caracteristica curent-tensiune a peliculei de telur cu electrozi din *Au* și *In* în aer [71]

Se observă că ambele structuri funcționale, ce constau din filme de *Te* nanocristalin cu electrozi simetrici din *Au* ori *In* ce prezintă caracteristici $I-U$ similare, sunt liniare urmând legea lui Ohm. Măsurătorile efectuate cu mostre experimentale de diferite grosimi au arătat că conductivitatea electrică a stratului de *Te*, depinde de grosimea lui [71]. În figura 3.6 este prezentată dependența conductivității peliculei de telur nanocristalin de grosimea ei, la temperatura camerei. Se vede, că dacă grosimea peliculei este mai mică de 100 nm, conductivitatea crește odată

cu mărirea grosimii, și apoi, când ajunge la grosimea de 100 nm, conductivitatea rămâne aproape constantă.

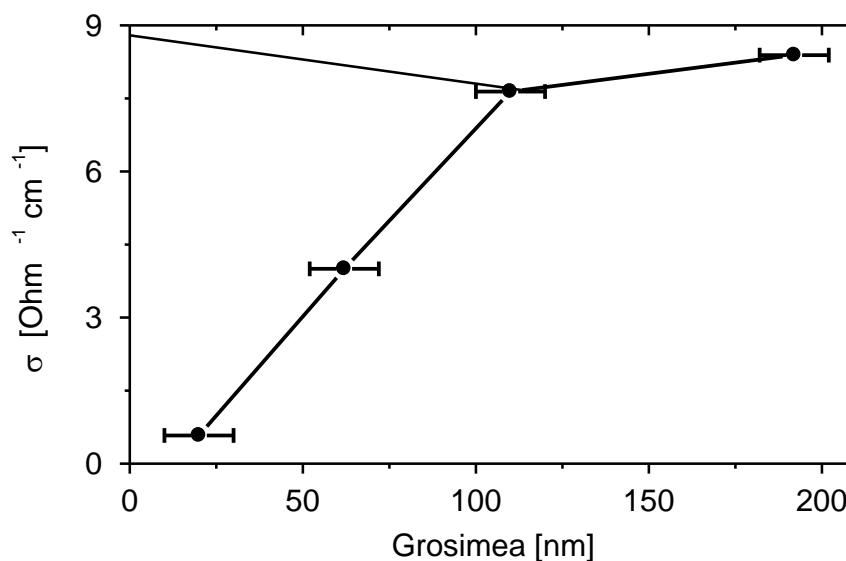


Fig. 3.6. Dependența conductivității peliculei de telur nanocristalin de grosime [71]

Creșterea conductivității electrice a straturilor de telur odată cu mărirea grosimii, a fost observată și mai devreme în [18], atât în probele proaspăt preparate cât și în probele mai vechi. Această lucrare nu ne oferă o explicație clară pentru acest comportament, dar presupune doar o diferență a morfologiei peliculelor de diferite grosimi. Deoarece morfologia peliculelor de *Te* prezintă un strat dens (compact) de cristale (granule), orientate de-a lungul substratului (Cap. 1.1, Fig.1.1.), se poate de presupus că în general conductivitatea electrică a unei structuri funcționale ce constă dintr-o peliculă subțire de *Te* cu electrozi metalici, este determinată de contacte, volumul granulelor de telur și suprafața lor, precum și de zona intergranulară.

În Figura 3.7 schematic este prezentată pelicula compactă de telur, cu o ilustrare a dimensiunilor granulelor, împreună cu circuitul electric echivalent original propus, pentru o peliculă de semiconductor policristalin [71]. Din moment ce ambele contacte *Au-Te* și *In-Te* sunt ohmice, se presupune că curentul este limitat de rezistența superficială (R_s) și rezistența de volum (R_b) conectate în paralel, precum și de rezistența zonei intergranulare ($R_{g,b}$), care este conectată în serie. Datorită faptului că zona de la suprafața granulelor poate fi oxidată, la interacțiunea cu oxigenul din atmosferă, rezistența intergranulară poate fi semnificativă. În plus, la grosimi mici, este posibilă o ruptură între granule și formarea insulelor.

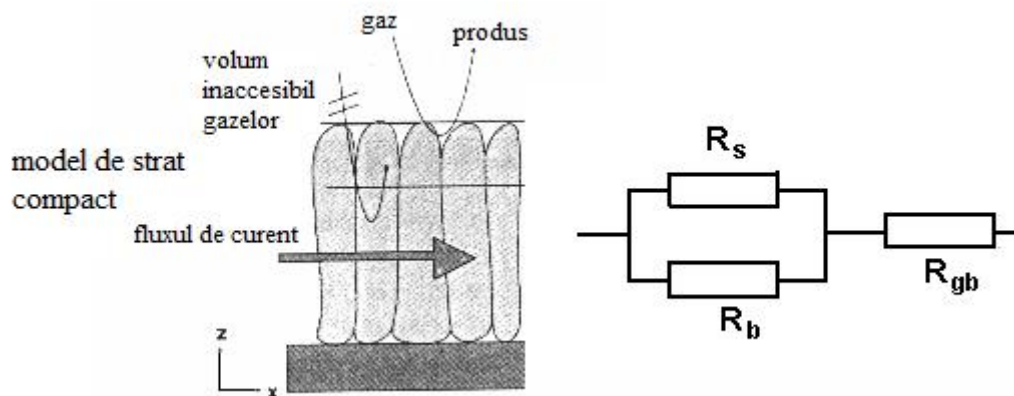


Fig. 3.7. Schema unei pelicule de semiconductor policristalin, împreună cu circuitul electric echivalent [71]

Toate acestea duc la o creștere a influenței rezistenței superficiale și celei intergranulare, la micșorarea grosimii stratului activ, concomitent cu limitarea influenței rezistenței de volum a granulelor, conectată în paralel. Acesta ar putea fi motivul pentru care conductivitatea stratului scade odată cu scăderea grosimii mai mici de 100 nm.

Influența temperaturii asupra conductivității electrice a peliculelor de telur nanocristalin a fost studiată în aer pentru intervalul de temperaturi 20÷200 °C. Ținând cont că proprietățile electrice ale peliculelor de telur sunt influențate de tratarea termică [18], studiul influenței temperaturii asupra acestor proprietăți a fost efectuat doar în probe tratate termic anterior, la temperatura de 200 °C timp de 2 ore. Procedura experimentală a studiului conductivității electrice a peliculelor de telur de temperatură a fost următoarea: structura funcțională ce consta dintr-un film de *Te* cu contacte simetrice de *Au*, încapsulată într-o celulă de testare (10ml volum), a fost plasată într-un cuptor electric ce permitea încălzirea, verificând în continuu temperatura. Măsurarea temperaturii peliculei active de *Te* a fost efectuată cu ajutorul unui termorezistor din platină PT-100, instalat în apropierea ei. Experimentele au fost efectuate în următoarea consecutivitate:

- a) Stratul activ se încălzea până la 200 °C și se trata la această temperatură timp de două ore;
- b) Se măsoară caracteristica I-U la temperatura camerei, mai apoi, treptat temperatura probei se ridică și se măsoară repetat caracteristica I-U.

Din acest set de caracteristici I-U, măsurat la diverse temperaturi, s-a calculat electroconductivitatea, ținând cont de geometria probei, determinată anterior. În Figura 3.8 este reprezentată dependența conductivității electrice a straturilor nanocristaline de *Te* investigate în

lucrarea dată, de temperatură [79]. Această dependență este tipică pentru pelicule semiconductoare și prezintă o creștere exponențială a conductivității odată cu creșterea temperaturii. Energia de activare pentru peliculele nanocristaline de *Te* studiate este în jur de 0,17 eV.

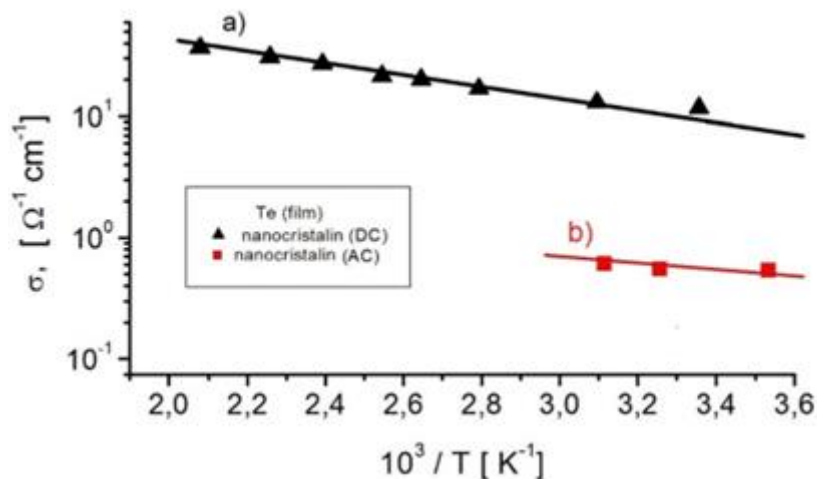


Fig. 3.8. Dependenta conductivității electrice a filmelor nanocristaline de telur de temperatură la curent continuu (a) și alternativ (b) [78]

Efectul temperaturii asupra conductivității electrice a filmelor de *Te* nanocristalin în condițiile curentului alternativ a fost studiat prin măsurarea spectrelor complexe ale impedanței structurilor funcționale *Pt-Te-Pt* în intervalul de temperaturi $10 \div 50$ °C [58,82,79]. În Figura 3.9 sunt reprezentate aceste spectre, măsurate în aer uscat la diverse temperaturi.

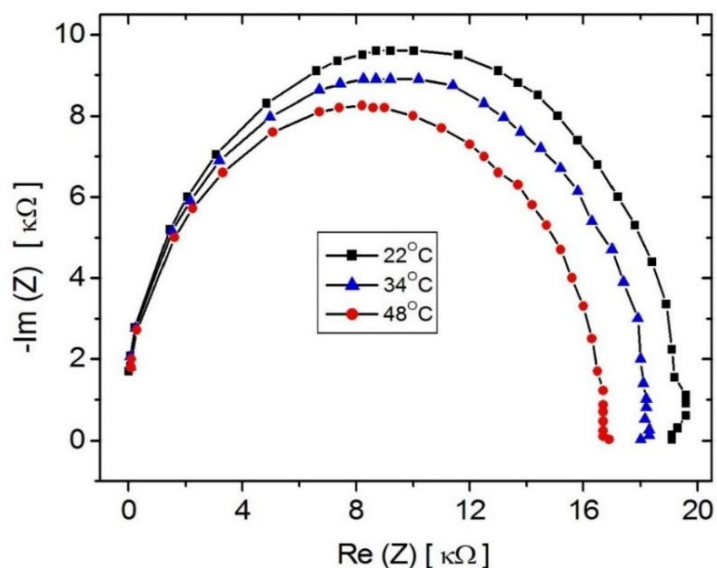


Fig. 3.9. Spectrele complexe ale impedanței structurilor funcționale *Pt / Te* (nanocristalin) / *Pt* în aer uscat, dependent de temperatură [58]

Din spectrele complexe ale impedanței ușor pot fi calculate distribuțiile spectrale ale rezistenței (R_ω) și capacității (C_ω) electrice ale structurilor funcționale, în cauză.

Mărimile calculate conform relațiilor (2.13) și (2.14) din Capitolul 2.4, pentru fiecare frecvență a câmpului electric aplicat (ω) pot fi exprimate ca [89]:

$$R_\omega = \frac{\text{Im}^2(Z) + \text{Re}^2(Z)}{\text{Re}(Z)} \quad (3.1)$$

$$C_\omega = \frac{\text{Im}(Z)}{\omega[\text{Im}^2(Z) + \text{Re}^2(Z)]} \quad (3.2)$$

și în ansamblu pot fi utilizate pentru determinarea distribuției spectrale a lor, dependent de temperatură. Mai mult, dacă apriori este cunoscută geometria mostrei respective, relația (3.1) poate fi utilizată pentru determinarea distribuției spectrale a conductivității electrice, dependent de temperatură. În Figura 3.10 este prezentată această distribuție pentru câteva temperaturi [79].

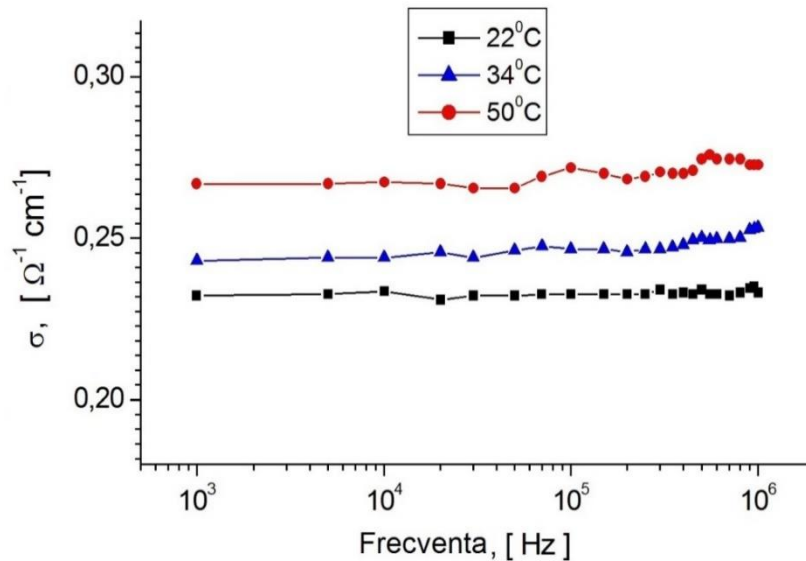


Fig. 3.10. Efectul temperaturii asupra distribuției spectrale a conductivității electrice, pentru structura funcțională *Pt / Te* (nanocristalin) /*Pt* în aer uscat [79]

Din această figură se observă, că conductivitatea electrică a *Te* nanocristalin, practic nu depinde de frecvența câmpului electric aplicat până la $\sim 10^6$ Hz. Independent de frecvență, conductivitatea peliculelor se mărește cu creșterea temperaturii. Această comportare este ilustrată

în Fig.3.8 (b) pentru frecvența caracteristică $f_m = 900$ kHz [88,89], adică frecvența la care partea imaginară a impedanței $\text{Im}(Z)$ atinge valoarea sa maximală.

3.3. Proprietățile electroconductive ale peliculelor nanocristaline de *Te* la curent continuu ori alternativ în mediu ce conține gaze toxice ori vapori de apă

Cercetări realizate în condițiile curentului continuu

Influența mediului ambiant asupra electroconductivității peliculelor nanocristaline de *Te* a fost studiată în prezența diferitor gaze, inclusiv toxice cum ar fi NO_2 , H_2S , H_2 , vaporilor de H_2O , precum și componentelor aerului N_2 și O_2 . În condițiile curentului continuu, accentul s-a pus pe dioxidul de azot, vapori de apă, N_2 , O_2 și mixturile lor. În Figura 3.11 este reprezentată caracteristica I-U a peliculelor de telur cu electrozi de aur în aer și în mixturi ale lui cu vapori de NO_2 . Se vede că, prezența vaporilor de NO_2 duce la o creștere esențială (zeci de μA) a curentului prin peliculă, dependent de concentrația gazului țintă (NO_2), indiferent de direcția polarizării.

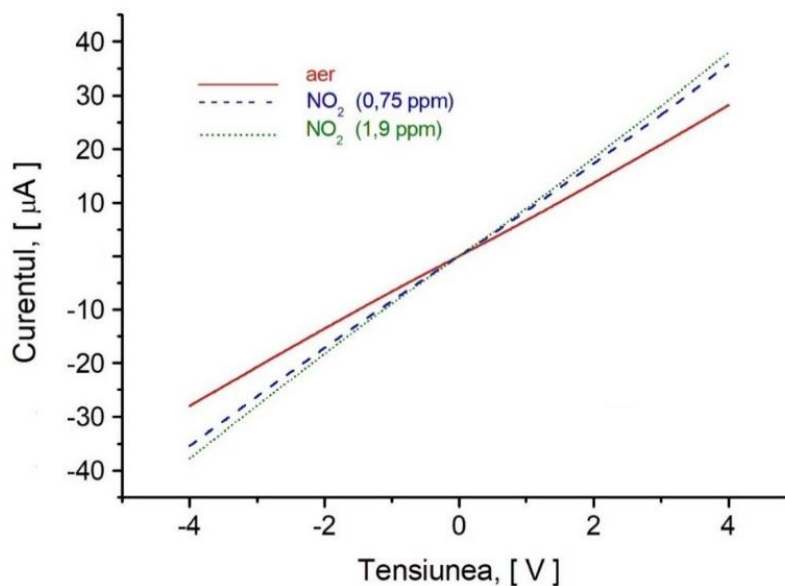


Fig. 3.11. Caracteristica curent – tensiune a peliculelor de telur cu electrozi de aur în aer și în vapori de NO_2 la temperatura camerei [71]

Curentul indus de gaz este reversibil, depinde de temperatură și grosimea filmului de *Te* studiat. Cinetica variației curentului ce curge prin pelicula de *Te* nanocristalin la aplicarea unui puls dreptunghiular de 0,75 ppm de NO_2 , la diferite temperaturi este prezentată în Figura 3.12.

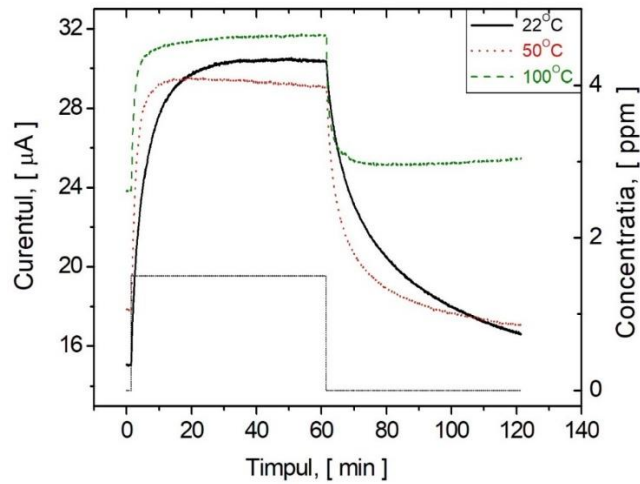


Fig. 3.12 Răspunsul dinamic al peliculei de telur la aplicarea unui puls dreptunghiular de 0,75 ppm de NO_2 la diferite temperaturi [71]

În Figura 3.13 (a) este arătată dependența variației conductivității electrice a filmului de Te nanocristalin σ_g/σ_a (σ_g – conductivitatea la 0.75 ppm NO_2 , iar σ_a în aerul purtator uscat), de grosimea filmului la temperatura camerei.

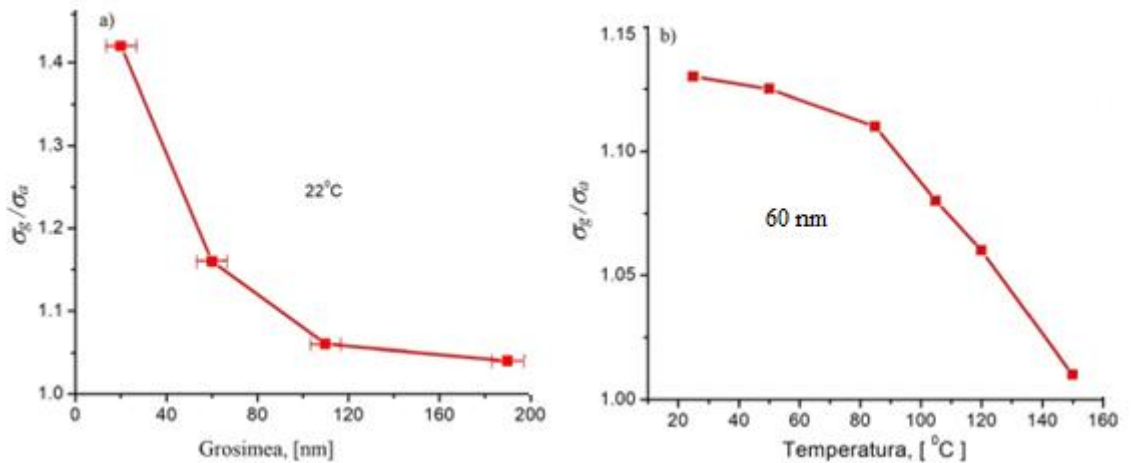


Fig. 3.13. Influența grosimii peliculei (a) și temperaturii (b), asupra conductivității relative a filmelor de Te nanocristalin în mixtură de aer uscat cu 0,75 ppm NO_2

Se poate observa că conductivitatea relativă crește brusc cu scăderea grosimii peliculei.

O astfel de dependență poate fi așteptată în cazul când stratul este compact și curentul trece prin două canale paralele (Fig.3.7): un canal superficial, care este expus acțiunii gazului și altul - volumic care, nu este expus la o astfel de influență. Prin urmare, sensibilitatea la gaz a stratului compact, este puternic dependentă de grosimea stratului: sensibilitate ridicată se observă numai în

cazul în care grosimea regiunii sarcinii spațiale indusă de gaz, lângă stratul superficial, este de ordinul grosimii stratului.

Influența temperaturii asupra variației conductivității electrice a peliculelor nanocristaline de *Te* în condițiile aplicării vaporilor toxici de NO_2 a fost studiată în probe prealabil tratate termic la temperatură de $200^{\circ}C$ în decurs de 2 ore. În Fig. 3.13 (b) este prezentată dependența de temperatură, a conductivității relative a unei peliculei de telur cu grosimea de 60 nm, care se află într-un mediu ce conține 0,75 ppm NO_2 . Se observă că temperatura nu influențează variația conductivității induse de gazul țintă (NO_2) până la temperatura de aproximativ $80^{\circ}C$, apoi diminuează această variație până la o valoare neglijabilă la $150^{\circ}C$.

Unul dintre principalele motive ale micșorării influenței gazului țintă (NO_2) asupra conductivității electrice a peliculelor de telur la creșterea temperaturii, este legat de fenomenul influenței temperaturii proceselor de desorbție. Conform teoriei Langmiur [74], numărul de molecule de gaz adsorbite în echilibru și la presiune, este dat ca:

$$N = N^* \frac{P}{b_0} \cdot e^{q/kT} \quad (3.3)$$

unde N - numărul de molecule adsorbite, N^* - numărul centrelor de adsorbție, P - presiunea gazului, b_0 – un coeficient dependent de: χ - probabilitatea de localizare a moleculei de gaz adsorbite pe suprafață, M - masa moleculei adsorbite de gaz, S - suprafața efectivă de adsorbție a gazului, v - probabilitatea de desorbție într-o unitate de timp, etc., q - energia de legătură a moleculei adsorbite cu centrul de adsorbție, T – temperatura absolută.

Din această relație rezultă că numărul de molecule adsorbite, care în esență conduce la variația conductivității electrice, scade brusc cu creșterea temperaturii, conform funcției exponențiale.

Studiul influenței oxigenului și azotului molecular, asupra conductivității electrice a filmelor de *Te* nanocristalin, a fost realizat, utilizând instalația experimentală descrisă în Capitolul 2.3 (Fig.2.5). În Figura 3.14 este arătat răspunsul uneia și aceleași pelicule de telur nanocristalin la un puls de azot pur, oxigen pur sau un amestec de aer uscat artificial cu 1,0 ppm de NO_2 .

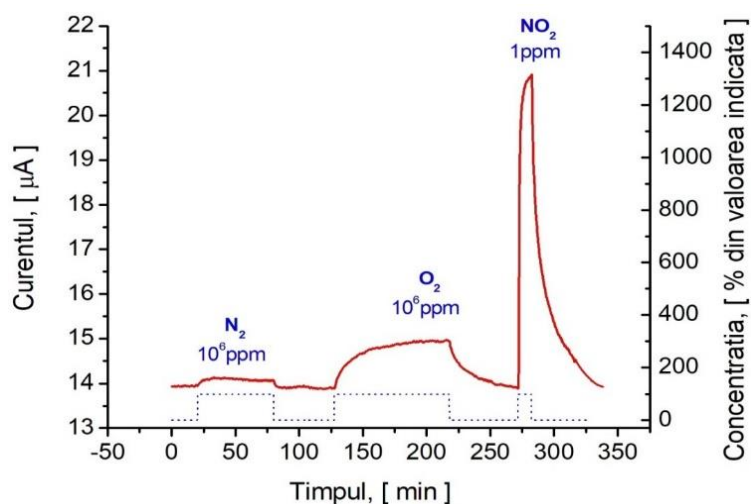


Fig. 3.14. Răspunsul unei pelicule de telur la un puls de azot pur, oxigen pur sau un amestec de aer uscat artificial cu 1,0 ppm de NO_2 [71]

Linia de bază corespunde curentului prin peliculă în aer artificial uscat. Se vede că răspunsul peliculei la aplicarea oxigenului sau azotului are aceeași direcție ca și la aplicarea dioxidului de azot, dar amplitudinea și caracterul diferă semnificativ pentru aceste gaze.

Curentul indus de 1 ppm NO_2 este de aproximativ 1,5 ori mai mare decât cel indus de 10^6 ppm de N_2 ori O_2 . Raportul amplitudinii răspunsului peliculei la 10^6 ppm de O_2 (oxigen pur) asupra răspunsului său la aceeași concentrație de azot pur (N_2) este de numai 6%. Mai mult ca atât, durata de răspuns la 100% O_2 este de 5 ori mai mare, decât durata de răspuns la un puls de numai 1,0 ppm de NO_2 .

Mediul ambiant, de regulă, conține vapori de apă, ce pot afecta interacțiunea dintre gazul țintă (inclusiv NO_2) și traductorul respectiv. De aceea a fost necesar de determinat influența vaporilor de apă, asupra conductivității electrice a peliculelor de telur la diferite temperaturi. În Fig. 3.15 (a) este reprezentat răspunsul unei pelicule subțiri de telur nanocristalin la un puls dreptunghiular de aer umed (umiditatea relativă 58 %) la temperaturile de 23°C, 50°C și 70°C [57,71]. În calitate de gaz purtător a fost folosit aerul uscat (UR 1 – 2 %). Se vede că substituirea aerului uscat cu cel umed duce la o descreștere lentă a curentului prin peliculă, care atinge o stare de echilibru în aproximativ 45 de minute.

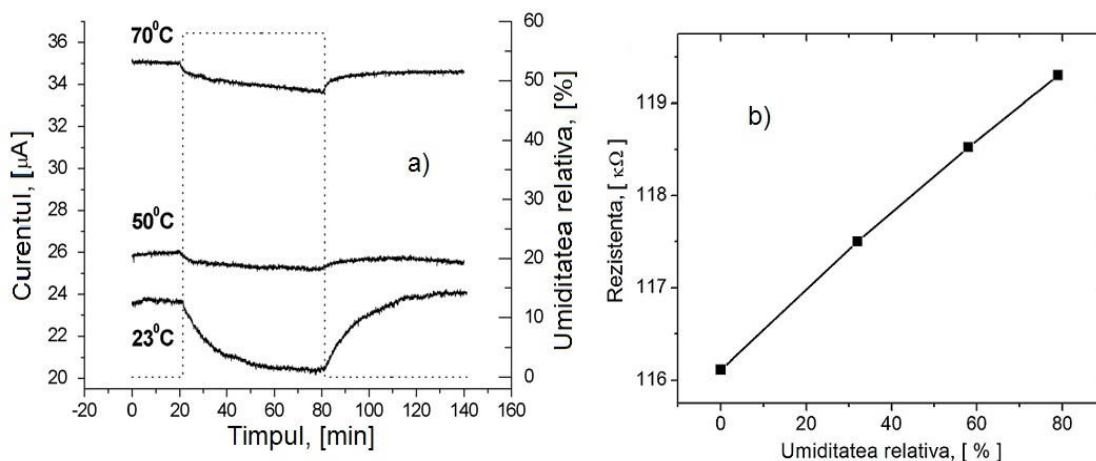


Fig. 3.15. a) - Răspunsul tipic al unei pelicule subțiri de telur la un puls dreptunghiular de aer umed, aplicat la diferite temperaturi [58] și b) - dependența rezistenței peliculei de umiditatea relativă a mediului la 50°C [57]

Rezistența relativă a peliculei crește cu $\sim 15\%$. O astfel de schimbare semnificativă a rezistenței poate duce, evident, la o intersecție importantă a sensibilității la gaze, cu vapori de apă și gazul țintă, cum ar fi NO_2 . Pe de altă parte, precum rezultă din Figura 3.15 (a), reacția peliculei la prezența în mediu a vaporilor de apă (58% UR) devine ne semnificativă, în cazul când ea este încălzită până la 50°C. Deși chiar și la temperatura 50°C rezistența electrică a peliculei de telur nanocristalin, crește liniar cu mărirea umidității relative a mediului (Fig. 3.15 b), această creștere este destul de slabă. Umiditatea relativă de 50 % în aceste condiții duce la creșterea rezistenței peliculei cu doar 3 - 4%, și această valoare $\Delta R / R_0$ rămâne aproape neschimbată, la temperaturi mai mari. În acest context sensibilitatea peliculelor de telur către NO_2 , în prezența vaporilor de apă, a fost studiată anume la temperatura de 50°C. Rezultatele influenței umidității mediului, asupra răspunsului dinamic al peliculei de telur nanocristalin, către pulsuri de 1,5 ppm NO_2 la temperatura de 50°C, sunt reprezentate în figura 3.16.

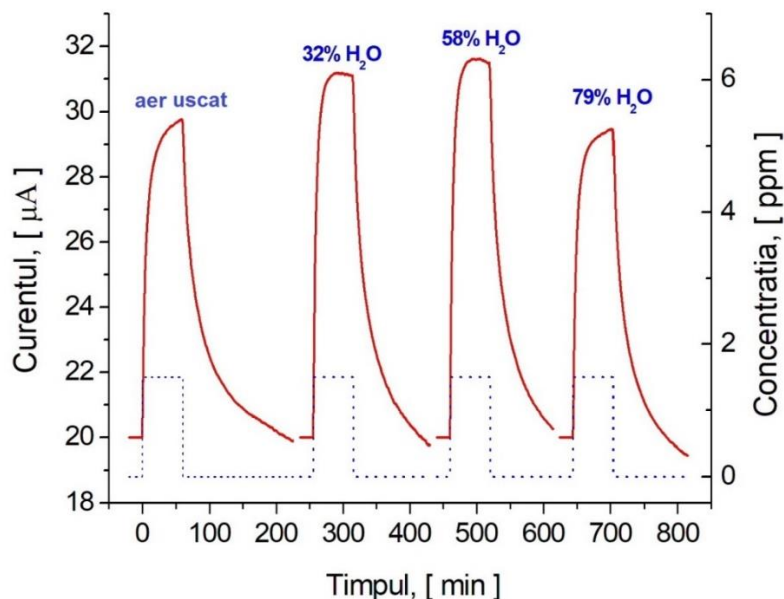


Fig. 3.16. Răspunsul tranzitoriu al filmului de telur nanocristalin la un puls de 1,5 ppm NO_2 , în condițiile diferitor umidități relative a mediului, la 50°C

Din această caracteristică tranzitorie este evident, că la temperatura de 50°C umiditatea mediului nu influențează semnificativ asupra sensibilității către NO_2 și a duratei de răspuns/recuperare a semnalului indus de acest gaz.

Cercetări realizate în condițiile curentului alternativ

Influența gazelor toxice NO_2 , H_2 și H_2S asupra conductivității filmelor de Te nanocristalin, în condițiile curentului alternativ, a fost studiată la temperatura camerei (22°C), utilizând structuri funcționale $Pt-Te-Pt$ și aer uscat ca gaz purtător și de referință. Înainte de a verifica efectul diferitor gaze nocive asupra spectrelor complexe de impedanță a peliculelor de telur cu electrozi interdigitali, măsurările au fost efectuate în aer pur uscat, utilizând mostre experimentale, menținute prealabil 12 luni, în condiții normale. Diagrama Nyquist pentru acest gaz (22°C), a fost deja prezentată mai sus în Figura 3.9. Se vede că această diagramă prezintă un semi - arc cu centrul deplasat mai jos de axa reală, ce poate fi atribuit prezenței a câtorva elemente electrice distribuite în dispozitivul dat, bazat pe telur nanocristalin [75]. Aceste elemente pot fi cauzate de eterogenitatea materialului policristalin [91], mai exact de interfețele regiunilor granulare [26,27]. Din cauza eterogenității sistemului material-electrod, timpul de relaxare τ_m (constanta timpului), estimat de impedanța complexă, reprezintă o valoare medie pentru dispozitivul complet. Pentru circuitul paralel simplu $R_m C_m$, acesta este determinat de relația:

$$\tau_m = \omega_m^{-1} = \frac{1}{2\pi f_m} = R_m C_m \quad (3.4)$$

unde f_m - este frecvența caracteristică, la care partea imaginară $I_m(Z)$ - atinge valoarea maximă, R_m și C_m sunt rezistența și capacitatea peliculei, la frecvența caracteristică f_m . Frecvența caracteristică este considerată a fi aproximativ 900 kHz.

Influența diferitor gaze toxice asupra diagramei complexe (Nyquist) ale impedanței peliculei nanocristaline de Te , este reprezentată în Figura 3.17.

Din această figură se observă, că adăugarea dioxidului de azot, hidrogenului sulfurat, sau a hidrogenului molecular pur, în aer uscat artificial, nu schimbă forma generală a spectrului impedanței în reprezentarea complexă (Diagrama Nyquist), adică acești aditivi afectează toate elementele circuitului echivalent. În tabelul 3.1 sunt prezentate valorile frecvenței caracteristice, impedanței și constantei timpului τ_m a peliculelor de telur la această frecvență, pentru aer uscat și diferite medii gazoase, la concentrațiile indicate de NO_2 , H_2 și H_2S la temperatura camerei.

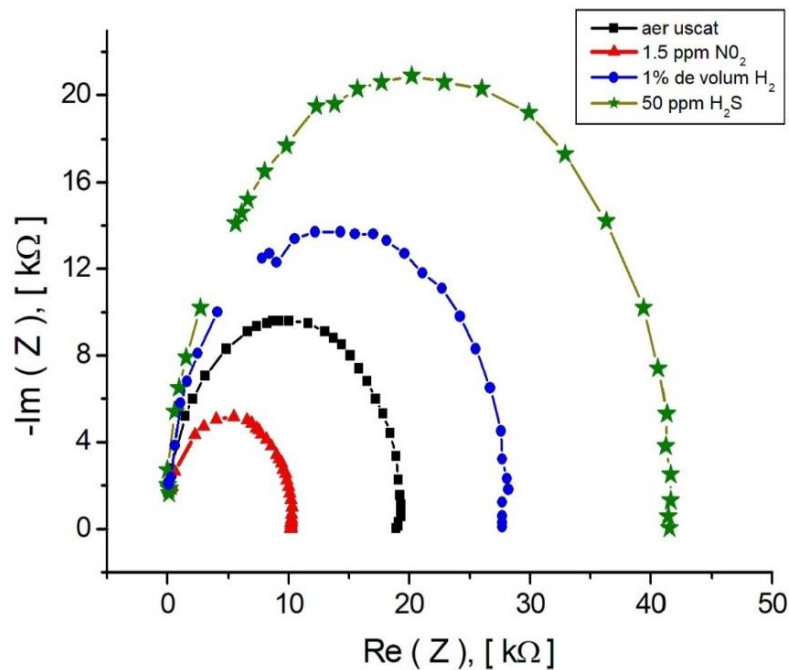


Fig. 3.17. Spectrele complexe ale impedanței peliculelor de telur nanocristalin în diferite medii gazoase [58]

În același tabel, de asemenea, sunt prezentate valorile rezistenței (R_m) și capacității (C_m) electrice ale peliculelor în cauză la frecvența caracteristică, calculate conform relațiilor (3.1) și (3.2). Se vede clar că gazul nociv afectează mai mult, rezistența R_m a peliculelor, în timp ce capacitatea C_m este influențată nesemnificativ.

**Tabelul 3.1 Impedanța și valorile R-C la frecvența caracteristică,
pentru diferite medii**

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

În plus, din acest tabel se observă că adaosul de NO_2 , conduce la o scădere a impedanței și rezistenței la frecvența caracteristică, care, de asemenea, variază, iar adaosul de H_2 sau H_2S are un efect opus, adică duce la o creștere a acestor parametri. În acest context, este interesant de urmărit dependența spectrală a sensibilității la aceste gaze la curent alternativ.

Sensibilitatea la gaze, la curent alternativ, a fost determinată ca raportul dintre valoarea absolută a variației mărimii fizice date $|x_g - x_a|$ (x - impedanța sau partea sa imaginară) la frecvența dată, (x_g) în amestecul de gaz țintă cu aerul uscat și mărimea respectivă, măsurată în aer pur la aceeași frecvență (x_a), luată în %/ppm [58,93].

$$\eta = \frac{|x_g - x_a|}{x_a \cdot C} \cdot 100\% \quad (3.5)$$

C - concentrația gazului studiat, măsurată în ppm.

În Figura 3.18 este prezentată dependența sensibilității către 1,5 ppm NO_2 a peliculei de telur, de frecvența semnalului, calculată atât pentru variația impedanței, cât și a părții ei imaginare.

Se observa ca sensibilitatea în ambele cazuri, practic nu depinde de frecvență până la aproximativ 300 kHz, și apoi scade, dar rămâne non-zero, până la 10 MHz.

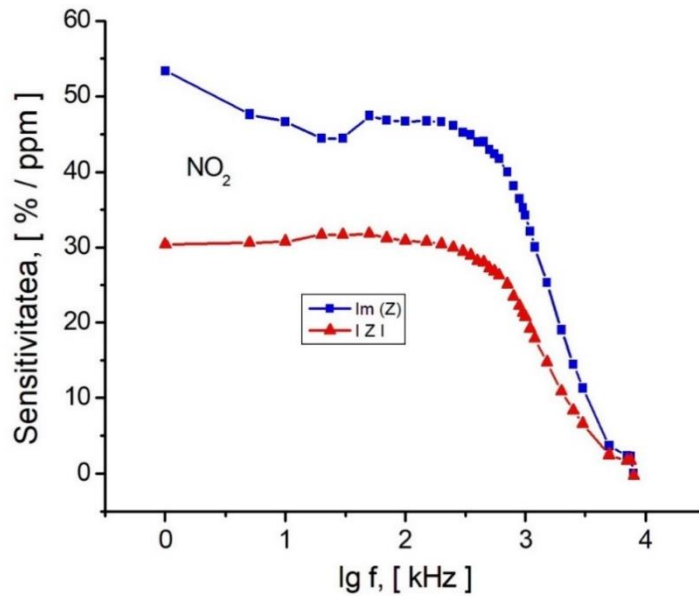


Fig. 3.18. Dependența sensibilității peliculelor de telur către NO_2 de frecvența câmpului electric aplicat [58]

Sensibilitatea impedanței constituie aproximativ 30 %/ppm, iar sensibilitatea calculată din partea imaginară a impedanței este mult mai mare, reprezentând aproximativ 50% / ppm.

În Figura 3.19 este arătată dependența sensibilității la gaz de frecvența semnalului, pentru o peliculă de telur, într-un amestec de aer uscat cu hidrogen molecular. Concentrația de hidrogen în aerul uscat a fost 1% din volum, adică 10000ppm. Se poate observa, că sensibilitatea la hidrogen este cu patru ordine mai mică decât sensibilitatea la NO_2 , cu toate că răspunsul acoperă o gamă largă de frecvențe și deci hidrogenul molecular (H_2) poate fi detectat în mod clar. Spre deosebire de cazul detectării NO_2 , spectrele impedanței pentru hidrogen scad, începând chiar cu 150 KHz, iar la o frecvență de 1,0 MHz, sensibilitatea la H_2 practic dispare. Aceasta din urmă este, de asemenea, valabilă și pentru cazul în care partea imaginară a impedanței este luată ca parametru măsurat, deși în acest caz, sensibilitatea la hidrogen este practic de două ori mai mare.

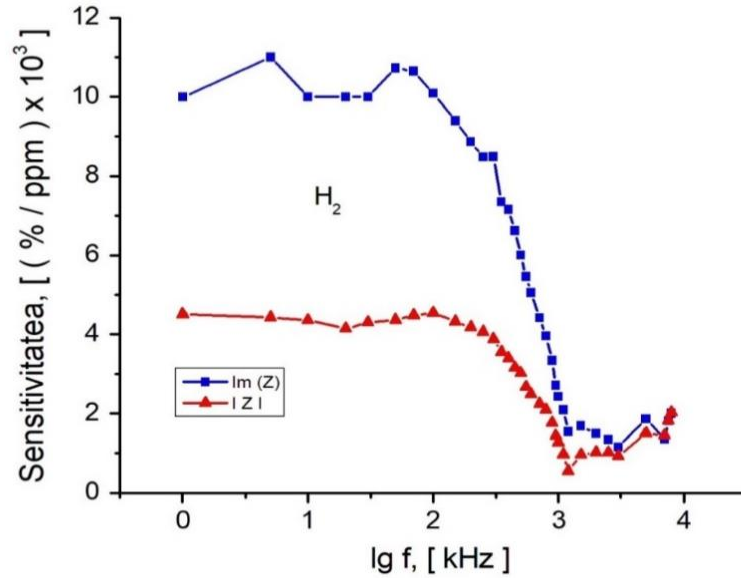


Fig. 3.19. Dependența sensibilității către hidrogenul molecular de frecvența semnalului [58]

Acest comportament indică faptul, că mecanismul de interacțiune dintre hidrogen și peliculele de telur este substanțial diferit de mecanismul de interacțiune a acestor pelicule cu NO_2 .

În Figura 3.20 sunt prezentate rezultatele studiului sensibilității peliculelor de telur către sulfura de hidrogen, în funcție de frecvența curentului alternativ. Pelicula de telur a fost introdusă într-un amestec de gaze, care conținea 50ppm H_2S , fiind măsurată variația impedanței și a părții ei imaginare. Poate fi observat faptul, că sensibilitatea peliculelor de telur la H_2S este de trei ordine ca mărime mai mare, decât sensibilitatea lor la H_2 , dar rămâne încă de 10 ori mai mică decât sensibilitatea la NO_2 . Mai mult ca atât, utilizarea părții imaginare a impedanței ca parametru de răspuns la prezența gazului toxic (în loc de impedanța peliculei) poate îmbunătăți în mod semnificativ sensibilitatea la H_2S . În așa mod, dacă sensibilitatea la sulfura de hidrogen, calculată folosind partea imaginară a impedanței, se consideră în maximumul său la ~ 100 KHz, ea constituie aproximativ 8%/ppm și este aproape de patru ori mai mare decât sensibilitatea, calculată după însăși impedanța la aceeași frecvență, iar granița apariției sensibilității către H_2S este transferată la 1 MHz.

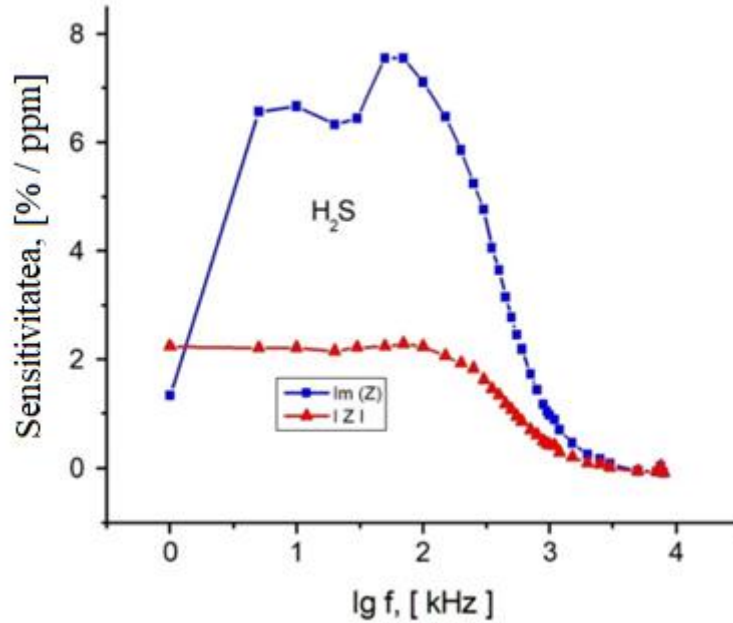


Fig. 3.20. Dependența sensibilității la sulfura de hidrogen de frecvența câmpului aplicat [58]

3.4 Proprietățile electroconductive la curent continuu ale peliculelor flexibile în baza nanocompozitelor Te / SnO_2 la interacțiunea cu gazele

Sensibilitatea peliculelor flexibile în baza nanocompozitelor Te / SnO_2 către gazele toxice a fost studiată pentru NO_2 , H_2S și SO_2 în concentrații cuprinse în intervalul 0,5-10 ppm. Cea mai mare performanță de detectare, a fost depistată către dioxidul de azot într-un interval dinamic 0,5 – 5,0 ppm cu timp de răspuns rapid, reversibil și reproductibil de ~30 s și timp de recuperare ~ 150 s.

Conductibilitatea electrică la interacțiunea cu NO_2

Descrierea detaliată și parametrii tehnici ai instalației experimentale de detectare a gazelor, precum și metodologia de măsurare a caracteristicilor curent - tensiune (I-U) și curent - tranzitoriu (I-t) sunt prezentate în Capitolele 2.3-2.4. Mediile gazoase cu concentrații diferite de NO_2 , H_2S , NH_3 , SO_2 , etanol (C_2H_5OH), acetonă ($CH_3)_2CO$ și toluen C_7H_8 , au fost obținute prin utilizarea tuburilor permeative sau de difuzie calibrate (Vici Metronics, SUA), care au fost introduse în setul experimental respectiv (Cap. 2.3) [92].

În Figura 3.21 este prezentată caracteristica curent-tensiune, tipică structurilor funcționale $Ag/Te-SnO_2/Ag$, care a fost măsurată la temperatura camerei în aerul ambiant și respectiv la 1.0 ppm de NO_2 . Creșterea liniară a curentului, independent de direcția tensiunii de polarizare, reflectă

absența regiunilor sărăcite lângă contactele de Ag, indicând că ele sunt ohmice pe întregul interval al tensiunii de polarizare aplicate.

Influența dioxidului de azot (NO_2) se manifestă prin creșterea pantei liniare a caracteristicii I-U, adică prin apariția unui curent de răspuns la acest gaz toxic, valoarea căruia depinde de tensiunea aplicată. Pentru a studia efectul îndoirii (stresului) asupra conductivității electrice a structurii funcționale $Ag / Te-SnO_2 / Ag$, succesiv a fost măsurată rezistența ei electrică înainte și după îndoirea ei cu ~ 90 de grade, repetat de mai multe ori.

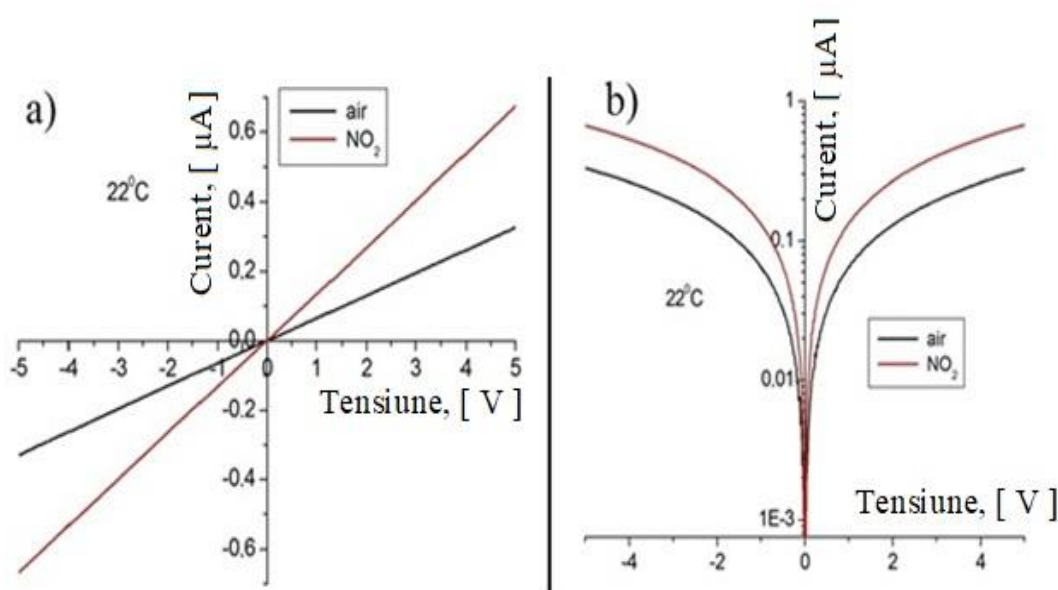


Fig. 3.21. Caracteristica curent-tensiune a structurii funcționale $Ag/Te-SnO_2/Ag$ în aer și în prezența a 1.0 ppm de NO_2 la scară liniară (a) și semilogaritmică (b) [67]

Figura 3.22 prezintă rezistența electrică a unei structurii funcționale $Ag / Te-SnO_2 / Ag$, depuse pe substrat de hârtie (drepte și îndoite) în funcție de numărul de îndoiri. Din Figura 3.22 se observă, că după primele ~ 7 îndoiri, rezistența structurii crește aproximativ linear, iar apoi tinde spre saturație. Remarcabil este și faptul, că la numărul dat de îndoiri rezistența filmului drept și îndoit nu diferă mult.

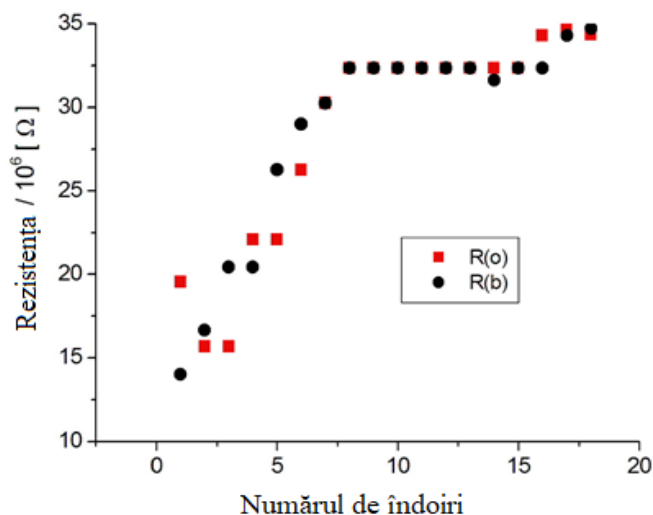


Fig. 3.22. Evoluția rezistenței electrice a structurii funcționale de $Ag / Te-SnO_2 / Ag$, drepte $\{R(o)\}$ și îndoite sub 90° $\{R(b)\}$, depusă pe suport de hârtie, în funcție de numărul de îndoiri [67]

Caracteristici tranzitorii

Răspunsul dinamic al peliculelor flexibile în baza nanocompozitului Te / SnO_2 , pentru diferite concentrații (0,5 - 5,0 ppm) de dioxid de azot, la temperatura camerei, este prezentat în Figura 3.23. Tensiunea de polarizare se menține constantă (1.0 V), utilizând pulsuri de gaz cu concentrație similară sau în scădere (Fig. 3.23 a), sau cu concentrație în creștere succesivă (Fig. 3.23 b). Din aceste figuri se observă, că structura funcțională reacționează printr-un răspuns reversibil și reproductibil, care corespunde orarului de aplicare a gazului țintă, reprezentat prin linia punctată din partea de jos a figurii respective. De asemenea se vede, că lipsește o deplasare vizibilă a liniei de bază, iar timpul de răspuns și cel de recuperare este aproximativ 30 s și 150 s respectiv. Curba de calibrare, adică variația relativă a rezistenței în funcție de concentrația gazului țintă ($\Delta R/R$) este reprezentată în Figura 3.24 (a). Se observă că această curbă este strict neliniară: până la $\sim 1,5$ ppm de NO_2 , raportul $\Delta R / R$ crește brusc cu creșterea concentrației gazului în cauză, iar la concentrații mai mari de NO_2 - tinde spre saturație.

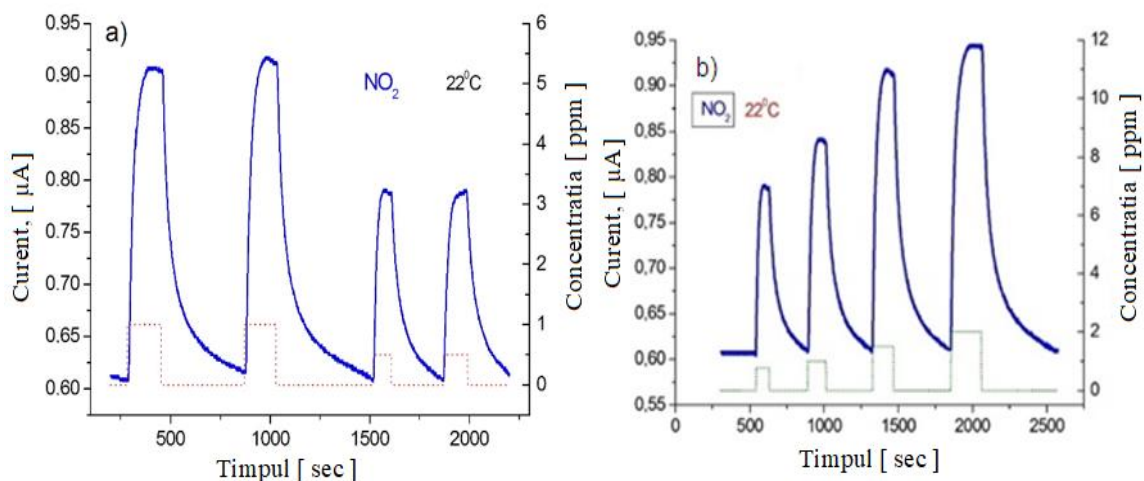


Fig. 3.23. Caracteristicile tranzitorii ale peliculei în bază de Te / SnO_2 la expunerea la diferite concentrații de NO_2 pentru: a) pulsuri de gaz cu concentrație similară sau în scădere; b) pulsuri cu concentrație în creștere [67]

În ceea ce privește sensibilitatea ($S = \Delta R / C \cdot R$) către NO_2 (Fig. 3.24 b), ea crește brusc cu micșorarea concentrației de gaz țintă. Astfel, traductorul flexibil de gaz, bazat pe nanocompozitul Te / SnO_2 , poate să detecteze eficient concentrații scăzute de NO_2 , inclusiv în intervalul sub 1 ppm, la temperatura camerei.

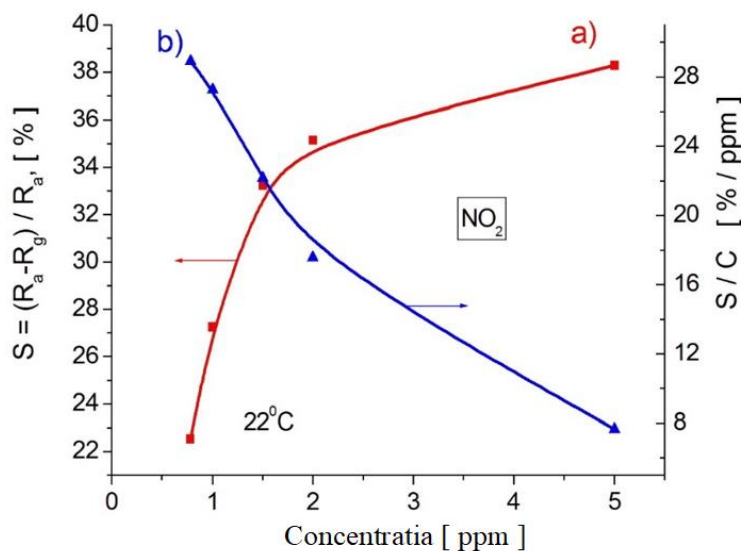


Fig. 3.24. Dependența variației relative a rezistenței electrice (a) și a sensibilității (b) traductorului flexibil, bazat pe nanocompozitul Te / SnO_2 , de concentrația dioxidului de azot [67]

Efectul altor gaze și al umidității

Selectivitatea, adică efectul altor gaze asupra peliculei subțiri în bază de Te / SnO_2 , a fost determinată prin măsurarea directă a variației relative a rezistenței, la expunerea la diferite gaze H_2S , NH_3 , SO_2 , etanol (C_2H_5OH), acetonă ($(CH_3)_2CO$) și toluen C_7H_8 . S-a stabilit, că aceste pelicule nu interacționează cu etanolul, acetona, toluenul și amoniacul, deoarece nu a fost detectat niciun semnal de răspuns. Răspunsul structurii funcționale în baza nanocompozitului Te/SnO_2 la celelalte gaze țintă, adică NO_2 , H_2S și SO_2 este reprezentată în Figura 3.25, obținută prin măsurarea variației curentului la aplicarea unor pulsuri dreptunghiulare de aceste gaze

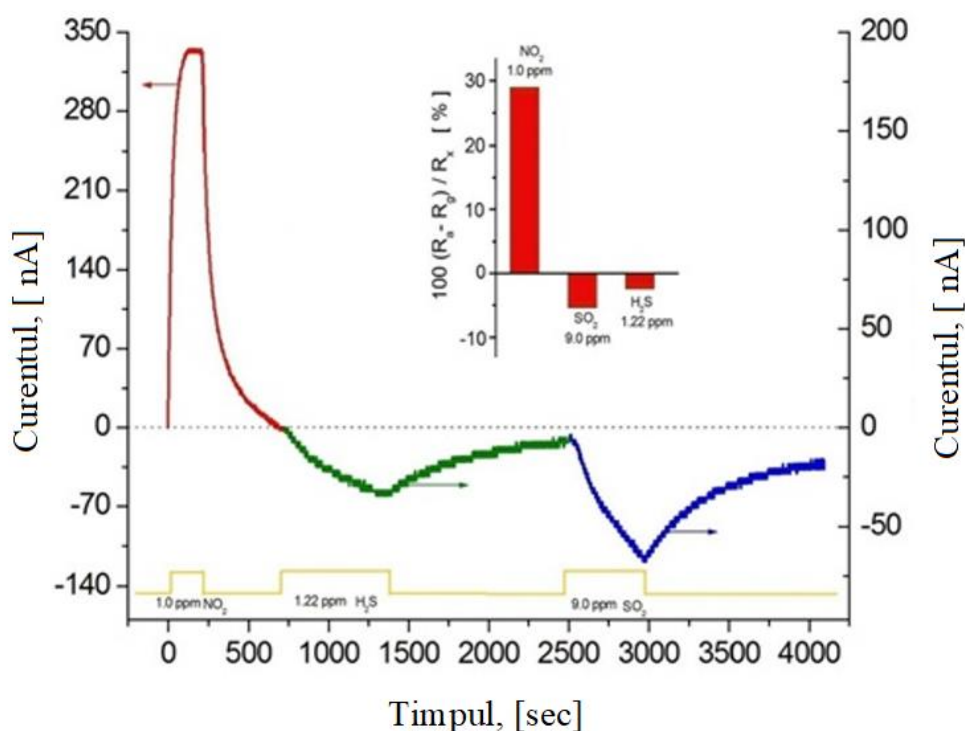


Fig. 3.25. Răspunsul tranzitoriu al unei pelicule în baza de nanocompozit Te / SnO_2 la pulsuri dreptunghiulare de NO_2 , H_2S și SO_2 de diferite concentrații și durate, prezentat prin linie punctată în partea de jos. Imaginea înserată indică variația relativă a rezistenței mostrei la expunerea către diferite gaze cu concentrații indicate, la temperatura de $22^{\circ}C$ [67]

Din această figură se vede, că rezistivitatea electrică a peliculei de Te / SnO_2 crește sub acțiunea atât a sulfurii de hidrogen (H_2S) cât și celei de oxigen (SO_2), în timp ce dioxidul de azot (NO_2) duce la un efect opus, adică la micșorarea rezistivității. Parametrii cronologici de răspuns și recuperare, de asemenea sunt diferiți pentru aceste gaze și variază: timpul de răspuns de la 30 s pentru NO_2 până la 450 s pentru H_2S , iar cel de recuperare de la 150 s (NO_2) până la 850 s (H_2S). În ceea ce privește sensibilitatea către aceste gaze, ea poate fi estimată doar calitativ, deoarece

intervalele dinamice sunt foarte diferite pentru aceste gaze. Diagrama înserată în Figura 3.25 ilustrează variația relativă a rezistenței electrice a structurii funcționale $Ag/Te - SnO_2/Ag$ la aplicarea diferitor concentrații de NO_2 , H_2S și SO_2 la temperatura camerei. Este evidentă sensibilitatea sporită către dioxidul de azot.

La final trebuie de remarcat faptul că atmosfera, de obicei conține vapori de apă, care de asemenea pot interacționa cu nanocompozitul în cauză. De aceea, în lucrarea dată a fost analizat de asemenea efectul interferenței vaporilor de apă cu vaporii de NO_2 , la temperatura camerei.

În Figura 3.26 este reprezentat răspunsul peliculei la pulsuri dreptunghiulare de aer umed de 58% UR (indicată prin săgeți) și 1,0 ppm de NO_2 , aplicate succesiv. Orarul de aplicare a pulsului de NO_2 este indicat prin linie punctată. În rezultatul efectului atât al vaporilor de H_2O cât și al NO_2 se atestă o creștere a curentului. Un astfel de comportament al peliculelor subțiri sensibile la gaz, în bază de Te / SnO_2 diferă esențial de comportamentul celor în bază de Te pur, pentru care umiditatea mediului ambiant diminuează intensitatea curentului prin probă [25].

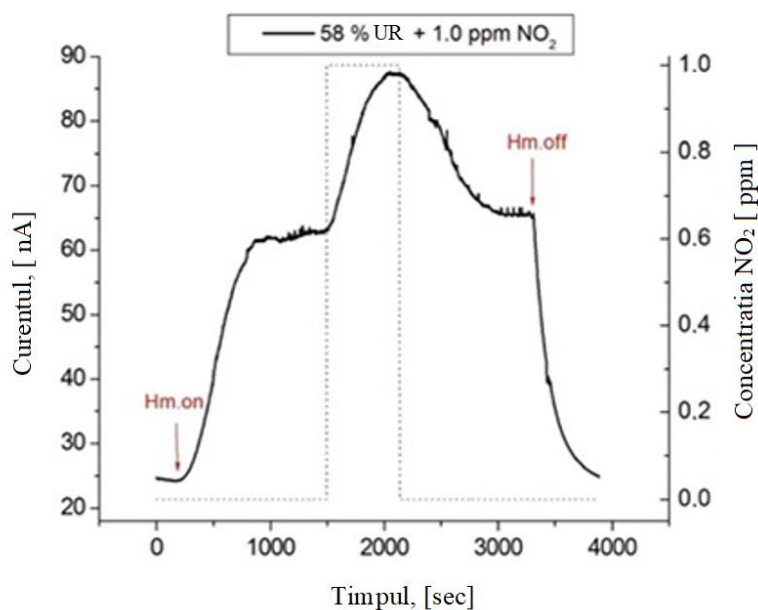


Fig. 3.26. Efectul vaporilor de apă asupra peliculei în bază de Te / SnO_2 la detectarea de NO_2 la temperatura de $22^{\circ}C$ [67]

Comparând Figurile 3.23 și 3.26 se observă, că creșterea umidității de la 20 la 58% UR, modifică linia de bază, dar sensibilitatea se menține aproape aceeași, în jur de 30% la 1,0 ppm NO_2 .

Analiza compozițională și structurală a nanocompozitului sintetizat Te / SnO_2 , oferă dovezi, că sensibilitatea la gaz a filmelor în cauză, se datorează exclusiv telurului, care își modifică conductivitatea proporțional cu suprafața de acoperire θ , care este o mărime fizică proporțională

cu concentrația particulelor adsorbite la suprafață, fapt descris de teoria clasică a adsorbției a lui Langmuir [90]. Cinetica lui Langmuir poate fi exprimată prin relația [93]:

$$\frac{d\theta}{dt} = \alpha C(1 - \theta) - \beta\theta \quad (3.6)$$

unde - C este concentrația gazului țintă (NO_2), iar α și β sunt constanta reacției directe și, respectiv, inverse. Conform acestei ecuații, în timp ce suprafața de acoperire (θ) și desorbția (β) sunt mici, raportul $d\theta/dt \sim (1 - \theta)$. În acest caz, derivata în timp a acestui curent, la o tensiune de polarizare constantă, scade proporțional cu creșterea ΔI , deoarece curentul indus de gaz în peliculele de Te este cauzat de eliberarea purtătorilor majoritari (goluri) la adsorbția chimică a gazului NO_2 [94].

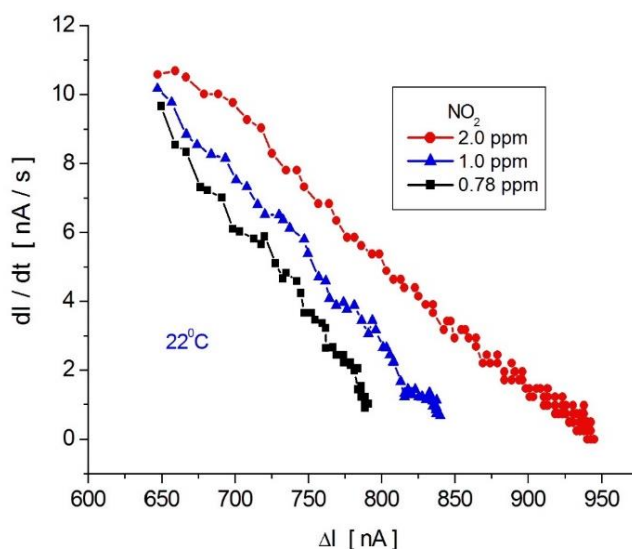


Fig. 3.27. Graficul Langmuir a răspunsului mostrei la un puls dreptunghiular de NO_2 , trasat, folosind datele prezentate în Fig.3.23 (b) pentru structura $Ag / Te - SnO_2 / Ag$, [67]

Figura 3.27 prezintă răspunsul mostrei dI/dt , conform datelor prezentate în Figura 3.23 (b), pentru structura $Ag / Te - SnO_2 / Ag$, în funcție de ΔI , pentru mai multe concentrații de NO_2 , aplicate la temperatura de 22°C. Se vede că, răspunsul structurilor funcționale în bază de Te/SnO_2 la interacțiunea cu dioxidul de azot, este în concordanță cu modelul de adsorbție Langmuir, adică derivata în timp a curentului indus de gaz, scade liniar odată cu creșterea variației curentului, și se mărește odată cu creșterea concentrației de gaz, observându-se o schimbare a pantei dreptei $dI/dt = f(C)$.

Referitor la rolul nanoparticulelor de SnO_2 din nanocompozitul Te / SnO_2 , noi considerăm că ele nu participă la procesul de detectare, datorită temperaturii scăzute ($\sim 22^\circ C$) la care are loc sesizarea gazului țintă (NO_2). Oxidul de staniu devine sensibil la gaze, numai la o temperatură de funcționare mai mare de $200^\circ C$ [95, 96]. Deși, oxidul de staniu (SnO_2) din nanocompozitul studiat, nu se manifestă evident în procesul de detectare a dioxidului de azot, el ar putea fi motivul influenței semnificative a umidității asupra acestui proces (Fig.3.26).

3.5 Concluzii la capitolul 3

1. Morfologia și structura de fază a filmelor subțiri de Te , crescute prin evaporare termică în vid, depinde de natura substratului și viteza de depunere. Filme nanocristaline pe substrat de Pyrex (neîncălzit și nerăcit) pot fi obținute la viteze de depunere în jurul a 10 nm/s.

Nanocompozitele de Te / SnO_2 pot fi sintetizate prin dizolvare termică a pulberii de telur policristalin în acid azotic, urmată de reducerea chimică a acestuia în prezența soluției de clorură de staniu. Nanocompozitul constă din conglomerate minuscule de blocuri neregulate nanodimensionale de ~ 100 nm, cu structuri pufoase, cuprinzând aproximativ 40 at. % Te și 60 at. % oxid de staniu.

2. Conductivitatea electrică a straturilor subțiri de telur în condiții normale, crește odată cu creșterea grosimii lor (până la 100 nm), apoi se menține aproape constantă. Contactele în acest caz (în absența unor reacții chimice) nu afectează caracterul ohmic al caracteristicii I-U, ceea ce indică formarea pe stratul de la suprafața nanogranulelor de telur a zonelor îmbogățite cu purtători majoritari (goluri), fapt ce posibil se referă și la filmele groase din nanocompozitul Te/SnO_2 .

3. În condițiile normale, conductivitatea electrică a filmelor nanocristaline de telur la curent continuu, crește exponențial cu creșterea temperaturii, relatând o energie de activare în jurul a 0,17 eV.

4. Conductivitatea electrică a filmelor de Te nanocristalin la curent alternativ nu depinde de frecvența câmpului electric aplicat, până la $\sim 10^6$ Hz și de asemenea, cu aceeași energie de activare de $\sim 0,17$ eV, se mărește cu creșterea temperaturii independent de frecvență.

5. Prezența vaporilor de gaz toxic (e.g. NO_2) duce la o creștere esențială și reversibilă a electroconductivității filmelor de Te nanocristalin. Variația conductivității electrice, la aplicarea dioxidului de azot, crește brusc cu scăderea atât a grosimii peliculei de Te cât și a temperaturii.

6. Adsorbția vaporilor de apă conduce la micșorarea conductivității electrice a peliculelor nanocristaline de telur. Electroconductivitatea lor scade liniar, cu creșterea umidității relative

(UR), dependent de temperatură. La temperaturi avansate (>50 °C) influența UR devine neglijabilă.

7. Spectrul complex al impedanței peliculelor de telur nanocristalin cu electrozi interdigitali de *Pt* prezintă în sine un semicerc deformat, datorită prezenței unor elemente integrate în lanțul granulelor, regiunilor intergranulare și zonelor de la hotarul granulelor. Influența temperaturii, asupra distribuției spectrale a impedanței, este condiționată de creșterea conductivității electrice cu mărirea temperaturii, datorită proprietăților semiconductoare ale telurului.

8. Compoziția gazului din mediul înconjurător influențează puternic spectrele impedanței straturilor subțiri de *Te* nanocristalin. Această influență este condiționată de modificarea rezistenței electrice a straturilor, la o variație nesemnificativă a capacității lor electrice. Într-un diapazon larg de frecvențe, adaosul de *NO*₂ micșorează impedanța, iar adaosul de *H*₂ și *H*₂*S* - o măresc. Sensibilitatea (definită ca variația relativă a impedanței la frecvența dată) a peliculelor de telur la *H*₂*S* este de 10 ori mai mică decât sensibilitatea către *NO*₂, dar de trei ordine ca mărime mai mare, decât sensibilitatea lor la *H*₂.

9. Nanocompozitele sintetizate de *Te/SnO*₂ pot fi utilizate pentru fabricarea filmelor groase prin tehnologia de serigrafie pe substraturi flexibile, inclusiv pe foi de hârtie. Astfel de filme sunt sensibile la gaze toxice cu un răspuns selectiv și rapid (~30 sec) la dioxidul de azot și funcționează la temperatura camerei.

4. PROPRIETĂȚILE ELECTROCONDUCTIVE ALE FILMELOR ȘI NANO - STRUCTURILOR ÎN BAZA DE TELUR AMORF LA INTERACȚIUNEA CU GAZELE

4.1 Structura și morfologia peliculelor subțiri în bază de telur amorf

În Capitolul 1.1 a fost menționat faptul că filmele de *Te*, crescute pe substraturi de Pyrex, ne încălzite și ne răcite, cu viteze lente de depunere ~ 1 nm/s, sunt policristaline cu granule de aproximativ $1,0 \mu\text{m}$, orientate predominant (100) de-a lungul planului substratului (Fig.1.3 a). Morfologia microcristalină a acestor filme, a fost confirmată și prin studiul difracției razelor X (Fig.1.3 b) [22]. Creșterea vitezei de depunere a peliculelor până la 10 nm/s, duce la transformarea microcristalelor în nanocristale (Cap.3.1), fapt confirmat atât de SEM (Fig.3.1) cât și de XRD (Fig.3.2). Dacă viteza de creștere a peliculei este mărită până la ~ 30 nm/s, morfologia peliculei prezintă un strat continuu (Fig 4.1a), iar spectrul difracției razelor X, prezentat în Figura 4.1(b) indică starea vitroasă (amorfă) a filmului, argumentată prin lipsa completă a picurilor înguste de difracție (Fig. 4.1b), inclusiv celor corespunzătoare *Te* hexagonal [78,79], marcate în această figură cu linii punctate.

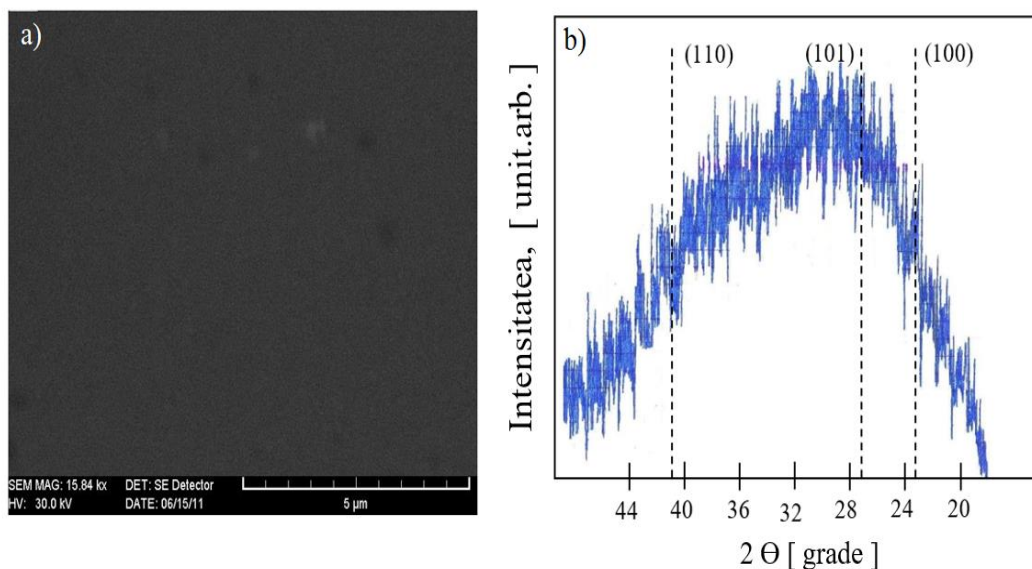


Fig. 4.1. a) Microimaginea SEM și b) Spectrul difracției razelor X, a filmului subțire de *Te* amorf, crescut pe substrat de sticlă Pyrex cu o viteză de depunere 30 nm/s [61,99]

Vitrificarea peliculei de telur crescute cu viteze mari de depunere (~ 30 nm/s), poate fi utilizată pentru nanostructurarea ei mecanică dirijată (programată) în prealabil. Dependența proprietăților electrofizice ale materialelor amorfe, la interacțiunea cu gazele, de rugozitatea suprafeței lor, a fost observată încă în primele lucrări, dedicate studiului acestor materiale [97,98]. Acest fapt ne-a determinat să ne axăm pe ideea de a realiza nanostructurarea mecanică a filmelor de *Te* amorf (*a-Te*). În acest scop au fost utilizate două metode :

a) creșterea filmelor subțiri de telur amorf de grosimi nanometrice, pe substraturi dielectrice de Pyrex ori SiO_2 / Si cu electrozi metalici, depuși în prealabil și

b) creșterea filmelor subțiri de telur amorf pe substraturi din Al_2O_3 cu găuri nanometrice, fabricate prin gravare electrochimică.

În Figura 4.2 (a,b) sunt reprezentate microimaginele filmelor de telur amorf, crescut prin evaporare termică în vid, cu viteza de aproximativ 30 nm/s pe substraturi din SiO_2 / Si și Al_2O_3 nanoporos [61, 99].

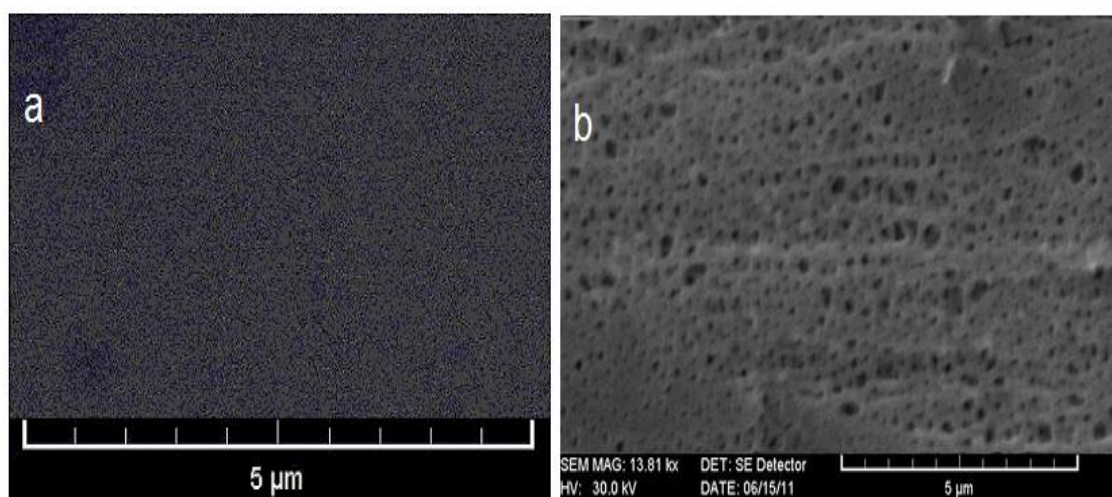


Fig. 4.2. Imaginea filmului de telur amorf crescut prin evaporare termică în vid pe substrat din SiO_2 / Si (a) și Al_2O_3 nanoporos (b) [61,99]

4.2 Proprietățile electroconductive ale peliculelor de *Te* amorf, influența dioxidului de azot. Fenomenul de stingere a sensibilității către gaze în filme ultrasubțiri

Pentru evaluarea proprietăților electroconductive ale filmelor subțiri de telur amorf în mediul gazos toxic al dioxidului de azot, au fost confecționate structuri funcționale pe substrat de Pyrex, Al_2O_3 sau *Si* cu electrozi de *Pt*, *Ag* ori *In* descrise în Capitolul 2.1. Pelicule de telur amorf de diferite grosimi, au fost crescute prin evaporare termică în vid $\approx 10^{-4}$ Pa, cu viteza de depunere ≈ 30 nm/s pe o suprafață de depunere în jur de 70 mm² [79, 100, 101]. Pentru a obține pelicule de

diferite grosimi, a fost variat timpul de evaporare, în timp ce distanța dintre evaporator și substrat a fost păstrată aceeași. Morfologia suprafeței peliculei, analiza structurală și grosimea ei, au fost cercetate după preparare, prin microscopia electronică de baleiaj (SEM), difracția razelor X (XRD) și microscopia atomică de forță (AFM), utilizând metodicele și echipamentul descrise în Capitolul 2.2.

În Fig.4.3 sunt prezentate imagini (AFM) ale peliculelor subțiri de *Te* amorf de diferite grosimi, crescute pe substraturi de Pyrex. Peliculele au fost zgâriate, în scopul de a evalua grosimea lor. Conform acestor imagini grosimea peliculelor subțiri (a) este de ~ 110 nm, iar a celor ultrasubțiri (b) ~ 30 nm.

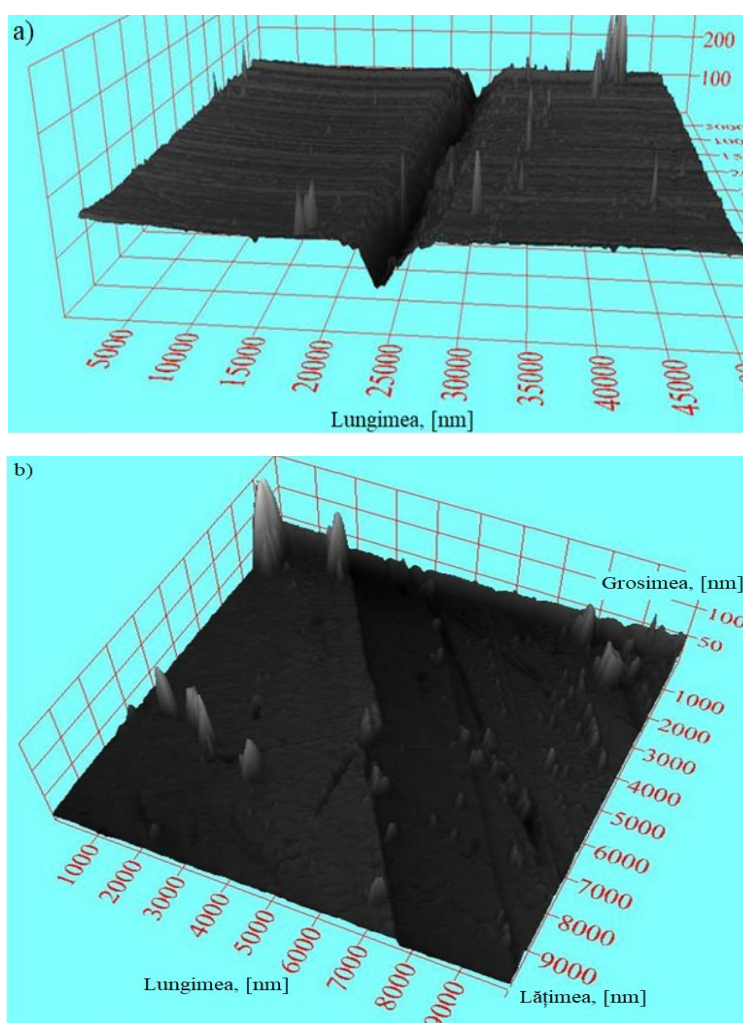


Fig. 4.3 Imagini AFM ale peliculelor de *Te* amorf de diferite grosimi, crescute pe substraturi de Pyrex: (a) subțire (110 nm) și (b) ultrasubțire (30 nm) [100]

În afară de aceasta, se poate de observat, că cu excepția unor salturi separate (cauzate de procesul de măsurare) suprafețele acestei pelicule sunt netede, iar rugozitatea medie de pe o suprafață de $5\mu\text{m} \times 5\mu\text{m}$ este de $\approx 2\text{-}3\text{ nm}$.

Imaginile SEM prezentate în Figurile 4.4 (a,b) cât și spectrele difracției razelor X (Fig.4.5 a,b) confirmă faptul că peliculele sunt netede și amorfe, deoarece în tablourile de difracție (XRD) lipsesc picurile corespunzătoare *Te* cristalin, indicate prin linii punctate.

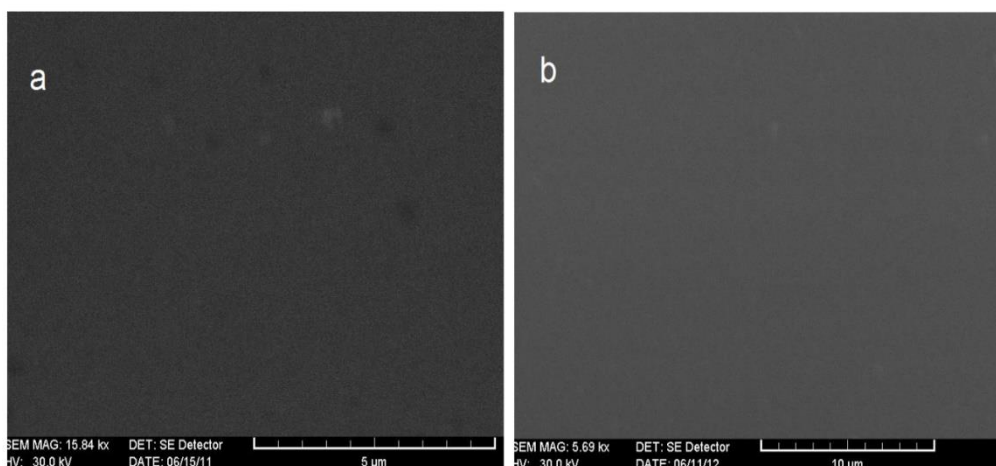


Fig. 4.4. Imagini SEM ale peliculelor de *Te*: (a) fine (110 nm) și (b) ultrafine (30 nm) depuse pe substrat Pyrex [100]

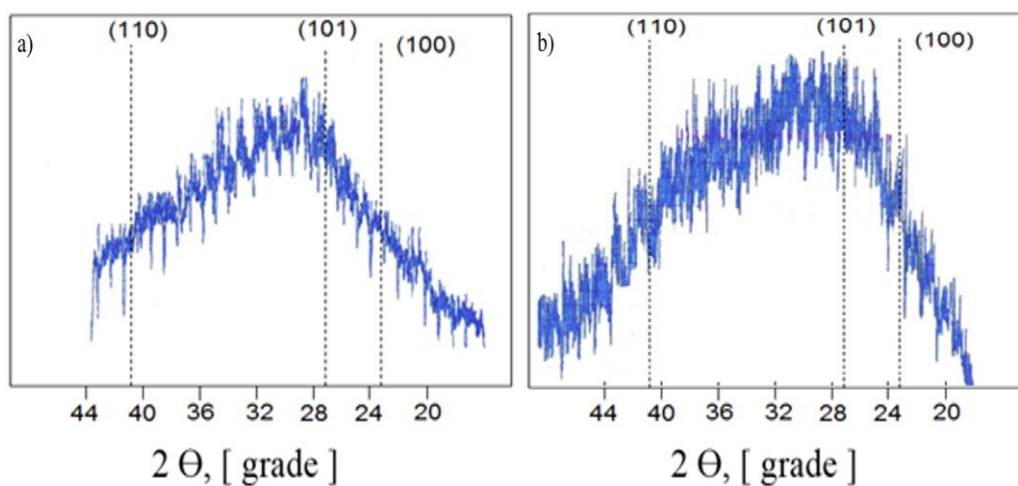


Fig. 4.5. Tablouri XRD ale peliculelor amorfe de *Te* de diferite grosimi: (a)110 nm; (b) 30 nm [84]

Liniile punctate arată locurile corespunzătoare picurilor de *Te* cristalin pentru orientațiile indicate în paranteze rotunde

Electroconductivitatea peliculelor de telur amorf (*a-Te*) a fost studiată atât la curent continuu cât și alternativ prin măsurători a caracteristicilor curent-tensiune, dependenței conductivității electrice de temperatură și frecvența câmpului electric aplicat [79,87,100,101]. Pentru aceste măsurări au fost utilizate contacte simetrice ohmice din *Pt*, amplasate pe circuitul exterior, fixate cu ajutorul pastei de *Ag* (Kontaktol). Măsurătorile la curent alternativ au fost efectuate într-un interval de temperaturi de la 20 - 180 °C, iar frecvența câmpului electric aplicat a cuprins intervalul $10^3 - 10^6$ Hz.

Figura 4.6 (a) prezintă caracteristica curent - tensiune tipică, a structurilor funcționale *Pt/a-Te/Pt* în aer și în prezența vaporilor de NO_2 . În general, curbele I-U sunt simetrice, iar vaporii de NO_2 adsorbiți, nu afectează această simetrie. În ambele cazuri, caracteristicile I - U sunt liniare și urmează legea lui Ohm, influența vaporilor de NO_2 duce la o creștere a curentului, independent de direcția tensiunii de polarizare.

În Figura 4.6 (b) este reprezentată dependența conductivității electrice a filmelor de telur amorf de temperatură, măsurată în mediu obișnuit [79].

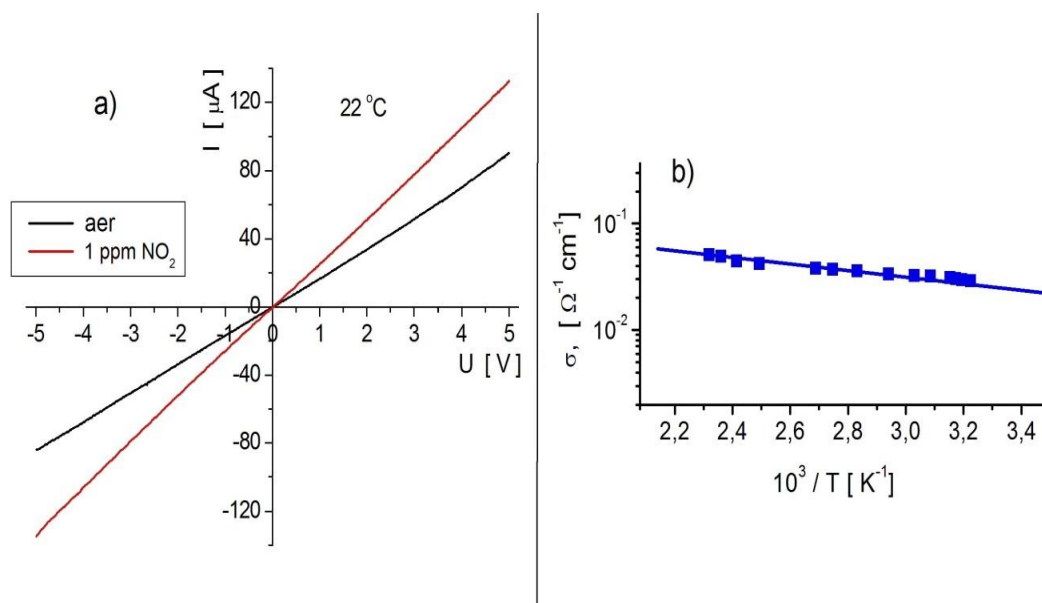


Fig. 4.6. Caracteristica I - U (a) și dependența conductivității electrice a filmelor de telur amorf de temperatură (b) la curent continuu [58]

Se observă că de-a lungul întregului interval de temperaturi aplicate, dependența $\ln \sigma - 10^3/T$ prezintă o linie dreaptă, tipică pentru pelicule semiconductoare, ce indică o creștere exponențială a conductivității electrice, odată cu creșterea temperaturii. Pentru semiconductorii dezordonați, dependența liniară $\ln \sigma - 10^3/T$, indică un singur mecanism de transport de sarcină, care se

realizează prin stări extinse după pragurile de mobilitate. Conform modelului teoretic dezvoltat de Mott și Davis [102], conductivitatea electrică a unor astfel de semiconductori este descrisă prin expresia:

$$\sigma_{ext} = C \exp\left(-\frac{E_F - E_V}{kT}\right) \quad (4.1)$$

unde E_V și E_F sunt pragul de mobilitate a benzii de valență și respectiv a nivelului Fermi, k este constanta lui Boltzman, iar T - temperatura absolută. În baza acestui model a fost estimată lărgimea benzii interzise, ca diferența dintre marginile de mobilitate $E_g \approx E_F - E_V \approx 0,34$ eV, precum și conductivitatea metalică minimă σ_{min} , adică conductivitatea nivelului energetic corespunzător pragului de mobilitate a benzii de valență [78, 100].

Măsurătorile la curent alternativ au arătat că până la frecvențe de $\sim 10^5$ Hz, conductivitatea dinamică a filmelor de telur amorf crește odată cu creșterea temperaturii, și nu depinde de frecvența câmpului electric aplicat.

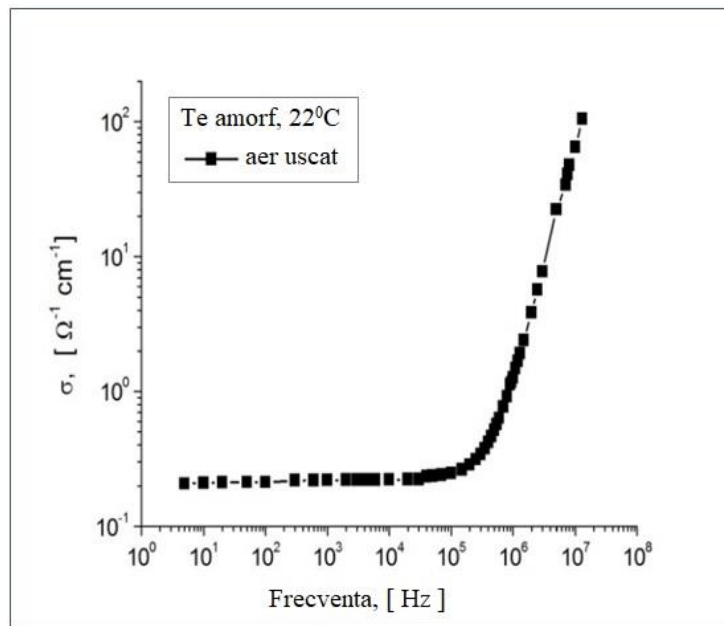


Fig. 4.7. Distribuția spectrală a conductivității electrice la curent alternativ a filmelor de telur amorf [58]

În Figura 4.7 este reprezentată distribuția spectrală a conductivității electrice la curent alternativ a unui film de telur amorf, la temperatura camerei (22°C).

Comparând spectrele conductivității electrice la curent alternativ ale filmelor de Te nanocristalin (Fig.3.11) și amorf (Fig.4.7), se observă o asemănare a acestora la frecvențe mai mici de 10^5 Hz. În acest interval de frecvență, conductivitatea electrică la curent alternativ a filmelor subțiri de telur amorf nu depinde de frecvență, dar, crește odată cu creșterea temperaturii. La

frecvențe mai mari de 10^5 Hz, conductivitatea electrică a filmelor amorfe (Fig. 4.7) depinde puternic de frecvență, fapt ce se datorează apariției unor mecanisme de transport suplimentare, inclusiv mecanismului cauzat de saltul purtătorilor prin stări localizate [102].

Influența dioxidului de azot asupra distribuției spectrale a conductibilității electrice a filmelor de *Te* amorf la temperatura camerei este reprezentată în Fig. 4.8.

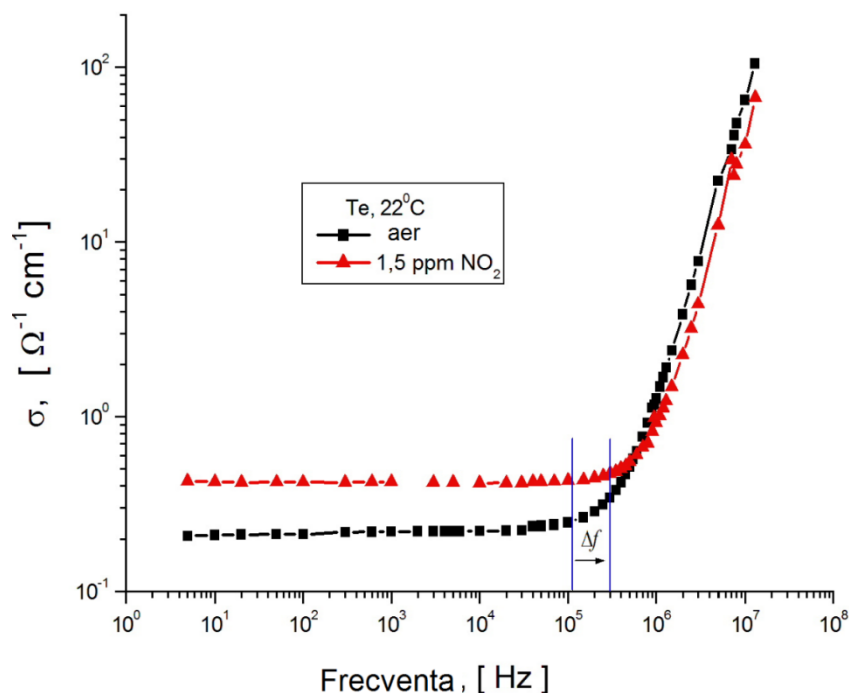


Fig. 4.8. Spectrele conductivității electrice ale filmelor de *Te* amorf, în diferite medii gazoase, la temperatura camerei [58]

Din această figură se poate observa că adăugarea dioxidului de azot în aerul purtător uscat, duce atât la creșterea curentului alternativ cu aproximativ un ordin de mărime, cât și la prelungirea independenței sale de frecvență, într-un interval îngust de frecvență, în jurul valorii de 10^5 Hz, ceea ce indică la trecerea conductivității electrice spre mecanismul de conducție prin salturi pe stări localizate [102,103].

Fenomenul de stingere a sensibilității către gaze în filme ultrasubțiri

Fenomenul de stingere a sensibilității (FSS) către gaze, a filmelor de telur, a fost identificat la studiul caracteristicilor tranzitorii, în procesul interacțiunii acestor filme cu dioxidul de azot la temperatură, polarizare și umiditate constantă. Vaporii de *NO₂* cu o concentrație de la 0,15 până la 1,0 ppm au fost obținuți, utilizând setul experimental descris în Capitolul 2.3.

În Figura 4.9 este prezentată variația intensității curentului prin pelicula subțire de *Te* amorf cu grosimea de ~ 110 nm, crescută pe substrat de Pyrex, la aplicarea repetată a unor pulsuri de gaz NO_2 , la o tensiune de polarizare +5V, temperatura mediului gazos 25⁰ C și umiditatea relativă a lui de 32%.

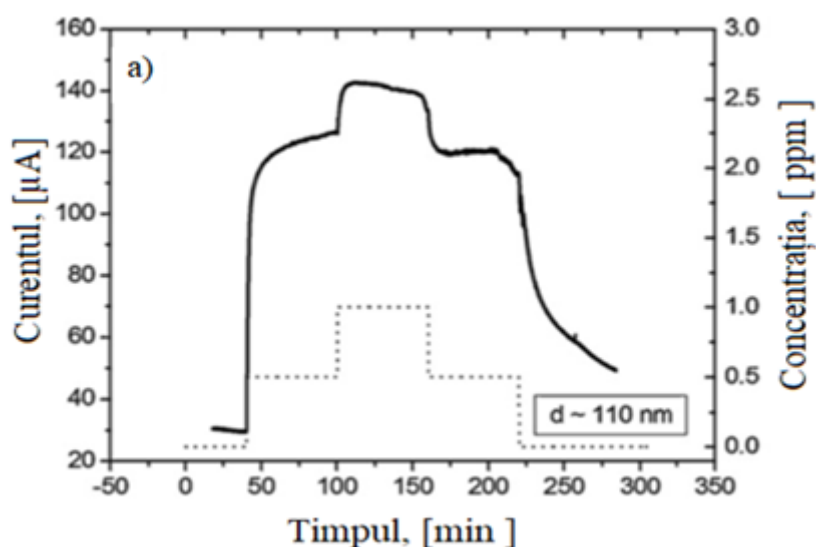


Fig. 4.9. Caracteristicile tranzitorii ale curentului indus de gazul țintă (NO_2) prin expunerea filmelor de *Te* amorf (~110 nm), crescut pe substrat din Pyrex, la diferite concentrații de NO_2 , aplicat conform orarului indicat prin linia punctată [100]

Durata pulsurilor de NO_2 aplicate este reprezentată prin linia punctată în partea de jos a figurii, iar concentrația corespunzătoare a lor de 0; 0,5 și 1,0 ppm NO_2 este arătată pe axa din dreapta. Din această figură se poate vedea, că curentul tranzitoriu manifestă un comportament obișnuit: la toate etapele, inclusiv de la 0,5 ppm la 1,0 ppm de NO_2 , aduce la creșterea intensității curentului prin mostră. Timpul de recuperare este mult mai lung decât timpul de răspuns, care este de numai câteva secunde. Nu este vizibilă nici o abatere majoră de la linia de bază. Această caracteristică tranzitorie a curentului ce trece prin structura funcțională în cauză, se modifică esențial la grosimi ultrasubțiri a stratului de *Te* amorf. În Figura 4.10 este reprezentată caracteristica tranzitorie a curentului indus de gaz, printr-o peliculă subțire de *Te* amorf cu grosimea de ~ 30 nm, crescută în condiții similare pe același substrat din Pyrex, expusă la diferite concentrații de NO_2 conform orarului punctat, din partea de jos. Surprinzător, dar într-o astfel de peliculă, variația concentrației de la 0,5 la 1,0 ppm de NO_2 conduce la o scădere a curentului indus, adică la o stingerea a sensibilității, la o concentrație ridicată de NO_2 .

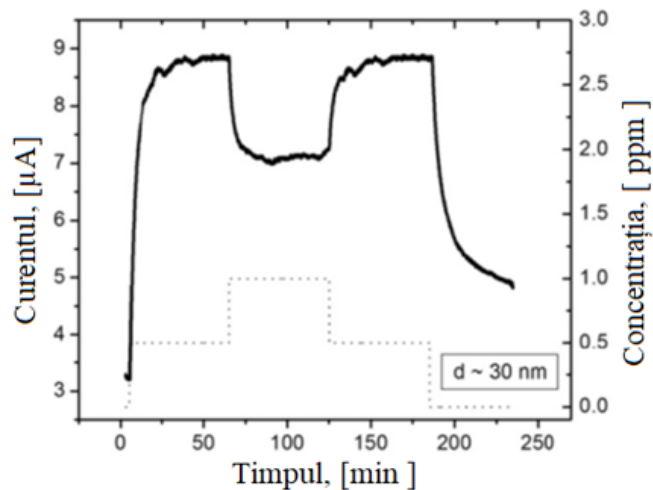


Fig. 4.10. Caracteristica tranzitorie a curentului indus de gaz, prin expunerea filmelor ultrasubțiri (~30 nm) de *Te* amorf, crescut pe substrat din Pyrex, la diferite concentrații de NO_2 aplicat conform modelului prezentat prin linie punctată [100]

Pentru evidențierea dependenței fenomenului de stingere a sensibilității (FSS) de concentrația gazului toxic aplicat (NO_2) a fost montat un sistem experimental de diluare a gazului țintă ce permitea studiul stingerii sensibilității în dependență de concentrație, în limitele 0,15 - 0,5 ppm. Utilizând acest sistem experimental, a fost studiată variația rezistenței electrice R_a / R_g în funcție de concentrația de NO_2 în diapazonul specificat. Rezultatele sunt prezentate în Fig. 4.11.

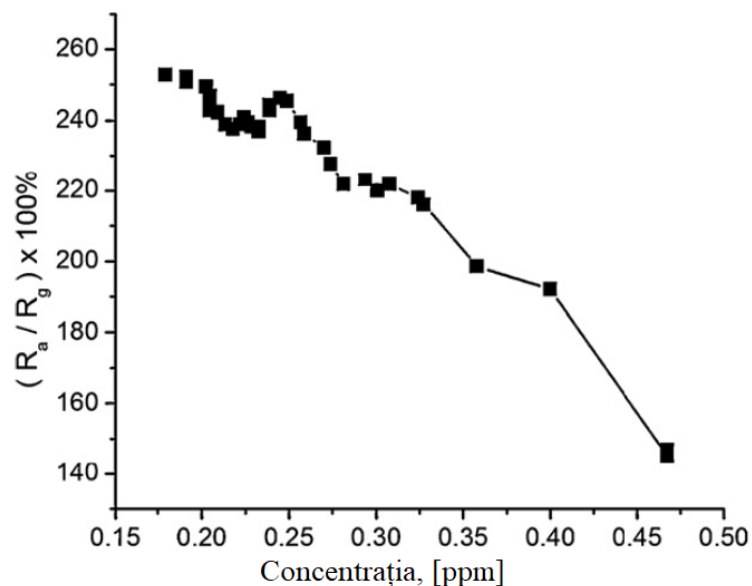


Fig. 4.11. Dependența variației rezistenței unui film de *Te* amorf ultrasubțire (~30 nm) la aplicarea gazului toxic (NO_2) de concentrația lui [100]

Se observă, că pentru tot diapazonul de concentrații, are loc scăderea raportului R_a / R_g cu creșterea concentrației dioxidului de azot, ceea ce indică stingerea sensibilității către acest gaz cu valori dependente de concentrația lui. Legitatea micșorării sensibilității cu creșterea concentrației gazului țintă (NO_2), a fost determinată din datele experimentale, prezentate în Figura 4.11, utilizând pentru calcul sensibilitatea filmelor ultrasubțiri (~30 nm) de Te amorf, crescute pe substraturi de Pyrex, relația 2.7 (Cap.2). Figura 4.12 reprezintă dependența acestei sensibilități de concentrația dioxidului de azot diluat în aer uscat, la temperatura camerei. După cum se poate concluziona din această figură, sensibilitatea senzorului este aproape liniar atenuată, odată cu creșterea concentrației de gaz. Trebuie de menționat faptul, că fenomenul stingerii sensibilității nu are loc (n-a fost observat) în filme ultrasubțiri de Te nanocristalin. În Capitolul 3.2 a fost menționat faptul, că micșorarea grosimii peliculei de Te nanocristalin de la 120 nm la aproximativ $30 \div 40$ nm, are drept efect creșterea sensibilității față de NO_2 cu mai mult de 10 ori (Fig.3.14). Această creștere a fost explicată prin faptul că curentul prin mostră trece prin două canale paralele, unul dintre ele fiind canalul de suprafață, care este afectat de reacția gazului, iar celălalt, este de volum neafectat de gaz.

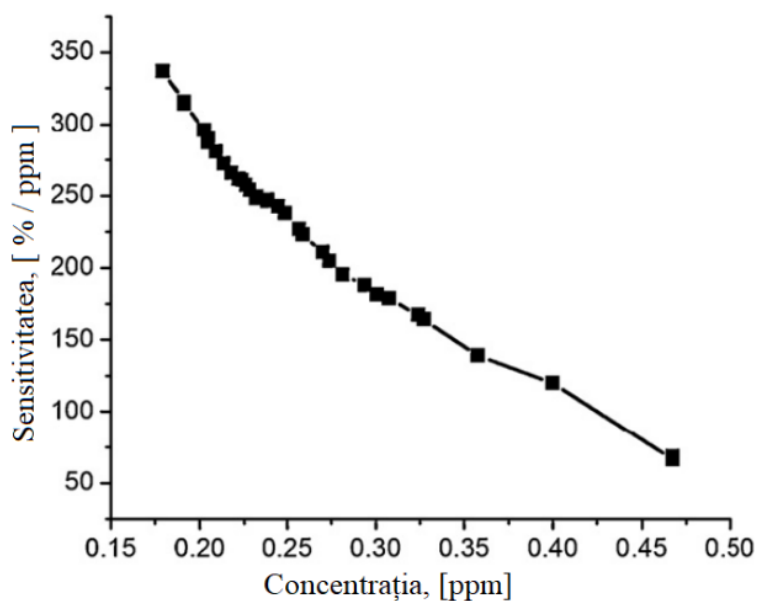


Fig. 4.12. Dependența sensibilității unui film ultrasubțire (~30 nm) de Te amorf crescut pe substrat din Pyrex de concentrația NO_2 [97]

Scăderea grosimii stratului, duce la sporirea influenței rezistenței superficiale și la îndepărtarea rezistenței paralele neafectate de gaz. În acest context, a părut interesant de a clarifica, dacă originea FSS e cauzată de starea de fază a filmului de telur (cristalină vs amorfă), sau de

dimensionalitatea granulelor (nano vs continuă). Pentru aceasta au fost făcute experimente suplimentare, menite de a nanostructura mecanic, filmele de telur amorf de diferite grosimi.

Pentru nanostructurarea mecanică a filmelor de telur amorf, ne-am inspirat din lucrările dedicate senzorilor de gaz pe bază de telur nanocristalin, obținuți prin pulverizare RF (13,6 MHz) într-un mediu cu argon de puritate ultra-înaltă [87], precum și creșterea lor pe substraturi din siliciu care conțin nanoparticule de argint sau aur, depuse preliminar ca șablon, folosind tehnica depunerii în vid înalt [89]. Aceste filme posedă proprietăți remarcabile, care concurează cu telurul nanostructurat obținut prin transformări de fază.

După cum a fost menționat mai sus (Cap. 4.1), în lucrarea prezentă, nanostructurarea mecanică a filmelor de telur amorf, a fost realizată prin creșterea lor pe substraturi din oxid de aluminiu (Al_2O_3) nanoporos, cu viteze de ~ 30 nm/s (Fig. 4.2 b). Filmele de telur, crescute pe substrat de alumină poroasă (Fig. 4.2 b), prezintă o morfologie nanostructurată, corespunzătoare șablonului substratului, care constă din nano - găuri cu diametrul de aproximativ ~ 100 nm și cu distanțe între ele de aproximativ 400 nm, fără rămășițe de cristalite de telur. În Figura 4.13 este prezentată intensitatea tranzitorie a curentului printr-o peliculă *subțire* de telur amorf (~ 110 nm), crescută pe substrat de Al_2O_3 nanostructurat, la aplicarea repetată a amestecului de aer cu NO_2 , la tensiune de polarizare constantă, temperatura camerei ($25^\circ C$) și umiditate relativă a amestecului de gaze 32%. Au fost aplicate pulsuri pătrate de vapori de NO_2 cu concentrație de 0 ppm, 0,5 ppm și 1,0 ppm conform programului de comutare, reprezentat prin linia punctată.

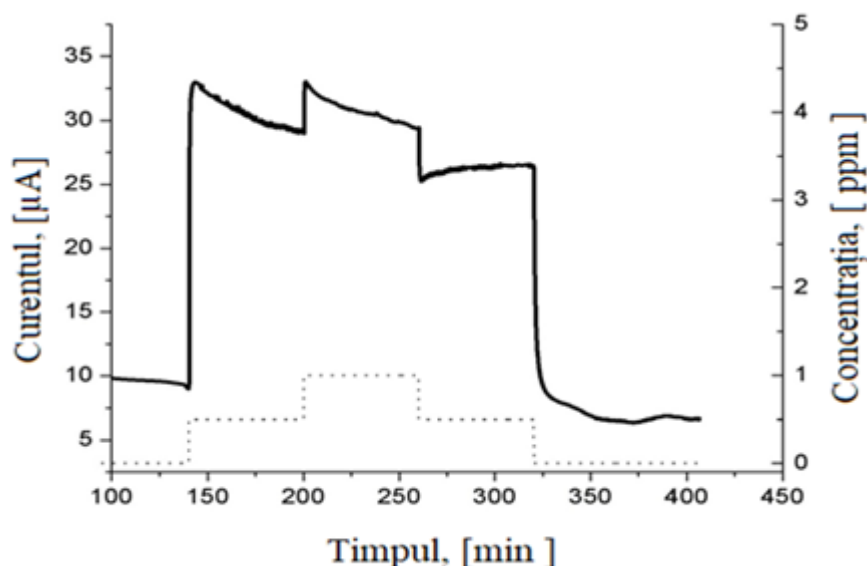


Fig. 4.13. Caracteristica tranzitorie a curentului indus de gaz prin expunerea filmelor de Te amorf (~ 110 nm) crescut pe substrat de Al_2O_3 nanostructurat, la diferite concentrații de NO_2 [99]

Comparând Figurile 4.9 și 4.13, se poate observa, că nu există o deviere notabilă a curentului de bază, pentru filmele pur amorse sau amorse nanostructurate, dar are loc o modificare dramatică a caracteristicii tranzitorii la aplicarea gazului toxic, care constă în scurtarea foarte esențială atât a timpului de răspuns, cât și a celui de recuperare, pentru filmele de telur amorf, crescute pe substraturi de alumina (Al_2O_3), preliminar nanostructurate. Și mai mult, micșorarea atât a timpului de răspuns, cât și a timpului de recuperare, este însoțită de o creștere impresionantă a sensibilității la gaz: la temperatura camerei ($22\text{ }^{\circ}C$) acest filme ating sensibilitatea 65 \%/ppm cu timpul de răspuns (t_{rs}) doar de 15 secunde și timpul de recuperare $t_{rv} \approx 30\text{ s}$. În Fig. 4.14 este reprezentată caracteristica tranzitorie a curentului, ce curge printr-un film *ultrasubțire* ($\sim 30\text{ nm}$) de telur amorf, crescut pe substrat de Al_2O_3 poros, la aplicarea diferitor concentrații de NO_2 la temperatura camerei.

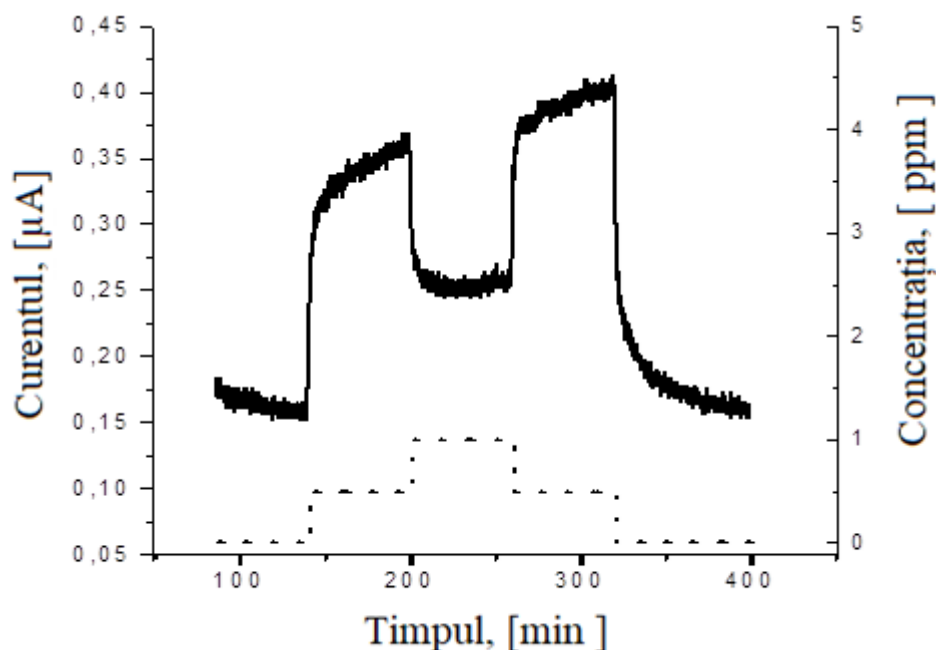


Fig. 4.14. Caracteristica tranzitorie a curentului indus de gaz prin expunerea filmelor ultrasubțiri ($\sim 30\text{ nm}$) de Te amorf crescut pe substrat de Al_2O_3 poros, la diferite concentrații de NO_2 [99]

Din această figură se vede clar, că și în acest film are loc fenomenul de stingere a sensibilității (FSS), deoarece când concentrația dioxidului de azot trece de la 0,5 ppm la 1,0 ppm și invers, curentul scade și respectiv crește brusc, reversibil. Acest rezultat indică clar, că FSS în filme ultrasubțiri de Te , nu este cauzat de dimensionalitatea structurală a lui, dar de starea lui de fază, adică se manifestă doar în filme amorse, indiferent sunt ele continue sau nanostructurate.

Astfel, cum rezultă din experimentele noastre, alți factori care determină identificarea FSS, sunt grosimea peliculei și starea structurală de fază. Analizele SEM și XRD (Fig.4.1 - 4.5) arată că filmele de telur, crescute fizic, cu viteză mare de depunere termică în vid, sunt amorfe. Acest fapt se datorează creșterii presiunii vaporilor de telur pe suprafața substratului, ceea ce reduce durata de viață a atomilor ce migrează pe suprafața substratului, pentru a fi prinși în poziția cu energie minimă. Densitatea peliculelor de telur crește puternic, odată cu mărirea vitezei de depunere și la o viteză de depunere mai mare decât 8,6 nm/s, densitatea nu depinde de grosimea peliculei [20].

Deoarece în lucrarea de față peliculele de *Te* au fost preparate la viteze mult mai mari de depunere (~ 30 nm/s), aceste pelicule cu siguranță ar trebui să fie atribuite peliculelor foarte compacte. Micșorarea grosimii filmului la scară nanometrică (< 30 nm) aduce la implicarea deplină a filmului în detectarea gazului, chiar și la o concentrație foarte scăzută de dioxid de azot. În asemenea condiții, la concentrații sporite de *NO*₂, suprafața filmului poate fi acoperită cu un strat de acest gaz, care are ca rezultat formarea unei porți (bariere) catalitice, ce duce la stingerea sensibilității [106]. Prin urmare, reacțiile inițiale de interacțiune dintre vaporii de *NO*₂ de diferite concentrații și pelicula de telur (descrise în continuare Cap. 4.3), au loc pe diferite tipuri de suprafețe, cu sau fără barieră catalitică. De aceea, în caracteristicile tranzitorii (Fig. 4.10 și 4.14) au loc fenomenele de comutare precise de Lundström [103], când un tip de suprafață este transformată rapid în alta.

4.3 Modele de interacțiune a gazelor toxice și vaporilor de apă cu filmele de telur

Pentru a înțelege mecanismul de interacțiune a gazelor toxice cu filmele de telur, inclusiv cele de telur nanocristalin, este necesar de a lua în considerare particularitățile semiconductorilor calcogenici (SCh) în general și fenomenele de suprafață în aceste materiale. SCh sunt numite materialele solide, care conțin elemente chimice calcogenice din grupa VI a sistemului periodic *S*, *Se*, ori *Te*. Aceste materiale, sunt considerate ca preponderent covalente și pot exista atât în stare cristalină cât și în stare sticloasă (amorfă). Formarea stării sticloase este posibilă într-un număr impunător de sisteme binare, ternare și quaternare la amestecul calcogenilor cu unu ori câteva elemente, cum ar fi *As*, *Ge*, *Si*, *Pb*, *Sb* și *Bi*. Stoichiometria componentelor în materialele sticloase nu este obligatorie. Pătura de valență a atomilor de calcogen conține 6 electroni: doi fiind în starea „s” și patru în starea „p”. În așa mod sulfurul are configurația $3s^23p^4$; *Se* – $4s^24p^4$; *Te* – $5s^25p^4$. Electronii în starea *s* cu spini opuși, ocupă un nivel energetic mai jos și sunt localizați puternic în atom, iar electronii în starea *p* sunt distribuiți în trei orbitale. La formarea moleculelor, doi *p*-electroni sunt utilizați pentru formarea legăturilor chimice, de aceea atomii de calcogen normal au

coordinația 2. Alții 2 p -electroni rămân pe aceeași orbitală și formează o pereche solitară (PS) de electroni (Fig.4.15 a). Suprapunerea esențială a orbitalelor de legătură, rezultă în divizarea lor în stări legătoare (σ) și stări antilegătoare (σ^*). Orbitalele electronilor solitari (neîmperecheați) se suprapun mult mai slab, deci divizarea stărilor poate fi neglijată. Dacă nivelul energetic al electronilor PS este luat ca punct de referință, rezultă că la formarea unei molecule aparte de calcogen, se eliberează energia netă $-2 E_b$ (E_b – energia de legătură, ce revine unei legături covalente) [107].

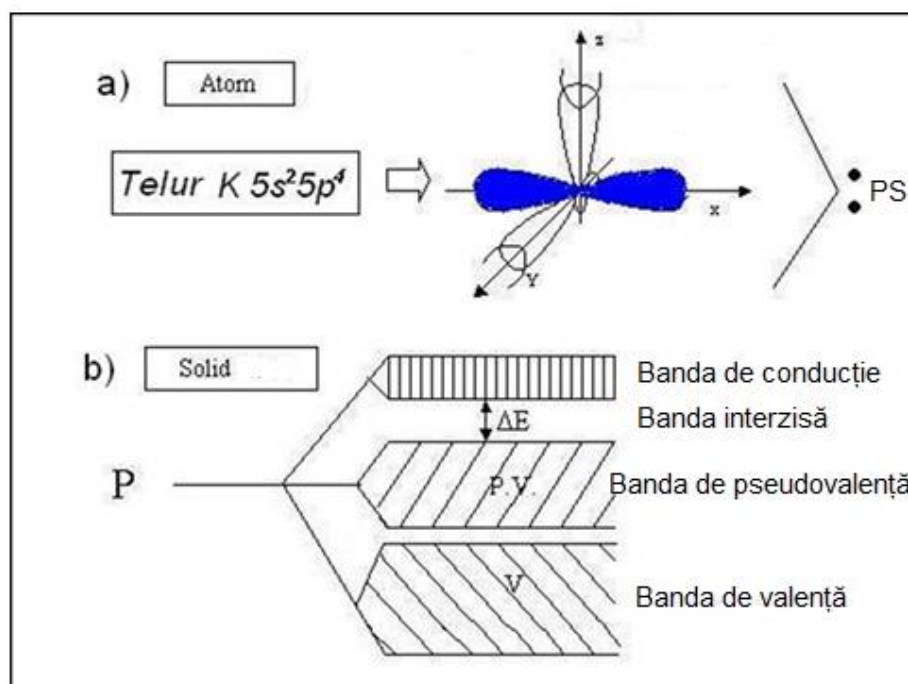


Fig. 4.15. Legături chimice în calcogenizi (Te): a) stări atomice, b)formarea benzilor energetice în solide [107]

La formarea stării solide, nivelele moleculare se înșiră în benzi (Fig.4.15 b). Nivelele legătoare formează banda de valență, iar nivelele antilegătoare formează banda de conducție. Stările electronilor solitari formează o bandă de pseudo valență, situată între banda de conducție și cea de valență, care în condiții normale este suplinită de electroni. Banda interzisă, situată între banda PS (pseudo valență) și banda de conducție, este cea mai esențială bandă interzisă și ea controlează proprietățile semiconductoare ale calcogenului.

Electronii din perechea solitară din banda de pseudo valență pot trece într-o stare liberă sau excitată, fără ruperea unor legături chimice, fapt ce condiționează un șir de particularități ale calcogenilor și calcogenizilor. În condiții normale atomul neutru de calcogen are coordinația 2 și

poate fi notat ca C_2^0 . Prezența perechii de electroni solitari, aduce la apariția unei energii negative de corelație, adică poate avea loc transformarea a 2 atomi neutri de calcogen, într-o pereche de atomi încărcăți, unul cu o corelație mai mare și celălalt cu una mai mică [107] (Fig. 4.16):



Crearea acestor defecte încărcate, necesită un minim de energie, deoarece în rezultatul reacției (4.2) numărul total de legături chimice, rămâne neschimbat. Aceste perechi încărcate, se numesc perechi cu valență alternativă (PVA).

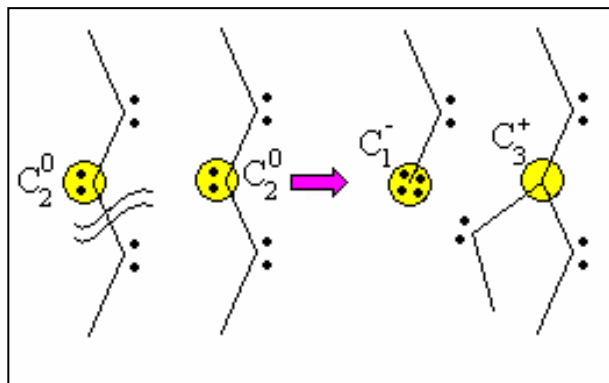


Fig. 4.16. Formarea perechii cu valență alternativă (PVA) în calcogenizi, prin comutarea unei legături chimice [94]

O altă cauză a apariției PVA, este existența legăturilor chimice nesaturate C_1^0 , concentrația cărora este deosebit de impunătoare la suprafață. Legăturile nesaturate interacționează cu electronii solitari din vecinătate, prin reacția (Fig.4.17):



Energia eliberată prin această reacție este:

$$E_{rel} = -2E_b + U_{L.P.} \quad (4.4)$$

unde $U_{L.P.}$ - este energia de interacțiune între perechile de electroni solitari în centrul C_1^- . Deoarece $E_b \gg U_{L.P}$ reacția (4.2) este exotermică, deci energetic avantajoasă.

Important este că fiecare act de interacțiune prin reacția (4.3) eliberează 2 goluri. De aceea, la suprafața semiconductorului se formează o regiune îmbogățită cu goluri, adică cu purtători de sarcină majoritari. Această sarcină spațială pozitivă, aduce la încovoierea muchiilor benzilor energetice, cea ce înseamnă că în condiții normale, suprafața filmului de telur, este încărcată pozitiv și deci electrostatic și chimic mai activă.

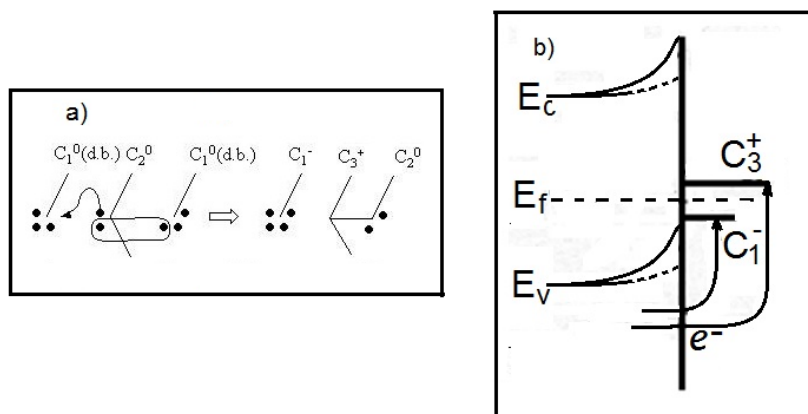


Fig. 4.17. Schema posibilă a interacțiunii dintre legătura chimică nesaturată și perechea solitară de electroni (a) și a benzilor energetice la suprafața semiconductorului calcogenic (b) [94]

Evident, ca dacă filmul de *Te* este nanocristalin, adică constă din granule, atunci asemenea regiuni de acumulare (îmbogățite cu goluri), se formează la suprafața tuturor granulelor nanometrice, așa cum este ilustrat în Figura 4.18. Reieșind din aceste considerente, mecanismul de interacțiune a filmelor de telur cu dioxidul de azot, indiferent de starea lor de fază, se bazează pe fenomenul de chemosorbție (adsorbției chimice) [90]. Molecula de *NO*₂ posedă un electron necuplat [108] și, fiind adsorbită la suprafața peliculei de telur amorf, sau suprafețele nanogranulelor de telur nanocristalin, se comportă ca o legătură suspendată (Fig.4.19 a), care pentru saturația valenței, poate captura un electron necuplat din zona de pseudo valență a telurului, conform reacției:



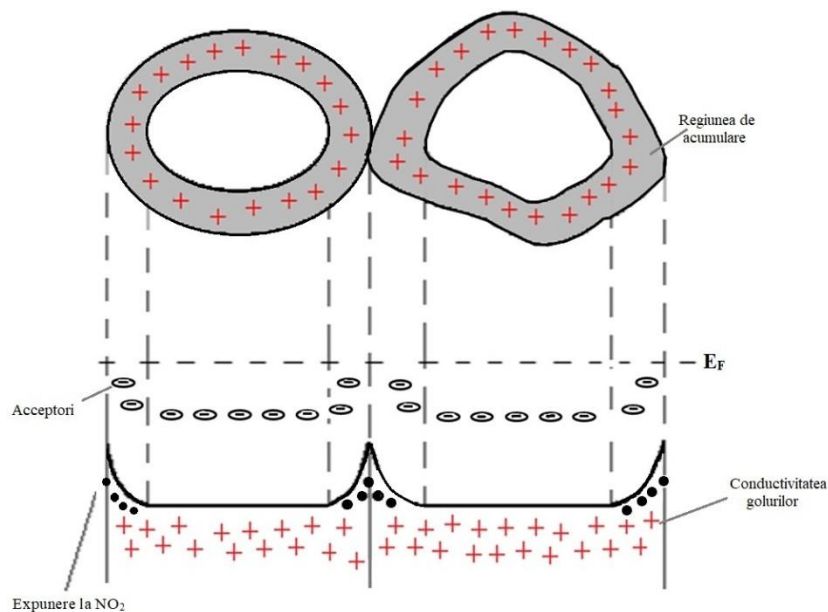


Fig. 4.18. Diagrama energetică schematică a regiunilor îmbogățite aferente suprafețelor nanogranulelor de *Te* și variația și modificarea ei la aplicarea dioxidului de azot

Prin urmare, captarea unui electron (PS), adică tranziția unui electron din partea superioară a benzii de valență către un nivel acceptor al NO_2 , este însoțită de eliberarea la suprafață a unui alt "gol". Ca rezultat (Fig. 4.19 b), are loc îndoirea muchiei benzilor energetice (φ) și creșterea respectivă a conductibilității electrice (ρ), ceea ce duce la o creștere a intensității curentului continuu, observat cu adevărat în experimente. Este evident că chemosorbția altor specii de gaze, poate implica alte reacții de suprafață, care pot duce fie la o creștere, fie la o scădere a densității purtătorilor majoritari și, prin urmare, la o creștere sau o scădere a conductivității filmului. De exemplu în lucrarea [26] s-a arătat, că răspunsul filmelor pe bază de telur la amoniac, provine din reducerea atomilor de oxid de telur, prezenți la suprafață și regiunile intergranulare, care de asemenea acționează ca acceptori. Variația conductivității electrice a filmelor de *Te*, la aplicarea gazelor moleculare N_2 , O_2 (Fig. 3.15) este mult mai slabă, ceea ce denotă realizarea unui alt mecanism de interacțiune.

valență a calcogenului solid (*Te*) către molecula de gaz și transformarea, prin urmare, a moleculei neutre în ion molecular (O_2^- sau N_2^-), urmată de apariția unui gol, localizat aproape de suprafața filmului [90]. Astfel, moleculele homopolare de O_2 (sau N_2), fiind adsorbite la suprafața semiconductorului, obțin un moment dipolar, adică, are loc o polarizare deformațională a acestor molecule, care în ansamblu aduce la o îmbogățire a acestei suprafețe cu goluri, deoarece electronii implicați în formarea legăturilor „slabe”, aparțin orbitalelor perechilor de electroni solitare (PS) al atomilor solidului (*Te*), din partea de sus a benzii de valență. Reieșind din aceste considerente, ne putem aștepta că, influența oxigenului asupra conductivității peliculelor va fi mai semnificativă, decât influența azotului, deoarece molecula de O_2 conține două perechi de electroni necuplați (pe orbitalii 2s și 2p), iar molecula de N_2 numai o pereche, pe orbitalul 2s. În experimentele noastre într-adevăr s-a observat că, răspunsul peliculei de telur este mai pronunțat în prezența oxigenului, în comparație cu cazul prezenței azotului în mediul gazos (Fig.3.15). Chemosorbția ”slabă” a moleculelor de oxigen din mediul ambiant (aerul purtător) pe pelicula de *Te*, care aduce la micșorarea rezistenței ei, explică mecanismul de interacțiune al acestei pelicule cu sulfura de hidrogen (H_2S) și posibil cu hidrogenul molecular.

Investigațiile realizate prin metodele spectroscopiei Raman și celei fotoelectronice cu raze X [27] au arătat, că în procesul de interacțiune a sulfurii de hidrogen cu pelicula de *Te*, are loc reducerea atomilor de oxigen adsorbiți pe suprafața totală (film amorf) sau granulelor lui (film micro ori nanocristalin), ceea ce rezultă în creșterea rezistenței lui electrice. În lucrarea prezentă, aceasta se adevărește prin creșterea rezistenței electrice și impedanței filmelor de *Te* nanocristalin, la expunerea lor către mixturi de gaze, ce conțin H_2S ori H_2 (Tabelul 3.1). Curbele de răspuns (sensibilitate), fie pentru impedanță (Fig.3.18) sau pentru partea ei imaginară, depind puternic de natura gazului țintă NO_2 , H_2 , sau H_2S și frecvență, anume din cauza diferitor mecanisme de interacțiune dintre aceste gaze, cu peliculele pe bază de telur.

Referitor la mecanismul de interacțiune al filmelor de telur cu vaporii de apă, el în mare măsură, este determinat de proprietățile deosebite ale acestui gaz. Este bine cunoscut faptul, că moleculă de apă este o moleculă neobișnuită. Având coordinația triplă, această moleculă prezintă un moment dipolar foarte avansat ($15 \cdot 10^{-30}$ C·m) Pe măsură ce molecula de H_2O se apropie de suprafața unui film de *Te*, încărcat pozitiv, ea se rotește și își orientează momentul dipolar perpendicular pe această suprafață, cu polul negativ spre interior. Aceasta aduce la aceea, că golul liber (sarcină majoritară) aferent suprafeței filmului de *Te*, devine din ce în ce mai localizat, în punctul pe suprafața de care se apropie molecula de apă, și în așa mod se formează o legătură foarte slabă dintre aceste particule, datorită forțelor de polarizare electrostatică. În ansamblu,

localizarea acestor goluri libere, aduce la formarea unui strat dublu încărcat, pe suprafața filmului de *Te*, ce diminuează conductivitatea electrică a lui - fenomen opus influenței moleculelor de *NO₂*. Figura 4.20 ilustrează schematic modul în care localizarea golurilor libere de la suprafață, rezultă în formarea stratului dublu încărcat și scăderea conductibilității electrice a filmului de *Te*.

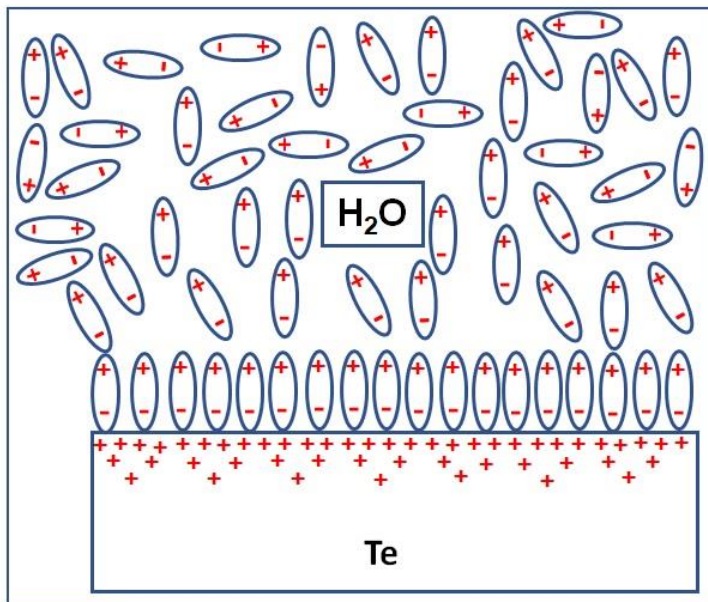


Fig. 4.20. Formarea unui strat dublu electric prin fizisorbția apei pe suprafața filmului *Te*

Prin urmare, efectul vaporilor de apă, se datorează polarizării orientazionale a moleculelor de *H₂O* la suprafață și formării legăturilor slabe de origine electrostatică. Datele experimentale (Cap.3.3) au demonstrat, că aceste legături pot fi ușor lichidate prin încălzire (Fig. 3.16), deși influența vaporilor de apă nu dispare complet. Aceasta înseamnă, că polarizarea orientatională a acelorași molecule fizisorbite, este însoțită de întinderea lor de-a lungul dipolului, ceea ce poate duce la o formă „slabă” de chemosorbție. În legătura „slabă”, molecula chemosorbită formează [90] o structură saturată de valență și neutră din punct de vedere electric, dar necesită o temperatură mai mare pentru a fi îndepărtată.

4.4 Impactul comun al fenomenelor de contact și suprafață asupra interacțiunii filmelor ultrasubțiri de telur amorf cu gazele. Aspecte aplicative

Rezultatele experimentale prezentate în Compartimentul 4.2, demonstrează clar, ca vitrificarea filmelor de telur, precum și nanostructurarea lor mecanică, dă posibilitatea de a ridica performanța de detectare rapidă a dioxidului de azot, care se emite în principal prin procesele de

ardere în casele de locuit, instalații și automobile, iar monitorizarea lui în mediu este de mare importanță. Acesta este un gaz dăunător mediului înconjurător ca sursă de smog fotochimic, ploii acide și de substanțe, ce epuizează stratul de ozon al Terrei, dar este și foarte toxic, provocând boli ale sistemului respirator, modificări necrotice la nivelul ficatului, rinichilor și creierului [109 – 111]. În acest context, este foarte important de a minimiza duratele de răspuns și recuperare a dispozitivelor de detectare și monitorizare a dioxidului de azot în mediul ambiant. Pentru aceasta, s-au depus eforturi majore, prin dezvoltarea de noi tehnologii de fabricație, care să permită scurtarea duratelor de răspuns / recuperare, cum ar fi de exemplu: creșterea filmelor active nanocristaline de *Te* prin pulverizare RF (13,6 MHz) într-un mediu de argon de puritate ultra-înaltă [104], sau creșterea nanotuburilor de *Te* prin procesul direct din fază de vapori, într-o atmosferă inertă [112]. Totuși rezultatele cele mai performante în acest context, au fost obținute în lucrarea prezentă, prin micșorarea dimensionalităților microcristaliților de *Te*, până la scară nanometrică și mai departe, până la dispariția lor totală, însoțită de tranziția filmelor spre o stare amorfă (*a-Te*), ceea ce a dat posibilitatea, de a reduce duratele de răspuns / recuperare până la 15 s și 30 s respectiv (Cap.4.1, 4.2). Îmbunătățirea în continuare a performanțelor traductorilor de gaz pe bază de *Te*, poate fi realizată prin utilizarea fenomenelor de contact sub formă de diode Schottky, condensatoare MOS sau FET [113]. Recent a fost demonstrat, că capacitatea electrică a structurilor *Pt - As₂Te₁₃Ge₈S₃ - Pt* pe bază de calcogenură cuaternară de telur sticlos, depinde atât de fenomenele de suprafață, cât și de cele de contact, concomitent fiind interdependente și controlate de interacțiunea cu gazele din mediul ambiant [114].

În acest context, în lucrarea de față s-a făcut o tentativă de îmbunătățire a performanțelor tranzitorii de detectare a gazelor toxice, folosind joncțiuni de tip Schottky *Pt / a-Te*, fabricate conform procedurilor tehnologice descrise în Capitolul 2.1.

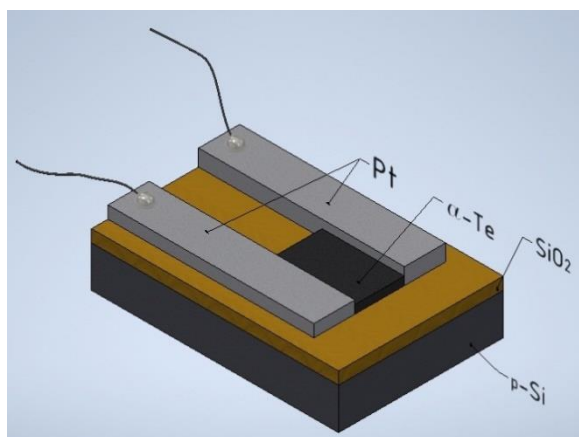


Fig. 4.21. Aspectul schematic al structurii funcționale *Pt / a-Te / Pt* [61]

Aspectul schematic al structurii funcționale $Pt / a-Te / Pt$, fabricată prin creșterea filmelor cu grosimi nanometrice de Te amorf [61], este reprezentat în Figura 4.21, iar microimaginea sa – în Figura 2.3 (Cap.2.1).

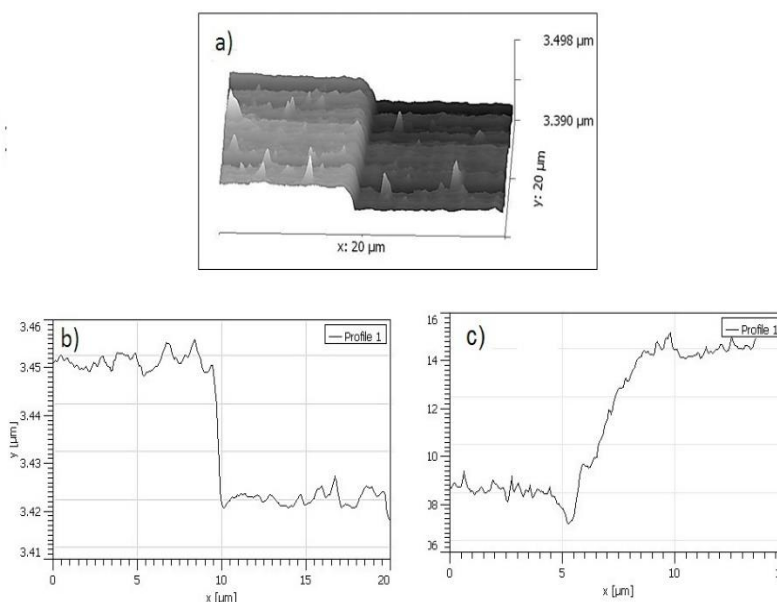


Fig. 4.22. Microimaginea AFM a peliculei ultra subțire de $a-Te$ (a), profilului peliculei (b), precum și al electrozilor de Pt (c) obținute cu ajutorul microscopului atomic de forță [61]

În Figura 4.22 (a) este reprezentată microimaginea AFM a peliculei ultra subțire de Te amorf din această structură funcțională, obținută cu microscopul atomic de forță. Se observă că, cu excepția unor salturi separate (cauzate de procesul de măsurare), suprafața peliculei este netedă. Rugozitatea medie constituie 2-3 nm. Grosimea filmului de Te amorf și a electrozilor din această structură, determinată prin scanarea profilului, cu ajutorul microscopului atomic de forță, constituia aproximativ 30 nm și 100 nm respectiv (Fig.4.22 b, c).

Proprietățile electroconductive ale structurilor funcționale $Pt / a-Te / Pt$ în condițiile interacțiunii cu dioxidul de azot, au fost studiate conform metodelor descrise în Capitolul 2.4.

Caracteristicile I-U au fost studiate în aerul ambiant și amestecul acestuia cu 1,0 ppm de NO_2 la temperatura camerei. Tensiunea aplicată a variat între -5 V și $+5$ V, crescând cu 20 mV la fiecare pas, concomitent cu înregistrarea valorilor respective ale curentului electric, ce trece prin acest dispozitiv. Pasul de măsurare a timpului între 2 măsurători succesive a fost de 2 s.

Caracteristicile curent - tranzitoriu au fost determinate la o tensiune constantă (1 V), aplicată în condiția injectării succesive de pulsuri dreptunghiulare de 1,0 ppm NO_2 în celula de testare. Pasul de măsurare a timpului a fost de 40 ms. Figura 4.23 prezintă caracteristica tipică

curent-tensiune ($I-U$) a structurilor funcționale $Pt/a-Te/Pt$ în aer și în prezența vaporilor de NO_2 , la scară semilogaritmică.

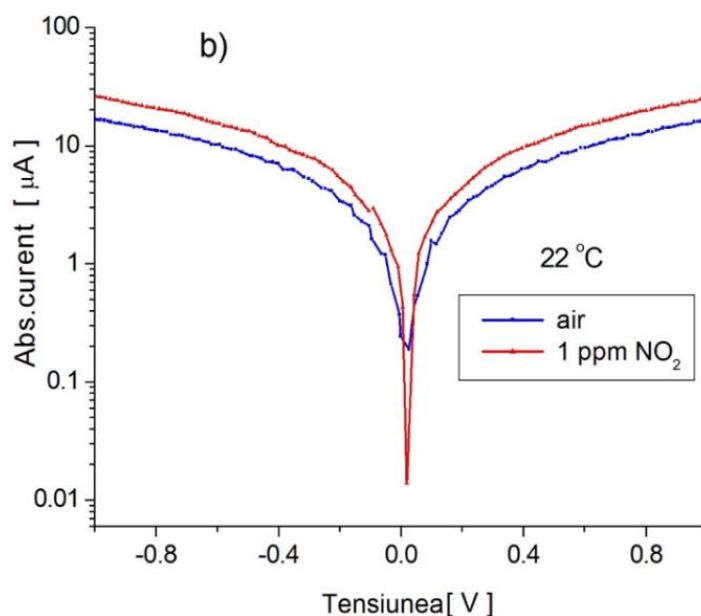


Fig. 4.23. Caracteristica curent-tensiune a structurii funcționale $Pt/a-Te/Pt$ în aer și în prezența a 1,0 ppm de NO_2 [61]

Influența vaporilor de NO_2 la polarizare mai mare de 0,1 V, duce la o creștere a curentului, independent de direcția tensiunii de polarizare. La o polarizare mai mică de 0,1 V, curentul indus de gaz, crește mult mai puternic, ceea ce are ca rezultat o intersectare a curbelor $I-U$, măsurate în aer și în amestecul acestuia cu NO_2 .

Figura 4.24 arată fluxul de curent printr-o structură funcțională $Pt/a-Te/Pt$, la aplicarea repetată a pulsurilor de amestec gazos de NO_2 cu concentrație de 1,0 ppm, la tensiunea de polarizare constantă. Linia punctată arată programul de aplicare. Se vede că curentul urmează programul dat; răspunsul este **foarte rapid** de aproximativ 3-5 secunde, iar timpul de recuperare este în jur de ~ 60 de secunde. Este semnificativ faptul, că nu există o deplasare a liniei de bază, sau o deviere vizibilă a curentului indus de gaz.

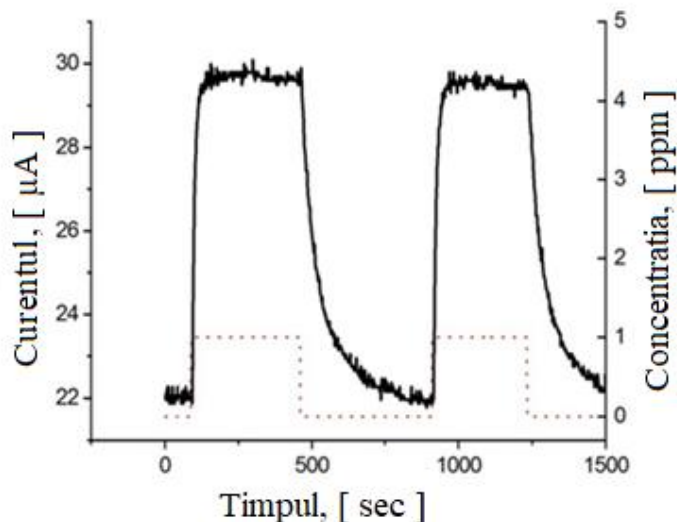


Fig. 4.24. Caracteristica tranzitorie la expunerea structurii funcționale $Pt / a-Te / Pt$ către pulsuri de NO_2 la $22^\circ C$ [61]

Influența umidității asupra procesului de detectare a dioxidului de azot, cu utilizarea structurii funcționale $Pt / a-Te / Pt$ a fost evaluată la temperatura camerei ($22^\circ C$).

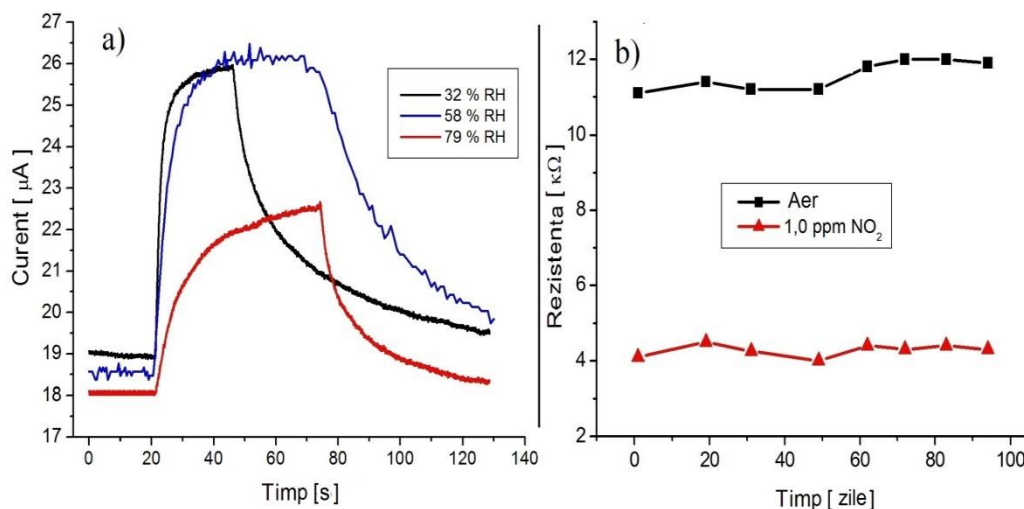


Fig. 4.25. Influența umidității (a) și stabilitatea pe termen lung (b) la detectarea dioxidului de azot cu structura funcțională $Pt / a-Te / Pt$ a temperatura camerei ($22^\circ C$)

Figura 4.25 (a) ilustrează răspunsul sensorului la un puls de 1,0 ppm NO_2 în aer umed cu UR de 32%, 58% și 79%. Se vede că pentru orice valoare a umidității gazului purtător, sub influența dioxidului de azot intensitatea curentului crește, dar curentul de bază, magnitudinea și

viteza de răspuns, timpul de răspuns și cel de recuperare sunt influențate de concentrația vaporilor de apă.

La concret, creșterea UR a gazului purtător diminuează atât curentul de bază, cât și semnalul de răspuns, dar mărește timpul de răspuns, care rămâne totuși în intervalul diapazonului de secunde.

Stabilitatea de lungă durată a dispozitivului $Pt / a-Te / Pt$ a fost testată prin funcționarea acestuia timp de trei luni (Fig. 4.25 b). S-a constatat că atât în aer cât și în amestecul acestuia cu vapori de NO_2 , nu există modificări apreciable în caracteristicile sale de detectare a gazului.

Explicarea performanței de minimizare ale duratelor de răspuns și recuperare a semnalelor, la aplicarea gazului toxic (NO_2), precum și a particularităților electroconductive menționate, ale structurii funcționale $Pt / a-Te / Pt$, poate fi înțeleasă prin considerarea impactului comun al fenomenelor de contact și suprafață asupra interacțiunii filmelor ultrasubțiri de telur amorf cu gazele toxice, inclusiv dioxidul de azot. Figura 4.26 (a) ilustrează diagrama de bandă posibilă a joncțiunii $Pt / a-Te$ în condiții normale, schițată folosind următorii parametri ai materialelor joncțiunii: lucrul de ieșire $\varphi_{Pt} = 5,43 eV$ și $\varphi_{Te} = 5,03 eV$ pentru Pt și Te respectiv [115]; lățimea benzii interzise a telurului amorf $E_g \approx 0,33 eV$ [32]; afinitatea electronică a Te amorf $\chi \approx 2 eV$ [4]; poziția nivelului Fermi în $a-Te$ este $\eta \approx E_g/2$. Diagrama este schițată conform barierei Schottky - Mott, care presupune că contactul cuprinde un strat izolator subțire (câțiva Angstromi), format în timpul procesului de depunere a electrozilor [116]. Regiunea dintre electrod și stratul semiconductor, numită „regiune de tranziție” servește ca un decalaj în care pot fi adsorbite molecule de gaz din mediul corespunzător [117].

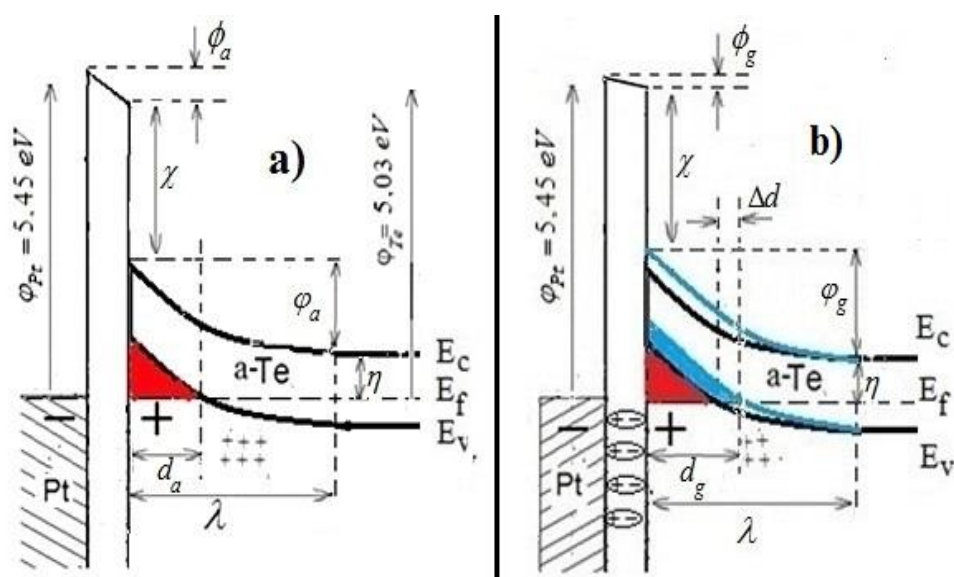


Fig. 4.26. Diagrama de benzi posibilă a joncțiunii nepolarizate $Pt/a-Te$ în aer (a) și în ambianță de NO_2 (b) [61]

Diagrama dată în Figura 4.26 arată, de asemenea, că joncțiunea Pt/Te aparține uneia extreme, când regiunile adiacente contactelor metalului cu semiconductorul (Te) de tip "p" degenerază, adică nivelul staționar Fermi E_f nimereste în banda de valență. O astfel de situație neobișnuită poate apărea, deoarece îndoirea benzilor energetice în regiunea adiacentă contactului depășește lățimea benzii interzise a telurului amorf $\varphi_{Pt} - \varphi_{Te} > E_g$ [118].

Diagrama de bandă a joncțiunii $Pt/a-Te$ în aer (Fig.4.26 a) arată relația:

$$\varphi_{Pt} = \phi_a + \chi + \varphi_a + \eta \quad (4.6)$$

unde ϕ_a este căderea de potențial de la Pt la $a-Te$ în decalajul de interfață și φ_a este îndoirea benzilor energetice.

Admitem că joncțiunea $Pt/a-Te$ examinată, este introdusă în mediu ce conține NO_2 și adsorbția chimică a moleculelor de gaz are loc atât pe suprafața peliculei de Te , cât și în decalajul de contact (Fig.4.26 b). Datorită particularităților moleculelor de NO_2 [107], o astfel de adsorbție simultană duce la diverse consecințe:

1. Adsorbția directă a moleculelor de NO_2 de către filmul de Te duce la creșterea concentrației purtătorilor de sarcină majoritari în regiunea adiacentă suprafeței filmului de Te , ceea ce rezultă creșterea conductivității electrice al acestuia (Cap. 4.3), astfel încât ar trebui să apară o deplasare paralelă în sus a părții liniare a caracteristicii I-U, prezentată în scară semilogaritmică.

2. Penetrarea (adsorbția) moleculelor polarizate de NO_2 în decalajul de contact, trebuie să modifice căderea de potențial pe acest decalaj: aceste molecule se vor orienta în direcția controlată de direcția câmpului electric a decalajului, creat ca urmare a diferenței lucrului de ieșire a materialelor contactului (Pt și Te) [117], conducând la modularea atât a căderii potențialului la suprafață (ϕ), cât și a lucrului de ieșire a Te amorf (φ_{Te}).

Figura 4.26 (b) ilustrează efectul adsorbției NO_2 în decalajul de contact. Se vede că pentru acest caz ecuația (4.6) poate fi exprimată astfel:

$$\varphi_{Pt} = \phi_g + \chi + \varphi_g + \eta \quad (4.7)$$

unde ϕ_g și φ_g este căderea de potențial în decalaj și, respectiv, îndoirea benzilor energetice, în condițiile expunerii către NO_2 .

Dacă se admite că φ_{Pt} , χ și η nu variază, se poate face concluzia că moleculele de gaz adsorbite, modifică doar valoarea și curbura îndoirii benzilor, datorită injectării sarcinii pozitive (golurilor) din electrozii de Pt , pentru a restabili neutralitatea electrică:

$$\Delta\varphi = \varphi_g - \varphi_a = \phi_g - \phi_a = -\Delta\phi \quad (4.8)$$

Acest fapt duce la creșterea porțiunii din nanostratul semiconductor de Te transformat în metal de tip p , astfel încât lățimea Te metalic de tip p , adiacent contactelor crește cu $\Delta d = d_g - d_a$.

În condiția de circuit închis, susținută de aplicarea tensiunii, această tranziție parțială semiconductor-metal, ar trebui să fie observată ca o creștere bruscă a curentului, cea ce într-adevăr se confirmă experimental (Fig.4.23, 4.24).

Aspecte aplicative

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

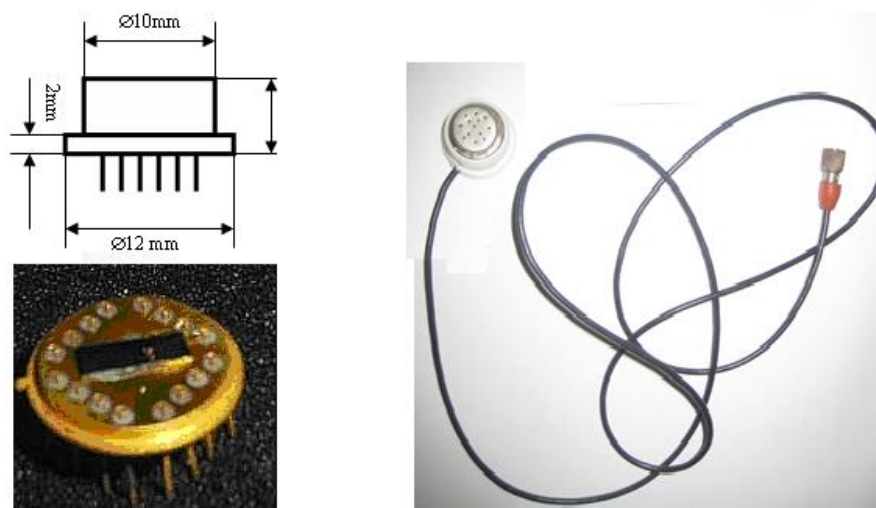


Fig. 4.27. Dimensiunile și aspectul exterior al traductorului rapid de NO_2 bazat pe structura funcțională $Pt / (a-Te) / Pt$, operabil la temperatura camerei

**Tabelul 4.1 Specificațiile tehnice ale traductorului rapid de NO_2
în baza structurii $Pt / (a-Te) / Pt$**

Diapazonul dinamic	0,1 – 3 ppm
Sensibilitatea	500 $\mu A/ppm$ (la concentrații < 1 ppm)
Rezoluția	< 0,01 ppm
Timpul de răspuns la 20°C	
t_{50}	< 2,0 sec calculat după expunerea de 4 min
t_{90}	< 5 sec calculat după expunerea de 4 min
Driftul sensibilității, pe termen lung	< 3% pe lună (crește)
Condițiile de exploatare:	
Interval de temperatură	- 20°C până la + 70°C
Interval de umiditate	0 – 95% UR (necondensat)
Efectul temperaturii asupra sensibilității	~ 0,5% / °C
Efectul umidității	~ 0,1% per % UR
Durata de exploatare	> 36 luni
Puterea consumată	~ 100 μW

Traductorul a fost fabricat conform arhitecturii descrise mai sus, utilizând procedeele tehnologice descrise în Capitolul 2.1. Structura funcțională a fost montată într-o capsulă standard de opt degete TO-8, aspectul și dimensiunile căreia sunt reprezentate în Figura 4.27, iar specificațiile tehnice ale acestui dispozitiv sunt prezentate în Tabelul 4.1.

4.5 Concluzii la capitolul 4

1. Filmele de telur, obținute la viteze mari de creștere (~ 30 nm/s) din stare gazoasă, pe substraturi dielectrice din Pyrex ori SiO_2 / Si se află în stare vitroasă ($a-Te$), dar pot fi nanostructurate mecanic, prin creșterea lor pe substraturi nanoporoase din Al_2O_3 , fabricate prin decupare electrochimică.

2. Conductivitatea electrică a filmelor de telur amorf în mediu obișnuit, crește exponențial cu creșterea temperaturii și până la $\sim 10^5$ Hz, nu depinde de frecvența câmpului electric aplicat, fapt ce indică realizarea doar a mecanismului de transport de sarcină prin stări extinse după pragurile de mobilitate.

3. La frecvențe $\geq 10^5$ Hz, conductivitatea electrică a filmelor amorfe de Te crește dramatic, fapt ce indică apariția unor mecanisme suplimentare de transport, inclusiv celui cauzat de saltul purtătorilor de sarcină prin stări localizate din banda interzisă.

4. Influența gazului toxic țintă (NO_2) introdus în aerul purtător, duce atât la creșterea generală a valorii curentului alternativ, cât și la prelungirea independenței sale de frecvență, într-un interval îngust aferent celei de 10^5 Hz, fapt ce indică la trecerea la mecanismul de conducție prin salturi pe stările localizate.

5. Pentru prima dată a fost observat, fenomenul de stingere a sensibilității către gazul țintă (NO_2), indusă de concentrația lui sporită. Acest fenomen are loc doar în filme ultrasubțiri ($d < 40$ nm) de Te amorf, pentru care s-a stabilit amortizarea liniară a sensibilității cu creșterea concentrației gazului toxic în cauză.

6. Nanostructurarea filmelor pe bază de Te amorf, prin creșterea lor pe substraturi nanoporoase de Al_2O_3 , modifică procesul dinamic de interacțiune cu gazul țintă (NO_2), îmbunătățind semnificativ capacitatea de detectare a acestui gaz, fapt ce se datorează atât creșterii activității chimice a filmului la dezordonarea lui mecanică, cât și lărgirii suprafeței lui active de contact cu gazul, cauzată de nanoporozitate.

7. Modelul propus al mecanismului de interacțiune al filmelor de telur nanocristalin sau amorf cu gazele, se bazează pe particularitățile generale ale semiconductorilor calcogenici dezordonați, care stipulează existența simultană a perechilor de electroni solitari (PS) și a legăturilor chimice suspendate (LS), adică nesaturate, ale atomilor de calcogen (Te), într-un câmp electric al rețelei spațiale cu potențial aleatoriu. LS interacționează cu PS, formând stări acceptoare, astfel LS acționează ca dopanți pentru semiconductori cu PS, cum ar fi peliculele în bază de Te .

8. Deoarece suprafața peliculei de Te este regiunea cu concentrația maximă de LS, în condiții normale ea este cea mai dopată cu acceptori, adică este o regiune cu sarcină spațială (RSS) încărcată pozitiv și deci activă din punct de vedere electrostatic și chimic. Din aceste considerente, indiferent de starea de fază a filmelor de telur, mecanismul lor de interacțiune cu gazele, se explică prin modificarea stării RSS la adsorbția fizică (fizisorbție) ori chimică (chemosorbție) a gazului țintă, care rezultă în variația electroconductivității structurilor funcționale respective.

9. Sensibilitatea filmelor subțiri de Te nanocristalin ori amorf către dioxidul de azot (NO_2) este atribuită chemosorbției "puternice", iar sensibilitatea către hidrogenul sulfurat (H_2S) și hidrogenul molecular (H_2), este atribuită chemosorbției "slabe" (neutre) și reducerea unei părți de oxigen pre-adsorbit fizic, din mediul înconjurător, respectiv. Sensibilitatea către vaporii de apă (H_2O) se datorează polarizării orientaționale a moleculelor, fizisorbției lor pe suprafața filmului de Te , prin formarea legăturilor slabe de origine electrostatică.

10. Joncțiunile de tip Schottky $Pt/a-Te$, fabricate prin creșterea din fază gazoasă a filmelor amorfe de Te de grosimi nanometrice, pot fi utilizate pentru realizarea tranziției metal-semiconductor, dirijată de factori externi, inclusiv prin variația speciilor și concentrației de molecule de gaz, adsorbită în fisura de interfață.

11. În structurile funcționale $Pt/a-Te/Pt$ ce constau din două joncțiuni $Pt/a-Te$ contrapuse și un strat activ de telur de grosime nanometrică între ele, prin adsorbția moleculelor de NO_2 cu concentrații ppb la temperatura camerei, poate fi realizată modulația rapidă a segmentelor degenerate (metalice) de $a-Te$ adiacente interfețelor, ceea ce duce la creșterea bruscă a vitezei de reacție ($t_r = 3\div 5$ s) către acest gaz toxic.

CONCLUZII GENERALE ȘI RECOMANDĂRI

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

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

1. Morfologia și structura de fază (amorfă ori nanocristalină) a filmelor subțiri de Te , crescute din stare gazoasă prin evaporare termică în vid, depinde de natura substratului și viteza de depunere. Nanocompozitele de Te / SnO_2 pot fi sintetizate prin reacții hidrotermale în care are loc reducerea chimică a telurului policristalin, dizolvat în soluție de clorură de staniu. Nanocompozitul constă din conglomerate minuscule de blocuri neregulate nanodimensionale de ~ 100 nm cu structură pufoasă.
2. În condiții normale, conductivitatea electrică a straturilor nanocristaline de telur la curent continuu crește liniar, odată cu creșterea grosimii lor - cu o tendință de saturație la grosimea de ~ 100 nm și exponențial cu creșterea temperaturii, relatând o energie de activare în jurul valorii 0,17 eV. Contactele în acest caz (în absența unor reacții chimice) nu afectează caracterul ohmic al caracteristicii I-U, ceea ce indică formarea zonelor îmbogățite cu purtători majoritari (goluri) pe stratul de la suprafața nanogranulelor de telur, fapt ce posibil se referă și la filmele groase din nanocompozitul Te/SnO_2 . Conductivitatea electrică la curent alternativ nu depinde de frecvența

câmpului electric aplicat până la $\sim 10^6$ Hz și de asemenea se mărește cu creșterea temperaturii, relatând aceeași energie de activare $\sim 0,17$ eV, independent de frecvență.

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

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

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

6. Mecanismul de interacțiune a filmelor de telur nanocristalin ori amorf cu gazele, se bazează pe particularitățile generale ale semiconductorilor calcogenici dezordonati. Modelul fenomenologic propus în lucrarea prezentă, pentru explicarea influenței gazelor, asupra conductivității electrice a filmelor în cauză, stipulează existența simultană a perechilor de electroni solitari (PS) și a legăturilor chimice suspendate (LS), adică nesaturate, ale atomilor de calcogen (*Te*), care interacționează în câmpul electric aleatoriu al rețelei spațiale, formând stări acceptoare. Deoarece suprafața peliculei de *Te*, este regiunea cu concentrația maximă de LS, în condiții normale ea este cea mai dopată cu acceptori, adică prezintă o regiune cu sarcină spațială (RSS) pozitivă, activă din punct de vedere electrostatic și chimic. Din aceste considerente, interacțiunea

cu gazele, se explică prin modificarea stării RSS la adsorbția fizică (fizisorbție) ori chimică (chemosorbție) a gazului țintă.

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

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

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

BIBLIOGRAFIE

1. SZABADVÁRY, F., "Müller von Reichenstein, Franz Josef Freiherr", In: *Neue Deutsche Biographie, Band* [online], 1997, 18, pp. 372-373. Disponibil: <https://www.deutsche-biographie.de/pnd134201868.html#ndbcontent>
2. ЧИЖИКОВ, Д., СЧАСТЛИВЫЙ В., *Теллур и теллуриды*, Наука, Москва, 1966, 274 с.
3. VINCENT, A. Vis, Photoconductivity in Single-Cristal Tellurium, In: *Journal of Applied Physics*, 1964, 2, V.35, pp. 360-364, ISSN: 0021-8979, DOI:10.1063/1.1713318.
4. POPESCU, M., ANDRIEȘ, A., CIUMAȘ, V., IOVU, M., ȘUTOV, S., ȚIULEANU, D., *The Physics of Chalcogenide Glasses*, Ed. Stiintifica Bucharest-I.E.P. Stiinta, Chisinau, 1996.
5. MEDINA CRUZ, D., TIEN-STREET, W., VERNET- CRUA, A., ZHANG, B., HUANG, X., MURALI, A., CHEN, J., LIU, Y., GARCIA-MARTIN, J., CHOLULA-DÍAZ, J., WEBSTER, T. Tellurium, the Forgotten Element: A Review of the Properties, Processes, and Biomedical Applications of the Bulk and Nanoscale Metalloid, In: *Racing for the Surface*, 2020, pp. 723–783, ISBN-13:978-3030344740 , DOI: 10.1007/978-3-030-34471-9_26
6. CAROTENUTO, G., PALOMBA, M., DE NICOLA, S., AMBROSONE, G., COSCIA, U. Structural and Photoconductivity Properties of Tellurium/PMMA Films, In: *Nanoscale Research Letters*, Springer, 2015, pp.2-8, DOI: 10.1186/s11671-015-1007-z
7. KAPADNI, R., BANSODE, S., SUPEKAR, A., BHUJBAL, P., KALE, JADKAR, S., PATHAN, H., Cadmium Telluride/Cadmium Sulfide Thin Films Solar Cells: A Review. In: *ES Energy & Environment*, 2020, V.2, pp.3-12, DOI: 10.30919/ese8c706
8. OGRA, Y., KOBAYASHI, R., ISHIWATA, K., SUZUKI, K. Comparison of distribution and metabolism between tellurium and selenium in rats. In: *Journal of Inorganic Biochemistry*, 2008, V. 102, N.7, pp. 1507–1513, ISSN: 0162-0134, DOI:10.1016/j.jinorgbio.2008.01.012

9. BA, L., DORING, M., JAMIER, V., JACOB, C., Tellurium: an element with great biological potency and potential. In: *Organic & Biomolecular Chemistry*, 2010, V.8, pp.4203–4216, ISSN: 1477-0539, DOI:10.1039/C0OB00086H
10. OVSHINSKY, S., FRITZSCHE H., Amorphous semiconductors for switching, memory and imaging applications, *IEEE Transactions on Electron Devices*, 1973, 20, 2, pp. 91-99, ISSN: 0018-9383
11. GUO, P., SARANGAN, A. M., AGHA, I. A review of germanium-antimony-telluride phase change materials for non-volatile memories and optical modulators. In: *Applied Science*, 9, 2019, pp. 530-556, ISSN: 2076-3417, DOI:10.3390/app9030530
12. ANZIN, V., KOSICHKIN, Y., NADEZHDINSKII, A., An investigation of photoconductivity in tellurium at low temperatures, In: *Zhurnal Eksperimental'noj i Teoreticheskoy Fiziki*, 1976, pp. 1968-1973, ISSN: 0044-4510.
13. WANG, Y., TANG, Z., PODSIADLO, P., ELKASABI, Y., LAHANN, J., KOTOV, N. Mirror-like photoconductive layer-by-layer thin films of Te nanowires: the fusion of semiconductor, metal, and insulator properties, In: *Advanced Materials*, 2006, V.18, N.4, pp. 518–522, ISSN:1521-4095, DOI:10.1002/adma.200501465
14. ХЕЙВАНГА, В., АКУЛЕНКО, М., ЧИСТЯКОВА, Ю. *Аморфные и поликристаллические полупроводники*, Москва: Мир, 1987, 160 с.
15. DAMODARA DAS, V., JAYAPRAKASH, N., SOUNDARARAJAN, N. Thermoelectric power of tellurium thin films and its thickness and temperature dependence, In: *Journal of Materials Science*, Springer, 1981, V.16, pp.3331–3334, ISSN: 0022-2461.
16. SHARMA, A. Thickness dependence of the thermoelectric power of tellurium films, In: *Physica Status Solidi (a)*, 1983, V.77, pp. 81–85, ISSN: 1862-6300.
17. BODIUL, P., BONDARCHUK, N., HUBER, T., KONOPKO, L., NIKOLAEVA, A., BOTNARI, O. Thermoelectric properties of films and monocrystalline whiskers of tellurium, In: *25th International Conference on Thermoelectrics*, 2006, ISSN: 1094-2734, DOI: 10.1109/ICT.2006.331387
18. DINNO, M., SCHWARTZ, M. Structural dependence of electrical conductivity of thin tellurium films, In: *Journal of Applied Physics*, 1974, 45, pp.3328 – 3331, ISSN: 0021-8979, [DOI:10.1063/1.1663780](https://doi.org/10.1063/1.1663780)

19. OKUYAMA, K., YAMAMOTO, H., KUMAGAI, Y. Effect of Au nucleation centers and deposition rate on crystallinity and electronic properties of Te films, In: *Journal of Applied Physics*, 1975, 46, pp.105 – 111, ISSN: 0021-8979, DOI:10.1063/1.322247
20. JANDA, M., KUBOVY, A. Growth of Vacuum – Deposited tellurium films on glass substrates and some of their transport properties, In: *Physica Status Solidi (a)*, 1976, 35, pp.391 – 402, ISSN: 1862-6300, DOI: 10.1002/pssa.2210350143
21. CHAKRABARTI, B., PAL A. Electrical and Galvanomagnetic properties of Te films, In: *Japanese Journal of Applied Physics*, 1980, V.19, N4, pp.591 – 596, ISSN: 0021-4922, DOI 10.1143/JJAP.19.591.
22. TSIULYANU, D., MARIAN, S., MIRON, V., LIESS, H., High sensitive tellurium based NO₂ gas sensor, In: *Sensors and Actuators B*, 2001, 73, pp. 35-39, ISSN: 0925-4005, DOI:10.1016/S0925-4005(00)00659-6
23. TSIULYANU, D., MARIAN, S., LIESS, H.-D. Sensing properties of tellurium based thin films to propylamine and carbon oxide, In: *Sensors and Actuators B*, 2002, 85, pp.232-238, ISSN: 0925-4005, DOI:10.1016/S0925-4005(02)00113-2
24. TSIULYANU, D., MARIAN, S., LIESS, H.-D., EISELE, I. Effect of annealing and temperature on the NO₂ sensing properties of tellurium based films, In: *Sensors and Actuators*, B, 2004, 100, pp.380-386, ISSN: 0925-4005, DOI:10.1016/j.snb.2004.02.005.
25. TSIULYANU, D. Tellurium thin films in sensor technology. In: Reithmaier, J.P., Paunovici, P., Kulisch, W., Popov, C., Petcov, P., eds. *Nanotechnological Basis for Advanced Sensors*., Dordrecht: Springer, 2011, p.363-380, ISBN 978-94-007-0905-8
26. SEN, S., MUTHE, K., JOSHI, N., GADKARI, S., GUPTA, S., ROY, J., DESHPANDE, S., YAKMI, J. Room temperature operating ammonia sensor based on tellurium thin films, In: *Sensors and Actuators B*, 2004, 98, pp.154 –159, ISSN: 0925-4005.
27. SEN, S., BHANDARKAR, V., MUTHE, K., ROY, M., DESHPANDE, S., AIYER, R., GUPTA, S., YAKHMI, J., SAHNI, V. Highly sensitive hydrogen sulphide sensors operable at room temperature, In: *Sensors and Actuators B*, 2006, 115, pp. 270–275, 2004, ISSN: 0925-4005, DOI:10.1016/j.snb.2005.09.013.

28. SEN, S., GUPTA, S., SAHNI, V. Tellurium Thin Films based Gas Sensor. In: *Science and Technology of Chemiresistor Gas Sensors*. New York: Nova Science Publishers Inc., 2007, pp. 257–296, ISBN: 978-1-60021-514-8.
29. BHANDARKAR, V., SEN, S., MUTHE, K., KAUR, M., KUMAR, M., DESHPANDE, S., GUPTA, S., YAKHMI, J., SAHNI, V. Effect of deposition conditions on the microstructure and gas-sensing characteristics of Te thin films, In: *Materials Science and Engineering B*, 2006, 131, pp.156 -161, ISSN: 0921-5107, DOI:10.1016/j.mseb. 2006.04.017
30. SICILIANO, T., FILIPPO, E., GENGA, A., MICOCCHI, G., SICILIANO, M., TEPORE, A. Single-crystalline Te microtubes: Synthesis and NO₂ gas sensor application, In: *Sensors and Actuators*, B, 2009, 142, pp.185–190, ISSN: 0925-4005, DOI:10.1016/j.snb.2009.07.050.
31. KUMAR, V., SHASHWATI, S., SHARMA, M., MUTHE, K., JAGANNATH, GAUR, N., GUPTA, S. Tellurium Nano-Structure based NO gas sensor, In: *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 2009, V.9, pp.5278-5282, ISSN: 1533-4880, DOI:10.1166/jnn.2009.1185.
32. RAY, A., SWAN, R., HOGARTH, C. Conduction mechanisms in amorphous tellurium films, In: *Journal of Non-Crystalline solids*, 1994, 168, pp.150-156, ISSN: 0022-3093, DOI:10.1016/0022-3093(94)90131-7.
33. MA, J., LIU, X., LIYAN Wu, ZHENG, W., A solvothermal to tellurium based thin films, In: *Crystal Research Technology*, 2008, 43, pp.1297–1299, ISSN: 0232-1300, DOI:10.1002/crat.200800185.
34. WANG, S., WEN, H., GUAN, W., ZHANG, L., MA, D., HUANG, S., WANG, J. Fabricating two-dimensional nanostructured tellurium thin films via pyrolyzing a single – source molecular precursor, In: *Thin Solid Films*, 2010, 518, pp. 4215–4220, ISSN: 00406090, DOI: 10.1016/j.tsf.2009.12.081.
35. LIANG, F., QIAN, H. Synthesis of tellurium nanowires and their transport property, In: *Materials Chemistry and Physics*, 2009, 113, pp. 523–526, ISSN: 0254-0584, DOI:10.1016/j.matchemphys.2008.07.10.
36. RHEEM, Y., CHANG, C., HANGARTER, C., PARK, D., LEE, K., JEONG, Y., MYUNG, N. Synthesis of tellurium nanotubes by galvanic displacement, In: *Electrochimica Acta*, 2010, 55, pp. 2472–2476, ISSN: 0013-4686, DOI:10.1016/j.electacta.2009.12.002.

37. DÜSTERHÖFT, H., FRITZE, G., LINK, R. Der Einfluß des Temperns auf die Leitfähigkeit von Tellur, In: *Physica status solidi*, 1961, 1, pp.12-14, ISSN: 18626254, DOI:10.1002/pssb.19610010114.
38. GRANVEAUD, M., PETROFF, Y. On the elastoressistance effect in evaporated tellurium films, In: *Physica status solidi*, 3(a), 1970, pp. 629-638, ISSN: 1862-6300, DOI:10.1002/pssa.19700030308.
39. CAPERS, M.J, WHITE, M. The electrical properties of vacuum deposited tellurium films, In: *Thin solid films*, 1973, V.15, 1, pp. 5-14, ISSN: 0040-6090, DOI:10.1016/0040-6090(73)90199-5
40. ШАЛИМОВА, К. В., СОЛДАТОВ, В. С., СМОТРЯКОВ, А. А., ТИТОВ, В. Б., САПОЖНИКОВА, О. В. Влияние поверхностного рассеяния на подвижность дырок в тонких пленках теллура, В: *Физика и техника полупроводников*, 1973, 7, в.8, 1457 – 1460 с, ISSN: 0015-3222
41. OKUYAMA, K., KUMAGAI, Y., Hall mobility of evaporated Tellurium Films, In: *Japanesse Journal of Applied Physics*, 1973, V.12, N12, pp.1884 – 1889, ISSN: 1347-4065, DOI 10.1143/JJAP.12.1884.
42. ВИГДОРОВИЧ, В. Н., УХЛИНОВ, Г. А., ЧИБОТАРУ, Н. И., О термической ширине запрещенной зоны в тонких пленках теллура, В: *Физика и техника полупроводников*, 1978, 12, в.9, стр.1816 – 1820, ISSN 0015-3222.
43. PHILLIPS, R., YOFFE, A. The effects of optical irradiation and ion bombardment on amorphous tellurium, In: *Philosophical Magazine B*, 1985, V.52, pp.45-50, ISSN: 14786443, DOI:10.1080/13642818508238923.
44. BHUIYAN, M.R., SOBHAN, K. M. A., MD SHAHJAHAN, A., KHAN K. Temperature effect of the electrical properties of tellurium thin films, In: *Journal of Applied Science and Technology*, 2000, 01(1), pp.57-60, ISSN: 2993-5377.
45. RUSU, M. On the electrical and optical properties of the stratified tellurium thin films, In: *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*, 2001, V. 3, N. 4, pp. 867 – 872, ISSN: 1454-4164
46. BHANDARKAR, V., SEN, S., MUTHE, K., DESHPANDE, S., BHATTACHARYA, S., KUMAR, V., ROY, S., GUPTA, S., YAKHMI, J., SAHNIA, V. Tellurium Thin Films as

- Room Temperature Gas Sensors, In: *Proceedings of ISSS 2005, International Conference on Smart Materials Structures and Systems*, 2005, Bangalore, India, ISSS-2005/PS-18.
47. GOSWAMI, A., OJHA, S. Semiconducting properties of tellurium films, In: *Thin solid films*, 1973, V.16, N.2, pp.187-197, ISSN: 0040-6090, DOI:10.1016/0040-6090(73)90167-3
 48. MOSS, T. *Photoconductivity in Elements*, Academic Press, New York, 1952, p.226.
 49. SHYAMPASAD, N., CHAMPNESS, C., SHIH, I. Thickness dependence of photoconductivity in tellurium, In: *Infrared Physics*, 1981, V. 21, pp.45 -52 , ISSN: 13504495, DOI:10.1016/0020-0891(81)90009-9
 50. SUNADA, J., OISHI, K., KASAI, A., KITAHARA, T. Photoconduction in Te thin film after Exposure to UV light, In: *Japanese Journal of Applied Physics*, 1981, V.21, N12, ISSN: 1347-4065, DOI 10.1143/JJAP.21.1781.
 51. OISHI, K., OKAMOTO, K., SUNADA, J., Photoconduction on photo – oxidized tellurium thin films, In: *Thin Solid Films*, 1987, 148, 29 – 40, pp.29-40, ISSN: 0040-6090, DOI:10.1016/0040-6090(87)90118-0.
 52. SWAN, R., RAY, A., HOGARTH, C. Optical absorption in thin tellurium films, In: *Physica Status Solidi (a)*, 127, 1991, p.555 – 560, ISSN: 18626300, DOI:10.1002/pssa.2211270232
 53. BAL., DORING, M., JAMIER, V., JACOB, C. Tellurium: an element with great biological potency and potential, In: *Organic & Biomolecular Chemistry*, 2010, 8, pp.4203–4216, ISSN: 14770520, DOI: 10.1039/c00b000086h.
 54. ТАБАТАДЗЕ, Д. Г., МЯСНИКОВ, Н. А. О влиянии адсорбции кислорода на электропроводность тонких пленок элементарных полупроводников, *Журнал физической химии*, 1973, в.47, N. 11, стр. 2910 – 2912, ISSN: 0044-4537
 55. SZARO, L., The effect of gaseous atmospheres on tellurium thin films, In: *Thin Solid Films*, 1986, 139, pp. 9 – 13, ISSN: 0040-6090, DOI:10.1016/0040-6090(86)90042-8
 56. TSIULYANU, D., Chalcogenide semiconductor based gas sensors, In: *Encyclopedia of Sensors*, American Scientific Publishers, 2006, V. 10, pp. 1–11, ISBN: 1-58883-056-X.
 57. TSIULYANU, D., MARIAN, S., **MOCREAC, O.**, Gas sensing characterization of tellurium thin films by the Kelvin probe technique, In: *Moldavian Journal of the Physical Sciences*, 2012, N. 11 (3), pp. 264-271, ISSN 1810-648X.

58. TSIULYANU, D., **MOCREAC, O.** Impedance spectroscopy of sensitive to harmful gases tellurium thin films, In: *Journal of Non - Oxide Glasses*, 2011, V. 3, Nr. 2, pp. 37- 44, ISSN 2065-6874.
59. TSIULYANU, D., **MOCREAC, O.** Hydrogen sensing behavior of tellurium thin films studied by A.C. measurements, In: *Zaštita materijala*, XXII Congress of Chemists and Technologists of Macedonia, 2013, V.2, pp.107 -111, ISSN: 0351-9465, UDC: 620.197.5
60. TSIULYANU, D., CIOBANU, M., **MOCREAC O.** Surface Phenomena in Glassy Chalcogenides by Gas Sensing. In: Petkov P., Achour M., Popov C., *Nanoscience and Nanotechnology in Security and Protection against CBRN Threats*. NATO Science for Peace and Security Series B: Physics and Biophysics. Springer, 2020, pp. 313-329, ISBN 978-94-024-2044-9, DOI: 10.1007/978-94-024-2018-0_25.
61. TSIULYANU, D., **MOCREAC, O.**, Braniste, T. Involvement of contact and surface phenomena in nanolayered amorphous Te films for toxic gas detection at room temperature, In: *Proceedings of the 5 th International Conference on Nanotechnologies and Biomedical Engineering (ICNBME-2021)*, 3-5 Noiembrie 2021, Chisinau, Moldova, 2022, V. 87, pp. 560-567, ISBN 978-3-030-92328-0.
62. ENACHI, M. *Morfologia și proprietățile optice ale nanocompozitelor în baza matricelor semiconductoare și dielectrice din InP, Al₂O₃ și TiO₂*, Teza de doctor în științe fizice, Chișinău, 2015, 171 p.
63. TIGINYANU, I., URSAKI, V., MONAICO, E., FOCA, E., FÖLL, H. Pore Etching in III-V and II-VI semiconductor compounds in neutral electrolyte. În: *Electrochemical and Solid-State Letters*, 2007, V.10, pp. 127-129, ISSN:1099-0062, DOI: 10.1149/1.2771076.
64. TSIULYANU, D., AFANASIEV, A., **MOCREAC, O.**, MONAICO, E., VOLODINA, G. Morphology, XRD and EDX study of screen-printed thick films based on SnO₂ / Te nanocomposites, In: *Book of Abstracts of XXV Galyna Puchkovska International School-Seminar "Spectroscopy of Molecules and Crystals" (XXV ISSSMC)*, 2021, p.138, Kyiv, Ukraine
65. TSIULYANU, D., **MOCREAC, O.**, AFANASIEV, A., MONAICO, E. Flexible thin films based on Te-SnO₂ nanocomposites and their gas sensing properties, In: *Abstracts book of 13th International Conference on Physics of Advanced Materials (ICPAM-13)*, Sant Feliu de Guixols, Costa Brava, Spain, 2021, pp.222-224, DOI:10.2139/ssrn.4029664

66. TSIULYANU, D., **MOCREAC, O.**, AFANASIEV, A., MONAICO, E. Gas sensitive films based on Te-SnO₂ nanocomposite on flexible substrate. Available in SSRN., [DOI:10.2139/ssrn.4029664](https://doi.org/10.2139/ssrn.4029664)
67. TSIULYANU, D., **MOCREAC, O.**, AFANASIEV, A., MONAICO, E. Gas sensitive films based on Te-SnO₂ nanocomposite on flexible substrate, In: *Journal of Engineering Science*, V. XXIX, 2022, N. 3, pp. 45 – 58, ISSN:2587-3474, DOI:10.52326/jes.utm.2022.29(3).04
68. TESCAN-VEGA_Broshure_202.pdf [online].
69. МИРКИН, Л.И. *Рентгеноструктурный контроль машиностроительных материалов*, Справочник. Машиностроение, Москва, 1989, 134 стр., УДК 621-03:539.26 (031)
70. CABALA, R., MEISTER, V., POTJE-KAMLOTH, K. Effect of competitive doping on sensing properties of polypyrrole, *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, 1997, 93, pp. 131-137, DOI:10.1039/A604780G
71. TSIULYANU D., **MOCREAC, O.** Raport Proiect buget de stat 326 b/s: „Structuri și materiale calcogenice noi pentru detectarea gazelor toxice”, cod. CZU: 621.315.541, 27.04.2006 -2010
72. CIOBANU, M., Fenomene de contact și de suprafață în calcogenuri sticloase cuaternare bazate pe S și Te, Teza de doctor în științe fizice, Chișinău, 2018, 161p, C.Z.U: 621.315.592
73. TSIULYANU, D., CIOBANU, M. Impact of Adsorbed Gases on the Transport Mechanisms in Ge₈As₂Te₁₃S₃ Amorphous Films, În: *Glass Physics and Chemistry*, 2019, V.45, Nr.1, pp. 53–59, ISSN: 1087-6596, [DOI:10.1134/S1087659619010140](https://doi.org/10.1134/S1087659619010140).
74. SOMANI, P., VISWAHATH, A., AIYER, R., RADHAKRISNAN, S. Charge transfer complex forming dyes incorporated in solid electrolyte for optical humidity sensing, In: *Sensors and actuators*, B 80, 2001, pp.141-148, ISSN:0925-4005, DOI:10.1016/S0925-4005(01)00907-8
75. MACDONALD, J. *Impedance Spectroscopy*, Willey, New York, 1987, p. 341.
76. MACDONALD, J. Simplified impedance /frequency-response results for intrinsically conducting solids and liquids. In: *Journal of Chemical Physics*, 1974, V.61, N.10, pp.3977-3996, ISSN: 0021-9606, DOI:10.1063/1.1681691

77. COLE, K., COLE, R. Dispersion and Absorption in Dielectrics. In: *Journal of Chemical Physics*, 1941, V. 9, N.4, pp. 341-351, ISSN: 0021-9606, DOI:10.1063/1.1750906
78. **MOCREAC, O.** Effect of deposition rate and substrate microstructure on gas sensitivity of Te thin films, In: *Journal Materials Protection*, 2019, V.60, N.4, pp.379-385, ISSN 0351-9465, DOI: 10.5937 /zasm1904379M.
79. TSIULYANU, D., CIOBANU, M., **MOCREAC, O.**, AFANASIEV, A. Charge transport and gaz sensing peculiarities of nanocrystalline and amorphous tellurium films. In: *Journal of Engineering Science*, 2020, V.XXVII, N.3, pp. 38–46, ISSN2587-3474, DOI: 10.5281/zenodo.3949658
80. HU, R., SUN, W., ZENG, M., ZHU, M. Dispersing SnO₂ nanocrystals in amorphous carbon as a cyclic durable anode material for lithium-ion batteries. In: *Journal of Energy Chemistry*, 2014, V.23, pp. 338–345, ISSN 2095-4956, DOI:10.1016/S2095-4956(14)60156-X.
81. SHEN, Y., FAN, A., WEI, D., GAO, S., LIU, W., HANA, C., CUIA, B. A low-temperature n-propanol gas sensor based on TeO₂ nanowires as the sensing layer. In: *RSC Advances*, 2015, N.5, pp.29126–29130, ISSN:2046-2069, [DOI:10.1039/C5RA00867K](https://doi.org/10.1039/C5RA00867K).
82. LIANG, F., QIAN, H. Synthesis of tellurium nanowires and their transport property. In: *Materials Chemistry and Physics*, 2009, N.113, pp.523–26, ISSN: 02540584, [DOI: 10.1016/j.matchemphys.2008.07.101](https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2008.07.101)
83. WANG, S., WEN, H., GUAN, W., ZHANG, L., ZHANG, D., HUANG, S., WANG, J. Fabricating two-dimensional nanostructured tellurium thin films via pyrolyzing a single-source molecular precursor. In: *Thin Solid Films*, 2010, V.518, pp. 4215–20, ISSN:0040-6090, DOI:10.1016/j.tsf.2009.12.081
84. BHAGWAT, A., SAWANT, S., ANKAMWAR, B., MAHAJAN, C. Synthesis of nanostructured tin oxide (SnO₂) powders and thin films prepared by sol-gel method. In: *Journal of Nano-and Electronic Physics*, 2015, V.7, N.4, pp.04037, ISSN: 2077-6772.
85. LI, I., CHEN, C., LI, J., LI, S., DONG, C. Synthesis of tin-glycerate and its conversion into SnO₂ spheres for highly sensitive low-ppm-level acetone detection. In: *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2020, V.31, pp.16539–16547, ISSN:0957-4522, [DOI:10.1007/s10854-020-04208-7](https://doi.org/10.1007/s10854-020-04208-7).

86. SIMON, I., BARSAN, N., BAUER, M., WEIMAR, U. Micromashed metal oxide gas sensors: opportunities to improve sensor performance, In: *Sensors and Actuators*, B 73, 2001, N.1, pp.1-26, ISSN:0925-4005, DOI:10.1016/S0925-4005(00)00639-0
87. TSIULYANU, D., CIOBANU, M., **MOCREAC, O.** Surface Phenomena in Glassy Chalcogenides by Gas Sensing. In: Petkov P., Achour M., Popov C. (eds) *Nanoscience and Nanotechnology in Security and Protection against CBRN Threats*. NATO Science for Peace and Security Series B: Physics and Biophysics. Springer, 2020, pp. 313-329, ISSN 1874-6500, DOI: 10.1007/978-94-024-2018-0_25.
88. TSIULYANU, D., **MOCREAC, O.** Hydrogen sensing behavior of tellurium thin films studied by A.C. measurements, In: *Materials Protection*, 2013, V.54, N.2, pp. 107 -111, ISSN 0351-9465
89. TSIULYANU, D., **MOCREAC, O.** Impedance spectroscopy of tellurium thin films sensitive to NO₂, In: *Nanotechnological Basis for Advanced Sensors*, eds. J.P.Reithmaier et al., Springer, 2011, Chapter 45, pp.435 – 438, ISBN: 978-94-007-0902-7.
90. VOLKENSTEIN, T. *Electronic Processes on Semiconductor Surfaces During Chemosorption*, A Division of Plenum Publishing Corporation, Consultants Bureau, New York, 1987, 427 p, ISBN 0-306-11012-1
91. BOTTCHER, C., HAVRILAK, S., NEGAMI, S. Theory of electronic Polarization, In: *Elsevier*, Dielectrics in Static Fields, 1982, p.44, ISBN: 9780444600066.
92. TSIULYANU, D., **MOCREAC, O.** Effect of Harmful Gases on the A.C. Conductivity of Tellurium Thin Films, In: *Proceeding International Conference of Nanotechnologies and Biomedical Engineering*, Chişinău, 2011, pp. 86 – 89, ISBN 978-9975-66-239-0.
93. FILIPPINI, D., ROSCH, M., ARAGON, R., WEIMAR, U. Field-effect NO₂ sensors with group 1B metal gates. In: *Sensors Actuators B*, 2001, V.81, N.1, pp.83–87, ISSN 0925-4005, [DOI:10.1016/S0925-4005\(01\)00935-2](https://doi.org/10.1016/S0925-4005(01)00935-2)
94. TSIULYANU, D., CIOBANU, M., **MOCREAC, O.** Impedance Characterization of Gas Sensitive Chalcogenide Films. Springer, *Advanced Nanotechnologies for Detection and Defence against CBRN Agents*, 2017, pp.317-332, ISBN: 978-94-024-1298-7, DOI:10.1007/978-94-024-1298-7_31.

95. GOPEL, W., SCHIERBAUM, K.-D. SnO₂ sensors: current status and future prospects. In: *Sensors and Actuators B*, 1995, V.26, N.1-3, pp.1–12, ISSN 0925-4005, DOI.10.1016/0925-4005(94)01546-T
96. SHI, L., HASEGAWA, Y., KATSUBE, T., ONOUE, K., NAKAMURA, K. Highly sensitive NO₂ gas sensor fabricated with RF induction plasma deposition method. In: *Sensors and Actuators B*, 2004, V.99, pp.361-366, ISSN 0925-4005, DOI:10.1016/j.snb.2003.12.003.
97. KOLOMIETS, B., MAMONTOVA, T., PIVOVAROVA, L. On the influence of surface conditions upon photoconductivity in vitrious As₂Se₃. In: *Physica Status Solidi (a)*, 1973, V.19, N.2, pp. 609-613, ISSN18626300, DOI:10.1002/pssa.2210190226
98. KOLOMIETS, B., MAMONTOVA, T., PIVOVAROVA, L. Kinetics of photoconductivity and surface conditions for vitreous arsenic selenide. In: *Physica Status solidi (a)*, 1973, V.20, pp. 367-372, ISSN18626300, [DOI:10.1002/pssa.2210200138](https://doi.org/10.1002/pssa.2210200138)
99. TSIULYANU, D., **MOCREAC, O.**, CIOBANU, M., ENACHI, M., VOLODINA, G. Peculiarities of ultrathin amorphous and nanostructured Te thin films by gas sensing, In: *Journal of nanoelectronics and optoelectronics*, 2014, V.9, pp. 282-286, ISSN 15551318, DOI:10.1166/jno.2014.1585
100. TSIULYANU, D., **MOCREAC, O.**, Concentration induced damping of gas sensitivity in ultrathin tellurium films, In: *Sensors and Actuators B*, 2013, V.177, pp.1128–1133, ISSN 0925-4005, DOI:10.1016/j.snb.2012.12.022
101. CIOBANU, M., **MOCREAC, O.**, AFANASIEV, A. Charge transport peculiarities of amorphous Te films, In: *Abstract of 9th International Conference on Amorphous and Nanostructured Chalcogenides*, 2019, Chişinău, Moldova, p.40.
102. MOTT, N., DAVIS, E. *Electron Processes in Non-Crystalline Materials*. Oxford: Clarendon Press, 1979, ISBN: 978-0-19-964533-6.
103. PETCOV, P., TSIULYANU, D., KULISCH, W., POPOV, C. *Nanoscience Advances in CBRN Agents Detection, Information and Energy Security*. An Introduction, The Netherlands, Dordrecht: Springer, 2015, pp. 3-17, ISBN: 978-94-017-9699-6, DOI: 10.1007/978-94-017-9697-2.

104. SICILIANO, T., GIULIO, M., TEPORE, M., FILIPPO, E., MICOCCHI G., TEPORE, A. Tellurium sputtered thin films as NO₂ gas sensors, In: *Sensors and Actuators*, B, 2008, V.135, N.1, pp. 250-254, ISSN 0925-4005, DOI:10.1016/j.snb.2008.08.018
105. KUMAR, V., SEN, S., SHARMA, M., MUTHE, K., JAGANNATH, GAUR, N., GUPTA, S. In: *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 2009, V.9, N.9, pp. 5278–5282, ISSN: 2455-0191, DOI:10.1166/jnn.2009.1185
106. LUNDSTROM, I., Approaches and mechanisms to solid state based sensing, In: *Sensors of Actuators*, B, 1996, V. 35, N.1-3, pp.11 – 19, ISSN 0925-4005, DOI:10.1016/S0925-4005(96)02006-0
107. KASTNER, M., FRITZSCHE, H. Defect chemistry of lone-pair semiconductors, In: *Philosophical Magazine*, 1978, B 37, pp.199–215, ISSN:1478-6435, [DOI:10.1080/01418637808226653](https://doi.org/10.1080/01418637808226653)
108. GREYSON, J. *Carbon, Nitrogen and Sulfur pollutants and their determination in air and water*, Marcel Dekker Inc., New York ,1990, p. 376, ISBN 0-8247-8235-6
109. KUMAR, S., PAVELYEV, V., MISHRA, P., TRIPATHI, N., SHARMA, P., CALLE, F. A review on 2D transition metal di-chalcogenides and metal oxide nanostructures based NO₂ gas sensors, In: *Materials Science in Semiconductor Processing*, 2020, V.107, p.104865, ISSN:1369-8001, DOI:10.1016/j.mssp.2019.104865
110. FILOV, V. *Harmful chemicals*, Himia, Leningrad, 1989
111. SEINFELD, J. Atmospheric Chemistry and Physics of Air Pollution, In: *Environmental Science and Technology*, Wiley, New York, 1986, p.738, ISSN:0013-936X, DOI: 10.1021/es00151a602
112. HER, Y., HUANG, S. Growth mechanism of Te nanotubes by a direct vapor phase process and their room temperature CO and NO₂ sensing properties, In: *Nanotechnology*, V.24, N.21, 2013, p.215603, ISSN:0957-4484, DOI: 10.1088/0957-4484/24/21/215603
113. LUNDSTROM, I. Solid State Chemical Sensors. In: *Academic press*, New York, 1985, p.209, ISBN 0-12-380-210-5
114. CIOBANU, M., Features of contact and surface processes in glassy As₂Te₁₃Ge₈S₃ based structures with Pt electrodes upon interaction with nitrogen dioxide, In: *Moldavian Journal of the Physical Sciences*, 2017, V.16, pp.234–241, ISSN 1810-648X.

115. MICHAELSON, H. The work function of the elements and its periodicity. In: *Journal of Applied Physics*, 1977, V.48, pp.4729-4733, ISSN:0021-8979, DOI: 10.1063/1.323539
116. YAMADA, T. Modeling of carbon nanotube Schottky barrier modulation under oxidizing conditions, In: *Physical Review B*, 2004, V.69, pp.125408(1) - 125408(8), ISSN:2469-9950, DOI:10.1103/PhysRevB.69.125408
117. YAMADA, T. Equivalent circuit model for carbon nanotube Schottky barrier: Influence of neutral polarized gas molecules. In: *Applied Physics Letters*, 2004, V.88, pp.083106(1) - 083106(3), ISSN:0003-6951, DOI: 10.1063/1.2177356
118. WALPOLE, J., NILL, K. Capacitance-Voltage Characteristics of Metal Barriers on p PbTe and p InAs: Effects of the Inversion Layer. In: *Journal of Applied Physics*, 1971, V.4, pp.5609-5617, ISSN:0021-8979, DOI 10.1063/1.1659990.

LISTA PUBLICAȚIILOR

Articole în reviste internaționale cotate ISI și SCOPUS:

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

Articole în reviste din străinătate recunoscute

3. TSIULYANU, D., **MOCREAC, O.**, Impedance spectroscopy of sensitive to harmful gases tellurium thin films, În: *Journal of Non-Oxide Glasses*, 2011, V.3, N. 2, p. 37- 44, (7p), ISSN 2065-6874.
4. **MOCREAC, O.**, Effect of deposition rate and substrate microstructure on gas sensitivity of Te thin films, In: *Journal of Materials Protection*, 2019, V.60, p.379-384, ISSN 0351-9465, E-ISSN 2466-2585, DOI: 10.5937 /zasm1904379M, **IF=1.259**

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

5. TSIULYANU, D., **MOCREAC, O.**, AFANASIEV, A., MONAICO, E., Gas Sensitive Films Based on Te-SnO₂ Nanocomposite on Flexible Substrate, In: *Journal of Engineering Science*, categoria B+, 2022, V. XXIX, N. 3, p. 45 – 58, (13p), DOI: 10.2139/ssrn.4029664, ISSN 2587-3474 / E-ISSN 2587-3482
6. TSIULYANU, D., CIOBANU, M., **MOCREAC, O.**, AFANASIEV, A., Charge transport and gaz sensing peculiarities of nanocrystalline and amorphous tellurium films. In: *Journal of Engineering Science*, categoria B+, 2020, V. XXVII, N.3, p. 38–46, (8p), DOI: 10.5281/zenodo.3949658, ISSN 2587-3474 / E-ISSN 2587-3482

7. TSIULYANU, D., MARIAN, S., **MOCREAC, O.**, Gas sensing characterization of tellurium thin films by Kelvin probe technique, In: *Moldavian Journal of Physical Sciences*, categoria C, 2012, V. 11, N.3, p. 264 -271, (7p), ISSN 1810-648X /ISSNE 2537-6365.

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

8. TSIULYANU, D., CIOBANU, M., **MOCREAC, O.**, Surface Phenomena in Glassy Chalcogenides by Gas Sensing. In: Petkov P., Achour M., Popov C. (eds) *Nanoscience and Nanotechnology in Security and Protection against CBRN Threats*. NATO Science for Peace and Security Series B: Physics and Biophysics. Springer, 2020, p. 313-329, (16p), DOI: 10.1007/978-94-024-2018-0_25, ISBN 978-94-024-2044-9.
9. TSIULYANU, D., CIOBANU, M., **MOCREAC, O.**, Impedance Characterization of Gas Sensitive Chalcogenide Films, In: *NATO Science for Peace and Security Series B: Physics and Biophysics*, 2018, N. 2, p. 317-332, DOI:10.1007/978-94-024-1298-7_31, ISSN 1874-6500.
10. TSIULYANU, D., **MOCREAC, O.**, Impedance spectroscopy of tellurium thin films sensitive to NO₂: In: J.P.Reithmaier et al, *Nanotechnological Basis for Advanced Sensors*, Springer, 2011, Chapter 38, p.435 – 438, DOI: 10.1007/978-94-007-0903-4_45, ISBN: 978-94-007-0903-4
11. TSIULYANU D., **MOCREAC O.**, Hydrogen sensing behavior of tellurium thin films studied by A.C. measurements, In: *Zaštita materijala, XXII Congress of Chemists and Technologists of Macedonia*, 2013, V.54, N.2, p. 107 -111, UDC: 620.197.5, ISSN 2466-2585

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

12. TSIULYANU, D., **MOCREAC, O.**, BRANISTE, T., Involvement of Contact and Surface Phenomena in Nanolayered Amorphous Te Films for Toxic Gas Detection at Room Temperature. In: *5th International Conference on Nanotechnologies and Biomedical Engineering. ICNBME 2021: IFMBE Proceedings*, Springer, V.87, p. 560-567, DOI:10.1007/978-3-030-92328-0_72, ISBN 978-3-030-92328-0
13. TSIULYANU D., **MOCREAC O.**, ENACHI M., VOLODINA G., Evidence for the concentration induced extinction of gas sensitivity in amorphous and nanostructured Te thin

- films, In: *Proc. 2nd International Conference on Nanotechnologies and Biomedical Engineering*, 2013, Chisinau, Moldova, p.222 – 226, ISBN 978-9975-62-343-8.
14. TSIULYANU, D., **MOCREAC, O.**, Effect of Harmful Gases on the A.C. Conductivity of Tellurium Thin Films, In: *Proc. International Conference of Nanotechnologies and Biomedical Engineering*, 2011, Chişinău, Moldova, p. 86 – 89, ISBN 978-9975-66-239-0.
 15. TSIULYANU, D., **MOCREAC, O.**, Impedance characterization of Te based gas sensitive films, In: *International Conference on Telecommunications, Electronics and Informatics (ICTEI)*, Chisinau, Moldova, 2018, V.6, p. 166-169, ISBN 978-9975-45-540-4.
 16. **MOCREAC, O.**, Detectarea gazelor toxice prin măsurarea impedanței peliculelor de telur, In: *International Conference on Telecommunications, Electronics and Informatics (ICTEI)*, Chisinau, Moldova, 2012, V. II, p. 205-210, ISBN 978-9975-45-082-9.

Materiale/ teze la forurile științifice internaționale peste hotare:

17. **MOCREAC, O.**, TSIULYANU, D., AFANASIEV, A., Sensitivity of nanostructured tellurium films to low - reactive gases, In: *Book of Abstracts of NATO ASI on Nanoscience and Nanotechnology in Security and Protection against CBRN Threats* [online], 2019, p.29, Disponibil: <http://cris.utm.md/handle/5014/1172>.
18. **MOCREAC, O.**, TSIULYANU, D., NO₂ sensing using impedance spectroscopy of Te thin films. In: *Book of Abstracts of NATO ASI on Nanotechnological Basis for Advanced Sensors*, 2010, Sozopol, Bulgaria, p.76
19. TSIULYANU, D., **MOCREAC, O.**, AFANASIEV, A., MONAICO, E., Flexible thin films based on Te-SnO₂ nanocomposites and their gas sensing properties, In: *Abstracts book of 13th International Conference on Physics of Advanced Materials (ICPAM-13)*, 2021, Sant Feliu de Guixols, Costa Brava, Spain, p.222-224, Disponibil: <http://cris.utm.md/handle/5014/1181>
20. TSIULYANU, D., AFANASIEV, A., **MOCREAC, O.**, MONAICO, E., VOLODINA, G., Morphology, XRD and EDX study of screen-printed thick films based on SnO₂ / Te nanocomposites, In: *Book of Abstracts of XXV Galyna Puchkovska International School-Seminar "Spectroscopy of Molecules and Crystals" (XXV ISSSMC)*, 2021, Kyiv, Ukraine, p.138, Disponibil: <http://cris.utm.md/handle/5014/1177>
21. TSIULYANU, D., CIOBANU, M., **MOCREAC, O.**, Effect of nanostructuring to response kinetics of tellurium thin films by nitrogen dioxide sensing, In: *XII International Conference*

- "Electronic Processes in Organic and Inorganic Materials" (ICEPOM-12)*, 2020, Kamianets-Podilskyi, Ukraina, p. 86, <http://cris.utm.md/handle/5014/560>
22. TSIULYANU, D., **O. MOCREAC, O.**, LIESS, H.-D., Room temperature a.c. and work function operating gas sensors based on quaternary chalcogenides, In: *Abst. of 6th International Conference on Amorphous and Nanostructured Chalcogenides: Fundamentals and Applications*, 2013, Braşov, Romania, p. 13
 23. TSIULYANU, D., MARIAN, S., **MOCREAC, O.**, Chalcogenide based sensitive layers for work function gas and humidity sensors, In: *Abstract of 5th International Scientific and Technical Conference "Sensors . Electronics And Microsystems Technology"*, (SEMST-5), 2012, Odessa, Ukraine, p. 77, ISBN 978-966-190-577-0.

Materiale/ teze la forurile ştiinţifice internaţionale în republică:

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

MULȚUMIRI

În final, îmi exprim sincera recunoștință și mulțumire, conducătorului științific, doctor habilitat în științe fizico-matematice, profesor universitar, membru corespondent al AȘM, Dumitru ȚIULEANU, pentru susținerea și ajutorul continuu în elaborarea acestei teze, colaboratorilor Departamentului Fizica a Universității Tehnice a Moldovei, colaboratorilor Centrului Național de Studiu și Testare a Materialelor, pentru interesul și asistența tehnică acordată în timpul executării lucrării.

Cu deosebit respect, MOCREAC Olga

Chișinău, 2023

DECLARAȚIA PRIVIND ASUMAREA RĂSPUNDERII

Subsemnata, Olga Mocreac, declar pe răspundere personală că materialele prezentate în teza de doctor sunt rezultatul propriilor cercetări și realizări științifice. Conștientizez că, în caz contrar, urmează să suport consecințele în conformitate cu legislația în vigoare.

Mocreac Olga

Semnătura



Data 10.05.2023



Curriculum vitae



Informații personale

Nume / Prenume **Mocreac Olga**
Adresă 41, bul. Dacia, MD-2060 Chisinau, R. Moldova
Telefon 060018484
E-mail(uri) olga.mocreac@fiz.utm.md, doleaster@gmail.com
Naționalitate R. Moldova
Data nașterii 23.02.1977

Locul de muncă vizat / Domeniul ocupațional **Universitatea Tehnică a Moldovei**
Cercetări științifice în domeniul Fizicii Solidului, Fizica generală pentru studenții an. I univ.

Experiența profesională Lector universitar dep. Fizica, facultatea Electronică și Telecomunicații
Colaborator științific centrul CIMAN
Inginer cat. I Centrul de Calcul al facultății Inginerie și Management în Construcția de Mașini
Lector asistent, Inginer cat. I., cat. Rezistența materialelor, facultatea Inginerie și Management în Construcția de Mașini

Perioada **2000-prezent**

Funcția sau postul ocupat Lector universitar dep. Fizica, facultatea Electronică și Telecomunicații

Activități și responsabilități principale Curs, seminare de Fizica Generală pentru studenții facultăților FET, FCGC, FIEI, FUA, elaborarea indicațiilor metodice, Responsabil Managementul Calității dep. Fizica

Educație și formare

Perioada **2010-2013**

Studii de doctorat, Specialitatea: 134.01- Fizica și tehnologia materialelor, Facultatea FET

Calificarea / diploma obținută **2000-2001**

Studii postuniversitare Masterat, UTM, Facultatea Inginerie și Management în Construcția de mașini, cat.Rezistența materialelor,

Titlu obținut: Magistru în Tehnologia construcțiilor de mașini

1994-1999

Universitatea de Stat a Moldovei,
Licențiată în fizică, specializarea Fizica

Limba maternă Limba română

Limbi străine cunoscute

Rusa, Engleza, Franceza

Limba engleză – nivel intermediar

Limba franceză – nivel intermediar

Limba rusă – nivel intermediar avansat

Competențe și aptitudini de utilizare a calculatorului

Competențe în utilizarea programelor Microsoft, aplicații software Web Design, redactorul de programe științifice, programul de prelucrare a datelor ORIGIN, programul AutoCad, programul de contabilitate 1C.

PREMII ȘI MENȚIUNI

Bursa Sergiu Rădăuțanu - specialitatea 01.04.10 – Fizica și Ingineria semiconductorilor, anul III, Universitatea Tehnică a Moldovei, Ministerul Educației, 2013

Medalie de Aur și Diploma de Excelență PROINVENT, Ediția XXI, 25-27 Octombrie, Cluj-Napoca, România

Informații suplimentare

INTERESE PERSONALE

Studierea limbilor străine, interes față de culturile străine, călătorii, lectura cărților artistice.

CARACTERISTICI PERSONALE

Organizată, comunicabilă, amabilă, responsabilă, energică, deschisă pentru cunoaștere.

PARTICIPAREA ÎN PROIECTE DE CERCETARE

1. Proiect buget de stat 326 b/s „*Electrodepozite nanometrice în calcogenuri superionice cuaternare pentru aplicare în elemente cu memorie nevolatilă*”, Perioada: 27.04.2006 -2010
2. Proiect Național Instituțional 11. 817.05.21A „*Structuri și materiale calcogenice noi pentru detectarea gazelor toxice*”, Perioada 01.01.2011 – 31.12.2014
3. Proiect Program de Stat PS 20.80009.5007.21 „*Calcogenuri sticloase cu rețele spațiale autoorganizate pentru bioinginerie*”, Perioada 2020-2023

PUBLICAȚII

16 articole (4 în reviste internaționale, 3 în reviste naționale, 4 articole în culegeri de lucrări ale conferințelor științifice internaționale (peste hotare), 5 articole în culegeri de lucrări ale conferințelor științifice internaționale în republică), 11 comunicate la conferințe (4 naționale și 7 internaționale) și 6 lucrări metodice

EDUCAȚIE ȘI FORMARE

1. Școala doctorală NATO ASI, în cadrul Conferinței Internaționale “Nanotechnological Basis of advanced sensors” 28.05 – 6.06, Sozopol, 2010
2. Școala doctorală NATO ASI, în cadrul Conferinței Internaționale “Nanoscience Advances in CBRN Agents Detection, Information and Energy Security”, 29.05 – 06.06, Sozopol, 2014
3. Școala doctorală NATO ASI, în cadrul Conferinței Internaționale” Nanoscience and Nanotechnology in Security and Protection against CBRN Treats”, 12.09 – 20.09, Sozopol, 2019

PARTICIPĂRI LA CONFERINȚE NAȚIONALE ȘI INTERNAȚIONALE

1. International Conference on Nanotechnologies and Biomedical Engineering, German-Moldovan Workshop on Novel Nanomaterials for electronic, Photonic and Biomedical Applications, Chișinău, Moldova, 7-8 Iulie, 2011.
2. International Conference Telecommunications Electronics Informatics, ICTEI 2012, CHIȘINĂU, 17-20 mai, 2012
3. Sensors Electronics and Microsystems Technology , Ukraina, Odessa, Iunie 4-8, 2012
4. XXII Congress of Chemists and Technologists of Macedonia, September 05 – 09, 2012, OHRID, Metropol Lake Resort
5. The 6th International Conference Materials Science and Condensed Matter Physics, September 11-14, 2012, Chisinau, MOLDOVA,
6. The 6th International Conference on Amorphous and Nanostructured Chalcogenides, 2013, Brașov, Romania
7. The 9th International Conference on Amorphous and Nanostructured Chalcogenides, 2019, Chișinău, Moldova
8. NANO-2019: Limits of Nanoscience and Nanotechnologies, 2019, Chisinau, Moldova
9. XII International Conference "Electronic Processes in Organic and Inorganic Materials”, 2020, Ukraina,
10. The 13th International Conference on Physics of Advanced Materials (ICPAM-13), 2021, Costa Brava, Spain
11. XXV Galyna Puchkovska International School-Seminar (XXV ISSSMC), 2021, Kyiv, Ukraine

Orcid ID: 0000-0002-4362-4556

Certificate de Participare la Conferințe și Întâlniri





*This activity
is supported by:*

The NATO Science for Peace
and Security Programme

C E R T I F I C A T E

This is to certify that

Olga Mocreac

attended the NATO Advanced Study Institute on Nanoscience Advances in
CBRN Agents Detection, Information and Energy Security as

Participant

Prof. P. Petkov
NATO country Co-Director

29 May - 06 June 2014
Sozopol, Bulgaria

Prof. D. Tsiulyanu
Partner country Co-Director



*This activity
is supported by:*

The NATO Science for Peace
and Security Programme

CERTIFICATE

This is to certify that

Olga Mocreac

attended the NATO Advanced Study Institute on Advanced
Nanoscience and Nanotechnology in Security and protection Against
CBRN Threats

Participant

Prof. P. Petkov
NATO country Co-Director

12 - 20 September 2019
Sozopol, Bulgaria

Prof. M. Achour
Partner country Co-Director



CONUL INTERNAȚIONAL DE DESEMENARI ȘTIINȚIFICE, INOVĂRII ȘI INVENTICII
PRO INVENT
EDIȚIA XXI, 25-27 OCTOMBRIE 2023
CLUJ-NAPOCA

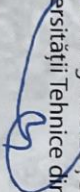


DIPLOMA DE EXCELENȚĂ ȘI MEDALIA DE AUR

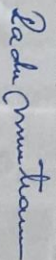
Se acordă **Prof.univ. D. Țiuleanu, asist.univ., O. Mocreac, drd. A. Afanasiev**

De la **UNIVERSITATEA TEHNICĂ A MOLDOVEI**

Pentru **DETECTOR FLEXIBIL DE GAZE ÎN BAZA NANO-COMPOZITULUI TE / SNO2**

PREȘEDINTELE SALONULUI,
Prof. dr. ing. VASHLE TOPA

Rector al Universității Tehnice din Cluj-Napoca



PREȘEDINTELE JURIULUI,
Prof. dr. ing. RADU MUNTEANU




nr. 12004
din 2023.09.21

MOCREAC Olga,
str. Minsk 9,
MD-2002, Chișinău, Republica Moldova

Referitor la cererea de brevet de invenție de scurtă durată cu:

(21) nr. depozit: s 2022 0005

(22) data depozit: 2022.02.01

(54) titlu: **Detector flexibil de gaze în baza nano-compozitului Te/SnO₂**

(71) solicitanți: INSTITUȚIA PUBLICĂ UNIVERSITATEA TEHNICĂ A MOLDOVEI,
MD; ȚIULEANU Dumitru, MD; MOCREAC Olga, MD; AFANASIEV Andrei, MD

(72) inventatori: ȚIULEANU Dumitru, MD; MOCREAC Olga, MD; AFANASIEV Andrei,
MD

Vă trimitem alăturat titlul, revendicările, rezumatul și descrierea invenției pentru
coordonarea textului final al acestora.

Vă rugăm ca, în termen de 3 luni de la data expedierii prezentei notificări să restituiți
documentele cererii de brevet la AGEPI, purtând acordul solicitantului și cuprinzând
eventualele observații și/sau propuneri de modificare și materialele suplimentare necesare
(dacă este cazul), indicând numărul depozitului cererii pe fiecare filă.

În cazul nedepunerii la AGEPI, în termenul precizat, a eventualelor dvs. observații
și/sau propuneri, se va considera că sunteți de acord cu forma și conținutul documentelor
trimise.

Anexe: 3 pagini.

Șefă Secție Examinare,

CAISÎM Natalia

Examinatoare ,

ANDREEVA Svetlana

tel: +(373 22) 188 519