

UNIVERSITATEA TEHNICĂ A MOLDOVEI

Cu titlu de manuscris

C.Z.U: 621.315.592

CIOBANU MARINA

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

134.01 FIZICA ȘI TEHNOLOGIA MATERIALELOR

Autoreferatul tezei de doctor în științe fizice

CHIȘINĂU, 2018

Teza a fost elaborată la Departamentul Fizica a Universității Tehnice a Moldovei

Conducător științific:

ȚIULEANU Dumitru doctor habilitat în științe fizico-matematice, profesor universitar, Universitatea Tehnică a Moldovei, membru corespondent al Academiei de Științe a Moldovei,

Referenți oficiali:

SIDORENCO Anatol doctor habilitat în științe fizico-matematice, profesor universitar, Institutul de Inginerie Electronică și Nanotehnologii “D. Ghițu”, academician al Academiei de Științe a Moldovei,

IOVU Mihail doctor habilitat în științe fizico-matematice, profesor cercetător, Institutul de Fizică Aplicată al Academiei de Științe a Moldovei

Componenta consiliului științific specializat:

CULIUC Leonid doctor habilitat în științe fizico-matematice, profesor universitar, academician al Academiei de Științe a Moldovei, *președinte*,

URSACHI Veaceslav doctor habilitat în științe fizico - matematice, conferențiar cercetător, Academia de Științe a Moldovei, *secretarul științific*

NEDEOGLO Dmitrii doctor habilitat în științe fizico-matematice, profesor universitar, Universitatea de Stat din Moldova, *membru al CȘS*

RUSU Emil doctor habilitat în științe tehnice, conferențiar cercetător, Institutul de Inginerie Electronică și Nanotehnologii “D. Ghițu, AȘM, *membru al CȘS*

SÂRBU Nicolae doctor habilitat în științe fizico-matematice, profesor universitar, Universitatea Tehnică a Moldovei, *membru al CȘS*

ȘONTEA Victor doctor în științe fizico-matematice, profesor universitar, Universitatea Tehnică a Moldovei, *membru al CȘS*

Susținerea va avea loc la 5 iulie 2018, ora 15-00 în ședința Consiliului Științific Specializat D 02.134.01 – 05 din cadrul Institutului de Fizică Aplicată al Academiei de Științe a Moldovei, str. Academiei 5, Chișinău, MD – 2028

Teza de doctor și autoreferatul științific pot fi consultate la Biblioteca Centrală „A. Lupan”, Academia de Științe a Moldovei (str. Academiei 5a, MD-2028, Chișinău, Republica Moldova) și la pagina web a C.N.A.A. (www.cnaa.md).

Autoreferatul a fost expediat la 31 mai 2018.

Secretar științific

al Consiliului Științific

Specializat **D 02.134.01 – 05**

doctor habilitat, conferențiar cercetător

_____ URSACHI Veaceslav

Conducător științific:

doctor habilitat, profesor universitar

membru corespondent al AȘM

_____ ȚIULEANU Dumitru

Autor

_____ CIOBANU Marina

REPERELE CONCEPTUALE ALE CERCETĂRII

Actualitatea și importanța problemei abordate în lucrare.

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

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

Mai puțin cercetate au rămas fenomenele de contact și de suprafață în aceste materiale și influența lor asupra procesului de transport al sarcinii electrice. Necesitatea elucidării, studiului și aplicării acestor fenomene a devenit deosebit de actuală în ultimele decenii și este cauzată de industrializarea globală, însoțită de emisia unor cantități enorme de substanțe chimice, inclusiv gazoase, în mediul ambiant. Detectarea în timp real și monitorizarea acestor poluanți necesită elaborarea de traductori chimici performanți, ieftini și viabili operabili în condiții normale.

În această ordine de idei, o importanță deosebită o are studiul minuțios al fenomenelor de suprafață în calcogenuri sticloase. În SChS procesele electronice de suprafață, în esența lor, ar putea fi diferite de procesele respective în cristale. Electronii solitari ai atomilor de calcogen, stările cărora formează partea de sus a benzii de valență, interacționează cu electronii legăturilor chimice nesaturate ale atomilor situați la suprafață, creând centre încărcate cu sarcină electrică de ambele polarități. Captarea electronilor solitari la suprafață rezultă în creșterea concentrației golurilor (care în SChS sunt purtători majoritari) în regiunea adiacentă suprafeței. Apariția la suprafața SChS a centrelor încărcate cu sarcină electrică concomitent cu crearea unui domeniu de sarcină spațială (DSS) pozitivă, motivează activitatea chimică avansată a suprafeței acestor

materiale ce poate aduce la adsorbția intensivă a atomilor și moleculelor de gaze ori lichide din mediul ambiant. La rândul său adsorbția chimică a atomilor și moleculelor altor substanțe duce la apariția altor stări energetice de suprafață. În procesul adsorbției are loc variația sarcinii superficiale ca rezultat al captării electronilor solitari și formării legăturilor chemoadsorptive.

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

Scopul lucrării prezente este studiul influenței contactelor și a fenomenelor de suprafață asupra mecanismului de transport al sarcinii electrice în calcogenuri sticloase cuaternare bazate pe sulf și telur, pentru aplicarea lor în traductori chimici, inclusiv de gaze, operabili la temperatura camerei.

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

- Sinteza câtorva calcogenuri cuaternare în bază de S și Te, prepararea și analiza structurală a peliculelor subțiri în baza lor; selectarea calcogenurii în fază sticloasă.
- Confecționarea structurilor funcționale cu electrozi din diferite metale cum ar fi Ag, Pt, In; studiul proprietăților lor conductive cu scopul selectării contactelor transparente (ohmice) din punct de vedere electric.
- Studiul proprietăților de contact ale structurilor funcționale bazate pe calcogenuri $As_2S_3Ge_8-Te$, cu electrozi din In, Ag, ori Pt, prin măsurarea caracteristicilor volt – amper și volt – farad, precum și a lucrului de ieșire prin metoda Kelvin.
- Studiul conductivității electrice la curent continuu, elucidarea mecanismelor de transport al sarcinii electrice și a parametrilor semiconductor de bază ale calcogenurilor în cauză.
- Studiul transportului sarcinii electrice în condițiile curentului alternativ, elucidarea mecanismelor de transport prin salturi între stările localizate în banda interzisă. Estimarea densității de stări în vecinătatea nivelului Fermi.
- Studiul influenței fenomenelor de suprafață la adsorbția gazelor asupra impedanței, capacității electrice și a lucrului de ieșire, precum și asupra mecanismelor de transport al sarcinii electrice.
- Elucidarea aspectelor aplicative ale SChS cuaternari bazați pe S și Te pentru realizarea senzorilor chimici, funcționabili prin variația impedanței, capacității electrice ori a lucrului de ieșire.

Metodologia cercetării științifice

Pentru atingerea obiectivelor lucrării au fost utilizate următoarele metode tehnologice și de cercetare:

- Pentru creșterea peliculelor de calcogenuri cuaternare de $\text{As}_2\text{S}_3\text{Ge}_8\text{Te}_{13}$ și $\text{As}_2\text{S}_3\text{Ge}_8\text{Te}_{130}$ a fost utilizată metoda evaporării termice în vid a materialului respectiv, în prealabil sintetizat;
- Morfologia, forma și dimensiunile structurilor au fost investigate cu microscopia electronică de scanare;
- Pentru determinarea microstructurii de fază a peliculelor obținute a fost studiată difracția razelor X;
- Monitorizarea compozițională și concentrațională a mediului gazos a fost realizată prin utilizarea tuburilor permeative calibrate anterior (VICI Metronics, SUA) și a contoarelor de flux de masă (FMC, Wigha, Gamperl Gastechnik, Germania).
- Pentru cercetarea contactelor și a mecanismului de transport la curent continuu au fost montate și utilizate instalații automatizate de măsurare a caracteristicilor volt-amper și volt-farad cu posibilități largi de variație a parametrilor inițiali.
- Achiziția și stocarea datelor experimentale, precum și prezentarea lor grafică a fost realizată utilizând limbajul grafic de creare a instrumentelor virtuale LabVIEW (elaborat de "National Instruments", SUA).
- Cercetarea mecanismelor de transport și a fenomenelor de suprafață prin studiul conductivității electrice la curent alternativ, în condițiile adsorbției moleculelor de gaze, a fost realizat utilizând spectru analizorul automatizat de impedanță HEWLET-PACKARD 4192;
- Pentru cercetarea fenomenelor de suprafață prin studiul lucrului de ieșire, în condițiile interacțiunii cu moleculele de gaze, s-a utilizat metoda Kelvin.

Noutatea științifică a rezultatelor prezentate în lucrare constă în următoarele:

- Au fost crescute pelicule subțiri în baza calcogenurilor cuaternare noi $\text{As}_2\text{Te}_{13}\text{Ge}_8\text{S}_3$ și $\text{As}_2\text{Te}_{130}\text{Ge}_8\text{S}_3$, în care atomii de S sunt preponderent substituiți cu cei de Te, au fost studiate starea structurală și de fază, precum și morfologia lor, dependent de natura substratului.
- Au fost determinați parametrii semiconductorilor ai calcogenurilor sticloase cuaternare $\text{As}_2\text{Te}_{13}\text{Ge}_8\text{S}_3$ și $\text{As}_2\text{Te}_{130}\text{Ge}_8\text{S}_3$, cum ar fi, lățimea benzii interzise electrice (calculată după pragul de mobilitate), poziția nivelului staționar Fermi, lățimea energetică a cozii benzii de valență cu stări localizate, concentrația stărilor localizate la nivelul Fermi. A fost estimată energia de salt a golurilor între gropile cuantice de potențial a stărilor localizate.
- A fost determinat lucrul de ieșire al calcogenurilor din sistemul $\text{As}_2\text{S}_3\text{Ge}_8\text{-Te}$, evaluată lățimea DSS adiacent contactelor, propus modelul energetic al suprafeței și diagrama posibilă de bandă pentru contactul *metal* – $\text{As}_2\text{Te}_{13}\text{Ge}_8\text{S}_3$ amorf.

- Au fost stabilite mecanismele de transport al sarcinii electrice în calcogenurile cuaternare $As_2Te_{13}Ge_8S_3$ și $As_2Te_{130}Ge_8S_3$ în condițiile curentului continuu și celui alternativ, precum și dependența lor de compoziția materialului, de temperatură și de frecvența câmpului electric aplicat.

- Univoc a fost demonstrată variația recuperativă a proprietăților suprafeței peliculelor subțiri de calcogenuri cuaternare, cum ar fi conductivitatea de suprafață, capacitatea electrică a DSS adiacent suprafeței ori lucrul de ieșire, la interacțiunea cu gazele din mediul ambiant. În baza rezultatelor experimentale obținute au fost elaborate modele fenomenologice ale acestei interacțiuni a calcogenurilor sticloase în cauză cu dioxidul de azot ori / și vaporii de apă.

- În premieră a fost sugerată ipoteza, mai apoi confirmată și experimental, că la interacțiunea gazelor cu suprafața semiconductorului calcogenic sticlos, concomitent cu variația parametrilor fizici ai suprafeței cum ar fi: potențialul de suprafață (ϕ), lucrul de ieșire (Φ), potențialul dipolar de suprafață (ϕ_0), parametrii DSS, etc., poate avea loc și tranziția la un alt mecanism dominant de conductivitate electrică, fenomen disponibil doar în semiconductorii dezordonați.

- Experimental, prin studiul conductivității dinamice, s-a demonstrat că la interacțiunea suprafeței calcogenurilor sticloase $As_2Te_{13}Ge_8S_3$ cu dioxidul de azot are loc modificarea mecanismului dominant de conductivitate de suprafață de la cel prin salturi ale purtătorilor de sarcină prin stările localizate din coada benzii de valență, la cel prin stările extinse ale acestei benzi. Această modificare are loc vice-versa în cazul adsorbției fizice ale moleculelor de apă, care datorită momentelor sale dipolare impunătoare, localizează purtătorii (golurile) liberi din banda de valență.

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

Semnificația teoretică și valoarea aplicativă a lucrării constă în următoarele:

- Au fost identificate metalele (In, Pt, pasta de Ag „Kontaktol”) ce formează contacte neutre (ohmice) cu calcogenurile sticloase, inclusiv $As_2Te_{13}Ge_8S_3$, $As_2Te_{130}Ge_8S_3$, și Te amorf, utilizarea cărora permite obținerea informației referitor la mecanismele de transport al sarcinii electrice, spectrul energetic al electronului și impactul asupra lor a fenomenelor de suprafață.

- S-a stabilit că capacitatea electrică a structurilor funcționale bazate pe calcogenuri cuaternare din sistemul $As_2S_3Ge_8-Te$ strict depinde de frecvența câmpului electric aplicat și de temperatură, însă este practic independentă de semnul și valoarea polarizării exterioare. Aceste particularități se explică prin formarea barierelor de contact Schottky – Mott cu straturi izolante înguste, care pot fi transparente pentru purtătorii de sarcină electrică prin efectul tunel.

- Experimental s-a demonstrat că în condiții normale, transportul sarcinii electrice în calcogenurile cuaternare $As_2Te_{13}Ge_8S_3$ și $As_2Te_{130}Ge_8S_3$ se realizează: la curent continuu - prin stările extinse după muchiile pragului de mobilitate; la curent alternativ - dependent de compoziția materialului și de frecvența câmpului electric aplicat - prin stări extinse, prin salturi între stările localizate în coada benzii de valență ori prin salturi între stările localizate la nivelul Fermi, fixat în vecinătatea mijlocului benzii interzise.

- S-a constatat că fenomenele de suprafață în materialele calcogenice, inclusiv în cele cuaternare bazate pe S și Te, se manifestă deosebit de pronunțat la adsorbția gazelor din mediul ambiant. Această adsorbție rezultă în producerea nivelelor energetice fie de donor sau acceptor, dependent de caracterul moleculei de gaz. Schimbul de sarcină cu aceste centre localizate aduce la variația concentrației purtătorilor de sarcină majoritari în DSS aferentă suprafeței, și respectiv, la variația conductibilității electrice totale, precum și a lucrului de ieșire.

- Este propus modelul fenomenologic conform căruia schimbul de sarcină între atomii moleculelor de gaz adsorbite la suprafață și solidul calcogenic are loc prin implicarea electronilor solitari ai atomilor de calcogenuri, care fiind mai slab legați cu carcasa atomică decât electronii de valență, permit realizarea reacției de chemosorbție a moleculelor de gaze la temperaturi mici, inclusiv la temperatura camerei.

- Pentru prima dată a fost identificat fenomenul unic de suprafață, ce constă în modificarea reversibilă a mecanismului dominant de transport al sarcinii în DSS adiacent suprafeței, la adsorbția gazelor - fenomen specific doar pentru materialele semiconductoare ne cristaline. Realitatea acestui fenomen a fost experimental demonstrată prin impactul adsorbției moleculelor de dioxid de azot și de apă asupra conductivității dinamice a peliculelor subțiri de calcogenuri sticloase cuaternare $As_2Te_{13}Ge_8S_3$ și $As_2Te_{130}Ge_8S_3$.

- Au fost formulate concepțiile de funcționare și elaborate mostre experimentale de traductori de gaze bazați pe calcogenuri sticloase, operabili la temperatura camerei prin variația impedanței ori capacității electrice, induse de chemosorbția ori adsorbția fizică a moleculelor de gaze pe suprafața materialului.

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

Tezele științifice principale înaintate spre susținere:

- Proprietățile de contact și de suprafață ale calcogenurilor cuaternare sticloase în bază de S și Te, fiind dependente de compoziția chimică a materialului, temperatura mostrei și natura contactelor, sunt controlate de frecvența câmpului electric aplicat și procesele de interacțiune cu gazele din mediului ambiant.

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

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

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

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

- Adsorbția gazelor pe suprafața SChS duce nu doar la variația stării încărcate a acestei suprafețe, dar și la modificarea însăși a mecanismului dominant de transport al sarcinii în DSS adiacent suprafeței. Impactul acestui factor suplimentar asupra conductivității de suprafață poate fi semnificativ doar în materialele semiconductoare necristaline. El este dependent (controlat) de

frecvența câmpului electric aplicat, de temperatură, de compoziția chimică ori/și de structura calcogenurii, precum și de natura moleculelor de gaze adsorbite.

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

Implementarea rezultatelor științifice

Rezultatele științifice sunt utilizate în laboratorul științific al Departamentului Fizica, Universitatea Tehnică a Moldovei (UTM, Moldova).

Aprobarea rezultatelor științifice.

Rezultatele de bază ale lucrării date au fost expuse la următoarele conferințe naționale și internaționale: the Conference of NATO Advanced Study Institute on Nanoscience Advances in CBRN Agents Detection, Information and Energy Security, (mai-iunie, 2014, Sozopol, Bulgaria), Conferința Jubiliară Tehnico-științifică a Colaboratorilor, Doctoranzilor și Studenților consacrată celei de-a 50-a Aniversări a U.T.M., (octombrie, 2014, Chișinău, Moldova), 5th International Conference on Telecommunications, Electronics and Informatics, Technical University of Moldova, (mai, 2015, Chisinau, Moldova), 7th International Conference on Amorphous and Nanostructured Chalcogenides, (iulie, 2015, Cluj-Napoca, România), 3rd International Conference on Nanotechnologies and Biomedical Engineering, (septembrie, 2015, Chișinău, Moldova), 5th Scientific and Technical conference of PhD students, Academy of Science of Moldova, (mai, 2016, Chișinău, Moldova), 8th International Conference on Materials Science and Condensed Matter Physics, (MSCMP), (septembrie, 2016, Chisinau, Moldova), 8th International Conference on Amorphous and Nanostructured Chalcogenides, (iulie, 2017, Sinaia, Romania), the Conference of NATO Advanced Study Institute on „Advanced Technologies for Detection and Defense Against CBRN Agents”, (septembrie, 2017, Sozopol, Bulgaria), 9th International Conference “Microelectronics and Computer Science” & 6th Conference of Physicists of Moldova, Technical University of Moldova, (octombrie, 2017, Chișinău, Moldova).

Investigațiile din teză se înscriu în direcțiile prioritare de cercetare-dezvoltare ale țării:

proiect Instituțional N. 15.817.02.29A.

Publicații la tema tezei.

Rezultatele principale ale lucrării au fost publicate în 17 lucrări științifice, dintre care 7 materiale la conferințe și 6 articole publicate în reviste naționale, și internaționale **cu factor de impact**. (Lista publicațiilor este anexată la sfârșitul tezei și a autoreferatului).

Volumul și structura tezei. Teza constă din introducere, patru capitole, concluzii și bibliografie. Conține 136 pagini text de bază, 84 figuri, 9 tabele, bibliografie cu 118 titluri.

Cuvinte-cheie: material amorf, $\text{As}_2\text{S}_3\text{Ge}_8\text{-Te}$, contact, impedanță, capacitate, mecanism de transport, lucru de ieșire, senzori de gaze.

CONȚINUTUL DE BAZĂ AL LUCRĂRII

În *Introducere* este argumentată actualitatea temei de cercetare, sunt expuse scopul și obiectivele lucrării, metodele tehnologice și de cercetare, noutatea științifică a rezultatelor obținute, problema științifică soluționată, importanța teoretică și valoarea aplicativă a lucrării, tezele principale înaintate spre susținere, lista conferințelor la care au fost expuse rezultatele de bază ale lucrării, publicațiile la tema tezei, volumul, structura tezei și sumarul compartimentelor de bază ale tezei.

În *Capitolul întâi* se face o sinteză a rezultatelor expuse în literatură referitor la modelele teoretice al spectrului energetic al electronului în semiconductorii necristalini, la fenomenele de contact și de suprafață în calcogenuri sticloase și aplicarea lor în micro și optoelectronică. Sunt considerate mecanismele de conducție electrică posibile în semiconductorii necristalini, precum și particularitățile fenomenelor de contact și de electrod în aceste materiale. Extensiv sunt analizate proprietățile fizice ale calcogenurilor sticloase cuaternare, inclusiv din sistemul As-Te-Ge-S, accentuând fenomenele de suprafață, utile la elaborarea traductorilor de gaze.

În *Capitolul doi* este expusă descrierea proceselor de preparare și metodicii de studiu a mostrelor experimentale. Succint se descrie tehnologia de sinteză a calcogenurilor cuaternare $\text{As}_2\text{Te}_{13}\text{Ge}_8\text{S}_3$ și $\text{As}_2\text{Te}_{130}\text{Ge}_8\text{S}_3$ precum și a creșterii peliculelor subțiri în baza lor. Sinteza calcogenurilor cuaternare $\text{As}_2\text{Te}_{13}\text{Ge}_8\text{S}_3$ și $\text{As}_2\text{Te}_{130}\text{Ge}_8\text{S}_3$ a fost realizată prin metoda amestecului și topirii elementelor componente în vid [4,5]. Fabricarea peliculelor subțiri în baza acestor calcogenuri a fost realizată prin metoda evaporării termice în vid a materialelor în cauză prealabil sintetizate, sub formă de praf cu dimensiunea granulelor $\leq 100\mu\text{m}$, atât pe substraturi din sticlă (Pirex) cât și pe substraturi de ceramică din Al_2O_3 , fără încălzirea sau răcirea lor prealabilă [6,7]. Evaporarea s-a realizat prin metoda depunerii discrete ("explozie") dintr-un evaporator de tantal în formă de luntre. Presiunea remanentă a gazelor în camera de vidare și viteza de creștere constituiau 10^{-4} Torr și ~ 30 nm/s respectiv, iar aria de depunere aproximativ 5 mm^2 . Controlul grosimii peliculelor în procesul de depunere a fost realizat prin metoda evaporării unei anumite cantități de material. Grosimea finală a peliculelor a fost determinată după preparare cu ajutorul microscopului optic interferometric MII- 4, fiind aproximată la 60 nm. Morfologia peliculelor a fost analizată, utilizând microscopul electronic de baleiaj VEGA TESCAN TS 5130 MM.

Peliculele crescute pe substraturi din Pirex (**Figura 1a,b**) sunt continui și netede, iar cele crescute pe substraturi de ceramică sinterizată din Al_2O_3 (**Figura 1c,d**) constau din insule interconectate între care sunt spații în formă de găuri neregulate. Substratul pe care se crește pelicula poate influența nu doar morfologia ei dar și microstructura ei de fază, care în lucrarea dată a fost studiată prin difracția razelor "X" (XRD), realizată utilizând difractometrul DRON-YM1 cu radiație $FeK\alpha$. S-a constatat că peliculele cuaternare de $As_2Te_{13}Ge_8S_3$ (50 % at. Te), crescute în condițiile tehnologice date, sunt în stare amorfă independent de natura substratului (spectrele XRD, figura 1a,c).

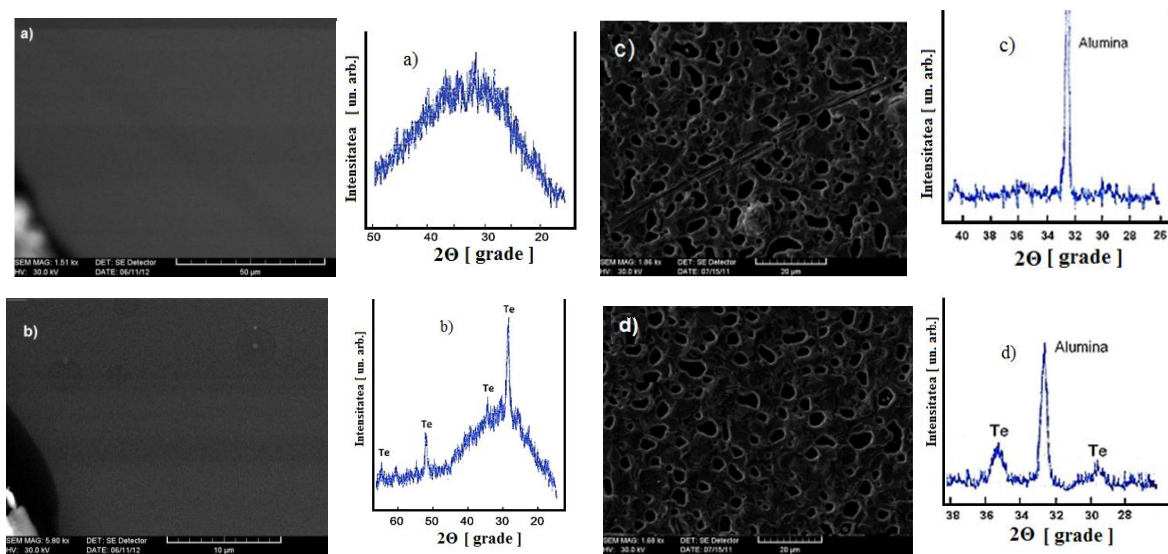


Fig.1. Microimaginea și spectrele difracției razelor "X" ale peliculelor subțiri din aliaje cuaternare $As_2Te_{13}Ge_8S_3$ și $As_2Te_{130}Ge_8S_3$ crescute respectiv pe substraturi de Pirex (**a, b**), precum și pe substraturi din ceramică sinterizată Al_2O_3 (**c, d**) [7].

Peliculele de $As_2Te_{13}Ge_8S_3$, cu o concentrație sporită de telur (90,9 % at.) conțin picuri de difracție ce arăta existența unor faze cristaline a telurului (spectrele XRD, **figura 1b,d**). Aceste picuri sunt mai evidențiate pentru peliculele crescute pe substraturi din Pirex, însă sunt ne semnificative pentru peliculele crescute pe ceramică din Al_2O_3 , cea ce ne permite de a considera că aceste pelicule la fel sunt în stare amorfă.

În capitolul doi de asemenea sunt expuse detaliat metodele aplicate pentru studiul conductivității electrice și a fenomenelor de contact atât la curent continuu cât și la curent alternativ. Este descrisă metoda creării mediului gazos monitorizat din exterior și aplicarea lui la studiul fenomenelor de suprafață în condiții normale ori la temperaturi avansate. Metoda studiului fenomenelor de suprafață prin cercetarea variației lucrului de ieșire din materialele studiate, este prezentată pentru condițiile aplicării diferitor gaze toxice cum ar fi NO_2 , NH_3 , C_2H_5OH , CO precum și a vaporilor de apă.

Capitolul trei este dedicat cercetării proprietăților de contact, conductibilității și capacității electrice, mecanismelor de transport al sarcinii în calcogenurile sticloase cuaternare $As_2Te_{13}Ge_8S_3$, $As_2Te_{130}Ge_8S_3$ precum și în Te amorf, pentru comparație.

Prin studiul caracteristicilor volt-amper la temperatura camerei au fost caracterizate proprietățile redresante ale structurilor funcționale în baza calcogenurilor menționate, cu electrozi simetrici din In și Pt, ori diverse paste de Ag. S-a constatat că metalele In, Pt ori pasta de Ag (Kontaktol, Rusia, "Keller chemical science & production") formează contacte ohmice (**figura 2**), iar pasta de Ag (EPLOX, Polonia, "Amepox Microelectronos, LTD") creează contacte redresante și nestabile [8], fapt explicat prin formarea de domenii adiacente contactelor cu o nouă compoziție chimică.

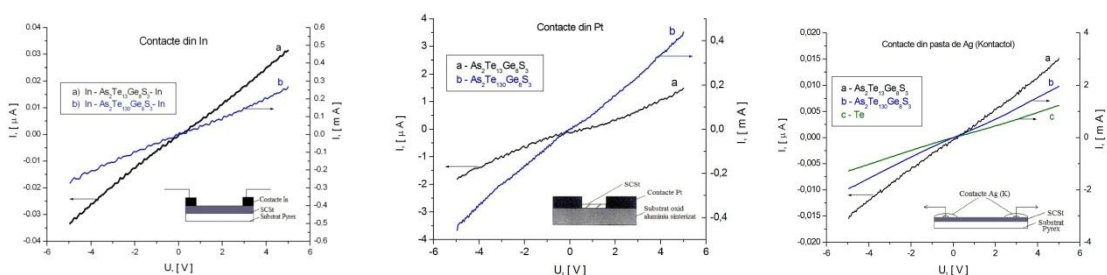


Fig. 2. Reprezentarea schematică și caracteristicile volt – amper ale structurilor funcționale $Me / As_2Ge_8S_3 - Te / Me$ unde $Me = In; Pt; Ag$ (Kontaktol) la temperatura camerei [8].

Aceste domenii se formează în procesul realizării contactelor și, deci, fiecare contact este o diodă semiconductoră nestabilă la temperaturi înalte, datorită pierderii viscozității cleiului pastei respective și termodifuziei intense a argintului din contact în calcogenură, ce poate forma canale metalice conductive [9-10]. Instabilitatea contactelor din pastă de Ag (EPLOX) exclude posibilitatea utilizării lor pentru realizarea structurilor funcționale în bază de calcogenuri sticloase. Pe de altă parte, contactele din Pt sunt stabile și pot fi utilizate în acest scop, deși caracteristica volt-amper a structurii Pt- $As_2Te_{13}Ge_8S_3$ -Pt (**figura 2**) manifestă o slabă rectificare, care este și dependentă de temperatură. Originea acestei rectificări a fost identificată prin studiul capacității electrice a acestei structuri funcționale dependent de frecvența câmpului electric aplicat și de temperatură, valoarea și semnul de polarizare exterioară directă [11]. La frecvențe mai mari de $\omega > 10^4$ Hz, capacitatea electrică a structurilor funcționale în cauză nu depinde nici de frecvență și nici de temperatură (**figura 3**), însă la frecvențe mai mici de $\omega < 10^4$ Hz, capacitatea crește brusc cu câteva ordine de mărime. La frecvențe joase are loc și o creștere a capacității electrice cu creșterea temperaturii, care poate fi sesizată ca o deplasare a muchiei spectrului capacității electrice spre frecvențe mai avansate. Creșterea capacității electrice cu

temperatura este dependentă de frecvența câmpului electric aplicat (**figura 3**). Este evident că valoarea constantă a capacității la frecvențe mai mari de 10^4 Hz corespunde capacității geometrice a unui condensator, adică $C_h = \epsilon\epsilon_0 S/d$, unde d și ϵ sunt respectiv distanța interdigitală și permitivitatea calcogenurii în cauză, iar S este aria suprafeței de contact.

Creșterea bruscă și enormă a capacității structurii la micșorarea frecvenței mai jos de 10^4 Hz, indică existența unor domenii înguste de contact ce posedă o rezistență electrică avansată, precum și egalarea timpului de relaxare dielectrică Maxwell $\tau_r = \epsilon\epsilon_0\rho$ (ρ este rezistivitatea peliculei de calcogenură) cu perioada variației tensiunii câmpului electric aplicat.

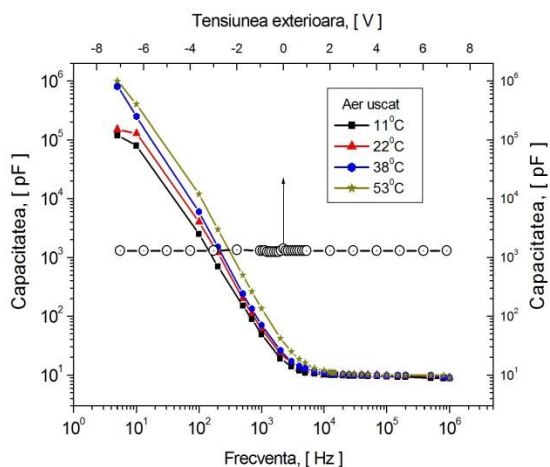


Fig.3. Dependenta capacității structurilor funcționale Pt/As₂Te₁₃Ge₈S₃/Pt de frecvența câmpului electric aplicat în condiții normale ale mediului ambiant, influența temperaturii și a polarizării exterioare

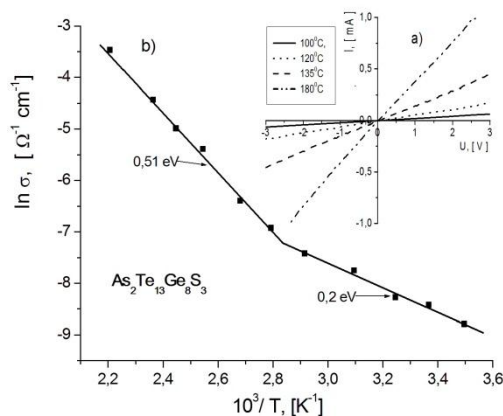


Fig.4. Influența temperaturii asupra caracteristicilor volt-ampere (a) și dependența $\ln\sigma-10^3/T$ la curent continuu (b), pentru structurile funcționale cu electrozi simetrici din Ag (Kontaktol) [7,15].

Domeniile înguste de contact cu o rezistență electrică avansată, pot fi ori domenii fizice de contact sărăcite de purtători majoritari [12] ori straturi izolante înguste, formate chimic la interfața metal – calcogenură [13-14]. Pentru evidențierea provenienței (naturii) domeniilor cu rezistență avansată din vecinătatea contactelor a fost studiată dependența capacității electrice a structurilor funcționale în cauză de semnul și valoarea polarizării electrice continuă, aplicată din exterior (**figura 3**), la frecvența de 380 Hz și amplitudinea semnalului de sondă de $\sim 2,0$ mV. Această frecvență este destul de joasă și se află în domeniul pragului creșterii capacității, iar amplitudinea semnalului de sondaj poate fi neglijată comparativ cu amplitudinea tensiunii aplicate. Din **figura 3** se vede că capacitatea electrică a structurii funcționale Pt–As₂Te₁₃Ge₈S₃–

Pt nu depinde de semnul și amplitudinea polarizării exterioare, fapt confirmat și pentru structura funcțională Pt–As₂Te₁₃₀Ge₈S₃–Pt cu o concentrație sporită de telur.

Aceste rezultate au adus la concluzia că domeniile cu rezistență avansată adiacente contactelor sunt de natură chimică. Este clar că aceste domenii sunt foarte înguste și permit, la polarizări mai semnificative, tunelarea directă a purtătorilor de sarcină prin contact, adică crearea contactelor ohmice, transparente din punct de vedere electric. Este evident că pentru schițarea diagramei posibile de bandă a contactului *metal* / (As₂ S₃ Ge₈–Te) este necesar de a cunoaște o serie de parametri fundamentali ai calcogenurilor în cauză cum ar fi: lucrul de ieșire, lățimea benzii interzise și poziția nivelului staționar Fermi, lățimea domeniilor de sarcină spațială (DSS) adiacente contactelor. Determinarea acestor mărimi fizice a fost realizată experimental în această lucrare iar lucrul de ieșire al metalelor utilizate în calitate de electrozi au fost luate din literatură.

Studiul influenței temperaturii asupra conductivității electrice la curent continuu a permis de a determina experimental lățimea benzii interzise (după pragurile de mobilitate) și poziția nivelului staționar Fermi [7,15], iar studiul conductivității dinamice a dat posibilitatea de a determina concentrația stărilor localizate la nivelul Fermi [16]. Pentru As₂ Te₁₃ Ge₈ S₃, dependența $\ln\sigma - 10^3/T$ la curent continuu, în intervalul de temperaturi 10 -200 °C, constă din două linii drepte cu diferite înclinații (**figura 4**), fapt ce scoate în evidență că transportul sarcinii electrice are loc prin diverse mecanisme: la temperaturi mai mari de ~ 85°C, se realizează prin stările extinse după muchiile pragului de mobilitate, iar în intervalul de temperaturi 10 ÷ 85 °C – prin salturi între stările localizate ale cozii benzii de valență din banda interzisă [17].

Aceste dependențe a conductivității electrice de temperatură pot fi exprimate prin relația:

$$\sigma = C_1 \exp\left(-\frac{E_1}{kT}\right) + C_2 \exp\left(-\frac{E_2}{kT}\right) \quad (1)$$

Valorile experimentale ale lui E_1 și E_2 , precum și C_1 și C_2 calculate din pantele celor două segmente liniare, precum și din extrapolarea lor la valoarea $10^3/T = 0$, sunt expuse în **Tabelul 1**. Tot în acest tabel sunt expuse valorile lățimii benzii interzise E_g și a conducției metalice minime σ_{\min} calculate pentru calcogenurile cuaternare în cauză, precum și pentru Te amorf (pentru comparație). Se vede că energia de activare 0,18 eV determinată pentru peliculele de Te amorf este în bună concordanță cu valoarea respectivă obținută în alte lucrări [18].

Ținând cont că factorul al doilea, în relația (1) este cauzat de salturile sarcinilor electrice între stările localizate din coada benzii de valență, a fost estimată (Tabelul 1) conducția la marginea de sus a acestei cozi ($\sigma_{\text{hopp}} = C_2$), precum și suma $E_2 = \Delta E + W_1$, unde ΔE este intervalul energetic dintre marginea cozii benzii de valență și nivelul Fermi, iar W_1 este energia de salt.

Tabelul 1. Parametrii semiconductori și de conducție electrică ai calcogenurilor $As_2S_3Ge_8-Te$

Mecanismul de transport	Compoziția aliajului	C_1 $\Omega^{-1} cm^{-1}$	C_2 $\Omega^{-1} cm^{-1}$	E_1 , eV	E_2 , eV	E_g , eV	σ_{min} $\Omega^{-1} cm^{-1}$
Stări extinse	$As_2 Te_{13} Ge_8 S_3$	$\sim 10^4$		0,51		$\sim 1,0$	10^3
	$As_2 Te_{130} Ge_8 S_3$	~ 140		$\sim 0,2$		$\sim 0,4$	14
	Te	1		$\sim 0,18$		$\sim 0,36$	1
Salturi prin stări localizate	$As_2 Te_{13} Ge_8 S_3$		0,61		0,2		

Studiul conductivității electrice la curent alternativ [16,19] a demonstrat, că transportul de sarcină este controlat de compoziția chimică a calcogenurii, frecvența câmpului electric aplicat și temperatură (**figura 5**).

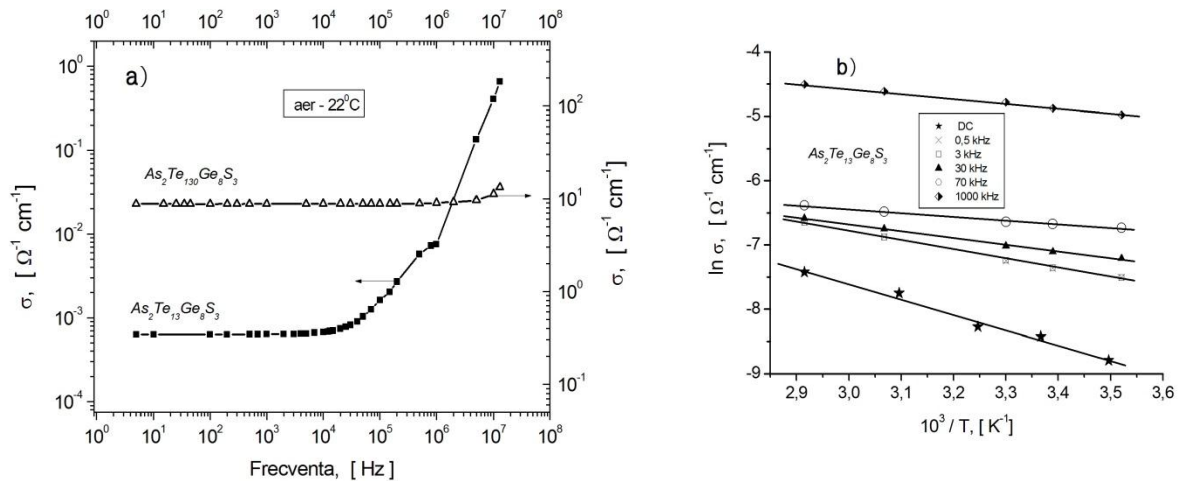


Fig.5. Dependența conductivității electrice de frecvența câmpului electric aplicat (**a**) și de temperatură (**b**) [16].

În calcogenura cuaternară $As_2Te_{13}Ge_8S_3$, conductivitatea nu depinde de frecvență până la $\sim 5 \cdot 10^3 Hz$, însă mai apoi crește ca $\sigma(\omega) \sim \omega^n$ în care, pentru intervalul de frecvențe $10^3 < \omega < 10^6 Hz$, factorul de putere $n \approx 0,7$. La frecvența $\sim 10^6 Hz$, în dependența $\sigma(\omega)$ se elucidează un prag urmat de o creștere bruscă a conductivității cu creșterea frecvenței, ce este caracterizat de factorul de putere $n \approx 1,8$. Analiza acestor particularități ale funcției $\sigma(\omega, T)$ a adus la concluzia că în acest material la frecvențe mai mici de $10^2 Hz$, transportul de sarcină se realizează prin stări extinse, independent de temperatură; la frecvențe din intervalul $\sim 10^2 \div 10^4 Hz$, prin stări extinse ori prin salturi între stările localizate în coada benzii de valență, iar în domeniul $\sim 10^4 \div 10^6 Hz$ - prin salturi între stările localizate la nivelul Fermi. Conductivitatea electrică a calcogenurii $As_2Te_{130}Ge_8S_3$ nu depinde de frecvența câmpului aplicat până la frecvențe mai mari

de 10^7 Hz , ceea ce indică că transportul sarcinii electrice în acest material se realizează doar prin stări extinse după pragurile de mobilitate.

Influența temperaturii asupra conductivității la curent alternativ (σ_ω) a peliculelor în bază $\text{As}_2\text{Te}_{13}\text{Ge}_8\text{S}_3$ este prezentată în **figura 5b**. Se observă, că cu creșterea frecvenței câmpului electric aplicat, σ_ω de asemenea crește, însă concomitent devine tot mai puțin și mai puțin dependent de temperatură. Acest comportament a fost interpretat prin trecerea la mecanismul de transport al sarcinii prin salturi între stările localizate în vecinătatea nivelului Fermi. Utilizând formula dedusă de Austin & Mott [17] a fost estimată densitatea de stări localizate la nivelul Fermi ca:

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

unde v – este frecvența fononică și α^{-1} descrie extincția spațială a funcției de undă asociată stărilor localizate, care pentru compoziția sticloasă $\text{As}_2\text{Te}_{13}\text{Ge}_8\text{S}_3$ au fost approximate respectiv la $v = 10^{13} \text{ Hz}$ și $\alpha^{-1} = 8 \cdot 10^{-10} \text{ m}$ [17]. Valorile estimate nu diferă prea mult dependent de frecvență, și la temperatura $T=293\text{K}$ se află în domeniul $N_F \approx 1,3 \cdot 10^{21} \text{ eV}^{-1} \cdot \text{cm}^{-3}$.

Cunoașterea concentrației stărilor localizate la nivelul Fermi ne dă posibilitatea de a estima lățimea domeniului de sarcină spațială (DSS) de ecranare, la contactul peliculei de SChS cu metalele. Calculul respectiv pentru calcogenura $\text{As}_2\text{Te}_{13}\text{Ge}_8\text{S}_3$, conform relației bine cunoscute:

$$\lambda = \left(\frac{\varepsilon \varepsilon_0}{e^2 N_F} \right)^{1/2}, \quad (3)$$

cu $\varepsilon = 12,7$ [13], ne duce la valoarea lungimii de ecranare $\lambda \approx 10 \text{ \AA} = 1 \text{ nm}$.

În asemenea condiții devine clar că purtătorii de sarcină pot liber trece din metal în calcogenura sticloasă prin tunelare, ceea ce explică lipsa influenței lucrului de ieșire a metalelor asupra caracteristicilor volt–amper, adică formarea contactelor ohmice cu toate metalele folosite în această lucrare. În ansamblu, rezultatele experimentale obținute prin studiul conductivității electrice la curent continuu și la curent alternativ, dependent de temperatură, polarizarea și frecvența câmpului electric aplicat pot fi ilustrate prin diagrama de bandă energetică (**figura 6a**), schițată pentru calcogenura cuaternară $\text{As}_2\text{Te}_{13}\text{Ge}_8\text{S}_3$.

Lucrul de ieșire pentru calcogenurile cuaternare $\text{As}_2\text{Te}_{13}\text{Ge}_8\text{S}_3$ și $\text{As}_2\text{Te}_{130}\text{Ge}_8\text{S}_3$, precum și pentru Te amorf pur, studiat în lucrarea prezentă utilizând metoda Kelvin (a condensatorului dinamic), crește nesemnificativ cu creșterea concentrației de Te în limitele $\Phi_{Ch} = 5,03 \div 5,09 \text{ eV}$,

și, probabil, este determinat de prezența în aliaj anume a atomilor de telur. Ca rezultat, semnul potențialului de difuzie calculat ca $\Phi_d = \Phi_{Ch} - \Phi_m$ (Φ_m - lucrul de ieșire al metalelor [20,21]) este dependent de metalul folosit în calitate de electrod, adică joncțiunea ar putea fi atât blocantă (In, Ag) cât și neutră (Au, Pt).

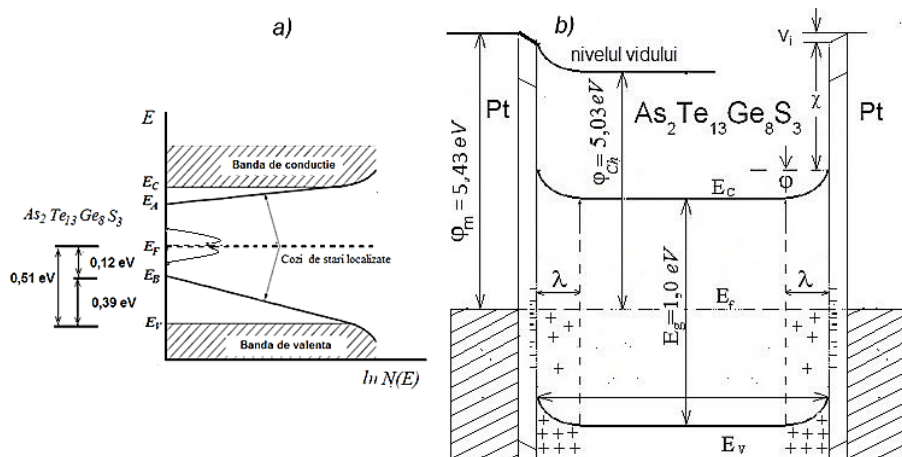


Fig.6. Distribuția stărilor energetice în calcogenura sticloasă $As_2Te_{13}Ge_8S_3$ (a) și diagrama posibilă de bandă pentru structura funcțională Pt - $As_2Te_{13}Ge_8S_3$ - Pt (b) [11].

În realitate, după cum s-a menționat mai sus practic toate metalele folosite în această lucrare formează contacte ohmice cu o excepție ne semnificativă observată doar în structura funcțională Pt- $As_2Te_{13}Ge_8S_3$ -Pt, în care se evidențiază o redresare foarte slabă. O explicație în acest aspect este valoarea foarte mică a lățimii DSS adiacent contactelor, precum și tendința semiconductorilor dezordonați de a forma, în domeniul adiacent suprafeței, a unui strat mai conductiv ca volumul mostrei. Un rol deosebit în acest proces îl joacă stările energetice de suprafață și formarea la contacte a unor straturi izolante foarte înguste ($1-10\text{ nm}$), fapt demonstrat experimental de dependența slabă a înălțimii barierei de contact de lucrul de ieșire al metalului [22]. Modelul teoretic al unei asemenea bariere Schottky-Mott este cunoscut ca modelul Bardeen, care suplimentar la mai multe particularități remarcabile, admite că stratul izolant de contact poate fi transparent pentru purtătorii de sarcină, datorită efectului tunel [21]. Aceste particularități, general acceptate ce reiese din modelul Bardeen, precum și cele stabilite în lucrarea prezentă, (lipsa unei redresări esențiale, valoarea foarte mică a lungimii de ecranare Debye, independența capacității electrice de contact de tensiunea aplicată) ne-au permis [11] de a schița diagrama de bandă a contactului metal / $As_2S_3Ge_8$ -Te (**figura 6 b**).

Capitolul patru este dedicat studiului fenomenelor de suprafață prin variația impedanței, capacității electrice și a lucrului de ieșire în calcogenuri cuaternare din sistemul $As_2S_3Ge_8$ -Te. Este demonstrat că spectrele de impedanță sunt esențial influențate de compoziția materialului

(**figura 7a**) și starea mediului ambiant [23,24]. Concentrații foarte mici (ppm) de NO_2 în aer uscat provoacă micșorarea bruscă a impedanței cu creșterea frecvenței câmpului aplicat, pe când umidificarea aerului are un efect vice-verso (**figura 7b**). Vaporii de dioxid de carbon (CO_2) influențează mult mai slab (practic nesemnificativ) aceste spectre.

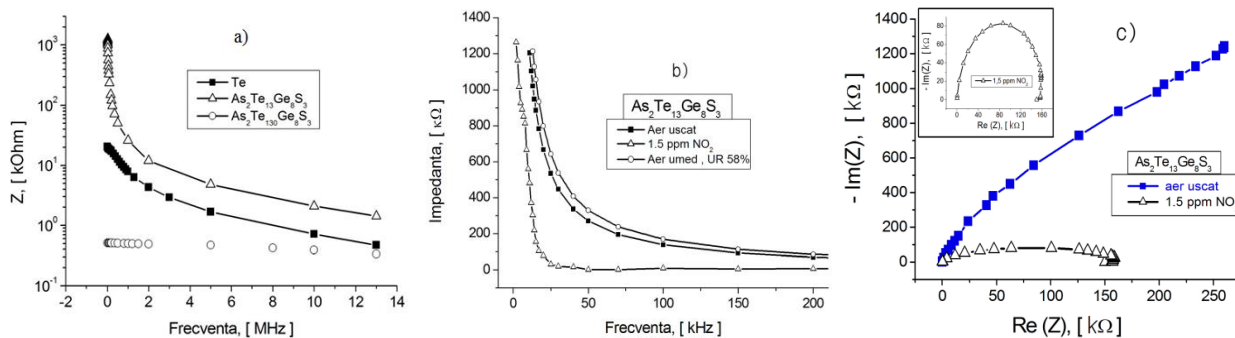


Fig.7. Spectrele de impedanță a calcogenurilor $\text{As}_2\text{S}_3\text{Ge}_8-\text{Te}$ (**a**) [23] și influența mediului ambiant asupra lor (**b, c**) la temperatura de 22°C [24]. Însertarea în **figura 7c** reprezintă separat spectrul complex al impedanței, la aplicarea bioxidului de azot.

Adsorbția dioxidului de azot (**figura 7c**) duce la micșorarea atât a părții reale cât și celei imaginare a impedanței, adică influențează atât rezistența activă cât și capacitatea electrică a structurii funcționale. Măsurările capacitive au scos la iveală influența enormă a mediului ambiant asupra distribuției spectrale a capacității electrice. S-a constatat [11], că deși gazul țintă (NO_2) nu modifică forma spectrelor $C-\omega$, are loc o deplasare puternică a muchiei spectrelor de capacitate către frecvențe mai mari, ceea ce conduce la o creștere a capacității eșantionului în domeniul frecvențelor joase aproximativ de 100 ori (**figura 8a**). Acest comportament poate fi analizat prin asumarea circuitului echivalent al structurii $\text{Pt-As}_2\text{Te}_{13}\text{Ge}_8\text{S}_3\text{-Pt}$ reprezentat (**figura 8a**) de o combinație paralelă a rezistenței și a capacității de volum, (R_b) și (C_b), conectate în paralel cu o altă combinație paralelă a rezistenței și a capacității de suprafață, (R_s) și (C_s). Deoarece structura dispozitivului este planară (**figura 9b**), mai există o combinație paralelă a rezistenței (R_c) și a capacității (C_c) corespunzătoare straturilor izolante subțiri formate de obicei la contacte, unită în serie cu circuitul menționat mai sus. Este general acceptat faptul că semiconductorii amorfi prezintă o tendință de formare a unui strat de sarcină spațială adiacent suprafeței, care este mai conductibilă ca volumul; adică, la suprafață benzile se îndoaie în sus.

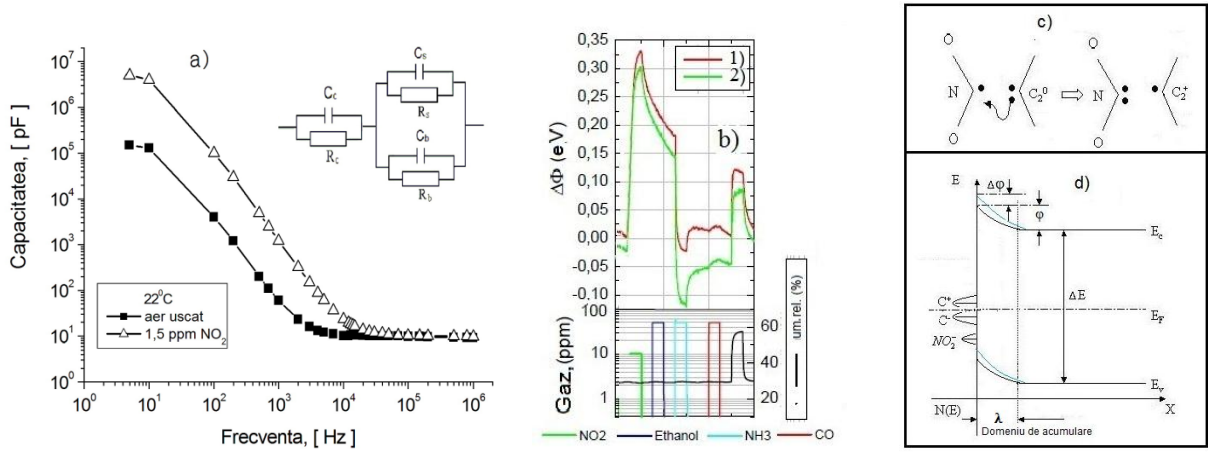


Fig. 8. Influența dioxidului de azot asupra spectrului capacității electrice a structurii Pt-As₂Te₁₃Ge₈S₃-Pt [11] și circuitul echivalent utilizat pentru analiză (a); variația lucrului de ieșire ($\Delta\Phi$) la expunerea peliculelor de calcogenuri cuaternare As₂S₃Ge₈-Te către diferite gaze toxice conform profilurilor indicate dedesubt (b); modelul interacțiunii dintre electronii solitari ai atomilor de calcogen cu moleculele de gaz (NO₂) adsorbite la suprafață (c), precum și muchiile benzilor energetice ale calcogenurii la suprafață, până și după procesul de adsorbție și interacțiune (d) [23].

Acest efect se datorează interacțiunii electronilor solitari ai atomilor de calcogen cu legăturile nesaturate cu care se învecinează la suprafață. În aceste condiții, timpul de relaxare dielectrică al stratului adiacent suprafeței este mai scurt decât cel al volumului probei și, în consecință, capacitatea de suprafață C_s nu poate domina capacitatea dispozitivului la frecvențe înalte. Același lucru poate fi argumentat pentru capacitatea C_c corespunzătoare straturilor izolante subțiri la contacte (**figura 6**). Ținând cont de grosimea mică a stratului izolant la interfață, se poate presupune că $C_c \gg C_b$ și, la frecvențe înalte, capacitatea totală poate fi aproximată ca $C_h = C_c C_b / (C_c + C_b) \approx C_b$. Valorile asimptotice pentru capacitatea la frecvențe joase derivate folosind abordarea lui Wey [13] corespund relației:

$$C_l = C_c R_c^2 / (R_c + \frac{R_s R_b}{R_s + R_b})^2 \quad (4)$$

Dacă se admite că $R_c \ll R_s \ll R_b$ se obține ca

$$C_l \approx \frac{C_c R_c^2}{R_s^2} \quad (5)$$

Această expresie arată că capacitatea de joasă frecvență trebuie să crească destul de puternic cu creșterea conductivității suprafeței, cea ce corespunde rezultatelor experimentale prezentate mai sus.

În acest capitol sunt expuse de asemenea rezultatele studiului influenței unor gaze toxice și a vaporilor de apă asupra lucrului de ieșire a calcogenurilor studiate [23]. Lucrul de ieșire crește atât la aplicarea vaporilor de dioxid de azot cât și a celor de apă; și rămâne practic neschimbat la aplicarea vaporilor de etanol ori a celor de oxid de carbon; aplicarea vaporilor de amoniac aducând la descreșterea lucrului de ieșire (**figura 8b**). În scopul explicării fenomenelor de suprafață ce duc la variația lucrului de ieșire în calcogenuri sticloase la adsorbția gazelor, este propus modelul mecanismului de adsorbție și interacțiune cu gazele ori cu vaporii de apă. Interacțiunea moleculelor de NO₂ cu suprafața calcogenurilor rezultă o chemosorbția puternică cu formarea unor centre acceptoare de suprafață (**figura 8c**). Suplinirea acestor centre prin captarea electronilor solitari duce la creșterea concentrației golurilor în domeniul adiacent suprafeței, încovoierea benzilor energetice, creșterii lucrului de ieșire și conductivității electrice a materialului în cauză (**figura 8d**). Interacțiunea cu vaporii de apă, însă, are loc prin adsorbția lor fizică, însoțită de formarea pe suprafață a unui strat electric bipolar, creșterea căderii de potențial pe acest strat și a lucrului de ieșire. Descreșterea conductivității electrice în acest caz, se datorează localizării golurilor libere din DSS de către dipolii moleculelor de H₂O adsorbiți [23].

Impactul fenomenelor de suprafață asupra mecanismului de transport al sarcinii electrice a fost elucidat prin studiul dependenței $\sigma(\omega)$ a materialelor în cauză la modificarea mediului ambiant. S-a demonstrat că adsorbția dioxidului de azot modifică dramatic distribuția spectrală a conductivității electrice (**figura 9a**), fapt ce scoate în evidență că într-un anumit domeniu de frecvențe (pentru As₂Te₁₃Ge₈S₃ - domeniul 10⁴-10⁵ Hz, la temperatura 22⁰C) are loc modificarea însăși a mecanismul dominant de transport, adică cel prin salturi între stările localizate cu cel prin stări extinse, după pragul de mobilitate. Impactul adsorbției fizice a moleculelor de apă se manifestă prin faptul că într-un domeniu și mai larg de frecvențe (pentru As₂Te₁₃Ge₈S₃, ~ 10³ ÷ 10⁵ Hz), mecanismul de transport dominant al sarcinii electrice prin stări extinse, este substituit de cel prin salturi între stările localizate în coada benzii de valență.

În ansamblu, rezultatele experimentale și analitice ale acestei cercetări demonstrează clar că calcogenurile studiate pot servi drept bază la elaborarea unor traductoare performante de gaze, inclusiv NO₂, operabili la temperatura camerei prin variația impedanței, capacității electrice ori a lucrului de ieșire, chiar și în condițiile umidității sporite a aerului din mediul ambiant cu impurități de dioxid de carbon. Fabricarea mostrelor experimentale de traductori de gaze în baza materialelor în cauză a fost realizată conform tehnologiei descrise anterior, iar reprezentarea schematică a structurii funcționale și aspectul traductorului de gaze încapsulat în priză standard TO-16 sunt prezentate în **figura 9 b, c** [24].

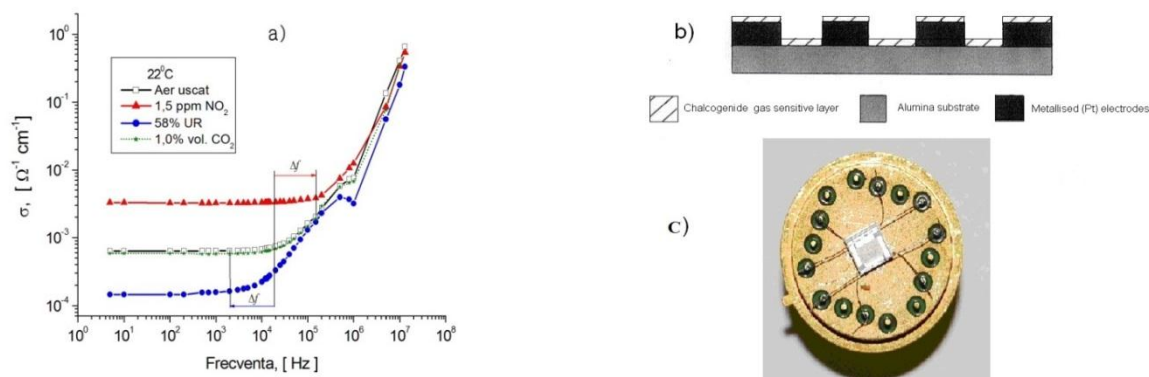


Fig.9. Influența mediului gazos asupra distribuției spectrale a conductivității electrice dinamice a calcogenurii $As_2Te_{13}Ge_8S_3$, la temperatura camerei (a), reprezentarea schematică a structurii funcționale (b) și aspectul traductorului experimental de gaze încapsulat în priză standard (c) [24].

Sensibilitatea către gaze a fost definită drept variația relativă a mărimii fizice (X) măsurate (impedanța - Z , capacitatea electrică - C ori lucrul de ieșire - Φ) la înlocuirea gazului purtător (aer uscat ori umidificat) cu mixtura de gaz țintă (NO_2), raportată la concentrația gazului țintă (K), în % / ppm:

$$\eta = \frac{|X_g - X_a|}{K \times X_{g(a)}} \times 100\% \quad (6)$$

În calitate de $X_{g(a)}$ s-a luat valoarea mai mare (în gazul purtător ori în mixtura lui cu gazul ținta) a mărimii fizice măsurate. S-a constatat că sensibilitatea traductorilor operabili prin variația impedanței și a capacității electrice către dioxidul de azot depinde de compoziția chimică a calcogenurii și frecvența câmpului electric aplicat (**figura 10 a,b**) [24]. Frecvența modulației câmpului electric, afectează cel mai drastic sensibilitatea către gaze a calcogenurii $As_2Te_{13}Ge_8S_3$, pe când sensibilitatea calcogenurii $As_2Te_{130}Ge_8S_3$ (90,9%at. Te) se menține aproape independentă de frecvență. Mecanismul deosebit de interacțiune a solizilor calcogenici cu gazele din mediul ambiant impune și o dependență deosebită a sensibilității acestor materiale de temperatură față de oxizii metalelor (SnO_2 , In_2O_3 , CuO , ZnO etc.) [25]. Cu creșterea temperaturii, sensibilitatea traductorilor calcogenici sticloși bazați pe S și Te scade, însă această descreștere este esențială doar la frecvențe avansate. La frecvențe mici, această descreștere este mai puțin pronunțată și constituie doar aproximativ 0,1 %/ppm per grad. Descreșterea sensibilității către gaze se explică prin avansarea procesului de desorbție a moleculelor de gaz adsorbit cu creșterea temperaturii [26].

Variația lucrului de ieșire a calcogenurilor $As_2S_3Ge_8 - Te$ la expunerea lor către gaze reactive (**figura 8b**) indică că aceste materiale pot fi de asemenea utilizate cu succes ca element activ al tranzistorilor cu efect de câmp sensibili la gaze (GasFET), care posedă un șir de avantaje comparativ cu senzorii de gaze conductivi [27].

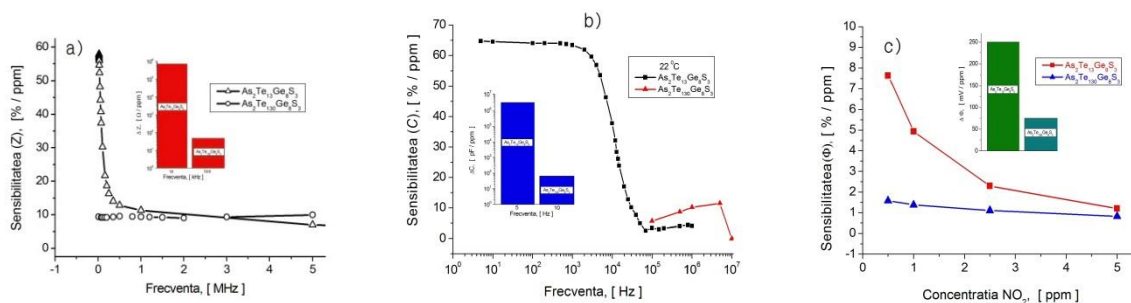


Fig.10. Spectrele de sensibilitate către NO_2 a traductorilor de gaze în bază de calcogenuri operabili prin variația impedanței (a), capacității electrice (b), lucrului de ieșire (c) [24]. Insetate sunt diagramele comparative a variației absolute a parametrilor fizici menționați raportați la un ppm de gaz toxic, la frecvențele optime pentru materialele în cauză.

Dependența sensibilității peliculelor de calcogenuri în cauză, estimată prin variația lucrului de ieșire, de concentrația dioxidului de azot este reprezentată în **figura 10c**. Se vede că calcogenura $As_2Te_{13}Ge_8S_3$ posedă cea mai mare sensibilitate, care crește la concentrații mici ale NO_2 .

În așa mod, materialele calcogenice din sistemul $As_2Ge_8S_3 - Te$ studiate în această lucrare pot fi utilizate la elaborarea traductorilor de NO_2 , funcționabili la temperatura camerei prin variația impedanței, capacității electrice ori lucrului de ieșire. Evident că în procesul detectării valoarea absolută a acestor parametri variază diferit. În **figura 10** sunt arătate diagramele comparative a variației absolute a parametrilor fizici menționați raportați la un ppm de gaz toxic, la frecvențele optime pentru materialele în cauză. Se vede că variația capacității electrice este cea mai mare ($\sim 5 \cdot 10^6$ pF/ppm) și are loc la frecvențe mici 5÷10 Hz, mai apoi impedanța ($\sim 7 \cdot 10^5$ Ω /ppm) - la frecvențe de 10÷500 kHz și în sfârșit lucrul de ieșire (~ 250 mV / ppm). În toate cazurile sensibilitatea parametrilor în cauză către gazul toxic a calcogenurii $As_2Te_{13}Ge_8S_3$ este cu câteva ordine de mărimi mai pronunțată decât cea a calcogenurii $As_2Te_{130}Ge_8S_3$.

CONCLUZII GENERALE ȘI RECOMANDĂRI

1. Metalele, care în condițiile date nu reacționează chimic cu calcogenurile sticloase cuaternare $As_2Te_{13}Ge_8S_3$, $As_2Te_{130}Ge_8S_3$ ori Te amorf, formează cu ele contacte antiblocante,

ceea ce se explică prin formarea unui DSS pozitiv lângă contacte, datorită interacțiunii legăturilor chimice de suprafață nesaturate, cu electronii solitari ai atomilor de calcogen.

2. Dependența slabă a lucrului de ieșire a calcogenurilor cuaternare $As_2S_3Ge_8-Te$ de compoziția materialului calcogenic, luate în ansamblu cu: caracteristicile curent-tensiune neredresante (ori slab redresante), domeniul îngust al lungimii de ecranare Debye, precum și cu independența capacității electrice de semnul și valoarea polarizării exterioare, indică formarea barierei de contact Schottky-Mott cu straturi izolante subțiri la interfață, transparente pentru purtătorii de sarcină, prin efectul tunel.

3. Calcogenurile sticloase cuaternare $As_2Te_{13}Ge_8S_3$ și $As_2Te_{130}Ge_8S_3$, sunt semiconductori dezordonați cu lățimea benzii interzise la $T = 0K$, aproximată ca intervalul energetic dublu dintre poziția nivelului Fermi și muchia pragului de mobilitate a benzii de valență, egală cu ~ 1.0 eV și ~ 0.4 eV respectiv. Densitatea de stări localizate în banda interzisă a calcogenurii $As_2Te_{13}Ge_8S_3$ în vecinătatea nivelului Fermi constituie mărimea $N(E_F) = 1,3 \cdot 10^{21} eV^{-1} \cdot cm^{-3}$, iar lățimea cozii benzii de valență este estimată ca ~ 0.12 eV .

4. Mecanismul de transport al sarcinii electrice în calcogenurile $As_2S_3Ge_8-Te$ este dependent de compoziția chimică a aliajului și, la concentrații mari de Te, se realizează preponderent prin stările extinse după muchiile pragului de mobilitate , iar în calcogenuri în care concentrația de Te este de ordinul a 50% at. - este controlat de temperatură și frecvența câmpului electric aplicat. În ultimul caz transportul de sarcină are loc prin stări extinse doar la temperaturi mai mari de $85^{\circ}C$ și frecvențe mai mici de $10^2 Hz$, iar la temperaturi mai mici de $85^{\circ}C$ și frecvențe din domeniul $\sim 10^2 \div 10^4 Hz$ – prin salturi între stările localizate în coada benzii de valență. La frecvențe și mai mari $\sim 10^4 \div 10^6 Hz$, salturile se realizează deja între stările localizate la nivelul Fermi, fixat în vecinătatea mijlocului benzii interzise.

5. Fenomenele de suprafață în materialele calcogenice se manifestă deosebit de pronunțat la adsorbția gazelor din mediul ambiant. Această adsorbție rezultă în producerea nivelelor energetice, fie de donor sau acceptor, dependent de caracterul moleculei de gaz. Schimbul de purtători de sarcină cu aceste centre localizate duce la variația concentrației purtătorilor de sarcină majoritari în DSS lângă suprafață și, respectiv, la variația conductibilității electrice totale. Deoarece schimbul de sarcini are loc prin implicarea electronilor solitari mai slab legați cu carcasa atomilor, influența adsorbției gazelor poate fi evidențiată la temperaturi mici, inclusiv la temperatura camerei.

6. Adsorbția gazelor pe suprafața semiconductorului calcogenic sticlos (SChS), modifică parametrii fizici de suprafață, adică lucrul de ieșire, potențialul de difuzie și cel dipolar,

parametrii DSS, etc., ce aduce la variația conductivității electrice de suprafață, impedanței și distribuției ei spectrale, precum și a capacității electrice a structurilor funcționale confecționate în baza acestor materiale. În particular, la interacțiunea dioxidului de azot cu calcogenurile sticloase $As_2S_3Ge_8$ -Te are loc chemosorbția puternică a moleculelor de NO_2 și formarea a unor centre acceptoare de suprafață, suplinirea cărora, duce la creșterea concentrației golurilor în domeniul adiacent suprafeței, încovoierea muchiilor benzilor energetice, creșterea lucrului de ieșire, conductivității și capacității electrice totale. Interacțiunea cu vaporii de apă are loc prin adsorbția lor fizică pe suprafața calcogenurii sticloase, formarea unui strat electric bipolar de suprafață, creșterea lucrului de ieșire și descreșterea conductivității electrice de suprafață.

7. La interacțiunea gazelor cu SChS, concomitent cu variația parametrilor fizici ai suprafeței poate avea loc și modificarea mecanismului dominant de conductivitate electrică, fenomen disponibil doar în semiconductorii dezordonați. În particular, la interacțiunea calcogenurii sticloase $As_2Te_{13}Ge_8S_3$ cu bioxidul de azot are loc modificarea mecanismului dominant de conductivitate de suprafață de la cel prin salturi ale purtătorilor de sarcină prin stările localizate din coada benzii de valență, la cel prin stările extinse ale acestei benzi. Această modificare are loc vice-verso în cazul adsorbției fizice ale moleculelor de apă, care datorită momentelor sale dipolare impunătoare, localizează golurile libere din banda de valență.

Considerând rezultatele obținute în lucrare pot fi formulate următoarele recomandări:

- La cercetarea și utilizarea calcogenurilor sticloase trebuie de ținut cont de procesele de adsorbție, care pot aduce la modificarea mecanismului dominant de conductivitate electrică.
- Calcogenurile cuaternare bazate pe S și Te pot fi recomandate pentru elaborarea traductorilor de gaze funcționabili la temperatura camerei, prin variația impedanței, capacității electrice ori lucrului de ieșire.
- La elaborarea traductorilor de NO_2 cu utilizarea calcogenurilor $As_2S_3Ge_8$ -Te trebuie de ținut cont că sensibilitatea acestor traductori către acest gaz toxic depinde de compoziția chimică a materialului calcogenic, de temperatură și de frecvența câmpului electric aplicat.
- Se recomandă utilizarea structurilor funcționale Pt- $As_2Te_{13}Ge_8S_3$ -Pt, sensibilitatea cărora către dioxidul de azot atinge valori de ~ 65 %/ppm, dependent de parametrul fizic detectat, ce constituie în variația absolută a impedanței $\sim 7 \cdot 10^5 \Omega$ /ppm, capacității electrice și $\sim 5 \cdot 10^6$ pF/ppm și lucrului de ieșire $\sim 250mV / ppm$.

Bibliografie

- [1] Горюнова Н. А., Коломиец Б. Т., Открытие “Стеклообразные полупроводники. В: Открытия, изобретения, промышленные образцы, товарные знаки, 1971, т. 28, (приоритет от 14 января 1955 г).
- [2] Mott N. Electrons in glass, Nobel Lecture. Cavendish Laboratory, Cambridge, England. 8.12.1977.
- [3] Popescu M., ș.a. Fizica sticlelor calcogenice. Editura Științifică, București & Știința, Chișinău, 1996, 488 p.
- [4] Tsiulyanu D. I., Dragich A.D., Gumeniuc N.A. Elastic properties of micro nonhomogeneous AS-S-Ge alloys. În: Journal of Non-Crystalline Solids, 1993, vol. 155, p. 180 – 184.
- [5] Stratan I., **Ciobanu M.**, Tsiulyanu D. Effect of Ge concentration on photoformation of solid electrolytes in Ag /As–S–Ge thin films. În: Nanoscience Advances in CBRN Agents Detection, Information and Energy Security. Springer: Dordereht, the Netherlands. 2015, p. 333-338.
- [6] Tsiulyanu D., Mocreac O., **Ciobanu M.**, Enachi M., Volodina G. Peculiarities of ultrathin amorphous and nanostructured Te thin films by gas sensing. În: Journal of nanoelectronics and optoelectronics, 2014, vol. 9, p. 1-5.
- [7] **Ciobanu M.**, Tsiulyanu D. DC conductivity and charge transport in vitreous $As_2S_3Ge_8$ – Te films. În: Chalcogenide Letters, 2018, vol. 15, no. 1, p. 19 – 24.
- [8] **Ciobanu M.**, Țiuleanu D. Electroconductibilitatea peliculelor subțiri de calcogenuri în bază de Telur cu contacte din Au și Ag. În: Proceedings of the 5th International Conference: Telecommunications, Electronics and Informatics, Chișinău, Moldova, 2015, p. 236 -238.
- [9] Mitkova M., Kozicki M.N. Fourfold coordinated silver-containing chalcogenide glasses – basic science and applications in optical programmable metallization cell (PMC) technologies. În: Non-Crystalline Materials for Optoelectronics. Editors: Lucovsky G., Popescu M. INOE Publishing House, 2004.
- [10] Stratan I., Tsiulyanu D., Eisele I. A programmable metallization cell based on Ag– As_2S_3 . În: Journal of Optoelectronics and Advanced Materials, 2006, vol. 8, no. 6, p. 2117-2119.
- [11] **Ciobanu M.** Features of contact and surface processes in glassy $As_2Te_{13}Ge_8S_3$ based structures with Pt electrodes upon interaction with nitrogen. În: Moldavian Journal of the Physical Sciences, 2017, vol. 16, n. 3-4, p. 234-241.
- [12] Simashkievici A.A., Shutov S.D. Evidence of Schottky barrier formation at contact of metal with chalcogenide glassy semiconductor. În: Phys. Status Solidi A, 1984, vol. 84, no. 1, p. 343-352.
- [13] Wey H. Y. Surface of amorphous semiconductors and their contacts with metals. În: Physical Review B, 1976, vol. 13, no. 8, p.3495-3505.
- [14] Tsiulyanu D.I. Formation of the Schottky–Mott barrier on the contact metal-chalcogenide glassy semiconductor. În: Fiz. Tehn. Poluprovod., 1988, vol. 22, p.1181-1184.
- [15] **Ciobanu M.**, Tsiulyanu D. Charge transport mechanisms in quaternary glassy S –Te based thin films. În: Abstract book of 8th International Conference on Materials Science and Condensed Matter Physics, Chișinău, 2016, p. 99.
- [16] **M. Ciobanu.** The dynamic conductivity of glassy $As_2S_3Ge_8$ –Te films by NO_2 adsorption. În: Abstract book of 9th International Conference Microelectronics and Computer Science & 6th Conference of Physicists of Moldova, Chișinău, 2017, p. 478.
- [17] Mott N. F., Davis E.A. Electron processes in non-crystalline materials. Oxford: Clarendon Press, 1979.
- [18] Ray A.K., Swan R., Hogarth C.A. Conduction mechanisms in amorphous tellurium films. În: Journal of Non-Crystalline Solids, 1994, vol. 168, p. 150-156.
- [19] Tsiulyanu Dumitru. Remarks on surface and transport phenomena in chalcogenide glassy semiconductors. În: Abstract Book of 8-th International Conference on Amorphous and Nanostructured Chalcogenides, Romania, 2017, p. 11-12.
- [20] Michaelson H.B. The work function of the elements and its periodicity. În: Journal of Applied Physics, 1977, vol. 48, p. 4729-4733.
- [21] Родерик Э. Х., Контакты металл – полупроводник. Москва: Радио и связь, 1982, 209 с.
- [22] Tsiulyanu D.I. Formation of the Schottky–Mott barrier on the contact metal-chalcogenide glassy semiconductor. În: Fiz. Tehn. Poluprovod., 1988, vol. 22, p. 1181-1184.

- [23] Tsiulyanu D., **Ciobanu M.**, Liess H. - D. Work function and AC operating gas-sensitive films based on quaternary chalcogenides. *Physica Status Solidi B*, 2016, vol. 253, p. 1046-1053.
- [24] Tsiulyanu D., **Ciobanu M.** Room temperature a. c. operating gas sensors based on quaternary chalcogenides. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2016, vol. 223, p. 95 – 100.
- [25] Vasile Postica, ș.a. Multifunctional Materials: A Case Study of the Effects of Metal Doping on ZnO Tetrapods with Bismuth and Tin Oxides. În: *Advanced Functional Materials*, 2017, no. 27, DOI: 10.1002/adfm.201604676, p. 1-15.
- [26] T. Volkenstein. *Electronic Processes on Semiconductor Surfaces During Chemosorption*. Consultants Bureau, New York, A Division of Plenum Publishing Corporation, 1987, 450 p.
- [27] Meister V., Potje-Kamloth K. In situ control of the electrochemical gap height modification of a suspended gate field – effect transistor by capacitance – voltage measurement technique. În: *Sensors and Actuators B*: 1998, vol. 46, no.3, p. 226-235.

Lista lucrărilor publicate la tema tezei:

Articole în reviste științifice recenzate :

1. D. Tsiulyanu, **M. Ciobanu**. Room temperature a. c. operating gas sensors based on quaternary chalcogenides. În: *Sensors and Actuators B*: 2016, vol. 223, p. 95 - 100, (Impact factor 5,08).
2. D. Tsiulyanu, **M. Ciobanu** and H. - D. Liess. Work function and AC operating gas-sensitive films based on quaternary chalcogenides. În: *Phys. Status Solidi (b)*: 2016, Vol. 253, p. 1046-1053, (Impact factor 1,674).
3. **Ciobanu M.**, Tsiulyanu D. DC conductivity and charge transport in vitreous $As_2S_3Ge_8 - Te$ films. În: *Chalcogenide Letters* : 2018, Vol. 15, no. 1, p.19 – 24, (Impact factor 0.732)
4. D. Tsiulyanu, O. Mocreac, **M. Ciobanu**, M. Enachi, G.Volodina. Peculiarities of ultrathin amorphous and nanostructured Te thin films by gas sensing. În: *Journal of nanoelectronics and optoelectronics*: 2014, Vol. 9, p. 1-5, (Impact factor 0, 39).
5. **M. Ciobanu**. Sesizarea vaporilor de NO_2 și de apă la temperatura camerei, prin variația impedanței peliculelor calcogenice $As_2Te_{13}Ge_8S_3$. În: *Meridian Ingineresc*, 2015, Vol. 3, p. 58 – 62.
6. **M. Ciobanu**. Features of contact and surface processes in glassy $As_2Te_{13}Ge_8S_3$ based structures with Pt electrodes upon interaction with nitrogen dioxide. În: *Moldavian Journal of Physical Sciences*, 2017, Vol.16, nr. 3-4, p. 234-241.

Participări la foruri științifice internaționale și naționale selectate :

7. D. Tsiulyanu, **M. Ciobanu**. Impedance characterization of gas sensitive S-Te based on quaternary chalcogenides. În: *Proceedings 3-rd International Conference on Nanotechnologies and Biomedical Engineering*, Chișinău, Moldova, September 23-25, Vol. 55, 2015, p.382 – 388.
8. **M. Ciobanu**. Studiul mecanismului de electroconductivitate la curent continuu al calcogenurii sticloase $As_2Te_{13}Ge_8S_3$. În: *Materialele Conferinței Doctoranzilor ediția a V-a, UnAȘM*, Chișinău, 2016, p. 22-27.
9. D. Tsiulyanu, **M. Ciobanu**, A. Moraru, H. – D. Liess. Work Function operating gas sensors based on quaternary chalcogenides. În: *Abstract book of 7th International Conference on Amorphous and Nanostructured Chalcogenides*, Cluj – Napoca, România, July 5 – 10, 2015, p.8.
10. **M. Ciobanu**. DC conductivity in $As_2 S_3 Ge_8 Te_x$ amorphous thin films. În: *Abstract book of 8th International Conference on Amorphous and Nanostructured Chalcogenides*, Sinaia, România, July 2 – 5 , 2017, p.25.
11. **Ciobanu M.** Țiuleanu D. Electroconductibilitatea peliculelor subțiri de calcogenuri în bază de Telur cu contacte din Au și Ag. În: *Proceedings 5th International Conference on Telecommunications, Electronics and Informatics*, Chișinău, Moldova, May 20 – 23, 2015, pp. 236 -238.
12. **Ciobanu M.** Tsiulyanu D. Charge transport mechanisms in quaternary glassy S–Te based thin films. În: *Abstract book of 8th International Conference on Materials Science and Condensed Matter Physics*, Chisinau, September 12-16, 2016, p.99.
13. **Ciobanu M.** The dynamic conductivity of glassy $As_2S_3Ge_8 -Te$ films by NO_2 adsorption. În: *Abstract book of 9th International Conference on Microelectronics and Computer Science & 6th Conference of Physicists of Moldova*, 19-21 October, Chișinău, 2017, p.478.

ADNOTARE

a tezei „ **Fenomene de contact și de suprafață în calcogenuri sticloase cuaternare bazate pe S și T** ” prezentată de Marina Ciobanu pentru conferirea gradului de doctor în științe fizice, Chișinău, 2018

Teza este scrisă în română și conține mai multe compartimente: introducere, 4 capitole, concluzii generale și recomandări, bibliografie din 118 titluri, 5 anexe, 136 pagini de text de bază, 84 figuri și 9 tabele. Rezultatele obținute sunt publicate în 17 lucrări științifice.

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

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

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

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

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

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

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

SUMMARY

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

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

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

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

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

Objectives: Preparation and structural analysis of thin solid films based of new quaternary chalcogenides in the $As_2S_3Ge_8$ -Te system, fabrication of functional structures based on these materials with electrodes of different metals such as (Ag, Pt, In), the study of their direct current conductive properties and capacitance for the purpose of selecting ohmic contacts, identification of the electric charge transport mechanisms and of the basic semiconductor parameters of the materials in question. Study of the electric charge transport under the conditions of the alternating current, the elucidation of the transport mechanisms via jumps between localized states in the forbidden gap, the estimation of the density and the energy distribution of these states. The study of the influence of surface phenomena by gas adsorption on the impedance, capacitance, work function and transport mechanisms, the realization and characterization of the gas sensors based on chalcogenides in question, operable at the room temperature by variation of the impedance, capacitance or work function.

Novelty and scientific originality: New quaternary chalcogenides $As_2Te_{13}Ge_8S_3$ and $As_2Te_{130}Ge_8S_3$ have been synthesized and thin films based on them were grown and studied. The semiconductor parameters of these materials were determined: the width of forbidden gap, the position of the stationary Fermi level and the concentration of states located in its vicinity, the energy domain of the localized states of the valence band's tail and the energy requested for jumping of charge carriers between these states. The mechanisms of charge transport have been established in these materials. It was definitely demonstrated the recuperative variation of capacitance, surface conductivity and work function of quaternary chalcogenide thin films by gas interaction, as well as the physical models of their interaction with nitrogen dioxide and / or water vapor were developed. For the first time, the hypothesis has been suggested, which we have later confirmed experimentally, that the interaction of gases with the surface of the chalcogenide glassy semiconductors, together with the variation of the charged state of the surface, may also lead to modification of the dominant mechanism of conductivity, phenomenon available only in disordered semiconductors.

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

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

АННОТАЦИЯ

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

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

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

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

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

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

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

Практическая ценность: Сформулированы концепции функционирования и разработаны экспериментальные образцы газовых детекторов из стеклообразных халькогенидов $As_2S_3Ge_8-Te$, работающих при комнатной температуре на принципе вариации импеданса электроёмкости или работы выхода. Полученные результаты были опубликованы в 16 научных статьях, 3 из которых - в международных журналах с импакт фактором. Настоящая работа стимулировалась номинальной стипендией для докторантов, предоставляемая правительством Р. М. за особые успехи в научных исследованиях.

CIOBANU MARINA

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

134.01 – FIZICA ȘI TEHNOLOGIA MATERIALELOR

Autoreferatul tezei de doctor în științe fizice

Aprobat spre tipar: 29.05.2018
Hârtie ofset. Tipar Riso
Coli de tipar 2,0.

Formatul hârtiei 60×84 1/16
Tirajul 40 ex.
Comanda nr 51

U.T.M., 2017 MD-2004, Chișinău, bd. Ștefan el Mare, 168.
Editura “Tehnica - UTM”
MD-2068, Chișinău, str. Studenților, 9/9