

Rezumatul activității și a rezultatelor obținute în subprogram în anul 2024**Calcogenuri sticloase și nanocompozite noi pentru voltaică și optoelectronică***(denumirea subprogramului)***Codul subprogramului** 021201

În cadrul implementării etapei 2024 a subprogramului de cercetare **021201 „Calcogenuri sticloase și nanocompozite noi pentru voltaică și optoelectronică”**, a fost realizat calculul compozițional și elaborat regimul de sinteză prin metoda topirii în vid a materialelor calcogenice sticloase din secțiunea echimolară $\text{Ge}_x\text{As}_x\text{S}_{100-2x}$ și $(\text{AsS}_3)_x(\text{GeS}_4)_{1-x}$, în care există faze intermediare. Ulterior, acest regim termic a fost utilizat pentru sinteza a două compoziții $\text{Ge}_{11.1}\text{As}_{11.1}\text{S}_{77.8}$ și $\text{Ge}_{33.3}\text{As}_{33.3}\text{S}_{33.3}$, echimolare, precum și al altelor două $\text{Ge}_{37.5}\text{As}_{25}\text{S}_{37.5}$ și $\text{Ge}_{29}\text{As}_{42}\text{S}_{29}$, care sunt aferente acestei secțiuni, dar au același număr mediu de coordonare al atomilor $\langle r \rangle = 3,0$. A fost realizat studiul compoziției elementale (EDX) al materialelor calcogenice sintetizate, prin care s-a stabilit că în limita erorii experimentale ($1 \div 2$ % at.) se atestă o corelație satisfăcătoare cu calculele impuse anterior pentru sintetizare. A fost

dezvoltată o metodă chimică nouă de sinteză a nanocompozitelor telurice (Te-SnO_2 și Te-NaNO_3), bazate pe reacții solvotermale cu săruri de clorură de staniu ori cele de nitrat de sodiu. Prima etapă a acestei metode este aceeași pentru sinteza ambelor nanocompozite menționate. Ea implică recristalizarea solvotermală a pulberii de telur (puritate 99,9 %) în acid azotic, finalizată cu obținerea unei soluții de acid teluric și dioxid de telur. Ulterior, dacă în această soluție se adaugă (agitând puternic) ditionit de sodiu ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$), se produce o reacție chimică, în care are loc reducerea acidului teluric (H_2TeO_3) și a dioxidului de telur (TeO_2), însoțită de formarea clusterelor de telur nanodimensional, într-o soluție apoasă de sulfat de sodiu (Na_2SO_4). Analiza electronografică (SEM) și spectroscopică cu energie dispersivă a razelor X (EDX) a arătat că nanocompozitele Te-NaNO_3 constau din nanofibre cu diametrul de 100 nm și lungimea de până la 1,0 μm , precum și micro / nanoblocuri de 100 - 300 nm formate din telur, sodiu, oxigen și azot, în care telurul constituie ~ 35 % at. Datorită combinării la nivel nanometric al telurului cu conductivitate electronică și al nitrului de sodiu cu conductivitate ionică, se deschide oportunitatea de a realiza materiale de perspectivă cu conductivitate duală electronică /ionică. Nanocompozitul Te-SnO_2 a fost obținut prin reducerea solvotermală a telurului din soluția de acid teluric, realizată prin adaosul în ea a clorurii de staniu (SnCl_2) dizolvate în acid sulfuric diluat. În rezultatul reacției s-a obținut o suspensie de culoare neagră, care fiind ulterior filtrată și uscată la temperatura de 60-80°C, a fost depusă pe diverse substraturi, analizată și studiată. Electronografia a dezvăluit că nanocompozitul Te-SnO_2 constă din structuri pufoase de aglomerate minuscule ale blocurilor neregulate nanodimensionale de aproximativ 100 nm, iar EDX a relevat prezența a aproximativ 39 % at. Te; 52 % at. O; 5,5 % at. Sn și 3,5 % at. resturi de Cl. Nanocompozitul Te-SnO_2 posedă conductibilitate electronică cu conductanța la temperatura camerei de $\sim 10^{-7} \text{ Sm}$, manifestă sensibilitate către unele gaze toxice, inclusiv NO_2 . Rezultatele obținute referitoare la filme bazate pe nanocompozitul Te-SnO_2 au fost patentate și recomandate pentru aplicare ca element funcțional în dispozitive de detectare a gazelor toxice.

In the framework of implementation of the 2024 stage of the research subprogram 021201 "Glass chalcogenides and new nanocomposites for voltaics and optoelectronics", the compositional calculation was performed and the synthesis regime was developed by the vacuum melting method of glassy chalcogenides from the equimolar section $\text{Ge}_x\text{As}_x\text{S}_{100-2x}$ and $(\text{AsS}_3)_x(\text{GeS}_4)_{1-x}$, in which there are intermediate phases. Subsequently, this thermal regime was used for the synthesis of two equimolar compositions $\text{Ge}_{11.1}\text{As}_{11.1}\text{S}_{77.8}$ and $\text{Ge}_{33.33}\text{As}_{33.33}\text{S}_{33.33}$, as well as of two other $\text{Ge}_{37.5}\text{As}_{25}\text{S}_{37.5}$ and $\text{Ge}_{29}\text{As}_{42}\text{S}_{29}$, which are afferent to this section, but have the same average coordination number of atoms $\langle r \rangle = 3.0$. The elemental composition (EDX) study of the synthesized chalcogen materials was carried out, which established that within the experimental error limit ($1 \div 2$ at. %) a satisfactory correlation with the calculations previously imposed for the synthesis was attested. A new chemical method for the synthesis of the tellurous nanocomposites (Te-SnO_2 and Te - NaNO_3) was developed, based on solvothermal reactions with tin chloride salts or sodium nitrate salts. The first stage of this method is the same for the synthesis of both mentioned nanocomposites: It consists in a solvothermal recrystallization of tellurium powder (purity 99.9%) in nitric acid, completed with the obtaining of a solution of tellurous acid and tellurium dioxide. Subsequently, if sodium dithionite ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$) is added to this solution (with vigorous stirring), a chemical reaction occurs, in which the reduction of tellurous acid (H_2TeO_3) and tellurium dioxide (TeO_2) occurs, accompanied by the formation of nano-dimensional tellurium clusters, in an aqueous solution of sodium sulfate (Na_2SO_4). Scanning electron microscopy (SEM) and energy dispersive X-ray spectroscopy (EDX) analysis showed that the Te - NaNO_3 nanocomposites consist of nanofibers with a diameter of 100 nm and a length of up to 1.0 μm , as well as 100 - 300 nm micro / nano- blocks formed by tellurium, sodium, oxygen and nitrogen, in which tellurium constitutes ~ 35 at. %. Due to the combination at the nanometric level of the tellurium with electronic conductivity and sodium nitrate with ionic conductivity, the opportunity to create promising materials with dual electronic / ionic conductivity opens up. The Te-SnO_2 nanocomposite was obtained by solvothermal reduction of tellurium from the tellurous acid solution, achieved by adding into it of the tin chloride (SnCl_2) dissolved in dilute sulfuric acid. As a result of the reaction, a black suspension was obtained, which was subsequently filtered and dried at a temperature of 60-800 C, then deposited on various substrates, analyzed and studied. Electron microscopy revealed that the Te-SnO_2 nanocomposite consists of fluffy structures of tiny agglomerates of irregular nano-dimensional blocks of approximately 100 nm, and EDX revealed the presence of approximately 39 at. % Te; 52 at. % O; 5.5 at. % Sn and 3.5 at. % Cl residues. The Te-SnO_2 nanocomposite possesses electronic conductivity with a conductance at room temperature of $\sim 10^{-7} \text{ Sm}$, and exhibits sensitivity to some toxic gases, including NO_2 . The results obtained on films based on the Te-SnO_2 nanocomposite have been patented and recommended for application as a functional element in toxic gas detection devices.

Coordonatorul subprogramului
de cercetare

Tiuleanu Dumitru

(numele, prenumele)

(semnătura)

Data: _____