Anexa nr. 1

**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 subprogramuluide 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 GexAsxS100-2x și (AsS3)x(GeS4)1-x, în care există faze intermediare. Ulterior, acest regim termic a fost utilizat pentru sinteza a două compoziții Ge11.1As11.1S77.8 și Ge33,3As33.3S33.3, echimolare, precum și al altelor două Ge37,5 As25S37,5 și Ge29As42S29, care sunt aferente acestei secțiuni, dar au același număr mediu de coordonare al atomilor < r > =3,0. A fost realizat studiul compoziției elementale (EDX) al materialelor calcogenice sintetizate, prin care s-a stabilit că în limita erorii experimentale (1÷2 % at.) se atestă o corelație satisfăcătoare cu calculele impuse anterior pentru sintetizare. A fost  dezvoltată o metodă chimică nouă de sinteză a nanocompozitelor teluroase (Te-SnO2 șiTe - NaNO3), bazate pe reacții solvotermale cu săruri de clorură de staniu ori cele de nitrat de sodiu. Prima etapă a aceastei 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 teluros și dioxid de telur. Ulterior, dacă în această soluție se adaugă (agitând puternic) dithionit de sodiu (Na₂S₂O₄), se produce o racție chimică, în care are loc reducerea acidului teluros(H2TeO3) și a dioxidului de telur (TeO2), însoțită de formarea clusterelor de telur nanodimensional, într-o soluție apoasă de sulfat de sodiu (Na₂SO₄). Analiza electronografică (SEM) și spectroscopică cu energie dispersivă a razelor X (EDX) a arătat că nanocompozitele Te - NaNO3 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 teluriului cu conductivitate electronică și al nitratului de sodiu cu conductivitate ionică, se deschide oportunitatea de a realiza materiale de perspedtivă cu conductivitate duală electronică /ionică. Nanocompozitul Te-SnO2 a fost obținut prin reducerea solvotermală a telurului din soluția de acid teluros, realizată prin adaosul în ea a clorurii de staniu (SnCl2)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 60-800C , a fost depusă pe diverse substraturi, analizată și studiată. Electronografia a dezvăluit că nanocompozitul Te-SnO2 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-SnO2 posedă conductibilitate electronică cu conductanța la temperatura camerii de ~10-7 *Sm*, manifestă sensibilitate către unele gaze toxice, inclusiv NO2. Rezultatele obținute referitoare la filme bazate pe nanocompozitul Te-SnO2 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 GexAsxS100-2x and (AsS3)x(GeS4)1-x, in which there are intermediate phases. Subsequently, this thermal regime was used for the synthesis of two equimolar compositions Ge11.1As11.1S77.8 and Ge33.33As33.33S33.33, as well as of two other Ge37.5 As25S37.5 and Ge29As42S29, which are afferent to this section, but have the same average coordination number of atoms < r > =3,0. The elemental composition (EDX) study of the synthesized chalcogen materials was carried out, which established that within the experimental error limit (1÷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-SnO2 and Te - NaNO3) 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 (Na2S2O4) is added to this solution (with vigorous stirring), a chemical reaction occurs, in which the reduction of tellurous acid (H2TeO3) and tellurium dioxide (TeO2) occurs, accompanied by the formation of nano-dimensional tellurium clusters, in an aqueous solution of sodium sulfate (Na2SO4). Scanning electron microscopy (SEM) and energy dispersive X-ray spectroscopy (EDX) analysis showed that the Te - NaNO3 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-SnO2 nanocomposite was obtained by solvothermal reduction of tellurium from the tellurous acid solution, achieved by adding into it of the tin chloride (SnCl2) 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-SnO2 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-SnO2 nanocomposite possesses electronic conductivity with a conductance at room temperature of ~10-7 *Sm*, and exhibits sensitivity to some toxic gases, including NO2. The results obtained on films based on the Te-SnO2 nanocomposite have been patented and recommended for application as a functional element in toxic gas detection devices. |

Coordonatorul subprogramului

de cercetare  **\_\_Țiuleanu Dumitru\_** \_\_\_\_\_\_\_\_

(numele, prenumele) (semnătura)

Data: \_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_