

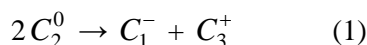
2. Argumentarea direcției științifice în aspect fundamental

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

Stratul de valență al atomilor de chalcogen constă din 6 electroni, doi dintre ei fiind în starea "s" și patru în starea "p". Electronii din starea "s", cu spini antiparaleli, sunt puternic localizați în atomul de chalcogen, ocupând un nivel energetic inferior, dar cei patru electroni din starea "p" sunt distribuiți pe 3 orbitale. Ca rezultat, doar doi p-electroni pot participa la crearea legaturilor chimice covalente cu alți atomi, formând lanțuri sau inele, corespunzător diferitor modifițiilor cristaline. În materialele sticloase (amorf) lanțurile și inelele coexistă. Celelalte doi p-electronii rămân neîmpărțiți și formează o pereche de electroni solitari, numiți "lone pair" (LP) electroni, care nu participă la formarea legaturilor chimice cu atomii învecinați. Pe de altă parte, deși, electroni solitari nu participă la formarea legaturilor chimice covalente ei sunt puternic atrași de carcasa atomilor vecini, formând legături slabe moleculare de tipul Van-der-Waals, care unesc împreună lanțurile și inelele de atomi ai calcogenidului solid.

Deoarece în solide, nivelele atomice ori /și moleculare se extind în benzi, stările energetice ale electronilor solitari (LP) formează partea de sus a benzii de valență, care normal este suplinită cu electroni. Aceste electroni pot fi excitați sau chiar pot deveni liberi, fără ruperea unor legături chimice de valență. Spațiul energetic dintre banda de valență și banda de conducție reprezintă banda interzisă principală care controlează proprietățile semiconductoare ale solizilor calcogenici.

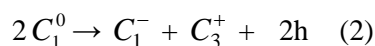
O altă particularitate a chalcogenizilor este cauzată de formarea unor centre încărcate (atomi ionizați) localizate. Aceste centre apar prin transformarea unor perechi de atomi neutri de calcogen, normal bivalenți (C_2^0) în perechi de ioni mono (C_1^-) și respectiv trivalenți (C_3^+) prin reacția:



Formarea de astfel de defecte, numite perechi cu valență variabilă (VAP) necesită un minim de energie, deoarece numărul total de legături chimice rămâne neschimbat. Energetic aceste defecte crează nivele în banda interzisă care mențin nivelul Fermi lângă centru, dar mai aproape de banda de valență, ceea ce cauzează electroconductivitatea prin goluri (tip-p de conducție) a tuturor calcogenizilor.

Mai mult ca atât, dacă materialul calcogenic este dezordonat (sticloas ori amorf) atunci se constată lipsa ordenei îndepărtate a rețelei spațiale, ceea ce aduce la formarea în banda interzisă a unui spectru cuazucutinu de stări apte de a localiza sarcini electrice. Ca rezultat, aceste materiale posedă rezistență electrică foarte mare, care în combinație cu fotosensibilitatea lor impunătoare a deschis perspective de aplicare a lor pe scară largă la elaborarea dispozitivelor de reprografie (Xerox și imprimante laser), pentru înregistrare foto-termică a imaginilor optice, sistemelor de imagistică (TV tuburi) și detectoarelor de radiații. În materialele calcogenice necristaline s-a stabilit deasemenea că sub acțiunea factorilor externi (încălzire, iluminare, radiație cu raze X ect.) ori la variația compoziției chimice pot fi realizate tranziții de fază sticlă – cristall ori tranziții topologice, însoțite de variația bruscă a proprietăților mecanice, electrice ori /și optice. Aceste fenomene sunt pe larg aplicate în holografie, acustică etc.

Menționăm în sfârșit, că un alt motiv pentru formarea defectelor proprii (VAP) în materialele calcogenice este existența legăturilor chimice nesaturate (dangling bonds) în special la suprafața solidului. Legăturile nesaturate (C_1^0) interacționează cu electronii solitari (LP) învecinați prin reacția:



Fiecare act de interacțiune eliberează 2 goluri, iar în general se eliberează în jurul la 10^{13} - 10^{15} goluri / cm^3 . La suprafața solidului are loc întreruperea continuității rețelei spațiale adică concentrația legăturilor nesaturate este maximală. Ca rezultat, la suprafață se formează o regiune de sarcină spațială îmbogățită cu purtători de sarcină majoritari, care joacă un rol foarte important în fenomenele fizice de suprafață, de contact ori /și de electrod atât în materialele cristaline cât și cele sticloase.

Aceste fenomene au fost studiate pe larg de autorul acestei aplicări (text). Pornind de la faptul că densitatea uriașă a stărilor localizate a acestor substanțe ar putea aduce la valori mici a regiunilor de sarcină spațială lângă contacte, au fost efectuate lucrări fundamentale în studiul contactelor calcogenizilor sticloși cu metalele și semiconductorii monocristalini cum ar fi Si. Au fost evidențiate legăturile și factorii responsabili de formare a barierei Schottky-Mott la interfața structurilor metal- calcogenid semiconductor sticlos. Această barieră de contact se formează prin fixația nivelului Fermi la suprafața semiconductorului la energii aproximativ egale cu $2/3$ din lățimea benzii interzise. Anume acest fapt și determină în fond mecanismul de conductivitate electrică a acestor joncțiuni.

Fenomenele de contact în materialele calcogenice sticloase sunt deseori însoțite de fenomene de electrod. Unii electrozii metalici, cum ar fi Ag, pot fi dizolvați în pelicule de sticlă calcogenică până la concentrații de 67 % at. Solidul rezultat posedă o conductibilitate ionică foarte înaltă (superionică) adică poate fi considerat electrolit solid. Tranziția de la conductivitate electronică la cea superionică are loc brusc la concentrații ale metalului dizolvat de aproximativ 10^{-3} % at. Deoarece electroconductivitatea structurii funcționale la acest prag crește timp de ~ 1 μs cu pînă la 5-10 ordine în mărime, fenomenul dat, în perspectivă, poate sta la baza unei noi generații de elemente de memorie nevolatilă pentru tehnica de calcul. Alți electrozi metalici, cum ar fi Al, în condiții normale sunt foarte stabili. Instabilitatea apare doar la aplicarea unui cîmp electric exterior. În acest caz la interfața metal –sticlă calcogenică au loc transformări chimice electrostimulate care aduc la variația proprietăților fizice ale joncțiunilor, fapt utilizat pentru înregistrarea informației optice.

Fenomenele de suprafață în materialele calcogenice, inclusiv în cele sticloase se manifestă deosebit de pronunțat la adsorbția gazelor din mediul ambient. Adsorbția moleculelor de gaz pe suprafața solidului calcogenic rezultă în producerea nivelelor energetice fie de donor sau acceptor, dependent de caracterul moleculei de gaz. Capturarea electronilor din banda de valență în primul caz, ori emisia lor în banda de conducție, în cazul al doilea va aduce la variația concentrației purtătorilor de sarcină majoritari în regiunea de sarcină spațială 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 poate fi evidențiată la temperaturi mici, inclusiv la temperatura camerei. Anume acest principiu stă la baza elaborării recente a traductoarelor chimice de gaze în baza materialelor calcogenice.

În așa mod, proprietățile unice ale semiconductorilor calcogenici sunt rezultatul unei chimii speciale a acestor materiale, existenței defectelor proprii (VAP) și a particularităților deosebite ale stării necristaline a substanței.