

# SEMICONDUCTORES

GEORGE BEMSKI









# **SEMICONDUCTORES**

por

**GEORGE REMSKI**

Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas

y

Universidad Central de Venezuela

Caracas, Venezuela

Programa Regional de Desarrollo Científico y Tecnológico

Departamento de Asuntos Científicos

Secretaría General de la

Organización de los Estados Americanos

Washington, D.C. - 1970

© Copyright 1970 by  
The General Secretariat of the  
Organization of American States  
Washington, D.C.

Derechos Reservados, 1970  
Secretaría General de la  
Organización de los Estados Americanos  
Washington, D.C.

*Esta monografía ha sido preparada para su publicación en el  
Departamento de Asuntos Científicos de la Secretaría General  
de la Organización de los Estados Americanos.*

*Editora: Eva V. Chesneau*

*Asesor Técnico: Dr. Edmundo de Alba*

*Universidad Nacional Autónoma de México  
México D.F., México*

## A LOS LECTORES

El programa de monografías científicas es una faceta de la vasta labor de la Organización de los Estados Americanos, a cargo del Departamento de Asuntos Científicos de la Secretaría General de dicha Organización, a cuyo financiamiento contribuye en forma importante el Programa Regional de Desarrollo Científico y Tecnológico.

Concebido por los Jefes de Estado Americanos en su Reunión celebrada en Punta del Este, Uruguay, en 1967, y cristalizado en las deliberaciones y mandatos de la Quinta Reunión del Consejo Interamericano Cultural, llevada a cabo en Maracay, Venezuela, en 1968, el Programa Regional de Desarrollo Científico y Tecnológico es la expresión de las aspiraciones preconizadas por los Jefes de Estado Americanos en el sentido de poner la ciencia y la tecnología al servicio de los pueblos latinoamericanos.

Demostando gran visión, tal altas autoridades reconocieron que la ciencia y la tecnología están transformando la estructura económica y social de muchas naciones y que, en esta hora, por ser instrumento indispensable de progreso en América Latina, necesitan un impulso sin precedentes.

El Programa Regional de Desarrollo Científico y Tecnológico es un complemento de los esfuerzos nacionales de los países latinoamericanos y se orienta hacia la adopción de medidas que permitan el fomento de la investigación, la enseñanza y la difusión de la ciencia y la tecnología; la formación y perfeccionamiento de personal científico; el intercambio de informaciones, y la transferencia y adaptación a los países latinoamericanos del conocimiento y las tecnologías generadas en otras regiones.

En el cumplimiento de estas premisas fundamentales, el programa de monografías representa una contribución directa a la enseñanza de las ciencias en niveles educativos que abarcan importantísimos sectores de la población y, al mismo tiempo, propugna la difusión del saber científico.

La colección de monografías científicas consta de cuatro series, en español y portugués, sobre temas de física, química, biología y matemática. Desde sus comienzos, estas obras se destinaron a profesores y alumnos de ciencias de enseñanza secundaria y de los primeros años de la universitaria; de éstos se tiene ya testimonio de su buena acogida.

Este prefacio brinda al Programa Regional de Desarrollo Científico y Tecnológico y a la Secretaría General de la Organización de los Estados Americanos la ocasión de agradecer al doctor George Bemski, autor de esta monografía, y a quienes tengan el interés y buena voluntad de contribuir a su divulgación.

Julio de 1970

## INDICE

	Página
A los Lectores .....	iii
Introducción .....	1
CAPITULO PRIMERO. ¿Por qué Semiconductores?...	3
CAPITULO SEGUNDO. ¿Qué es un Semiconductor?...	5
CAPITULO TERCERO. Estructura Cristalina .....	13
CAPITULO CUARTO. Producción de Cristales .....	15
CAPITULO QUINTO. Semiconductores Intrínsecos y Extrínsecos .....	19
CAPITULO SEXTO. La Función de Fermi-Dirac .....	25
CAPITULO SEPTIMO. Tipos de Semiconductores .....	27
CAPITULO OCTAVO. Imperfecciones Estructurales ..	31
CAPITULO NOVENO. Efectos Varios en Semiconductores .....	37
CAPITULO DECIMO. Aplicaciones .....	49
Dedicatoria y Agradecimientos .....	57
Bibliografía .....	58



## INTRODUCCION

Esta monografía presenta algunos de los problemas relacionados con la física de semiconductores, en un plano principalmente fenomenológico. Se espera que como tal pueda ser de utilidad tanto a profesores de física de enseñanza secundaria, como a estudiantes en los primeros años universitarios de esta disciplina y otras conexas. No se ha intentado destacar el aspecto teórico del tema, ya que ello exigiría un libro mucho más voluminoso. Tampoco se ha querido abarcar la gran variedad de aspectos físicos estudiados en relación con los semiconductores y, por esta razón, se han escogido solamente ciertos aspectos destinados a dar a los lectores una idea general de la semiconductividad, con la esperanza de que, una vez interesados, ahonden en el tema.

La excelente monografía de L. Falicov sobre "La estructura electrónica de los sólidos" (No. 3 de esta serie) podría servir de introducción a ésta ya que, como su título indica, ofrece amplia información sobre los sólidos.





## ¿POR QUE SEMICONDUCTORES?

La materia en estado sólido ha sido clasificada en tres grupos principales, que son aisladores, semiconductores y metales, y que se diferencian entre sí principalmente por el grado de resistividad eléctrica que los caracteriza.

A temperatura ambiente, los aisladores constituyen el grupo de resistividad eléctrica mayor ( $10^{14}$ - $10^{23}$  ohmios-cm) y, por tanto, su potencialidad para conducir electricidad es muy baja. Los metales, por el contrario, poseen una resistividad baja ( $10^{-6}$ - $10^{-8}$ ) lo que los hace excelentes conductores.

Entre estos dos grupos se hallan los semiconductores, cuya resistividad es de  $10^{-2}$ - $10^9$  ohmios-cm, lo que les confiere propiedades de mucho interés y permite gran número de aplicaciones tecnológicas.

La historia de los semiconductores se remonta por lo menos a un siglo atrás. Pero es sólo a partir de 1948, fecha de aparición del transistor (importante y conocido dispositivo electrónico semiconductor), cuando se inicia un acelerado desarrollo de la investigación de las propiedades físicas de los sólidos en general y de los semiconductores en particular.

Es posible que fuese M. Faraday quien, en 1833, hizo la primera observación de importancia acerca de lo que más tarde se conocería como semiconductores. Faraday observó que la resistividad eléctrica del sulfato de plata disminuye con el aumento de temperatura. Este comportamiento es una de las características que diferencian a los semiconductores de los metales. En éstos últimos, la resistividad aumenta con la temperatura. En 1873, W. Smith observó otra importante propiedad de los semiconductores: el fenómeno denominado fotoconductividad, el cual consiste en la disminución de la resistencia eléctrica bajo la influencia de luz. Sin embargo, hasta los años 1920-30 no se aplicó esta propiedad a la fabricación de las primeras celdas fotoeléctricas semiconductoras. A principios de siglo, basándose en la demostración hecha por H. Hertz, en 1888, de la existencia de ondas electromagnéticas, se empiezan a utilizar los semiconductores para detectar las ondas de radio.

Sin embargo, el verdadero progreso en la comprensión de los fenómenos eléctricos inherentes a los semiconductores se ha producido en los últimos 20 años, cuando las necesidades del desarrollo del transistor exigieron el perfeccionamiento de la técnica de obtención de monocristales semiconductores en la forma más pura y perfecta posible. De este modo, los monocristales han permitido estudiar las varias propiedades físicas de los semiconductores en función de sus imperfecciones, ya que, en el laboratorio, es posible introducir en ellos, de manera controlada, distintas impurezas e imperfecciones que influyen notablemente sobre estas propiedades.

En la década de 1950-59 se intensifica la investigación de las propiedades eléctricas, térmicas, magnéticas y ópticas de los semiconductores. Al mismo tiempo se aplica la mecánica cuántica a los sólidos y se logra describir, en gran detalle, la estructura electrónica de los semiconductores. Por el lado práctico, se establecen las bases para el desarrollo de nuevos dispositivos electrónicos tales como lasers, detectores de rayos  $\gamma$  y otros. Este progreso contribuye también al desarrollo de la física de otros tipos de sólidos, como, por ejemplo, los metales.

4

Por estas razones, el estudio de los semiconductores ofrece al mismo tiempo un fructífero campo de investigación, tanto para las personas con inclinación teórica y experimental, en el sentido de investigación "pura", como a los interesados en física aplicada.

# 2

## ¿QUE ES UN SEMICONDUCTOR?

Tomemos un sólido cualquiera (cobre, silicio, hierro, etc.) a cuyos extremos se conecta una batería eléctrica que produce, a lo largo del circuito, una corriente  $I$  con una magnitud de:

$$I = V/R \quad [1]$$

donde  $V$  es el voltaje de la batería y  $R$  la resistencia del sólido. La sustitución de un sólido por otro, manteniendo el voltaje  $V$  constante, producirá una corriente  $I$  distinta, debido a que la resistencia eléctrica es proporcional a la resistividad y por tanto varía de un sólido a otro, de acuerdo con la expresión

$$R = \frac{\rho \times l}{A} \quad [2]$$

5

donde  $\rho$  es la resistividad de la muestra,  $l$  la longitud y  $A$  el área de su sección.

La corriente es un fenómeno macroscópico resultante del transporte de cargas eléctricas por un alto número de portadores, que pueden ser, según el caso, electrones o agujeros. Existe una relación íntima entre la resistividad eléctrica y el número de portadores que participan en el proceso de conducción. Por ello se debe examinar primero el comportamiento de los portadores si se quiere comprender los procesos eléctricos en los sólidos. Nos ocuparemos, para empezar, de los electrones dejando el concepto de agujeros para una sección posterior.

Definamos la resistividad eléctrica como:

$$\rho = \frac{1}{ne\mu} \quad [3]$$

donde  $n$  es la concentración de electrones (número/cm<sup>3</sup>) en el sólido,  $e$  la carga eléctrica de un electrón y  $\mu$  la movilidad, o sea la velocidad  $v$  de un electrón por unidad de campo eléctrico aplicado. Las unidades de movilidad se expresan en cm<sup>2</sup>/voltio-segundo. El campo eléctrico  $E$  se define a su vez por:

$$F = \frac{V}{l} \quad [4]$$

Combinense ahora las ecuaciones [1], [2], [3] y [4] y véase el resultado:

$$J = \frac{I}{A} = n e \mu \vec{F} = n e \vec{v} \quad [5]^*$$

Esto nos dice que en los sólidos la densidad de corriente  $J$  es proporcional a la concentración de electrones  $n$  y que cuando la resistividad es más alta, menor es el número de electrones que participan en la conductividad. Por tanto, tenemos, en orden descendente, que:

$$n(\text{metales}) \gg n(\text{semiconductores}) \gg n(\text{aisladores}).$$

Entre los metales y los semiconductores hay otra diferencia muy marcada: en los primeros,  $n$  no varía apreciablemente con los cambios de temperatura, mientras que en los segundos, sí hay un aumento exponencial del número de electrones al aumentar la temperatura. //

6

A consecuencia de la aplicación de la mecánica cuántica durante los últimos 40 años, se logró establecer las diferencias ya descritas en las estructuras electrónicas de los sólidos. Para comprender su aporte conviene empezar por lo que ella establece respecto a electrones en átomos aislados.

Las reglas de la mecánica cuántica han conducido a la bien verificada cuantificación de niveles de energía (Fig. 1), y a la determinación de las energías que deben poseer los electrones de un átomo cualquiera. Cada elemento, de acuerdo con su carga nuclear

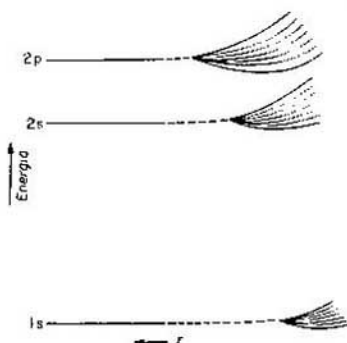


Fig. 1. Formación de bandas de energía en un sólido con 7 átomos. Niveles de energía de átomos aislados que forman bandas de energía para separaciones menores. ( $r$ ) representa las separaciones interatómicas.

\*  $\vec{J}$ ,  $\vec{F}$  y  $\vec{v}$  representan cantidades vectoriales.

y con el número de electrones, posee un esquema característico de niveles de energía. Pero, además de estas energías permitidas, hay que considerar también el número de electrones que deben ocupar cada nivel. Esta distribución se rige por otra regla, según la cual, aun en condición de equilibrio, no todos los electrones deben ocupar un mismo nivel. Tomemos como ejemplo el átomo del litio, que tiene tres electrones. A dos de ellos les corresponde el nivel de energía menor, pero el tercero debe ocupar el nivel siguiente.

La densidad de los niveles permitidos aumenta con la energía hasta un punto en que se funden formando un "continuum" de niveles. Los electrones que poseen suficiente energía para ascender a esta región se separan físicamente del átomo dejándolo con una carga positiva. Cualquier proceso que permita a un electrón ganar suficiente energía para poder alcanzar la región del "continuum" produce la ionización del átomo.

El concepto de niveles de energía se aplica también a moléculas y a sólidos, pero con ciertos refinamientos. Consideremos, por ejemplo, una molécula que consiste de dos átomos idénticos. En este caso los niveles electrónicos de cada átomo se desdoblan dando lugar a dos niveles, cada uno con una energía algo diferente del nivel atómico original. Este resultado indica que en un conjunto de átomos se originan nuevos niveles de energía.

// Si tomamos un grupo de  $N$  átomos idénticos, encontraremos que cada nivel de energía original se convierte en  $N$  niveles (Fig. 1). En agrupaciones atómicas grandes, correspondientes a sólidos, el número de niveles  $N$  es tan elevado que forma una banda de energía. El ancho de estas bandas varía de acuerdo con el nivel atómico original. Los electrones en los niveles de energía menores tienen poca extensión orbital y, por consiguiente, no se superponen en presencia de muchos átomos. En los sólidos, estos niveles conservan su identidad formando bandas de anchura insignificante, mientras que los niveles más energéticos forman bandas más anchas. El ancho de la banda no depende del número de átomos  $N$ , y las separaciones entre los niveles individuales en la banda se disminuyen cuando  $N$  aumenta. En un caso típico de  $N = 10^{22}$  átomos/cm<sup>3</sup> que forman una banda de 10 electrón-voltios (eV) de ancho, las separaciones entre los niveles de energía son del orden de  $10^{-21}$  eV, cantidad insignificante en comparación con separaciones del orden de varios electrón-voltios entre niveles atómicos, o con la energía térmica correspondiente a 300°K igual a 0,025 eV. Debe destacarse que el concepto de bandas de energía se aplica principalmente a estructuras periódicas.

El problema de la formación de bandas de energía puede examinarse bajo otro punto de vista. Consideremos un cristal irradiado con rayos X. Si los átomos del cristal están separados por una distancia  $a$  habrá una reflexión total de los rayos X cuando se cumpla la ley de Bragg:

$$n\lambda = 2a \operatorname{sen} \theta \quad (n = 1, 2, 3, \dots) \quad [6]$$

donde  $\theta$  es el ángulo de incidencia de los rayos X sobre la superficie del cristal. Para el caso de una incidencia perpendicular ( $\theta = 90^\circ$ ), la ecuación [6] se simplifica así:

$$n\lambda = 2a \quad [7]$$

Esta relación se aplica también a electrones en un cristal teniendo en cuenta la famosa relación de de Broglie:

$$\lambda = h/p \quad [8]$$

Esta ecuación relaciona el *momentum* lineal  $p$  de una partícula (del electrón en nuestro caso) con una longitud de onda  $\lambda$ ;  $h$  es la constante de Planck. El *momentum* lineal se define por:

$$p = mv \quad [9]$$

8

para una partícula de masa  $m$  y de velocidad  $v$ . Cuando la magnitud del *momentum* lineal de los electrones obedece a la relación de Bragg, tenemos que:

$$p = n\hbar/2a \quad [10]$$

Las ondas electrónicas que satisfacen esta relación son ondas estacionarias que no se propagan en el cristal y como consecuencia habrá dos energías diferentes por cada valor de  $p$  (Fig. 2a).

De esta manera, toda la escala de energías electrónicas se subdivide en bandas de energías *permitidas* separadas por regiones *prohibidas* a los electrones. Conviene mencionar que estas discontinuidades no existen si los electrones están completamente libres, ya que para ellos no hay ninguna restricción en las magnitudes de  $p$  (Fig. 2b). Como consecuencia de todas estas consideraciones, obtenemos la estructura de *bandas* de energía en los sólidos, la cual sustituye la estructura de *niveles* de energía en los átomos aislados.

Conviene ahora preguntarse hasta qué punto estas bandas se encuentran ocupadas por electrones. Consideremos, por ejemplo,

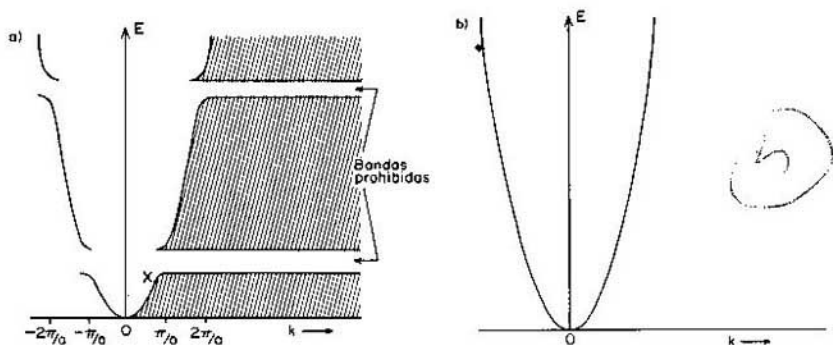


Fig. 2. Diagrama de energía en función del momentum lineal ( $k = \frac{2\pi p}{h}$ ). a: electrones libres, b: electrones en un cristal.

el sólido litio. Los átomos del litio tienen una estructura  $1s^2 2s^1$ . Esto significa que el nivel  $1s$  está ocupado por 2 electrones y el nivel  $2s$  por uno solo. Según nuestra discusión anterior, en este sólido compuesto de  $N$  átomos, cada uno de los niveles de energía correspondiente a los estados atómicos formará una banda de  $N$  niveles. En los  $N$  niveles se puede colocar un número de electrones igual a  $2N(2l + 1)$ , donde  $l$  representa el *momentum* angular orbital, y  $2l + 1$ , la multiplicidad correspondiente a  $l$ . El factor 2 corresponde a la multiplicidad producida por las dos orientaciones permitidas del "spin" electrónico. Los estados atómicos  $s$ ,  $p$ ,  $d$ , etc., tienen momentos orbitales iguales a 0, 1, 2 (en unidades de  $\hbar/2\pi$ ). La banda que se origina del estado  $s$ , por ejemplo, puede contener  $2N$  electrones. De este modo vemos que en el litio, el número de electrones  $1s$  llena por completo la banda correspondiente, porque el litio atómico contiene dos electrones en este estado. La banda  $2s$  queda semillena, puesto que el litio, con un electrón por átomo en el estado  $2s$ , solamente contribuirá  $N$  electrones. Ello facilitará el movimiento electrónico en esta banda y bajo la influencia de un campo eléctrico aplicado permitirá a los electrones encontrar estados energéticos desocupados y producir conducción eléctrica. Por esta razón el litio es un metal.

Si pasamos ahora a un cristal de diamante, compuesto de  $N$  átomos de carbón con una estructura electrónica  $1s^2 2s^2 2p^2$ , veremos que la situación es algo diferente. Los electrones  $1s$  y  $2s$  llenan totalmente las bandas correspondientes, pero no así los electrones del estado  $2p$ , puesto que su banda puede acomodar  $2N(2 \times 1 + 1) = 6N$  electrones, y el diamante sólo suministra  $2N$ . La situación se complica un poco más porque en el diamante las bandas correspondientes a los estados  $2s$  y  $2p$  se mezclan entre sí

permitiendo a cada una de ellas acomodar  $4N$  electrones. De este modo, la banda híbrida inferior  $2s-2p$  acomoda los  $4N$  electrones que corresponden a la suma de los electrones pertenecientes a los estados atómicos  $2s$  y  $2p$  y queda ocupada totalmente, en tanto que la banda superior queda totalmente vacía. Esta banda ocupada se llama *banda de valencia*, y la siguiente (vacía en este caso) *banda de conducción*. La zona entre estas dos bandas de energía es la *banda prohibida*. Las bandas llenas no permiten conducción electrónica debido a que no tienen estados desocupados. Lo más que puede suceder es un intercambio entre dos electrones y dos estados de energía, pero esto no origina conductividad. Otra posibilidad es el paso de un electrón de la banda de valencia a la banda vacía de conducción. Pero en el diamante esto es muy difícil porque la separación entre las bandas de energía es mayor que  $5\text{ eV}$ , y la energía puramente térmica de un electrón, a temperatura ambiente ( $0,025\text{ eV}$ ), no es suficiente para excitar a un electrón a la banda vacía. Por estas razones el diamante es un aislador.

Semiconductores tales como el silicio y el germanio tienen una composición electrónica  $n_s^2 n_p^2$  muy parecida a la del diamante. La única diferencia reside en el ancho de la banda prohibida, la cual es menor en el silicio y en el germanio que en el diamante (Cuadro I). Ello permite la ocupación electrónica de niveles en la banda de conducción a temperaturas razonablemente bajas.

10

#### Cuadro I

##### Ancho de la Banda Prohibida en Algunos Semiconductores

Germanio	0,67 eV
Silicio	1,14 eV
Estaño alfa	0,08 eV
Carburo de silicio	2,86 eV
Antimoniuro de indio	0,17 eV
Arseniuro de indio	0,35 eV
Antimoniuro de aluminio	1,52 eV
Fosfato de galio	2,25 eV
Biarseniuro de cadmio	1,00 eV
Biarseniuro de cinc	0,90 eV

La teoría de bandas de energía permite apreciar las diferencias entre metales, semiconductores y aisladores. En los primeros, todos los efectos ocurren en una sola banda parcialmente



ocupada por electrones; y en los semiconductores y aisladores, los fenómenos físicos de interés se deben a transiciones electrónicas que se producen entre las bandas de valencia y de conducción.

El concepto de masa efectiva de un electrón es también consecuencia de la teoría de bandas, y se emplea para calcular la velocidad de los electrones en un punto determinado de la curva (Fig. 2). Para explicar este concepto comenzaremos definiendo la energía  $E$  de un electrón por:

$$E = \frac{mv^2}{2} = \frac{p^2}{2m} \quad [11]$$

La primera derivada de la energía con respecto al *momentum* lineal  $p$  es igual a:

$$\frac{dE}{dp} = \frac{p}{m} = v \quad [12]$$

En otras palabras, la velocidad  $v$  en un punto determinado es igual a la pendiente de  $E$  respecto a  $p$ . La segunda derivada equivale a la curvatura de  $E$  respecto a  $p$  que es igual a:

$$\frac{d^2E}{dp^2} = \frac{1}{m} \quad [13]$$

Queda así establecido que la curvatura en un punto determinado es el recíproco de la masa electrónica en este mismo punto. La curvatura es siempre constante para los electrones libres de cualquier energía (Fig. 2b), y por consiguiente su masa  $m$  no varía. En cambio, la curvatura de la energía de los electrones de un semiconductor (Fig. 2a) varía de un punto a otro, así como su masa efectiva  $m^*$ .

Consideremos por ejemplo un electrón en una posición  $X$  (Fig. 2a). Si se aumenta el *momentum* lineal de este electrón hasta uno de sus estados vecinos, se ve, por la ecuación [12], que su velocidad disminuye. Pero esto sucede solamente si la masa efectiva del electrón es negativa. La ecuación [13] evidencia este hecho, ya que la curvatura de  $E$  respecto a  $p$  en la parte superior de la banda es negativa.

Si se retira un electrón de este mismo punto de la banda queda un agujero. Como el electrón tiene en este caso masa efectiva negativa y una carga eléctrica también negativa (típica de un electrón), es fácil verificar que el agujero es una partícula de masa positiva con carga eléctrica positiva también.

La utilidad del concepto de masa efectiva se debe a que puede ser empleado directamente en las ecuaciones que relacionan las fuerzas aplicadas con la aceleración del electrón. Para el caso más común, el de un campo eléctrico aplicado  $\vec{F}$ , tenemos la ecuación de Newton:

$$m^* \frac{d\vec{v}}{dt} = e\vec{F} \quad [14]$$

donde  $m^*$  es la masa efectiva del electrón.

Esta ecuación indica que la aceleración de los electrones de un cristal es inversamente proporcional a sus masas efectivas.

## ESTRUCTURA CRISTALINA

Hoy en día, en física, la palabra cristal se asocia principalmente con uno de los tres estados de la materia: los sólidos, a pesar de que existen sólidos que no son cristalinos y líquidos que sí lo son.

El sólido cristalino está compuesto de átomos en posiciones fijas y ordenadas, y presenta una estructura periódica que es característica tanto de cristales de gran tamaño (Fig. 3) como de partículas de polvo. En esta estructura, los átomos no se alteran a pesar de la vibración atómica continua.

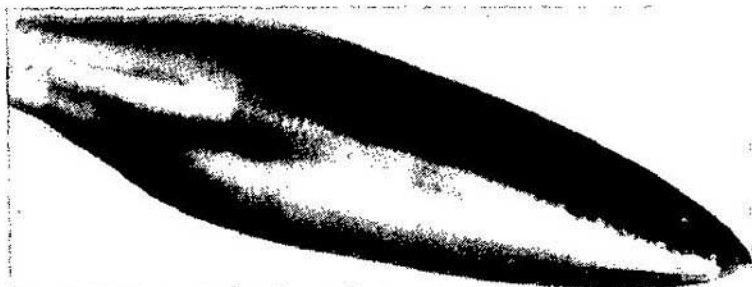


Fig. 3. Cristal de silicio de 10 cm producido a partir de una fase líquida.

Esto no significa, sin embargo, que todos los sólidos cristalicen en forma idéntica; sino que cada variedad se identifica por una simetría determinada. La sal común, por ejemplo, cristaliza en una estructura cúbica llamada cubo de cara centrada (Fig. 4a), donde cada átomo de sodio tiene seis átomos de cloro como vecinos más próximos y todos los seis sonequidistantes. Hay muchos metales, como por ejemplo, el plomo, el oro, el cobre, etc. que también cristalizan en esta forma.

Existe otro tipo de estructura llamada cubo de cuerpo centrado (Fig. 4b) a la que pertenece una de las formas cristalinas del hierro (hierro  $\alpha$ ).

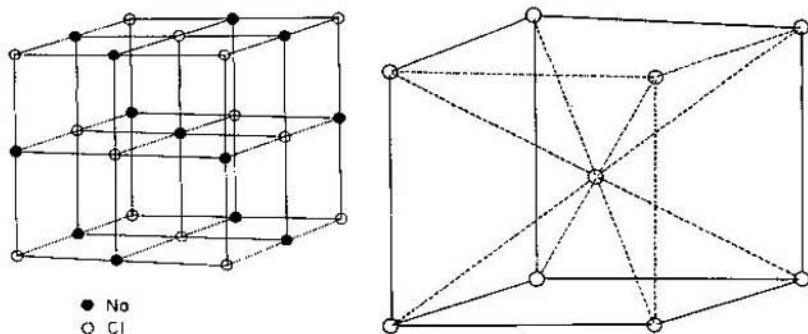


Fig. 4. a) Cristal de sal (ClNa). Cubo de cara centrada.  
b) Cristal de hierro alfa. Cubo de cuerpo centrado.

Los semiconductores de la columna IV de la Tabla Periódica de los elementos --silicio, germanio, estaño alfa y varios otros más-- cristalizan en estructura de diamante (Fig. 5), que se produce como resultado de enlaces covalentes. Estos enlaces se forman mediante pares de electrones de spins opuestos, donde cada átomo contribuye un electrón para formar el par electrónico. La estructura electrónica de los elementos de la columna IV permite que cada átomo forme cuatro pares usando los cuatro electrones de las capas externas  $ns^2np^2$ .

14

Como consecuencia de este arreglo, cada átomo tiene cuatro vecinos equidistantes en geometría tetraédrica. Un examen cuidadoso revela que la estructura de diamante está compuesta por dos redes de tipo cubo de cara centrada las cuales se desplazan, una con respecto a la otra, por un cuarto de la diagonal del cubo.

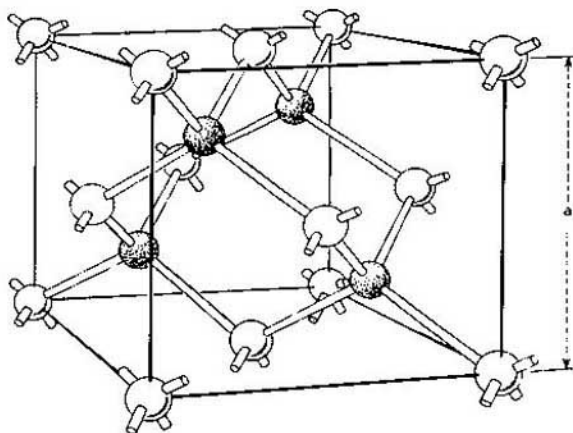


Fig. 5. Estructura de un cristal de diamante.

## PRODUCCION DE CRISTALES

Es un hecho bien conocido que todos los minerales que existen en la Tierra tienen forma cristalina. Basta pensar en los enormes cristales de cuarzo, de mica, de calcita, de metales, y en muchos otros más. Estos cristales se originaron durante el período de enfriamiento de la corteza terrestre, y su tamaño depende de la lentitud con que ocurrió ese enfriamiento.

A pesar de que existen cristales en la naturaleza, se ha considerado necesario recurrir en el laboratorio a la técnica de su producción porque no siempre se hallan del tamaño y en cantidad suficientes, ni con la debida pureza y perfección, para satisfacer las necesidades de los físicos y tecnólogos de hoy. Este es el caso de los cristales de silicio y germanio estudiados y empleados extensamente por sus propiedades semiconductoras.

15

Las propiedades físicas de los semiconductores se alteran sensiblemente por la presencia de átomos de elementos distintos del constituyente básico, que se denominan impurezas. Es por esto por lo que son tan importantes los monocristales artificiales, pues en ellos se puede regular la introducción de impurezas. Las propiedades direccionales de los monocristales son también de suma importancia en la investigación de la estructura electrónica de los semiconductores.

Hay dos técnicas muy conocidas para producir monocristales semiconductores. Una de ellas consiste en su obtención a partir de una fase líquida, a la cual se le agregan las impurezas que se deseen. La otra, llamada método de refinamiento de zonas, consiste en eliminar las impurezas de un policristal para luego introducir las que se quieren estudiar.

En el procedimiento de la fase líquida se funde un material en polvo, previamente purificado, que se mantiene en un crisol (generalmente de grafito) a una temperatura superior al grado de fusión del cristal, por medio de radiación, conducción o inducción. La pérdida de calor por radiación y conducción produce gradientes de temperatura en el cristal que determinan la rapidez de solidifi-

cación del líquido. Una pequeña porción de un cristal, que sirve de semilla, se fija a la parte inferior de una varilla y se pone en contacto con el líquido. Al retirar lentamente la varilla se produce el cristal como una continuación de la semilla. Durante el crecimiento debe utilizarse una atmósfera de gas inerte (nitrógeno, hidrógeno, helio o argón), aunque también es posible hacerlo en vacío.

Antes de la cristalización se introducen las impurezas, pero su concentración no será igual en las dos fases porque la distribución se rige por el coeficiente de distribución  $k$ :

$$k = \frac{C_2}{C_1} \quad [15]$$

donde  $C_2$  y  $C_1$  representan la concentración de las impurezas en la fase sólida y en la líquida, respectivamente. La concentración de impurezas en el líquido varía durante el crecimiento del cristal, y como consecuencia la concentración en el cristal no es uniforme.

El crecimiento que se efectúa en crisoles tiene ciertos inconvenientes. Los cristales de silicio requieren crisoles de sílica, pero el silicio interactúa con la sílica produciendo fuertes concentraciones de oxígeno que se incorporan al cristal.

Por medio de esta técnica se pueden obtener cristales de hasta 20-30 cm de longitud y de varios centímetros de diámetro (Fig. 3). La misma técnica, con algunas variantes, se aplica también a la producción de semiconductores intermetálicos y de metales.

Un grave problema que debe evitarse son los gradientes térmicos que pueden aparecer en el cristal produciendo deformaciones plásticas. Por estas razones, cualquier método de obtención necesita un control muy preciso de la temperatura y de sus gradientes.

Con el método de refinamiento de zonas se elimina la necesidad de crisoles y la consiguiente contaminación. En este caso se toma un material impuro o policristalino, o ambas cosas a la vez, en forma de varilla que se fija en sus extremos. Con un espiral de poca extensión (Fig. 6) se van fundiendo gradualmente por inducción pequeñas zonas de la varilla hasta recorrer toda su longitud. A medida que avanza el proceso, que se debe realizar en un ambiente gaseoso o en vacío, las impurezas se concentran en la parte fundida de la varilla, ya que poseen en su mayoría un coeficiente de distribución menor que uno. Al finalizar se encontrará

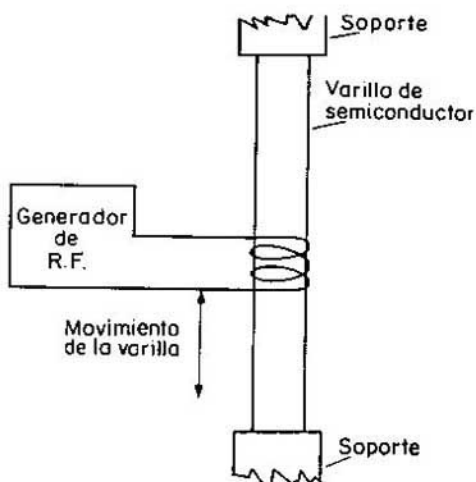


Fig. 6. Obtención de cristales por el método de refinamiento de zona.

que todas las impurezas se han concentrado en uno de los dos extremos de la varilla. Se ha demostrado que, después de 10 pases, la concentración de impurezas se reduce a menos de un átomo por cada  $10^{10}$  de silicio. De esta manera se obtienen monocristales muy puros (la resistividad final del silicio es de 10.000 ohmios-cm) sin contaminación de impurezas o de gases. Esta técnica se ha aplicado a la obtención de monocristales de metales de alto grado de fusión (molibdeno, tungsteno, niobio, etc.) con excelentes resultados.





## SEMICONDUCTORES INTRINSECOS Y EXTRINSECOS

Caso de carecer de impurezas o de agitación térmica, un cristal semiconductor no conduce electricidad debido a que sus electrones --los de las capas completas y los que participan en los enlaces-- están localizados alrededor de sus propios átomos. Esto ocurre en los llamados semiconductores intrínsecos (cristales extremadamente puros) en condiciones de temperatura cercana al cero absoluto. Con el aumento de temperatura se rompen los enlaces y se liberan cierto número de electrones que pueden moverse en el campo eléctrico aplicado y producen un cierto grado de conductividad eléctrica  $\sigma$  definida por:

$$\sigma = ne\mu = \frac{1}{\rho} \quad [16]$$

19

El electrón que se libera de un enlace covalente deja un estado vacío, llamado *agujero*, el cual a su vez puede ser ocupado por un electrón vecino. Dicho de otro modo, equivale al desplazamiento del agujero en sentido contrario al electrón (Fig. 7). De esta manera, en presencia de  $n$  electrones de conducción por  $\text{cm}^3$  hay también  $n$  agujeros por  $\text{cm}^3$ .

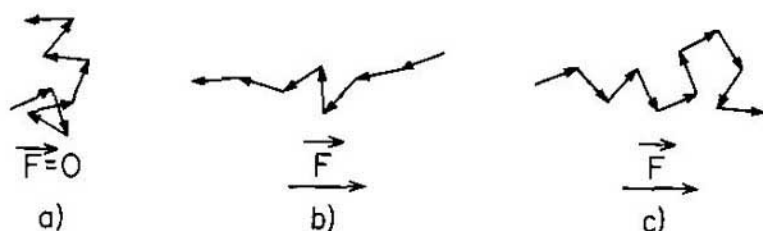


Fig. 7. Movimiento de electrones y agujeros. En ausencia de campo eléctrico: a) Movimiento al azar. En presencia de campo eléctrico: b) Movimiento promedio de los electrones en dirección opuesta a  $\vec{F}$ . c) Movimiento de los agujeros en dirección paralela a  $\vec{F}$ .

La conductividad total será:

$$\sigma = ne(\mu_e + \mu_h) \quad [17]$$

donde  $\mu_e$  y  $\mu_a$  representan respectivamente la movilidad de los electrones y agujeros que, por lo general, no son iguales.

La densidad de la corriente eléctrica  $\vec{j}$  en un campo aplicado  $\vec{E}$  se compone de igual número de cargas negativas y positivas:

$$\vec{j} = ne(\mu_e + \mu_a)\vec{E} \quad [18]$$

Como  $n$  depende de la temperatura, se deduce que la conductividad eléctrica y la corriente aumentan al aumentar la temperatura.

Pasemos ahora a describir la conductividad de aquellos semiconductores cuyas propiedades físicas dependen de la presencia de impurezas y por ello se denominan extrínsecos. Para obtener semiconductores de este tipo se introduce en un cristal cierto número de impurezas cuyos átomos tengan una concentración mucho menor que la del constituyente básico. Por ejemplo, se toma un cristal de silicio (peso atómico 28 y densidad 2,4 g/cm<sup>3</sup>) cuya concentración es de:

$$\frac{2,4}{28} \times 10^{23} = 5 \times 10^{22} \text{ átomos de silicio/cm}^3 \quad [19]$$

20

y se le agregan impurezas del orden de  $10^{14}$ - $10^{17}$  cm<sup>-3</sup>. Las impurezas de uso más frecuente provienen de las columnas V (P, As, Sb, Bi) ó III (B, Al, Ga, In) de la Tabla Periódica (los semiconductores de silicio y germanio pertenecen a la columna IV). Al introducir en un cristal un átomo de un elemento de la columna V, llamado *donador* o *dador*, en una posición en que sustituya a un átomo de silicio, se produce un electrón adicional, debido a que la estructura electrónica de las capas externas del donador es  $n_s^2 n_p^3$ . Esto permite el aporte de cuatro electrones para satisfacer los enlaces covalentes, dejando un quinto libre (Fig. 8). El electrón libre tiene una energía de ionización muy baja y, a temperatura del helio líquido (4,2°K), permanece en órbita alrededor de su átomo. A temperaturas más elevadas se ioniza y contribuye a la conductividad eléctrica, dejando atrás el ion positivo del donador.

La introducción de impurezas de la columna V en un cristal da como resultado un *semiconductor extrínseco tipo n*. Es evidente, como se verá más adelante, que la conductividad eléctrica de un semiconductor tipo *n* es, en general, superior a la conductividad del semiconductor intrínseco. Por otra parte, la conductividad iónica es insignificante ya que la mayoría de los donadores tienen una movilidad muy baja.

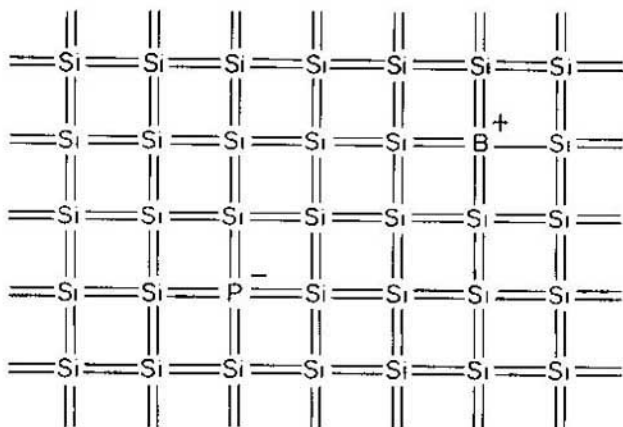


Fig. 8. Esquema bidimensional de la red cristalina de silicio. P representa una impureza donadora (fósforo) y, B una impureza aceptadora (boro).

Si en lugar de un elemento de la columna V, se introduce uno de la columna III, la situación será algo diferente. Un átomo de esta columna tiene sus electrones externos en los estados  $ns^2np^1$ . Estos tres electrones no llegan a completar los cuatro enlaces con los átomos vecinos, requiriéndose el atrapamiento de un electrón adicional, que deja entonces un agujero positivo. Al moverse, los agujeros producen una conductividad eléctrica adicional parecida a la señalada en el caso del semiconductor intrínseco (Fig. 8). Este semiconductor es de tipo *p* y los átomos de impurezas causantes de la conducción por agujeros se llaman *aceptadores*.

## CONCENTRACIONES DE ELECTRONES Y AGUJEROS EN FUNCION DE LA TEMPERATURA

Conviene ver ahora, con más detalle, el fenómeno de la conductividad eléctrica de semiconductores intrínsecos y extrínsecos desde otro punto de vista: el de la teoría de bandas.

### Semiconductores Intrínsecos

Aunque a la temperatura de cero absoluto, la banda de valencia de los semiconductores está totalmente ocupada por electrones, y la banda de conducción permanece vacía, a temperaturas superiores a cero, un cierto número de electrones se excitan y pasan a la banda de conducción. Este número de electrones será igual al número de agujeros de la banda de valencia. Numéricamente esta concentración es igual a:

$$n = 2(2\pi m kT/h^2)^{3/2} e^{-E_g/2kT} \quad (\text{para } E_g \gg kT) \quad [20]$$

donde  $m$  es la masa de un electrón,  $E_g$  el ancho de la banda prohibida y  $k$  la constante de Boltzmann. Usamos aquí masas de electrones libres y no masas efectivas  $m^*$ , pues la corrección es insignificante en los cálculos de conductividad. Debido a que la dependencia de  $n$  de la temperatura proviene principalmente del término exponencial, se puede escribir:

$$n = c(T)e^{-E_g/2kT} \quad [21]$$

De igual forma, la concentración de agujeros  $p$  será:

$$p = c(T)e^{-E_g/2kT} \quad [22]$$

La expresión de la conductividad total es:

$$\sigma = ne(\mu_n + \mu_p) = c(T)e^{-E_g/2kT}(\mu_n + \mu_p) \quad [23]$$

Una medida de conductividad o, mejor aún, de efecto Hall, en función de la temperatura (véase el capítulo 9) permite obtener el valor de  $E_g$  (ancho de la banda prohibida), ya que:

$$\frac{d(\ln \sigma)}{d(1/T)} \cong -E_g/2k \quad [24]$$

22

De esta manera se puede determinar el ancho de la banda prohibida de diferentes semiconductores (véanse en el Cuadro I algunos de estos valores obtenidos). De la ecuación [23] se sacan dos conclusiones principales: a) a grandes valores de  $E_g$  corresponden bajas conductividades, y b) la conductividad aumenta exponencialmente con el aumento de temperatura.

### Semiconductores Extrínsecos

En los semiconductores extrínsecos los donadores suministran niveles de energía que están representados como niveles localizados en la región prohibida (Fig. 9). La diferencia de energía entre  $E_d$  y  $E_g$  corresponde a la energía de ionización del electrón adicional del donador el cual, al ganar esta energía, pasa a la banda de conducción y participa en la conductividad.

La energía de ionización de los donadores se puede calcular aproximadamente debido al parecido entre los donadores y el átomo de hidrógeno, pues aunque el donador tiene varios electrones, para los efectos de esta comparación sólo se toma en cuenta el electrón externo que no participa en los enlaces covalentes.

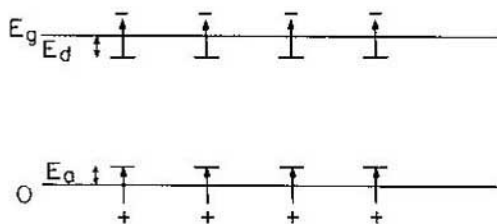


Fig. 9. Banda prohibida en un semiconductor entre 0 y  $E_g$ ; banda de valencia, por debajo de 0, y banda de conducción, por encima de  $E_g$ . Niveles de impurezas donadoras con energía de ionización  $E_d - E_v$  y aceptadoras con energía de ionización  $E_a$ .

La energía de ionización  $E_H$  del átomo libre del hidrógeno es igual a:

$$E_H = \frac{2\pi^2 e^4 m}{\epsilon^2 \hbar^2} = 13,6 \text{ eV} \quad [25]$$

La constante dieléctrica  $\epsilon$  del gas hidrógeno y de cristales de germanio y silicio es igual a 1; 15,8 y 11,7, respectivamente. Al sustituir estas constantes y la masa efectiva de los electrones de estos semiconductores, se nota que la energía de ionización de un donador queda drásticamente reducida en comparación con el hidrógeno:

$$E_d = E_H (m^*/m\epsilon^2) \quad [26]$$

Así, la energía de ionización en el germanio es aproximadamente igual a 0,0065 eV y en el silicio de 0,025 eV. Los valores experimentales son, en realidad, un poco mayores (Cuadro II).

Cuadro II

Energías de Ionización de Varios Elementos en el Germanio y en el Silicio (en eV)

		Ge	Si
B	Aceptador	0,0104	0,045
Al	"	0,0102	0,057
Ga	"	0,0108	0,065
In	"	0,0112	0,16
P	Donador	0,0120	0,044
As	"	0,0127	0,049
Sb	"	0,0096	0,039
S	"	0,18	0,18

Asimismo, el radio de la órbita electrónica del donador aumenta en comparación con la del hidrógeno por un factor de  $\frac{\epsilon m}{m^*}$ , y llega a ser aproximadamente de  $70 \text{ \AA}$  ( $70 \times 10^{-8} \text{ cm}$ ) en el germanio y de  $25 \text{ \AA}$  en el silicio, en tanto que en el hidrógeno es de sólo  $0,53 \text{ \AA}$ .

La baja energía de ionización de los donadores indica que éstos contribuyen a la conductividad a temperaturas mucho más bajas que en el caso del semiconductor intrínseco. A bajas temperaturas (región 1 de la Fig. 10) la concentración de electrones de conducción  $n$  proviene de las impurezas donadoras. La posición de la curva depende de la concentración de los donadores, y su pendiente, de la energía de ionización  $E_d$ . Una vez que se han ionizado todos los donadores se entra en la región 2, donde la concentración de portadores no cambia básicamente. Finalmente, a temperaturas más elevadas (región 3) se produce la excitación a través de la banda prohibida. La pendiente en esta región es igual a la de los semiconductores intrínsecos (ec. [23]), o sea  $E_g/2k$ .

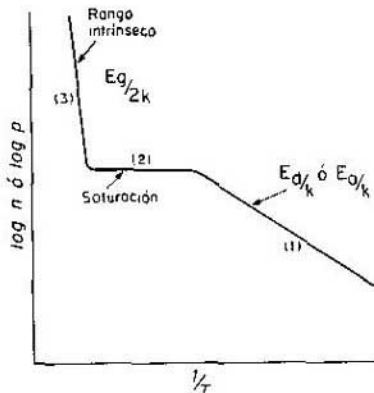


Fig. 10. Diagrama característico de la variación de concentración de portadores de carga en un semiconductor extrínseco, en función de la temperatura.

El semiconductor tipo  $p$  tiene niveles aceptadores cerca de la banda de valencia (Fig. 9) y la magnitud de la energía de ionización de los agujeros es similar a la de los donadores. La conductividad eléctrica es producida en este caso por los agujeros en las regiones (1) y (2). La región (3), al igual que en el tipo  $n$ , corresponde a la conductividad intrínseca.

## LA FUNCION DE FERMI-DIRAC

Aunque ya se indicó cómo varía la concentración de electrones y agujeros de conducción en los semiconductores sin recurrir a un formalismo muy complejo, cálculos detallados exigen recurrir a la función de distribución de Fermi-Dirac. Esta función:

$$f(E) = \frac{1}{1 + e^{(E-E_F)/kT}} \quad [27]$$

determina la probabilidad  $f(E)$  de que el estado de energía  $E$  se encuentre ocupado por electrones. Para calcular  $f$  se necesita primero conocer la energía  $E_F$ , llamada energía de Fermi. En general, para determinar la posición del nivel de Fermi hay que recurrir al principio de neutralidad de cargas eléctricas, el cual indica que, en un semiconductor en equilibrio, el total de cargas negativas es igual al de cargas positivas. La magnitud de la función  $f(E)$  varía desde cero, cuando  $E - E_F \gg kT$ , hasta 1, cuando  $E - E_F \ll kT$ . Si  $f(E)$  es igual a cero, no hay ninguna probabilidad de encontrar un electrón con energía  $E$ , contrariamente a lo que ocurre cuando  $f(E)$  es igual a uno.

25

A manera de ejemplo determinaremos la energía  $E_g$  en un semiconductor intrínseco. En estos semiconductores la concentración  $n$  de electrones en la banda de conducción es igual a la concentración  $p$  de agujeros en la banda de valencia. Podemos aproximarnos a la situación real si asumimos que todos los  $n$  electrones tienen una energía igual a  $E_g$ , y todos los agujeros una energía cero. La probabilidad de que el nivel de energía  $E_g$  esté ocupado por electrones es:

$$f(E_g) = \frac{1}{1 + e^{(E_g - E_F)/kT}} \quad [28]$$

y la probabilidad de que haya agujeros en energía cero,

$$1 - f(0) = 1 - \frac{1}{1 + e^{-E_F/kT}} \quad [29]$$

Igualando estas dos probabilidades, que tienen que ser idénticas, y después de pequeñas manipulaciones, se obtiene:

$$E_f = \frac{E_g}{2} \quad [30]$$

Este resultado indica que el nivel de Fermi en un semiconductor intrínseco está situado, a todas las temperaturas, en el centro de la banda prohibida. Y es a partir de este valor  $E_f$  como se puede calcular la concentración de  $n$  y  $p$ :

$$\begin{aligned} n = p &= c(T) \times f(E_g) = c(T) \frac{1}{e^{E_g/2kT}} \cong \\ &\cong c(T) e^{-E_g/2kT} \quad (\text{para } E_g \gg kT) \end{aligned} \quad [31]$$

que es el resultado presentado en el capítulo anterior.

La aplicación de la función de Fermi-Dirac a semiconductores extrínsecos es más complicada. La figura 11 muestra la variación de  $E_f$  con la temperatura en un semiconductor tipo  $n$ .

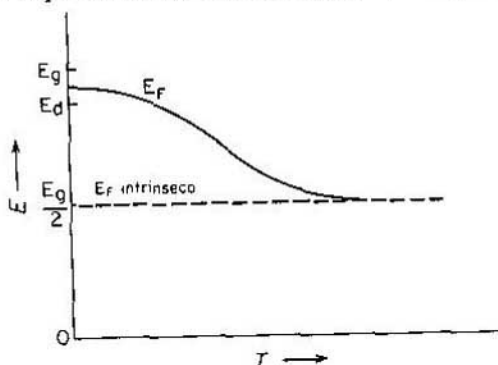


Fig. 11. Variación de la posición del nivel de Fermi  $E_f$  en un semiconductor tipo  $n$ , en función de la temperatura.



## TIPOS DE SEMICONDUCTORES

Los semiconductores covalentes de silicio y germanio aquí estudiados representan sólo una pequeña fracción de los semiconductores en general. Conviene mencionar, aun cuando sólo sea brevemente, que existe una amplia variedad de sólidos semiconductores de diversa composición.

Empezando por la columna IV, tenemos la serie de elementos C, Si, Ge, Sn y Pb que tienen estructura electrónica  $ns^2np^2$  ( $n = 2, 3, \dots 6$ ). El carbón cristalizado en forma de diamante representa un caso extremo, pues se cataloga como aislador debido a que su banda prohibida es mayor que 5 eV, lo cual, a temperatura ambiente, no permite una apreciable conductividad eléctrica intrínseca. Sin embargo, en presencia de ciertas impurezas se comporta como un semiconductor extrínseco. El grafito, la otra forma cristalina (hexagonal) del carbón, tampoco es semiconductor, pues carece de banda prohibida. Como se señaló ya, el silicio y el germanio cristalizan en estructura de diamante, si bien tienen una banda prohibida menor y esta particularidad les confiere propiedades semiconductoras. Debe destacarse que estos dos elementos son los semiconductores más conocidos y los que más se han estudiado. Por el contrario, el estaño gris o estaño alfa (la forma semiconductor del metal estaño) ha sido poco estudiado debido a que sus monocristales son muy difíciles de producir.

El carburo de silicio (CSi) y las aleaciones de Si con Ge son dos ejemplos más de semiconductores del grupo IV.

El CSi se diferencia de los semiconductores descritos anteriormente por cristalizar en dos formas: cúbica y hexagonal. Las aleaciones de Si-Ge forman un interesante semiconductor, ya que cristalizan en estructura de diamante y conservan las propiedades electrónicas correspondientes al silicio o al germanio, según la composición.

Otros semiconductores que por sus características se aproximan al grupo IV son los compuestos formados por concentraciones estequiométricas de los elementos de las columnas III y V. La

estructura cristalina de estos semiconductores es también la del diamante. Cada átomo de la columna III tiene cuatro vecinos del grupo V y viceversa. Los enlaces son principalmente covalentes, aunque hay también un componente iónico. De este tipo de semiconductores: SbIn, AsIn, PIn, SbBa, AsBa, PGa, SbAl, PAl, entre otros se ha producido una gran variedad. Todos ellos con una amplia escala de propiedades físicas (Cuadro I). En estos semiconductores las masas efectivas de los electrones son considerablemente menores que la masa electrónica. Tal vez el caso más notable sea el del SbIn, que posee una  $m^* = 0,014 m$ , lo que le permite una movilidad electrónica muy elevada. A temperaturas bajas, el comportamiento de sus electrones puede fácilmente dejar de obedecer la ley de Ohm (véase capítulo 9).

También hay semiconductores, como el  $Sb_2Bi_2$ ,  $SnMg_2$ ,  $SbZn$ ,  $SeZn$ , formados por combinación de elementos. Los aquí mencionados provienen de las columnas V-VI, II-IV, II-V, II-VI, respectivamente. Hay otros de tipo elemental, como por ejemplo el Te, Be y B. Otro grupo proviene de los óxidos de elementos de transición, entre los cuales es posible mencionar al ONi. La lista puede contener aun más, ya que la semiconducción aparece también en compuestos formados por tres elementos y en aleaciones de dos compuestos semiconductores. Es importante señalar que en la gran variedad de estructuras cristalinas y electrónicas, de que depende el fenómeno de la semiconducción, se destaca como único factor común la existencia de una banda prohibida que permite mayor conductividad al aumentar la temperatura.

28

La semiconductividad no se limita a sustancias inorgánicas, sino que muchos materiales orgánicos, incluso de importancia biológica (cristalinos y en polvo) muestran efectos de fotoconducción y de conductividad eléctrica análogos a los de los semiconductores. El problema es particularmente interesante debido a su posible relación con el transporte de cargas eléctricas en organismos vivos. La conducción eléctrica observada en moléculas orgánicas consiste principalmente en la transferencia de electrones de una molécula a otra y no en la conducción intramolecular. Lamentablemente, la escasez de monocristales orgánicos muy puros ha dificultado la experimentación en este campo. Por otro lado, se dispone de pocos estudios teóricos sobre el particular.

Por lo pronto, es interesante observar que, por regla general, los semiconductores orgánicos tienen una conductividad eléctrica muy baja a temperatura ambiente:  $10^{-7} - 10^{-24} (\text{ohmios-cm})^{-1}$ , y que ésta varía en la forma:

$$\sigma = \sigma_0 e^{\frac{-E}{kT}} \quad [32]$$

donde E es del orden de 1 eV. Es preferible no identificar a E con el ancho de la banda prohibida,  $E_g$ , ya que no se cuenta con respaldo teórico suficiente. Entre los numerosos semiconductores orgánicos existentes, se puede mencionar la antracena, naftalena y ftalocianina.

Las proteínas son las sustancias biológicas en que mejor se muestran los efectos ya descritos.



## IMPERFECCIONES ESTRUCTURALES

No existen sólidos sin imperfecciones que, aun en pequeñas concentraciones, influyan en sus propiedades físicas. La plasticidad de los metales y las propiedades eléctricas de los semiconductores son dos ejemplos elocuentes de esta influencia. En un capítulo anterior se trató del efecto que sobre los semiconductores tienen las impurezas -- una de las formas de imperfección. Pasemos ahora a otras.

## a. Vacancias e Intersticiales

Las imperfecciones más conocidas, llamadas *defectos puntuales*, son las vacancias y los intersticiales. Las primeras, también llamadas defecto Schottky, corresponden a la ausencia de un átomo de su posición habitual dentro de la red cristalina, y las segundas a la presencia de un átomo adicional en un sitio donde no le corresponde. Cuando estos defectos se producen en pares, se los conoce con el nombre de "pares de Frenkel". En un sólido en equilibrio, la concentración  $s$  de los pares de Frenkel varía con la temperatura  $T$  y con la energía de formación  $E$ . Según la termodinámica, esta concentración es igual a:

$$s = Ne^{\frac{-E}{kT}} \quad [33]$$

donde  $N$  es la densidad de los átomos en el cristal.

La concentración de defectos puntuales se puede aumentar artificialmente por varios métodos. Uno de ellos consiste en calentar el cristal a temperaturas bastante elevadas y enfriarlo luego bruscamente. Si este proceso de enfriamiento es lo suficientemente rápido que impida la eliminación de los defectos creados a alta temperatura se logra congelar la concentración de vacancias e intersticiales correspondiente a la temperatura de calentamiento que, en muchos casos, produce una resistividad eléctrica adicional. Con este tipo de experimento se pueden estudiar, no sólo los defectos en función de la temperatura (de acuerdo con la ecuación [33]), sino también el proceso inverso o sea la aniquilación de las vacancias y de los intersticiales.

Cuando un semiconductor es sometido a este tratamiento y luego se lo calienta a temperaturas ligeramente superiores a la del ambiente, se notará que la resistividad adicional tiende a desaparecer. Ello se debe a que los defectos puntuales no son estables a estas temperaturas.

Otro método de incrementar en medida apreciable la concentración de defectos puntuales en los semiconductores, consiste en irradiarlos con electrones o neutrones u otras partículas pesadas para que se produzcan desplazamientos atómicos. En el silicio, la energía mínima necesaria para producir un desplazamiento por cada electrón es del orden de 0,5 millones de electrón-voltios. El uso de electrones se considera más adecuado que la irradiación con partículas pesadas, porque éstas últimas producen, en general, aglomeraciones de defectos, en tanto que los primeros producen defectos puntuales aislados, cuyo estudio es de mayor interés. Los defectos provocados por la irradiación se estudian por medio de medidas eléctricas u ópticas, por su efecto en el tiempo de recombinación y por otros medios. Sin embargo, las informaciones más detalladas sobre algunos defectos puntuales se obtienen mediante la resonancia paramagnética.

32

En el caso del silicio, los resultados obtenidos por este medio son sorprendentes, pues demuestran que los defectos producidos por irradiación electrónica son más complejos que los simples pares de Frenkel o defectos Schottky. Las vacancias producidas por irradiación a la temperatura ambiente se desplazan en el cristal hasta encontrar una impureza (Fig. 12). Este encuentro origina

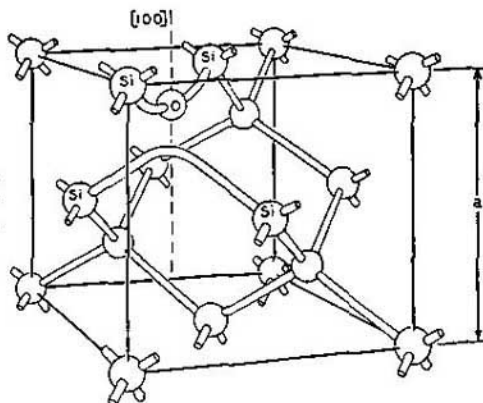


Fig. 12. Centro producido por la irradiación del silicio con electrones: vacancia cerca del oxígeno.

la formación de pares muy estables entre las vacancias y las impurezas, que constituyen los defectos observados a esa temperatura. Para obtener vacancias aisladas es necesario que la irradiación se efectúe a baja temperatura, la cual impide el desplazamiento de las vacancias y la formación de pares.

#### b. Dislocaciones

La dislocación es un defecto lineal producido en el cristal por el deslizamiento de una región con respecto a otra (Fig. 13). La

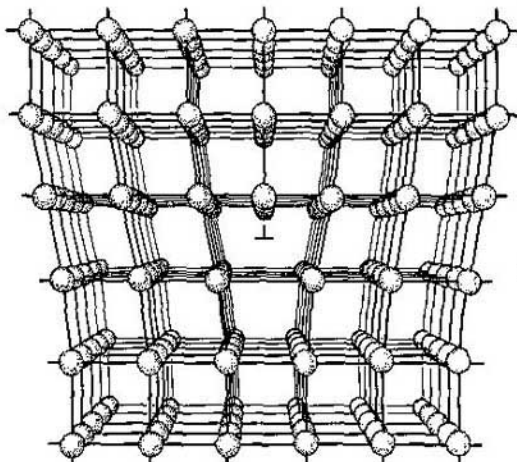


Fig. 13. Dislocación de un cristal. (De R. Levy, "Principles of Solid State Physics", 437, 1968. Reproducida con permiso de Academic Press, Nueva York, N.Y.)

importancia de las dislocaciones reside, entre otras cosas, en el hecho de que son causa de la plasticidad de los sólidos. Su influencia se extiende a las propiedades eléctricas del semiconductor, ya que cambian las concentraciones de electrones y agujeros, y reducen su movilidad. También reducen drásticamente el tiempo de vida de los portadores de carga, pues actúan como centros de recombinación.

Generalmente, los sólidos poseen gran número de dislocaciones que disminuyen su resistencia a la deformación. Se ha demostrado experimentalmente que los metales, por ejemplo, se deforman al estar sometidos a esfuerzos muy pequeños, de 100 a 1000 veces menores que el límite teórico calculado a partir de las fuerzas interatómicas. Ello se debe a que una dislocación puede desplazarse en la estructura cristalina bajo un pequeño esfuerzo produciendo corrimientos atómicos. Los alambres extremadamente finos ("whiskers") son por esta razón muy resistentes, ya que en su pequeño diámetro apenas hay dislocaciones.

### c. Difusión

El movimiento de los átomos en los sólidos se debe al proceso de difusión. Este proceso es el causante del movimiento de los átomos de la matriz en sí (autodifusión) y del movimiento de los átomos de las impurezas.

Una de las técnicas empleadas para el estudio de la difusión es la de isótopos radiactivos. Consiste en colocar una ínfima cantidad de radioisótopos sobre la superficie del semiconductor, el cual se calienta luego a una temperatura  $T$  por un tiempo  $t$ . Al enfriarse el semiconductor, la radiactividad se mide a distintas profundidades. De este modo se obtiene una curva que indica el grado de penetración del elemento difundido.

El interés principal de estos experimentos reside en determinar el coeficiente de difusión  $D$ , que indica la velocidad con que penetra la impureza en el sólido. Típicamente, la concentración  $C$  de la impureza a una distancia  $X$  de la superficie obedece a la siguiente ecuación:

$$C(X) = C(0)e^{\frac{-X^2}{4Dt}} \quad [34]$$

donde  $C(0)$  es la concentración en la superficie y  $t$  es el tiempo de calentamiento.

34

La magnitud de los coeficientes de difusión varía mucho debido a los diferentes mecanismos del movimiento atómico. Los dos casos extremos corresponden a los movimientos sustitucional e intersticial. En el primero de estos casos, la impureza sólo ocupa los sitios que corresponden a los átomos del semiconductor. Este proceso puede implicar el intercambio de posición entre un átomo de impureza y un átomo del semiconductor, o bien un desplazamiento de la impureza hasta un sitio vacante vecino.

La difusión de átomos de los elementos III y V en el silicio y en el germanio se produce por medio del mecanismo de vacancias. Esta difusión es muy lenta -- típicamente se obtienen valores de  $D$  entre  $10^{-11}$   $\text{cm}^2/\text{seg}$  y  $10^{-13}$   $\text{cm}^2/\text{seg}$  a temperaturas cercanas al punto de fusión de estos semiconductores. La ecuación 34 indica que, en un período de 24 horas ( $8,64 \times 10^4$  seg), alrededor de 50 de cada 100 átomos depositados en la superficie penetrarán una distancia de 0,01 mm.

La difusión por medio del mecanismo intersticial implica que la impureza difundida se mueve entre los átomos del semiconductor saltando de un intersticio a otro. Este proceso es mucho más rápido que el anterior. Por ejemplo, el litio se difunde en el



silicio y en el germanio con una constante de difusión del orden de  $10^{-6}$ , a temperaturas cercanas al punto de fusión, lo que significa que, en un período de 24 horas, penetra alrededor de 1 cm.

El litio representa un caso interesante, ya que también puede desplazarse, a temperatura ambiente, bajo la influencia de un campo eléctrico aplicado. Esta técnica consiste en colocar el litio en un punto de la muestra del semiconductor y aplicar un campo  $\vec{F}$  por un tiempo  $t$ , al cabo del cual se puede observar que los iones de litio ( $\text{Li}^+$ ) se han desplazado una distancia  $X$ . La movilidad del ión  $\mu_{\text{Li}}$  se calcula por la fórmula:

$$\mu_{\text{Li}} = \frac{X}{eFt} \quad [35]$$

y de la relación de Einstein:

$$D = \frac{\mu_{\text{Li}}kT}{e} \quad [36]$$

se obtiene el coeficiente de difusión  $D$ .

El proceso de difusión en un campo eléctrico ha sido aplicado a la producción de detectores de rayos  $\gamma$  (capítulo 10).



## EFECTOS VARIOS EN SEMICONDUCTORES

## a. Efecto Hall

El movimiento de los portadores de carga adquiere nuevas características en presencia de un campo magnético. En el estudio de estas características se emplea un filamento de un sólido al que se aplica un campo eléctrico  $\vec{F}$  en sentido longitudinal y un campo magnético  $\vec{H}$ , perpendicular a  $\vec{F}$ . Como consecuencia se produce en el filamento un voltaje en dirección perpendicular a las direcciones de  $\vec{F}$  y  $\vec{H}$  (Fig. 14). Este voltaje se llama voltaje Hall y es un efecto de suma utilidad en la física de los semiconductores, porque permite estudiar directamente la concentración de los portadores de carga y su signo.

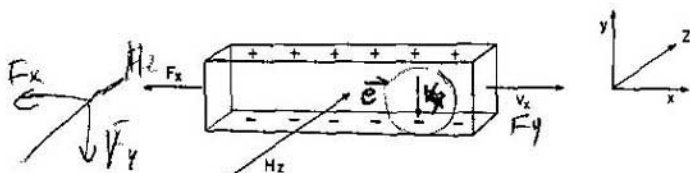


Fig. 14. Efecto Hall. Campo eléctrico aplicado en dirección  $X(F_x)$ , y un campo magnético en dirección  $z(H_x)$  produciendo un campo eléctrico  $F_y$ .

Analicemos el efecto Hall según la geometría de la figura 14.

En ausencia del campo magnético los electrones se mueven en una dirección  $X$ , opuesta a la dirección de  $\vec{F}$  y se produce una densidad de corriente  $\vec{j}_x$ . La fuerza  $\vec{f}$  sobre un electrón es igual a:

$$f_x = eF_x \quad [37]$$

Si sólo se aplica el campo magnético  $\vec{H}$  en la dirección  $z$ , la fuerza magnética sobre un electrón estará dirigida en la dirección  $y$ , y será igual a:

$$f_{ny} = -\frac{1}{c} \vec{v}_x \times \vec{H}_z \quad [38]$$

Esta fuerza empujará a los electrones (cargas negativas) en la dirección de la superficie inferior del filamento. Como conse-

cuencia se formará un campo eléctrico  $\vec{F}_y$ , que cancelará el efecto del campo magnético (ecuación [38]),

$$F_y = \frac{\bar{v}_x \vec{H}_z}{c} = \frac{\bar{j}_x \vec{H}_z}{nec} \quad [39]$$

La medida de este campo eléctrico  $\vec{F}_y$ , nos da la concentración de electrones  $n$ . El campo eléctrico será negativo cuando los portadores de cargas estén constituidos por electrones (semiconductores tipo  $n$ ), y positivo cuando estén constituidos por agujeros (semiconductores tipo  $p$ ). Este campo eléctrico es mucho mayor en los semiconductores que en los metales, debido a que en éstos últimos  $n$  es mucho mayor.

Al medir simultáneamente el efecto Hall y la conductividad eléctrica se obtiene el valor de la movilidad  $\mu_H$ , denominada movilidad Hall, ya que:

$$F_y \cdot \sigma = \frac{j_x H_z}{nec} \times \mu_H n = \frac{1}{c} j_x H_z \mu_H \quad [40]$$

Esta movilidad Hall difiere ligeramente de la movilidad medida por el método descrito a continuación.

#### b. Movilidad de Portadores de Carga Minoritarios

Uno de los experimentos básicos en semiconductores es el de la medición del movimiento de los portadores de carga minoritarios. En un semiconductor extrínseco, tipo  $p$ , los portadores mayoritarios están constituidos por agujeros con cargas positivas y los portadores minoritarios lo están por electrones, prevaleciendo la situación inversa para el caso de semiconductores tipo  $n$ .

Una manera directa de obtener portadores de carga en un semiconductor es por medio de luz con una longitud de onda apropiada (véase el inciso  $f$  de este capítulo). A continuación se describe un experimento realizado en un semiconductor tipo  $p$ , en el cual se estudian algunas de las características de los portadores de carga minoritarios.

Por medio de una batería A (Fig. 15) se aplica un campo eléctrico  $\vec{F}$  a un filamento. En la posición B se inyecta un pulso de luz que produce una concentración de electrones y agujeros mayor que la correspondiente al equilibrio. Los portadores se desplazan bajo la influencia del campo  $\vec{F}$  hasta alcanzar la posición C. La llegada del pulso a C, un tiempo  $t$  después de la inyección, aumenta la corriente en ese punto, efecto que puede observarse en el osciloscopio D. La movilidad de arrastre se define por:

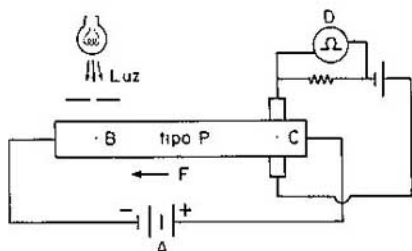


Fig. 15. Medida de la movilidad y de la recombinación de los portadores de carga minoritarios.

$$\mu = \frac{l}{tF} \quad [41]$$

donde  $l$  es la distancia BC. La velocidad de arrastre correspondiente a esa movilidad es igual a:

$$v_d = \mu F \quad [42]$$

En este caso, el pulso observado corresponde a electrones, ya que al cambiar la polaridad del campo  $\vec{F}$  el pulso desaparece.

En el caso de un semiconductor tipo  $n$ , el pulso estará constituido por agujeros.

La movilidad de los electrones es distinta de la de los agujeros, pero la de ambos depende de la temperatura y de la concentración de impurezas. Por ejemplo, en el germanio puro su valor respectivo es de:

$$\begin{aligned} \mu_e &= 3900 \text{ cm}^2/\text{V-seg} \text{ y} \\ \mu_h &= 1900 \text{ cm}^2/\text{V-seg a } 300^\circ\text{K} \end{aligned} \quad [43]$$

La movilidad y su variación con la temperatura dependen del tiempo de relajación de los portadores. En los sólidos, el movimiento de un electrón en ausencia de un campo aplicado se parece al movimiento al azar de una molécula de gas (Fig. 7a). En presencia del campo eléctrico  $\vec{F}$ , el movimiento electrónico adquiere una dirección que se superpone al movimiento al azar (Fig. 7b). El electrón cambia de dirección debido a colisiones con impurezas o con vibraciones atómicas (fonones). En ausencia de éstas, el camino libre de un electrón sería infinito.

Se define el tiempo de relajación  $\tau$  como el tiempo promedio entre dos colisiones. De esta forma la movilidad, la conductivi-

dad y la corriente son todas funciones del tiempo de relajación:

$$\begin{aligned}\mu &= \frac{e\tau}{m^*} \\ \sigma &= ne\mu = \frac{ne^2\tau}{m^*} \\ j &= ne\vec{v}_d = ne\mu\vec{F} = \frac{ne^2\tau\vec{F}}{m^*}\end{aligned}\quad [44]$$

De las ecuaciones [43], [44] calculamos que el tiempo de relajación correspondiente al germanio, a la temperatura de 300°K, es del orden de  $10^{-13}$  seg, y su velocidad  $v_d$  en un campo eléctrico de 1 V/cm de  $3,9 \times 10^3$  cm/seg. Pero la velocidad térmica  $v$  de un electrón definida por la ecuación

$$1/2 mv^2 = 3/2 kT \quad [45]$$

es del orden de  $10^7$  cm/seg, a 300°K. Esto significa que, por ejemplo, en el caso del experimento de la figura 15 los electrones al pasar de B a C cubren, en realidad, una distancia más de 1000 veces mayor.

40

La variación de la movilidad con la temperatura suministra información sobre el mecanismo de relajación. A temperatura ambiente, las colisiones con vibraciones atómicas limitan, por lo general, los tiempos de relajación, en tanto que a temperaturas bajas, donde las vibraciones son muy reducidas, las colisiones son producidas por átomos de impurezas.

### c. Recombinación

Los portadores de carga producidos por el pulso de luz en la figura 15 muestran también el efecto de recombinación. Si en este experimento se varía la posición del punto C con respecto a B, se observa que la amplitud del pulso en C disminuye exponencialmente a medida que aumenta la distancia BC (Fig. 16). Los electrones desaparecen durante el recorrido. Con este fenómeno se asocia un tiempo de vida definido como el tiempo durante el cual la concentración de portadores de carga minoritarios decae en  $1/e$  de su magnitud. El tiempo  $\tau_R$  no se relaciona con el tiempo de relajación  $\tau$ , ya que el electrón sufre muchas colisiones durante su tiempo de vida ( $\tau_R \gg \tau$ ).

Un electrón en la banda de conducción puede recombinarse con un agujero por medio de un centro de recombinación, representado por  $E_a$  en la figura 17. Este centro puede consistir de una im-

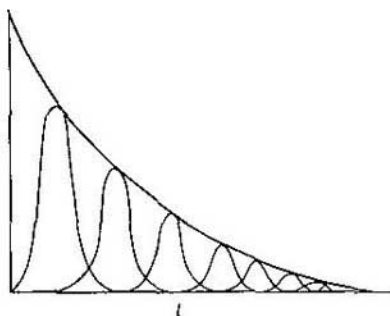


Fig. 16. Amplitud de la señal observada en el osciloscopio de la figura 15 en función de la distancia  $l = BC$ . La amplitud disminuye debido a la recombinación de los portadores minoritarios.

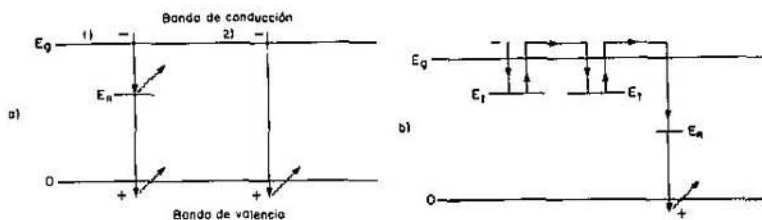


Fig. 17. a) Fenómeno de recombinación. Los electrones se recombinan con los agujeros por medio de un centro de recombinación  $E_R(1)$  o directamente (2); b) Trampas  $E_t$  que permiten al electrón regresar a la banda de conducción antes de recombinarse.

pureza, vacancia, dislocación o, en general, de una imperfección cristalina, y al igual que los donadores o aceptadores está representado por un nivel de energía en la banda prohibida. Al ser el electrón atraído por el centro de recombinación pierde energía en forma de fonones o fotones.

El tiempo de vida  $\tau_R$  depende de la carga efectiva del centro de recombinación y es aproximadamente igual a:

$$\tau_R = \frac{1}{NvA} \quad [46]$$

donde  $N$  es la concentración de los centros de recombinación,  $v$  la velocidad térmica del portador de carga y  $A$  la sección de captura del portador por el centro. El tiempo característico  $\tau_c$  en crista-

les de germanio y silicio muy puros varía de  $10^{-5}$  a  $10^{-3}$  segundos. Para muchas impurezas la sección de captura A es de  $10^{15}/\text{cm}^2$ , lo que significa que aun magnitudes de  $10^{15}$  impurezas por  $\text{cm}^3$  tienen un efecto notable en la reducción de  $\tau_p$ . La actuación de muchas imperfecciones como centros de recombinación ha sido ampliamente estudiada y se han catalogado los valores correspondientes de A.

En la parte 2 de la figura 17a aparece otro mecanismo de recombinación que ocurre por vía directa. Este proceso prevalece, por ejemplo, en el SbIn, a temperaturas elevadas, pero es poco efectivo en el germanio y en el silicio.

42 Existe aún otro efecto que se manifiesta como un tiempo aparente de vida mucho más largo que el descrito. Ello se debe a imperfecciones denominadas *trampas* que no actúan en la forma descrita anteriormente, sino que permiten que el electrón regrese a la banda de conducción antes de recombinarse (Fig. 17b). De esta forma, el electrón puede pasar un tiempo considerable ligado a las trampas (representadas por  $E_t$  en la Fig. 17b) antes de encontrar un centro de recombinación  $E_r$ . En este caso, aunque el tiempo total de vida del electrón puede ser de varios minutos, solamente una pequeña fracción de este tiempo transcurre en la banda de conducción. La diferencia entre las trampas y los centros de recombinación se basa en la alta probabilidad de que los electrones evadan las trampas y pasen a la banda de conducción, comparada con la menor probabilidad de que los electrones se recombinen con el agujero. En general existen procesos análogos para los agujeros.

#### d. Paramagnetismo en los Semiconductores

En presencia de un campo magnético aplicado, el movimiento electrónico se cuantifica de tal forma que el spin de cada electrón tiene la libertad de adoptar una de las dos orientaciones permitidas por las reglas cuánticas, ya sea paralela o antiparalela al campo magnético.

En el caso de sistemas multielectrónicos (átomos, moléculas, sólidos) se presentan esencialmente dos posibilidades. En una de ellas, todos los electrones se pueden orientar en pares --la mitad con spin paralelo y la otra mitad con spin antiparalelo al campo magnético. Este caso conduce al diamagnetismo, que no nos interesa aquí. El otro caso corresponde al paramagnetismo --presencia de un exceso de electrones cuyos spins, están dirigidos en una de las dos direcciones.



Los semiconductores covalentes intrínsecos son diamagnéticos a la temperatura del cero absoluto, debido a que todos los enlaces interatómicos consisten de pares de electrones de spins opuestos.

Hay varias situaciones en las que el semiconductor es paramagnético. Una de ellas ocurre en los semiconductores extrínsecos a causa de las impurezas, y es más fácil de describir con donadores de la columna V, tales como el fósforo, el arsénico, el antimonio, etc. Aunque los cuatro electrones utilizados en la formación de enlaces covalentes forman un conjunto diamagnético, el quinto electrón contribuye al paramagnetismo. Esta situación prevalece únicamente a temperaturas bajas (típicamente inferiores a 20°K), ya que es sólo entonces cuando el electrón se halla localizado en órbita alrededor del donador, como se ha dicho en el capítulo 5. A temperaturas más elevadas, el electrón impar pasa a la banda de conducción y el paramagnetismo originado en la situación ya descrita desaparece. La gran extensión de las órbitas electrónicas de los donadores de la columna V produce un efecto excepcional, ya que el electrón impar (o mejor dicho su función de onda) cubre sitios correspondientes a centenares de átomos del cristal en la vecindad del donador. La técnica de resonancia paramagnética permite obtener información detallada sobre las interacciones de este electrón con los núcleos de los átomos vecinos. El silicio, en particular, es muy útil para este estudio debido a que está compuesto principalmente de dos isótopos:  $^{28}\text{Si}$  y  $^{29}\text{Si}$ . El primero es el más abundante (95%), pero sus núcleos no tienen momento magnético alguno. En cambio, el  $^{29}\text{Si}$  (5%) sí lo tiene y, por consiguiente, sus núcleos interactúan con los electrones de los donadores. La resonancia paramagnética permite detectar la intensidad de estas interacciones. A partir de esta intensidad la cual varía según la distancia y la orientación del  $^{29}\text{Si}$  con respecto al donador, se ha podido elaborar un mapa tridimensional de la distribución de la onda electrónica en el cristal, con el átomo donador como origen.

El paramagnetismo también se produce en los semiconductores, incluso en los intrínsecos, cuando hay electrones en la banda de conducción. Las características de estos electrones son muy distintas de las del caso anterior, donde están ligados a los donadores, ya que no se localizan de preferencia en ningún sitio del cristal.

Entre estos dos extremos --los electrones localizados y los de conducción-- media una escala de posibilidades para observar la transición gradual de un semiconductor a un metal. Si se introduce en el cristal semiconductor una concentración de donadores del orden de  $10^{15}/\text{cm}^3$ , se puede calcular fácilmente que entre uno y otro mediará una distancia de  $10^{-6}$  cm, o sea 1000 Å. En este caso,

como los electrones de los donadores tienen radios del orden de 20 a 70 Å, no se pueden comunicar entre sí. Esta situación cambia al añadirse al cristal mayores concentraciones. Las del orden de  $10^{18}/\text{cm}^3$  producen separaciones cuyo promedio es de 100 Å, lo que significa que habrá también una fracción de donadores con separaciones menores que permitirán que las funciones de onda de los electrones se superpongan. En este caso, ya no se puede hablar de donadores aislados y los niveles de energía  $E_d$  (Fig. 7) empiezan a formar una banda de energía, de manera análoga a como se forman las bandas de energía en los sólidos. Los electrones de los donadores ya no estarán localizados, como ocurre con bajas concentraciones, y aun a temperaturas cercanas al cero absoluto se podrá observar conducción eléctrica en estas pequeñas bandas.

Este efecto puede ser observado mediante la resonancia paramagnética, ya que la pérdida gradual de localización electrónica a medida que aumenta la concentración se manifiesta en cambios de los espectros. El comportamiento electrónico a altas concentraciones de donadores es muy parecido al del metal, donde los electrones están libres incluso a bajas temperaturas.

## 44

### e. Resonancia Ciclotrónica

Si aplicamos un campo magnético constante  $H$  en una dirección  $z$  resultará que cualquier partícula con carga eléctrica describirá círculos en el plano  $xy$ . Si la partícula se caracteriza por una masa  $m^*$ , una carga  $e$  y una velocidad  $v$  se tiene la relación:

$$\frac{m^* v^2}{r} = Hev \quad [47]$$

donde  $r$  es el radio del círculo descrito por la partícula. La frecuencia  $\nu_c$  del movimiento electrónico (número de vueltas por segundo) será de:

$$\nu_c = \frac{He}{2\pi m^*} \quad [48]$$

Esta frecuencia se denomina *frecuencia ciclotrónica*, porque se asemeja al movimiento de las partículas en los ciclotrones.

Si aplicamos un campo de radiofrecuencia, la partícula absorberá energía siempre que la frecuencia aplicada sea igual a  $\nu_c$ , y como consecuencia el radio del círculo aumentará. Este efecto de resonancia puede ser detectado experimentalmente en los semiconductores, y permite determinar la masa efectiva  $m^*$  de los electrones o agujeros por medio de la ecuación [48]. (Véanse algunas masas efectivas en el Cuadro III.)

### Cuadro III

#### Algunas Masas Efectivas ( $m^*$ ) de Electrones y Agujeros

	Electrones		Agujeros	
	$m_1^*/m$	$m_2^*/m$	$m_1^*/m$	$m_2^*/m$
Germanio	1,64	0,0819	0,28	0,044
Silicio	0,98	0,19	0,49	0,16
SbIn	0,015			

Los dos valores de masas efectivas en el silicio y en el germanio se deben a la anisotropía de las bandas de conducción y de valencia ( $m$  = masa de un electrón libre).

#### f. Fenómenos Ópticos

Los semiconductores intrínsecos absorben cuantos de luz cuando su energía es igual a la de la banda prohibida, originándose como consecuencia pares de electrones y agujeros. La medida de absorción, en función de la longitud de onda, permite una evaluación independiente del ancho de la banda prohibida  $E_g$ , ya que la absorción se ajusta a la siguiente ecuación:

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} = E_g \quad [49]$$

En los semiconductores extrínsecos se observan otras absorciones debido a la existencia de estados donadores o aceptadores localizados (Fig. 9). Las absorciones, en este caso, corresponden a la promoción de un electrón del estado donador o aceptador a las bandas de conducción y valencia. Un valor común de la energía de ionización de un estado donador es de 0,05 eV (Cuadro II), lo que implica una absorción en la región infrarroja. El parecido entre los donadores y el átomo de hidrógeno hace suponer que también ellos exhiben una serie de estados excitados. En efecto, este hecho ha sido confirmado experimentalmente.

Además de la absorción óptica, se observa también en ciertos casos el fenómeno de la emisión de luz, llamado luminiscencia. Este fenómeno ocurre por la recombinación de electrones y agujeros, y la longitud de onda de la emisión depende de la transición electrónica del proceso (véase Recombinación). La luminiscencia puede observarse en una variedad de semiconductores, principal-

mente en semiconductores compuestos, como, por ejemplo, el SCd, PGa, OZn, y otros. La longitud de onda de la luz emitida varía en una escala muy extensa de 3300 a 165.000 Å. La eficiencia de las emisiones, definidas como el cociente entre la energía emitida y la energía necesaria para la excitación, es de un porcentaje muy elevado, y llega a alcanzar el 80% en el caso del AsGa.

La fotoconductividad es una forma de conductividad eléctrica que se añade a la normal y que se origina bajo la influencia de luz.

Cuando la iluminación es constante se produce una concentración de portadores de carga que se recombinan continuamente y conducen a un estado de equilibrio. En este estado, el incremento de la conductividad original puede ser apreciable y se observa fácilmente. La fotoconductividad se presta a la detección de fotones que tengan una energía correspondiente a la de la banda prohibida. En el caso del SbIn, el ancho de su banda prohibida lo hace un excelente detector de luz infrarroja.

#### g. Electrones Calientes

Engeneral, el campo eléctrico aplicado (o voltaje) y la corriente eléctrica correspondiente son proporcionales. Esta proporcionalidad, llamada Ley de Ohm, tiene una validez muy amplia, aunque no universal.

De acuerdo con la relación:

$$\vec{j} = ne\mu\vec{F} = ne\vec{v} \quad [50]$$

la Ley de Ohm supone que la concentración electrónica  $n$  y la movilidad  $\mu$  no dependen del campo  $\vec{F}$ . Sin embargo, experimentos efectuados en semiconductores, han demostrado que la movilidad sí puede depender del campo eléctrico, y que, por lo tanto, no siempre es válida la Ley de Ohm.

Cuando  $F$  es relativamente bajo, los electrones permanecen en equilibrio con el cristal. Ello significa que la energía aportada por el campo eléctrico a los electrones se disipa rápidamente por medio de colisiones electrónicas. Campos más intensos aportan más energía y por consiguiente mayor velocidad, y en estas condiciones, los electrones encuentran gran dificultad en recuperar el equilibrio.

Si la velocidad del arrastre ( $v_d = \mu F$ ) en algunos semiconductores excede a la velocidad del sonido, tanto el tiempo promedio entre colisiones  $\tau = l/v$  ( $l$  es el camino medio entre dos colisiones) como

la movilidad disminuyen. Se puede hablar entonces de electrones calientes, indicando con esta expresión que éstos no se encuentran en equilibrio con la red cristalina y que su velocidad corresponde a temperaturas más elevadas que la del cristal. La movilidad en estos casos obedece a la relación:

$$\mu' = \mu(1 - \alpha F^2) \quad [51]$$

donde  $\mu$  representa la movilidad en campos eléctricos bajos y es constante. Como consecuencia de la disminución de movilidad, la corriente eléctrica no es función lineal del campo  $F$  (Fig. 18).

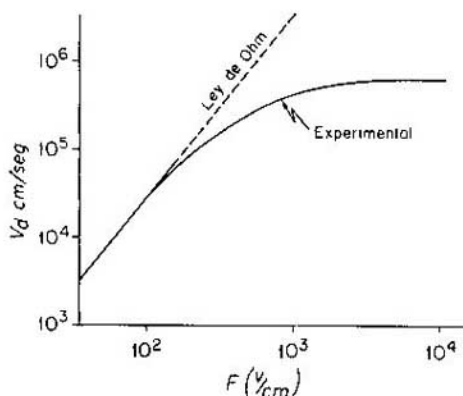


Fig. 18. Desviación de la ley de Ohm en campos eléctricos elevados.

En el caso del germanio, la movilidad electrónica  $\mu$ , a temperatura ambiente, es de  $3900 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{seg}$ . Como la velocidad de los fonones es igual a  $5 \times 10^5 \text{ cm/seg}$  se calcula que en campos eléctricos superiores a  $100 \text{ V/cm}$ , habrá desviaciones de la Ley de Ohm. El experimento de la figura 18 comprueba este hecho.



## APLICACIONES

a. Unión  $p$ - $n$ 

La unión  $p$ - $n$  es la unidad básica en la mayoría de los dispositivos electrónicos y, por tanto, conviene una breve descripción de su funcionamiento.

Como ya se ha mencionado, en un semiconductor intrínseco la densidad de electrones y la de agujeros de conducción son iguales (ecuaciones [21]-[22]). El producto de estas dos densidades da como resultado:

$$np = Ke^{-E_g/kT} \quad [52]$$

cantidad que depende de  $E_g$  y, por consiguiente, varía de un semiconductor a otro.

Esta relación persiste en semiconductores extrínsecos:

$$n_n p_p = n_n p_n = Ke^{-E_g/kT} \quad [53]$$

donde  $n_n$  y  $p_n$  representan respectivamente la concentración de electrones y agujeros de conducción en un semiconductor tipo  $n$ , y  $n_p$  y  $p_p$  representan las de un semiconductor tipo  $p$ .

Pasemos ahora a un monocristal compuesto de regiones  $n$  y  $p$ . En equilibrio térmico, la respectiva concentración de los portadores de carga  $n_n$ ,  $p_n$  y  $n_p$  y  $p_p$  a los dos lados de la unión  $p$ - $n$  se puede deducir de la resistividad respectiva.

Examinemos cuidadosamente la zona llamada de transición, donde se unen estas dos regiones. Encontraremos que hay un gradiente de concentración de agujeros libres a través de la unión y una corriente de agujeros correspondiente, debido a que la densidad de los agujeros del lado  $p$  es mayor que la del lado  $n$  ( $p_p > p_n$ ). También se halla que los electrones libres se mueven del lado  $n$  al lado  $p$  ( $n_n > n_p$ ). En la estructura  $p$ - $n$  el movimiento de electrones en la dirección de la región  $p$  produce un exceso de cargas

positivas en la región  $n$ , (dentro de la zona de transición) debido a la presencia de átomos donadores ionizados. Asimismo, los agujeros que se difunden de la región  $p$  a la región  $n$  dejan en la región de transición  $p$  cargas negativas de los aceptadores ionizados. En estas condiciones, se produce un campo eléctrico muy elevado debido a las pequeñas dimensiones de la región de transición ( $10^{-4}$  cm) (Fig. 19). Este campo se opone a que continúe el flujo de electrones y agujeros a través de la unión, y de esta forma se establece el equilibrio, durante el cual no hay transferencia neta de portadores de carga. Fuera de la región de transición, el potencial eléctrico no varía y, por consiguiente, el campo eléctrico es cero.

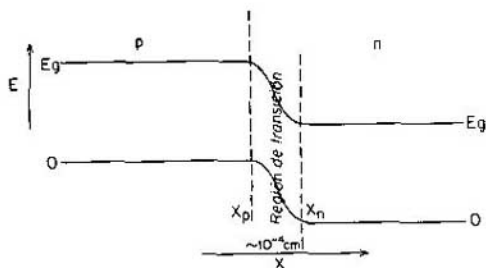


Fig. 19. Unión  $p$ - $n$ . Un campo eléctrico elevado en la región de transición impide el paso de electrones de  $n$  a  $p$  y de agujeros de  $p$  a  $n$ .

Veamos ahora qué ocurre si se aplica un potencial  $V$  a una unión  $p$ - $n$ . Aquí se obtiene una nueva situación que no corresponde al equilibrio de la figura 19.

El voltaje positivo aplicado a la región  $p$  disminuye la diferencia de potencial entre las dos regiones y permite que los agujeros pasen de  $p$  a  $n$  y los electrones de  $n$  a  $p$ . En ambos casos, estos portadores de carga son minoritarios una vez que atraviesan la unión. Como tales se recombinan y desaparecen en tiempo  $\tau_r$  a una distancia

$$L = \sqrt{D\tau_r} \quad [54]$$

de la unión  $p$ - $n$ ; en esta expresión  $D$  es la constante de difusión de los portadores de carga. Por esto, a distancias algunas veces mayores que  $L$ , la densidad de los portadores minoritarios corresponde al equilibrio.

La densidad de la corriente resultante es la suma de las densidades de corriente de los electrones y de los agujeros:

$$j = j_e(e^{\frac{qV}{kT}} - 1)$$



donde  $j_s$  depende de las resistividades de ambos lados y del tiempo de recombinación.

Los voltajes positivos (polarización directa) producen corrientes elevadas, y los negativos (polarización inversa) corrientes  $j = -j_s$  muy bajas que sólo dependen de las propiedades del material (Fig. 20). Estas características son propias de un rectificador.

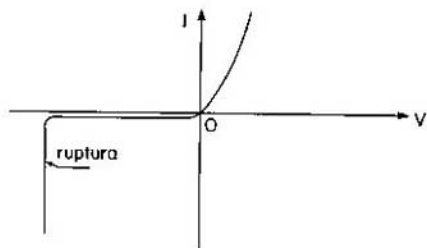


Fig. 20. Relación entre corriente y voltaje aplicado en una unión  $p-n$ . Comportamiento típico de un rectificador. Fenómeno de ruptura producido por alta polarización inversa.

#### b. Ruptura de Avalancha

Si a una unión  $p-n$  se le aplica una alta polarización inversa -- que produce campos eléctricos elevados -- se notará que aquélla deja de rectificar y que la corriente aumenta de modo desproporcionado (Fig. 20). En estas condiciones, los agujeros y los electrones adquieren suficiente energía para crear por impacto pares de electrones y agujeros que, a su vez, producen más pares. Con la multiplicación del número de portadores de carga se produce el fenómeno de ruptura. El proceso es semejante a la descarga en gases, y ocurre en la región de transición, debido a la facilidad con que se obtienen en esta zona altos campos eléctricos. Como el campo eléctrico en la región de transición depende de las resistividades de las regiones  $p$  y  $n$ , la multiplicación es función de la resistividad y, por tanto, cuanto más alta sea ésta mayor es el voltaje necesario para provocar la ruptura. Campos eléctricos de hasta 200.000 voltios/cm producen  $10^4$ - $10^6$  pares de electrones-agujeros por centímetro de la unión.

Hay otro mecanismo de producción de pares electrón-agujero donde la multiplicación se debe exclusivamente a la excitación directa de los electrones de la banda de valencia a la banda de conducción en altos campos eléctricos. La indicación experimental favorece, en la mayoría de los casos, el primer mecanismo.

Conviene agregar que el fenómeno de ruptura es reversible, ya que no conduce a la destrucción del semiconductor. Una vez que se disminuye la polarización inversa la unión está de nuevo en condición de rectificar.

### c. Transistor

El transistor es la aplicación más conocida de los semiconductores y consta de dos uniones  $p-n$  situadas muy cerca una de la otra (Fig. 21). Hay transistores  $p-n-p$ , tal como el de la figura 21, pero igualmente pueden producirse estructuras  $n-p-n$ . Las tres regiones del transistor se llaman respectivamente emisor ( $p_1$ ), base ( $n$ ) y colector ( $p_2$ ).

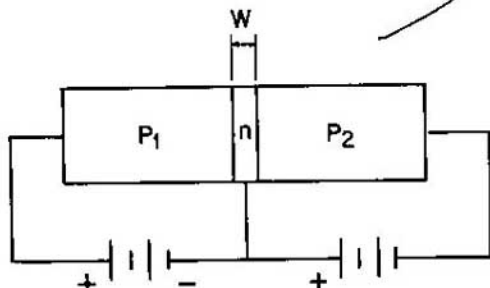


Fig. 21. Transistor  $p-n-p$ .

Las polaridades de la figura 21 corresponden a la polarización directa para la unión  $p_1-n$  y a la inversa para la unión  $n-p_2$ . Con esta distribución de voltaje, los agujeros pasan de la región  $p_1$  a la región  $n$  y los electrones de  $n$  a  $p_1$ . Si la conductividad de la región  $p_1$  es muy superior a la de la región  $n$ , el transporte de la corriente se hará principalmente por los agujeros. En este caso los agujeros se constituirán en portadores de carga minoritarios una vez que entren en la base, la cual atravesarán para entrar en la región  $p_2$ . Si el ancho de la base permite que los agujeros se difundan por ella en un tiempo menor que el de recombinación, la mayoría de los agujeros originados en el emisor penetrarán en el colector.

El emisor, la base y el colector del transistor se parecen al cátodo, rejilla y placa del tubo de vacío. En la unión  $p_1-n$  una pequeña cantidad de potencia aplicada controla potencias mucho mayores en el circuito colector. Igualmente, en un tubo de vacío, potencias reducidas aplicadas a la rejilla controlan altas potencias en el circuito de la placa. El control de cantidades apreciables de potencia por cantidades pequeñas constituye la esencia de la amplificación.

El transistor funciona en la escala de frecuencias determinadas por el tiempo que tardan los agujeros en atravesar la base. El inverso de este tiempo equivale aproximadamente a la máxima frecuencia a que el transistor puede operar.

Hay una gran variedad de transistores, y se aplican a diferentes usos. El transistor está sustituyendo a los tubos de vacío en la mayoría de las aplicaciones, sobre todo porque permite reducir el tamaño de los aparatos electrónicos y, además, porque consume menos potencia y no tiene componentes que se desgasten con el uso.

#### d. Pilas Solares

La radiación solar que llega a la Tierra es de enorme magnitud. Se calcula que el Sol nos regala cada 40 horas un total de energía equivalente a la obtenida de todos los depósitos de petróleo, gas y carbón. La conversión directa de energía solar en potencia eléctrica ha sido deseada desde hace mucho, pero, en general, los métodos empleados han sido poco eficientes (nunca han excedido en 1%), lo que ha impedido su competencia efectiva con plantas convencionales (hidroeléctricas, termoeléctricas, etc.). Es aquí donde la unión  $p-n$  de silicio ha probado su importancia al permitir una eficiencia superior al 11%.

La pila solar consiste en una oblea de silicio de tipo  $n$  con una capa delgada del tipo  $p$ . El espesor de la región  $p$  es de 0,0003 cm, el mismo de la región de transición de la unión  $p-n$ , la cual se caracteriza por su intenso campo eléctrico. La luz absorbida en esta región produce pares de electrones y agujeros. El campo eléctrico obliga a éstos últimos a moverse en la dirección  $p$  y a los primeros en la dirección  $n$ , produciendo así una diferencia de potencial entre las regiones  $p$  y  $n$ . El voltaje así producido es de 0,6 V en el silicio. Si se completa el circuito externo con una resistencia, se obtendrá como resultado una corriente eléctrica. De este modo, la energía luminosa se convierte en energía eléctrica. La eficiencia de la pila de silicio se ha definido como la relación de la potencia que aparece a través de la resistencia del circuito a la potencia solar que ilumina la pila.

Conviene recordar que la energía necesaria para producir un par electrón-agujero en el silicio es de 1,1 eV, lo que quiere decir que los fotones deben poseer una longitud de onda de 1,1 micrones ( $1,1 \times 10^{-4}$  cm).

Si la energía del fotón es menor que esta cifra, no produce portadores, y si es mayor, el exceso de energía se pierde en forma de calor. El máximo número de fotones de la radiación solar ocurre a:

$$\lambda = 0,7 \mu \quad [56]$$

que se acerca bastante a lo necesario para que el silicio sea un excelente convertidor de energía. El uso de pilas de silicio está

bastante difundido en el sistema telefónico de los Estados Unidos, por ejemplo, para cargar las baterías de los amplificadores transistorizados en regiones rurales. Los satélites artificiales también usan pilas solares, pero su uso generalizado no es por ahora económicamente factible debido al alto costo de la producción de cristales de silicio.

#### e. Detectores de Rayos $\gamma$

Otra aplicación de la unión  $p-n$  utilizada en los últimos años, es la detección de rayos  $\gamma$ . Considérese un cristal de germanio inicialmente del tipo  $p$ . La difusión de litio (donador) en este cristal da origen a la formación de una unión (véase Difusión). Si a esta unión se aplica un campo eléctrico  $\vec{F}$ , los iones positivos del litio se desplazan y forman la estructura  $n-i-p$ , que constituye el detector (Fig. 22), donde  $i$  es la región de alta resistividad (intrínseca). Al atravesar el detector los rayos gamma, producen pares electrón-agujero de manera parecida a lo que ocurre en la fotoconductividad. Operando el detector en polarización inversa se puede detectar a los portadores de carga, caso de que se hayan producido en la región del campo eléctrico de la unión  $p-n$ . La estructura  $p-i-n$  aumenta la región de transición, que en la práctica tiene de 1 a 20 mm de espesor, lo que permite una detección muy eficiente de los rayos gamma. A causa de la alta difusividad de los iones de litio, el detector tiene que ser operado a temperaturas de 77°K.

54

Los detectores de más uso en la actualidad son los de Ge(Li), debido a que su resolución es por lo menos diez veces mejor que la de otros detectores.

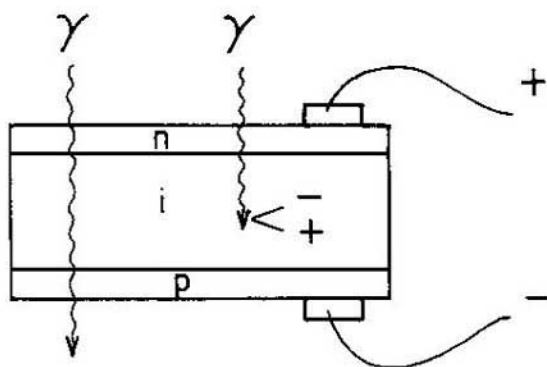


Fig. 22. Detector de rayos gamma. Un rayo gamma incidente produce electrones (-) y agujeros (+) que, a su vez, originan corriente en el circuito externo.

## f. Semiconductores Lasers

El primer laser\* se construyó en 1960. Este dispositivo produce una emisión de luz monocromática, coherente, direccional y muy potente. Estas características de que carecen las fuentes de luz comúnmente usadas, se deben a que la emisión de luz se origina en una transición electrónica entre dos niveles cuánticos de energía, lo que constituye el reverso de la absorción cuántica. Más concretamente, el laser utiliza tres niveles de energía del sistema (Fig. 23). Una luz intensa excita a los electrones del nivel 1 al nivel 3, cuando su frecuencia es igual a:

$$\nu_{13} = \frac{E_3 - E_1}{h} \quad [57]$$

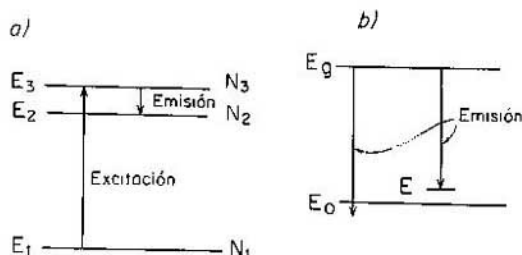


Fig. 23. Funcionamiento de un Laser. a) Excitación del nivel  $E_1$  a  $E_3$  produce un exceso de electrones en el nivel  $E_3$  comparado con  $E_2$  ( $N_3 > N_2$ ) y conduce a la emisión de luz entre  $E_3$  y  $E_2$ . b) Emisión tipo Laser en un semiconductor entre la banda de conducción y la banda de valencia ( $E_g$  a  $E_0$ ) o entre  $E_g$  y un nivel localizado  $E$ .

Esto provoca una emisión inducida entre los niveles  $E_3$  y  $E_2$ , siempre y cuando la población del nivel  $E_3$  sea mayor que la de  $E_2$ , hecho que no coincide con la distribución normal de equilibrio. Para esto se necesita que la relajación entre  $E_2$  y  $E_1$  sea mayor que entre  $E_3$  y  $E_2$ . La frecuencia de la luz resultante será de:

$$\nu_{32} = \frac{E_3 - E_2}{h} \quad [58]$$

o sea:

$$\lambda_{32} = \frac{c}{\nu_{32}} = \frac{ch}{E_3 - E_2} \quad [59]$$

\* Light amplification by stimulated emission radiation (amplificación de luz por medio de una emisión de radiación estimulada).

de tal forma que una variedad de sistemas --gaseosos, líquidos o sólidos-- emitirán radiación de diferente longitud de onda, dependiendo de la separación entre los niveles  $E_3$  y  $E_2$ . Es posible construir estructuras que amplifiquen esta emisión de luz para producir una oscilación sostenida. Gran número de materiales emiten luz por este proceso, ya sea en forma de pulsos o continua, con longitudes de onda que varían entre límites muy amplios. El empleo de estos materiales se hace cada día más frecuente, tanto en la ciencia como en la tecnología, por sus características excepcionales.

Los primeros lasers con base de semiconductores fueron contruidos en 1962 con arseniuro de galio. La emisión tipo laser en los semiconductores depende: 1) de que hayan niveles de energía apropiada y, 2) de la creación de una distribución invertida de electrones (o agujeros) similar a la de la figura 23. Estas dos condiciones producen una emisión que corresponde a la recombinación de los portadores de carga, como se describió anteriormente. La pérdida de energía de un portador de carga en el proceso de recombinación puede efectuarse por medio de la emisión de fonones o fotones. Se puede calcular que semiconductores como, por ejemplo, el arseniuro de galio o el antimonio de indio son superiores al silicio y al germanio, ya que la emisión de fotones de los primeros es máxima.

56

Las transiciones a que se debe la emisión pueden ocurrir entre las bandas de conducción y de valencia, o entre una de las bandas y un nivel de energía correspondiente a alguna impureza que se encuentre localizada en la banda prohibida (centro de recombinación). Para que la emisión sea monocromática (en transiciones que se originen en la banda de conducción) es necesario que los electrones que emiten los fotones se encuentren en una escala estrecha de niveles de energía cercanos a  $E_g$ .

La inversión de poblaciones de portadores se puede obtener por medio de una unión  $p-n$  con polarización directa y alta densidad de corriente (por ejemplo  $10^4$  amp/cm<sup>2</sup>). Los portadores minoritarios se recombinan a una distancia de la unión  $p-n$  (corrientemente de 10-15 micrones) y emiten luz en el proceso.

A temperaturas del nitrógeno líquido, el arseniuro de galio emite radiación de tipo laser de  $\lambda = 8,42 \text{ \AA}$ , lo que equivale a  $\Delta E = 1,47 \text{ eV}$ . En este semiconductor,  $E_g$  es igual a 1,51 eV lo que significa que la transición causante de la emisión está relacionada con un nivel de la banda prohibida. En los semiconductores en general la variación en el ancho de la banda prohibida ( $E_g$ ) produce emisión de luz entre ultravioleta e infrarroja lejana.

## DEDICATORIA Y AGRADECIMIENTO

A mi madre, cuyo apoyo constante ha sido siempre una ayuda en mi carrera científica.

Mi agradecimiento a Flor Borrelli y a Lourdes y Miguel Arroyo, por las muchas horas dedicadas pacientemente a mejorar el estilo de este trabajo, así como también a Elsa T. de Morales, por haber mecanografiado el manuscrito.

## BIBLIOGRAFIA

- (1) HANNAY, B., ed. *Semiconductores*, Reinhold, Nueva York, N. Y. (1959). Nivel intermedio y avanzado.
- (2) KITTEL, C. *Introduction to Solid State Physics*, Wiley, Nueva York, N. Y., 3a. ed. (1966). Nivel intermedio y avanzado.
- (3) MIDDLEBROOK, R. D. *An Introduction to Junction Transistor*, Wiley, Nueva York, N. Y. (1957). Nivel intermedio.
- (4) LONGINI, R. L. *Introduction to Semiconductor Physics*, Wiley, Nueva York, N. Y. (1963). Nivel intermedio y avanzado.
- (5) SZE, S. M. *Physics of Semiconductor Devices*, Wiley, Nueva York, N. Y. (1959). Nivel avanzado.
- (6) PIERCE, J. R. "Innovation in Technology", *Scientific American*, 199, 117, septiembre (1968).
- (7) BILANIUK, O. M. "Semiconductor Particle Detector", *Scientific American*, 207, 78, octubre (1962).
- (8) WANNIER, G. "The Nature of Solids", *Scientific American*, 187, 39, diciembre (1952).
- (9) SCHAWLOW, A. "Advances in Optical Masers", *Scientific American*, 209, 34, julio (1963).
- (10) SPARKS, M. "The Junction Transistor", *Scientific American*, 187, 29, julio (1952).
- (11) RAINSBECK, G. "The Solar Battery", *Scientific American*, 193, 102, diciembre (1955).
- (12) MOREHEAD, Jr., F. F. "Light Emitting Semiconductors", *Scientific American*, 215, 109, diciembre (1967).

Las citas (6) a (12), que se refieren a artículos publicados en la revista "Scientific American", constituyen una excelente introducción a los temas abordados en esta monografía.



## COLECCION DE MONOGRAFIAS CIENTIFICAS

### Publicadas

#### Serie de matemática

- N° 1. La Revolución en las Matemáticas Escolares, por el Consejo Nacional de Maestros de Matemática de los Estados Unidos de América.
- N° 2. Espacios Vectoriales y Geometría Analítica, por Luis A. Santaló.
- N° 3. Estructuras Algebraicas, por Enzo R. Gentile.
- N° 4. Historia de las Ideas Modernas en la Matemática, por José Babini.
- N° 5. Álgebra Lineal, por Orlando Villamayor.
- N° 6. Álgebra Lineal e Geometría Euclidiana, por Alexandre Augusto Martins Rodrigues.
- N° 7. El Concepto de Número, por César A. Trejo.
- N° 8. Funciones de Variable Compleja, por José I. Nieto.
- N° 9. Introducción a la Topología General, por Juan Horváth.
- N° 10. Funções Reais, por Djairo G. de Figueiredo.

59

#### Serie de física

- N° 1. Concepto Moderno del Núcleo, por D. Allan Bromley.
- N° 2. Panorama de la Astronomía Moderna, por Félix Cernuschi y Sayd Codina.
- N° 3. La Estructura Electrónica de los Sólidos, por Leopoldo M. Falicov.
- N° 4. Física de Partículas, por Igor Saavedra.
- N° 5. Experimento, Razonamiento y Creación en Física, por Félix Cernuschi.
- N° 6. Semiconductores, por George Bemski.

#### Serie de química

- N° 1. Cinética Química Elemental, por Harold Behrens Le Bas.
- N° 2. Bioenergética, por Isaias Raw y Walter Colli.
- N° 3. Macromoléculas, por Alejandro Paladini y M. Burachik.
- N° 4. Mecanismo de las Reacciones Orgánicas, por Jorge A. Brieux.
- N° 5. Elementos Encadenados, por Jacobo Gómez Lara.
- N° 6. Enseñanza de la Química Experimental, por Francisco Giral.

### Serie de biología

- N° 1. La Genética y la Revolución en las Ciencias Biológicas, por José Luis Reissig.
- N° 2. Bases Ecológicas de la Explotación Agropecuaria en la América Latina, por Guillermo Mann F.
- N° 3. La Taxonomía y la Revolución en las Ciencias Biológicas, por Elías R. de la Sota.
- N° 4. Principios Básicos para la Enseñanza de la Biología, por Oswaldo Frota-Pessoa.
- N° 5. A Vida da Célula, por Renato Basile.
- N° 6. Microorganismos, por J. M. Gutiérrez-Vázquez.

### En preparación

#### Serie de matemática

Probabilidad e Inferencia Estadística, por Luis A. Santaló.  
Introducción a la Lógica Matemática, por Gregorio Klimovsky.  
Introdução ao Cálculo Numérico, por Ivan de Queiroz Barros.  
La Revolución en las Matemáticas Escolares (Segunda Parte), por Howard F. Fehr y colaboradores.

#### Serie de física

Fuerzas Nucleares, por Oscar Sala.  
Radiación Cósmica, por Gastón Mejía y Magín Zubieta.  
Aceleradores de Partículas, por Fernando Alba Andrade.  
Física Cuántica, por Onofre Rojo Asenjo y H. McIntosh.  
Física Espacial, por Fernando de Mendonça.

#### Serie de química

Temas Modernos de Química Inorgánica, por Rubén Levitus.  
Complejos, por Carlos Andrade.  
Fotoquímica de Moléculas Sencillas, por Ralf D. Penzhorn.

#### Serie de biología

Hereditariade Humana, por P. H. Saldanha.  
Biosíntesis de Proteínas y el Código Genético, por Jorge E. Allende.  
Los Virus, por Enriqueta Pizarro.  
Elementos de Inmunología e Inmunquímica, por Sergio Estrada-Parra y Félix Córdoba.  
Principios Generales de Microbiología, por Norberto J. Palleroni.

Nota. Las personas interesadas en adquirir estas obras deben dirigirse a la División de Ventas y Promoción, Organización de los Estados Americanos, Washington, D. C.