

# Información General sobre Materiales, Seguridad y Equipos para la Nanotecnología

**ESC 211**

*Traducción: Prof. Esteban Rosim Fachini – Universidad de Puerto Rico – Recinto de Río Piedras*

© 2013 The Pennsylvania State University

# **Unidad 3**

## **Visión General de Materiales**

### **Conferencia 7**

#### **Clasificando los Materiales según sus Propiedades Físicas: Propiedades Eléctricas, Parte I**

# Contenido

- Las Unidades Básicas para Hacer Materiales—Átomos
- Átomos, Moléculas y Materiales
- Modos de clasificar los Materiales
  - \* Tipo de enlace químico
  - \* Orgánico e Inorgánico
  - \* Fase
  - \* Estructura
  - \* Propiedades químicas
  - \* Propiedades físicas

# Contenido

- **Modos de Clasificar los Materiales**
  - \* **¿Qué significa “propiedades físicas”?**
  - \* **Clasificando según las propiedades físicas**
  - \* **Propiedades eléctricas:**
    - **Conducción de Corriente Eléctrica**
    - **Polarización (Propiedades Dieléctricas)**
  - \* **Conducción de electrones y de huecos**

# Propiedades Físicas

- Las propiedades físicas son las que se pueden observar sin que la sustancia cambie químicamente.
- Una propiedad física es cualquier propiedad del material que describa una interacción que no sea química con otros materiales o el ambiente.
- Una propiedad del material puede ser constante o una función de variables tales como temperatura, presión o frecuencia de excitación.

# Hay dos tipos de Propiedades Físicas Eléctricas:

- (1) Conducción de Corriente Eléctrica
- (2) Polarización (Propiedades Dieléctricas)

# **Conducción de Corriente Eléctrica**

**Las Corrientes Eléctricas pueden ocurrir en los Materiales por los Electrones, Huecos, Pares de Cooper (solamente en los superconductores), e Iones**



# Terminología para la Conducción Eléctrica

## Corriente Eléctrica

- El movimiento de carga **a distancias macroscópicas** en un material por la influencia de un campo eléctrico se llama corriente eléctrica o simplemente corriente.

## Corriente electrónica o mediante Huecos

- En algunos **sólidos**, electrones libres, huecos, o ambos se pueden mover a **distancias macroscópicas** debido a un campo eléctrico con relativa facilidad.

## Corriente Iónica

- En los **plasmas**, **algunos sólidos y algunos líquidos**, los transportadores de cargas pueden ser **iones**. En estos materiales, cationes o aniones se mueven macroscópicamente a través del sustrato transportando carga.

## Corriente por Par de Cooper

- Cuando los sólidos están en su estado superconductor, los transportadores de carga son **electrones apareados (espín hacia arriba + espín hacia abajo)**.

# Terminología (continuación)

## Conductividad

- Medida de cuán fácil es para que un campo eléctrico genere una corriente. **(Medida normalmente en mhos/centímetro o Siemens/cm; S/cm)**. Generalmente se debe a los electrones y huecos e/o iones. La conductividad es un **parámetro característico** como la densidad. ¡Para un superconductor la conductividad es infinita!

## Resistividad

- Es el recíproco de la conductividad **(normalmente medida en ohm-centímetros;  $\Omega$ -cm)**. Es un parámetro característico del material como la densidad.

## Resistencia

- Depende de la resistividad del material y sus dimensiones. Es una medida de cuánto el material se opone al flujo de la corriente eléctrica. Es definida como  $R = V/I$  donde  $R$  es la resistencia,  $V$  es el voltaje impuesta a la muestra y  $I$  es la corriente resultante. **No es un parámetro característico del material.**

# Clasificación Eléctrica de los Materiales

## Conductores

- Son materiales con **electrones libres, huecos o iones** abundantes de modo que permiten el movimiento de cargas a distancias macroscópicas (corriente) con relativa facilidad.
- Los metales como la plata, el cobre, el oro y el aluminio son buenos conductores eléctricos. Tienen resistividades en el orden de  $10^{-6} \Omega\text{-cm}$ .

# Clasificación Eléctrica de los Materiales (Cont.)

## Aislantes (dieléctricos)

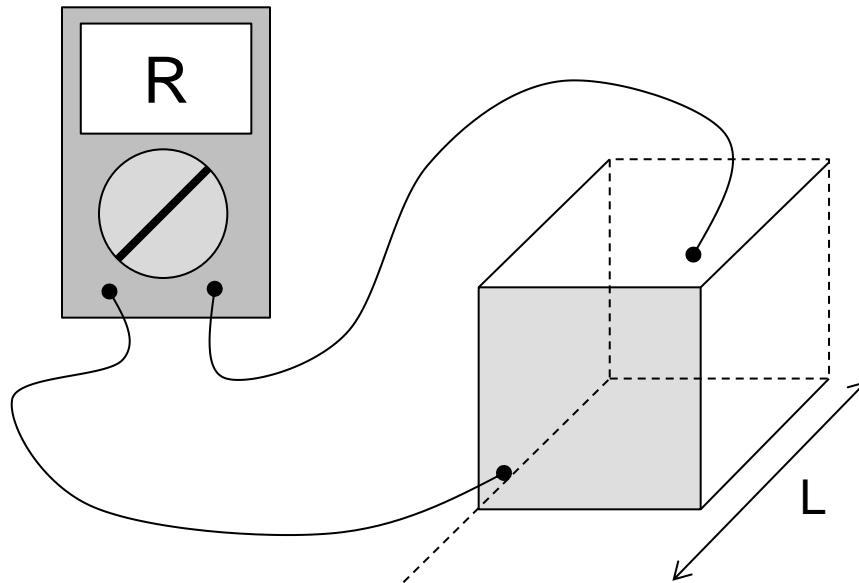
- Materiales sin conducción iónica y cuyos electrones no están disponibles para realizar el flujo eléctrico. Los electrones y huecos no están libres de modo que  $n$  y  $p$  son prácticamente cero.
- Elementos con capa de valencia llena, vídreos ( $\text{SiO}_2$ ), cerámicas y plásticos son buenos aislantes.
- Los electrones en esos materiales solamente se mueven a distancias sub-nanométricas cuando sujetos a un campo eléctrico; o sea, no conducen, solamente se polarizan (**sólo tienen comportamiento dieléctrico**).

# Clasificación Eléctrica de los Materiales (Cont.)

## Semiconductores

- Materiales que tienen una conductividad entre un aislante ( $\sim 10^{-8}$  S/cm) y un buen conductor ( $\sim 10^6$  S/cm).
- Los semiconductores elementales, como el silicio y el germanio, tienen cuatro electrones en la capa de valencia (elementos del grupo IV).
- Los semiconductores también pueden ser compuestos como GaAs y polímeros orgánicos como el poli(3-hexiltiofeno), abreviado como P3HT.
- De modo distinto a los metales, la conductividad de los semiconductores puede ser variada significativamente mediante **dopaje**.

# Resistencia y Resistividad



A = área transversal

Resistividad

$$\rho = R \times \frac{A}{L}$$

Resistencia

## Ejemplos de unidades

$\rho$ : Ohms-cm

R: Ohms

A: cm<sup>2</sup>

L: cm

Rearreglando  $\rightarrow R = \rho \times \frac{L}{A}$

**Hablemos primeramente de corrientes eléctricas debido a electrones y huecos.**

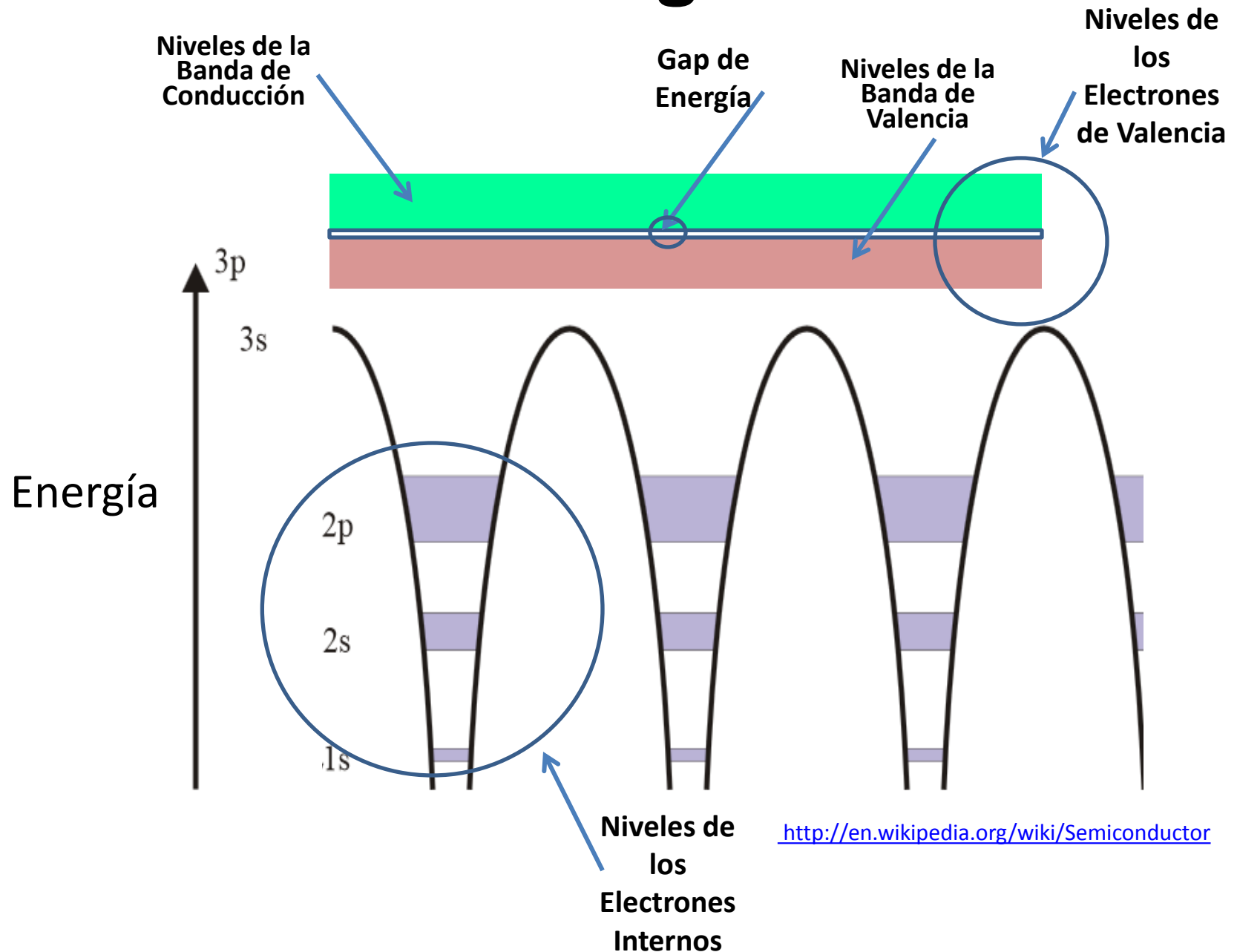
**Para esto, debemos recordar el hecho que solamente ciertos niveles de energía están permitidos para los electrones en los materiales.**

**Solamente hay ciertos niveles de energía permitidos para los electrones en los materiales. Ejemplo: niveles en el átomo de hidrógeno.**

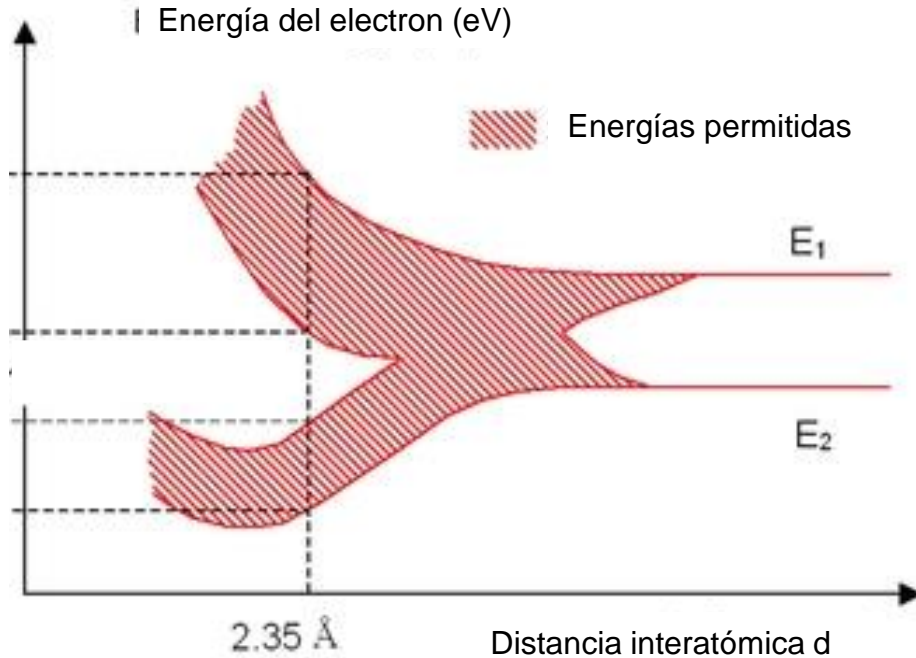
Nivel de energía	Energía
1	-13.6 eV
2	-3.4 eV
3	-1.51 eV
4	-.85 eV
5	-.54 eV



# Niveles de Energía en Sólidos



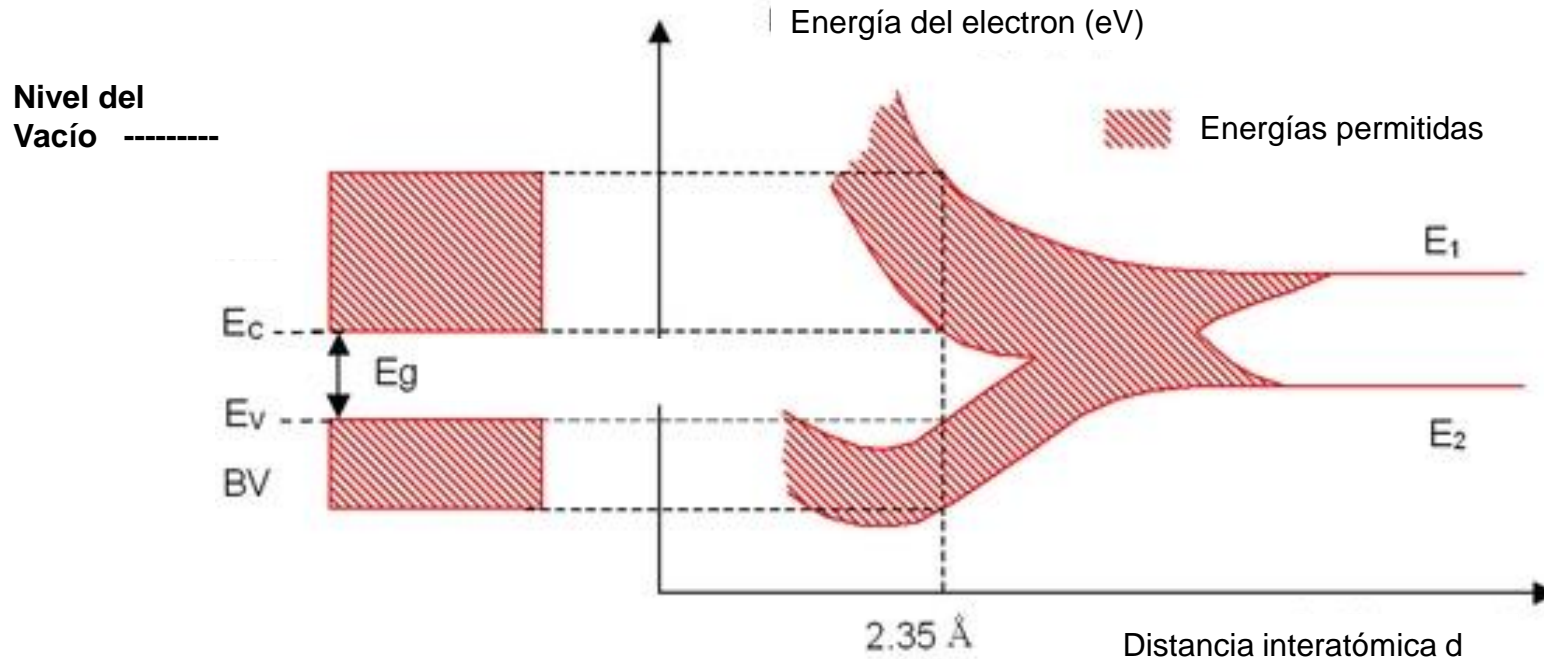
# Estructura de la Banda de Energía para los Electrones de Valencia



Cada nivel de energía de un átomo está cuantizado y ocupado por dos electrones de espines contrarios. Cuando se aproximan los átomos, los niveles de energía se desdoblan en estados muy cercanos y forman bandas energéticas debido a las interacciones mutuas entre los electrones.

[http://optique-ingenieur.org/en/courses/OPI\\_ang\\_M05\\_C02/co/Contenu.html](http://optique-ingenieur.org/en/courses/OPI_ang_M05_C02/co/Contenu.html)

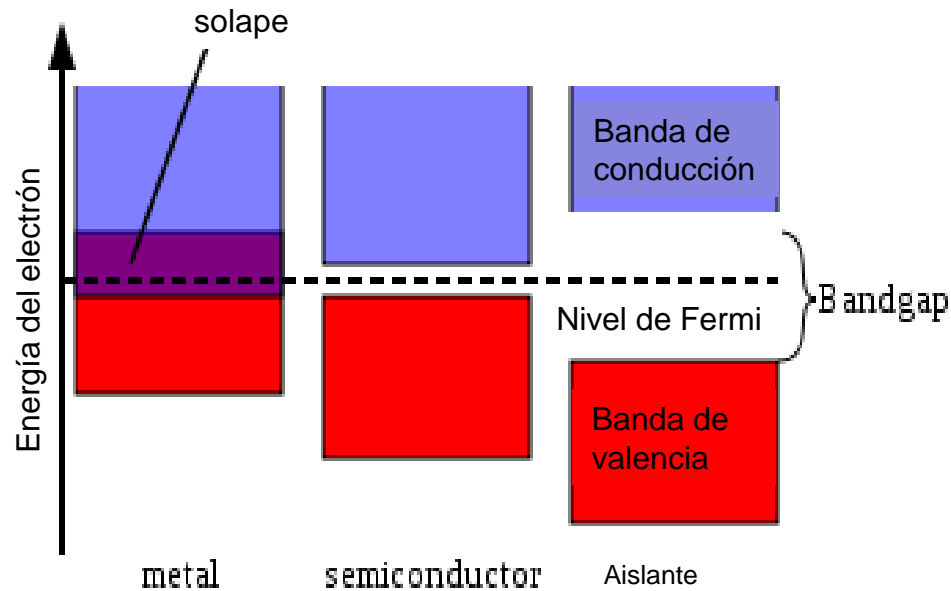
# Estructura de la Banda de Energía (continuación)



- La estructura de la banda energética se logra para la distancia interatómica en el equilibrio.

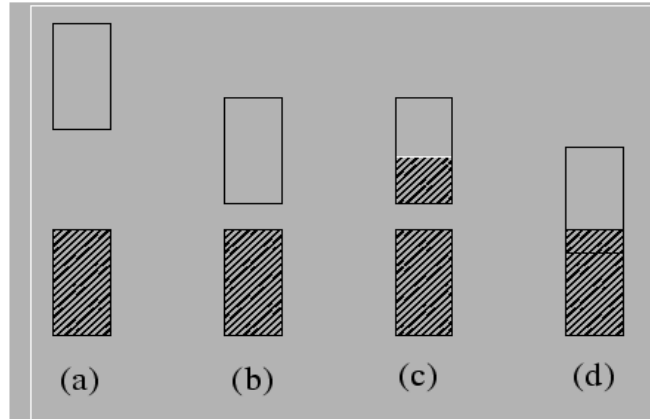
[http://optique-ingenieur.org/en/courses/OPI\\_ang\\_M05\\_C02/co/Contenu.html](http://optique-ingenieur.org/en/courses/OPI_ang_M05_C02/co/Contenu.html)

# Estructura de la Banda de Energía para los Electrones de Valencia



[http://en.wikipedia.org/wiki/Electronic\\_band\\_structure](http://en.wikipedia.org/wiki/Electronic_band_structure)

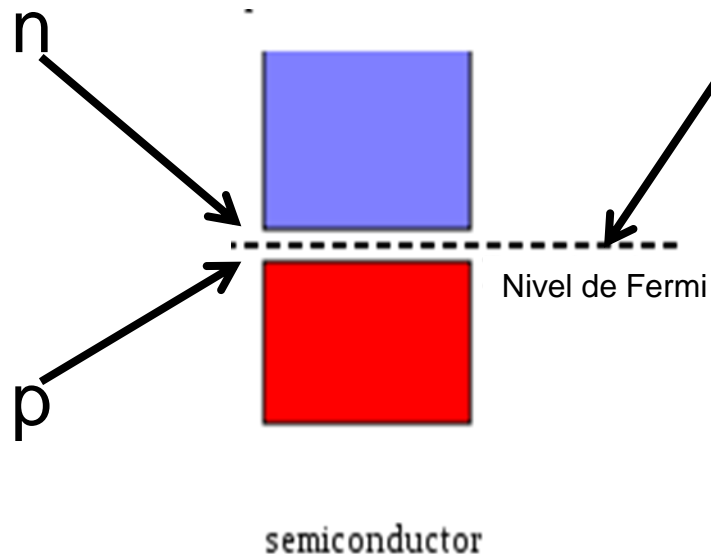
# Estructura de la Banda de Energía para los Electrones de Valencia



[http://psi.phys.wits.ac.za/teaching/Connell/phys284/2005/lecture-07/lecture\\_07/node5.html](http://psi.phys.wits.ac.za/teaching/Connell/phys284/2005/lecture-07/lecture_07/node5.html)

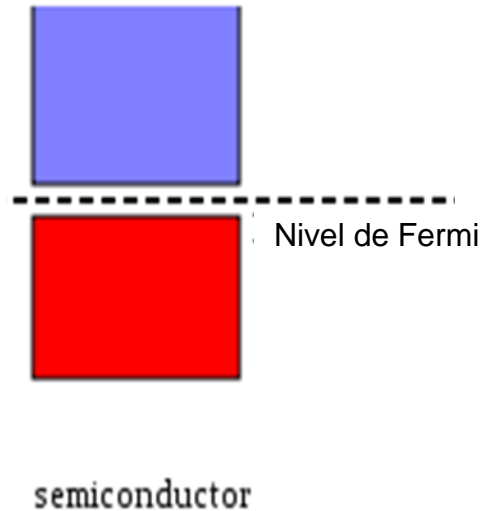
- “**n**”, el número de electrones libres por volumen, es constante para un metal.
- “**n**” es función de la temperatura para un semiconductor intrínseco.
- “**p**”, el número de huecos libres por volumen, es función de la temperatura para un semiconductor intrínseco.
- **$n = p$  en un semiconductor intrínseco.**

# ¿Cuántos electrones y huecos libres hay en la Banda de Energía?

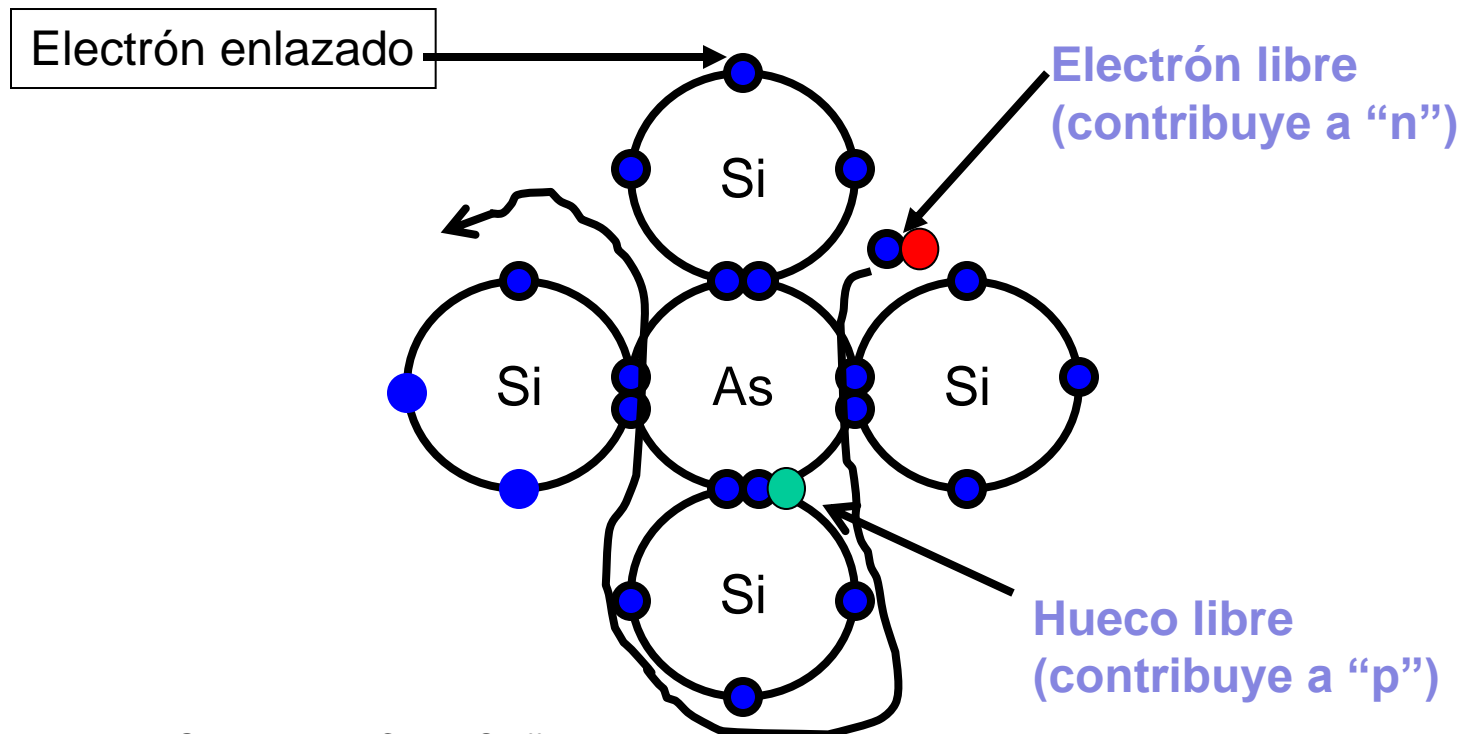


- \* El nivel de Fermi está en el medio del band gap cuando  $n = p$ .
- \* El nivel de Fermi no tiene que estar siempre en el medio.
- \* Cuando “n” no es igual a “p”, el material es llamado **extrínseco**.

# ¿Cuál es la conexión entre la representación de la Banda de Energía y aspectos físicos de los electrones de Valencia?



# La Conexión entre la Banda de Energía y aspectos Físicos



Public Domain: Image Generated by CNEU Staff  
for free use



# Expresiones Matemáticas para la Densidad de Corriente

$$J = en\mu_n\xi + ep\mu_p\xi$$

Labels and their corresponding variables in the equation:

- Densidad de Corriente →  $J$
- Número de electrones libres por unidad de volumen →  $n$
- Número de huecos libres por unidad de volumen →  $p$
- Movilidad del electrón →  $\mu_n$
- Movilidad del hueco →  $\mu_p$
- Campo eléctrico →  $\xi$

- La densidad de corriente **J** es más útil que corriente **I** porque no depende del tamaño de la muestra.
- $n$  y  $p$  dependen de la temperatura para un semiconductor intrínseco.
- $n$  y  $p$  dependen del dopaje para un semiconductor extrínseco.
- ¿Qué son los **parámetros de movilidad**?
- ¿Qué unidades se usan?
- ¿Qué hace con que parezcan metales?

# ¿Por qué los Semiconductores son tan especiales? Porque...

- Pueden cambiar dramáticamente su conductividad si están dopados (semiconductores extrínsecos).
- Pueden crear regiones de tipo n y p por dopaje diferencial en zonas distintas del material.
- Se puede usar estas regiones para hacer uniones (“junctions”).
- Un **campo eléctrico significativo** puede existir dentro del semiconductor. Esto no ocurre en un metal una vez que se aleja de **su superficie**.
- Se puede aplicar campos externos para modular n y p.
- **No se puede modular n y p en un metal.**

# **Algunos Ejemplos de Semiconductores**

# Semiconductores Inorgánicos

- Carbono (C), Silicio (Si), Germanio (Ge)
- Compuestos inorgánicos semiconductores

IVA	
6	12.011
<b>C</b>	
Carbon	
2.62	
14	28.086
<b>Si</b>	
Silicon	
2.33	
32	72.61
<b>Ge</b>	
Germanium	
5.22	

# Compuestos Inorgánicos

## Semiconductores

IIIA	VA
5 10.811 <b>B</b> Boron 2.24	7 14.007 <b>N</b> Nitrogen 3.37
13 26.982 <b>Al</b> Aluminum 1.70	15 30.974 <b>P</b> Phosphorus 2.02
31 69.723 <b>Ga</b> Gallium 1.91	33 74.922 <b>As</b> Arsenic 2.72
49 114.818 <b>In</b> Indium 1.71	51 121.76 <b>Sb</b> Antimony 2.40

- Materiales del grupo III/V
  - La mayoría de los compuestos semiconductores están formados de elementos de los grupos III/V de la tabla periódica.
- Arseniuro de Galio (GaAs)
  - Es el material del grupo III/V más común.

# Compuestos Inorgánicos

## Semiconductores (Cont.)

IIB	VIA
<div>30 65.39</div> <div><b>Zn</b></div> <div>Zinc</div> <div>7.14</div>	<div>8 15.999</div> <div><b>O</b></div> <div>Oxygen</div> <div>1.429*</div>
<div>48 112.411</div> <div><b>Cd</b></div> <div>Cadmium</div> <div>8.65</div>	<div>16 32.066</div> <div><b>S</b></div> <div>Sulfur</div> <div>2.07</div>
<div>80 200.59</div> <div><b>Hg</b></div> <div>Mercury</div> <div>13.52</div>	<div>34 78.96</div> <div><b>Se</b></div> <div>Selenium</div> <div>4.80</div>
	<div>52 127.60</div> <div><b>Te</b></div> <div>Tellurium</div> <div>6.24</div>
	<div>84 (209)</div> <div><b>Po</b></div> <div>Polonium</div> <div>9.4</div>

- Materiales de los grupos II/VI
  - Materiales compuestos hechos de los grupos IIB/VIA.
- Materiales comunes de los grupos II/VI son Telururo de cadmio (CdTe) y seleniuro de cinc (ZnSe).

# Compuestos Inorgánicos

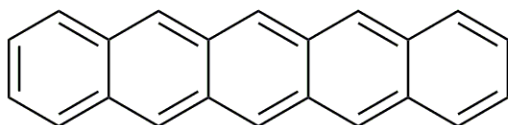
## Semiconductores(Cont.)

IVA	
6	12.011
<b>C</b>	Carbon
2.62	
14	28.086
<b>Si</b>	Silicon
2.33	
32	72.61
<b>Ge</b>	Germanium
2.32	

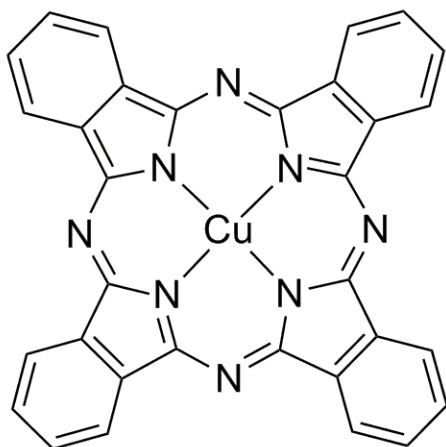
- Además de los materiales de los grupos III/V y II/VI, se pueden combinar los semiconductores intrínsecos para lograr materiales con las características eléctricas deseadas.
- Germanuro de silicio (SiGe) y carburo de silicio (SiC) son algunos ejemplos de tales compuestos.

# Algunos Semi-Conductores Orgánicos

## Moléculas Orgánicas (pequeñas)

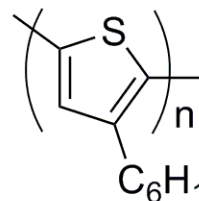


Pentaceno

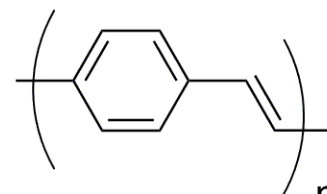


Ftalocianina de cobre  
**CuPc**

## Polímeros Orgánicos



Poli(3-hexiltiofeno)  
**P3HT**



Poli(fenil vinileno)  
**PPV**



# **¿Y qué es Dopaje?**

# Dopaje—Cambio de las concentraciones de Huecos y Electrones en los Semiconductores

## Dopaje

- Es introducir una impureza (dopante) en un **semiconductor inorgánico** para cambiar sus propiedades electrónicas. **Se emplean concentraciones bajas---no se trata de hacer una aleación.**
- Hacer **una oxidación parcial o añadir iones** a un **semiconductor orgánico** para cambiar sus propiedades electrónicas.
- El grado de cambio de las propiedades eléctricas depende de la concentración relativa del dopante en el material.

## Dopaje proporciona una oportunidad única de:

- Controlar la resistividad
- Generar conducción por electrones o huecos
- Reposicionar el nivel de Fermi
- Crear uniones (“junctions”)

# Impurezas vs. Contaminantes

## Impureza

- Desde una perspectiva de un semiconductor, es una sustancia foránea, tal como un dopante, puesta intencionalmente para lograr cierto resultado deseado.

## Contaminante

- Una sustancia foránea que se encuentra en el material de modo no intencional, normalmente en detrimento de su funcionamiento normal.

# Dopantes de tipo P

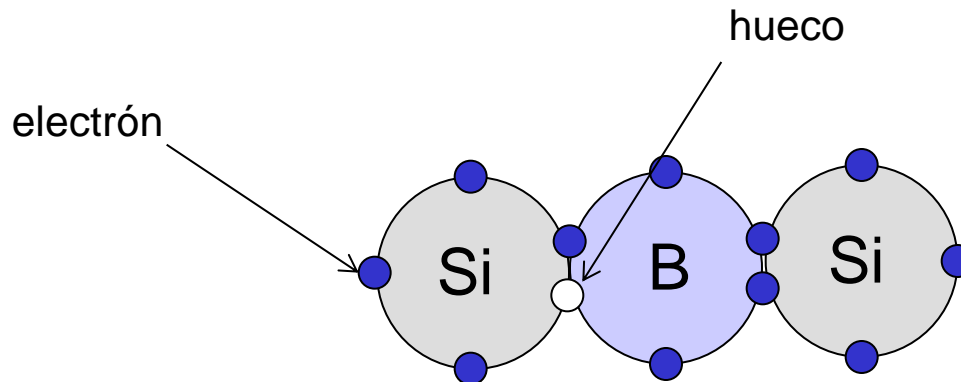
- Los dopantes de tipo P generan huecos porque el dopante usado tiene un electrón de valencia menos que el silicio.
- En el caso del Si, el hueco proviene de que el silicio no puede completar el octeto de electrones de valencia.
- Tipo “P” se refiere a que el hueco tiene carga positiva.

# Dopantes de tipo P (Cont.)

- Son miembros del grupo IIIA de la tabla periódica
  - Tienen 3 electrones de valencia, en vez de los 4 del silicio.
  - El elemento básico es el boro (B).

# Dopantes de tipo P (Cont.)

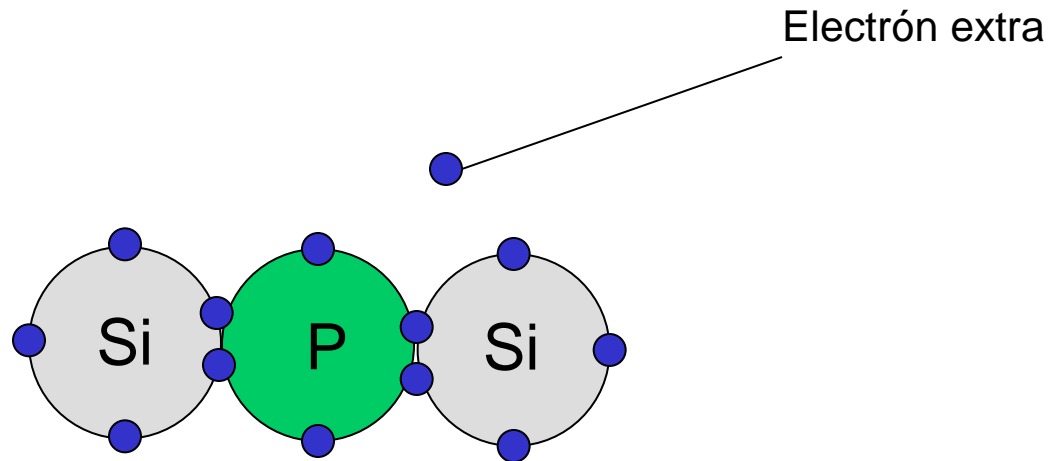
Los átomos se enlazan covalentemente (comparten sus electrones de valencia). El boro sólo tiene  $3e^-$  para compartir y no hará uno de los enlaces.



Public Domain: Image Generated by CNEU Staff  
for free use

# Dopante de tipo N

Los átomos enlazarán covalentemente. El fósforo tiene 5 e<sup>-</sup> de valencia lo que resulta en un e<sup>-</sup> no enlazado, sobrante.



Public Domain: Image Generated by CNEU Staff  
for free use

# Resumen de los Dopantes para el Silicio

	<u><b>Tipo N</b></u>	<u><b>Tipo P</b></u>
Polaridad	Negativo	Positivo
Conducción	Electrones	Huecos
Elemento	P, As, Sb	B
Terminología del Dopante	Donante	Aceptador



# Dopantes para el Silicio

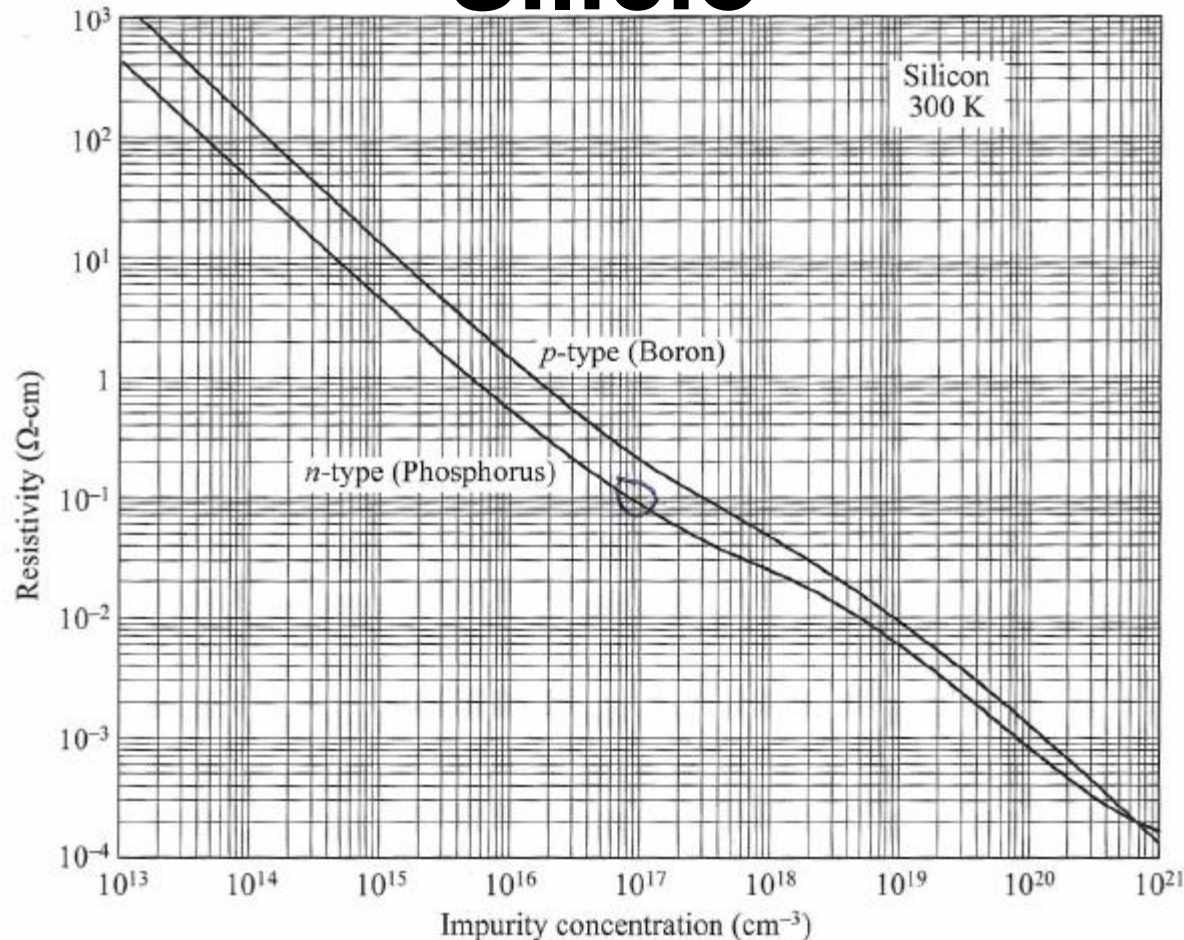
<u>Dopante</u>	<u>Fuente</u>	<u>Nombre químico</u>
Arsénico	$\text{AsH}_3$	Arsano
Fósforo	$\text{PH}_3$	Fosfano
Fósforo	$\text{POCl}_3$	Oxicloruro de Fósforo
Boro	$\text{B}_2\text{H}_6$	Diborano
Boro	$\text{BF}_3$	Trifluoruro de Boro
Boro	$\text{BBr}_3$	Tribromuro de Boro
Antimonio	$\text{SbCl}_5$	Pentacloruro de Antimonio

# Recosimiento Termal Rápido - RTA

- Este tratamiento se usa para reparar la estructura cristalina y activar el dopante posibilitándole localizarse en **sitios de substitución**.
- Algunos sistemas pueden dejar fluir un gas durante el proceso.
- Típicamente se hace un calentamiento rápido de la muestra hasta  $1200^{\circ}\text{C}$  (a  $200^{\circ}\text{C/sec}$ ). Por limitaciones de diseño, el proceso dura “minutos.”
- Los hornos son adecuados para tiempos de proceso más demorados.



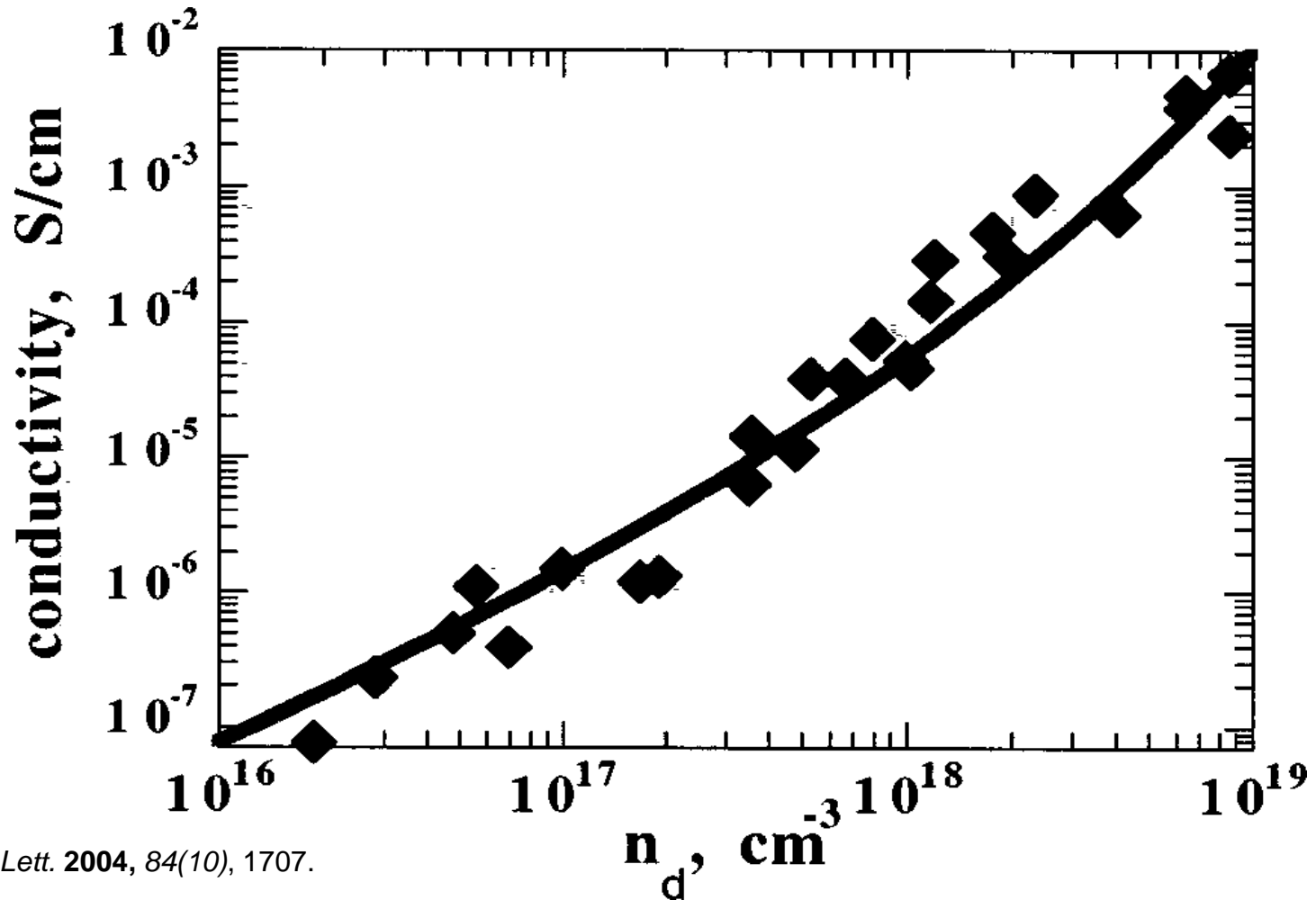
# La Resistividad es Dependiente de la Concentración del Dopante en el Silicio



“Physics of Semiconductor Devices”, S.M. Sze and Kwok K. Ng, 3<sup>rd</sup> edition, John Wiley, Hoboken, NJ, 2007.

Dopaje de Orgánicos: es la oxidación parcial o añadir iones a un semiconductor orgánico para modificar sus propiedades electrónicas.

# Conductividad vs. Concentración de Dopante para un sistema **orgánico** modelo



*Appl. Phys. Lett.* **2004**, 84(10), 1707.

# Densidad de Corriente en Sólidos

Densidad de Corriente

Número de electrones libres por volumen

Número de huecos libres por volumen

Mobilidad del hueco

Mobilidad del hueco

Campo eléctrico

$$J = en\mu_n\xi + ep\mu_p\xi$$

- Válido para semiconductores inorgánicos y orgánicos.
- Válido para aislantes, excepto cuando  $n$  y  $p$  son prácticamente cero.
- Válido para metales modificados adecuadamente.