

# ESTRUCTURA, COMPORTAMIENTO Y UTILIZACION DE LOS SEMICONDUCTORES ORGANICOS

por el Dr. G. A. Cox

En años recientes han sido objeto de minuciosa investigación numerosos componentes orgánicos que poseen una conductividad eléctrica mensurable y van desde sólidos cristalinos bien ordenados y de definida composición química hasta algunos polímeros y materiales pirolíticos no tan definidos. Hoy puede afirmarse que las propiedades semiconductoras de los sólidos orgánicos es un campo de investigaciones claramente establecido, donde intervienen las disciplinas de la física, la química y la biología.

El término semiconductor es empleado aquí para describir un material en el que los electrones, a diferencia de los iones, son responsables del transporte de carga y energía a través de un espécimen y presentan una conductividad eléctrica que depende de la temperatura. La escala de conductividades hallada en materiales orgánicos es bastante asombrosa, como lo revela la siguiente tabla.

CONDUCTIVIDADES ELÉCTRICAS APROXIMADAS A LA TEMPERATURA AMBIENTE, EN MHO.CM., DE ALGUNOS SEMICONDUCTORES ORGANICOS

<i>Pireno</i>	$10^{-20}$
<i>Antraceno</i>	$10^{-15}$
$\beta$ - <i>Eftalocianina</i> (libre de metal)	$10^{-13}$
<i>Hemoglobina</i> (desnaturalizada)	$10^{-8}$
$\beta$ - <i>Naftol</i>	$10^{-5}$
<i>Piropolímeros</i>	$10^{-4} \text{ a } 10^{-3}$
<i>Yodo-Perileno</i> (complejo dador-aceptador)	$10^{-1}$

Se ha podido observar la existencia de una escala de aproximadamente 26 órdenes de magnitud y las moléculas pueden ser hechas "a medida" de manera que brinden compuestos casi en cualquier sitio dentro de esa escala. Probablemente este sea el aspecto de los semiconductores orgánicos más promisorio desde el punto de vista tecnológico, además de la relativa facilidad con que se los puede sintetizar en grandes cantidades y se los puede moldear o prensar bajo la forma que se desee.

Los semiconductores orgánicos difieren considerablemente de sus equivalentes inorgánicos y elementales, mejor conocidos. Cuando cristalizan forman sólidos moleculares ligados por fuerzas relativamente débiles. Por sí solo esto expli-

ca sus puntos de fusión generalmente bajos, casi siempre inferiores a los 500°C, y sus pobres propiedades mecánicas. Lo que en rigor significa que los sólidos moleculares están compuestos por moléculas individuales, no por iones o átomos. En consecuencia, si se trata de explicar el mecanismo en virtud del cual una carga eléctrica es transportada a través de tal sólido, es preciso explicar no sólo el movimiento de los electrones por una molécula —por ejemplo, por una larga cadena de átomos de carbono—, sino también la forma en que los electrones son transferidos de una molécula a otra. Este es en rigor el problema central que es preciso elucidar si se quiere efectuar algún progreso teórico en la comprensión del complejo comportamiento de esta clase de sólidos. Las propiedades eléctricas de materiales puros de carácter covalente o iónico pueden ser interpretadas de acuerdo con la teoría de banda de energía convencional, según la cual los electrones de la banda de valencia no pueden participar en el proceso de conducción; sólo cuando son excitados a través de una brecha de energía prohibida en la banda de conducción pueden desplazarse a través del espécimen. Tales electrones excitados pertenecen al cristal en conjunto y no a un ion o átomo individual. También los llamados orificios positivos o estados electrónicos vacantes, remanentes en la banda de valencia como consecuencia de la introducción de electrones en la banda de conducción, contribuyen al transporte de carga, y otro tanto hacen los elementos de transporte libres (derivados de la ionización de las impurezas). Las impurezas, se hallen presentes en forma intencional o no, modifican radicalmente las propiedades eléctricas y ópticas del sólido de que se trate y dan origen a lo que se conoce como semiconductores del tipo "n" y tipo "p", en que los factores de transporte son principal y respectivamente los electrones y los orificios. En cuanto a los semiconductores orgánicos, el mecanismo de transporte mismo resulta sumamente difícil de comprender y no se ha formulado aún al respecto ninguna teoría plenamente satisfactoria. De cualquier modo, para algunos de los sólidos moleculares más simples se han obtenido resultados útiles fundados sobre cálculos mecánicos cuánticos; en este sentido es sobresaliente el trabajo realizado por Le Blanc, en los Estados Unidos, acerca del antraceno.

Las grandes moléculas no saturadas donde existe una estructura conjugada —tal como (—CH=CH—)— poseen electrones ( $\pi$ ) deslocalizados móviles. Una característica de estas moléculas es la "evaporación" de la nube de electro-

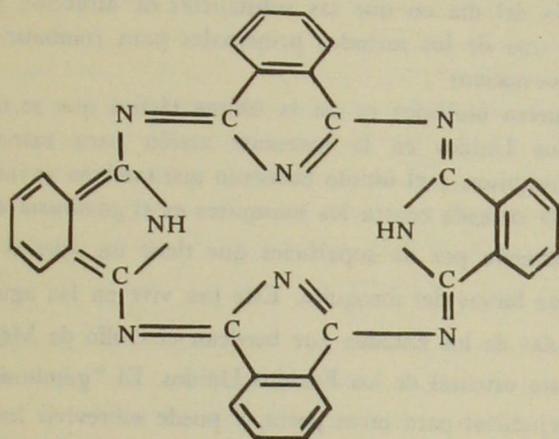
nes. De este tipo de conexión podría esperarse que facilitara la conducción por una molécula. Esto es confirmado por la práctica y, como regla general, la conductividad de los sólidos en los que se presenta esta suerte de estructura repetida aumenta a medida que aumentan la no saturación y las dimensiones de la molécula. El caso extremo es el de algunos polímeros que, caracterizados por una deslocalización de electrones de gran alcance, constituyen algunas de las sustancias orgánicas de mayor conductividad.

Las consideraciones teóricas señalan que, en determinados tipos de materiales orgánicos, se produce cierto grado de superposición física de nubes de electrones asociada con las moléculas vecinas, lo cual favorece mayores movilidades y concentraciones de transporte y, en consecuencia, mayores conductividades. En otros sólidos la separación intermolecular es demasiado grande para permitir una superposición apreciable, y se cree que los electrones se mueven de una molécula a otra sólo cuando adquieren energía suficiente para saltar, o bien para excavar un túnel a través de la barrera de potencial que existe entre las moléculas adyacentes. Tal proceso determina en los sólidos una conductividad pobre y se cree que constituye, por ejemplo, el mecanismo de conducción en el perileno y muchos otros materiales aislantes. Pero con prescindencia de los verdaderos procesos que gobiernan el transporte de carga, las propiedades semiconductoras de los materiales orgánicos parecerían resultar de la indolencia general de los elementos de transporte antes que de su ausencia. Actualmente escasea la información acerca de movimientos a la deriva de elementos portadores en los materiales orgánicos. Este aspecto del tema presenta un interés no meramente académico, pues su más simple consideración revela que una unidad de movilidad como la mencionada antes limitaría efectivamente la frecuencia a que podría trabajar un transistor convencional, suponiendo que las restantes condiciones del circuito fuesen iguales. Es dudoso, empero, que en este momento puedan obtenerse especímenes de tipo "n" y tipo "p" de un material orgánico adecuado para el dispositivo fabricado, pues la práctica de regular el tipo de conductividad mediante la deliberada adición de moléculas extrañas (proceso denominado "doping") está aún en su infancia. Hasta ahora, las sustancias orgánicas de mayor pureza disponibles son altamente impuras en comparación con los silicones y el germanio para transistores; posiblemente, los materiales más puros que se conozcan tengan concentraciones de impurezas de tan sólo una parte en mil millones. Siendo esto así, es generalmente imposible determinar qué efectos eléctricos determina la presencia de moléculas extrañas. En consecuencia es preciso perfeccionar métodos de preparar y analizar compuestos orgánicos ultrapuros, o bien, alternativamente, es preciso hallar una manera de ajustar las características eléctricas que no sea el "doping". A la luz de estas consideraciones, cabe pensar que el dispositivo acertadamente denominado "transistor plástico" pertenece aún al futuro. A despecho de las perspectivas no

demasiado optimistas que ofrecen los dispositivos de empalme, existen otros campos donde los sólidos moleculares electrónicamente activos han ganado prominencia. Han sido perfeccionados láseres orgánicos de estado tanto líquido como sólido, que funcionan en forma bastante parecida a la de los láseres inorgánicos y a gas, más familiares. Raros componentes terrestres, como el acetato benzoico de europio, proporcionan materiales apropiados y, debido a que la parte orgánica de la molécula es grande y compleja, absorben irradiación incidente sobre una vasta gama de longitudes de onda, pero sólo vuelven a irradiarla en escala muy limitada. Ello permite obtener altos rendimientos. Como el ion activo está aprisionado por la molécula y, por tanto, virtualmente aislado de su medio ambiente, las moléculas activas pueden ser dispersadas en algún medio de soporte adecuado, como un plástico acrílico e incluso un líquido, sin que ello destruya la acción del láser. Es también de interés advertir que actualmente reciben seria atención moduladores de luz, detectores de rayos infrarrojos y dispositivos luminiscentes en todos los cuales se emplean compuestos orgánicos. Nada hemos dicho hasta ahora sobre los métodos empleados para estudiar las características eléctricas. Probablemente la propiedad más explorada sea la conductividad eléctrica. Se han efectuado mediciones al respecto en materiales de las formas más distintas: cristales individuales, polvos comprimidos, películas policristalinas, fundiciones, etc. A la vez, se obtuvieron resultados conflictuales cuando un mismo material fue examinado en sus varias formas. Buenos cristales individuales dieron seguramente los mejores resultados, porque en ellos no se presentaban los efectos espúreos que surgen en los límites intergranulares y otras discontinuidades similares en gran escala. Empero, algunas sustancias de alto peso molecular, como ciertas proteínas, se rehusan obstinadamente a cristalizar, en cuyos casos hay que recurrir a polvos, etc. La pureza de los especímenes reviste la mayor importancia y las técnicas cromatográfica y de refinamiento de zona encuentran frecuente aplicación. Los materiales del electrodo y la indole de la atmósfera circundante afectan notablemente la conductividad aparente, sobre todo la presencia de oxígeno y vapor de agua, y pueden dar origen a valores sumamente equívocos de la energía de activación. Los valores de conductividad mencionados en la tabla sólo son aproximadamente representativos de los materiales incluidos en ella; para que los valores tengan algún significado es preciso mencionar además con precisión las condiciones físicas en que se efectuaron las mediciones.

Particularmente nos interesa examinar los distintos comportamientos creados por elementos portadores que saltan entre moléculas, a diferencia de la deriva relativamente libre por el espécimen, lo que proporcionaría información acerca de la estructura de banda de los materiales. Para las investigaciones de esta indole son sumamente adecuados, desde varios puntos de vista, la etillocianina y sus derivados metálicos: tienen altos puntos de sublimación (alrededor de

500°C), son químicamente estables y pueden ser preparados en estado relativamente puro. A continuación se muestra la fórmula molecular de la eptalocianina.



Por añadidura, las eptalocianinas están relacionadas estructuralmente con las porfirinas que se presentan en los sistemas vivientes, por lo que nuestro trabajo puede resultar de interés desde el punto de vista de la biología. Empleamos una técnica de conductividad por foto-impulsos y creamos una reserva de elementos portadores en la superficie del espécimen irradiándolo con una luz que es fuertemente absorbida durante menos de una millonésima de segundo. Bajo

la influencia de un campo eléctrico aplicado, los orificios y electrones generados de esta manera óptica se separan y derivan por el cristal. Mediante el empleo de equipo auxiliar podemos medir el tiempo de tránsito del elemento portador y en consecuencia calcular movilidades.

Probablemente una de las aplicaciones más interesantes de la teoría acerca de la semiconducción en los compuestos orgánicos se encuentre en el campo de la biología molecular. Aquí se trata del transporte de energía sobre distancias comparativamente largas en sistemas altamente organizados. La transmisión de los impulsos nerviosos y la transferencia de energía en la respiración son buenos ejemplos de ello. ¿Existe una conexión, por tenue que sea, entre los compuestos electrónicamente activos y la carcinogénesis, y pueden las propiedades de las sustancias psicotrópicas ser reducidas a una descripción formulada en términos de teoría de la banda? Estos problemas son inmensos y en la mayor parte de los casos han sido escasamente definidos; sin embargo, sus soluciones son de inestimable importancia.

El camino por recorrer en lo inmediato es bastante claro. Es preciso obtener urgentemente datos precisos sobre los parámetros de conducción, las estructuras de los defectos, los efectos de los electrodos y muchos otros aspectos de gran importancia. Puede que sólo entonces se abra el camino hacia progresos significativos en la comprensión del comportamiento eléctrico de los sólidos orgánicos.

## GUERRA BIOLÓGICA CONTRA INSECTOS NOCIVOS: TRAMPA SEXUAL Y PEZ EXTERMINADOR

En su búsqueda de sistemas para hacer frente a más de un millón de especies de insectos que destruyen alimentos y cosechas y que transmiten enfermedades a los animales y a los hombres, los entomólogos y químicos de Estados Unidos están aprovechando actualmente los instintos reproductores de esas plagas.

Se sabe que muchos insectos hembras producen poderosos elementos químicos cuyo olor estimula y atrae a los machos de la misma especie cuando ha llegado la estación del apareamiento. Al aislar e identificar la estructura de esas sustancias atrayentes naturales, para luego reproducirlas artificialmente, la ciencia ha encontrado otra arma potencial en la guerra contra los insectos.

La creciente oposición al uso de los pesticidas y a la contaminación de los alimentos, los forrajes, las tierras, el aire y el agua ha inducido tanto al Gobierno de Estados Unidos como a los científicos que trabajan independientemente a buscar medios más seguros y efectivos para combatir a los insectos nocivos. Uno de los resultados de esa investigación

ha sido la elaboración de sustancias atrayentes similares a las que los insectos hembras emiten por naturaleza. Los insectos machos atraídos por dichas sustancias son atrapados y muertos, y las hembras que no se han apareado ponen huevos no fertilizados e incapaces de reproducirse.

El obtener, identificar y reproducir químicamente una sustancia de atracción sexual no es cosa fácil. En primer lugar, hay que atrapar en el campo miles de insectos hembras o criarlas en el laboratorio para poder obtener aunque sea una parte mínima de la sustancia atrayente natural. Luego, hay que aislar e identificar los componentes químicos de dicha sustancia. Finalmente hay que producir artificialmente una cantidad suficiente de dicha sustancia para combatir al insecto.

Hasta la fecha los científicos han identificado y producido artificialmente los cebos sexuales de siete insectos: la lagarta, la géometra de la col, el gusano rosado de la bellota, el gusano de la esciara, la polilla negra de los tapices, la mariposa del gusano de seda y el elatérico de la remolacha azucarera,