

mc/

Scaff-Theuerer

Caso 7-8.

190352



190352

P A T E N T E   D E   I N V E N C I O N

a favor de

WESTERN ELECTRIC COMPANY, INCORPORATED - de nacionalidad  
norteamericana - domiciliada en N E W   Y O R K,

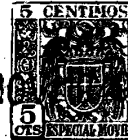
por:

" Método para preparar materiales semiconductores, espe-  
cialmente de germanio, para traslatores eléctricos ".

-----:oOo:-----

M e m o r i a   D e s c r i p t i v a

El invento se refiere a un método o procedimien-  
to para la preparación de materiales semiconductores para  
uso en aparatos traslatores tales como rectificadores y otros  
análogos. En sus aspectos más específicos, el invento afec-



190352

ta a la preparación de material de germanio, de modo que resulte particularmente apropiado para aparatos de los tipos indicados.

5 Un objeto del invento es mejorar las características, especialmente las características eléctricas, de los traslatores de germanio tales como rectificadores y sus análogos.

10 Otro objeto del invento es producir un material de germanio para traslatores, de manera que se regule la resistividad y el tipo de conductividad (tipo N o P) del mismo.

15 Una modalidad de este invento consiste en calentar material semiconductor que tenga factores determinantes de conductividad por exceso y por defecto, tales como impurezas donantes y receptoras, a ciertas temperaturas, y enfriarlo después a la temperatura normal con objeto de producir un tipo de la conductividad deseada y la resistividad prescrita. La temperatura, para material de germanio, es de 400 a 500°C. para producir material N de resistividad mínima; de 500°C hasta una temperatura intermedia inferior a 900°C, (en la que el material se convierte de N a P), para producir material N de resistividad cada vez mayor; y desde la temperatura de conversión hasta 900°C para producir material P de resistividad cada vez menor, que es mínima alrededor de 900°C.

20

25 Otra modalidad de este invento consiste en calentar material N o P a una temperatura apropiada para convertirlo al tipo de conductividad opuesto y suspender el tratamiento justamente a tiempo para no completar la conversión, a fin de obtener un material de más resistividad que si la conversión se completara a esa temperatura.

30 Los objetos y características mencionados y otros adicionales, se comprenderán mejor y más ampliamente por la



descripción detallada que sigue de ejemplos de ejecución del invento, con referencia a los dibujos adjuntos, en los cuales indican:

5 La fig. 1, una sección de un horno utilizable en una fase del procedimiento, de conformidad con una característica del invento.

La fig. 2, una sección de parte de un horno y de medios auxiliares empleados en otra fase del procedimiento.

10 Las figs. 3a a 3k, inclusive, secciones convencionales, de acuerdo con las respectivas leyendas, de lingotes de material de germanio sometidos a diversos tratamientos térmicos.

15 La fig. 4, un diagrama de los cambios de resistividad que se producen como resultado de varios tratamientos térmicos en los materiales de germanio considerando las partes superior, media e inferior del lingote.

20 La fig. 5, un diagrama de los cambios de resistividad en los materiales de germanio, en las partes superior, media e inferior del lingote, según el tiempo de tratamiento a una temperatura de 400°C.

La fig. 6, una forma de conductor asimétrica de contacto superficial, hecho de dos tipos de material de germanio, que se indican según la leyenda de la figura 3; y

25 La fig. 7, una forma de rectificador de contacto puntiforme, que constituye un ejemplo de realización empleando germanio preparado conforme al invento.

30 Las unidades o los cristales empleados para elaborar los conductores asimétricos en una forma de ejecución de este invento, se toman de porciones adecuadas de lingotes de material de germanio. Este puede obtenerse a partir de óxido de germanio, por reducción con hidrógeno en un horno tal

- 4 1 9 0 3 5 2 NO



5 como el representado en la figura 1. Este horno se emplea en posición horizontal y comprende un tubo -10- de sílice o material análogo, provisto de una cabecera -11- refrigerada por agua y un calentador -12-. La cabecera -11- lleva ser-  
10 pentines de refrigeración -13-, una tapa -14- y una admisión de gas -15-, y se acopla herméticamente al tubo -10- median-  
te empaquetadura -18-. Un tubo protector -16- de sílice u otro material adecuado, fijo a la tapa -14-, contiene un par  
térnico -17- para medir la temperatura. La tapa -14- tiene  
también una salida de gas -20- y una mirilla -21-. El calen-  
tador -12- puede comprender una resistencia eléctrica -22-  
arrollada sobre un tubo -23- y con bornes -24-.

15 El material -25- que ha de tratarse, en este caso dióxido de germanio, está contenido en un plato o navecilla  
-26-, que puede ser de grafito u otro material adecuado que  
no reaccione desfavorablemente mientras se elabora el mate-  
rial.

20 La reducción del óxido de germanio puede efectuarse, por ejemplo, como sigue. Se colocan 75 gr. del óxido -25-  
en un platillo de grafito -26- introducido en el tubo -10-,  
que se cierra con la tapa -14-. Después de hacer pasar por  
el horno hidrógeno puro y seco, el óxido se calienta a 650°C  
y se mantiene a esta temperatura durante unas tres horas, mien-  
25 tras circula una corriente de hidrógeno de 10 litros poco más  
o menos por minuto. Durante la hora siguiente se hace subir  
la temperatura a unos 1000°C, para acabar la reducción con el  
germanio en estado líquido. La carga se enfría después rápi-  
damente a la temperatura ordinaria. La reducción por este pro-  
cedimiento proporciona un bloque de germanio de unos 51 gr. de  
30 peso, que seguidamente puede romperse en fragmentos de tamaño



conveniente para proseguir el tratamiento.

La siguiente operación puede efectuarse en un horno de inducción, del cual se representan partes en la figura 2. Este horno es semejante al expuesto en la figura 1, pero se utiliza en posición vertical, y lleva un calentador móvil de inducción.

Como se expone en la figura 2, el tubo -10- del horno, del cual sólo aparece la parte inferior, está rodeado por el arrollamiento -30- de un calentador de inducción, provisto de medios adecuados para subirlo o bajarlo con relación a la carga del horno. Por ejemplo, pueden consistir en una cabria compuesta de plataforma -31-, cable -32- y mecanismo elevador -33-.

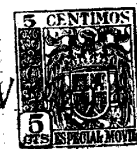
Para preparar el lingote, se pone en un crisol de grafito -34- germanio del obtenido por reducción. El crisol con su carga se coloca en la zona de caldeo del tubo del horno, sobre una base de material refractario -35-, como arena silícea. Después de poner el crisol en el horno, se cierra el tubo de éste y se hace pasar helio. Con una corriente de helio de un litro por minuto, la carga se licua primero y se solidifica luego de abajo arriba elevando el arrollamiento exterior de inducción a razón de  $1/8$ " (unos 3 mm.) por minuto y manteniendo la potencia de entrada en el arrollamiento a un valor constante. Cuando el lingote ha alcanzado 650°C, se interrumpe el suministro de energía y se deja enfriar el lingote hasta la temperatura ordinaria.

Antes de utilizar el lingote para hacer elementos de circuito, puede normalizarse a 500°C durante veinticuatro horas en atmósfera de helio u otra inerte apropiada, para estar seguros de que el material es todo de tipo N, con la mínima resistividad posible.



5 En algunas circunstancias y para ciertos fines, puede convenir calentar siempre en el mismo horno. Esto pudiera hacerse en el representado en la figura 2 u otro análogo, reduciendo el óxido sin mover el arrollamiento de caldeo, y dejando enfriar lo fundido, para recalentarlo o enfriarlo progresivamente por alejamiento gradual del calentador. A 10 continuación podría realizarse el tratamiento térmico de normalización en el mismo horno, bajando el arrollamiento para situar el lingote en su centro, y ajustando la potencia de entrada para mantener la temperatura a 500°C.

15 Los lingotes obtenidos por el procedimiento descrito son de germanio tipo N, con propiedades de contratensión máxima en la base, que disminuyen gradualmente de abajo arriba. Estas propiedades eléctricas pueden determinarse mediante un ensayo eléctrico sobre una superficie debidamente preparada en una sección longitudinal del lingote. El esquema a de la figura 3 muestra la situación en tal lingote de secciones con propiedades de contratensión máxima indicadas en volts. Estas líneas limitantes permiten apreciar la 20 contratensión máxima del material de cualquier punto del lingote. Asociada a la disminución o declive de la contratensión máxima, de arriba abajo, en estos lingotes está la de la resistividad, de modo que ésta presenta su mínimo en la parte alta del lingote, y su máximo en la base. La disminución de 25 contratensión máxima y de resistividad es resultado de la segregación de impurezas, que se produce de modo uniforme a consecuencia del modo de solidificar el lingote. Así, el material de la base, que se enfría primero, es el más puro, y por ello el de mayor contratensión de punta y resistividad. En las 30 regiones más altas del lingote, el contenido en impurezas aumenta, y la contratensión de punta es menor, así como la resis-



tividad, alcanzando ambas su valor mínimo en la parte alta del lingote, la última en solidificarse.

Si una sección de lingote de material tipo N, como indica a, fig. 3, se calienta en una atmósfera inerte, de helio, por ejemplo, o enrarecida, a temperaturas sucesivamente más altas, entre unos 550°C y 900°C, durante veinticuatro horas, el material del lingote se convierte progresivamente al tipo P, como muestra la fig. 3, de d a h inclusive, de acuerdo con las leyendas respectivas. Los lingotes tratados a temperaturas por encima de unos 550°C para obtener material tipo P se enfrían a la temperatura ordinaria con suficiente rapidez para evitar su reconversión en material tipo N a temperaturas inferiores a unos 550°C. Como puede apreciarse examinando los esquemas, el material más puro de la base del lingote cambia de tipo N a tipo P a la temperatura mínima, y los materiales menos puros de más arriba cambian de tipo a temperaturas superiores. El material de la cima de este particular lingote no puede convertirse al tipo P ni a 900°C. Con los cambios de tipo N a tipo P van asociados los de resistividad, expuestos en la figura 4, que muestra los datos de resistividad correspondientes a varios tratamientos térmicos de material de las regiones baja, media y alta del lingote, según indican las curvas A, B y C, respectivamente. Se observará que la resistividad del material tipo N aumenta con la temperatura de calentamiento, y alcanza su máximo aproximadamente a la temperatura mínima a que se obtiene material tipo P. Los materiales tipo P formados a temperaturas más altas pierden en resistividad al aumentar la temperatura del tratamiento térmico.

La conversión de tipo N a tipo P y los cambios anejos de resistividad son completamente reversibles. Como ejemplo de ello, obsérvese que si un lingote como el h de la fi-



gura 3, convertido en material de tipo P por tratamiento a 900°C, se calienta a 600°C, adquirirá las mismas características que si se hubiera calentado a 600°C a partir de la fase a de la figura 3. Esto se indica en la misma figura por la correspondencia de características eléctricas entre i y d. De manera análoga, si después del tratamiento a 600°C que se indica en i se somete el lingote a una temperatura de 500°C, las características eléctricas serán las de j, figura 3, semejantes a las de b. Además, tratando a 500°C un lingote de tipo P, como indica h, la situación será la misma, según muestra el esquema k, semejante a b y j, figura 3.

Se ha comprobado que en la zona comprendida entre 500 y 900°C alcanza el material semiconductor un estado de equilibrio al cabo de unas veinticuatro horas de tratamiento. Debe entenderse, sin embargo, que los cambios de propiedades ocurridos a causa de un particular tratamiento térmico se producen esencialmente en mucho menos tiempo. Así, un lingote de material tipo N, como el de la figura 3a, tratado durante un período relativamente breve a 650°C, tendrá características más parecidas a las de 3e que a las de 3a. En otras palabras, basta muy poco tiempo para que ocurra gran parte del cambio de un tipo de material a otro y de la resistividad. Además, como este cambio no prosigue a la temperatura ambiente, ni a las temperaturas de servicio a que se usan elementos de circuito hechos de germanio, las características obtenidas por un tratamiento térmico relativamente breve, son de utilidad. Por ejemplo, un bloque o lingote de germanio que sea de tipo P a causa de un tratamiento a 900°C, puede recalentarse a una temperatura entre 400 y 500°C durante un tiempo relativamente corto para obtener una resistividad mucho mayor que si la conversión se llevara a su último término. Puede producirse material de ger-

190352



5 manio de tipo P con más resistividad que la que se obtiene normalmente a una temperatura dada de tratamiento, sometiendo material de tipo N a una temperatura superior a la temperatura de conversión P-N, y deteniendo el tratamiento poco antes de llegar a la conversión total.

10 A temperaturas muy por debajo de 500°C, la conversión de tipo P a N es muy lenta. Por ejemplo, una muestra de material tipo P obtenida por tratamiento térmico a 900°C durante veinticuatro horas, recalentada a 400°C, puede necesitar hasta mil horas para alcanzar una resistividad en equilibrio. Tal cambio de resistividad al cabo de tiempo, calentando a baja temperatura se expone en la figura 5 para materiales tomados respectivamente de las regiones superior, media e inferior del lingote, y calentados a 400°C en una atmósfera inerte.

15 Para hacer más comprensible la exposición que sigue de posibles teorías implicadas en este invento, es oportuno concretar definiciones y explicaciones de los términos y expresiones utilizados.

20 La conductividad que interesa en semiconductores del tipo aquí reseñado proviene de lo que puede llamarse "factor determinante de conductividad", que rige el tipo de conductividad y la resistividad del material semiconductor.

25 La expresión "tipo de conductividad" se refiere a semiconductores por exceso o por defecto, en que la conducción se debe respectivamente a exceso o a falta de electrones. En el primer caso, unos pocos electrones se mueven libremente en la red atómica y conducen así corriente como portadores negativos; en el segundo, hay "huecos" en la red atómica que permiten el movimiento de electrones y en consecuencia la conducción. Como los "huecos" actúan entonces a modo de "electrones"  
30 positivos, es más conveniente considerar como portadores a los



5 huecos, y no los electrones. En consecuencia, la conducción en un semiconductor por exceso se llama conducción por electrones, y en un semiconductor por defecto se titula conducción por "huecos" (partículas de carga positiva). La magnitud de conductividad, o su recíproca, la resistividad, es función del número de portadores disponibles para conducción.

10 El "factor determinante de conductividad" de semiconductores de los tipos indicados puede concebirse como un cambio en la red atómica, por el cual se obtienen portadores o partículas de carga para conducir corriente. Este cambio puede provocarse por la presencia en el semiconductor de impurezas influyentes que proporcionan electrones para semiconducción por exceso, o "huecos" (por merma de electrones) para semiconducción por defecto. Una impureza influyente que cause conducción por exceso se llama impureza donante o aditiva, y se da el nombre de impureza receptora o sustractiva a la que ocasiona semiconducción por defecto.

15 La expresión "impurezas influyentes" se emplea aquí para denotar las impurezas que afectan a las características eléctricas del material, tales como su resistividad, fotosensibilidad, rectificación y otras análogas, para distinguirlas de otras impurezas carentes de efecto perceptible sobre aquellas. El término "impureza" comprende tanto los componentes agregados de propósito, como los que pueda incluir el material básico en estado natural o en su forma comercial. Tratándose de semiconductores que sean compuestos químicos, como óxido cuproso o carburo de silicio, las desviaciones de composición estequiométrica pueden constituir impurezas influyentes. Un cambio en la estructura atómica por eliminación de un electrón de cada átomo o de algunos de ellos, es decir, un defecto reticular, puede asimismo determinar el tipo de conductividad y

190352



la resistividad. Por lo tanto, el "factor determinante de conductividad" puede comprender impurezas influyentes u otras condiciones o situaciones que alteren la estructura.

5 Los términos "tipo N" y "tipo P" se han aplicado a materiales semiconductores que tienden a dar fácil paso a la corriente cuando son respectivamente negativos o positivos con respecto a una conexión que dé acceso a ellos, y lo haga difícil cuando ocurra lo contrario, y que además poseen notables efectos Hall y termoelectrónicos. Estos mismos términos se han  
10 aplicado también a semiconductores por exceso y por defecto, respectivamente.

15 La expresión "barrera eléctrica", o simplemente "barrera" empleada en la descripción y exposición de aparatos conforme a este invento, se aplica a un estado límite de gran resistencia entre semiconductores adyacentes de tipos de conductividad opuestos, o entre un semiconductor y un conductor metálico, a consecuencia del cual, la corriente pasa con relativa facilidad en un sentido y con relativa dificultad en otro.

20 Este invento puede entenderse mejor exponiendo algunas de las posibles razones del comportamiento del material de germanio al calentarlo. Según se indica, este material puede ser de tipo N (semiconducción por exceso) o de tipo P (semiconducción por defecto). Se explicará una teoría sobre  
25 alteración del equilibrio electrónico de la estructura atómica por adición o sustracción de electrones, atribuyendo el desequilibrio a la presencia de impurezas influyentes. Algunas de las impurezas donantes o aditivas para el germanio de tipo N figuran en el quinto grupo del sistema periódico de Mendeleiev, y comprenden arsénico, antimonio y fósforo. La  
30 concentración de estas impurezas puede ser del orden de varias partes



5 en diez millones en el material de germanio de que se trata. Pueden encontrarse impurezas receptoras o sustractivas para el germanio de tipo P en el tercer grupo del sistema periódico, e incluyen aluminio, galio e indio. Las concentraciones de impurezas sustractivas son del mismo orden de magnitud que las de aditivas. Los materiales semiconductores contienen impurezas de ambas clases. Un tipo de impureza tiende a compensar o neutralizar el otro, y el tipo de conductividad del material será N o P según exista exceso efectivo de impurezas aditivas o sustractivas.

10 Si ninguna impureza influyente está en exceso efectivo, puede decirse que hay un estado o tipo de conductividad neutro (ni N ni P), y el material es de resistividad sumamente grande. Tal estado se encuentra en el límite entre zonas adyacentes de material tipo N y tipo P, y constituye lo que hemos definido antes por "barrera". Como esta región limítrofe es también fotosensible, su existencia puede determinarse por medio de un haz luminoso y un equipo detector adecuado.

15 Con esta información como base, es posible explicarse los efectos del tratamiento térmico en materiales de germanio a modo de equilibrio variable entre impurezas sustractivas y aditivas. Antes de proseguir, conviene observar que los materiales de germanio referidos reaccionan en muchos respectos análogamente a las aleaciones que se endurecen por precipitación. Tales aleaciones contienen un componente cuya solubilidad en estado sólido aumenta al subir la temperatura. Si se calienta una aleación de composición dada, por encima de la temperatura de solubilidad, la solución sólida puede mantenerse en estado metastable a la temperatura ordinaria enfriando rápidamente. Al recalentar a una temperatura inferior a la de solubilidad, la solución inestable se descompone, precipi-

190352



5      tando una nueva fase de la solución, con lo que cambian las  
propiedades físicas y eléctricas. En el presente ejemplo, la  
formación de germanio tipo P al enfriar aprisa desde tempera-  
10      turas superiores a unos 550°C puede resultar de la retención  
parcial de una impureza sustractiva en la solución sólida, en  
cantidad que aumenta con el calor de tratamiento. La impureza  
sustractiva así retenida en solución sólida puede considerarse  
como activa, y en esta forma compensa una cantidad equiva-  
lente de impureza aditiva, mientras que si la impureza sustrac-  
15      tiva se precipita de la solución sólida puede estimarse inac-  
tiva, y entonces no afecta a las propiedades eléctricas del  
lingote. Si después del tratamiento térmico la impureza sus-  
tractiva activa está en exceso sobre la aditiva, el material  
es de tipo P, y de tipo N si hay exceso de impureza aditiva en  
el mismo.

20      Los cambios de receptividad que se producen en el  
germanio a consecuencia del tratamiento térmico están completa-  
mente en armonía con el concepto de la activación de impure-  
zas sustractivas por su retención en solución sólida. Por lo  
general, la resistividad de un semiconductor aumenta a medida  
que decrece la concentración de impureza activa. En material  
de germanio que contenga impurezas P y N en compensación, la  
concentración de la impureza en exceso determina la resisti-  
25      vidad. En germanio de tipo N obtenido después de un tratamien-  
to térmico a baja temperatura (500°C), la impureza sustractiva  
pierde actividad, y la impureza aditiva no compensada determi-  
na la resistividad. Si el material de germanio se calienta a  
temperaturas más altas, se activan cantidades crecientes de im-  
pureza sustractiva, y se compensan igualmente otras de impure-  
za aditiva. En consecuencia, la resistividad aumenta con la  
30      temperatura de tratamiento, y alcanza su máximo a la tempera-



5

tura requerida para compensar por completo la impureza aditiva. A temperaturas por encima de la necesaria para tal compensación, la impureza sustractiva está más concentrada que la aditiva, y es máxima a la temperatura más alta de tratamiento, de modo que el material de tipo P tiene menos resistividad cuando se aplica más calor.

10

La reversibilidad de la conversión P-N y de la resistividad asociada está también de acuerdo con el concepto de solubilidad limitada en sólido, pues la cantidad de impureza sustractiva activa retenida en la solución se supondrá independiente de los antecedentes de la muestra, y derivada sólo de la temperatura de tratamiento, siempre que se dé tiempo suficiente para conseguir equilibrio.

15

Hasta ahora se ha tratado de explicar los efectos del calor observados en muestras de germanio de composición uniforme. En lingotes de germanio, las condiciones son más complejas, por la segregación normal de impurezas que se produce durante la progresiva solidificación de los lingotes. Estos, como queda descrito, se preparan enfriando lentamente el material de abajo arriba, y esto origina una segregación tal de impurezas que su concentración es mínima en la base y aumenta progresivamente hacia arriba. Si se inactiva una parte suficiente de las impurezas sustractivas por un tratamiento a 500°C, las impurezas aditivas están en exceso, y el material

20

25

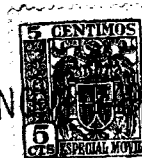
es de tipo N. Como la concentración de impurezas aditivas es mínima en la base y máxima en la cima, resulta que la resistividad debe ser mayor en la base que en lo alto del lingote. En lingotes completamente convertidos en germanio de tipo P, por ejemplo, calentando a 900°C y enfriando rápidamente, la resistividad es sensiblemente constante de arriba abajo en el lingote, aunque existe un pequeño declive, con mínima resistividad

30

- 15 -  
190352 5 NO



5 en lo alto y máxima en la base. Esto hace pensar que la concentración de la impureza sustractiva activa mantenida en solución sólida no depende de la situación en el lingote, y es determinada por la temperatura del tratamiento térmico. Esto concuerda también con el principio de solubilidad limitada en sólido. El leve declive observado puede provenir del efecto compensador de la impureza aditiva, de mayor concentración en la cúspide que en la base del lingote; tal efecto es pequeño, porque la concentración de la impureza sustractiva activa es grande comparada con la de la aditiva que la compensa. Pero 10 si el lingote se calienta a una temperatura intermedia, de 650°C por ejemplo, la concentración de impureza sustractiva puede exceder de la de impureza aditiva junto a la base del lingote, en tanto que la impureza aditiva puede estar en exceso más arriba, 15 a consecuencia del declive en la concentración de la misma. En tal caso, la parte inferior del lingote en que la impureza sustractiva se halla en exceso es de tipo P, y la parte alta con impureza aditiva en exceso es de tipo N. La región que separa los materiales de tipo P y N está bien acusada, y se produce 20 donde las impurezas aditiva y sustractiva se compensan por completo. En estos lugares del lingote, la resistividad es máxima, pues no hay impurezas portadoras disponibles para conducir electricidad. Por encima de la región compensada, la concentración de impurezas aditivas aumenta, como aumenta la de impurezas sustractivas por debajo de ella, de modo que la resistividad en ambas regiones P y N disminuye con la distancia a 25 la región límite P-N. El lugar del lingote ocupado por este límite se halla más arriba a medida que se le aplica más calor. Este resultado es de esperar, porque después de tratamientos a elevada temperatura se retiene más impureza sustractiva activa 30 en solución sólida, que compensará así el material con concen-



traciones superiores de impureza aditiva situados más arriba en el lingote, como ya se ha dicho.

5 Otra explicación del efecto del tratamiento térmico en el germanio se basa en el hecho de que la conductividad por "huecos" puede inducirse en este material a causa de imperfecciones reticulares, y en que el número de éstas puede aumentar calentando a temperatura más alta, así como mantenerse a la temperatura ordinaria, mediante enfriamiento rápido. El razonamiento en este respecto es análogo al de la teoría de solubilidad limitada en sólido ya expuesta. En cierto sentido, no hay diferencia entre ambas explicaciones, ya que la presencia de impurezas puede considerarse como un tipo de defecto reticular. Es posible que coincidan en realidad estos defectos reticulares con las impurezas sustractivas.

15 También puede sostenerse otra teoría para explicar los fenómenos del tratamiento térmico a base de impurezas aditivas inactivadas. En este caso cabe decir que éstas son inactivadas mediante calentamiento adecuado. La argumentación es análoga a la del primer caso, salvo que en éste el tratamiento a 900°C inactiva las impurezas donantes o aditivas y el enfriamiento rápido las retiene en esta forma, mientras que el caldeo subsiguiente a unos 500°C las convierte en la forma activa. Para explicar la conversión total en germanio de tipo N por el tratamiento a 500°C, hay que asumir ahora que la concentración de impurezas aditivas activas supera en todas partes la de las sustractivas. Como en algunos casos el tratamiento a 900°C sólo ocasiona conversión parcial en germanio de tipo P, es necesario suponer que a elevada concentración se inactivan incompletamente las impurezas aditivas.

30 Aunque es posible aducir varias teorías para explicar los efectos del tratamiento térmico en el germanio de con-



formidad con los hechos experimentalmente observados, es difícil confirmar por completo ninguna de ellas. Se prefiere el concepto de impurezas sustractivas térmicamente inactivadas por ser compatible con el de solución sólida comúnmente observado en sistemas de aleación. En general, se ha visto que las impurezas que forman soluciones sólida con semiconductores reducen su resistividad y tienden a producir materiales fuertemente rectificadores. Como se observa rectificación de tipo P en lingote rápidamente enfriados desde 900°C, parece razonable que se activen las impurezas sustractivas que se mantienen en solución sólida por este procedimiento. La conversión en germanio de tipo N por calentamiento a 500°C puede derivar entonces de la inactivación de las impurezas sustractivas precipitando esta solución sólida inestable.

Después del tratamiento, el lingote de germanio puede cortarse en pequeños bloques o cristales para emplearlo en rectificadores u otros aparatos traslatores, elementos de resistencia y sus análogos. Para ciertos fines conviene regular la resistividad y la dirección de rectificación o tipo de conductividad del material empleado. Esto puede lograrse eligiendo la región del lingote de donde se toman los cristales, y calentando adecuadamente el material conforme a las curvas A, B y C de la figura 4. De este modo pueden regularse la resistividad y el sentido de rectificación dentro de estrechos límites para materiales retirados de cualquier sitio del lingote.

Otro método de regular la resistividad consiste en calentar la muestra a 900°C para convertir el material en germanio de tipo P, y luego a temperatura más baja, entre 400 y 600°C, según convenga, a fin de convertirlo en tipo N, deteniendo la conversión poco antes de llegar al equilibrio.



Así, manteniendo constante la temperatura de tratamiento y variando su duración, puede regularse la resistividad del material tomado de varias partes del lingote dentro de estrechos límites. Por ejemplo, si se convierten en germanio de tipo P muestras tomadas de la parte alta y de la mitad de un lingote, tratándolas a 900°C, y luego se calientan a 400°C durante 55 y 175 horas, respectivamente, se obtendrá para cada una, según se indica en la figura 5, una resistividad de 4 ohm-centímetros. Si se corta asimismo una lámina o placa de un lingote como el de la figura 3, y se somete a un tratamiento térmico adecuado, parte de ella puede convertirse al tipo P, dejando el resto de tipo N, con una barrera que separa ambos tipos de conductividad. Estos trozos con regiones de germanio P y N pueden obtenerse de material de cualquier parte del lingote, salvo la parte mas alta, calentando lo necesario. Los trozos que contengan tales zonas de germanio P y N pueden servir para preparar un rectificador de contacto superficial o de volumen, como se expone en la figura 6.

En el aparato representado en la figura 6, la placa se compone de una porción -40- de germanio tipo N de elevada contratensión, y de otra porción de material tipo P, separadas por una barrera -46-. A los dos lados del aparato se fijan los electrodos -42- y -43-, y a éstos se unen respectivamente, por soldadura u otro medio, los conductores -44- y -45-. Además de rectificador, el aparato ilustrado en la figura 6 posee propiedades fotoeléctricas cuando se irradia por el límite -46- entre los dos tipos de germanio -40- y -41-.

Una forma de rectificador de contacto en punta con un cristal o elemento conforme a este invento se representa en la figura 7, en que una caja principal -50- de cerámica u otro material análogo aislante lleva piezas terminales de metal -51-



5 y -52-, moldeadas en las extremidades opuestas de la envoltura -50-. Los elementos rectificadores van montados en los respectivos extremos de pasadores -53- y -54- que encajan en orificios de las piezas terminales -51- y -52-. Un elemento de cristal, que puede revestirse de cobre u otro metal por un lado, se fija al extremo del pasador -53-, que puede ser de latón, y un resorte de contacto -56- en figura de S va fijo al extremo del pasador -54-, que también puede ser de latón. El contacto elástico -56- puede ser de tungsteno, dotado de punta que hace contacto con el cristal -55-. Las piezas se ajustan situando bien los pasadores -53- y -54-, que encajan en las piezas extremas -51- y -52-, respectivamente. Al ajustar se estabiliza eléctricamente hasta que el aparato presente las características deseadas para un objeto determinado. Terminados los ajustes, los elementos se impregnan en vacío de una mezcla adecuada, como cera, a través de ranuras o estrías -57- abiertas en los pasadores -53- y -54-. Pueden fijarse conexiones a las piezas terminales -51- y -52- por cualquier medio apropiado, como los conductores -60- y -61-.

20 Los elementos de cristal -55- del aparato expuesto en la figura 7 pueden someterse a un tratamiento térmico apropiado para conseguir la necesaria polaridad de rectificación y regular la resistividad del material. Antes del montaje, el cristal puede pulirse por una de sus caras con un abrasivo fino, Esta superficie se puede atacar luego en un mordiente adecuado, por ejemplo, 10 c.c. de ácido nítrico, 5 c.c. de ácido fluorhídrico y 200 milgr. de nitrato de cobre en 10 c.c. de agua. Este ataque en la citada solución durante unos treinta segundos proporciona una superficie conveniente. Una vez montado el aparato, la superficie atacada queda al exterior, y con ella se hace el contacto de punta.

5 NOV 1952



90352

La superficie activa del elemento de cristal puede someterse también a corrosión electrolítica para mejorar el aparato en ciertos aspectos, reduciendo según convenga la contracorriente. Este ataque puede hacerse después del primer tratamiento citado con ácidos nítrico y fluorhídrico o bien directamente en el cristal pulimentado, sin corrosión intermedia. El cristal se puede corroer a un potencial positivo de corriente continua de 4 a 6 volts., durante treinta a ciento veinte segundos, con ácido fluorhídrico al 24%.

Aunque se han expuesto y descrito formas específicas de realización del invento, se comprende que sólo tienen carácter ilustrativo, y que son posibles diversas modificaciones en ellas sin apartarse del alcance y espíritu del invento.

-----: N O T A :-----

Se reivindica como objeto de esta patente:

1.- Método para preparar materiales semiconductores, especialmente de germanio, para traslatores eléctricos, y comunicar a estos materiales una resistividad y un tipo de conductividad previstos, caracterizado porque se calienta un material de germanio que contenga impurezas aditivas y subtractivas a una temperatura comprendida entre unos 400° y 900°C, y luego se enfría a la temperatura normal.

2.- El método según la reivindicación 1, caracterizado porque el caldeo se efectúa en una atmósfera inerte y se prosigue hasta alcanzar condiciones de equilibrio en el material calentado.

3.- El método según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado por emplear una temperatura próxima a los 500°C con la cual se obtiene un material de conductividad tipo N y mínima resistividad.

4.- El método según las reivindicaciones 1 y 2,

5 NOV



caracterizado porque la temperatura empleada vá de unos 500°C a la temperatura de equilibrio entre las impurezas aditivas y sustractivas, entre 600° y 700°C., obteniéndose así material de conductividad tipo N y resistividad cada vez mayor.

5           5.- El método según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque la temperatura empleada está comprendida entre la temperatura de equilibrio de las impurezas aditivas y sustractivas y unos 900°C, con lo que se obtiene un material de conductividad tipo P y resistividad cada vez menor.

10           6.- El método según cualquiera de las reivindicaciones 3 o 4, caracterizado porque el material sometido al tratamiento térmico tiene conductividad tipo P.

15           7.- El método según la reivindicación 5, caracterizado porque el material sometido a tratamiento térmico es de conductividad tipo N.

20           8.- El método según cualquiera de las reivindicaciones 4 y 6, caracterizado porque la temperatura empleada para calentar es ligeramente inferior a la temperatura de equilibrio de las impurezas aditivas y sustractivas, obteniéndose material de conductividad tipo N y máxima resistividad.

25           9.- El método según cualquiera de las reivindicaciones 5 y 7, caracterizado porque se emplea una temperatura de caldeo algo superior a la de equilibrio entre las impurezas aditivas y sustractivas obteniéndose un material de conductividad tipo P y máxima resistividad.

30           10.- El método según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque, al llegar al estado de equilibrio que convenga en el material calentado, se deja enfriar éste rápidamente a la temperatura normal.

          11.- El método según la reivindicación 1, caracterizado porque el material calentado es del tipo de conductivi-



5

dad opuesto al que se quiere obtener, y el tratamiento se efectúa en una atmósfera inerte y a temperatura apropiada para convertir el material al tipo de conductividad contrario, pero interrumpiéndolo antes de su conversión completa, y enfriando luego rápidamente con lo que la resistividad del material producido es mayor que la que habría ofrecido convirtiéndolo por completo a la temperatura de tratamiento térmico.

12.- Método para preparar materiales semiconductores, especialmente de germanio, para traslatores eléctricos.

10

Esta memoria consta de veintidós páginas, escritas por una sola cara.

BARCELONA, 5 NOV. 1949

P.A.

JOSÉ M. SOLÍSAR  
P.R.

190352

190352

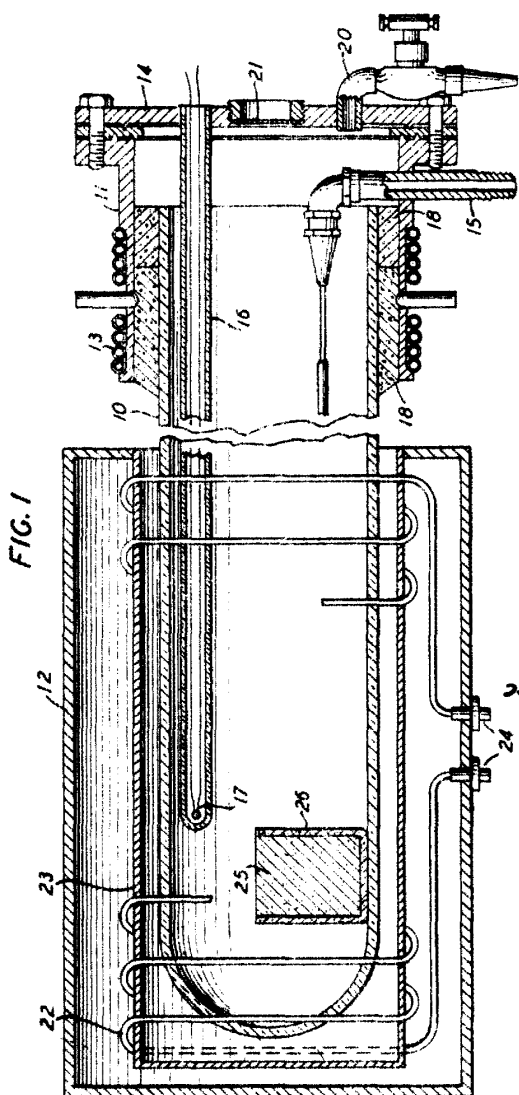


FIG. 1

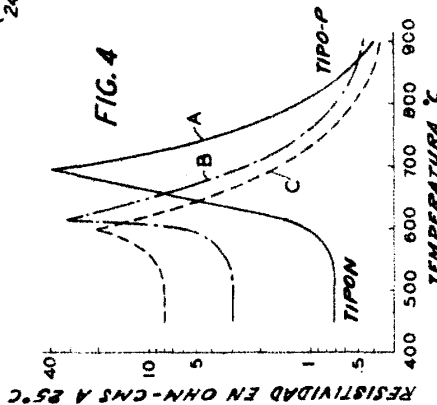


FIG. 4

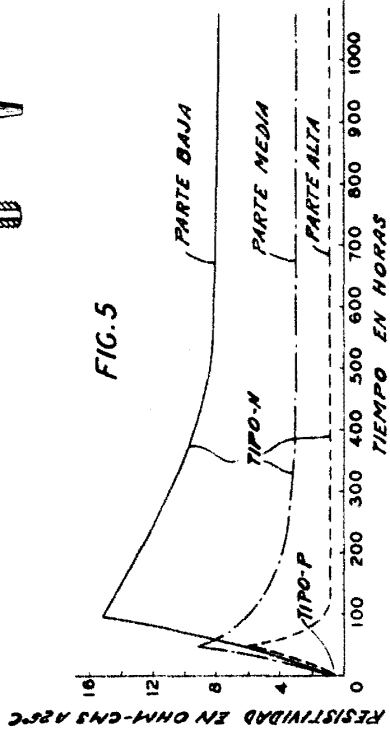


FIG. 5

P. A.  
 JOSE M. SOLIBAR  
 F. P.



100352

FIG. 2

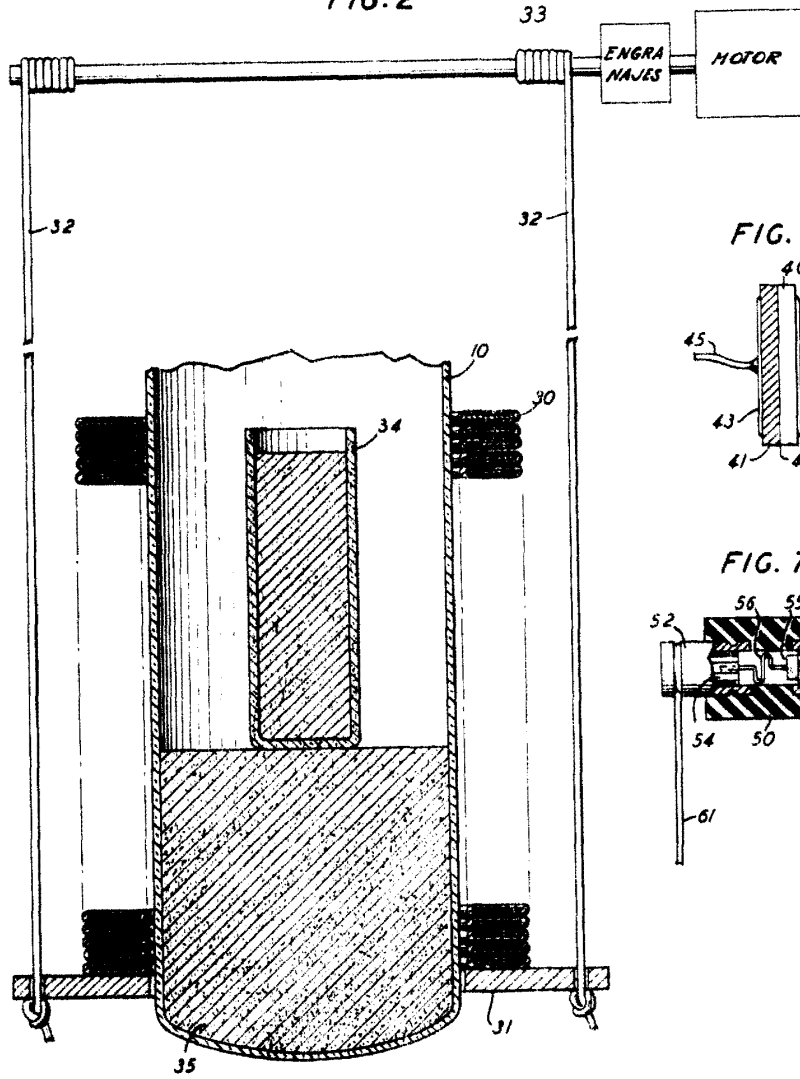


FIG. 6

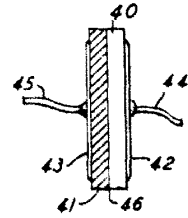
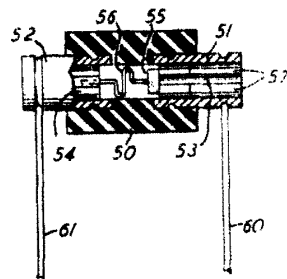


FIG. 7

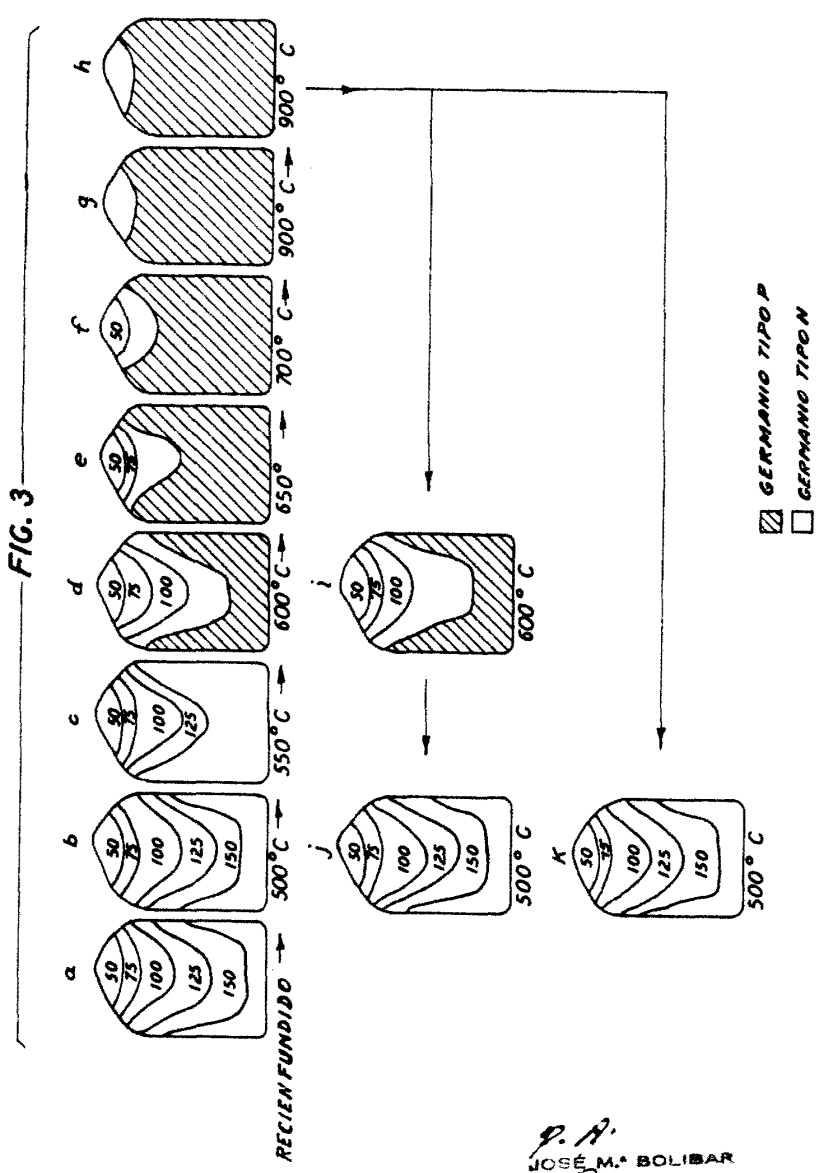


P. A.

JOSÉ M. BOLIVAR  
P. P.



1 9 3 5 2



P.A.  
JOSÉ M. BOLIBAR  
F. N.