

16
207269

PATENTE DE INVENCION

Pt. 6212.

207269

M E M O R I A D E S C R I P T I V A

SOBRE:

"PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE GERMANIO METALICO,
POR REDUCCION DE DIOXIDO DE GERMANIO CON HIDROGENO".

SOLICITANTES: MARCONI'S WIRELESS TELEGRAPH COMPANY
LIMITED, entidad inglesa, residentes
en: Marconi House, Strand, LONDRES,
W.C.2. - Inglaterra.

Este invento se refiere a la obtención de germanio para utilizarlo en la fabricación de elementos de circuitos eléctricos, tales como transistores, uniones P-N y P-N-P, rectificadores y similares. Este invento
5. tiene por objeto proporcionar un método perfeccionado para la obtención de germanio, con purificación por cristalización sucesiva del producto fundido, con eliminación controlada de impurezas tipo N, y que no requiera un control de precisión costoso y sea tal que pueda obtenerse
10. fácilmente un producto susceptible de reproducirse en



207269

escala comercial.

- Es desde luego bien conocida la obtención de germanio, para uso en semi-conductores, por reducción del dióxido de germanio con hidrógeno, a una temperatura de 650°C. aproximadamente. Hasta ahora, la eliminación controlada de impurezas se ha obtenido después de calentar y de reducir con hidrógeno, retirando lentamente el crisol del horno, para dar lugar a un descenso longitudinal de temperatura durante la solidificación de la masa fundida, o retirando lentamente el horno, o una bobina de caldeo por radiofrecuencia (según el tipo de calefacción empleado) para producir un descenso direccional de temperatura en la masa, o retirando de ésta un cristal-núcleo de germanio, a una velocidad reducida y cuidadosamente controlada, elegida para dar lugar al crecimiento del cristal-núcleo. Todas estas técnicas implican un movimiento mecánico, lento y cuidadosamente controlado de un elemento o dispositivo, durante el enfriamiento; éste es, el movimiento del crisol, o del horno, o de la bobina de caldeo, o de un cristal-núcleo. Este movimiento mecánico cuidadosamente regulado, requiere un aparato costoso, controlado con precisión y, aún así, puede dar lugar a crecimientos inconvenientes del cristal, debidos a maclas resultantes de la vibración mecánica. Incluso con aparatos costosos, controlados con precisión, estas técnicas son de aplicación difícil en la producción comercial, y no proporcionan fácilmente resultados susceptibles de reproducirse en la industria, a no ser en condiciones de laboratorio.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.
- 35.
40. Este invento trata de evitar estos defectos y

207269

16



este objeto se consigue, como se verá más adelante, eliminado por completo toda necesidad de movimiento mecánico de cualquier elemento o parte.

- De acuerdo con este invento, un procedimiento para la obtención de germanio metálico por reducción del dióxido de germanio con hidrógeno, comprende las etapas de calentar el dióxido de germanio en presencia de hidrógeno, y de permitir luego que se enfríe en grado predefinido, mientras se encuentra en un crisol conductor de calor, de tipo tal que produzca un lingote de forma de cuña (con una cara cilíndrica) después de enfriarse y, que se halla montado en un horno de tal modo que se encuentra en contacto con una pared de éste, solo en, o cerca del, extremo que corresponde al más grueso o cabeza del lingote en forma de cuña.

- Al aplicar este invento en la práctica, el descenso direccional de temperatura del lingote se consigue sin necesidad de movimiento mecánico alguno de los elementos, obteniéndose este resultado por medio de un crisol especialmente preparado, que se emplea en combinación con un horno de resistencia, calentado eléctricamente, y de tipo más o menos corriente. Un lingote de germanio obtenido de acuerdo con este invento, tiene una distribución de impurezas susceptible de reproducirse con exactitud y, al aplicar este invento, es posible, por el control adecuado del grado de descenso de la temperatura del horno, regular la eliminación de impurezas y desarrollar condiciones tales que fomenten el crecimiento de grandes cristales independientes de germanio.

- Este invento se representa en los dibujos

207269

18 E



adjuntos y se describe a continuación haciendo referencia a los mismos.

75. Con referencia a la figura 1, se utiliza un crisol de grafito 1, en forma de artesa aproximadamente semi-cilíndrica, que en la práctica puede tener un diámetro de unos 32 mm., una longitud de 100 mm. aproximadamente y un espesor de alrededor de 3,5 mm. Este crisol se coloca en el interior de un horno tubular 2, eléctricamente calentado por una bobina de resistencia 3 arrollada exteriormente. El horno se monta inclinado, y en la figura 1 se indica convencionalmente una superficie horizontal "X", siendo de unos 9° el ángulo L. El crisol 1 se coloca en el horno como se indica en la figura 1, de tal modo que solamente el extremo la esté en contacto con la pared del horno mencionado. Cerca de la parte inferior del extremo de contacto se dispone una ranura lb, por ejemplo de una profundidad de 6,5 mm., que tiene por objeto asegurar que el contacto térmico entre el crisol y la pared del horno, se limita al extremo la. El otro extremo del crisol se mantiene separado de la pared del horno por barretas de sílice 4 o similares.
- 80.
- 85.
- 90.

En fabricación, el crisol (después de trabajarlo a máquina) se calienta al rojo brillante en atmósfera de aire, y luego se temple en agua destilada. Esta operación se repite tres o más veces para eliminar el carbono libre, y luego el crisol se calienta a unos 1.000°C. en atmósfera de hidrógeno, durante unas tres horas, para eliminar las impurezas volátiles.

100. Al aplicar el procedimiento a que este invento se refiere, un crisol preparado como antes se indica, se

207269

16



105. llena con dióxido de germanio espectroscópicamente puro, con un contenido de arsénico inferior a una parte por millón. Luego se coloca en el horno 2 que se eleva a una temperatura de 650°C. aproximadamente, durante un período de unas dos horas, mientras se hace pasar a través del
110. horno una corriente de hidrógeno de unos cuatro litros por minuto, en la dirección indicada por la flecha A. Al terminar el proceso de reducción, se hace circular por el horno, en sentido contrario, una corriente de nitrógeno en la proporción de 0,5 l. por minuto, y la temperatura se eleva hasta alrededor de 1120°C. El crisol se mantiene a esta temperatura durante unos 10 minutos, y a continuación se deja enfriar el horno, aproximadamente a razón de 60°C. por hora, hasta llegar a la temperatura
115. de unos 800°C. Luego se deja que el enfriamiento continúe en condiciones convenientes, hasta unos 480°C., temperatura que se mantiene durante unas 72 horas, para templar el lingote, conservándose durante este tiempo la circulación de nitrógeno.
120. En el transcurso del caldeo en atmósfera de hidrógeno, el germanio finamente dividido, obtenido al aplicar el proceso de reducción, se reúne y forma un lingote metálico como se indica en 5, en forma de cuña y situado en el extremo inferior del crisol. Durante la
125. solidificación y el enfriamiento, el lingote no está sometido a esfuerzos apreciables, y aquella se realiza desde la base ancha o cabeza hacia el extremo menor del mismo, produciéndose una separación o eliminación de impurezas tipo N en dirección al extremo más delgado. La falta
130. de esfuerzos, junto con el descenso de temperatura a que



el crisol se ve sometido, favorecen el desarrollo de cristales de germanio grandes e independientes, con ausencia de maclas. Un lingote típico de germanio obtenido por este procedimiento, tiene una resistividad variable

135. desde alrededor de 0,1 ohmio/cm. en la parte delgada, hasta 20 ohmios/cm. aproximadamente en la base o cabeza, con una distribución de impurezas tal como se indica en el gráfico de la figura 2, que representa la densidad de los portadores por centímetro cúbico, tomada como orde-

140. nada, con respecto a la distancia de la parte delgada del lingote, en milímetros. La distribución de impurezas obtenida, puede reproducirse sistemáticamente. El procedimiento puede ampliarse para realizar la purificación gradual del metal por etapas, obteniéndose primero un

145. lingote tal como antes se indica, retirando la parte delgada, altamente contaminada, volviendo a fundir, y repitiendo este procedimiento tantas veces como se precise, para obtener el resultado final deseado.

- N O T A -

150. Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle, en cuanto no alteren su principio fundamental, siendo lo

155. que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España de: "PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE GERMANIO METALICO POR REDUCCION DE DIOXIDO DE GERMANIO CON HIDROGENO"; caracterizándose por lo siguiente:

160. 1º - Procedimiento para la obtención de germanio



165. metálico por reducción de dióxido de germanio con hidrógeno, caracterizado por comprender las etapas de calentar el dióxido de germanio en presencia de hidrógeno, y de dejarlo enfriar luego en grado predeterminado, mientras se encuentra en un crisol conductor de calor, de tipo tal que produzca un lingote, aproximadamente en forma de cuña después de enfriarse, y que está montado en un horno de tal modo que se encuentre en contacto con una pared del mismo sólomente en o cerca del extremo que corresponde al más grueso o cabeza del lingote en forma de cuña.
170. 2º - Procedimiento, según lo especificado en la reivindicación 1, caracterizado porque el crisol tiene forma de una artesa aproximadamente semi-cilíndrica, con una ranura recortada cerca de un extremo, y dispuesta de tal modo que asegure que cuando dicho crisol ocupa su posición en el horno, el contacto térmico entre ambos, queda prácticamente limitado a un extremo.
175. 3º - Procedimiento, según lo especificado en la reivindicación 2, caracterizado porque el crisol lleno de dióxido de germanio, espectroscópicamente puro y con un contenido de arsénico inferior a una parte por millón, se coloca en un horno tubular montado inclinado, que se elevaa una temperatura de 650°C. aproximadamente, durante un período de unas dos horas, mientras se hace pasar una corriente de hidrógeno a través del horno; a continuación, la temperatura se eleva a unos 1.120°C. que se conserva durante unos 10 minutos (en presencia de una corriente de nitrógeno puro), dejando luego que el enfriamiento continúe hasta llegar a unos 480°C., temperatura que se conserva durante unas 72 horas para templar
- 180.
- 185.
- 190.



207269

el lingote contenido en el crisol, manteniéndose la corriente de nitrógeno.

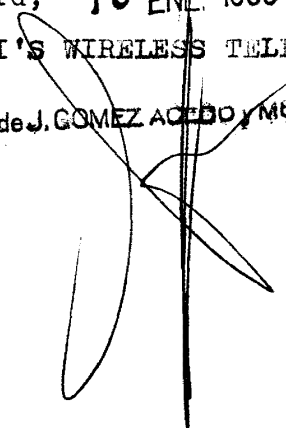
195. 4^a - Procedimiento para la obtención de germanio metálico, por reducción de dióxido de germanio con hidrógeno; tal y como queda substancialmente descrito en la presente Memoria y representado en los dibujos que se acompañan.

Esta Memoria consta de ocho hojas escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, 16 ENE. 1953

MARCONI'S WIRELESS TELEGRAPH COMPANY LTD.,

P.P. de J. GOMEZ ACEBO y MOBEI





207269

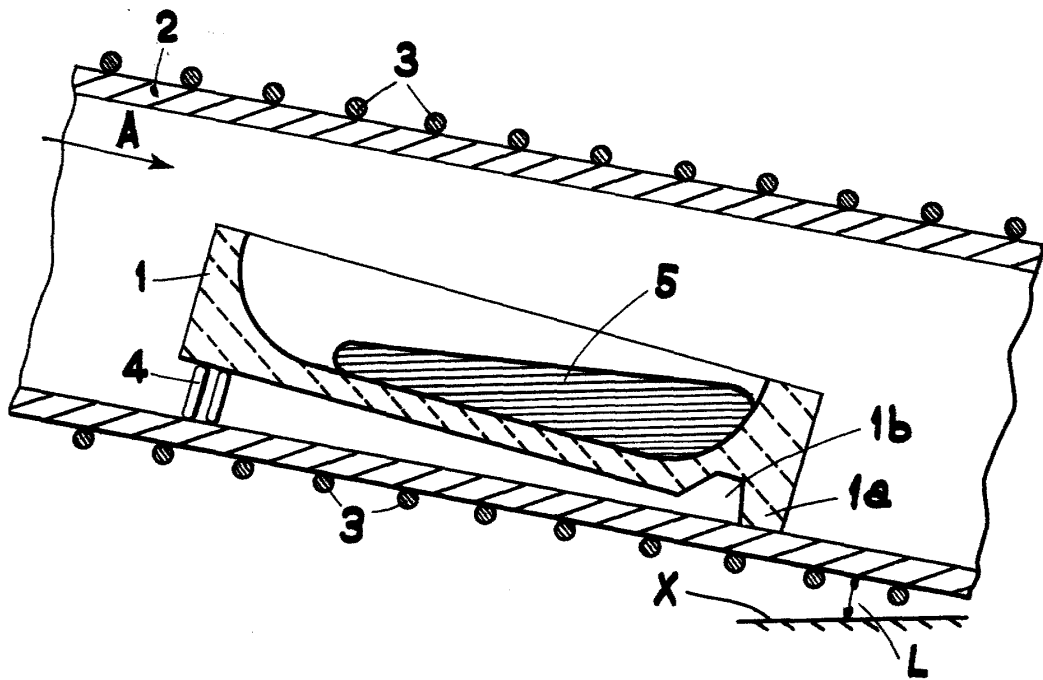


FIG. 1

Madrid, 14 de Enero de 1952
Marconi's Wireless Telegraph
Company Limited
S. A.



207260

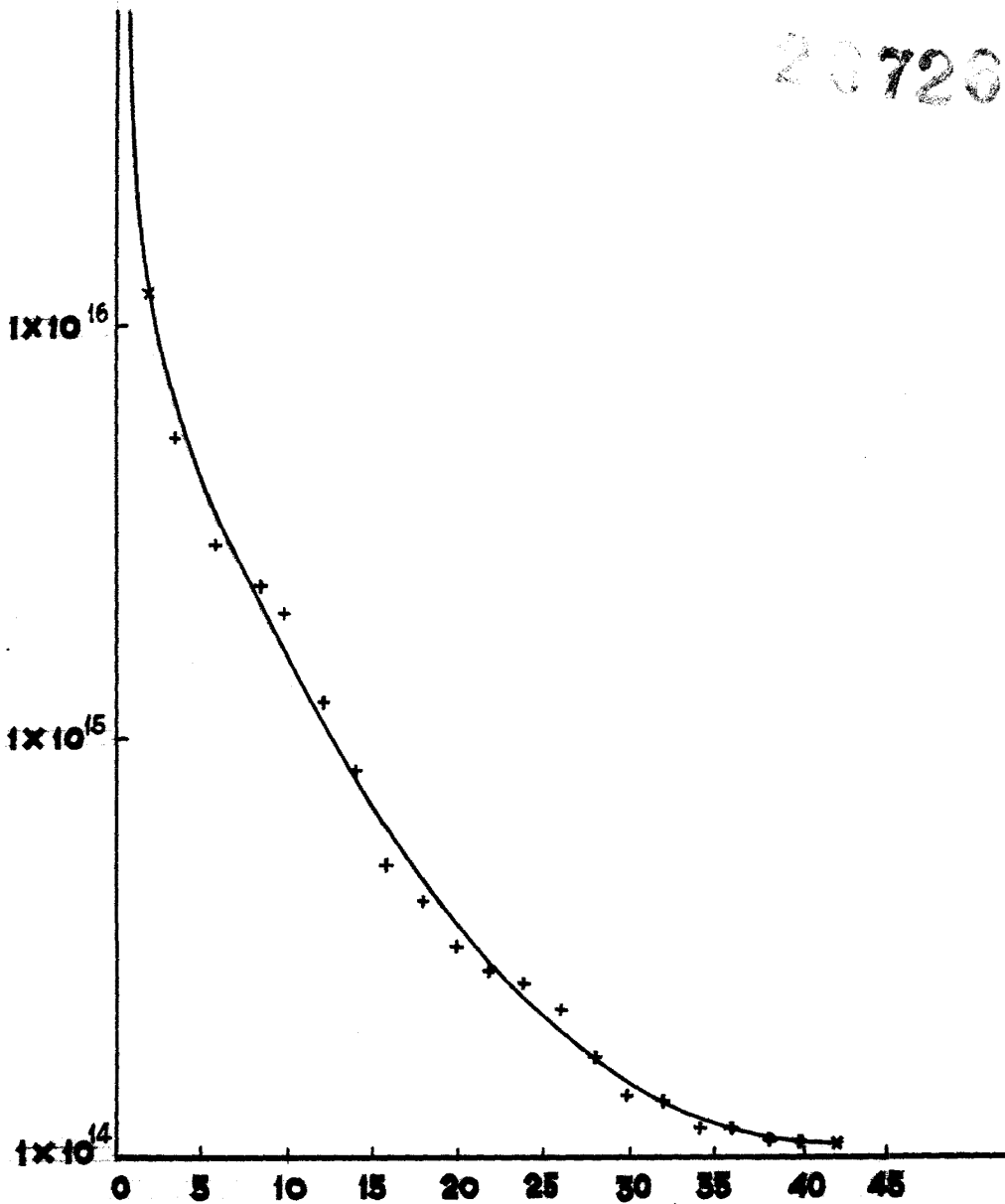


FIG. 2

Madrid de Enero de 1953
Marconi's Wireless Telegraph
Company Limited
K P

A large, stylized handwritten signature or scribble, possibly the name 'K P', written in dark ink over the bottom right portion of the page.