



17  
2017  
FEB 20 1995

**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**

Facultad de Estudios Superiores  
ZARAGOZA

**GERMANIO : TERMODINAMICA Y  
PROCESOS DE PRODUCCION.**

**T E S I S**  
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:  
INGENIERO QUIMICO  
P R E S E N T A :  
ENRIQUE HERNANDEZ LEMUS

México, D. F.

1995.

FALLA DE ORIGEN



Universidad Nacional  
Autónoma de México



## **UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso**

### **DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis está protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

# TESIS CON FALLA DE ORIGEN

**TESIS SIN PAGINACION**

**COMPLETA LA INFORMACION**



UNIVERSIDAD NACIONAL  
AVENIDA DE  
MEXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS  
SUPERIORES \*ZARAGOZA\*

JEFATURA DE LA CARRERA  
DE INGENIERIA QUIMICA

OF/JU/082/041/95


C. ENRIQUE HERNANDEZ LEMUS  
P R E S E N T E.

En respuesta a su solicitud de asignación de jurado para -  
el Examen Profesional, le comunico que la Jefatura a mi -  
cargo ha propuesto la siguiente designación:

PRESIDENTE: DR. SERGIO TREJO MARTINEZ  
VOCAL: ING. RAFAEL SANCHEZ DIRZO  
SECRETARIO: ING. JOSE LUIS MACIAS PEREZ  
SUPLENTE: ING. TOMAS VARGAS RAMIREZ  
SUPLENTE: ING. ANDRES AQUINO CANCHOLA

A T E N T A M E N T E  
"POR MI RAZA HABLARA EL ESPIRITU"

México, D.F., 18 de agosto de 1995

  
ING. JOSE BENJAMIN RANGEL GRANADOS  
JEFE DE LA CARRERA

Irm

## **AGRADECIMIENTOS**

O.K., ha llegado el momento en que hemos de hacer una mirada retrospectiva sobre el camino ya recorrido y debemos hacer como sencillo pero significativo homenaje, mención a aquellas almas gentiles que han hecho nuestro paso por el cotidiano acontecer un poco más amable. Es un hecho conocido el que tales manifestaciones de afecto generalmente resultan ajenas a la gran mayoría de los lectores, pido disculpas por ello y espero que aquellos a los que no les resulte ajeno encuentren alguna gratificación al sentirse reconocidos.

Existe una gran cantidad de personas que han participado de manera importante en mi existencia durante estos años, a ellos dedico este trabajo: A mi familia (mi Papá, mi Mamá y mis dos hermanos) que siempre apoyó mis decisiones, cualesquiera que éstas fuesen.

A Ketsi, Charly y Julio (y a sus familias) por ser grandes amigos (y compartir mis frecuentes neurosis académicas!). A mi asesor, Rafael Sánchez Dirzo por ser tan comprensivo (a veces, casi demasiado), fortalecer los puntos débiles, y sin embargo permitirme cierta libertad de acción para la realización de este trabajo. A Eduardo Vázquez Zamora por ser buen profesor y mejor amigo. Al Dr. Sergio Trejo Martínez y algunos otros profesores por enseñarme lo poco que sé y por mostrarme cuan poco sabía cuando pensaba que sabía. A Armando Ayala por compartir la depresión y la soledad de las crípticas tumbas literarias (y algunos discos !).

A mis "compañeritos" de la maestría en Físicoquímica: Juan Carlos, Yuri, Francisco y Susana. A la gente que vive en Termofísica en la Facultad de Química, especialmente a la Dra. María Eugenia Costas (Cuac !!!).

A mis amigos Jesús y Eduardo. A mis amigas Claudia, Jackie, Brenda C., Vero, Debbie, Paty, Alex, Fernanda, Colette, Sandy, Brenda A., Geraldine y Vanessa. A todos aquellos que no menciono ahora pero que saben que están aquí, a veces falla la memoria, más no el recuerdo.

## INDICE

### CAPITULO 1

#### SEMICONDUCTORES

1.1 Función de los semiconductores.....	(1)
1.2 Sólidos cristalinos, propiedades en función de la estructura cristalina.....	(2)
Defectos puntuales.....	(3)
Defectos lineares.....	(4)
Defectos planares.....	(4)
Defectos de volumen.....	(4)
Arreglos covalentes extendidos.....	(5)
Semiconductores Silicio-Germanio.....	(6)
1.3 Teoría del flujo de electrones.....	(7)
Teoría de bandas.....	(8)
Cristales impuros.....	(9)
Niveles 3p del Germanio y 2p del Silicio.....	(10)
Inestabilidad de la corriente.....	(11)
1.4 Impurezas en el Germanio.....	(12)
Coeficiente de segregación.....	(13)
Solubilidad.....	(13)
Localización de impurezas.....	(15)
Propiedades de transporte.....	(16)
Fotoconductividad, absorción óptica, recombinación y trampeo.....	(16)

### CAPITULO 2

#### PUNTO DE VISTA INDUSTRIAL Y ECONOMICO

2.1 Datos de producción y costos.....	(18)
2.2 La base química de la industria electrónica.....	(19)
2.3 La industria electrónica en México.....	(21)

### CAPITULO 3

#### FUENTES DE EXTRACCION MINERAL

3.1 El Germanio también es materia prima estratégica.....	(23)
3.2 Estudios geoquímicos y geológicos.....	(24)

## CAPITULO 4

### METODOS DE ENRIQUECIMIENTO PARA MINERALES

4.1 Molido, triturado y concentración.....	(27)
4.2 Flotación.....	(28)
4.3 Separaciones químicas.....	(28)
4.4 Lixiviación.....	(29)

## CAPITULO 5

### TERMODINAMICA Y PROPIEDADES QUIMICAS Y FISICAS DEL GERMANIO

Termodinámica y propiedades químicas y físicas del germanio.....	(32)
Germanio cristalino.....	(36)
Gráfico H vs T.....	(37)
Gráfico S vs T.....	(39)
Gráfico Cp vs T.....	(40)
Gráfico log K vs T.....	(42)
Germanio gas.....	(43)
Gráfico H vs T.....	(44)
Gráfico S vs T.....	(45)
Gráfico Cp vs T.....	(46)
Óxido de Germanio.....	(47)
Gráfico H vs T.....	(48)
Gráfico S vs T.....	(49)
Gráfico Cp vs T.....	(51)
Gráfico log K vs T.....	(52)
Dicloruro de Germanio.....	(53)
Gráfico H vs T.....	(54)
Gráfico S vs T.....	(55)
Gráfico Cp vs T.....	(56)
Gráfico log K vs T.....	(58)



## CAPITULO 6

### TERMODINAMICA DE LA OBTENCION DEL GERMANIO

Análisis Termodinámico para reacciones varias.....	(59)
Gráfico H vs T (cristalización del germanio).....	(60)
Gráfico H vs T (GeO → Ge).....	(62)
Gráfico H vs T (GeCl <sub>2</sub> → Ge).....	(63)
Gráfico H vs T (comparativo).....	(65)

## CAPITULO 7

### PROCESOS DE PURIFICACION Y DOPADO

7.1 Deposición química de vapor: técnicas diversas.....	(66)
7.2 Química de las reacciones precursoras.....	(67)
Formación de GeO <sub>2</sub> .....	(69)
Estabilidad de GeO <sub>2</sub> .....	(69)
7.3 Procesos de cristalización e introducción a los procesos de dopado selectivo.....	(73)
Diagrama de bloques para el proceso standard y la modificación propuesta.....	(78)

CONCLUSIONES.....	(79)
-------------------	------

BIBLIOGRAFIA.....	(81)
-------------------	------

APENDICE (Cálculo numérico de las propiedades termodinámicas)....	(85)
---	------

## RESUMEN

El capítulo 1 es una introducción al mundo de los semiconductores, ahí se habla de su importancia, sus principales características físicas, la estructura interna que causa estas características y además condiciona los procesos necesarios para su producción industrial; esencialmente tratada bajo el punto de vista de la teoría clásica de cristales. En el segundo capítulo el énfasis principal se hace en resaltar la importancia que estos materiales (especialmente el germanio monocristalino, tema central de esta tesis) tienen desde el punto de vista económico, especialmente para naciones que, como la nuestra requieren desarrollarse en ámbitos técnicos y económicos. El capítulo 3 se refiere a las fuentes geológicas de extracción de los minerales ricos en sales de germanio y a la presencia de estas fuentes en diversos sitios geográficos alrededor del mundo. Así mismo hace notar la existencia en nuestro país de importantes recursos geológicos de este tipo y a las propiedades referentes a la mecánica de sólidos de los estratos geológicos que las sustentan.

En el capítulo 4 se mencionan algunos procedimientos habituales para enriquecimiento y refinación de minerales que pueden ser utilizados para el tratamiento de los minerales de germanio a fin de obtener sales cuya pureza nos permita emplearlas en los procesos industriales que nos llevarán hasta el germanio monocristalino. El capítulo 5, uno de los pilares de este trabajo, describe las propiedades físicas y químicas del germanio y sus compuestos de interés, necesarias para diseñar procesos óptimos para su producción, así como para comprender los usos potenciales de estos materiales. Algunas de las propiedades físicas y químicas fueron recopiladas de la literatura, aquellas de que no se disponía fueron calculadas empleando procedimientos convencionales de la termodinámica y la mecánica estadística de equilibrio, además de hacer algunas suposiciones que se mencionan detalladamente.

El capítulo 6 es, básicamente un análisis de ruta de reacción que se llevó al cabo empleando los datos de propiedades termodinámicas obtenidos en el capítulo anterior y utilizando el enfoque de mínima entalpía de reacción, así como datos de estabilidad térmica en los rangos de temperatura adecuados. Con las conclusiones obtenidas en el capítulo 6 e información de procesos de producción para materiales similares disponibles (aunque de manera muy restringida) en la literatura, en el capítulo 7 se plantea un proceso de producción, purificación y dopado (adición de impurezas), así como una propuesta alternativa de proceso de dopado, aportación original de este trabajo. El presente trabajo se complementa con algunas conclusiones importantes a que se llegó a lo largo del desarrollo del mismo, así como una bibliografía específica y un apéndice con los cálculos numéricos de las propiedades termodinámicas.

# CAPITULO 1

## Semiconductores

### 1.1 Función de los semiconductores.

Es por todos conocido el auge tanto económico como técnico que está presente hoy día en el mundo de la física de materiales y mucho más específicamente en el campo de los materiales con características de sensibilidad energética especial o EDM's (energetic device materials) tales como los superconductores, semiconductores, fibras ópticas, líquidos cuánticos o superfluidos.

De especial importancia ingenieril es el grupo de sustancias conocidas como semiconductores, ya que debido a ciertas propiedades de éstos han resultado factibles dispositivos electrónicos tan complejos y útiles como los transistores de tipo FET (field effect transistor) o los E-Proms y aún los diminutos fotoresistores utilizados en los circuitos impresos contenidos en casi cualquier dispositivo electrónico microresistor en la actualidad.

Existen 3 materiales semiconductores "clásicos", dos de los cuales son elementos químicos relativamente "puros" (Si y Ge) y un compuesto (GaAs). De entre estos tres materiales clásicos (es decir cuyos efectos semiconductores pueden ser explicados mediante la teoría de la banda de valencia y el acarreo de electrones-huecos, a diferencia de los semiconductores cerámicos cuyos efectos son sólo "explicables" cualitativamente mediante consideraciones cuánticas) es posible hacer algunas conjeturas.

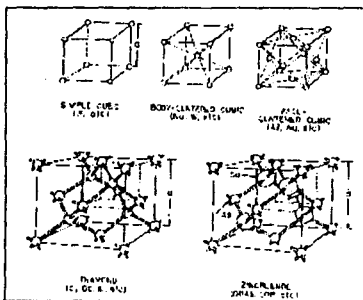
El silicio ha sido largamente estudiado y utilizado a pesar de poseer la limitante de su temperatura de inversión (esto es, la temperatura a la que los efectos de conducción desaparecen) relativamente baja, esta utilización se ha visto reforzada por la enorme abundancia de este elemento en la naturaleza. Por otro lado el arseniuro de galio ha sido tratado con vastedad por los científicos de materiales debido al increíble reto de explicar sus propiedades eléctricas basándose en su estructura molecular (más cabría decir "reticular") compuesta de "orbitales enlazantes degenerados", "Bloqueo estérico" y "rupturas microscópicas de simetría vía dislocación enlazante", y algunas otras características complejas de su configuración, aunque su importancia práctica se ha visto restringida debido a que, existe el riesgo de que debido a efectos disipativos en elementos resistores cercanos, la temperatura puede elevarse y eventualmente causar desprendimiento de gases con alta concentración de arsénico con efectos altamente tóxicos.

## 1.2 Sólidos cristalinos, propiedades en función de la estructura cristalina.

Los cristales están caracterizados por la distribución cohesiva y ordenada de sus átomos, iones, o moléculas. Como resultado de esta regularidad interna (microscópica), los cristales asumen una morfología externa (macroscópica) característica. Los ángulos de unión de sus superficies o caras son una propiedad reproducible del cristal. La estructura interna de un cristal está caracterizada por su regularidad tridimensional.

Considérese un cristal elemental en el cual todos los átomos sean iguales. Si se representa el centro de cada átomo por medio de un punto que corresponda a su posición promedio en el espacio (centro de vibración), la distribución de dichos puntos recibe el nombre de retículo cristalino (en estudios de mecánica estadística, los más comunes para asignación de topología cristalina, más que caracterizar posiciones de los centros de vibración se utiliza como marcador el momento lineal de estos centros y se calcula en realidad una distribución de energía de Boltzmann).

Es de resaltar que si unimos todos los centros de vibración de un retículo cristalino mediante líneas rectas delinearemos varias celdillas unitarias, que serán idénticas tanto en forma como en orientación para un tipo dado de cristal puro. El número posible de formas que pueden tomar estas celdillas no es como podría pensarse ilimitado, en realidad con la teoría de grupos se encuentra que existen tan sólo 7 sistemas cristalinos y así, todo acomodamiento de una red cristalina puede ser descrito como una de 14 formas



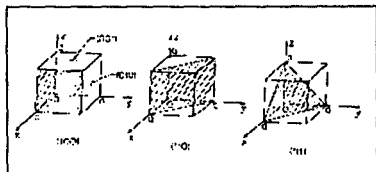
Algunas redes cristalinas características.

características o como una combinación de varias de ellas, a estas formas características se les conoce como las catorce redes de Bravais. Para especificar la orientación de los planos cristalinos se utiliza una notación especial conocida como índices de Miller. Estos índices son un conjunto de tres números que guardan entre sí la misma relación que los recíprocos de las intercepciones de los planos con los ejes del sistema de referencia (ejes del cristal).

Los cristales que hemos descrito por medio de las redes de Bravais son desde luego cristales ideales que consisten en la repetición en tres dimensiones de la estructura

básica o celda elemental. En la naturaleza, sin embargo, los cristales presentan imperfecciones que se deben a las condiciones del medio en que se forman. Muchas de las propiedades de los cristales de interés, tanto desde el punto de vista de aplicación práctica como de investigación básica se deben a estas imperfecciones, por ejemplo el dopado (adición de impurezas) en los semiconductores. De hecho, por razones puramente termodinámicas los cristales perfectos no pueden existir en la naturaleza. Sin embargo, con base en los modelos del cristal perfecto es posible estudiar las propiedades de los materiales en función de las imperfecciones o defectos que necesariamente presentan. (Shockley, Hollomon, Maurer y Seitz (editores), *Imperfections in nearly perfect crystals*, Symposium, John Wiley, New York, 1952).

Un cristal real contiene imperfecciones o defectos que rompen la periodicidad de la estructura. Existen diversas clases de defectos que presentan ocurrencia común en los cristales: Defectos puntuales, defectos lineales, defectos planares y defectos volumétricos.



*Indices de Miller de algunos planos importantes en un cristal cúbico*

## Defectos puntuales.

Son los defectos más sencillos ya que se encuentran localizados cerca de un punto de la red cristalina o bien ocupan su lugar. Se definen tres tipos de defectos puntuales: vacancias (defectos Scottkey), defectos intersticiales (defectos Frenkel) e impurezas.

La vacancia corresponde a la ausencia de un átomo de su lugar normal en la red. El intersticial ocurre cuando un átomo deja el sitio de la red en que se encuentra y ocupa un lugar donde no existen átomos. La impureza es un átomo diferente de los que forman la red y puede ocupar un sitio normal en la red o un lugar intersticial.

Los huecos o vacancias se pueden asociar para formar defectos complejos, divacancias, trivacancias y complejos más grandes. Recientemente se ha observado que bajo condiciones específicas, las vacancias pueden aparecer formando redes o subredes, es decir, conjuntos ordenados de vacancias

Este tipo de defectos se identifican con niveles de energía localizados en la banda de la energía prohibida de los sólidos. Este último tiene que ver con efectos cuánticos.

## **Defectos lineales.**

Al estudiar las propiedades mecánicas de los cristales se encontró que algunos tipos de sólidos, especialmente los metales, se deforman plásticamente con mucha facilidad. Las estimaciones teóricas acerca del límite elástico siempre daban un valor de 1000 a 10000 veces mayor que el medido experimentalmente. Esto llevó a pensar que de alguna forma los cristales contienen algún tipo de defecto que los hace más débiles mecánicamente.

Los mecanismos de deformación plástica en cristales, en particular cuando se trata de la resistencia del material a un esfuerzo cortante, se basan en el deslizamiento de planos atómicos. En estas circunstancias aparecen planos y direcciones de deslizamiento preferenciales y el cristal se disloca respecto a su arreglo original. Estos deslizamientos siguen las rutas marcadas por las imperfecciones que existen en el material; a estos defectos se les denomina dislocaciones y se constituyen por planos atómicos extras dentro del arreglo periódico normal. El movimiento de estas dislocaciones favorece el deslizamiento y de ahí que la resistencia a la deformación disminuya.

## **Defectos planares.**

Los defectos bidimensionales o de superficie ocurren cuando se altera la secuencia de acomodo de los planos atómicos en la frontera entre dos regiones de cristal. Una posibilidad es que simplemente cambie la orientación de los planos en esa frontera, en cuyo caso se habla de fronteras de grano. Si la secuencia de acomodo de los planos atómicos se altera por un plano, mientras que ambos lados de dicho plano el cristal es perfecto, se habla entonces de una falla de apilamiento.

Estas fallas ocurren durante la formación del cristal o por el movimiento de las dislocaciones que al separarse pueden dejar regiones con este tipo de imperfecciones.

## **Defectos de volumen.**

Los átomos, moléculas o iones que constituyen una red cristalina perfecta deben ocupar exactamente los sitios que les corresponden. Como hemos visto, ningún cristal es perfectamente rígido puesto que puede ser deformado por fuerzas finitas. Las fuerzas que mantienen a los átomos en sus posiciones en la red son suficientemente débiles, de manera que la energía térmica puede causar desplazamientos apreciables de los átomos

con respecto a sus posiciones de equilibrio. La magnitud de estos desplazamientos es en general de 5 a 10 por ciento de la distancia interatómica a temperatura ambiente.

Existen diversas manifestaciones de estas vibraciones, por ejemplo la capacidad calorífica, la resistividad eléctrica, la difusión, etcétera. Para muchos propósitos es adecuado considerar que en un sólido los átomos están vibrando alrededor de sus posiciones de equilibrio. Cuando se toman en cuenta todos los movimientos de los átomos se encuentran las posibles frecuencias de vibración, desde las muy bajas, que conocemos como ondas de sonido, hasta una frecuencia dada que es la frecuencia fundamental del sólido como un todo. A cada oscilación de frecuencia dada por separado se le llama un cuanto de vibración o fonón. La experiencia cotidiana nos enseña que los materiales tienen diferentes propiedades: hay buenos conductores y buenos aislantes de la electricidad y del calor; hay materiales transparentes y opacos, etc, estas propiedades dependen en gran medida de los fenómenos mencionados.

## **Arreglos covalentes extendidos.**

Muchos compuestos iónicos poseen algún cierto grado de covalencia en sus uniones. Conforme se incrementa la carga formal en un ión se espera un aumento en el grado de covalencia de su enlace, por lo que generalmente esperamos que los compuestos de los elementos en el centro de la tabla periódica sean enlazados covalentemente. De hecho algunos de estos elementos se hallan unidos como sólidos covalentes a temperatura ambiente. Entre los ejemplos se incluyen elementos del grupo IIIa: boro, del grupo IVa: carbono, silicio, germanio, grupo Va: fósforo, arsénico y grupo VIa: selenio y telurio; los cuales forman arreglos covalentes extendidos en sus estructuras cristalinas.

Esto propicia la generación de "centros" (en inglés "cores") de "actividad cristalina". Si estos se hallan arreglados periódicamente en los sitios superficiales de un cristal perfecto y no se mueven, entonces estos no podrán interrumpir el flujo de electrones.

La mayoría de los cristales contienen ciertas imperfecciones que pueden desviar los electrones de su trayectoria. Si el componente del momento del electrón en la dirección del campo se reduce, entonces habrá una caída en la corriente.

Además aún en los cristales perfectos los centros iónicos están vibrando. Existe un conjunto de vibraciones cristalinas en las cuales los centros iónicos vibran juntos (resonancia cristalina). Estas vibraciones son denominadas fonones (phonons).

Como ejemplo de un modo vibracional simple en un cristal podemos imaginar que cada centro iónico se mueva fuera de fase con sus vecinos a lo largo de un eje individual (si éstos se mueven en fase el cristal entero lo hará).

Como las vibraciones en las pequeñas moléculas, cada vibración cristalina tiene su conjunto de niveles vibracionales cuantizados. La conducción de electrones moviéndose a través del cristal es desviada por los centros iónicos vibrando y éstos pierden cierta energía en forma de fonones. Además de reducir la corriente eléctrica este mecanismo incrementa la energía vibracional (cinética) del cristal. El efecto neto, es la conversión de energía eléctrica en calor (efecto de calentamiento óhmico ó resistencia eléctrica).

## **Semiconductores - Silicio y germanio.**

El carbono (en su polimorfo diamante), el silicio y el germanio, en lugar de formar estructuras de alta coordinación como los metales simples, forman estructuras en las cuales los átomos están tetraédricamente coordinados. Con estas estructuras las bandas  $ns/np$  aún se traslapan pero la banda  $ns/nsp$  se rompe en dos. Cada una de las dos bandas contiene dos orbitales  $2N$  y así puede acomodar hasta  $4N$  electrones. Piénsese en estas dos bandas como una analogía de los orbitales de enlace y antienlace, la geometría tetrahédrica no permitirá la formación de ningún orbital de no-enlace.

El carbono, el silicio y el germanio poseen configuraciones electrónicas  $ns^2np^2$  así que tienen  $4N$  electrones disponibles, justo el número correcto para llenar la banda más baja. Esta banda más baja es conocida como banda de valencia, los electrones en esta banda esencialmente mantienen al sólido enlazado.

¿A qué se debe que estos elementos adopten la estructura tetrahédrica en lugar de una de las estructuras de alta coordinación? Si estos elementos adoptaran una estructura como las de los metales simples, entonces la banda  $ns/np$  estaría sólo medio llena. Los electrones en los niveles más altos ocupados (HOCB -highest occupied crystal band- por analogía al HOMO -highest occupied molecular orbital-) serían virtualmente de no-enlace. En la estructura tetrahédrica, por otro lado todos los electrones  $4N$  estarían en niveles de enlace. Los elementos con pocos electrones de valencia se espera que presenten estructuras de alta coordinación, mientras que los elementos con mayor número de electrones de valencia (4 ó más) se espera que tengan estructuras de bajo número de coordinación en las cuales la banda  $ns/np$  se rompa y sólo sea ocupada la banda de enlace más baja.



Tanto el silicio como el germanio tienen completa su banda de valencia y se podría esperar que fueran aislantes, aunque de hecho pertenecen a un grupo especial de materiales conocido como semiconductores intrínsecos, a pesar de su estructura reticular similar a la del diamante.

La conductividad de los metales conductores decrece con la temperatura. Conforme la temperatura se eleva, los fonones ganan energía, las vibraciones de la celda tienen amplitudes más grandes. El desplazamiento de los centros iónicos de sus sitios de celda es mayor y los electrones son aún más desviados, reduciendo la corriente neta al reducir la movilidad,  $\mu$ , de los electrones.

La conductividad de los semiconductores intrínsecos tales como el silicio y el germanio, por otro lado, se incrementa con la temperatura. En estos sólidos la conducción sólo puede ocurrir si los electrones son promovidos a una banda s/p más alta, la banda de conducción, porque sólo entonces existirá una banda parcialmente llena. La corriente en los semiconductores depende del número de electrones libres para transportar carga. Esto es, del número de electrones promovidos a la banda de conducción más el número de electrones en la banda de valencia liberados debido a esta promoción.

Conforme se incrementa la temperatura, el número de electrones promovidos se incrementa y así la corriente crece. A una temperatura dada más electrones serán promovidos por sólido con una amplitud de banda pequeña que para otro con una amplitud de banda mayor, así que el sólido con la banda pequeña será mejor conductor. El número de electrones promovidos varía con la temperatura de manera exponencial, así que, por ejemplo el germanio, que tiene una banda 10 veces más pequeña que la del diamante, se promueven alrededor de  $10 \times 10^{21}$  más electrones que en el diamante.

El germanio tiene una resistencia eléctrica de  $0.46 \Omega\text{m}$  a temperatura ambiente comparado con un aislante típico que tiene una resistencia de alrededor de  $10 \times 10^{12} \Omega\text{m}$  (imperfections on nearly perfect crystals, ya citado).

### 1.3 Teoría del flujo de electrones.

En los metales los electrones más externos se encuentran muy poco amarrados a sus propios átomos de modo que se pueden considerar prácticamente libres, originándose así

todo un gas de electrones capaz de dar cuenta de casi todos los fenómenos de conductividad observados desde principios de este siglo. La metodología de la mecánica estadística clásica se utilizó para conocer este gas y también para los otros gases formados por átomos o moléculas. Sin embargo, este método tuvo poco éxito al intentar explicar el comportamiento de los sólidos a bajas temperaturas, problema que vino a resolverse con el principio de exclusión de Pauli y la mecánica cuántica de Schrödinger, siendo ésta una de las primeras aplicaciones exitosas de esta teoría.

## La teoría de bandas.

Cuando los átomos están muy próximos como es el caso de los sólidos, interactúan entre sí de modo que sus capas electrónicas más externas (conocidas como capas de valencia) constituyen un sistema de electrones común al arreglo de átomos y dado que el principio de exclusión de Pauli prohíbe que dos ó más electrones ocupen el mismo estado de energía en un mismo sistema ocurren corrimientos que originan bandas de energía en lugar de niveles.

Dependiendo del tipo de amarre que presente el cristal, estas bandas pueden superponerse o no, en cuyo caso se tendrían las llamadas bandas prohibidas. Las propiedades eléctricas de un sólido cristalino dependen tanto de la energía de la banda como de la estructura y del modo en el que las bandas son ocupadas por los electrones.

Por ejemplo, los átomos de sodio tienen un sólo electrón en su capa externa lo que significa que en un cristal de sodio la banda de energía superior se encuentra semillena, ya que cada nivel dentro de la banda es capaz de contener dos electrones. La banda siguiente en energía decreciente es una banda prohibida y la que sigue se encuentra totalmente llena.

Cuando a un cristal de sodio se le aplica un campo eléctrico, los electrones adquieren de él la energía adicional que necesitan para moverse en su banda de energía (banda de conducción). Esta energía adicional se presenta en forma de energía cinética y los electrones en movimiento constituyen como sabemos, una corriente eléctrica. De aquí que el sodio sea un buen conductor como lo son todos los sólidos cristalinos cuyas bandas de energía están parcialmente llenas. Estos son los llamados conductores eléctricos. En el caso del diamante la situación es completamente distinta pues la última banda se encuentra completamente vacía y separada de la anterior que está completamente llena (banda de valencia) por un monto de energía tal que es prácticamente imposible pasar un electrón de ésta a la siguiente banda de energía por donde ya podría moverse libremente

y conducir la electricidad.

Consecuentemente lo que se tiene es que para todo fin práctico, el diamante es un aislante eléctrico. Finalmente veamos el caso del silicio (o del germanio) cuya estructura cristalina es similar a la del diamante y que, como éste su diagrama de bandas consiste en una banda de energía completamente vacía, a la que le sigue una banda prohibida de la que continúa una banda completamente llena. Con la diferencia de que el ancho de la banda prohibida del silicio es de aproximadamente la sexta parte de la correspondiente banda prohibida del diamante. Esto se traduce en la posibilidad de contar con un número pequeño de electrones con energía cinética suficiente (de origen térmico), para alcanzar la banda superior, de modo que cuando se aplica un campo eléctrico, se obtiene una cantidad pequeña de electrones en movimiento, es decir una corriente eléctrica pequeña.

En consecuencia el silicio tiene una resistencia intermedia entre la de los conductores (sodio, por ejemplo) y la de los aislantes (diamante) y por lo tanto se le clasifica como un semiconductor eléctrico.

## **Cristales impuros.**

Como sabemos, los defectos en los cristales juegan un papel muy importante al darles ciertas propiedades mecánicas y ópticas. (*Bragg, W.H. & Bragg, W.L., The crystalline state, G. Bell & Sons, Londres 1945*)

De igual manera las impurezas afectan de manera significativa la conductividad de un sólido, particularmente en el caso de los semiconductores. Supongamos que a un cristal de silicio le añadimos varios átomos de arsénico, los cuales en su capa externa tienen cinco electrones. Cuando un átomo de arsénico sustituye a un átomo de silicio en la red cristalina de este último, cuatro de sus electrones participan en ligaduras covalentes con sus vecinos más cercanos. El electrón excedente necesita muy poca energía para desprenderse y moverse libremente en el cristal.

La presencia del arsénico como impureza crea niveles de energía en la región comprendida entre la banda de conducción y la banda de valencia, en la cual para un cristal ideal está prohibido encontrar niveles (banda prohibida), de manera que el paso de electrones a la banda de conducción requiere ahora de mucho menor energía.

A estos niveles se les denomina niveles de donador y al material se le llama semicon-

ductor de tipo n (de negativo) en virtud de que la corriente eléctrica es transportada por el movimiento de electrones. Si por el contrario lo que se agrega al cristal de silicio son átomos de galio que contiene tres electrones en su capa más externa, lo que ocurre es la creación de agujeros (ausencia de electrones) en la banda del cristal. En tales condiciones un electrón requiere de muy poca energía para brincar al agujero, creando uno nuevo.

Cuando se aplica un campo eléctrico al cristal de silicio, con impurezas de galio, los electrones van emigrando hacia el electrodo positivo mediante bríncos sucesivos a los agujeros y se considera que la conducción se realiza por la migración de agujeros, a estos se les llama semiconductores de tipo p.

## Niveles 3d del germanio y 2p del silicio.

Las estructuras atómicas de las superficies de Ge (001) y de Si (001) están ahora bien establecidas. El bloque fundamental de la reconstrucción (2x1) observado a temperatura ambiente es un dímero superficial formado por un enlace oscilatorio que surge de un apareamiento de átomos adyacentes en la capa más externa.

Existe el consenso de que la mayoría de los dímeros tanto en las superficies de Ge (001) como en el Si (001) son asimétricos. (*K. Hricovini, et al Lead Absorption on Ge (001) and Si (001) Studied by core level spectroscopy, en The structure of surfaces editado por Tong, Van Hove, Takayanagi y Xie para Springer-Verlag, Berlín 1991*). Como sabemos la mayoría de las propiedades de estos enrejados están gobernadas en gran medida por su estructura.

Así, en las superficies polares de los semiconductores compuestos de los elementos de los grupos IIIa, IVa, y Va es posible generar muchas reconstrucciones relacionadas con la estequiometría superficial o estructura de enrejado cristalino (CNS por sus siglas en inglés).

Por ejemplo para la superficie de GaP (III) además de las reconstrucciones (1x1) monoméricas, y (2x2) dimérica es posible observar a través de un patrón de difracción de electrones de baja energía (LEED) muy complicado, una estructura que se ha reconocido como (17x17) polimérica, así como algunas estructuras mucho más extrañas como la ( $\sqrt{247} \times \sqrt{247}$ ) en GaP, la ( $\sqrt{19} \times \sqrt{19}$ ) en GaAs (III) y la ( $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ ) en cristales de germanio Ge (III), conocidas como configuraciones fractoméricas. Las energías relativas de estas

mallas varían dependiendo de los potenciales químicos locales de los átomos.

Desafortunadamente las configuraciones estructurales, sólo pueden ser estudiadas a través de métodos experimentales (en general espectroscópicos) o estudios teóricos muy específicos como el modelo de vacancias, ya que el estudio general implicaría el uso de dinámica cristalina (una variante estadística de la dinámica molecular) que para los casos más generales da lugar a sistemas matemáticos irresolubles con técnicas conocidas hasta ahora, debido a las interacciones malla-hueco y al hecho de que las técnicas espectroscópicas y de resonancia son perturbativas al desplazar los huecos por flujo electrónico (en sistemas p) y al expandir las bandas de conducción (en sistemas tipo n).

## **Inestabilidad de la corriente.**

En general resulta de interés estudiar las fluctuaciones que se dan en el flujo electrónico a través de cristales ya que éstas pueden entrar "en fase" y ser utilizadas con fines prácticos (procesamiento de señales) o ser contempladas para evitar rompimientos bruscos de la corriente (current breakouts).

La inestabilidad en los semiconductores es una de las inestabilidades de plasma electrón-hueco que han sido estudiadas con más detalle tanto de manera experimental, como teórica (V.V. Vladimirov, *et al Semiconductor plasmas*, 1979 pp.256). La inestabilidad absoluta de ondas (un régimen generativo) fue observada inicialmente por Ivanov y Ryvkin (Yu. L. Ivanov y S.N. Ryvkin. *Zh. Tekh. Fiz.* (3) 774 (1959) citado por Abakarova, Aliev e Ibragimov en *Semiconductors* 28 (3), Marzo de 1994, *American Institute of Physics* pp. 326) en muestras de germanio dentro de un campo magnético longitudinal muy fuerte. Los resultados de estos experimentos fueron explicados por Gliksman (M. Gliksman, *Phys.Rev.* 124 1655 (1961)) basado en la teoría de Kadomsev-Nedopasov (V.V. Kadomsev, A. V. Nedopasov, *J. Nucl. Energy G1*, 230 (1961)) para inestabilidades derivadas para un plasma gaseoso. Larrabee y Steele (R.D. Larrabee y M.C. Steele, *J.Appl. Phys.* 31, 1519 (1960)) llevaron al cabo un importante estudio de este efecto en muestras de germanio, indio, antimonio y silicio. Ellos mostraron que la razón de las inestabilidades en la corriente no son debidas a efectos de contacto; éstas son debidas a la presencia de un plasma de electrón-orificio en el interior de la mezcla.

Resultados teóricos muestran que las inestabilidades funcionales en los plasmas electrón-orificio de los semiconductores que contienen profundos niveles de impurezas son mayores. Con respecto a esto, podemos notar que no existen estudios

experimentales a este respecto (semiconductores de nivel profundo). La razón es que la condición necesaria para las inestabilidades funcionales absolutas corresponde a la condición  $Imw < 0$  (i.e. si no existe carga ambipolar de perturbaciones cuasineutrales a lo largo de el campo eléctrico en la muestra). Tal carga se crea en un plasma cargado ( $n^{\circ}$  diferente de  $p^{\circ}$ , i.e., las concentraciones de fondo de electrones y huecos son desiguales) o si la movilidad de los cargadores de corriente es anisotrópica.

## 1.4 Impurezas en el germanio.

Las impurezas sustitucionales son aquellas impurezas que reemplazan átomos de celda-vértice en un cristal. Deben ser distinguidas de las impurezas intersticiales que ocupan sitios normalmente no ocupados por átomos de celda.

**Naturaleza típica de las impurezas en el germanio.**

Impurezas sustitucionales		Impurezas intersticiales	
Donadores	Aceptores	Donadores	Aceptores
Nitrógeno	Boro	Litio	Cobre
Fósforo	Aluminio	Hierro	
Arsénico	Galio	Níquel	
Antimonio	Indio	Cobalto	
Bismuto	Talio	Manganeso	
	Cinc	Plata	
	Oro		

Las impurezas más conocidas del germanio son las impurezas sustitucionales del tercer y quinto grupos de la tabla periódica. La acción donante y aceptora de estos elementos es fácilmente comprensible puesto que los elementos de impureza ocupan un sitio sustitucional tiende a formar cuatro enlaces covalentes con los vecinos de germanio que los rodean. De cualquier modo, en el caso de un elemento donador, hay 5 electrones disponibles; en el caso de un aceptor, sólo 3. De este modo el arsénico tiene un electrón extra que puede, con poco esfuerzo moverse dentro de la estructura cristalina (banda de conducción).

Como un acarreador libre. De la misma manera, el aluminio puede fácilmente tomar un electrón de la red para formar un enlace de electrón faltante móvil (orificio positivo).

## **Coefficiente de segregación.**

Este parámetro especifica la tendencia de un elemento a entrar a la red durante el crecimiento de un cristal simple. El coeficiente de segregación  $k$  se define como:

$$K = C_s/C_l$$

Donde  $C_s$  es la concentración del elemento que actúa como impureza en el cristal sólido y  $C_l$  es la concentración del elemento en el líquido, ambos por unidad de masa. Puesto que la anterior definición se refiere a las condiciones de equilibrio, los valores de  $k$  citados sólo pueden aplicarse para bajas tasas de crecimiento.

Un pequeño coeficiente de segregación es una indicación de la preferencia de elementos por el estado líquido; la cara creciente del cristal actúa como una red forzando a las impurezas a refugiarse en la cara final del cristal. Este efecto es una poderosa ayuda en la remoción de aquellos elementos con una pequeña  $k$ . Si el coeficiente de segregación es mayor que 1, como en el caso del boro, la impureza se concentra durante la primera parte del enfriamiento. Los elementos con puntos de fusión más altos que el germanio, no formarán eutécticos con el germanio, entonces tendrán  $k > 1$ .

## **Solubilidad.**

La solubilidad usualmente depende de la temperatura, y a veces posee un máximo absoluto a 940 °C, la solubilidad de varias impurezas varía en un rango de alrededor de  $10^{14}$  cm<sup>3</sup> para hierro y níquel hasta  $10^{21}$  cm<sup>3</sup> para el boro.

Una herramienta útil para discutir el fenómeno de solubilidad como función de la temperatura es el diagrama de fases. En este caso la impureza es cobre, pero la mayoría de las impurezas importantes muestran el mismo tipo de comportamiento. Incluidas están tanto los sólidos que representan la concentración de impureza en la solución sólida germanio-impureza en equilibrio a la temperatura indicada y el líquido que dará tal concentración de la impureza en la solución líquida. En los puntos de inflexión o discontinuidades, los compuestos o eutécticos se darán. La composición del eutéctico tiene un punto de fusión más bajo que las composiciones normales, y el líquido de composición eutéctica congela sin cambio en la concentración.

A pesar de que la teoría difusional no ha sido completamente desarrollada, existe evidencia de que, al menos para los átomos sustitucionales, la difusión procede en 2

etapas:

- 1) La formación de una vacancia cerca del átomo o ión de impureza.
- 2) El movimiento de la impureza hacia dentro de la vacancia.

La misma evidencia indica que las impurezas sustitucionales y las intersticiales son distinguibles a través de la medición de los procesos difusionales. Las intersticiales probablemente se difunden a través de túneles abiertos en la red de germanio y se deben presentar como iones positivos pequeños a fin de hacer uso de tales túneles. A pesar de que muchas propiedades importantes dependen del radio atómico (o iónico), valores ciertos de radios iónicos aplicables a soluciones de germanio no se encuentran disponibles. Los iones sustitucionales en el germanio tienen una estructura de enlace tetraédrica y para muchos elementos es difícil evaluar el radio iónico para esta configuración. También para muchos casos es probable que el elemento cambie su condición iónica con la temperatura. Esto es probablemente cierto para muchos elementos que actúan como aceptores pero se difunden rápidamente como el cobre y el níquel.

Relacionada con el coeficiente de difusión se encuentra la movilidad iónica, la interdependencia viene dada por la relación de Einstein  $\mu = Dq/kT$ . La movilidad iónica puede ser medida directamente lo que nos proporciona medios de evaluación para el signo y la magnitud de la carga en la entidad difundente. Esto no es posible sólo con datos difusionales. Tanto la difusión como la movilidad están relacionadas con la energía de activación  $W$  de acuerdo con la expresión:

$$D = D_0 \text{EXP}(-W/kT)$$

Donde  $D_0$  es una constante característica del material. Para impurezas sustitucionales  $W$  tiende a tener un valor mayor que para intersticiales.

#### **Actividad eléctrica: energía de ionización.**

La efectividad eléctrica de un elemento impureza está gobernada por la densidad de átomos de impureza en sitios eléctricamente activos. Existe muy poca información disponible acerca de esta propiedad y es generalmente aceptado que cada impureza disuelta es enteramente efectiva en producir cargadores. Existen estudios (Pearson, G.L., Struthers, J.D., y Theurer, H.C.; Phys. Rev. 75, 344 (1949), 77, 809 (1950)) que indican que en el caso de antimonio, una estrecha correspondencia entre la actividad eléctrica y la densidad de átomos-impurezas fue determinada por mediciones via trazador radioactivo. Por desgracia tales estudios no se han continuado y existe muy poca



información acerca de ello.

Otro parámetro muy significativo es el nivel energético de la impureza. La energía de ionización  $\phi_i$  se obtiene generalmente de la relación:

$$\phi_i = \delta(\ln R)/\delta(1/kT) = 0.198 \text{ E-4 } \delta(\log R)/\delta(1/T)$$

Donde los  $\delta$ 's son incrementos o variacionales y R es el coeficiente de Hall. La energía de ionización está estrictamente definida sólo si la densidad de impureza es lo suficientemente baja como para asegurar pequeñas interacciones entre impurezas.

En el germanio a niveles superiores a cerca de  $1 \text{ E}15 \text{ cm}^{-3}$ , los átomos-impurezas están lo suficientemente cerca uno de otro como para que la energía de ionización observada comience a fallar. Esto nos lleva a: 1) Un "esparcimiento" del nivel de impureza comparado con el valor muy definido característico de las soluciones muy diluidas y 2) Un cierre de la separación entre los niveles de impureza y la banda de conducción (o de valencia). Bajo densidades de impureza de  $1 \text{ E}18 \text{ cm}^{-3}$  o más, la separación puede reducirse hasta cero y el germanio sería degenerado o "semi-metálico".

La teoría atómica de funciones de onda traslapadas para impurezas y la teoría de formación de una "banda de impurezas" están aún en su etapa embrionaria, por lo que su utilidad como herramienta está muy limitada.

## Localización de impurezas.

Cada centro de impureza tiene la tendencia de crear acarreadores, puesto que es una imperfección en el cristal. El efecto es especialmente notable si los centros están cargados y presentes en una densidad de  $1\text{E}+17 \text{ cm}^{-3}$  o más (Conwell, E.M., Weisskopf, V.F.; *Phys. Rev.* 77, 338 (1950)). Los centros neutrales pueden también crear acarreadores, puesto que perturban las bandas del germanio en la vecindad del centro y de esta manera crean un "potencial de deformación" que actúa como un potencial creador de dislocaciones y acarreadores.

La teoría de dislocaciones neutrales (Erginsoy, C.; *Phys. Rev.* 79, 1013 (1950)) se encuentra en un estado más incierto aún que la de dislocaciones por impurezas ionizadas, cuyos efectos han sido tomados en cuenta para la realización de aproximaciones

satisfactorias al efecto de las fuerzas coulómbicas entre los centros y los acarreadores.

### **Propiedades de transporte.**

Las impurezas tienen un efecto poco considerable sobre las propiedades meramente eléctricas una vez que la densidad de acarreadores y el camino libre aleatorio promedio han sido establecidos. Esto es, las propiedades de transporte de energía como, magnetoresistencia, efecto Hall, conductividad y muchas otras, no dependen de manera detectable en el tipo de impureza utilizada en el dopado, excepto, en la medida que la naturaleza de esta impureza afecte la trayectoria libre promedio y su dependencia con la energía.

### **Fotoconductividad, absorción óptica, recombinación y trapeo.**

Entre las propiedades más importantes en las cuales los efectos específicos del tipo de material dopante utilizado son relevantes se encuentran aquellos que involucran propiedades ópticas y de fotoconductividad. La fotoconductividad se encuentra caracterizada particularmente por la longitud de onda de la respuesta y la sensibilidad.

La longitud de onda de respuesta está parcialmente dada por el umbral, en el lado de las longitudes de onda largas en el cual los quanta en la radiación incidente son de energía muy baja para excitar fotoacarreadores. De esta manera el umbral estará asociado con la energía de ionización y de este hecho se derivan las dos técnicas son utilizadas para la localización de los niveles de energía en las impurezas.

La sensibilidad es frecuentemente expresada en términos de un parámetro denominado rendimiento cuántico, que puede ser definido como el cociente entre el número de acarreadores pasando a través del fotoconductor entre el número de fotones incidentes. Para fotoconductores primarios como el germanio el rendimiento cuántico es aproximadamente igual a 1. Para semiconductores secundarios, la presencia de ciertos centros de impureza o "trampas" puede incrementar grandemente el rendimiento hasta valores de 10,000 o más.

Los estados de recombinación son centros que hacen posible el retorno rápido de un electrón en exceso desde la banda de conducción hacia la banda de valencia, al permitirle entrar primero en el estado de recombinación, desde donde puede recombinarse con el

huevo más fácilmente que de manera directa. Las trampas se distinguen de los centros de recombinación debido a que éstas pueden aceptar y entregar cargadores de y desde una sola banda. Los estados de recombinación están en contacto con acarreadores de ambas bandas.

Una impureza dada, como cobre por ejemplo, puede variar de un tipo de comportamiento al otro si las secciones transversales de captura que especifican su habilidad para capturar acarreadores varían de manera distinta con la temperatura en las dos bandas.

La sección transversal de captura es el área efectiva de un centro para un proceso particular de captura. La tasa de captura  $R_c$  está dada por:

$$R_c = \sigma N_a v$$

Donde  $\sigma$  es la sección transversal,  $N_a$  la densidad de centros capturadas y  $v$  la velocidad de las partículas siendo capturadas.

# **CAPITULO 2**

## **Punto de vista industrial y económico.**

Debido a la importancia estratégica que posee el conocimiento de los datos de mercado de los materiales semiconductores y, en particular de los semiconductores de alta eficiencia como el germanio monocristalino dopado, tal información resulta de acceso restringido.

### **2.1 Datos de producción y costos.**

El germanio se encuentra presente en los minerales de Cinc que se encuentran distribuidos en la llamada franja ecuatorial 2. El principal productor a nivel mundial es Zaire, pero debido a las políticas económicas de este país no existen disponibles datos acerca de su producción; la producción mundial (exceptuando a Zaire) de germanio con pureza mayor a 90 % fue de 70 Toneladas en 1983 y de 131 toneladas en 1993; de éstas, aproximadamente el 52 % fueron utilizados para producir germanio grado electrónico ya sea monocristalino puro, monocristalino dopado o, para algunos servicios especiales en forma policristalina.

Como puede observarse las cifras son excesivamente bajas pero a pesar de este hecho, el área de los semiconductores resulta de gran interés económico debido al alto valor agregado que poseen los productos terminales. De acuerdo con un cálculo realizado por AT&T en 1989 por cada tonelada de mineral de germanio extraído se aprovechan tan sólo 180 Kg para servicios de semiconducción terminal; a pesar de lo cual el valor agregado del germanio en bruto hasta el germanio del tipo TCD-010 de mayor grado electrónico se incrementa hasta en un 5,120 % .

Después de Zaire los mayores productores de germanio son (datos en kilogramos):

Año	1985	1986	1987	1988	1989	1990	1991	1992
Alemania	19723	19810	19650	19715	19723	19762	19775	24780*
URSS	18150	18142	18165	18369	18417	18619	—	—
Australia	5000	4780	5118	5137	5139	5210	5215	5260
Estados Unidos	4850	4920	5047	5165	5173	5224	5237	5340
España	1930	1929	1931	1933	1933	1946	1946	1951
Chile	580	558	591	602	603	608	611	617

\* *Unificación de las "2 Alemanias".*

Estos datos de producción aparentemente tan bajos podrían hacer aparecer a ésta como una área de baja importancia económica; todo lo contrario, lo que sucede es que los productos derivados del germanio cristalino (y especialmente de la variedad monocristalina, tales como los semiconductores, fibras ópticas, etc.) son productos de muy alto valor agregado. El valor de los productos derivados del germanio depende de manera decisiva en sus características físicas y van desde un valor promedio de \$ 35 USD por gramo para variedades como la llamada ERS-25 (utilizada para servicios rudos como controladores de voltaje y "No-brakes") hasta los semiconductores para servicios especiales como el TCD series 001 a 010 que alcanzan costos de hasta \$ 500 USD por gramo.

## 2.2 La base química de la industria electrónica.

La industria electrónica, está ligada de manera permanente e intrínseca a la industria química. En principio, la materia prima que requiere proviene de la industria química y más específicamente de la industria de "especialidades químicas". El continuo desarrollo de dispositivos electrónicos cada vez más eficientes, económicos y prácticos depende en gran medida de las innovaciones en el campo de las llamadas "materias primas

estratégicas" y es, gracias a éstas que ahora resultan factibles dispositivos con mayor capacidad de procesamiento de señales (i.e. cualidades de conducción más específicas), menor tamaño (esto es estructuras cristalinas ordenadas de manera más eficiente), etc.

Los costos de producción ciertamente se encuentran entre los más elevados de entre las "especialidades químicas", siendo superadas aparentemente tan sólo por el mercado de catalizadores estereoespecíficos.

Resulta un ejercicio provechoso el investigar la relación entre el crecimiento de ciertas ramas de "especialidades químicas" y el desarrollo tanto técnico como económico de las empresas asociadas en el área electrónica (Como un ejemplo de tales estudios se encuentra la excelente serie de artículos de G. Landwehr acerca del desarrollo de los semiconductores tanto a nivel económico como técnico - el último de ellos titulado "*The state of the art in the physics and technology of narrow gap semiconductors*" publicado en *Semicond. Sci. Technol. 8 (1993) U.K.*)

De manera más general podemos mencionar algunos datos que incidirán acerca de la anterior aseveración:

\* Entre 1956 y 1965 (primera etapa de desarrollo de los dispositivos electrónicos modernos, también llamados "semiconductores de respuesta lineal" que dieron lugar a la creación de los transistores) la industria de especialidades químicas en los Estados Unidos creció a un ritmo 3.5 veces mayor que en la década anterior.

\* Durante el período de recesión que vivió la industria química en E.U. en 1970, la empresa Imperial Business Machines (IBM) tuvo problemas con su departamento de abasto debido a que sus proveedores, especialmente United Silicon (una subsidiaria desaparecida de UNION CARBIDE) cerraron sus operaciones debido a la recesión.

\* A partir de 1984 (fecha donde se fija la "revolución del cómputo personal" con el desarrollo del microprocesador 8086/8088 el mercado de sales de silicio y germanio comenzó a crecer a razón de 9 % anual, destacando el hecho de que la industria electrónica ha crecido aproximadamente a una tasa del 11.2 %.

El mercado de los semiconductores a nivel mundial constituye un oligopolio, manejado casi en su totalidad por los "monstruos de Oriente", en 1989 el *Forbes Review of Business (Forbes Review of Business - 1989 A Year in Business, Forbes Publishing Co. a division of Forbes Ltd. New York, 1989)* publicó una lista de los principales participantes

en el mercado electrónico y sus contribuciones porcentuales en el mercado del silicio y el germanio grado electrónico:

NEC Corp.....	13.0 %
AT&T.....	12.0 %
Toshiba Corp.....	11.5 %
Hitachi Ltd.....	10.9 %
Imperial Business Machines.....	10.1 %
Motorola Electronics.....	9.0 %
SONY Corp. of America.....	7.2 %
Matsushita Electric.....	6.9 %
Intel Corp.....	4.2 %
Daewoo Electronics.....	2.8 %
AUVA Electronic Devices.....	1.6 %

## 2.3 La industria electrónica en México.

La industria de los dispositivos electrónicos en México es, prácticamente en su totalidad de procedencia extranjera (esto es, transnacional); además en general, las empresas del ramo que se encuentran enclavadas en nuestro territorio, se dedican mayoritariamente a "ensamblar" en nuestro país dispositivos fabricados fuera de México, aprovechando el bajo costo de la mano de obra básica y las políticas arancelarias y de aduana, que resultan sumamente convenientes.

Las principales empresas dedicadas al ramo electrónico en nuestro país son:

IBM de México

Sony de México S.A. de C.V.

Grupo Delta México

Industrias Unidas S.A. (IUSA) +

Grupo PRINTAFORM + \*

Olivetti Mexicana

Radón Electrónicos +

Electrónicos Ramírez +

Daewoo de México +

+ Empresas mexicanas.

\* Importadora parcial.

Como vemos la participación de empresas mexicanas en la industria de electrónicos en México es muy baja, esencialmente debido a la brecha tecnológica existente entre la "tecnología de punta" y los procesos de producción dominados localmente.



# CAPITULO 3

## Fuentes de extracción mineral

El germanio es un elemento relativamente escaso en nuestro planeta, se le encuentra dentro del mineral llamado germanita, aunque la fuente más importante de germanio son las sales complejas de germanio que suelen encontrarse en las capas minerales adyacentes a las menas de cinc. Los depósitos geológicos más importantes, que contienen cinc (y germanio), se hallan distribuidos a lo ancho de una franja conocida como paralelo 2 o ecuatorial 2 y cobre depósitos de gran tamaño como Tsubanú y Laban (Zaire), New Worthington (Australia), Mina Vieja (España), Crest Valley y Colorado (Estados Unidos).

En nuestro país los yacimientos de cinc/germanio, más importantes se encuentran en San José Iturbide y Moroleon (Guanajuato), Piedras Negras (Coahuila), Gómez Palacio y San Pedro (Durango) y probablemente en una parte de Chihuahua y San Luis Potosí.

En algunas zonas con alta concentración de sales sílicas se han encontrado trazas de minerales de germanio, aunque su contenido en germanio es realmente muy pobre (entre 0.1 y 0.05 % peso) por lo cual no resultan de interés industrial.

### 3.1 El Germanio también es materia prima estratégica

Nuestro país es relativamente rico en minerales de germanio, de hecho en el continente americano sólo Estados Unidos y probablemente Chile tienen depósitos naturales de magnitud comparable a los del noreste de la República Mexicana, cabría entonces hacerse la pregunta ¿Porqué ambos países se encuentran entre los principales productores de germanio grado técnico (Estados Unidos también figura entre los principales industrializadores de germanio de grado electrónico) y México no aparece en una posición similar? La respuesta, si bien simple es bastante contundente, México no ha reconocido al parecer la importancia estratégica que posee este material en los sectores de la industria electrónica, de comunicaciones y energética.

Desde finales de la década de los 40 hasta mediados de los 80's, la explotación de los minerales de germanio provenientes de las minas de cinc fue concesionada (de manera no siempre bien reglamentada) a grupos, generalmente extranjeros (Stewart Mining Corp. como un ejemplo) que se presentaban como industrializadores de "ganga" o

subproductos de explotación, que retiraban el mineral de germanio de las sales de cinc y lo exportaban en bruto a sus países de origen donde lo refinaban hasta llevarlo a productos grado eléctrico y/o grado electrónico de comercialización a nivel altísimo. Durante el mandato presidencial del Lic. José López Portillo se tomaron medidas contra la explotación minera por empresas que no fuesen mayoritariamente mexicanas a fin de evitar este "contrabando de minerales".

Desgraciadamente esta política no fue complementada con una de fomento al desarrollo de tecnologías que aprovecharan tales recursos por lo que ahora México se ha convertido en un exportador de germanio en bruto en lugar de un industrializador de éste.

La problemática fundamental reside en el hecho de que en nuestro país se carece de la tecnología necesaria para el aprovechamiento de este recurso natural hasta sus productos de más alto valor en el mercado.

Los procesos básicos que llevan al germanio desde su estado mineral originario hasta germanio con pureza de la llamada grado técnico son harto conocidos desde hace mucho tiempo, sin embargo, los procesos de purificación, cristalización y dopado pertenecen a otra esfera, la de los procesos tecnológicos de punta que sólo son conocidos por unos pocos.

En nuestro país sólo existen a la fecha dos intentos por establecer procesos viables de obtención de semiconductores grado electrónico: el del Instituto de Ciencias de la Universidad Autónoma de Puebla con Silicio y el del Centro de Investigación y Estudios Avanzados (CINVESTAV) del Instituto Politécnico Nacional con silicio y germanio; ninguno de los cuales ha orientado su labor hacia los procesos industriales de producción.

### **3.2. Estudios geoquímicos y geológicos.**

De acuerdo con los catálogos mineralógicos de Carter y Dollan (*Carter, J.R. & Dollan, G.I.; Mineralogy, a layer & sublayer brief, Macmillan Press, N. York. 1958*) y de Symon (*Symon, K.R.; Earth Stratification, Addison-Wesley, Mass. 1969*) las capas minerales que constituyen vetas de cinc/germanio/estaño, pertenecen al llamado tercer nivel geológico y se pueden encontrar a distancias promedio de entre 1.5 y 18 metros bajo la corteza terrestre principal; dependiendo de la zona se han llegado a localizar yacimientos subterráneos tanto de tipo igneo o semicristalino en zonas desérticas/semidesérticas como de MTM (Mud Type Materials) o lodazales, en zonas de humedad "bajosuperficie"

abundante. El tipo ígneo semicristalino es mucho más abundante por lo que las zonas de clima seco poseen la mayor proporción de minerales de cinc/germanio, especialmente en forma de blendas (sulfuros) o calaminas (carbonatos) a veces conteniendo trazas de circonio. Chile es el único país que cuenta con yacimientos de MTM de cinc/germanio de magnitud considerable.

Estudios realizados con material orgánico encontrado entre las lajas o subcapas yacentes en lugares como Colorado (Estados Unidos) revelan un tiempo aproximado de entre 60,000 años y 130,000 años desde que estas capas obtuvieron su formación geoquímica actual, lo cual concuerda con la profundidad que ocupan en la estratificación geológica. Se cree posible que existan capas aún más antiguas (lo que las situaría en estratos terrestres más profundos).

En nuestro país la zona de Piedras Negras, Coahuila es la que presenta yacimientos minerales ricos en cinc/germanio a nivel de estratificación superficial más bajo (es decir los minerales se encuentran en capas más cercanas al nivel de superficie); mientras que la zona localizada en el estado de Guanajuato, especialmente San José Iturbide son las de yacimientos a mayor profundidad; todos los yacimientos de nuestro país pertenecen al tipo ígneo/semicristalino.

Las pruebas realizadas a los compuestos (en realidad complejos o mezclas de compuestos) encontrados en el noreste de nuestro país revelan los siguientes datos acerca de las propiedades aproximadas de los minerales en bruto:

La mayor parte de ellos son ligeramente básicos (calaminas) con índices pH promedio entre de 8.9 y 9.7, aunque los sulfuros (blendas) pueden llegar a ser moderadamente ácidos (índices pH entre 5.3 y 6.8); a pesar de estas diferencias, todos ellos presentan reactividad ante ácidos fuertes como el  $H_2SO_4$ , el  $HNO_3$  y el HCl, presentando ruptura de complejos, asociación iónica y posteriores reacciones de sustitución hasta sales simples del metal ( $ZnSO_4$ ,  $ZnCl_2$ ,  $GeSO_4$ ,  $GeCl_2$ ), y sales diversas especialmente de los metales de los grupos I y II ( $CaCO_3$ ,  $KNO_3$ ,  $Ca_2S$ , etc)

El peso fórmula promedio de estos complejos es de alrededor de 620 g/mol y generalmente forman estructuras amorfas con excepción del mineral llamado "germanita roja" que debido a su alto contenido de germanio presenta números de coordinación peculiares (6 y 4) por lo que en ocasiones llega a formar estructuras cuasicristalinas tetraédricas o de diamante, este mineral es sumamente escaso y también reacciona con los ácidos fuertes de manera similar a los complejos amorfos por lo que el tratamiento que

se le da es idéntico al de éstos. (ver, por ejemplo: Partington, J.R.; Química Inorgánica, Editorial Porrúa, Traducción Dr. José Giral, 2ª Edición, México 1959).

Entre las propiedades mecánicas promedio de estos materiales se tiene lo siguiente:

Módulo de Young.....	2.2 EXP 12 dinas/cm <sup>2</sup>
Elasticidad de bulto.....	6.5 EXP 11 dinas/cm <sup>2</sup>
Dureza promedio de Vickers.....	1100
Dureza promedio de Mohs.....	8
Dureza de Knoop.....	1200-1350
Tensión superficial (sobre agua a 25°C).....	750 dinas/cm

# **CAPITULO 4**

## **Métodos de enriquecimiento para minerales.**

### **4.1. Molino triturado y concentración.**

Un mineral es un material que se halla en forma natural y del cual se pueden extraer uno o varios metales. Sólo los metales menos reactivos se hallan en la naturaleza en su estado elemental, el resto de los metales son extraídos de sus compuestos minerales. Varios metales sólo se presentan como impurezas de otros metales, así que ambos se obtienen de la misma operación comercial. Por ejemplo el cadmio y el germanio se obtienen como subproductos (de muy alto precio) en la producción de cinc.

Los minerales, tal como se extraen, contienen generalmente cantidades variables de materiales indeseables tales como sílice, arcillas y granito que son denominadas ganga. La concentración del metal debe ser suficientemente alta como para hacer que su extracción sea químicamente posible y económicamente competitiva. Los minerales de baja concentración se trabajan sólo si pueden ser elaborados con facilidad y a bajo costo o cuando el producto metálico escasea y es valioso (como el germanio y los demás materiales semiconductores). La concentración de metal requerida varía grandemente de un metal a otro. Para el aluminio o el hierro, debe ser del 30 % ó más, para el cobre puede ser del 1 % ó menos, y para algunos materiales se puede hablar de concentraciones tan bajas como 1 ó 2 ppm.

Los procedimientos de extracción de los metales denominados generalmente metalurgia se pueden dividir convenientemente en tres operaciones principales:

1.- Tratamiento preliminar, en el cual el componente deseado del material se concentra, se eliminan las impurezas específicas y/o el mineral se coloca en una forma adecuada para su tratamiento subsiguiente.

2.- Reducción, en la cual el compuesto metálico se reduce a metal libre.

3.-Refinación, en la cual el metal se purifica, y en algunos casos se añaden sustancias para obtener ciertas propiedades deseadas en el producto final.

Debido a los problemas y variantes que se presentan en cada etapa, existen muchos procesos metalúrgicos diferentes. El procesamiento de muchos minerales requiere como

primer paso la eliminación de la mayoría de la ganga. Tales procedimientos de concentración, los cuales por lo general se efectúan en minerales que se han triturado y pulverizado, se pueden basar en las propiedades físicas o químicas. Las separaciones físicas se basan en las diferencias entre las propiedades físicas del mineral y de la ganga. Así, mediante el lavado con agua, pueden separarse las partículas de impurezas de rocas de las partículas minerales más pesadas.

Esta separación puede realizarse sacudiendo el mineral triturado en una corriente de agua sobre una mesa inclinada; las partículas minerales se asientan en el fondo y se recogen. Existen adaptaciones para este proceso.

## 4.2 Flotación

La flotación es un método de concentración aplicado a muchos minerales, especialmente los de cobre, plomo y cinc. El mineral finamente triturado se mezcla con un aceite adecuado y con agua en grandes tanques. Las partículas del material son humedecidas por el aceite, mientras que las partículas de la ganga son humedecidas por el agua, la agitación de la mezcla con aire produce una espuma que contiene el aceite mineral y las partículas. Esta espuma flota sobre el agua y luego se separa y recoge.

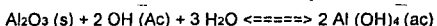
La separación magnética se emplea para separar materiales como la magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) de la ganga. El mineral se tritura y se usan electroimanes para atraer las partículas de magnetita que son ferromagnéticas. Ciertos metales, tales como el bismuto y el cobre naturales se calientan a temperaturas ligeramente por encima del punto de fusión del metal y el metal líquido se vierte para separarlo de la ganga. A este proceso se le llama licuación.

El mercurio se disuelve en plata y oro para formar lo que se llama amalgamas. Luego, los minerales nativos de plata y oro se tratan con mercurio, se recoge la amalgama líquida resultante y la plata o el oro son recuperados de la amalgama destilando el mercurio.

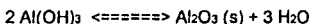
## 4.3. Separaciones químicas

Las propiedades químicas de los metales son la base de las separaciones químicas. Un ejemplo importante es el "método de Bayer" para obtener óxido de aluminio puro del mineral bauxita. Debido a que el hidróxido de aluminio es anfótero, la alumina se disuelve separándose de las impurezas del mineral (principalmente el óxido férrico y los silicatos)

por tratamiento del mineral triturado con solución de hidróxido de sodio caliente:

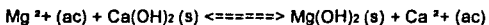
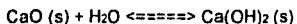


La solución de aluminato de sodio se filtra y se enfría, su pH se ajusta bajándolo por dilución y/o por neutralización con dióxido de carbono, de forma que se precipite el hidróxido de aluminio. El óxido de aluminio puro listo para la reducción, se obtiene calentando el hidróxido de aluminio:



Por otro lado, el primer paso en la extracción del magnesio del agua de mar es una concentración química.

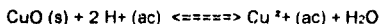
El  $\text{Mg}^{2+}$  en agua de mar (aproximadamente 0.13 %) se precipita como hidróxido de magnesio tratando el agua de mar con una suspensión de hidróxido de calcio. El hidróxido de calcio se obtiene del  $\text{CaO}$  que se produce tostando caparazones de las ostras ( $\text{CaCO}_3$ ):

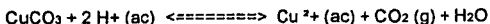


El hidróxido de magnesio se convierte en cloruro de magnesio mediante la reacción con ácido clorhídrico y el cloruro de magnesio en solución se evapora para producir  $\text{MgCl}_2$  seco, necesario para la reducción electrolítica.

## 4.4 Lixiviación

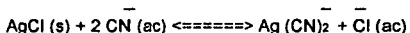
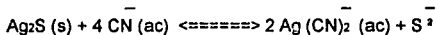
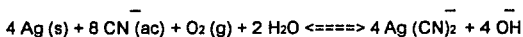
Los componentes metálicos de algunos minerales se pueden obtener por lixiviación. Así, los carbonatos de bajo grado y los minerales de óxidos de cobre pueden tratarse con ácido sulfúrico diluido.





Y las soluciones de sulfato de cobre resultante pueden someterse directamente a la electrólisis.

Los minerales de oro y plata son tratadas con soluciones de cianuro de sodio en la presencia del aire, debido a que estos metales forman iones complejos muy estables con el ión cianuro. Para la plata nativa, la argentita ( $\text{Ag}_2\text{S}$ ) y la cerargirita ( $\text{AgCl}$ ), las reacciones son:



Después de la concentración muchos minerales se tuestan en presencia del aire. Los minerales de los sulfuro de los metales menos reactivos se reducen directamente a metal libre calentándolos. Sin embargo, la mayoría de los minerales sulfurados, como también los minerales carbonatados se convierten en óxidos al ser tostados. Los metales libres se obtienen más rápido de los óxidos que de los sulfuros o carbonatos.

Las mayores cantidades de metales, así como también el mayor número de metales, se producen por operaciones de fusión - proceso de reducción a altas temperaturas en los cuales el metal por lo general se recoge en estado fundido.

En la mayoría de estos procesos, se usa un fundente (tal como carbonato cálcico,  $\text{CaCO}_3$ ) para remover la ganga que permanece después de la concentración del mineral. El fundente forma una escoria con el dióxido de silicio e impurezas de silicatos.

La escoria que es un líquido a las temperaturas de fusión, generalmente flota sobre el metal fundido y se separa fácilmente de él. El agente reductor empleado para una operación varía; para los minerales de los metales de baja reactividad - por ejemplo, los minerales de sulfuros, de mercurio, de cobre y de plomo - no se requiere un agente químico.



Los minerales de sulfuro de cobre, después de la concentración por flotación, son convertidos en un material llamado mata, el cual es esencialmente sulfuro cuproso,  $\text{Cu}_2\text{S}$ . Después la mata se reduce haciendo pasar aire a través del material fundido. Cualquier óxido cuproso que se forme en estos procesos se reduce por agitación del metal fundido con postes de madera sin curar. El cobre producido por este método (cobre esponjoso) es cerca del 99 % puro y se refina por electrólisis.

# CAPITULO 5

## Termodinámica y propiedades químicas y físicas del germanio

El germanio (Ge) de peso atómico 72.6, número atómico 32, para la especie amorfa, densidad 5.25 g/ml (25° C), punto de fusión 937.4° C, punto de ebullición 2830° C, en su forma elemental es un sólido brillante de color blanco grisáceo, duro, frágil y con el punto de fusión más alto de los metales de su grupo (IVa), con estados de oxidación +2 y +4. Pertenece al grupo IVa de elementos en el sistema periódico junto con el carbono, el silicio, estaño y plomo. El germanio presenta tanto propiedades metálicas como no-metálicas, ya que es un semimetal, aunque con mayor carácter metálico que no metálico. Las formas cristalinas del germanio son similares al diamante, aunque los enlaces no son tan fuertes.

Es capaz de formar semiconductores de tipo n y de tipo p de acuerdo con las impurezas presentes. La energía de ionización es extremadamente alta, por lo que no se conocen iones sencillos 4+; tanto el germanio como el estaño y el plomo son capaces de formar iones d(10) s(2) por la pérdida de 2 electrones. Sin embargo, de estos iones 2+ sólo algunos de los compuestos de plomo son iónicos, los compuestos de Ge 2+ y Sn 2+ son predominantemente covalentes y los de Ge 2+ son relativamente inestables hacia la desproporción a los estados 4+ y 0.

La mayoría de sus compuestos están covalentemente enlazados. Mediante la formación de cuatro enlaces covalentes por átomo obtiene la configuración del kriptón. Sus compuestos  $\text{GeX}_4$  son tetraédricos. Dispone de orbitales d desocupados y puede formar especies con covalencia mayor de cuatro ( $\text{GeCl}_6^{2-}$ , octaédrico por ejemplo). Posee la propiedad de autoconcatenación que le permite formar compuestos en los cuales se entrelazan muchos átomos de germanio en cadenas o anillos, aunque en mucho menor grado que el carbono. El hidruro más complejo que forma el germanio es el  $\text{Ge}_9\text{H}_2\text{O}$ . La energía de enlace germanio-germanio es de 188 KJ/mol.

Entre los compuestos más importantes se encuentran: germanio elemental, dióxido de germanio, germanato de sodio, germano (tetrahidruro de germanio) y tetracloruro de germanio, así como algunos compuestos orgánicos tales como: alquilgermanos y óxidos de hexaalquidigermanio.

El germanio fue descubierto por Clemens Alexander Winkler, en 1886, en un mineral de Freiberg "argirodita"  $\text{Ge}_2\text{4Ag}_2\text{S}$  (5 a 7 % de Germanio). Aunque su existencia fue predicha en los trabajos de clasificación periódica de los elementos de Dimitri Mendeleiev y Lothar Meyer entre 1869 y 1871, a este elemento faltante en la clasificación periódica se le llamó ekasilicio.

Se encuentra en pequeñas cantidades en euxenita, en algunos minerales de cinc, tales como sulfuros de cinc-plomo-cobre y en las cenizas de algunos carbones, pero no existe un mineral que contenga grandes cantidades de germanio. El estimado de la producción mundial era de apenas 125 toneladas anuales (sin incluir Zaire, uno de los mayores productores mundiales que no reporta datos de producción) hace poco más de diez años (1982), y, aunque últimamente ha presentado un crecimiento importante la producción mundial aún no alcanza niveles destacados.

El germanio puede ser recuperado de los productos de desperdicio de la tecnología del carbón y del coque como cenizas y gases polvosos por electrodeposición. Otro de los métodos de extracción depende de la destilación de  $\text{GeCl}_4$  volátil con ácido clorhídrico; si hay algo de galio en la solución puede extraerse con éter, pero el mejor procedimiento es extraer ambos galio y germanio con una solución de hidróxido de sodio que puede purificarse por electrodeposición (Sebba y Pugh, 1937). El óxido  $\text{GeO}_2$  se reduce al rojo por carbono o hidrógeno, y el metal se precipita con cinc de las soluciones de sus compuestos. Es blanco grisáceo, quebradizo, forma cristales octaédricos, y es insoluble en ácido clorhídrico, pero soluble en ácido nítrico o en agua regia. No se oxida en el aire, pero arde al calentarlo con oxígeno, cloro o vapor de bromo.

Se ha encontrado que la electrodeposición de una solución acuosa sólo entrega trazas del metal. El germanio codeposita con cobre, cobalto, níquel y se ha encontrado que el germanio también deposita de las soluciones de  $\text{GeI}_4$  en varios glicoles. Ostroumov reporta depósitos compactos de germanio en electrodos (cátodos) de platino. Se han patentado baños de fundición de germanio, baños de fluoruro líquido, y soluciones no acuosas.

El germanio, al igual que el estaño y el plomo, forma dos series de compuestos, los compuestos germanosos  $\text{GeX}_2$  y los más conocidos compuestos germánicos  $\text{GeX}_4$ . Los hidruros de germanio  $\text{GeH}_4$ ,  $\text{Ge}_2\text{H}_6$  y  $\text{Ge}_3\text{H}_8$  se parecen a los hidruros de silicio y se preparan por la acción del ácido clorhídrico diluido sobre el germaniuro de magnesio  $\text{Mg}_2\text{Ge}$  (fabricado calentando magnesio y germanio en hidrógeno), condensación de la mezcla con hidrógeno y destilación fraccionada. El monogermano  $\text{GeH}_4$  es un gas que

también se prepara por la acción de una solución de bromuro de amonio en amoníaco líquido sobre germaniuro de magnesio y se desprende con hidrógeno por la acción del ácido sulfúrico diluido y un compuesto de germanio sobre cinc (Voegelin, 1902).

El óxido germánico es blanco y cristaliza en dos formas, isomorfo con el cuarzo y casiterita ( $\text{SnO}_2$ ). No es volátil, ligeramente soluble en agua, pero soluble en ácido clorhídrico formando  $\text{GeCl}_4$  y en álcali, formando un precipitado de germanato de sodio. El hidróxido no se conoce y los álcalis no precipitan las sales germánicas.

El fluoruro germánico es un gas fumante incoloro preparado de una manera semejante al fluoruro de silicio y formando con el agua  $\text{H}_2\text{GeF}_6$ . El cloruro germánico es un líquido fumante incoloro, p.e.  $86^\circ \text{C}$ , formado calentando germanio en cloro, o el metal o  $\text{GeS}_2$  con cloruro mercúrico. Se hidroliza por el agua, pero destila del ácido clorhídrico concentrado. El cloroformo de germanio  $\text{GeHCl}_3$  es un líquido fumante incoloro, formado (con algo de  $\text{GeCl}_2$ ) haciendo pasar  $\text{HCl}$  gaseoso sobre germanio calentado.

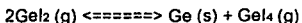
El sulfuro germánico se forma como un precipitado blanco con ácido sulfhídrico en presencia de un exceso de  $\text{HCl}$ , es fácilmente soluble en álcali y en sulfuros de amonio formando tiogermanatos de los cuales se vuelve a precipitar con un gran exceso de ácido. El hidróxido germanoso  $\text{Ge}(\text{OH})_2$  se forma como un precipitado rojo amarillento por la acción de álcali sobre cloroformo de germanio.

Al calentarlo forma óxido germanoso  $\text{GeO}$  gris. El hidróxido se disuelve en álcali para formar un germanito (p.e.  $\text{Na}_2\text{GeO}_2$ ). El sulfuro germanoso pardo rojizo  $\text{GeS}$  se forma calentando  $\text{GeS}_2$  en hidrógeno. Con mayor calor forma germanio.

Es evidente la semejanza de los compuestos germanosos y germánicos con los compuestos estannosos y estánnicos. Sin embargo, al contrario que el estaño, el germanio forma sólo compuestos covalentes; hay algunas sales estannosas y son comunes las sales de plomo bivalente.

Los tetrahaluros de germanio son demasiado estables como para permitir la deposición del germanio por descomposición de los haluros a temperaturas por debajo del punto de fusión del metal. El tetracloruro de germanio es probablemente tan fácil de reducir como el tetracloruro de silicio a altas temperaturas, de manera que la reducción con hidrógeno del tetracloruro nos dará un bajo e ineficiente rendimiento de hidrógeno a temperaturas por debajo de su punto de fusión ( $958.5^\circ \text{C}$ ). Valores estimados para la presión de vapor y energías libres de formación de  $\text{GeI}_4$  y  $\text{GeI}_2$  indican que el germanio

puede ser depositado a temperaturas por encima de 450° C por la reacción:



Estando el diyoduro vaporizado a aproximadamente 250 ° C bajo presión reducida.

El tetrayoduro de germanio puede ser preparado a partir de su reacción elemental a 360° C bajo una atmósfera de dióxido de carbono o disolviendo  $\text{GeO}_2$  en el doble de la cantidad estequiométrica de la mezcla de punto de ebullición constante de ácido yodhídrico y destilado de agua liberada a 160° C. El tetrayoduro es purificado por sublimación a 144° C, o por recristalización en  $\text{CCl}_4$  y reducido al diyoduro con ácido hipofosforoso, o por calentamiento controlado hasta 440-450° C a presión atmosférica.

Schaefer ha patentado un proceso para aplicar películas de germanio en las cuales el cono invisible de una flama de gas se aplica sobre  $\text{GeO}_2$  y la flama es interceptada por una superficie fría. La reacción probable es una reducción parcial a  $\text{GeO}$  volátil que es reducida en la parte más caliente de la flama hasta partículas de germanio metálico que pueden ser colectadas sobre una superficie enfriada. Se ha declarado que se pueden obtener cubiertas de cualquier espesor deseado.

Como el silicio, el germanio puede ser depositado a bajas temperaturas (500-800° C) por pirólisis de sus hidruros. Estos compuestos son de alguna manera más estables que los correspondientes compuestos del silicio y pueden ser preparados por métodos análogos a aquellos usados en preparar los silanos.

La reacción del tetracloruro de germanio con hidruro de litio o éter puede ser especialmente útil para preparar grandes cantidades de  $\text{GeH}_4$  con altos rendimientos.

Los germanatos pueden derivarse de los dióxidos mediante reacciones con álcalis acuosos, se conocen algunos pocos compuestos que forman trihidratos en los cuales el anión es un complejo octahedrihidroxo de estructura  $(\text{M}(\text{OH})_6)^3-$  por ejemplo el  $\text{Fe}(\text{Ge}(\text{OH})_6)$ .

Existe la serie completa de los tetrahalogenuros de germanio, que son sustancias volátiles y covalentes, de los cuales ya fueron mencionados algunos

También existen los dihalogenuros de germanio, aunque estos no son particularmente estables y son mucho menos volátiles que los tetrahalogenuros lo que indicaría un crecido grado de carácter iónico.

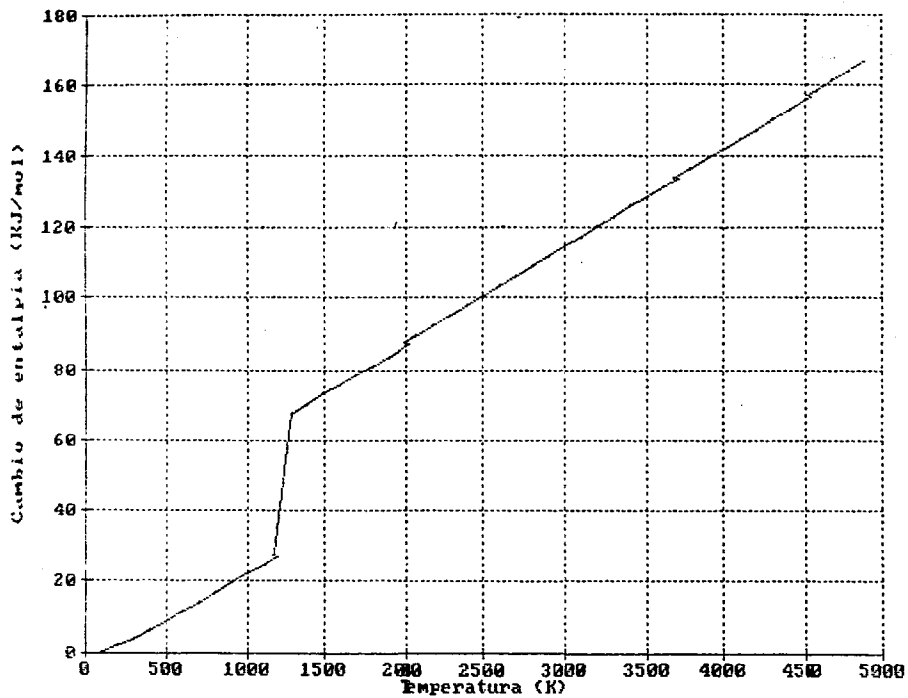
## GERMANIO MONOCRISTALINO

### Gráfico de cambio de entalpia contra temperatura

En este gráfico es posible destacar algunas características notables del comportamiento termodinámico del germanio monocristalino; en primer lugar es claro que el modelo es lo suficientemente realista como para predecir un cambio de fase (fusión) alrededor de los 1150 K (el dato experimental es 1140 K) y su predicción para la entalpia de fusión de 43 KJ/mol es también muy cercano al 41.8 KJ/mol experimental.

Por otro lado vemos que, el comportamiento límite de cristal ideal se cumple, ya que antes del cambio de estado la entalpia es una función lineal de la temperatura, lo que concuerda con la teoría clásica de cristales, así como con el límite de altas frecuencias el modelo de osciladores armónicos de Debye. El modelo de Debye predice que después del cambio de fase la entalpia será nuevamente una función lineal de la temperatura, esto es supone un cristal líquido sin orientación preferente, a pesar de esto, algunas fuentes (Kawachi, et al; op. cit) sugieren comportamiento nemático (orientacional) para altas temperaturas (3000 K y superiores), lo que causaría una ligera curvatura cuadrática alrededor de estas temperaturas; de cualquier manera, este comportamiento, de existir, no afectaría el proceso de cristalización.

Germanio Cristalino  
Gráfico 1



#### **Gráfico de cambio de entropía contra temperatura**

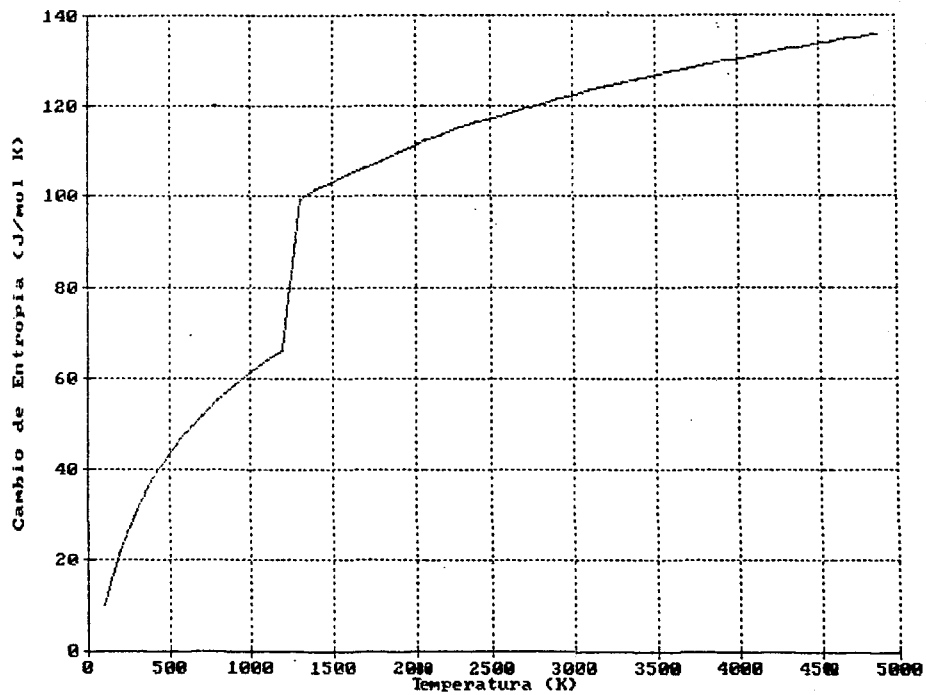
Comentarios similares a los hechos respecto al gráfico anterior pueden ser hechos aquí, es interesante sin embargo hacer notar que la dependencia cuadrática de la entropía con la temperatura ( $\ln S \propto \ln T$ ) genera como se sabe de termodinámica clásica sistemas térmicamente estables frente a perturbaciones (a muy altas temperaturas la entropía se vuelve asintótica), por lo cual estos sistemas son cada vez menos disipativos. Así, bajo la aproximación de termoelectricidad lineal, estos sistemas disminuirán sus coeficientes de disipación eléctrica (es decir su resistencia eléctrica) con la temperatura, señal inequívoca de un semiconductor intrínseco.

#### **Gráfico de $C_p$ contra temperatura**

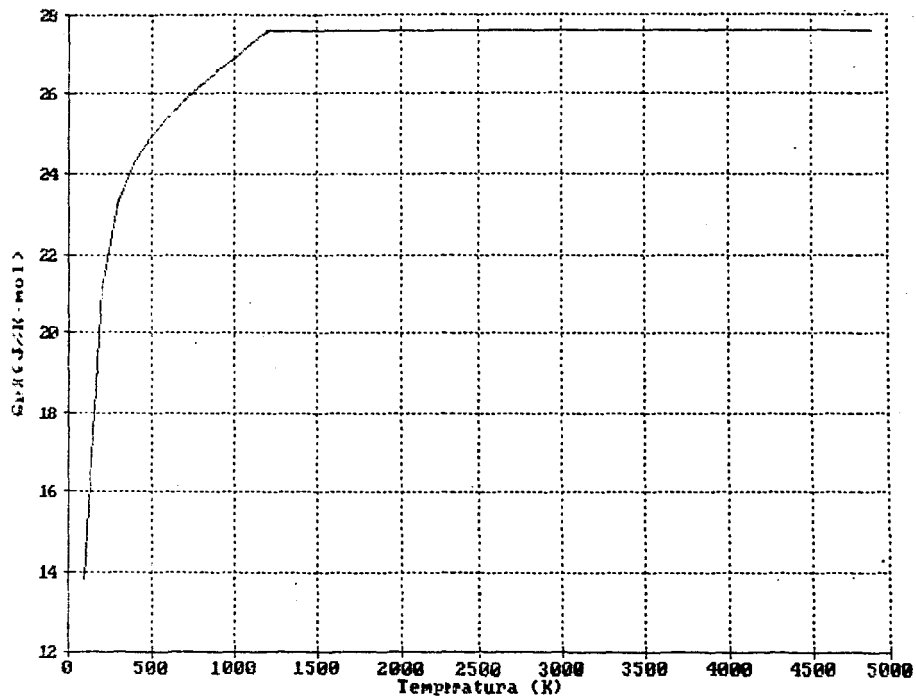
La capacidad calorífica antes del cambio de fase crece cuadráticamente de manera acelerada, de ahí es posible notar que existen fenómenos cooperativos entre los diversos modos de vibración del cristal (resonancia cristalina) a partir de los 100 K aproximadamente, que crecen con rapidez hasta alrededor de los 400 K, luego disminuyen su tasa de crecimiento hasta que en la temperatura de fusión (1150 K) dejan de tener importancia y el  $C_p$  tiende a su valor asintótico (el de un líquido ideal, no orientacional y sin interacción), por lo que no debe extrañarnos que justamente en el intervalo de temperatura en el que se sospecha existen efectos cooperativos, el germanio monocristalino sea un semiconductor, entre los 100 y los 400 K.



Germanio cristalino  
Gráfico 2



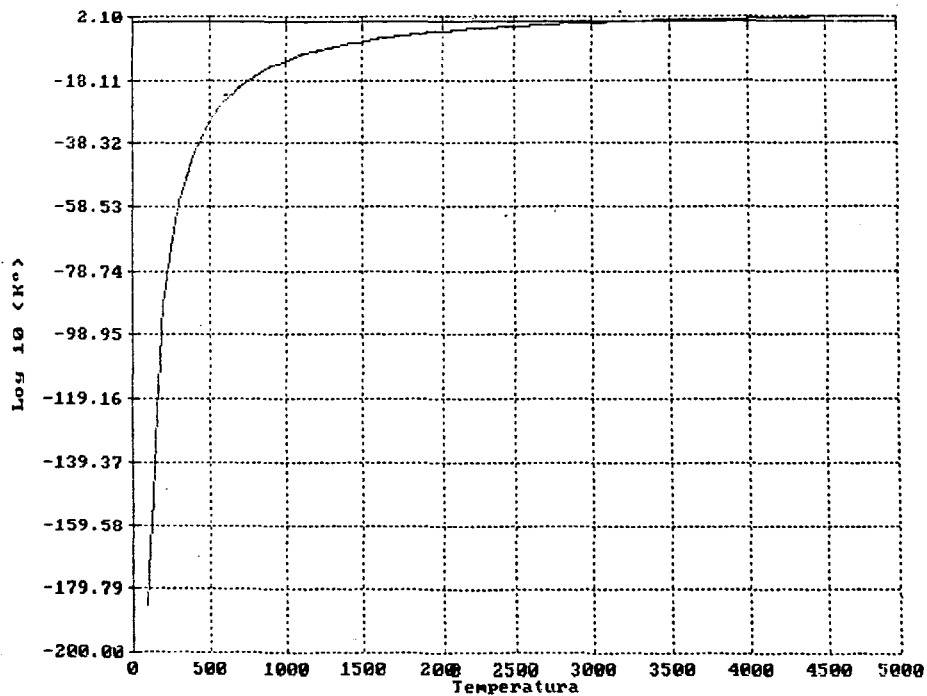
Germanio cristallino  
Gráfico 3



### Gráfico de $\log K_{eq}$ contra temperatura

En el caso de la reacción de cristalización de germanio que incluye además los efectos de una transición granular/cristalina desde el estado amorfo, es posible observar que hasta la temperatura crítica superior de conductividad (alrededor de 400 K) la constante de equilibrio crece enormemente con la temperatura (su logaritmo crece como una función cuadrática) y después su crecimiento comienza a verse amortiguado (crece bajo una potencia  $\frac{1}{2}$ ) hasta convertirse en una asíntota (un sistema en equilibrio químico estable) alrededor de los 2750 K.

Germanio Cristalino  
Gráfico 4



## GERMANIO GAS

### Gráfico de cambio de entalpía contra temperatura

Para el caso del germanio gas, a bajas presiones y temperaturas altas sigue el comportamiento que cabría esperar de un gas ideal, es decir la relación entre entalpía y temperatura es una línea recta sin discontinuidades, y el valor de la pendiente de esta recta predicho se aproxima bastante al  $C_p$  promedio observado experimentalmente.

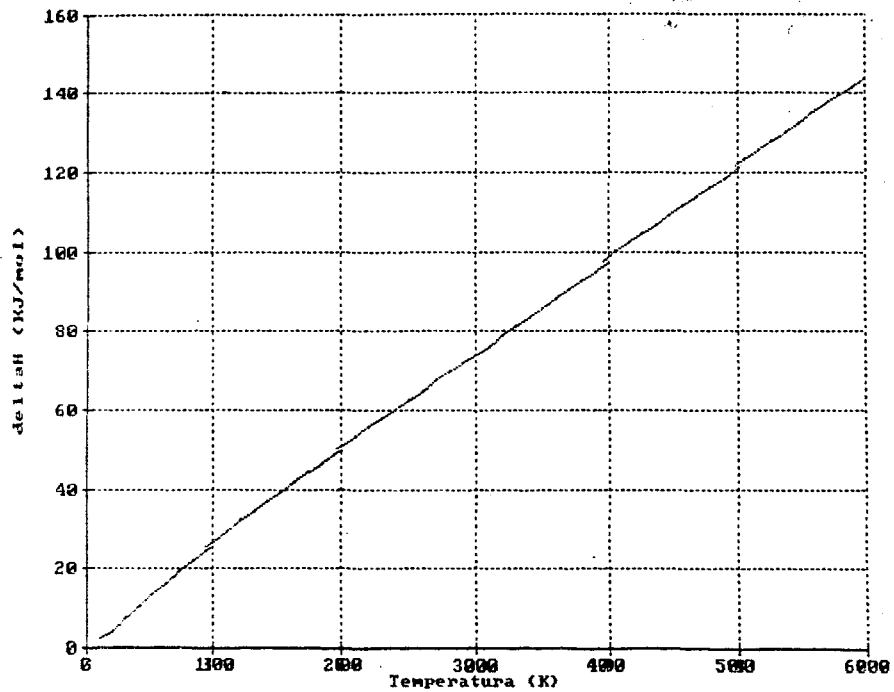
### Gráfico de cambio de entropía contra temperatura

Dadas las anteriores consideraciones (altas temperaturas y baja presión), no es de extrañarse que la relación entropía-temperatura corresponda a una forma cuadrática, típica de sistemas de baja interacción como los gases ideales, es de hacer notar sin embargo un ligero cambio en la pendiente de esta curva alrededor de los 600 K, cuyo origen queda mucho más claro en la curva de  $C_p$  Vs. T.

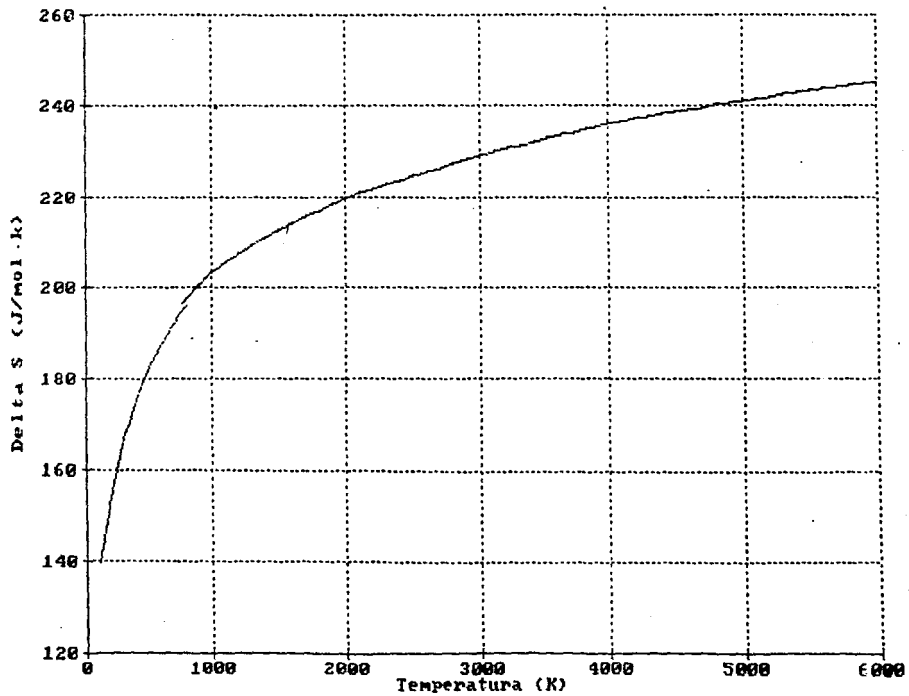
### Gráfico de $C_p$ contra temperatura

Como se mencionó en el caso de la curva de entropía contra temperatura existe un cambio en la pendiente de esta curva, es decir una discontinuidad regular en la curva de capacidad calorífica lo que indica la presencia de "irreversibilidades" o fenómenos disipativos asociados; en este caso la discontinuidad se cree está asociada con una inestabilidad térmica de naturaleza eléctrica, (ver por ejemplo . Abakarova, Aliev & Ibrahimov; op. cit.)

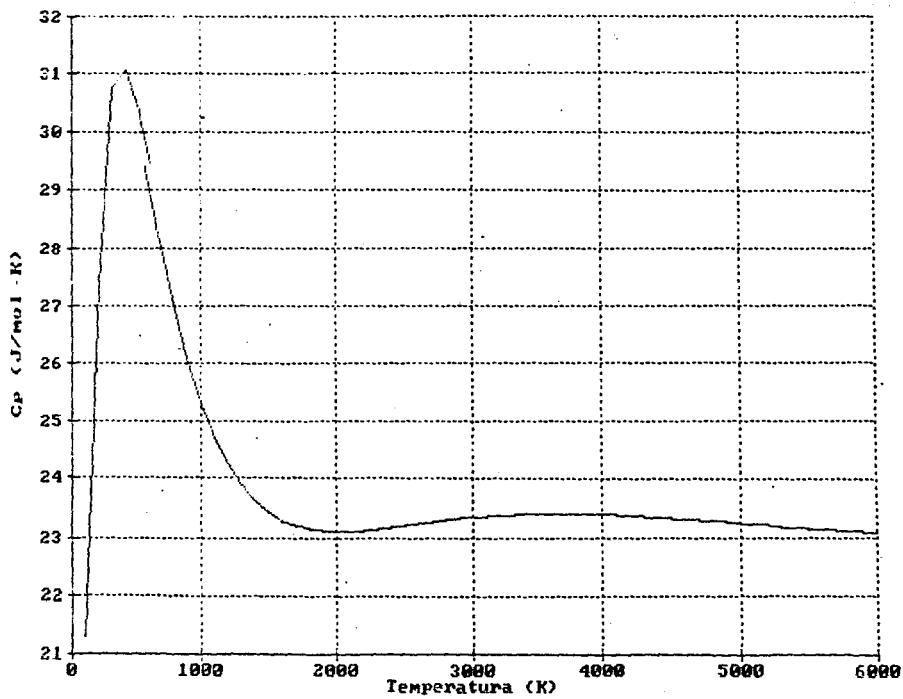
Germanio gaseoso  
Entalpia @ P = 1 bar



Germanio gaseoso  
Entropia @ P = 1 bar



Germanio gaseoso  
Capacidad calorífica @ 1 = 1 bar





## **OXIDO DE GERMANIO**

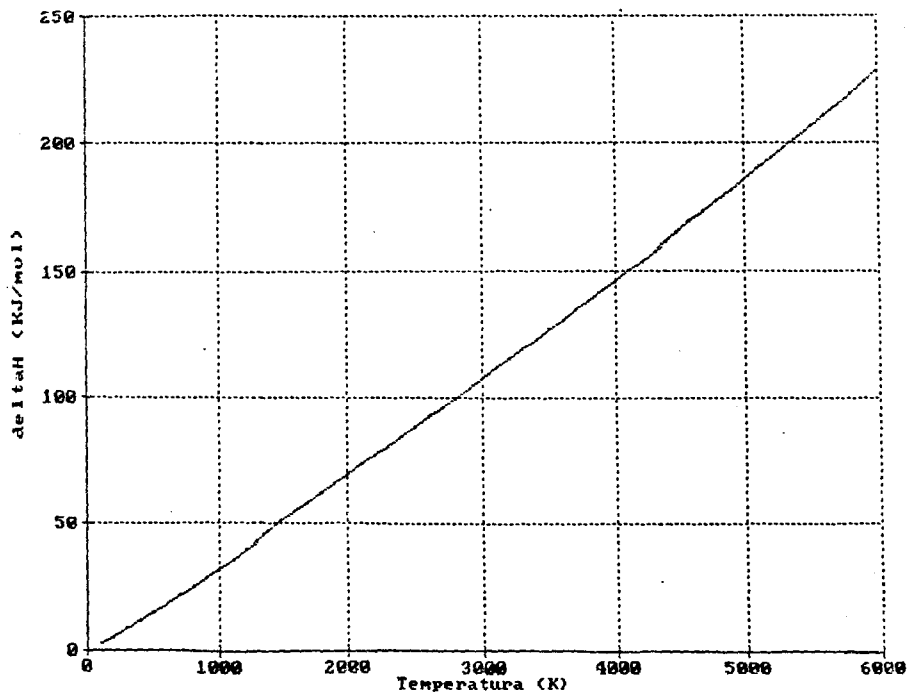
### **Gráfico de cambio de entalpía contra temperatura**

Para el caso del óxido de germanio gas, a bajas presiones y temperaturas altas sigue el comportamiento de un gas ideal poliatómico, es decir la relación entre entalpía y temperatura es una línea recta sin discontinuidades (al igual que en el caso anterior), y el valor de la pendiente de esta recta predicho se aproxima al  $C_p$  promedio observado experimentalmente para gases heteronucleares.

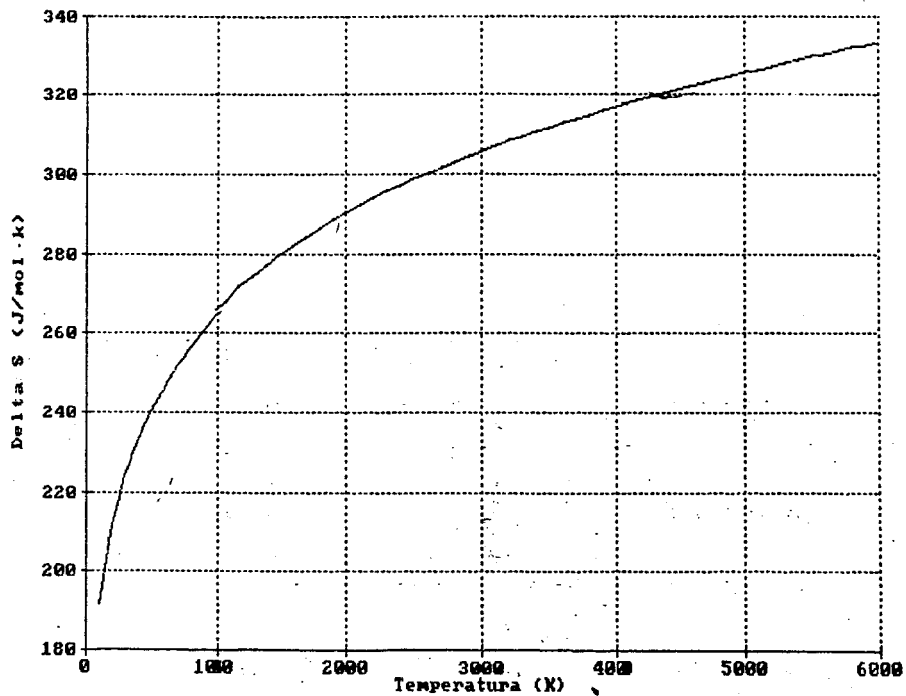
### **Gráfico de cambio de entropía contra temperatura**

Debido a las altas temperaturas y bajas presiones, resulta natural que la relación entropía-temperatura corresponda a una forma cuadrática, típica de sistemas de baja interacción como los gases ideales (incluso los heteronucleares, debido a las grandes distancias intermoleculares). Por otro lado podemos observar un cambio en la pendiente de esta curva alrededor de los 1000 K asociado probablemente a efectos termoquímicos.

Oxido de germanio  
Entalpia @ P = 1 bar



Oxido de germanio  
Entropia @ P = 1 bar



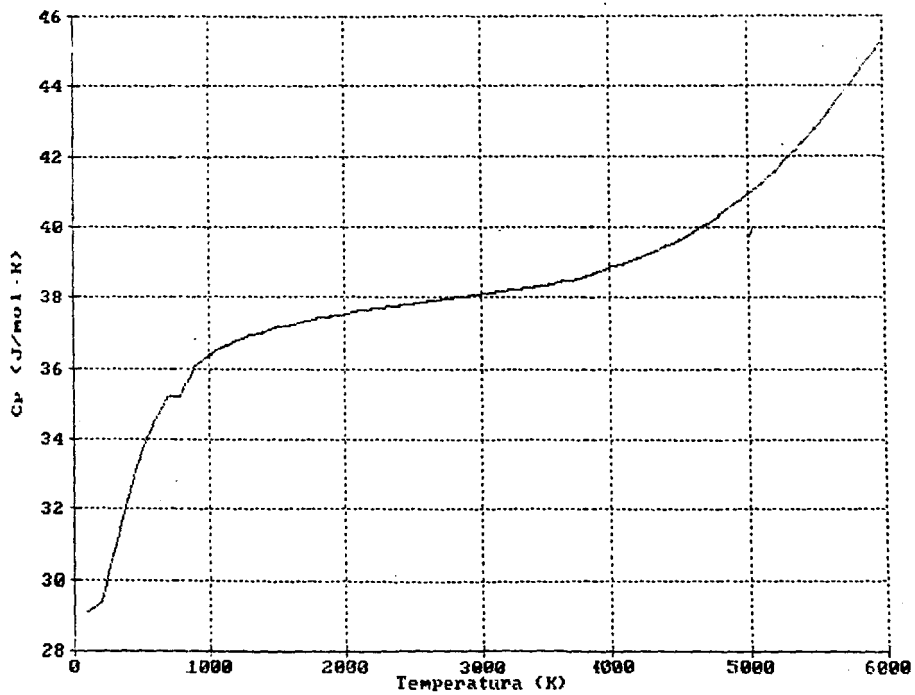
#### **Gráfico de $C_p$ contra temperatura**

Este caso resulta sumamente interesante, ya que está plagado de fenómenos irreversibles, podemos observar a bajas temperaturas la posible existencia de "entropía residual" si extrapolamos el comportamiento hasta 0 K. Además alrededor de 600 K se presenta una pequeña zona de acumulación ( $C_p = \text{cte.}$ ) debida a efectos de reacondo e "intercambio", inmediatamente el cambio irreversible asociado a los 1000 K por efectos termoquímicos y por último, alrededor de los 3000 K un cambio total de curvatura, lo que podría significar descomposición elemental.

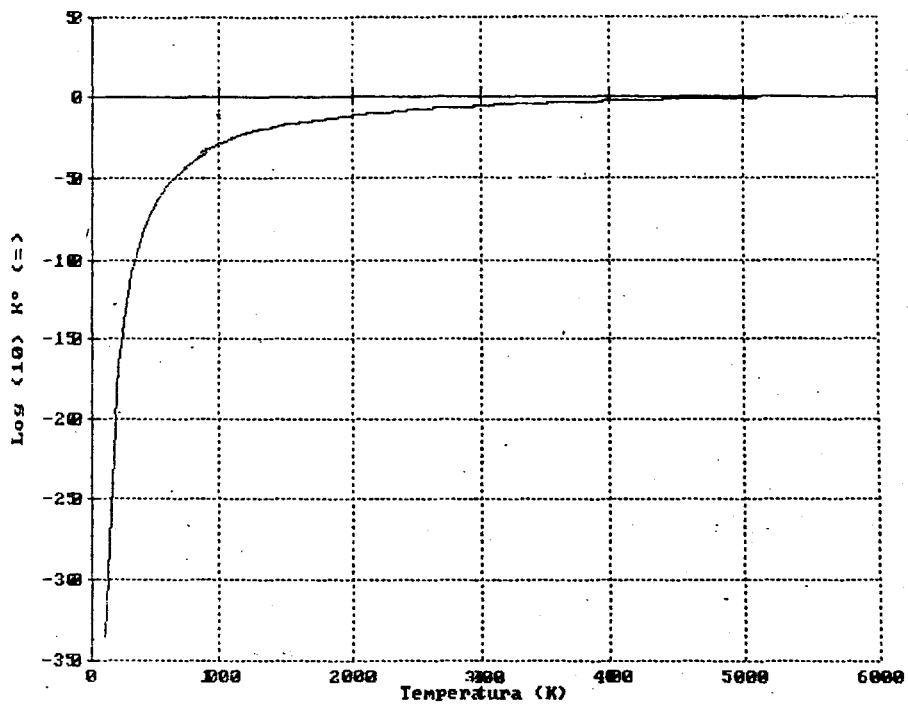
#### **Gráfico de $\log K_{eq}$ contra temperatura**

En el caso de la reacción de formación del óxido de germanio es posible observar que hasta alrededor e los 600 K, la constante de equilibrio crece enormemente con la temperatura (su logaritmo crece como una función cuadrática) y después su crecimiento comienza a convertirse en una asíntota (un sistema en equilibrio químico estable) alrededor de los 4000 K.

Oxido de germanio  
Capacidad calorifica @ P = 1 bar



Oxido de germanio  
Log(10) K° P = 1 bar



## DICLORURO DE GERMANIO

### Gráfico de cambio de entalpía contra temperatura

El dicloruro de germanio gas, a bajas presiones y temperaturas altas sigue el comportamiento que cabría esperar de un gas ideal poliatómico, es decir la relación entre entalpía y temperatura es una línea recta sin discontinuidades y el valor de la pendiente de esta recta predicho se aproxima bastante al  $C_p$  promedio observado experimentalmente para gases heteronucleares.

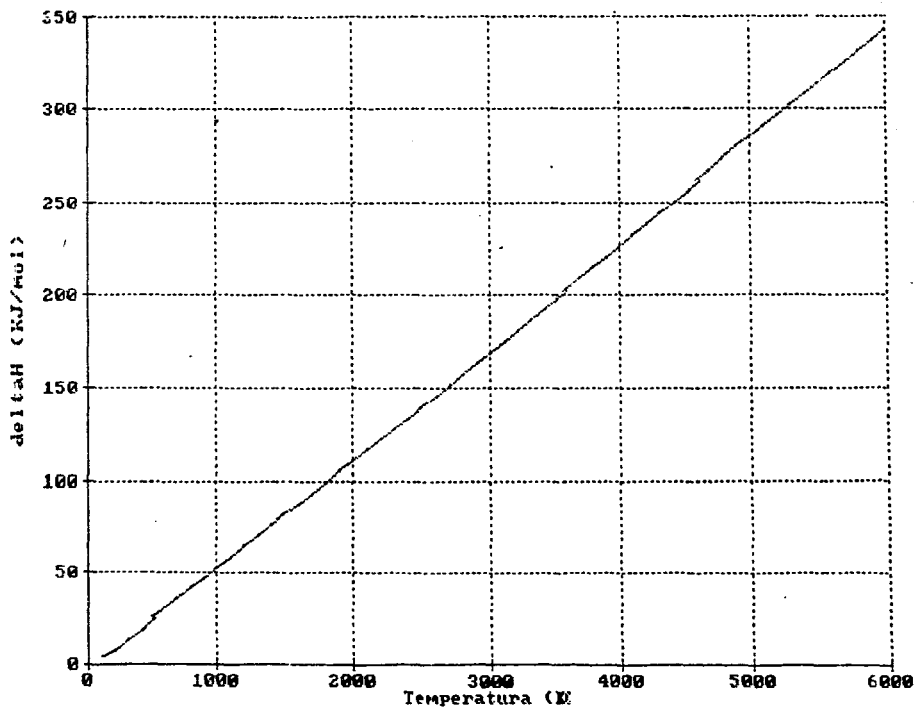
### Gráfico de cambio de entropía contra temperatura

Dadas las anteriores consideraciones (altas temperaturas y baja presión), no es de extrañarse que la relación entropía-temperatura corresponda a una forma cuadrática, típica de sistemas de baja interacción como los gases ideales (incluso los heteronucleares, debido a las grandes distancias intermoleculares).

### Gráfico de $C_p$ contra temperatura

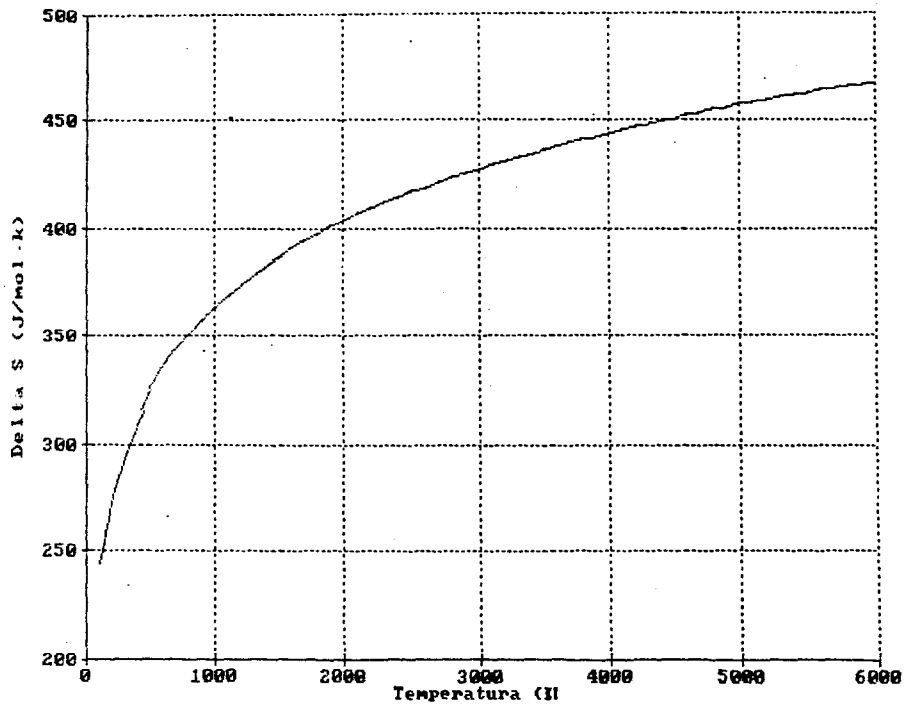
La capacidad calorífica del dicloruro de germanio crece con la temperatura como una función cuadrática hasta alrededor de los 1000 K y después su crecimiento comienza a convertirse en una asíntota (un sistema en equilibrio térmico estable) alrededor de los 1500 K.

Dicloruro de germanio  
Entalpia @ P = 1 bar

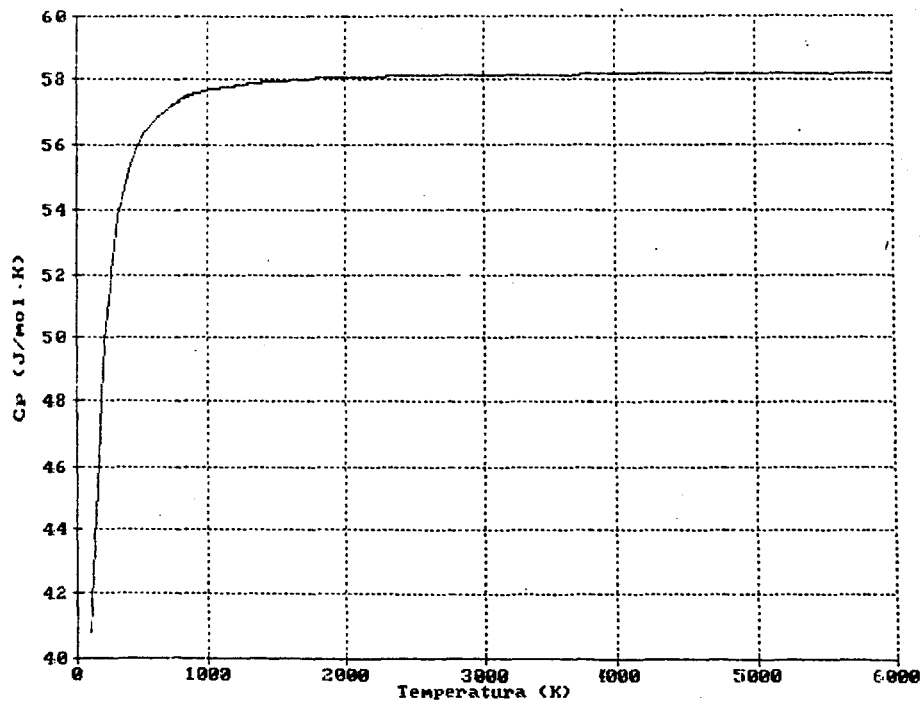




Dicloruro de germanio  
Entropia @ P = 1 bar



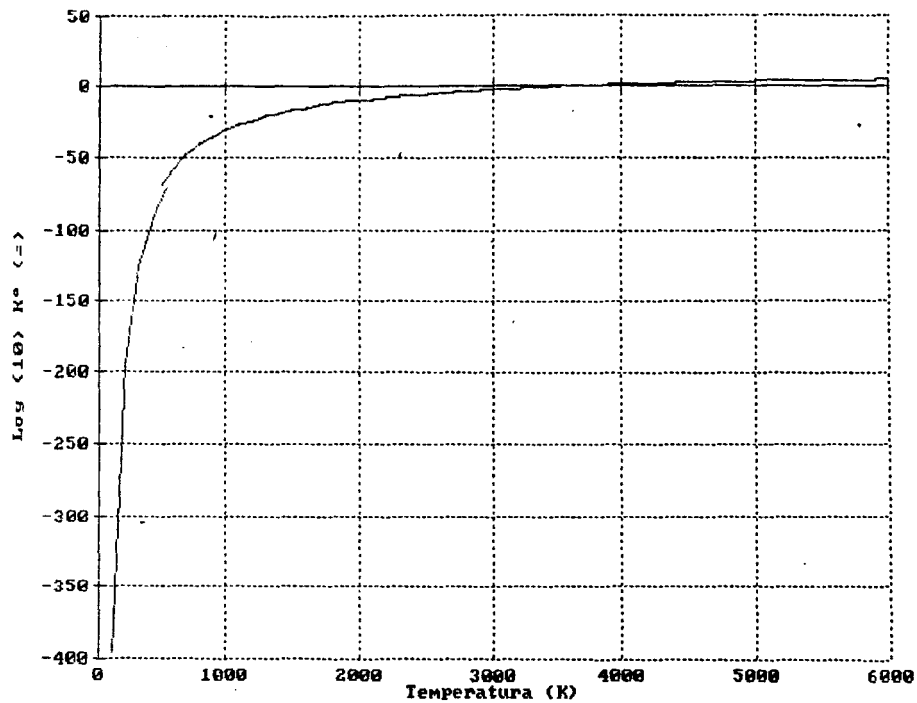
Dicloruro de germanio  
Capacidad calorífica @ P = 1 bar



### **Gráfico de log Keq. contra temperatura**

En el caso de la reacción de formación del dicloruro de germanio es posible observar que hasta alrededor de los 500 K, la constante de equilibrio crece enormemente con la temperatura (su logaritmo crece como una función cuadrática) y después su crecimiento comienza a convertirse en una asíntota (un sistema en equilibrio químico estable) alrededor de los 3000 K.

Dicloruro de germanio  
 $\text{Log}(10) K^{\circ} @ P = 1 \text{ bar}$

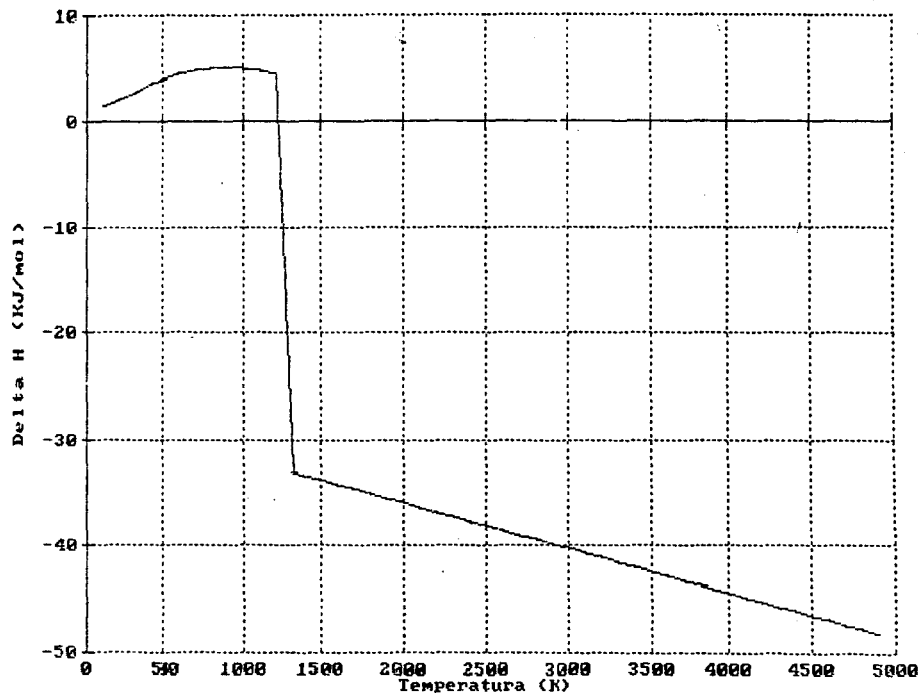


REACCIONES PARA LA OBTENCION DE GERMANIO MONOCRISTALINO  
INCREMENTO DE ENTALPIA CONTRA TEMPERATURA POR REACCION

**Cristalización del Germanio a partir del amorfo.**

Inicialmente la entalpia de reacción esta dominada por el comportamiento cuadrático del amorfo lo que hace energéticamente poco viable realizar la transición amorfo-cristalino, a bajas temperaturas. A partir de la temperatura de fusión ocurre un importante decremento en la entalpia de reacción, de valor tan elevado que revierte la tendencia ligeramente endotérmica hasta una exotérmica considerable (alrededor de 40 KJ/mol cerca de la temperatura de fusión), pues como es de esperarse es mucho más fácil adquirir configuración cristalina estable desde un estado cinético libre (líquido) que a través de una transición granular sólido amorfo-cristal. Más allá e la temperatura de fusión el cambio de entropia continua generando exoterma, pero ahora a una tasa lineal mucho más amortiguada por lo que la elección de la temperatura adecuada para la transición puede efectuarse más apoyada en la cinética química que en la termodinámica del equilibrio amorfo-cristal.

Análisis termodinámico  
Cristalización del germanio



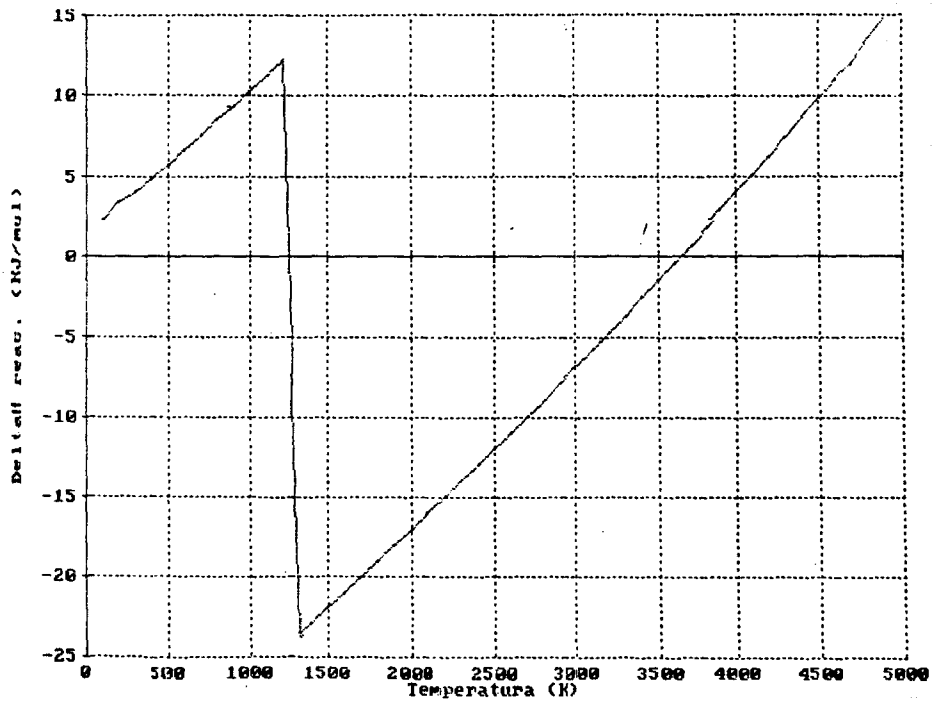
#### **Reducción de óxido de germanio**

El comportamiento de la variación de entalpía para la reducción es, como vemos altamente endotérmico, por lo que será conveniente buscar un método indirecto de reducción para la obtención el germanio monocristal a partir del óxido. Aún cerca de la temperatura de fusión y considerando la ganancia energética producto de este fenómeno de reacomodo (casi 35 KJ/mol) el comportamiento endotérmico crece linealmente con la temperatura. Este comportamiento puede verse utilizado favorablemente si se recurre a estados intermedios o de transición, propiciados por liberación de "radicales" via plasma como ocurre en los procesos de deposición química de plasmas y de vapor.

#### **Reducción de dicloruro de germanio**

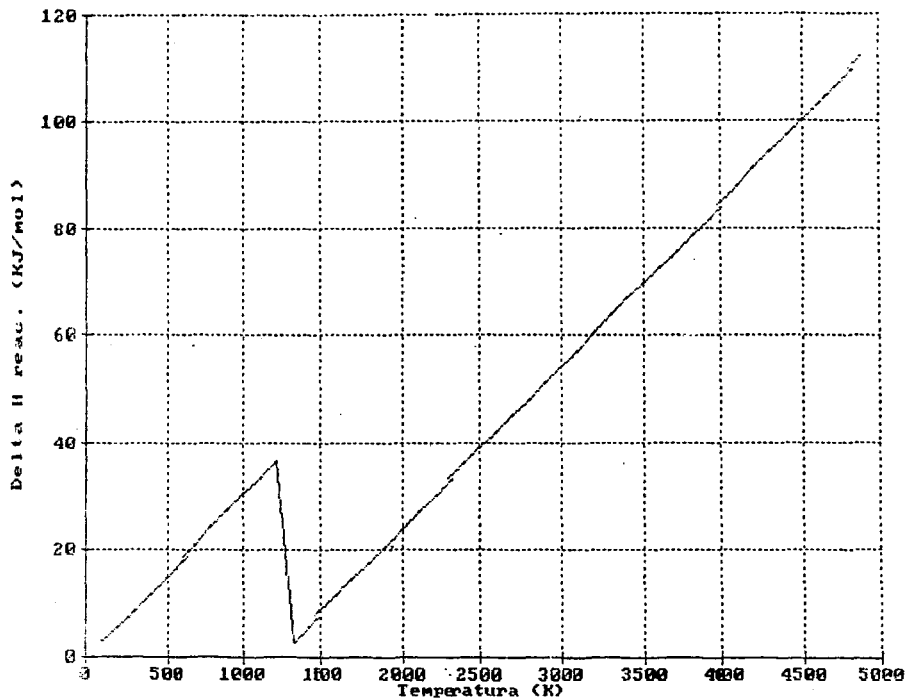
El comportamiento de la variación de entalpía para la reducción es, al igual que en el caso anterior, altamente endotérmico, por lo que será conveniente elegir métodos indirectos de reacción para la obtención el germanio monocristal a partir del dicloruro. Aún cerca de la temperatura de fusión y considerando la ganancia energética producto de este fenómeno de reacomodo (38 KJ/mol) el comportamiento endotérmico crece linealmente con la temperatura. Este comportamiento puede verse utilizado favorablemente si se recurre a estados intermedios o de transición, propiciados por liberación de "radicales" via plasma como ocurre en los procesos de deposición química de plasmas y de vapor. (Esto se tratará más ampliamente en el capítulo siguiente).

Análisis termodinámico  
Reacción  $\text{GeO} \rightarrow \text{Ge} + \frac{1}{2}\text{O}_2$





Análisis termodinámico  
Reacción  $\text{GeCl}_2 \rightarrow \text{Ge} + 2 \text{Cl}$

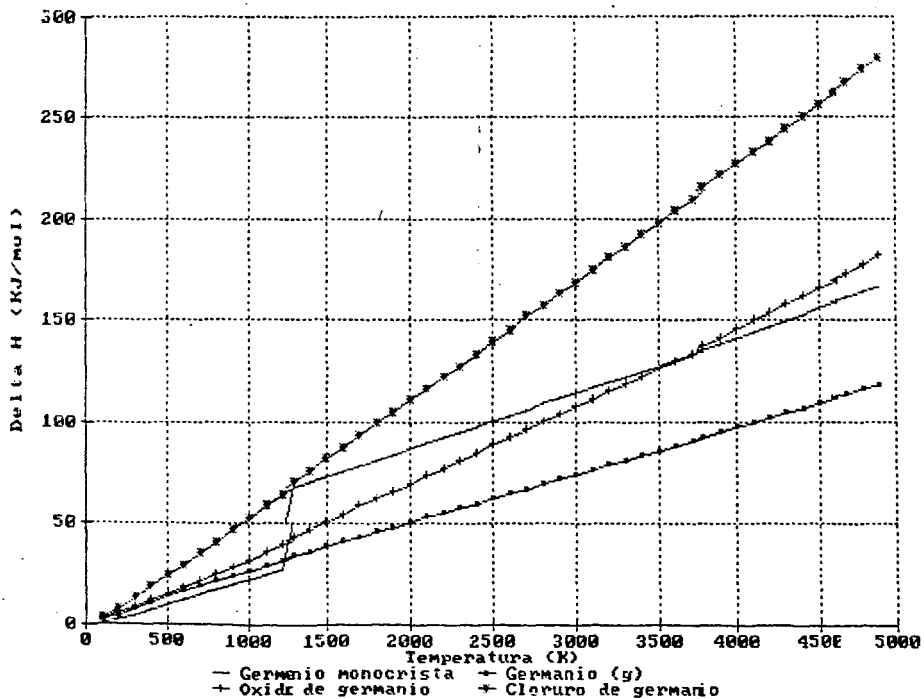


## ANALISIS TERMODINAMICO PARA REACCIONES VARIAS

Como se ha visto existen varios procesos termodinámicamente viables para la obtención de germanio monocristalino, el gráfico siguiente muestra que desde el punto de vista meramente termodinámico, la manera energéticamente más económica de obtener el monocristalino, es mediante condensación del gas; desgraciadamente los procesos de condensación en medios libres son sumamente difíciles de lograr.

Se ha observado que una alternativa mucho más conveniente se encuentra en los procesos de reacción química de reducción de óxidos y cloruros de germanio mediante técnicas de deposición química de vapor alrededor de la temperatura de fusión; ya que, en estos procesos se ve involucrado el radical libre  $Ge^{\cdot}$  atómicamente idéntico al germanio gas, pero existen medios cinéticos y de dinámica de plasmas que ayudan a controlar la formación de estructura cristalina de manera mucho más eficiente que en el caso de la condensación libre.

Análisis termodinámico  
Cambio de entalpía



# CAPITULO 7

## Procesos de purificación y dopado

### 7.1. Deposición química de vapor técnicas diversas

La deposición externa de vapor (OVD - Outside Vapor Deposition) y la deposición por fase axial de vapor (VAD - Vapor phase Axial Deposition) pertenecen a una clase de procesos "ceniza" a través de los cuales las preformas de fibra óptica y otros materiales pueden ser fabricados. La base común de todos estos procesos de ceniza es la recolección de agregados de partículas vítreas de tamaño micrométrico formados como productos de reacción del  $\text{SiCl}_4$ ,  $\text{GeCl}_4$  y otros precursores dentro de la zona de combustión de un quemador de gas.

A diferencia de los procesos internos como la deposición química de vapor modificada (MCVD - Modified Chemical Vapor Deposition), la deposición química propiciada por plasma (PCVD - Plasma-enhanced Chemical Vapor Deposition) o la deposición química propiciada por plasma de microondas (PMCVD - Plasma Microwave Chemical Vapor Deposition) en los cuales las partículas sintetizadas o materiales vítreos son depositados en la pared interna de un tubo de cuarzo, tanto el OVD como el VAD son procesos externos donde se depositan partículas formadas dentro de la llama de combustión sobre objetivos rotatorios refractarios.

En el caso de la OVD la geometría horizontal es utilizada en donde la antorcha pasa alrededor del objetivo mientras se forman capas progresivas de ceniza alrededor de éste. En contraste con la OVD, la VAD implementa la geometría de deposición vertical final en la cual el quemador permanece estacionario con respecto al fin de las cenizas formadas en un bulbo, al extraerse esta capa límite de ceniza a una tasa idéntica a la tasa de formación. A diferencia de la OVD y el resto de los métodos de fabricación preforma, la VAD no es un proceso de "encapamiento" en donde capas cilíndricas o concéntricas son depositadas utilizando quemadores de varios pasos.

En el caso de la VAD, la distribución radial completa de propiedades (entre ellas las eléctricas y ópticas) es incorporada simultáneamente, y controlada primordialmente por la distribución de temperaturas de deposición en la base del bulbo.

Los procesos OVD y VAD por ceniza emplea quemadores de difusión de flama diseñados para aislar los gases de combustión de los precursores en una cierta distancia

finita después de emerger de la superficie del quemador. Los quemadores generalmente exhiben geometría circular. Los quemadores de VAD comúnmente operan con hidrógeno y oxígeno mezclados en la superficie, mientras que los quemadores OVD más frecuentemente emplean metano y oxígeno. Los diseños de quemadores OVD y VAD proveen cierta facilidad en controlar la distribución de temperaturas de flama, los campos de flujo y la geometría global de flama.

Es bien conocido que la caracterización de hasta los más "simples" procesos de difusión de flama es una tarea mayor.

Esta tarea se complica aún más por el arrastre de partículas, la geometría de deposición, y la presencia de objetivos aumentados de deposición asociados con estos procesos, presentándose un cambio técnico formidable, tanto en lo experimental como en lo teórico. a pesar de que es sumamente difícil formular mecanismos exactos asociados con los procesos de deposición OVD y VAD, es posible hacer ciertas observaciones sobre los aspectos más fundamentales. Es posible como primera aproximación discutir cada mecanismo puede ser tratado como un fenómeno aislado, para evitar la complejidad de sus interacciones, así como la dependencia con la dinámica específica de flama.

Es posible entonces subdividir el problema en una secuencia de tres pasos, a seguir:

- 1.- Química de la reacción precursora.
- 2.- Formación y crecimiento de los agregados de partículas.
- 3.- Deposición de los agregados de partículas.

## **7.2. Química de las reacciones precursoras.**

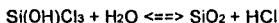
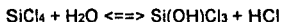
Después de la inyección dentro del centro de la zona de combustión, el tetracloruro de silicio, el tetracloruro de germanio y otros precursores varios reaccionan rápido, comparativamente a los tiempos de crecimiento de los agregados de partículas y de residencia. Las concentraciones de producto de reacción son inicialmente dictadas por la química de la reacción precursora.

El proceso de hidrólisis contra la oxidación en el tetracloruro de silicio.

Los procesos más obvios asociados con el tetracloruro de silicio en una flama son sus reacciones con agua o con oxígeno para producir sílice (dióxido de silicio). La

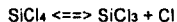
dependencia con la temperatura de las constantes de equilibrio favorece la formación de SiO<sub>2</sub> sobre un amplio rango de temperaturas. Por arriba de los 500 °C, las constantes de equilibrio asociadas con la oxidación tienden a ser menores que las correspondientes a la reacción de hidrólisis.

La cinética de ambas reacciones han sido largamente investigadas en un ambiente no combustible por Sanada et al (*K. Sanada, T. Shioda, T. Moriyama, K. Inada, M. Kawachi, H. Takata; Fifth European Conf. on Opt. Commun., Amsterdam 1979*) así como Hanneta et al (*Y. Hanneta, S. Nakamura, Y. Maturko; Electrochem. (Jap.), 25, 120 (1967)*) quienes estudiaron la hidrólisis de SiCl<sub>4</sub> a temperaturas menores a las de flama (1150 °C). Ellos reportaron energías de activación de 18 Kcal/mol y 45 Kcal/mol respectivamente. después se postuló un mecanismo del tipo:



En contraste French et al (*W. G. French, L. J. Pace, V. A. Foertmeyer; J. Phys. Chem., 82 (20) 2191 (1978)*) reportaron una energía de activación de 98 Kcal/mol para la oxidación de SiCl<sub>4</sub> hasta formar SiO<sub>2</sub>, interpretando a esta barrera de energía como la responsable del hecho observado de que la reacción no procede hacia la formación de SiO<sub>2</sub> hasta 1100 °C, a pesar de las constantes de equilibrio favorables que se dan desde temperaturas mucho menores.

Debido a que este valor de la energía de activación coincide con la fuerza de enlace Si-Cl, se postuló un mecanismo disociativo como el paso de iniciación para el proceso de oxidación:



A temperaturas entre los 900 °C y los 1100 °C, se ha observado que la reacción entre SiCl<sub>4</sub> y O<sub>2</sub> forma oxiclорuros (*D. L. Wood, J. B. MacChesney, J. P. Luongo; J. Mat. Sci., 13 1761 (1978)*). A temperaturas aún menores la oxidación de SiCl<sub>4</sub> no ocurrirá (Hanneta et al op. cit) también referido por (*D. R. Powers; J. Am. Ceram. Soc., 61, 295 (1978)*)

## Formación de $\text{GeO}_2$

La hidrólisis u oxidación de  $\text{GeCl}_4$  se espera que forme  $\text{GeO}_2$  en la fase líquida por encima de  $1100\text{ }^\circ\text{C}$ . A pesar de que las constantes de equilibrio son grandes a temperaturas menores, la reacción de oxidación sólo se ha observado patente por encima de los  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  en ambientes no combustibles debido a la barrera potencial de energía de activación de  $60\text{ Kcal/mol}$  (French et al op.cit).

Cuando la misma reacción ocurre en una flama, de cualquier manera, la cinética se ha mostrado alterada por la presencia de radicales en una manera análoga a la señalada para el  $\text{SiCl}_4$ . Al igual que en el caso del  $\text{SiCl}_4$  el  $\text{GeCl}_4$  se mostrará distendido a reaccionar por completo, debido a las constantes de equilibrio relativamente pequeñas. A  $1300\text{ }^\circ\text{C}$ , sólo el 30 % del  $\text{GeCl}_4$  se habrá convertido en  $\text{GeO}_2$ , si sólo consideramos el fenómeno de oxidación (K. B. McAfee Jr., R. A. Laudise, R. S. Hozack; J. Lightwave Tech.: LT-1 555 (1983)).

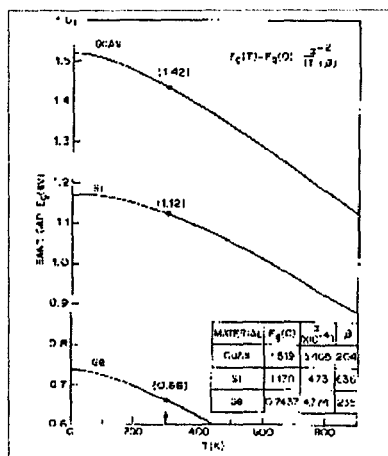
Cuando la oxidación ocurre en una flama, el  $\text{Cl}_2$  generado reaccionará para formar  $\text{HCl}$  si hay  $\text{H}_2$  disponible. Los valores termodinámicos asociados con este proceso favorecen altamente la formación de  $\text{HCl}$  de manera tal que la conversión de  $\text{Cl}_2$  estará determinada por la cantidad de  $\text{H}_2$  disponible en la flama. Esta ruta de remoción para el  $\text{Cl}_2$  generado, si es significativa generará un incremento en la conversión de  $\text{GeCl}_4$  via oxidación.

A temperaturas de flama reales, las grandes constantes de equilibrio estarán favorecidas hacia los procesos de hidrólisis y no a los de oxidación, lo que proveerá de tasas más altas de formación de  $\text{GeO}_2$  debido a la "sobrexidación". Danneker y Plotnikov (Yu. A. Danneker, K.A. Plotnikov, Zh. Prikl. Khim. ; 49 (9) 1900 (1976) Eng. Trans.) reportan una conversión del 98 % a  $\text{GeO}_2$  con una razón molar inicial entre  $\text{H}_2$  y  $\text{GeCl}_4$  de 17:1 en una flama oxhídrica a  $1800\text{ }^\circ\text{C}$ . De esta manera la hidrólisis aparece como el mecanismo preferencial de formación de  $\text{GeO}_2$  en flama, particularmente en una flama rica en  $\text{H}_2$ .

## Estabilidad del $\text{GeO}_2$

La estabilidad del  $\text{GeO}_2$  está determinada por un proceso disociativo para formar  $\text{GeO}$  y  $\text{O}_2$ . A una temperatura dada, el grado de disociación será dependiente de la cantidad de  $\text{O}_2$  en la flama, para la cual a mayores temperaturas de flama habrá mayores

constantes de equilibrio hacia la formación de GeO gaseoso. Este es un argumento apoyado por las observaciones de Kawachi et al (*M. Kawachi, S. Sudo, T. Edahiro; Jpn. J. Appl. Phys., 20 (4), 709 (1981)*).



*Bandas de separación energética (gaps) de germanio, silicio, arsenuro de galio.*

Partículas de silice se agregarán inicialmente dentro de la porción central de la flama a temperaturas mayores que favorecen la formación de GeO. La agregación en la corriente de descenso más allá de la vecindad de la superficie de deposición puede ocurrir a temperaturas más frías lo que favorece la formación de GeO<sub>2</sub>. Como resultado, la cantidad y distribución de GeO<sub>2</sub> en un agregado depositado puede ser determinada por su historia térmica. Esto puede explicar las observaciones de Edahiro et al (*T. Edahiro, M. Kawachi, S. Sudo, S. Tomaru; Jpn. J. Appl. Phys., 19 (11), 2047 (1980)*); acerca de que las partículas recolectadas en un intervalo son composicionalmente inhomogéneas, teniendo interiores de SiO<sub>2</sub> puro con GeO<sub>2</sub> residente sólo en la superficie.

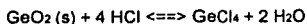
La cantidad de GeO<sub>2</sub> finalmente incorporada en el particulado será también influenciada por el proceso de hidrólisis. Conforme se depositen las partículas de óxido su temperatura decrecerá con respecto a la de la superficie de deposición. En la VAD, las temperaturas de superficie varían entre 400  $^{\circ}C$  y 800  $^{\circ}C$ , contra los 800-1000  $^{\circ}C$  de la

Para una carga dada de GeCl<sub>4</sub> en una flama oxidrica, un decrecimiento en el número de partículas de GeO<sub>2</sub> ha sido observado al incrementar el flujo de H<sub>2</sub>, lo que incrementará de manera efectiva la temperatura de la flama. Al mismo tiempo, si la razón H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> no se mantiene la presión parcial de O<sub>2</sub> en la flama puede decrecer, promoviendo así la formación de GeO.

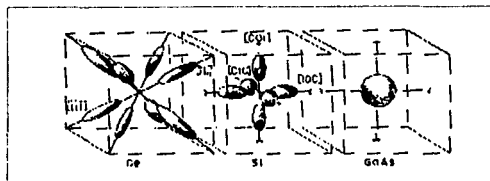
Este mecanismo de disociación para el GeO<sub>2</sub> puede también influenciar la composición de las partículas depositadas. El crecimiento de partículas y la agregación continúan dentro de la flama hasta el punto de la deposición.



OVD. Al decrecer la temperatura, el proceso de hidrólisis presentará menores constantes de equilibrio lo que esencialmente se manifestará como un incremento en la probabilidad de el proceso reverso:



Con el abundante HCl generado durante la conversión previa de  $\text{SiCl}_4$  y  $\text{GeCl}_4$ , algo del  $\text{GeO}_2$  formado puede participar en la anterior reacción bajo temperaturas de deposición relativamente bajas. Este mecanismo puede ser tomado en cuenta para explicar el hecho observado de que a flujos bajos de  $\text{H}_2$ , (i.e. bajas temperaturas de flama) la



Formas de las superficies de energía constante (isoenergéticas) para germanio, silicio y arseniuro de galio cerca de la zona de Brillouin.

incorporación de  $\text{GeO}_2$  se incrementa con la temperatura superficial.

La dependencia en la temperatura de la incorporación de  $\text{GeO}_2$  en los procesos VAD ha sido reportada por Chida et al. (K. Chida, S. Sudo, M. Nakahara y N.

Inagaki; 7th European

Conf. On Opt. Comm.; Copenhagen, 1981) sobre un rango amplio de temperaturas de flama (1150 a 1450 °C) y temperaturas de bulbo superficiales (250 a 900 °C). La mayor parte de estos datos son compatibles con los obtenidos de la información termodinámica por los mecanismos de equilibrio propuestos para hidrólisis y oxidación de cloruros. A cualquier temperatura superficial de bulbo, se encontró que el proceso de incorporación de  $\text{GeO}_2$  decrecía en rendimiento al aumentar el flujo de  $\text{H}_2$ , es decir a mayores temperaturas de flama como lo sugiere el proceso disociativo ( $\text{GeO}_2 \rightleftharpoons \text{GeO} + \frac{1}{2} \text{O}_2 \dots$  Delta  $H^{\circ}f = 109.8 \text{ Kcal/mol}$  (99.3 Kcal/mol para  $\text{GeO}_2$  líquido) y Delta  $S^{\circ}f = 64.6 \text{ cal/mol grado}$  (57.1 cal/mol grado para  $\text{GeO}_2$  líquido)).

Las temperaturas superficiales de bulbo menores a 750 °C producen una mayor incorporación de  $\text{GeO}_2$  a mayores temperaturas, lo que es consistente con el proceso de hidrólisis ( $\text{GeCl}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{GeO}_2 + 4\text{HCl} \dots$  Delta  $H^{\circ}f = 13 \text{ kcal/mol}$  (23.5 Kcal/mol para  $\text{GeO}_2$  líquido) y Delta  $S^{\circ}f = 17.7 \text{ cal/mol grado}$  (25.2 cal/mol grado para  $\text{GeO}_2$  líquido)).

Para temperaturas de bulbo mayores a 750 °C. se observó una reducción en la

incorporación de  $\text{GeO}_2$  al incrementar la temperatura de bulbo. Por tanto la interpretación de equilibrio predice, que a esta temperatura existe conversión completa de  $\text{GeO}$  A  $\text{GeO}_2$ . Además de estos datos de equilibrio es posible hacer algunas consideraciones cinéticas para observar la cantidad de  $\text{GeO}_2$  incorporado.

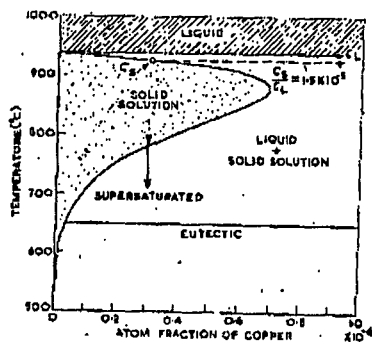
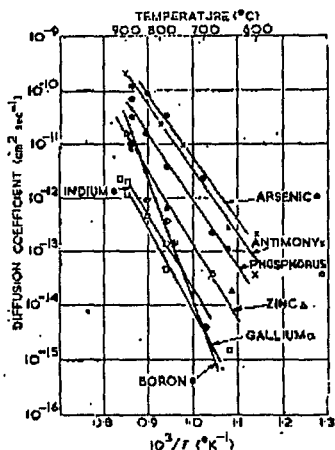
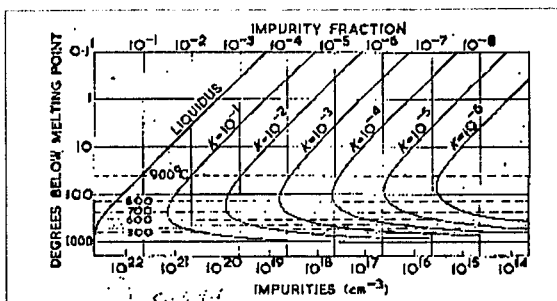


Diagrama de fases típico para un sistema de germanio impurezas (dopante).



Coefficientes de difusión para varias impurezas en germanio

Para temperaturas de flama suficientemente altas, las partículas de ceniza y el gas de  $\text{GeO}$  formados en la flama pueden alcanzar la superficie de bulbo a temperaturas más altas que la temperatura de bulbo medida en la superficie. En este caso, no hay tiempo suficiente para el equilibrio en la superficie de deposición así que prevalece la temperatura de superficie de bulbo de manera tal que la cantidad de  $\text{GeO}_2$  incorporada se reducirá con respecto ala que predice el equilibrio ( $\text{GeO}_2 \rightleftharpoons \text{GeO} + \frac{1}{2} \text{O}_2$ ). Esto puede explicar el decremento en la cantidad de  $\text{GeO}_2$  incorporado al incrementar la temperatura de bulbo, observado a temperaturas de flama superiores y temperaturas de bulbo superficial por encima de 750 °C.

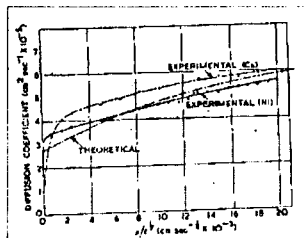


Constantes de acoplamiento y propiedades coligativas para impurezas con diferentes coeficientes de segregación en germanio.

### 7.3 Procesos de cristalización e introducción a los procesos de dopado selectivo.

El proceso básico para la obtención del germanio grado electrónico se describe en el siguiente capítulo. La materia prima básica en estos procesos son las sales complejas del germanio que se encuentran como "impureza" en los yacimientos de algunos minerales como el cinc y, en menor grado en el mineral de "germanita".

El proceso inicia cuando las sales de germanio son puestas bajo la acción de algún oxidante fuerte (generalmente ácido sulfúrico) para llevarlas hasta compuestos tales como óxidos o sulfatos de germanio, en este proceso se separan las impurezas de ganga y se obtienen compuestos de composición conocida. El siguiente punto es someter tales compuestos a procesos de deposición química ya sea combustiva o de arco eléctrico. De



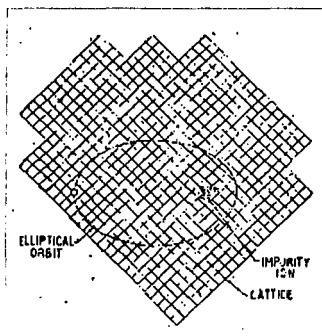
Difusión de cobre en germanio monocristalino

estos procesos llevados al cabo bajo condiciones adecuadas (ver capítulo relativo a los procesos de deposición química de compuestos de germanio) se obtiene una corriente de producto compuesta de  $\text{GeO}_2$  y  $\text{GeCl}_2$ :

Una vez que se obtiene el  $\text{GeO}_2/\text{GeCl}_2$ , éste se somete a un proceso de hidrólisis si es necesario para llevar tal corriente hasta  $\text{GeO}_2$

principalmente (esto disminuye la cantidad de HCl liberado en la posterior reducción catalítica).

El siguiente proceso es la reducción catalítica del  $\text{GeO}_2$  sobre una base de platino ó pentóxido de vanadio en atmósfera de hidrógeno, el producto de esta reacción de reducción es germanio ( $\text{Ge}^0$ ) al 92 ó 93 % de pureza. El siguiente paso consiste en la fusión de estas agujas/cristales de germanio, alrededor de  $1400^\circ\text{C}$  en estado líquido, el germanio y sus impurezas poseen diferencias notables en solubilidad lo que causa una separación en dos fases de densidad altamente diferenciada (esto es mecánicamente separables).

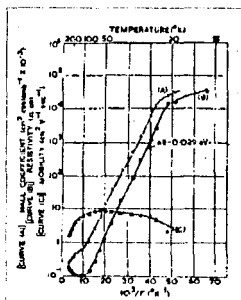


Modelo de impurezas similares al hidrógeno en germanio

Cabe señalar que existe un procedimiento alternativo de cristalización y dopado selectivo, este proceso conocido como de "solventes estereoselectivos" consiste en adicionar una solución del material dopante en algún solvente "magnetopolar" es decir, una substancia que posea dipolos moleculares tan bajos que sólo se manifiesten como tales bajo la acción de algún campo externo.

De esta manera se controlaría la cristalización bajo la acción de un campo magnético de baja potencia y los átomos (o iones) de material dopante quedarían localizados

Después de separar el germanio líquido existen 2 posibles procesos de obtención de Germanio monocristalino, el proceso Czéchralski y el llamado proceso de "punto flotante". La técnica de Czéchralski es utilizada en cristales de "baja pureza" (97 %) para "servicios rudos (raw devices)", mientras que el proceso de punto flotante se utiliza para materiales de conductividad altamente selectiva o de "servicios especiales (special devices)". Después de la cristalización se procede a la adecuación de las capas y pulido de la superficie cristalina, limpieza de la "oblea" y al fotolitografiado del dopante a través de microplantillas.

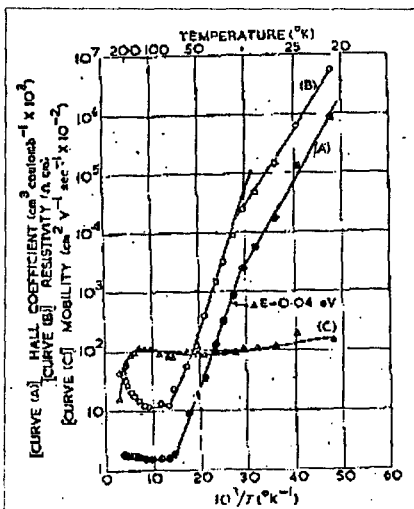


Propiedades conductoras del germanio dopado con zinc.

en los puntos de sitio vacante (vacancy sites) requeridos por las necesidades específicas de semiconducción.

La técnica de "solvente estereoselectivo" (o S.S.T. por sus siglas en inglés) es bastante más reciente que las técnicas que requieren el fotolitografiado de dopante y posee algunas ventajas en comparación con ésta, entre las principales ventajas que posee la técnica S.S.T. está la flexibilidad en la diversidad de materiales semiconductores de impureza localizada que se pueden fabricar con sólo un equipo (el cristizador equipado con un electromagneto de campo variable), la disminución de procesos necesarios tras la cristalización, e incluso el tiempo de cristalización ya que a pesar de que el tiempo de cristalización en S.S.T. es casi 20 % más largo que el tradicional, el ahorro en el tiempo de fotolitografiado y limpieza lo compensa con creces.

Entre las desventajas evidentes que posee el proceso S.S.T. se encuentran las siguientes: ese "algún" solvente magneto polar no sólo debe ser magneto polar sino que debe ser líquido a temperaturas de alrededor de 1400 °C (germanio fundido) es decir debe ser casi con seguridad una aleación semimetálica o metálica.



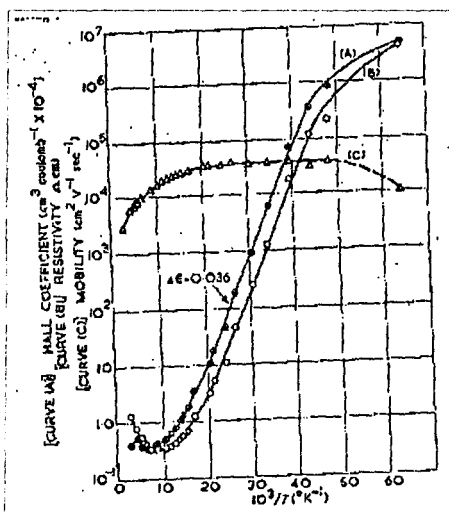
Propiedades conductoras del germanio dopado con platino

Dado que la tecnología es bastante reciente (y que el know how es muy valioso, en términos económicos) la información acerca de la naturaleza de este solvente es bastante escasa (los divulgadores, tanto científicos de materiales como tecnólogos se guardan bien de no mencionar explícitamente cual es el tipo de sustancia que cumple con tales características en sus artículos y reportes de trabajo).

Otra desventaja sería el hecho de que adicionar al cristizador el dispositivo de producción de campo magnético puede no ser tarea fácil ni económica ni técnicamente. Sin

embargo las líneas de trabajo contemporáneo señalan hacia el S. S. T. como el proceso más favorecido, futuras investigaciones deben enfocarse hacia derroteros similares.

Continuando con el proceso usual (Czéchralski o de "punto flotante"), después de obtenido el cristal se procede a los procesos de adecuación (aplanado, limpiado, rebanado y pulido. La estructura reticular macroscópica del cristal de germanio toma la forma de lo que se denomina lingote o plano de Jones. Estos lingotes en general son del tamaño y forma de las celdas de cristalización aunque a veces se cortan en secciones de tamaño más manejable, siempre conservando la "veta" de crecimiento cristalino. El lingote es seccionado en los extremos y facetado en la "cabeza y la cola".



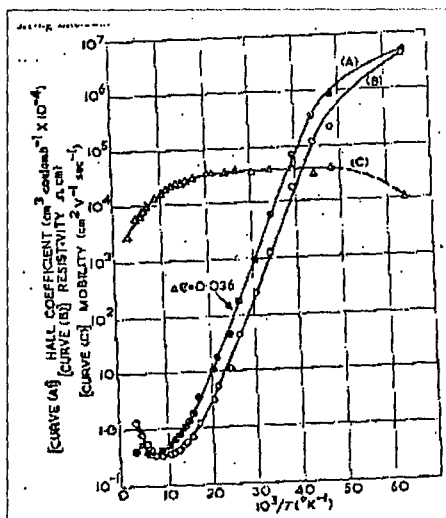
Propiedades conductoras del germanio dopado con boro.

Se mide resistividad longitudinal a fin de determinar las zonas de quiebre en la resistividad (esto es, las zonas donde la resistividad tiene discontinuidades o pierde su linealidad) y la resistividad promedio, debida a las fluctuaciones longitudinales en la densidad de impurezas.

Posteriormente el lingote es sometido a un baño químico a fin de remover los residuos de corte, después se introducen en los rectificadores y posteriormente pasan a los cortadores de tabletas u obleas, el lingote se rectifica para eliminar las distorsiones radiales e irregularidades y hacerlo cilíndrico, esta etapa es

sumamente delicada ya que las tensiones generadas en el cristal pueden causar esfuerzos que dañen la configuración geométrica del cristal y especialmente su periodicidad. Después de esto se evalúa el cristal mediante difracción de rayos X y se "marca" la referencia del cristal como punto de referencia en el proceso de dopado. El proceso que a continuación se sigue es el corte transversal del lingote cilíndrico en

"obleas" para lo cual se utilizan dos técnicas, las técnica de discos de acero con filo de diamante y la técnica por arco de láser (laser saw).

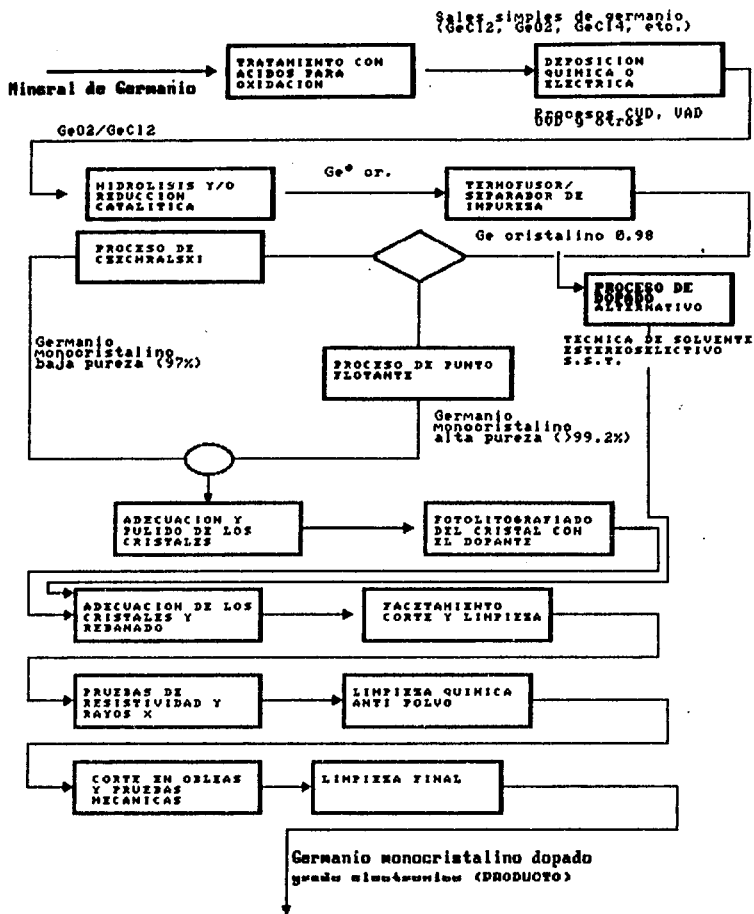


*Propiedades conductoras del germanio dopado con galio.*

A pesar de que la técnica de láser proporciona un corte más uniforme, tiene el inconveniente de que puede oxidar el aire cercano al cristal y causar la absorción de oxígeno en el cristal. De ahí las obleas son rectificadas nuevamente en los cantos y sometidas a un baño químico y posteriormente clasificadas de acuerdo a su espesor medio.

El baño químico mencionado consiste habitualmente en una mezcla de ácidos nítrico acético y fluorhídrico o de soluciones caústicas usualmente KOH. La etapa posterior es la de pulido o proceso de Syton modificado muy similar al pulido de obleas de silicio. Posteriormente se

procede a la etapa de limpieza de la oblea, usualmente bajo la llamada técnica de R.C.A. que consiste en un baño en solución de peróxido de hidrógeno/hidróxido de amonio a temperaturas de entre 70 y 80 °C por un lapso de 10 minutos. La etapa posterior consiste en la liberación de la capa de hidruro que se formó en la primera etapa mediante un baño en solución de ácido fluorhídrico al 2 % entre 10 y 15 segundos y en la tercera etapa se usa una solución de Davies (HCl y H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> al 15 %) a temperaturas alrededor de los 80 °C.



**PROCESO DE PRODUCCION PARA GERMANIO MONOCRISTALINO DOPADO.**



## CONCLUSIONES

Durante el desarrollo del anterior trabajo de tesis, hemos podido llegar a algunas conjeturas interesantes acerca del universo de las materias primas estratégicas, específicamente, en lo que respecta a los materiales relacionados con el germanio monocristalino. Las conclusiones básicas de este trabajo se podrían acotar dentro de los siguientes rubros:

a) De los recursos y oportunidades dentro del marco de la industria nacional.

Una prioridad importante para la industria química en nuestro país, dada su actual situación es orientar sus recursos hacia el ramo de especialidades químicas, dentro de las cuales los materiales estratégicos, y muy especialmente los semiconductores como el germanio monocristalino forman una de las salidas con más "futuro".

La producción de germanio grado semiconductor resulta especialmente atractiva dada la gran cantidad (en referencia a la producción mundial) de germanio presente en los minerales en algunas zonas de nuestro país (cf. capítulo 3), lo cual nos hace poseedores de nuestra propia materia prima. Además dado el altísimo valor agregado de este producto, especialmente en las variedades de más alta pureza (y, paradójicamente en aquellas con dopado más intenso), y los tamaños de stock usualmente manejados en este tipo de producto (bajos) la producción de este tipo de materiales resultaría una solución adecuada al, así llamado problema de escala.

b) Del proceso de producción y algunas alternativas.

El proceso más importante en la actualidad para la producción de germanio monocristalino dopado, es una variación del proceso Czéchralski o de "punto flotante", originalmente utilizado para producción de silicio grado electrónico, este tipo de proceso, presenta el inconveniente de requerir una gran cantidad de etapas para el subproceso de adición de impureza (dopado) pues la técnica que utiliza (fotolitografiado) resulta de alguna manera "poco natural al proceso"; desde un punto de vista termodinámico, la mejor opción tanto energética como de eficiencia es la adición de dopante durante el proceso de cristalización, ya que es ahí donde mejor podemos controlar las variables de estructura/sitio/actividad que, a fin de cuentas es lo que requerimos mejorar al agregar el dopante.

Este trabajo presenta una ligera variante al proceso Czéchralski, en la etapa de dopado y menciona algunas otras posibles variantes hechas a fin de mejorar la efectividad de dicho proceso de producción.

Las propiedades termodinámicas del germanio monocristalino dopado utilizadas para el modelado del proceso de producción, fueron tomadas como aquellas que daría un cristal cuasi-ideal, ya que dadas las concentraciones de dopante (globalmente bajas) las propiedades macroscópicas (termodinámicas) no se ven afectadas grandemente, a pesar de que las propiedades energéticas (esencialmente eléctricas) se ven altamente afectadas por efectos del dopante (notablemente no sólo desviaciones de la idealidad del cristal sino también efectos cuánticos: básicamente efecto de tunelaje y reducción del "gap" o espacio entre bandas).

Para justificar este enfoque se hizo un modelado inicial mediante un procedimiento usual en mecánica estadística llamado "aproximación del campo medio" y que consiste básicamente en considerar que las interacciones más fuertes que tiene un sitio (átomo, ión o molécula) en un enrejado cristalino, son aquellas que presenta con sus vecinos inmediatos de sitio y el resto de las interacciones pueden tomarse como un promedio macroscópico. Sabiendo además que, en el caso del germanio, dada su estrecha amplitud de banda es posible (siempre que sea válida la aproximación de campo medio) hacer la llamada aproximación de la masa reducida (a fin de separar el hamiltoniano de interacción cristalina en hamiltonianos simples que nos retornan el modelo de cristal ideal o modelo de Debye) para el cálculo de energías, el tomar las propiedades termodinámicas como aquellas del cristal ideal con un factor de corrección no es realmente una mala aproximación (el error estimado es de 1.5 %).

#### c) De las perspectivas.

Una conclusión muy importante de este trabajo es que; realmente en este tema aún no se ha concluido, la posibilidad de futuras mejoras a los procesos aquí mencionados, aún existe y es de hecho, un gran campo hacia el cual pueden apuntar futuros proyectos dentro de los cuales la labor de los ingenieros químicos sea crucial, especialmente dentro del marco de desarrollo de una industria propia tan necesario a nuestro país en estos días.... Adelante !!

## **Bibliografía**

\* D.V. Lang, in **Deep Centers in Semiconductors**, Ed. by S.T. Pantelides (Gordon & Breach, New York, 1986)

\* P.M. Money, **Semicond. Sci. Tech.** 6, B1 (1991)

\* L. Dobaczewsky, **Mater. Sci. Forum** 38-41, 113 (1989)

\* N.T. Bagraev, **J. Phys. (Paris)** 11, 1511, (1991)

\* N.T. Bagraev, **J. Phys. (Paris)** 12, 1907, (1992)

\* E. Calleja & E. Muñoz, **Sol. St. Phenomena**, 10, 73, (1989)

\* M. Mizuta, **Sol. St. Phenomena**, 10, 65, (1989)

\* J.M. Langer et al., **Sol. St. Phenomena**, 10, 233, (1989)

\* T. Fujisawa et al., **J. Cryst. Growth**, 98, 243, (1989)

\* M. Kleverman, **Phys. Rev.**, B24, 3659, (1985)

\* T.N. Morgan, **Phys. Rev.**, B34, 2664, (1986)

\* J. Dabrowsky & M. Scheffler, **Phys. Rev. Lett.**, 60, 2183, (1988)

\* Shockley, Hollomon, Maurer y Seitz (editores), **Imperfections in nearly perfect crystals, Simposium**, John Wiley, New York, 1952.

\* Bragg, W.H. & Bragg, W.L., **The cristaline state**, G. Bell & Sons, Londres 1945

\* K. Hricovini, et al Lead Absorption on Ge (001) and Si (001) Studied by core level spectroscopy, en **The structure of surfaces** editado por Tong, Van Hove, Takayanagi y Xie para Springer-Verlag. Berlin 1991.

- \* V.V. Vladimirov, et al, **Semiconductor plasmas**, 1979 pp.256
- \* Yu. L. Ivanov y S.N. Ryvkin. Zh. Tekh. Fiz. (3) 774 (1959) citado por Abakarova, Aliev e Ibragimov en **Semiconductors** 28 (3), Marzo de 1994, American Institute of Physics pp. 326
- \* M. Gliksman, **Phys.Rev.** 124 1655 (1961)
- \* V.V. Kadomsev, A.V. Nedopasnov, **J. Nucl. Energy**, G1, 230 (1961)
- \* R.D. Larrabee y M.C. Steele, **J. Appl. Phys.** 31, 1519 (1960)
- \* Pearson, G.L., Struthers, J.D., y Theurerer, H.C.; **Phys. Rev.** 75, 344 (1949), 77, 809 (1950)
- \* Conwell, E.M., Weisskopf, V.F.; **Phys. Rev.** 77, 338 (1950).
- \* Erginsoy, C.; **Phys. Rev.** 79, 1013 (1950)
- \* Forbes Review of Business - 1989 A Year in Business, Forbes Publishing Co. a division of Forbes Ltd.  
New York, 1989
- \* Carter, J.R. & Dollan, G.I.; **Mineralogy, a layer & sublayer brief**, Macmillan Press, N. York. 1958
- \* Symon, K.R.; **Earth Stratification**, Addison-Wesley, Mass. (1969)
- \* Partington, J.R.; **Química Inorgánica**, Editorial Porrúa, Traducción Dr. José Giral, 2ª Edición, México 1959.
- \* K. Sanada, T. Shioda, T. Moriyama, K. Inada, M. Kawachi, H. Takata; Fifth European Conf. on Opt. Commun., Amsterdam 1979
- \* Y. Hanneta, S. Nakamura, Y. Maturko; **Electrochem. (Jap.)**, 25, 120 (1967) (Versión traducida al inglés).
- \* W. G. French, L. J. Pace, V. A. Foertmeyer; **J. Phys. Chem.**, 82 (20) 2191 (1978)
- \* D. L. Wood, J. B. MacChesney, J. P. Luongo; **J. Mat. Sci.**, 13 1761 (1978)

- \* D. R. Powers; **J. Am. Ceram. Soc.**, 61, 295 (1978)
- \* K. B. McAfee Jr., R. A. Laudise, R. S. Hozack; **J. Lightwave Tech.**: LT-1 555 (1983).
- \* Yu. A. Danneker, K.A. Plotnikov, **Zh. Prikl. Khim.** ; 49 (9) 1900 (1976) Eng. Trans.
- \* M. Kawachi, S. Sudo, T. Edahiro; **Jpn. J. Appl. Phys.**, 20 (4), 709 (1981). Eng. Trans.
- \* T. Edahiro, M. Kawachi, S. Sudo, S. Tomaru; **Jpn. J. Appl. Phys.**, 19 (11), 2047 (1980)
- \* K. Chida, S. Sudo, M. Nakahara y N. Inagaki; 7th European Conf. On Opt. Comm.; Copenhagen, 1981
- \* Bagraev, N.T. & Yusupov, A.; "Metastable deep centers in Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub> single crystals"; **Semiconductors** 28 (2) Feb. 1994 American Institute of physics.
- \* Miller, T.J., Potkey, E. & Yuen, M.J. "Review of chemistry and mechanisms of deposition for optical waveguide fabrication by vapor phase deposition from a combustion flame" in **Fiber Optics: Processing and Applications, AIChE Symposium Series** 258 (83).
- \* Huang, H., Over, H., Tong, S. Y., Quinn, J. & Jona, F. "Atomic Geometry of Ge(111) <sup>135</sup>Ag determined by low energy electron diffraction", **Phys. Rev.** 49 (19) 13483, 15 May. 1994
- \* **Progress in Semiconductors - Impurities in Germanium** Vol. 2, 1959
- \* Frieberg, L, Nordberg, G.F. & Vouk, K, "**Handbook on the toxicology of metals**", Springer Verlag, 2nd. Edition, Elsevier Science , 1986.
- \* Hall, G. "**Semiconductor particle tracking detectors**" Springer Verlag.
- \* Abakarova, N.S., Alliev, K.M. & Ibragimov, Kh-M. O. "Kink Instability of the current in p-Ge (Au) at high optical excitation levels" **Semiconductors** 28 (3) Mar. 1994 American Institute of physics.

\* Shakhverdiev, E.M. & Sadykhov, E.A. "Generation, recombination, and, ionization in silicon and germanium crystals: Kinetics of non-equilibrium carriers" **Semiconductors** 28 (3) Mar. 1994 American Insitute of physics.

**A P E N D I C E**

**CALCULO NUMERICO DE  
LAS PROPIEDADES TERMODINAMICAS**

La evaluación de las propiedades termodinámicas para el germanio monocristalino se realizó mediante la aplicación del formalismo de la mecánica estadística; inicialmente se modeló una malla cuadrada "decorada" con variables de espín con interacciones  $+1$  ó  $-1$  veces un potencial fijo (modelo de Ising espín  $1/2$ ), representando el conjunto de éstas el campo magnético producido por los modos vibracionales del cristal. A fin de poder resolver este modelo y encontrar la función termodinámica de partición (que contiene formalmente toda la información termodinámica del sistema) se realizó la aproximación denominada de "campo medio" que consiste en considerar que la única interacción directa entre espines en la malla es aquella que existe entre vecinos inmediatos (o primeros vecinos) y el resto de las interacciones se toma en cuenta como un potencial fijo "de fondo". Esta aproximación nos retorna un sistema de ecuaciones que describen al modelo de cristal de Debye que a continuación describiremos:

Considérense  $N$  átomos en una malla cristalina, unidos entre sí por fuerzas armónicas (resortes); sus modos vibracionales consisten de  $N$  modos longitudinales y  $2N$  modos transversales, cada uno de estructura sinusoidal (son osciladores armónicos o resortes hookeanos). La energía es aditiva sobre los modos por lo que la función de partición puede ser evaluada de manera cerrada (factoriza). Las energías posibles por modo son:  $n h \omega$ , con  $n$  la frecuencia,  $h$  la constante de Planck y  $n = 0, 1, 2, \dots$

Así la función de partición por modo es:

$$z = 1/(1 - \exp(-h\omega/kT)); \text{ con } k \text{ la constante de Boltzmann y } T \text{ la temperatura.}$$

Y la función de partición global será:

$$Z = \prod 1/(1 - \exp(-h\omega/kT))$$

y de la definición de energía libre de Helmholtz

$A = kT^2 \ln(1 - \exp(-h\omega/kT))$  que es la ecuación fundamental que contiene toda la información termodinámica del sistema.

Por lo tanto, la capacidad calorífica  $C_v$  estará dada como:

$$C_v = (h^2/kT^2) \sum \omega^2 \exp(\omega/kT) / (\exp(-h\omega/kT) - 1)^2$$

Es posible reemplazar la sumatoria sobre modos por una integral:

$$C_v = (h^2/kT^2) \int \omega^2 \exp(\omega/kT) / (\exp(-h\omega/kT) - 1)^2 D'(\omega) d\omega$$



Donde  $D'(w)$  es la función integral de Debye, equivalente a la densidad clásica de estados; esta integral, así como sus equivalentes para la función de Helmholtz fueron resueltas numéricamente y sus soluciones son las propiedades termodinámicas tabuladas para el germanio monocristalino. Para esto se tomó el valor reportado de 290 °K para la temperatura característica de Debye ( $\phi_d$ ) del germanio (ver tabla 11.1, D. A. Mc Quarrie "Statistical Thermodynamics" University Science Books p. 203)

Para el resto de los compuestos de germanio se siguió un tratamiento diferente, a partir de datos experimentales de capacidades caloríficas, compresibilidades, etc. reportados en la literatura, se construyeron numéricamente ecuaciones fundamentales válidas en los rangos de temperatura utilizados, además, la información acerca de estos compuestos no estaba tan restringida en la literatura y al no haber resonancia cristalina, desaparece la interacción estructura-propiedades y el cálculo termodinámico se simplifica.

**ESTA TESIS NO DEBE  
SALIR DE LA BIBLIOTECA**

**GERMANIO CRISTALINO**

Temp (K) DH(KJ/mol) S(J/K.mol) Cp(J/molK) Log (10) K<sup>o</sup>

100	0.62	9.866	13.82	-188.6524
200	2.435	22.175	21.13	-88.8781
298.15	4.636	31.09	23.222	-57.29
300	4.679	31.234	23.249	-56.8926
400	7.063	38.083	24.31	-40.8677
500	9.528	43.582	24.962	-31.2351
600	12.05	48.178	25.452	-24.8037
700	14.616	52.133	25.867	-20.2051
800	17.222	55.612	26.24	-16.754
900	19.864	58.723	26.591	-14.0692
1000	22.54	61.542	26.926	-11.9216
1100	25.249	64.124	27.252	-10.1652
1200	27.99	66.509	27.571	-8.7026
1300	67.78	99.286	27.6	-7.5748
1400	70.54	101.331	27.6	-6.6223
1500	73.3	103.236	27.6	-5.7977
1600	76.06	105.017	27.6	-5.0771
1700	78.82	106.69	27.6	-4.4421
1800	81.58	108.268	27.6	-3.8785
1900	84.34	109.76	27.6	-3.3748
2000	87.1	111.176	27.6	-2.9221
2100	89.86	112.522	27.6	-2.5131
2200	92.62	113.806	27.6	-2.1418
2300	95.38	115.033	27.6	-1.8032
2400	98.14	116.208	27.6	-1.4933
2500	100.9	117.334	27.6	-1.2085
2600	103.66	118.417	27.6	-0.946
2700	106.42	119.458	27.6	-0.7033
2800	109.18	120.462	27.6	-0.4782
2900	111.94	121.431	27.6	-0.2689
3000	114.7	122.366	27.6	-0.0738
3100	117.46	123.271	27.6	0.1085
3200	120.22	124.148	27.6	0.2791
3300	122.98	124.997	27.6	0.4392
3400	125.74	125.821	27.6	0.5897
3500	128.5	126.621	27.6	0.7315
3600	131.26	127.399	27.6	0.8651
3700	134.02	128.155	27.6	0.9914
3800	136.78	128.891	27.6	1.1109
3900	139.54	129.608	27.6	1.1241
4000	142.3	130.306	27.6	1.3315
4100	145.06	130.988	27.6	1.4335
4200	147.82	131.653	27.6	1.5305
4300	150.58	132.302	27.6	1.623
4400	153.34	132.937	27.6	1.711
4500	156.1	133.557	27.6	1.7951
4600	158.86	134.164	27.6	1.8754
4700	161.62	134.757	27.6	1.9522
4800	164.38	135.339	27.6	2.0257
4900	167.14	135.908	27.6	2.0961

Germanio gas bajo P = 1 bar

Temp (K)	DH(KJ/mol)	S(J/K.mol)	Cp(J/molK)	Log(10) K°
100	2.085	139.66		21.314 -
200	4.505	156.175	27.3485	-
298.15	7.398	167.903	30.733	-
300	7.455	168.093	30.757	-
400	10.56	177.023	31.071	-
500	13.637	183.891	30.36	-
600	16.62	189.333	29.265	-
700	19.488	193.756	28.102	-
800	22.243	197.437	27.029	-
900	24.899	200.566	26.108	-
1000	27.47	203.276	25.349	-
1100	29.973	205.662	24.741	-
1200	32.423	207.794	24.264	-
1300	34.83	209.721	23.898	-
1400	37.205	211.481	23.624	-
1500	39.557	213.014	23.426	-
1600	41.892	214.611	23.287	-
1700	44.216	216.02	23.197	-
1800	46.533	217.344	23.143	-
1900	48.846	218.595	23.117	-
2000	51.157	219.78	23.112	-
2100	53.469	220.908	23.123	-
2200	55.782	221.988	23.143	-
2300	58.098	223.013	23.171	-
2400	60.416	224	23.201	-
2500	62.738	224.948	23.234	-
2600	65.063	225.86	23.266	-
2700	67.391	226.739	23.297	-
2800	69.722	227.586	23.326	-
2900	72.056	228.405	23.351	-
3000	74.392	229.197	23.374	-
3100	76.731	229.964	23.393	-
3200	79.071	230.707	23.408	-
3300	81.412	231.428	23.42	-
3400	83.755	232.127	23.428	-
3500	86.098	232.806	23.433	-
3600	88.441	233.466	23.435	-
3700	90.785	234.108	23.434	-
3800	93.128	234.733	23.43	-
3900	95.471	235.342	23.424	-
4000	97.812	235.935	23.415	-
4100	100.154	236.513	23.405	-
4200	102.493	237.077	23.392	-
4300	104.832	237.627	23.378	-
4400	107.169	238.164	23.362	-
4500	109.504	238.689	23.345	-
4600	111.838	239.202	23.326	-
4700	114.17	239.703	23.308	-
4800	116.5	240.194	23.289	-
4900	118.828	240.674	23.27	-
5000	121.154	241.144	23.25	-
5100	123.479	241.604	23.23	-
5200	125.801	242.055	23.21	-

5300	128.121	242.497	23.19	-
5400	130.439	242.93	23.171	-
5500	132.756	243.356	23.155	-
5600	135.071	243.773	23.137	-
5700	137.386	244.182	23.125	-
5800	139.698	244.584	23.11	-
5900	142.008	244.979	23.097	-
6000	144.317	245.368	23.085	-

Oxido de germanio bajo P = 1 bar

Temp (K)	DH(KJ/mol)	S(J/K.mol)	Cp(J/molK)	Log(10) K <sup>o</sup>
100	2.908	191.66	29.106	-335.5102
200	5.829	211.894	29.473	-165.3885
298.15	8.782	223.887	30.804	-109.2063
300	8.839	224.078	30.833	-108.4991
400	12.002	233.165	32.386	-79.9583
500	15.306	240.533	33.64	-62.7805
600	18.718	246.753	34.563	-51.297
700	22.21	252.134	35.234	-43.0746
800	25.759	256.877	35.778	-36.8987
900	29.352	261.103	36.201	-32.0732
1000	32.977	264.922	36.389	-28.2203
1100	36.627	268.401	36.616	-25.0584
1200	40.299	271.596	36.801	-22.4199
1300	43.986	274.548	36.953	-20.1845
1400	47.688	277.291	37.082	-18.2662
1500	51.402	279.853	37.192	-16.6018
1600	55.126	282.257	37.288	-15.1439
1700	58.859	284.52	37.374	-13.8562
1800	62.601	286.658	37.451	-12.7105
1900	66.349	288.685	37.521	-11.6844
2000	70.105	290.611	37.585	-10.76
2100	73.866	292.446	37.645	-9.9228
2200	77.634	294.199	37.702	-9.161
2300	81.406	295.876	37.755	-8.4649
2400	85.185	297.484	37.807	-7.8261
2500	88.968	299.208	37.857	-7.2379
2600	92.756	300.514	37.905	-6.6945
2700	96.549	301.946	37.953	-6.1908
2800	100.347	303.327	38.001	-5.7227
2900	104.149	304.661	38.05	-5.2865
3000	107.957	305.952	38.099	-4.879
3100	111.769	307.202	38.151	-4.4974
3200	115.587	308.414	38.205	-4.1394
3300	119.41	309.591	38.263	-3.8027
3400	123.239	310.734	38.325	-3.4856
3500	127.075	311.846	38.393	-3.1863
3600	130.918	312.928	38.467	-2.9033
3700	134.769	313.983	38.55	-2.6355
3800	138.628	315.013	38.641	-2.3815
3900	142.497	316.017	38.744	-2.1403
4000	146.378	317	38.858	-1.911
4100	150.27	317.961	38.985	-1.6927
4200	154.175	318.902	39.128	-1.4846
4300	158.096	319.825	39.286	-1.286
4400	162.033	320.73	39.461	-1.0963
4500	165.988	321.619	39.655	-0.9149
4600	169.964	322.492	39.869	-0.7412
4700	173.693	323.352	40.104	-0.5748
4800	177.986	324.199	40.36	-0.4152
4900	182.036	325.034	40.64	-0.2621
5000	186.115	325.858	40.943	-0.1149
5100	190.225	326.672	41.27	0.0265
5200	194.37	327.477	41.622	0.1626

5300	198.55	328.274	41.999	0.2936
5400	202.77	329.062	42.401	0.4198
5500	207.031	329.844	42.829	0.5415
5600	211.337	330.62	43.281	0.6589
5700	215.689	331.39	43.759	0.7721
5800	220.09	332.156	44.261	0.8816
5900	224.542	332.917	44.787	0.9873
6000	229.048	333.674	45.335	1.0895

Dicloruro de germanio bajo P = 1 bar				
Temp (K)	DH(KJ/mol)	S(J/K.mol)	Cp(J/molK)	Log(10) K°
100	3.576	243.654	40.781	-396.6481
200	8.162	275.07	49.882	-193.4062
298.15	13.277	295.825	53.784	-126.3216
300	13.376	296.158	53.831	-125.4774
400	18.857	311.915	55.581	-91.422
500	24.465	324.423	56.473	-70.9349
600	30.139	334.768	56.98	-57.2429
700	35.854	343.577	57.295	-47.4405
800	41.595	351.242	57.503	-40.0736
900	47.353	358.024	57.647	-34.3333
1000	53.123	364.103	57.75	-29.7329
1100	58.902	369.611	57.828	-25.9634
1200	64.688	374.645	57.887	-22.8177
1300	70.479	379.281	57.933	-20.1525
1400	76.274	383.575	57.969	-17.8653
1500	82.073	387.576	57.999	-15.8808
1600	87.874	391.32	58.023	-14.1424
1700	93.677	394.838	58.044	-12.607
1800	99.482	398.156	58.06	-11.2407
1900	105.289	401.296	58.075	-10.017
2000	111.097	404.275	58.087	-8.9147
2100	116.906	407.109	58.098	-7.9163
2200	122.717	409.812	58.107	-7.0079
2300	128.528	412.395	58.115	-6.1776
2400	134.34	414.869	58.122	-5.4159
2500	140.152	417.242	58.128	-4.7144
2600	145.965	419.522	58.133	-4.0663
2700	151.779	421.716	58.138	-3.4657
2800	157.593	423.83	58.143	-2.9074
2900	163.407	425.87	58.147	-2.3872
3000	169.222	427.842	58.15	-1.9012
3100	175.037	429.748	58.153	-1.4461
3200	180.853	431.595	58.156	-1.0191
3300	186.668	433.348	58.159	-0.6177
3400	192.485	435.121	58.161	-0.2394
3500	198.301	436.807	58.164	0.1175
3600	204.117	438.445	58.166	0.4548
3700	209.934	440.039	58.168	0.7743
3800	215.751	441.59	58.169	1.0772
3900	221.568	443.101	58.171	1.3648
4000	227.385	444.574	58.172	1.6382
4100	233.202	446.01	58.174	1.8986
4200	239.02	447.412	58.175	2.1468
4300	244.837	448.781	58.176	2.3836
4400	250.655	450.119	58.177	2.6099
4500	256.473	451.426	58.178	2.8263
4600	262.29	452.705	58.179	3.0334
4700	268.108	453.956	58.18	3.2319
4800	273.927	455.181	58.181	3.4223
4900	279.745	456.381	58.182	3.6051
5000	285.563	457.556	58.183	3.7808
5100	291.381	458.708	58.183	3.9496
5200	297.2	459.838	58.184	4.1121

5300	303,018	460,946	58,185	4,2687
5400	308,836	462,034	58,185	4,4195
5500	314,656	463,102	58,186	4,565
5600	320,474	464,15	58,186	4,7054
5700	326,292	465,18	58,187	4,8409
5800	332,111	466,192	58,187	4,9719
5900	337,93	467,187	58,188	5,0986
6000	343,748	468,164	58,188	5,2211



Obtención del germanio monocristalino  
 Análisis termodinámico para reacciones varias ( $\Delta H$  reac.)

Temp (K)	1 2 3 4			
	DH(Ge <sup>o</sup> cr.)	DH(Ge g.)	DH(GeO g.)	DH(GeCl <sub>2</sub> g.)
100	0.62	2.085	2.908	3.576
200	2.435	4.505	5.829	8.162
298.15	4.636	7.398	8.782	13.277
300	4.679	7.455	8.839	13.326
400	7.063	10.56	12.002	18.857
500	9.528	13.637	15.306	24.465
600	12.05	16.62	18.718	30.139
700	14.616	19.488	22.21	35.854
800	17.222	22.243	25.759	41.595
900	19.864	24.899	29.352	47.353
1000	22.54	27.47	32.977	53.123
1100	25.248	29.973	36.627	58.902
1200	27.99	32.423	40.299	64.688
1300	67.78	34.83	43.986	70.479
1400	70.54	37.205	47.688	76.274
1500	73.3	39.557	51.402	82.073
1600	76.06	41.892	55.126	87.874
1700	78.82	44.216	58.859	93.677
1800	81.58	46.533	62.601	99.482
1900	84.34	48.846	66.349	105.289
2000	87.1	51.157	70.105	111.097
2100	89.86	53.469	73.866	116.906
2200	92.62	55.782	77.634	122.717
2300	95.38	58.098	81.406	128.528
2400	98.14	60.416	85.185	134.34
2500	100.9	62.738	88.968	140.152
2600	103.66	65.063	92.756	145.965
2700	106.42	67.391	96.549	151.779
2800	109.18	69.722	100.347	157.593
2900	111.94	72.056	104.149	163.407
3000	114.7	74.392	107.957	169.222
3100	117.46	76.731	111.769	175.037
3200	120.22	79.071	115.587	180.853
3300	122.98	81.412	119.41	186.668
3400	125.74	83.755	123.239	192.485
3500	128.5	86.098	127.075	198.301
3600	131.26	88.441	130.918	204.117
3700	134.02	90.785	134.769	209.934
3800	136.78	93.128	138.628	215.751
3900	139.54	95.471	142.497	221.568
4000	142.3	97.812	146.378	227.385
4100	145.06	100.154	150.27	233.202
4200	147.82	102.493	154.175	239.02
4300	150.58	104.832	158.096	244.837
4400	153.34	107.169	162.033	250.655
4500	156.1	109.504	165.988	256.473
4600	158.86	111.838	169.964	262.29
4700	161.62	114.17	173.693	268.108
4800	164.38	116.5	177.986	273.927
4900	167.14	118.828	182.036	279.745
5000		121.154	186.115	285.563

KJ/mol)	(1 - 3)	(1 - 4)
DH <sub>reac.</sub>	DH <sub>reac.</sub>	DH <sub>reac.</sub>
1.465	2.288	2.956
2.07	3.394	5.727
2.762	4.146	8.641
2.776	4.16	8.697
3.497	4.939	11.794
4.109	5.778	14.937
4.57	6.668	18.089
4.872	7.594	21.238
5.021	8.537	24.373
5.035	9.488	27.489
4.93	10.437	30.583
4.724	11.378	33.653
4.433	12.309	36.698
-32.95	-23.794	2.699
-33.335	-22.852	5.734
-33.743	-21.898	8.773
-34.168	-20.934	11.814
-34.604	-19.961	14.857
-35.047	-18.979	17.902
-35.494	-17.991	20.949
-35.943	-16.995	23.997
-36.391	-15.994	27.046
-36.838	-14.986	30.097
-37.282	-13.974	33.148
-37.724	-12.955	36.2
-38.162	-11.932	39.252
-38.597	-10.904	42.305
-39.029	-9.871	45.359
-39.458	-8.833	48.413
-39.884	-7.791	51.467
-40.308	-6.743	54.522
-40.729	-5.691	57.577
-41.149	-4.633	60.633
-41.568	-3.57	63.688
-41.985	-2.501	66.745
-42.402	-1.425	69.801
-42.819	-0.342	72.857
-43.235	0.749	75.914
-43.652	1.848	78.971
-44.069	2.957	82.028
-44.488	4.078	85.085
-44.906	5.21	88.142
-45.327	6.355	91.2
-45.748	7.516	94.257
-46.171	8.693	97.315
-46.596	9.888	100.373
-47.022	11.104	103.43
-47.45	12.073	106.488
-47.88	13.606	109.547
-48.312	14.396	112.605

5100	123.479	190.225	291.381
5200	125.801	194.37	297.2
5300	128.121	198.55	303.018
5400	130.439	202.77	308.836
5500	132.756	207.031	314.656
5600	135.071	211.337	320.474
5700	137.386	215.689	326.292
5800	139.698	220.09	332.111
5900	142.008	224.542	337.93
6000	144.317	229.048	343.748