



252792

MEMORIA DESCRIPTIVA  
de una Patente de Invención a nombre de:  
THE GENERAL ELECTRIC COMPANY LIMITED, de  
nacionalidad inglesa, domiciliada en LON  
DON W.C.2., Magnet House, Kingsway, (In-  
glaterra); por: "PERFECCIONAMIENTOS EN  
LA PREPARACION DE LOS SEMICONDUCTORES".-

... ..

Este invento se refiere a la preparación de los semi-  
conductores.

5 El invento se refiere, en particular, a un grupo de  
semiconductores, que son de especial interes como materiales  
de pares termoeléctricos, consistentes en telururo de bismuto  
y materias de una estructura cristalina similar a la del teluru-  
ro de bismuto, los semiconductores de fórmula constitucional  
10 genérica  $X_2Y_3$ , donde X representa por lo menos uno de los ele-  
mentos bismuto, antimonio y arsénico del grupo V de la tabla  
periódica y Y representa por lo menos uno de los elementos te-  
luro, selenio y azufre del grupo VI de la tapa periódica. Los  
semiconductores de éste grupo, a los que se aludirá en esta  
memoria como grupo telururo de bismuto, comprende tanto los  
15 compuestos simpletales como el telururo de bismuto, el telu-  
ruro de antimonio y el selenuro de bismuto, como las soluciones



- 2 -

252792

21 OCT. 1955

sólidas sustitucionales de dos o más de tales compuestos.

20 Para ciertos fines, es deseable que los semiconductores del grupo telururo de bismuto puedan utilizarse en forma de polvos. Hasta el presente, resultó difícil conseguirlo, ya que no es fácil triturar y reducir a polvo un cuerpo relativamente masivo de un semiconductor del grupo telururo de bismuto.

25 El presente invento tiene por objeto resolver esta dificultad y proporciona un método para preparar un semiconductor en forma de polvo que comprende las fases de: mezcla íntima de, por lo menos, uno de los elementos bismuto, antimonio y arsénico, y por lo menos, un polvo consistente esencialmente en, por lo menos, un polvo consistente esencialmente en, por lo menos uno de los elementos telururo, selenio  
30 y azufre, correspondiendo las proporciones globales de los elementos de la mezcla sustancialmente a la composición de un semiconductor del grupo telururo de bismuto; sometiendo la mezcla a un tratamiento de calor en una atmósfera inerte  
35 completamente por debajo del punto de fusión de dicho semiconductor y de modo que se origine la combinación sustancialmente completa de los elementos, y pulverizando la masa porosa así producida.

40 Debe entenderse que en esta descripción el término "atmósfera inerte" comprende un vacío.

De preferencia, el tratamiento por calor se efectúa en un receptáculo hermético.

45 Con el fin de que la reacción entre los elementos consistentes se lleve a cabo con relativa rapidez, es deseable que el tratamiento por calor comprenda el mantenimiento de la mezcla por encima del más bajo de los respectivos puntos



252792

21 OCT 1954

50 de fusión de los dos materiales (elementos o aleaciones) que corresponden respectivamente en composición a las partes del grupo V y grupo VI de la composición del semiconductor. Cuando se satisface esta condición se hallará que la reacción tiene lugar en gran parte en los primeros minutos del tratamiento por calor, pero en general, se manifiesta como deseable prolongar el tratamiento por calor considerablemente más tiempo a fin de asegurar que la reacción se ha realizado por completo.

55 Un tratamiento por calor que se ha revelado como apropiado para todas las composiciones de semiconductores del grupo telururo de bismuto comprende el mantenimiento de la mezcla dentro de una temperatura de 550 a 575° C por un periodo de por lo menos, tres horas.

60 El polvo producido por un sistema conforme a este invento es particularmente apropiado para la producción de cuerpos sólidos de un semiconductor del grupo telururo de bismuto, mediante la sinterización del polvo. En particular pueden realizarse satisfactoriamente de este modo los elementos para pares termoeléctricos, evitándose así el gasto y el desperdicio que se produce al cortar tales elementos de un cuerpo masivo de un semiconductor del grupo telururo de bismuto producido por el método convencional que comprende la fusión en común de los elementos constitutivos del semiconductor.

65 70 Cuando va incluido más de un elemento del grupo V o del grupo VI en la composición del semiconductor, se prefiere que los elementos apropiados del mismo grupo queden íntimamente mezclados en un principio mediante su fusión en común, siendo pulverizada la sustancia fundida y solidificada, a fin de proporcionar uno de los materiales iniciales para un método como



252792

21 OCT. 1953

el que arriba se define.

80 En ciertos casos, puede interesar el introducir una  
impureza importante en el semiconductor, por ejemplo para con-  
trolar las propiedades de los elementos de pares termoeléctri-  
cos hechos con polvo preparado por un método conforme al invento.  
A este fin, las apropiadas impurezas de donador son el yodo, el  
bromo, el cloro, el cobre, la plata y el litio, mientras que  
85 las apropiadas impurezas de aceptor son el cadmio y el plomo.  
Tales impurezas pueden introducirse convenientemente mediante  
la incorporación de las mismas en uno de los polvos del mate-  
rial inicial de un método conforme al invento.

90 Se describirán a continuación cuatro métodos de prepara-  
ción de semiconductores en forma de polvo, como ejemplos espe-  
cíficos del uso del invento.

#### Ejemplo I

95 Se toman bismuto en polvo y telurio en polvo, cada uno  
de los cuales ha sido tamizado a través de una criba de seda  
que tenga 70 ojos de red por centímetro lineal, y se colocan  
en un recipiente de sílice, en proporciones (atómicas) de dos  
partes de bismuto por tres partes de telurio. El recipiente se  
evacua hasta un grado correspondiente a una presión de  $10^{-5}$  mi-  
límetros de mercurio y se cierre herméticamente. Los polvos del  
100 recipiente se mezcla íntimamente agitando el mismo, y después  
se calienta el recipiente hasta una temperatura dentro del margen  
de 550 a 575°C, a la cual se mantiene durante tres horas antes  
de permitir que se enfríe a la temperatura ambiente. El resulta-  
do del tratamiento térmico es producir una "torta" porosa que  
105 se reduce fácilmente a polvo mediante trituración, componiéndose  
este polvo casi por completo de telururo de bismuto.

#### Ejemplo II



110 Se funden juntos por calentamiento, bismuto y antimonio, en las proporciones (atómicas) de una parte de bismuto por tres partes de antimonio, a una temperatura superior a 700° C. agitándose el resultado de la fusión para asegurar la mejor mezcla de los elementos. Se solidifica la materia fundida y una vez solidificada se reduce a polvo, el cual se tamiza a través de una criba de seda que tenga  
115 70 ojos de red por centímetro lineal. El polvo colocado se pasa después a un recipiente de sílice junto con telururo en polvo, tamizado de igual modo, en las proporciones (atómicas) de dos partes de la aleación bismuto-antimonio por tres partes de telururo. El producto obtenido en cuestión  
120 es, como en el ejemplo I, el polvo resultante, consistente casi por entero en telururo de bismuto-antimonio, cuya fórmula es  $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$ .

#### Ejemplo III

125 El procedimiento es el mismo del ejemplo II, excepto que el bismuto y el antimonio se funden juntos en iguales proporciones atómicas, componiéndose el polvo final casi por entero de telururo de bismuto-antimonio cuya fórmula es  $\text{BiSbTe}_3$ .

#### Ejemplo IV

130 Se funden juntos telururo y selenio, en las proporciones atómicas de dos partes de telururo por una parte de selenio, se solidifican, se reducen a polvo y se tamizan de la misma manera que con el bismuto y el antimonio del ejemplo II. De modo similar se funde el bismuto con 0,18% (por peso) de cobre, solidificándose la fusión y reduciéndose a  
135



252792

polvo y tamizándose, como anteriormente la materia solidificada. Los dos polvos tamizados se pasan a un recipiente de sílice en las proporciones (atómicas) de dos partes de bismuto por tres partes de la aleación de telurio-selenio. El resultado obtenido es, como en el ejemplo I un polvo que consiste casi por entero en selenio-telururo de bismuto cuya fórmula es  $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$  y que contiene cobre como impureza de donador.

Los cuerpos semiconductores apropiados para utilizarse como elementos de pares termoeléctricos pueden producirse del modo siguiente, a partir de un polvo preparado mediante uno de los métodos descritos en el ejemplo I - IV.

Primeramente se sinteriza el polvo en cuerpos compactos mediante presión caliente en placas de acero que son calentadas por resistencia eléctrica, siendo la adecuada combinación de temperatura y presión de unos  $300^\circ\text{C}$  y de unos 5.000 kilos por centímetro cuadrado. Los cuerpos pueden ser, por ejemplo, cilindros de una longitud de un centímetro y un diámetro de 0,5 centímetros, necesitando una masa de aproximadamente 1,2 gramos de polvo para cada cuerpo en este caso.

En las condiciones arriba especificadas, el procedimiento de sinterización lleva unos 15 minutos. Durante el procedimiento, la presión tiende a bajar y ha de mantenerse el valor deseado, cuando la presión queda estable, el calentamiento se da por terminado y las placas de presión pueden enfriarse ligeramente antes de liberarse los cuerpos sinterizados.

Los cuerpos así producidos son mecánicamente fuertes y pueden manejarse de cualquier modo normal sin riesgo de daño. A fin de establecer las propiedades eléctricas deseables para su empleo como elementos de par termoeléctrico, estos cuerpos deben, no obstante, ser sometidos a un posterior tratamiento de calor.



170 Para este fin los cuerpos se colocan en tubos de sílice estando separados los cuerpos entre sí, en cada tubo por delgados discos de sílice. Los tubos se evacuan hasta un grado que corresponda a una presión de  $10^{-5}$  milímetros de mercurio, y se cierran herméticamente. Después, se mantienen los tubos a una temperatura de 250 a 400° C por un periodo de medio día a diez días, después de lo cual se dejan enfriar a la temperatura ambiente.

175 Los resultados obtenidos de este modo quedan ilustrados en la tabla I que figura más lejos. En dicha tabla se han indicado para los cuerpos semiconductores producidos de la manera descrita a partir de polvos preparados por cada uno de los métodos descritos en los ejemplos I - IV, las siguientes cantidades:

180 T - la temperatura (expresada en °C) del posterior tratamiento térmico de los cuerpos sinterizados.

P - el periodo (expresado en días) del tratamiento térmico posterior de los cuerpos sinterizados.

185  $\alpha$  - la potencia termoeléctrica (expresada en microvoltios/°C) de los cuerpos después del ulterior tratamiento térmico ésta es positiva para el material del tipo P, y negativa para el material del tipo N.

190  $\rho$  - la resistividad eléctrica (expresada en miliohmios centímetros) de los cuerpos después del posterior tratamiento térmico.

K - la conductividad térmica (expresada en milivatios/centímetro °C) de los cuerpos después del ulterior tratamiento térmico.



21 OCT 1954

195

Z - el factor de mérito ( $\alpha^2/\rho$  K, expresado en  $^{\circ}\text{C}^{-1}$ ) de los cuerpos finales como elementos de par termoeléctricos.

Tabla I

Ejemplo	I	II	III	IV
200 T	400	350	350	350
P	3	3	3,5	3,5
$\alpha$	-180	+245	-165	-200
$\rho$	1,3	2,5	4,7	2,7
K	12	7,6	6,3	8,2
205 Z	$2,1 \times 10^{-3}$	$2,1 \times 10^{-3}$	$9,2 \times 10^{-4}$	$1,8 \times 10^{-3}$

Ha de notarse que en el caso de los ejemplo I y III donde no se incorpora deliberadamente ninguna impureza importante al material inicial, los cuerpos resultantes son del tipo N. Los cuerpos del tipo P de los semiconductores correspondientes podrían hacerse por métodos similares a los de los ejemplos I y III, pero modificados por la incorporación de una impureza de aceptor en el material inicial. De manera similar, los cuerpos del tipo N del semiconductor a que hace referencia el ejemplo II podrían hacerse por medio de un método similar al del ejemplo II pero modificado por la incorporación de una impureza de donador en el material inicial.

. . . N O T A . . .

Se reivindica como nuevo y de propia invención:

1.- Perfeccionamientos en la preparación de los semiconductores en forma de polvo, caracterizados porque

220

252799



comprenden las fases de: mezcla íntima de un polvo compuesto esencialmente de uno de los dos elementos bismuto, antimonio y arsénico, uno de los elementos de telurio, selenio y azufre, correspondiendo las proporciones globales de los elementos de mezcla  
225 sustancialmente a la composición de un semiconductor del grupo telururo de bismuto; sometimiento de la mezcla a un tratamiento de calor en una atmósfera inerte enteramente por debajo del punto de fusión de dicho semiconductor y de tal modo que se obtenga sustancialmente la combinación completa de los elementos; y  
230 pulverización de la masa porosa así producida.

2.- Perfeccionamientos conforme a la reivindicación 1, caracterizados porque se realiza el tratamiento térmico en un recipiente hermético.

235 3.- Perfeccionamientos conforme a cualquiera de las anteriores reivindicaciones, caracterizado porque el tratamiento térmico comprende el mantenimiento de la mezcla por encima del más bajo de los respectivos puntos de fusión de dos materiales que, respectivamente, corresponden en la composición a las partes del grupo V y Grupo VI de la composición del semiconductor.

240 4.- Perfeccionamientos conforme a las reivindicaciones anteriores, caracterizados porque el tratamiento térmico comprende el mantenimiento de la mezcla dentro de una temperatura de 550 a 575°C por un periodo de por lo menos, tres horas.

245 5.- Perfeccionamientos conforme a cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizados porque va incluido en la composición del semiconductor más de un elemento del grupo V y en el cual uno de los polvos del material inicial ha sido preparado fundiendo juntos los elementos apropiados del grupo V solidificándose el resultado de la fusión y pulverizando la materia solidificada.  
250

6.- Perfeccionamientos conforme a cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizados porque va incluido



252799

255 más de un elemento del grupo VI en la composición del semiconductor y en el que uno de los polvos del material inicial ha sido preparado fundiendo juntos los elementos adecuados del grupo VI solidificando el resultado de la fusión y pulverizando el material solidificado.

260 7.- Perfeccionamientos conforme a cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizados porque uno de los polvos del material inicial lleva incorporado en él un elemento que actúa como una importante impureza en el semiconductor.

265 8.- Perfeccionamientos según lo reivindicado en los puntos precedentes, caracterizados porque comprende las fases de preparación de un semiconductor en forma de polvo y la sinterización del polvo de un cuerpo compacto.

270 9.- Perfeccionamientos conforme a las reivindicaciones anteriores, caracterizados por comprender la ulterior fase de someter al cuerpo a un tratamiento térmico en una atmósfera inerte, el cual incluye el mantenimiento del cuerpo dentro de una temperatura de 250 a 400°C por un periodo de medio día a diez días.

10.- PERFECCIONAMIENTOS EN LA PREPARACION DE LOS SEMICONDUCTORES.

275 Tal como se describe y reivindica en la presente Memoria Descriptiva que consta de diez hojas escritas a máquina por una sola cara y

Madrid, 21 OCT. 1959

*Carlos Luando*