

318922

PATENTE DE INVENCION

B. 1435-3.



Memoria Descriptiva

sobre

"PROCEDIMIENTO DE PREPARACION DE UNA ALEACION
GERMANIO - SILICIO".

Solicitante:

COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE, entidad francesa,
residente en 29, rue de la Fédération, Paris (15ème),
Francia.

La presente invención tiene por objeto un
procedimiento de preparación de aleación germanio-
silicio con incorporación de dopante, particularmente
utilizable para la conversión termoeléctrica de la
energía.

5.



5. El rendimiento eléctrico de los generadores termoeléctricos es función del grado de dopante incorporado a la aleación germanio-silicio y de la conductividad térmica de esta aleación; este rendimiento es máximo con el factor de mérito Z dado por la fórmula:

10.
$$Z = \frac{\alpha^2 \sigma}{K}$$
 con $\alpha =$ coeficiente de Seebeck
 $\sigma =$ conductividad eléctrica
 $K =$ conductividad térmica.

15. Puede verse, pues, que este rendimiento será función de la conductividad térmica que deberá ser lo más baja posible; esta conductividad térmica es fijada por las concentraciones respectivas de los dos constituyentes y sobre todo por el grado de homogeneidad de la solución sólida, puesto que, en el terreno que nos interesa (50 a 70 átomos % de Si, aproximadamente), es difícil realizar una solución sólida homogénea. Esto se explica por los pequeños valores

20. de los coeficientes de difusión de cada uno de los componentes de la aleación.

25. Así, para obtener una aleación lo más homogénea posible, resulta necesario, al efectuar la fusión, esperar a que se establezca el equilibrio entre los dos constituyentes en la fase líquida; esto hace que se hayan utilizado hasta el presente procedimientos de fusión de velocidad muy lenta para quedar en las condiciones próximas al equilibrio. De este modo, con tales procedimientos como el de fusión de zona con solidificación isotérmica,

30. no es casi posible sobrepasar una velo-

318922

- 3 -



cidad de preparación de algunos milímetros por hora.

- Este rendimiento depende igualmente del grado de dopante incorporado en la aleación que determina la resistividad eléctrica y el coeficiente de Seebeck. Ahora bien, este método de preparación larga provoca la volatilización del dopante y no permite alcanzar un grado suficiente del mismo en la aleación final.
- 5.
10. La invención tiene por objeto un procedimiento de preparación de aleación germanio-silicio más rápido que los procedimientos existentes y que permite alcanzar fácilmente proporciones suficientes de dopante.
15. Con esta finalidad, el procedimiento conforme al invento comprende la mezcla en proporciones deseadas de trozos de germanio y de silicio, la fusión en alta frecuencia de esta mezcla por desplazamiento relativo de una bobina de autoinducción y de la citada
20. mezcla germanio-silicio y el enfriamiento de la mezcla obtenida, efectuándose la fusión a una frecuencia y a una velocidad de desplazamiento suficientemente elevadas para obtener una buena homogeneización de la mezcla.
25. El desplazamiento relativo de la bobina de autoinducción y de la mezcla se obtiene ya sea por translación de la bobina de autoinducción por encima de la mezcla inmóvil, ya sea por desplazamiento de la propia mezcla, sin moverse la bobina de autoinducción.
30. El desplazamiento relativo ha de ser suficientemente rápido para que la mezcla de los diferentes constituyentes sea correcta. El efecto de la velocidad del



desplazamiento depende esencialmente de la potencia del generador y del acoplamiento realizado. La velocidad de desplazamiento debe ser igual por lo menos a 15 milímetros por minuto; según la potencia del generador, se puede llegar hasta velocidades del orden de 165 milímetros por minuto, pero se opera de preferencia a velocidades del orden de 100 milímetros por minuto.

5. El desplazamiento relativo se efectúa en los dos sentidos y se mejora la homogeneización realizando varias pasadas sucesivas. El número de pasadas de ida y vuelta influye sobre la homogeneidad de la aleación obtenida; más allá de 40 pasadas de ida y vuelta, la influencia es menos acusada, por lo que generalmente se trabaja a razón de 30-40 pasadas de ida y vuelta.

10. La fusión se efectúa con una frecuencia por lo menos igual a 4 MHz y de preferencia del orden de 5 a 6 MHz. Se ve que este procedimiento permite velocidades de preparación más elevadas que las autorizadas por los métodos anteriormente empleados. Tales velocidades son permitidas por el hecho de que no se espera al establecimiento del equilibrio entre el germanio y el silicio, asegurando la remoción debida a las fuerzas electro-magnéticas y a la convección, la homogeneización de la aleación.

15. Además, el hecho de mantenerse fuera de las condiciones de equilibrio, permite introducir cómodamente los grados de dopante requeridos que están generalmente comprendidos entre 50 y 500 partes por

20.
25.
30.

318922

- 5 -



millón para el antimonio y el indio. Se introduce el dopante, ya sea en la mezcla inicial, ya entre dos pasadas sucesivas.

5. Los procedimientos anteriores utilizaban los componentes iniciales bajo la forma de polvo fino que es difícil obtener sin contaminación notable para productos tan duros. El procedimiento según la invención, por el contrario, permite partir del germanio y del silicio troceados groseramente.
- 10.

15. El método permite obtener aleaciones germanio-silicio que presentan una conductividad térmica particularmente baja, sin dejar de operar con relativa rapidez; así, en 1 hora 30, se han podido obtener lingotes de conductividad térmica K inferior a $30 \text{ mW}/^{\circ}\text{cm}$, lo que puede considerarse como un resultado satisfactorio.

20. Pruebas realizadas han mostrado que el producto obtenido presenta una conductividad térmica baja (inferior a $30 \text{ mW}/^{\circ}\text{cm}$) cuando la fase rica en germanio se ha dispersado suficientemente. Cuando esta fase rica en germanio se halla insuficientemente dispersada, presenta un aspecto análogo al que aparece en la figura 1, que corresponde a
25. una conductividad térmica relativamente elevada, del orden de $100 \text{ mW}/^{\circ}\text{cm}$. En esta figura, que corresponde a una aleación de un 50% en peso de germanio, la fase rica en germanio insuficientemente dispersada se ha representado por la referencia 4. Por el contrario,
30. la figura 2 representa una aleación germanio-silicio



- de la misma composición cuya fase rica en germanio (referencia 6 en la figura) se ha dispersado bien y posee una conductividad térmica igual a $25 \text{ mW}/^{\circ}\text{cm}$. Además, en este caso, las composiciones de las dos
5. fases se han aproximado: la fase rica en germanio (6) comprende un 50 % en peso de este metal y la fase pobre en germanio (8) comprende un 45 % en peso de germanio.

10. La preparación de la aleación se efectúa en un aparato clásico de fusión de zona por alta frecuencia previsto para ser utilizado ya sea bajo atmósfera inerte de argón o de helio, por ejemplo, ya sea al vacío secundario del orden de 10^{-7} mm de mercurio. El germanio y el silicio se parten en trozos, de
15. algunos decigramos por ejemplo, y se colocan sobre una solera metálica cóncava, enfriada por agua; el conjunto se funde por medio de una bobina de autoinducción que se desplaza a lo largo de la mezcla depositada en la concavidad de la solera.

20. El caldeo se realiza mediante una frecuencia suficientemente elevada igual por lo menos a 4 MHz y próxima de preferencia a 5 a 6 MHz para que la relación de la potencia inyectada en la aleación respecto a la inyectada en la solera alcance un valor
25. suficiente. A estas frecuencias, la remoción del líquido por las fuerzas electro-magnéticas y la convección es muy importante y basta para asegurar una buena homogeneización de la aleación; sin embargo, se podría mejorar todavía la misma utilizando los ultrasonidos.
- 30.

318922

- 7 -



5. Cuando se desea obtener la aleación bajo la forma de barras, se forma una zona fundida bastante amplia, aproximadamente de 3 a 4 cm, que se desplaza suficientemente deprisa (de 15 a 100 mm/minuto), con ayudarle la bobina de autoinducción para mezclar bien las diferentes partes.

10. Si se desplaza la bobina de autoinducción a una velocidad demasiado débil, el tiempo de solidificación demasiado largo de la zona que se encuentra detrás de la zona fundida, conducirá a una aleación comprensiva de dos fases sólidas distintas que presentan un aspecto semejante al que aparece en la figura 1.

15. Las calidades termoeléctricas de la aleación germanio-silicio obtenido se regulan por la medida de su conductividad térmica.

20. La naturaleza de la solera influye sobre las calidades termoeléctricas de la aleación obtenida; en efecto, cuando se realiza la fusión, se produce contaminación de la aleación por el metal que constituye la solera. Después de diversas pruebas, se ha adoptado una solera de cobre cromado y la concentración de cromo en la aleación obtenida no excede de
25. 5 partes por millón.

Describiremos ahora, a título no limitativo, tres ejemplo de realización del procedimiento según la invención.

30. Ejemplo 1: 10 g de germanio y 10 g de silicio se funden por desplazamiento de la bobina de auto-



5. inducción a 50 milímetros por minuto en 20 pasadas de ida y vuelta; se obtiene un lingote de 18,2 g de aleación con 50 % en peso de germanio de una longitud de 10 cm por 25 milímetros de diámetro. La conductividad térmica medida a 300°C es de 37mW/°cm; la duración de preparación fue de aproximadamente 100 minutos.

10. Ejemplo 2: 10 g de germanio y 10 g de silicio se funden por desplazamiento de una bobina de autoinducción a 100 milímetros por minuto en 20 pasadas de ida y vuelta; se obtiene un lingote de 18 g de aleación, de las mismas dimensiones que en el ejemplo 1, con 50,5 % en peso de germanio. La conductividad térmica medida a 300°C es de 31 mW/°cm y el tiempo de preparación fue de 60 minutos.

20. Ejemplo 3: 10 g de germanio y 10 g de silicio se funden a una velocidad media de desplazamiento de la bobina de autoinducción del orden de 70 milímetros por minuto en 26 pasadas de ida y vuelta; se obtiene un lingote de 17,6 g de aleación germanio-silicio con 48 % en peso de germanio, de iguales dimensiones que en el ejemplo 1. La conductividad térmica medida a 300°C fue de 20 mW/°cm y el tiempo de preparación fue de aproximadamente 185 minutos.

30. Quede bien entendido que la invención no se limita a las modalidades de realización descritas a título de ejemplos y que el alcance de la presente patente se extiende a toda variante que quede

318922

- 9 -



en el marco de las equivalencias.

NOTA

- Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas, son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una
5. Solicitud de Patente presentada en Francia, con
10. fecha 27 de Octubre de 1964 n° PV.992.829, accogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita patente de invención
15. por 20 años en España, sobre "PROCEDIMIENTO DE PREPARACION DE UNA ALEACION GERMANIO-SILICIO", caracterizándose por lo siguiente:
20. 1ª Procedimiento de preparación de una aleación germanio-silicio con incorporación de dopante utilizable particularmente para la conversión termoeléctrica de la energía, caracterizado porque comprende la mezcla en proporciones deseadas de trozos de germanio y de silicio, la fusión en alta
25. frecuencia de esta mezcla por desplazamiento relativo de una bobina de autoinducción y de dicha mezcla germanio-silicio y el enfriamiento de la mezcla obtenida, efectuándose la fusión a una frecuencia y con una velocidad de desplazamiento suficientemente elevada
30. para obtener una buena homogeneización de la mezcla.

318922

- 1 0 -



- 2^a Procedimiento según la reivindicación 1 caracterizado porque la fusión se efectúa a una frecuencia por lo menos igual a 4MHz y de preferencia del orden de 5 a 6 MHz.
5. 3^a Procedimiento según la reivindicación 1 caracterizado porque la velocidad de desplazamiento es por lo menos igual a 15 milímetros por minuto.
10. 4^a Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 3 caracterizado porque el desplazamiento relativo de la bobina de autoinducción y de la mezcla germanio-silicio se efectúa por traslación de la bobina de autoinducción por encima de dicha mezcla que permanece fija.
15. 5^a Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 4 caracterizado porque el desplazamiento relativo se efectúa en los dos sentidos, realizando varias pasadas sucesivas.
20. 6^a Procedimiento según la reivindicación 1 caracterizado porque se introduce el dopante en la mezcla inicial.
- 7^a Procedimiento según la reivindicación 1 caracterizado porque el dopante se introduce entre dos pasadas sucesivas.
25. 8^a "PROCEDIMIENTO DE PREPARACION DE UNA ALEACION GERMANIO-SILICIO", tal y como queda sustancialmente descrito en la presente memoria e ilustrado en los adjuntos dibujos.

318922

- 11 -



Esta memoria consta de ONCE HOJAS escritas a máquina por una sola cara.

26 OCT. 1965

Madrid,

COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE

J. GOMEZ ACEBO Y MODEI
p. p. F. Fernández Rulz

318922

CONFIDENTIAL
VARIABLE

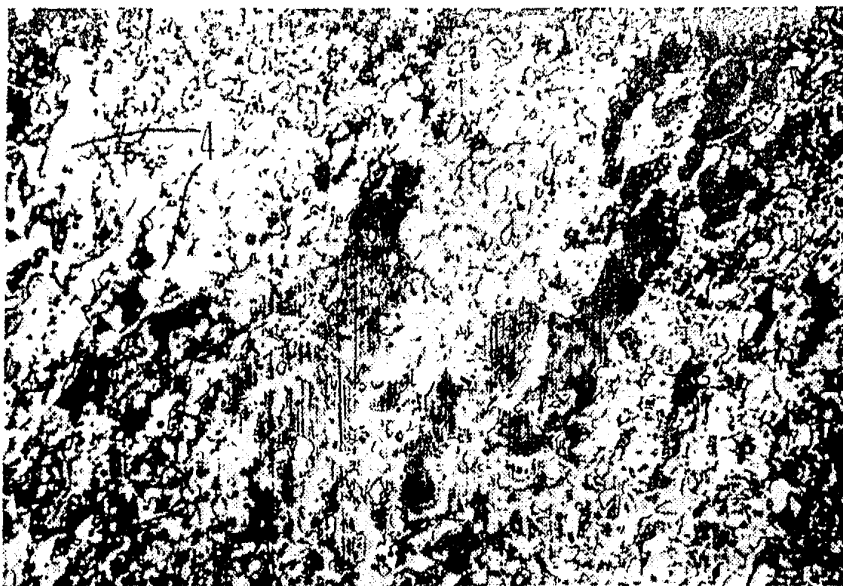


FIG.1

20 OCT 1953

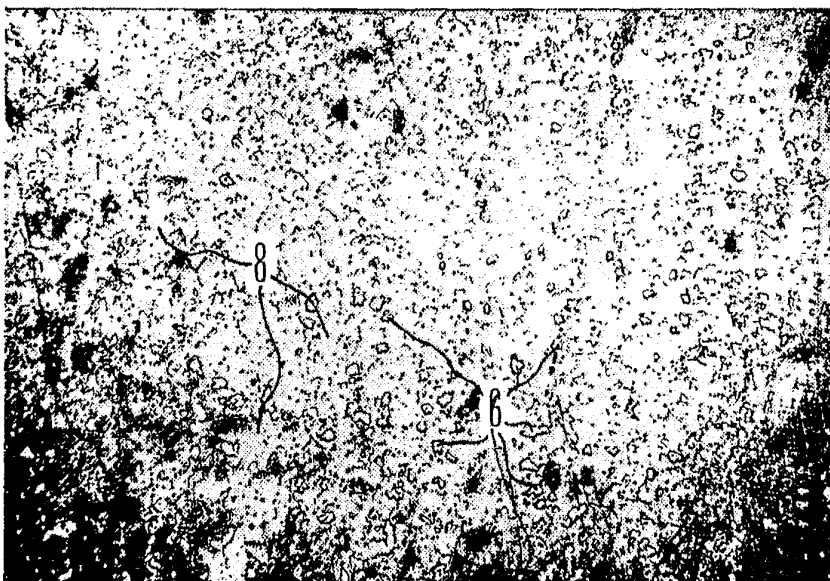


FIG.2

MADE IN U.S.A.
L. GOMEZ FORTO
S. S. GOMEZ FORTO