

P.- 32.652

B 1618-3

24 SEP



329013

Int Cl.⁴

C122C128/00

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud
de

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

formulada el 12 de julio de 1.966 con el núm. 329.013

e n

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE, entidad francesa, establecida en 29, rue de la Fédération, Paris, Francia, por:

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

El presente invento tiene por objeto un procedimiento de preparación de aleación germanio-silicio, utilizable especialmente en la conversión termoeléctrica de la energía.

5 Las aleaciones de germanio-silicio poseen características termoeléctricas muy superiores a las de los materiales de utilización clásica, principalmente a las altas temperaturas, y son por este hecho de un empleo atractivo para la conversión termoeléctrica de la energía. Numerosas
10 investigaciones han sido emprendidas con la finalidad de sim



plificar la preparación de estas aleaciones.

Para que una aleación de germanio-silicio pueda ser utilizada en la conversión termoeléctrica de la energía, debe cumplir un cierto número de condiciones. La aleación debe presentarse en forma de lingotes policristalinos de composición homogénea en la proximidad de porcentajes atómicos Ge Si - Ge Si ,
0,3 0,7 0,5 0,5 ; zona la más interesante desde el punto de vista del factor de mérito termoeléctrico, y tener una buena resistencia mecánica. Debe contener además un índice de estimulantes suficiente y uniforme repartido en la masa del lingote.

El diagrama de fases del sistema Ge - Si muestra que éste está constituido por una solución sólida continua cuyo líquido y solidus están separados por un intervalo de temperaturas importante (figur 1). Durante la solidificación de una aleación Ge - Si de composición bien definida, el sólido tendrá una composición variable que va de la de partida a la del germanio puro. Esto procede del hecho de que la difusión en el estado sólido en estos materiales es muy lenta. Así, pues, hasta ahora, es necesario para obtener un sólido de composición uniforme, hacer cristalizar a temperatura constante un líquido cuya composición era mantenida constante por incorporación de cantidades de germanio y de silicio iguales a las cristalizadas en la aleación. Las técnicas utilizadas a este fin recurrían, o bien a una extrapolación del método de CZOCHRALSKI (método de estirado de monocristales), o bien a una operación de fusión de zona.

Este último procedimiento, utilizado más generalmente para preparar una aleación homogénea de germanio-silicio, consiste en preparar una mezcla íntima de polvos de ger



manio y de silicio de composición correspondiente a la del líquido deseado, en colocar dicha mezcla en uno de los extremos de la barquilla, estando lleno el resto de un material que tiene la composición del sólido, en introducir la barquilla en un dispositivo de fusión de zona. El material que se solidifica detras de la zona líquida tiene la misma composición que el producto que se disuelve en su parte delantera, permaneciendo así la composición de la zona líquida constante casi hasta el extremo de la barra. La homogeneidad de composición de la aleación obtenida es principalmente función de la velocidad de cristalización, del gradiente de temperatura en la intercara de cristalización, de la velocidad de difusión en el baño líquido, de la agitación por convección de la zona líquida, de la estabilidad térmica del horno y de la pureza de los productos de partida que deben ser tan puros como sea posible con el fin de que su pureza inicial se encuentre también en la aleación cristalizada. El reproche mas grave que puede hacerse a esta técnica es su lentitud de ejecución. Es necesario, en efecto, que la zona en fusión se desplace muy lentamente para que pueda establecerse el equilibrio entre silicio y germanio.

Entre los procedimientos de elaboración mas recientes, conviene mencionar un procedimiento de colaboración por vía gaseosa, que consiste en reducir una mezcla de tetracloruro de germanio y de tetracloruro de silicio, La puesta en práctica de este procedimiento se muestra, sin embargo, muy delicada.

El procedimiento de preparación de aleación germanio-silicio conforme al invento es simple y económico. Permite preparar, a partir de productos de pureza elemental, y por lo tanto baratos (pudiendo alcanzar el contenido en im-



purezas facilmente 5 a 6% en peso) una aleación homogénea de germanio-silicio directamente utilizable en generadores termoeléctricos.

5 Este procedimiento comprende las etapas de fu
sión de una mezcla en proporciones desecadas de polvos de -
germanio y de silicio no refinados en presencia de un metal
disolvente, siendo ejecutada la fusión a una temperatura en
tre 1450°C y el valor inferior correspondiente a la tempera
tura del líquidus de la mezcla considerada -de mantenimien
10 to del baño en este intervalo de temperatura durante un tiem
po suficientemente largo para permitir una buena homogeneiza
ción de la aleación líquida- de caldeo a una temperatura si-
tuada por debajo del líquidus en la zona del diagrama terna-
rio donde cristalizan simultáneamente el germanio y el sili-
15 cio para permitir el aumento de los cristales -de refrigera-
ción del baño hasta la temperatura ambiente- de separación -
de los cristales del metal disolvente.

Para las aplicaciones termoeléctricas, conviene que la aleación se presente bajo la forma de un lingote de -
20 dimensiones suficientes. También los cristales son recalenta
dos a la temperatura del sólidus correspondiente a su compo-
sición y bajo atmósfera de $\text{SiCl}_4 + \text{Ge Cl}_4$ con el fin de man-
tener la composición y el estado de equilibrio físico del -
sistema.

25 Según una de las características del procedimien
to, se utilizan cristales de germanio y de silicio brutos pa-
ra la preparación de la mezcla. Estos cristales se encuen-
tran lavados por el metal disolvente, de las impurezas que -
contienen, y que no pueden encontrarse todas en solución só-
30 lida a consecuencia de los valores muy reducidos de las solu



bilidades de impurezas en el germanio y en el silicio.
Los valores del coeficiente de división de estas impurezas en el germanio y en el silicio, por una parte, y en el metal disolvente, por otra parte, permiten, además, hacer descender a valores todavía menores los índices de impurezas que han quedado en solución sólida en el germanio y en el silicio. Esta disminución está contrarrestada por la aparición de una pequeña solubilidad del metal disolvente en la aleación obtenida, solubilidad que permitirá orientar la preparación de la aleación hacia la obtención de termoelementos de tipo n (metal disolvente constituido por el arsénico o el antimonio, por ejemplo) o del tipo p (metal disolvente constituido por el galio o el indio, por ejemplo), siendo el índice de los estimulantes para elementos termoelectrónicos del orden de las solubilidades de estos metales disolventes en la aleación Ge-Si. La pequeña concentración de los átomos de germanio y de silicio en el metal disolvente, combinada con la agitación que reina en el baño líquido, compensa los valores muy pequeños de los coeficientes de difusión en el estado líquido del germanio en el silicio y del silicio en el germanio, que eran la causa esencial de la heterogeneidad de las aleaciones preparadas por vías clásicas.

Para poder convenir a la realización del invento, el metal disolvente es sometido a las condiciones que siguen. No debe presentar fuertes afinidades intermetálicas ni para el germanio ni para el silicio. En el estado líquido y a temperatura elevada, debe ser tan buen disolvente como sea posible del germanio y del silicio; es ventajoso que la solubilidad del germanio y del silicio disminuya allí, con la temperatura. Por el contrario, el metal disolvente debe presentar en el esta

24 SEP. 1959



do sólido una inmiscibilidad tan completa como sea po-
sible con el germanio y el silicio, Una cierta miscibili-
dad puede no ser, sin embargo, molesta si existe una dife-
rencia importante de volatilidad entre germanio y silicio,
5 por una parte, y metal disolvente, por otra parte. Si se
consideran los diagramas de equilibrio germanio-metal di-
solvente o silicio-metal disolvente, estos diagramas deban
ser de uno de los tipos representados en las figuras IIa,
IIb o IIIa, IIIb; el eutéctico está allí prácticamente con-
10 fundido con el metal disolvente puro. A título de ejemplo
de la figura IIb, que es un caso particularmente interesan-
te en el sentido de que minimiza las pérdidas de germanio
y de silicio en el metal disolvente, y de metal disolvente
en la aleación germanio-silicio, se pueden citar el bismu-
15 to, el estaño, el plomo, el galio, el indio y el talio. La
tensión de vapor del metal disolvente debe ser además sufi-
cientemente superior a la del germanio y del silicio si se
desea efectuar la extracción del metal disolvente por desti-
lación de las cristalitas de la aleación Ge-Si. Si la ten-
20 sión de vapor del metal disolvente es notable, se recomien-
da, con el fin de minimizar las pérdidas de metal disolven-
te durante el tiempo de cristalización de la aleación Ge-Si,
efectuar esta cristalización bajo presión en un recipiente
cerrado.

25 Entre los metales disolventes apropiados para
la realización del invento, se puede citar la plata, el oro,
el cinc, el cadmio, el aluminio, el galio, el indio, el ta-
lio, el estaño, el plomo, el antimonio y el bismuto. La elec-
ción del metal disolvente está condicionada, sin embargo, -
30 por el tipo de semiconductor que se desea obtener. Es así -

24 S



5 como con el aluminio, el galio, el indio y el talio se -
orienta uno hacia elementos de tipo p, mientras que con -
el arsénico, el antimonio y el bismuto, se orienta uno ha
cia elementos de tipo n. El estaño y el plomo no orientan
el termoelemento hacia ningún tipo particular.

10 La refrigeración del baño provoca en el seno
del metal disolvente la cristalización de la aleación germa
nio-silicio. Esta refrigeración se efectúa de preferencia -
lentamente, condicionando su velocidad el número y el grosor
de los cristales de la aleación Ge-Si obtenida. La duración
de la refrigeración depende, naturalmente, de la cantidad -
tratada. La masa metálica obtenida después de la refrigera
ción se presenta en general bajo la forma de una matriz del
15 metal disolvente (eventualmente débilmente aleado con el -
Ge-Si (caso de las figuras IIIa y IIIb) en la cual están in
crustados gruesos cristales octaédricos de la aleación ger
manio-silicio. En la figura IV se han representado varias -
secciones isotérmicas del sistema germanio-silicio-antimonio.

20 Estos cristales pueden ser aislados de la ma
triz metal disolvente por un ataque químico por medio de un
ácido diluido. También se les puede separar más particular
mente en el caso en que el germanio y el silicio son inso
lubles o poco solubles en el metal disolvente en la proximi
dad de la temperatura de fusión de este último, por caldeo
25 de la masa metálica a una temperatura ligeramente superior
a la de fusión del metal disolvente, y luego por filtración
del producto fundido. Los cristales de la aleación germanio-
silicio que han quedado en el filtro son luego lixiviados -
por vía química con el fin de desembarazarlos completamente
30 del metal disolvente. Es posible todavía efectuar la separa



ción por destilación bajo vacío de la masa metálica. Es
te último procedimiento permite recuperar la casi tota-
lidad del metal disolvente utilizado, incluso en los casos
en que una miscibilidad notable de los metales subsiste a
5 a la temperatura de destilación, a condición, sin embargo,
de que sus tensiones de vapor respectivas sean suficientemente
diferentes. Es posible así reciclar el metal disolvente -
utilizado un gran número de veces, no originando cada opera-
ción mas que una pérdida ínfima de este último.

10 Se describirá ahora la manera en que se ejecu-
ta en la práctica el procedimiento de preparación de alea-
ción germanio-silicio conforme al invento.

Cantidades predeterminadas en función de los
datos de los diagramas ternarios germanio-silicio-metal di-
15 solvente, de germanio y de silicio, por una parte, de un me-
tal disolvente, por otra parte, son pulverizadas e íntimamen-
te mezcladas. La mezcla es colocada entonces en un crisol, -
de preferencia troncocónico, con objeto de limitar las tensio-
nes que serán ocasionadas por el hinchamiento del germanio
20 durante la solidificación. Los crisoles que convienen para
esta operación pueden ser, por ejemplo, de carbono vítreo,
de glucina, de silicato de circonio. La carga es recubierta
además de una capa de sal neutra protectora, cuya misión es,
sobre todo, limitar la evaporación de la masa metálica líqui-
25 da. La temperatura es elevada entonces hasta que la mezcla no
forma ya mas que una sola fase líquida. Después de un tiempo
suficientemente largo para obtener la homogeneización del -
baño, la temperatura que había sido mantenida hasta entonces
entre 1450°C y el valor inferior correspondiente a la tempe-
30 ratura del líquidus de la mezcla considerada, es llevada por

245



debajo del líquido, pero por encima de la zona trifásica en la zona intermedia del diagrama ternario donde cristalizan simultáneamente germanio y silicio. Una vez que la sobrefusión de la fase líquida ha cesado, los primeros cristales de aleación germanio-silicio aparecen en el baño líquido y continúan aumentando hasta que la sobresaturación del líquido ha cesado. Después que un tiempo suficiente, - por ejemplo del orden de una veintena de horas, ha sido acordado para el crecimiento de estos cristales, el baño es refrigerado hasta la temperatura ambiente. Los cristales de aleación germanio-silicio son recuperados, por ejemplo, por ataque químico por disolución en un ácido. Se recupera un cúmulo de pequeños cristales de aleación Ge-Si que son insolubles en la mayoría de los ácidos.

15 Estos cristales pueden ser recalentados después del secado a la temperatura del sólido correspondiente a su composición, y bajo atmósfera de $\text{Si Cl}_4 + \text{Ge Cl}_4$ con el fin de mantener su composición y el estado de equilibrio físico del sistema, para conseguir la formación de lingotes de una dimensión suficiente para las utilidades termoeléctricas.

20 Los cristales de aleación Ge-Si obtenidos tienen dimensiones del orden de algunos milímetros. Es posible, precisando las condiciones de temperatura, de concentración del baño, de duración del tiempo de cristalización y de la velocidad de refrigeración, y controlando el fenómeno de sobresaturación de la mezcla ternaria líquida, aumentar las dimensiones de las cristalitas obtenidas, lo que podrá permitir su utilización inmediata para la preparación de los semiconductores.

30 La velocidad de cristalización tiene un efecto



particularmente importante sobre las dimensiones de los cristales de aleación Ge-Si. Es extremadamente pequeña a temperaturas ligeramente inferiores a la temperatura de saturación, puesto que para estas temperaturas son mínimos la variación de energía libre del sistema y su grado de saturación. Estas condiciones permiten el nacimiento de algunos núcleos y un tratamiento isotérmico a estas temperaturas permite a estos cristales aumentar hasta dimensiones relativamente importantes.

La velocidad de cristalización aumenta a una temperatura inferior, lo que se traduce en una disminución de las dimensiones de los cristales al mismo tiempo que su número aumenta.

Al lado de estas consideraciones termodinámicas de formación y de crecimiento de estos gérmenes cristalin^{os}, importa tener en cuenta igualmente consideraciones cristalográficas que, de acuerdo con la disposición estructural de los átomos del cristal, determinarán su forma. El desarrollo del cristal está unido, en efecto, íntimamente a su estructura interna. Cuando este cristal comienza a desarrollarse a partir de un germen, siendo la velocidad de crecimiento una propiedad vectorial, varía según los diversos ejes cristalográficos. Las caras del cristal, que son los planos de crecimiento mas lento, son las mas perfectamente constituidas. El fenómeno de crecimiento depende, además, de la velocidad de difusión de los átomos, desde la solución saturada hasta la cara del cristal, y esta velocidad de difusión es a su vez función de la temperatura y de la concentración. Es así como un cristal que aumenta rápidamente se agota la fase líquida en su proximidad inmediata y toda

24 SEP



5 excrecencia del cristal en esta fase líquida estará mejor colocada que el resto del cristal desde el punto de vista de su crecimiento. Este esquema conduce, en primer lugar, a la formación de cristales aciculares y luego a la de plaquetas. A temperaturas mas elevadas y para lapsos de tiempo mas importantes, se obtendrán, por el contrario, plaquetas y poliedros.

10 Así, se obtendran cristales de aleación germanio-silicio de grandes tamaños y poliédricos en un baño de germanio-silicio antimonio de pequeña concentración en antimonio, manteniendo un pequeño grado de sobresaturación y dejándo que los cristales aumenten de manera isotérmica durante un tiempo importante. A partir de un baño de igual -
15 composición, manteniendo un grado mas importante de sobresaturación y estableciendo una pequeña velocidad de refrigeración, se obtendrán cristales de la aleación germanio-silicio; dendríticos y aciculares. Con un baño menos rico en germanio y en silicio, y con un grado mas importante de sobresaturación, se obtendrán de modo parecido poliedros o plaquetas
20 de la aleación Ge-Si. Se pone de manifiesto, pues, que en función del camino de cristalización elegido, se puede hacer variar en un sentido o en otro el tamaño de las cristalitas.

25 Para las aplicaciones termoeléctricas, la aleación Ge-Si debe poseer un factor de mérito elevado, determinando este factor el rendimiento eléctrico de los generadores termoeléctricos. Ahora bien, este factor de mérito depende - en gran medida de la conductividad térmica que debe ser tan pequeña como sea posible. Siendo esta conductividad térmica tanto menor cuanto mas numerosas son las cristalitas, se tendrá
30 interés dentro del marco de la termoeléctricidad en ele-



gir el camino de cristalización que proporcione las cristalitas más reducidas.

Se darán a título no limitativo algunos ejemplos de realización del procedimiento de preparación de la aleación germanio-silicio conforme al invento.

EJEMPLO 1

Se ha realizado una mezcla equimolecular de germanio, de silicio y antimonio que ha sido introducida en un crisol de forma troncocónica realizado de silicato de circonio y recubierto de una capa de cloruro de sodio. Se ha procedido a la fusión de dicha mezcla calentándola a 1450°C, o sea a una temperatura ligeramente superior al punto de fusión del silicio (1450°C). La mezcla en fusión se ha mantenido a esta temperatura durante dos h. La temperatura del baño se ha bajado a 1.100°C, en el espacio de tres horas. El caldeo se ha proseguido a esta temperatura durante 18 h, y luego el baño se ha refrigerado hasta la temperatura ambiente.

Los cristales de germanio-silicio se han separado del metal disolvente por ataque químico por una mezcla de ácido fluorhídrico y de ácido nítrico, o incluso por el ácido clorhídrico. Se han obtenido cristales poliédricos de germanio-silicio con 57 % atómico de silicio de una longitud de 4 mm.

EJEMPLO 2

Una mezcla idéntica al ejemplo 1 se ha calentado a una temperatura de 1480°C durante 3 h. La temperatura de la mezcla en fusión se ha bajado entonces a 1055°C en el espacio de 3 h. y 20 min. y el caldeo se ha proseguido a esta temperatura durante 18 h. Después de la refrige-



ración del baño, la separación de los cristales de aleación Ge-Si se ha realizado en el ejemplo 1.

5. Se han obtenido cristales de aleación Ge-Si con 59 % atómico de silicio de forma poliédrica, de una longitud de 2,5 mm.

EJEMPLO 3

10 Una mezcla idéntica al ejemplo 1 pero que contenía una cantidad de antimonio doble, se ha calentado a una temperatura de 1435°C durante dos horas. La temperatura de la mezcla en fusión se ha bajado entonces a 980°C en el espacio de 2 h y 30 min. y se ha proseguido el caldeo a esta temperatura durante 20 h. Se han obtenido cristales de aleación Ge-Si con 59% atómico de silicio, de forma poliédrica, de una longitud de 3 mm.

EJEMPLO 4

20 Una mezcla idéntica a la del ejemplo 3 se ha calentado a una temperatura de 1480°C durante 2 h. y 30 min. La temperatura de la mezcla en fusión se ha bajado entonces a 960°C en el espacio de 3 h y 30 min. y se ha proseguido el caldeo a esta temperatura durante 25 h.

Se han obtenido cristales de aleación Ge-Si con 59% atómico de silicio de forma poliédrica, de una longitud de 2 mm.

25 La presente solicitud que corresponde a la presentada en Francia, con fecha 13 de julio de 1.965, bajo el N° PV 24590, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.



Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención, en España, por VEINTE años, son los siguientes:

5

1.- Procedimiento de preparación de una aleación de germanio-silicio, utilizable especialmente para la conversión termoeléctrica de la energía, caracterizado porque comprende las operaciones de fundir una mezcla en proporciones deseadas de polvos de germanio y de silicio no refinados en presencia de un metal disolvente, siendo la fusión ejecutada a una temperatura comprendida entre 1.450°C y el valor inferior correspondiente a la temperatura del líquidus de la mezcla considerada, mantener el baño en este intervalo de temperatura durante un tiempo suficientemente largo para permitir una buena homogeneización de la aleación líquida, calentar a una temperatura situada por debajo del líquidus en la región del diagrama ternario donde cristalizan al mismo tiempo el germanio y el silicio para permitir el crecimiento de los cristales, refrigerar el baño hasta una temperatura ambiente, y separar los cristales del metal disolvente.

10

15

20

25

2.- Procedimiento de preparación de una aleación de germanio-silicio de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque los cristales de la aleación de germanio-silicio son llevados a la temperatura del sólido correspondiente a su composición y bajo una atmósfera de tetracloruro de silicio y de tetracloruro de germanio para mante-



ner constante su composición y el estado de equilibrio del sistema.

3.- Procedimiento de preparación de una aleación de germanio-silicio de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque el metal disolvente está constituido por uno de los metales siguientes: plata, oro, zinc, - cadmio, aluminio, galio, indio, talio, estaño, bromo, antimonio y bismuto.

4.- Procedimiento de preparación de una aleación de germanio-silicio de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque la cristalización es efectuada bajo presión y en recipiente cerrado.

5.- Procedimiento de preparación de una aleación de germanio-silicio de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque la separación de los cristales de la aleación de germanio-silicio del metal disolvente es obtenida por un ataque químico por medio de un ácido diluido.

6.- Procedimiento de preparación de una aleación de germanio-silicio de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque la separación de los cristales de la aleación de germanio-silicio del metal disolvente es obtenida por calentamiento de la masa metálica a una temperatura ligeramente superior a la de fusión del metal disolvente, y por filtración del producto fundido, siendo entonces los cristales recogidos lixiviados por vía química para liberarlos completamente del metal disolvente.

7.- Procedimiento de preparación de una aleación de germanio-silicio de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque la separación de los cristales de la aleación de germanio-silicio del metal disolvente es ob

1 ABR



tenida destilando bajo vacío el metal disolvente. -

5 8.- Procedimiento de preparación de una -
aleación de germanio-silicio de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque la fusión de la mezcla de los tres constituyentes es ejecutada en un crisol de carbono vitreo, de glucina o de silicato de circonio.

9.- Procedimiento de preparación de una aleación de germanio-silicio.

10 Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, representado en los dibujos que se acompañan y con los fines que se han especificado.

La presente Memoria consta de dieciseis hojas escritas a máquina por una sola cara.

1 ABR 1961,

Madrid,

P.A.

Alfonso de Elzaburu
Por Poder

BDG/.

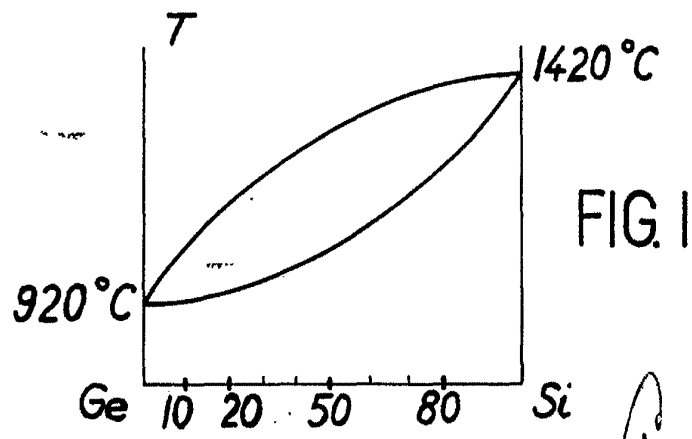
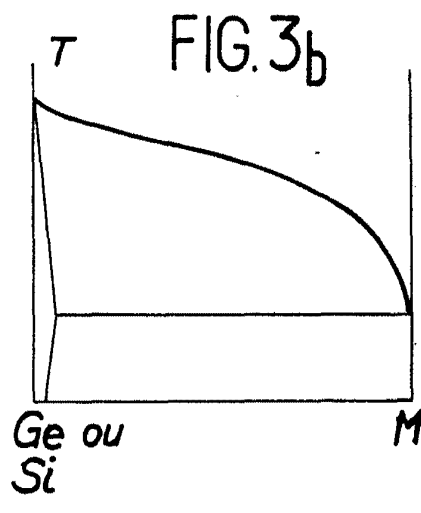
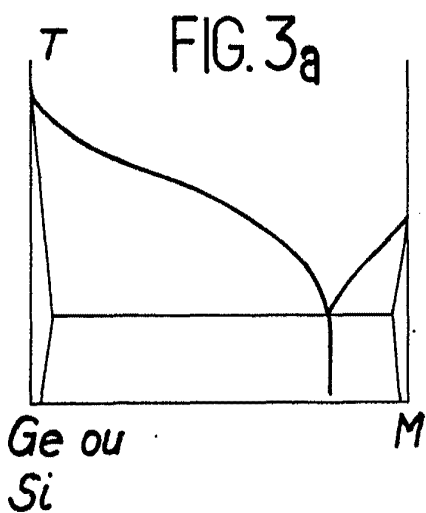
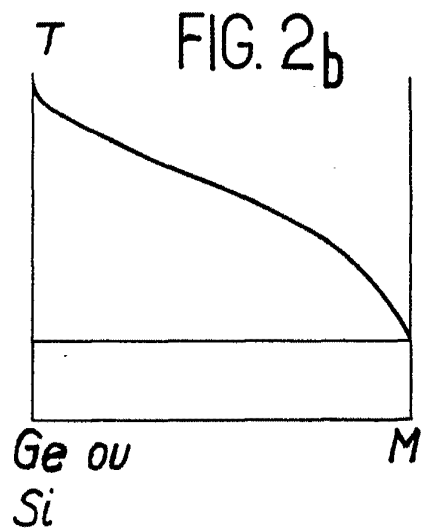
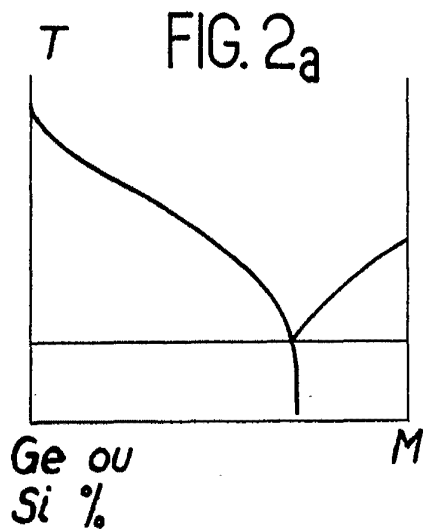
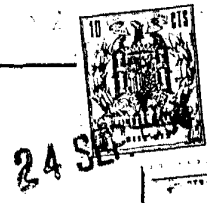


FIG. 1

Atelier de Liaison
des Reactions



24 SEP 1954

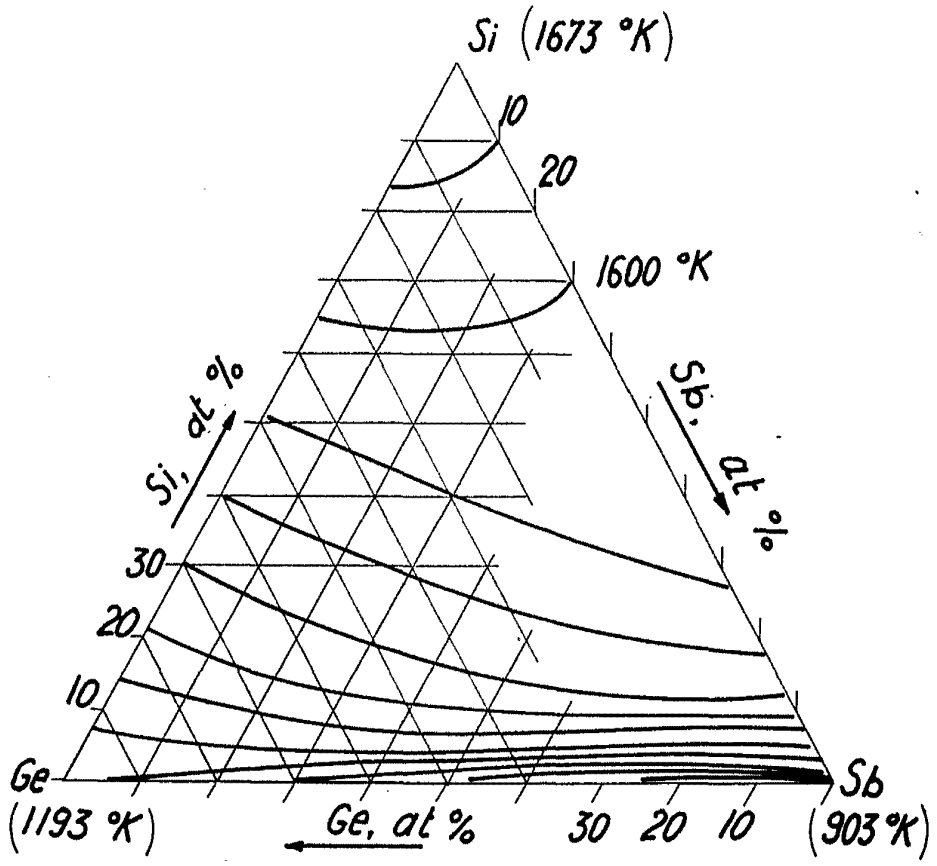


FIG.4

Alberto de Haan
Per l'Espresso