

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 593 330**

51 Int. Cl.:

<b>B22F 3/105</b>	(2006.01)
<b>C22C 1/04</b>	(2006.01)
<b>C22C 29/18</b>	(2006.01)
<b>H01L 35/16</b>	(2006.01)
<b>H01L 35/26</b>	(2006.01)
<b>H01L 35/34</b>	(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **31.05.2013 PCT/FR2013/051237**

87 Fecha y número de publicación internacional: **12.12.2013 WO13182789**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **31.05.2013 E 13730013 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **14.09.2016 EP 2855056**

54 Título: **Procedimiento de fabricación de un material termoeléctrico**

30 Prioridad:

**04.06.2012 FR 1255160**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

**07.12.2016**

73 Titular/es:

**COMMISSARIAT À L'ÉNERGIE ATOMIQUE ET  
AUX ÉNERGIES ALTERNATIVES (100.0%)  
25, rue Leblanc Bâtiment le Ponant D  
75015 Paris, FR**

72 Inventor/es:

**SOULIER, MATHIEU;  
MARINOVA-ATANAS, MAYA;  
MINGO BISQUERT, NATALIO;  
NAVONE, CHRISTELLE y  
NERI, AMANDINE**

74 Agente/Representante:

**ISERN JARA, Jorge**

**ES 2 593 330 T3**

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

**DESCRIPCIÓN**

Procedimiento de fabricación de un material termoeléctrico

5 **AMBITO DE LA INVENCION**

La presente invención concierne a un procedimiento para aumentar las propiedades termoeléctricas de una matriz del tipo SiGe por siliciuración in situ.

10 Más precisamente, una segunda fase bajo la forma de nano partículas metálicas es introducida en el seno de la matriz, después el conjunto se somete a un sinterizado a una temperatura adaptada, engendrando una modificación de la composición y de la microestructura de la matriz.

15 **ESTADO DE LA TÉCNICA**

El efecto termoeléctrico se basa en dos principios:

- una diferencia de potencial aparece en la unión de dos materiales sometidos a una diferencia de temperatura;
- una diferencia de temperatura aparece en la unión de dos materiales de naturaleza diferente sometidos a una corriente eléctrica.

25 El efecto termoeléctrico encuentra aplicaciones múltiples, como la refrigeración termoeléctrica o la generación de electricidad.

Sin embargo, los bajos rendimientos de conversión por efecto termoeléctrico limitan actualmente las aplicaciones comerciales, especialmente sobre el aspecto de generación de electricidad. A título de ejemplo, módulos termoeléctricos de radio isótopo son utilizados para la alimentación de sondas espaciales. La generalización de los módulos termoeléctricos en el mercado está condicionada por un necesario aumento del rendimiento de conversión que depende de las propiedades de los materiales utilizados.

35 El rendimiento de un sistema de refrigeración termoeléctrica y aquél del efecto termoeléctrico para la generación de electricidad dependen de la temperatura y de una magnitud adimensional denominada "factor de mérito".

Las propiedades de un material termoeléctrico están cuantificadas por el factor de mérito ZT según la relación siguiente:

$$ZT = \sigma \cdot S^2 / \lambda \cdot T$$

En la cual:

- $\sigma$  es la conductividad eléctrica,
- S es el coeficiente Seebeck,
- $\lambda$  es la conductividad térmica, y
- T es la temperatura media.

50 Idealmente, un material termoeléctrico que presente un buen rendimiento tendrá por lo tanto un coeficiente de mérito Z elevado, es decir simultáneamente un coeficiente Seebeck elevado, una buena conductividad eléctrica (una débil resistencia eléctrica) y una débil conductividad térmica.

55 La conductividad térmica representa la cantidad de calor transferida por unidad de superficie y por unidad de tiempo bajo un gradiente de temperatura de 1 grado por metro. La conductividad térmica está ligada por una parte a la conductividad eléctrica (movimiento de los portadores de carga) y por otra parte a la misma estructura del material (vibraciones de los átomos). En efecto, en un sólido, las vibraciones de los átomos no son aleatorias e independientes unas de las otras, sino que corresponden a modos propios de vibración, también denominados "fonones". Estos modos propios de vibración corresponden a ondas que pueden propagarse en el interior del material, si su estructura es periódica (organizada).

65 Uno de los modos de aumentar el factor de mérito ZT es disminuir la conductividad térmica de la red realizando un material termoeléctrico nano estructurado. Este efecto es la consecuencia de una difusión más grande de los fonones que puede ser aportada:

- ya sea por una nano estructuración de los granos que constituyen la matriz del material (Wang y otros, 2008), con un tamaño de los granos inferior al libre recorrido medio de los fonones y que en la práctica depende del material (<50 nanómetros para los metales y que puede llegar hasta la micra para ciertas aleaciones);

5 - ya sea por añadir una segunda fase que permite definir las nano zonas o inclusiones en el seno de una matriz submicrónica o micrónica (Mingo y otros, 2009).

Más precisamente, el documento de Wang y otros, 2008 describe una aleación SiGe dopada-n sinterizada a partir de polvos densificados por SPS (por la expresión del acrónimo anglosajón "Spark Plasma Sintering" - Sinterización por descarga de plasma), que presenta una estructura de granos nanométricos (10 - 20 nanómetros). Esta peculiaridad permite lograr una fuerte mejora del factor de mérito (1,3 a 900 °C) imputable a una reducción significativa de la conductividad térmica debida al aumento de la difusión de los fonones por la densidad importante de las uniones de granos en el interior del material.

15 El documento de Mingo y otros, en cuanto a él se refiere, describe, por cálculos teóricos, cómo la inclusión de nano partículas de una fase secundaria en el interior de una aleación SiGe conduce a una mejora del factor de mérito. 17 siliciuros han sido evaluados así como potencialmente interesantes. A alta temperatura, esta nueva clase de materiales puede permitir lograr valores de factor de mérito próximos a 2. Para las partículas de tamaño comprendido entre 2 y 10 nanómetros, la mejora de los comportamientos es máxima pero debe ser visible una mejora igualmente con partículas de tamaño superior, sobre todo en el caso de aleación termoeléctrica.

25 Como ya se ha dicho, la conductividad térmica es llevada especialmente por los fonones. El fonón es una casi partícula que resulta del desplazamiento de uno o varios átomos alrededor de su posición de equilibrio. La presencia de nano estructuras en el seno del material reduce el recorrido libre medio de los fonones y por lo tanto la conductividad térmica. Así, la difusión de los fonones se perturba cuando el tamaño de los granos o de las inclusiones es inferior o comparable al recorrido libre medio de los fonones. Este tamaño denominado nanométrico está comprendido entre 1 y 1000 nanómetros, pero preferiblemente comprendido entre 2 y 20 nanómetros para perturbar la difusión de un número más grande de fonones. El recorrido libre medio de un fonón está definido como la distancia media que recorre un fonón sin colisión (es decir entre dos colisiones).

Un material termoeléctrico adaptado, por ejemplo con siliciuros, debe responder a las limitaciones siguientes:

35 1) Conservación incluso aumento del factor de potencia con relación al material termoeléctrico por ejemplo sin siliciuros.

El factor de potencia corresponde al producto de la conductividad eléctrica ( $\sigma$ ) por el coeficiente Seebeck al cuadrado ( $S^2$ ) del material inicial del tipo  $Si_{1-x}Ge_x$ . Su conservación permite garantizar que la propagación de los portadores de carga en el interior del material no está afectada. La elevación del factor de potencia puede no obstante aparecer en ciertos casos:

45 - ya sea por un aumento de la conductividad eléctrica debida a un efecto de dopaje de los siliciuros;

- ya sea por un aumento local de la densidad de los estados de los portadores de carga hasta el nivel de Fermi gracias a la nano estructuración.

50 Así, hace falta que el material final ( $Si_{1-x}Ge_x$  + siliciuros  $M_aSi_b$ ) sea denso: este material debe presentar una densidad relativa superior al 90% a fin de garantizar un factor de potencia elevado, comparable al material inicial. A título de ejemplo, la masa volumétrica del  $Si_{0,8}Ge_{0,2}$  es de 3 g/cm<sup>3</sup>. La incorporación de los siliciuros se debe hacer garantizando una buena cohesión de los siliciuros con la matriz. No debe engendrar dislocaciones complementarias que puedan perturbar la conductividad eléctrica.

55 Por otro lado, la inclusión metálica y más particularmente los siliciuros formados deben permanecer nanométricos, es decir presentar por lo menos una dimensión inferior a la micra. Introducir un nuevo elemento en el interior de un material termoeléctrico da lugar a un material compuesto que presenta características eléctricas y térmicas nuevas, intermedias entre aquéllas del elemento añadido y aquéllas del material termoeléctrico. Estas modificaciones de propiedades no permiten aumentar el factor de mérito porque el aumento de la conductividad eléctrica se hará siempre en detrimento de la conductividad térmica (e inversamente). Estas modificaciones son tanto más marcadas:

60 - en cuanto la diferencia de propiedades eléctricas y térmicas entre la inclusión y el material termoeléctrico es importante;

- en cuanto la proporción volumétrica de los elementos añadidos es grande.

65 En el marco de la presente invención, el efecto buscado no es aquél del efecto compuesto puesto que se busca aumentar el factor de mérito. Para eso, se jugará sobre el efecto "nanométrico" y más que sobre el efecto

compuesto; así, la proporción volumétrica del elemento añadido permanecerá baja, ventajosamente del 0,2 al 20%. Además, la inclusión no debe jugar el papel de dopante sino un papel limitado al seno de la matriz a base de SiGe. En efecto, una modificación del dopaje (o número de portadores de cargas) tiene por efecto modificar a la vez el coeficiente Seebeck y la conductividad eléctrica del material. Se considera que añadir inclusiones no debe hacer salir la tasa de dopaje global del material del margen de  $1.10^{19}$  a  $1.10^{20}$  incluso  $1.10^{21}$  portadores por  $\text{cm}^3$ .

## 2) Disminución de la conductividad térmica:

Hace falta garantizar el tamaño nanométrico de los siliciuros para una reducción de la conductividad térmica. La conductividad térmica se baja desde 1000 nanómetros pero tiene un efecto óptimo entre 2 y 5 nanómetros según la naturaleza de la inclusión. Como ya se ha dicho, no se busca en este caso beneficiarse de un efecto compuesto. En efecto, el añadir una segunda fase no nanométrica puede igualmente disminuir la conductividad térmica pero impactará igualmente en el factor de potencia.

Ahí todavía y de preferencia, la inclusión no debe modificar la conductividad térmica.

La reducción de la conductividad térmica se puede hacer por una modificación de la microestructura y de la composición del material huésped. La formación controlada de porosidad, la presencia de maclas así como de interfaces de juntas de granos coherentes de baja energía en el interior del material influyen igualmente en el transporte térmico en el interior del material. La presencia de un depósito de óxidos en la superficie de los nano siliciuros igualmente puede participar en una reducción de la conductividad térmica.

## 3) Problema de disponibilidad en el mercado de siliciuros nanométricos:

Una dificultad complementaria es que no existen actualmente, en el mercado, siliciuros metálicos de tamaño nanométrico suficiente, ventajosamente inferior a 500 nanómetros.

Sin embargo se puede contemplar formar el siliciuro durante la fase de sinterizado (Scoville y otros, 1995). Scoville y otros han intentado así aumentar el factor de potencia con este rodeo. Este documento describe un material SiGe asociado a siliciuros metálicos del tipo  $M_5Si_3$  y  $M_3Si$  (con  $M = Ti, V, Cr$ ) que reaccionan en el transcurso del sinterizado para dar  $MSi_2$ . Este documento menciona un crecimiento inevitable de las inclusiones durante el sinterizado, impidiendo cualquier mejora del factor de mérito incluso una reducción de este factor.

Por otra parte, en el documento WO 2008/140596, se menciona un material SiGe con nano inclusiones de  $MoSi_2$  formadas por siliciuración, que permite un aumento del factor de mérito. En este procedimiento en más etapas se añade molibdeno al SiGe, después de la fusión del material, sigue un enfriamiento para obtener lingotes. Estos lingotes son triturados a continuación y compactados si es necesario. Según esta aproximación en donde la siliciuración se hace por vía líquida, los siliciuros se forman durante la etapa de enfriamiento, que sigue a una etapa indispensable de fusión. Se debe observar que este documento es totalmente mudo sobre cualquier modificación micro estructural de la matriz SiGe en el momento de esta siliciuración. Ahora bien, la realización de los siliciuros modifica necesariamente la composición y la micro estructura de la aleación. Se resalta por lo tanto que en este documento, esta modificación no está dominada, lo que puede producir el aporte ineficaz o no óptimo de siliciuros. Así, la siliciuración puede crear limitaciones en el seno del material y crear fisuras.

Existe por lo tanto una necesidad evidente de desarrollar soluciones técnicas que permitan obtener materiales termoeléctricos que presenten las propiedades mencionadas antes en este documento.

## EXPOSICIÓN DE LA INVENCION

La presente invención concierne a un procedimiento de fabricación de un material termoeléctrico del tipo SiGe, en el cual la nano estructuración es aportada por una segunda fase. Las condiciones del procedimiento de fabricación, que permiten llegar a un aumento eficaz de los comportamientos termoeléctricos (Z) del material, siguiendo un margen de selección estrecha, definido en el marco de la presente invención.

En otros términos, la presente invención propone un procedimiento que permite aumentar los comportamientos termoeléctricos de una aleación del tipo SiGe por una modificación de su composición y de su micro estructura, debido a la añadidura de una segunda fase, en la circunstancia de las nano inclusiones de siliciuros metálicos (MSi) formados in situ.

Así y según un primer aspecto, la presente invención contempla un procedimiento de fabricación de un material termoeléctrico que comprende las etapas siguientes:

- preparar un polvo a partir de una aleación termoeléctrica por lo menos binaria ( $A_xB_{1-x}$ ) destinada a servir de matriz;
- mezclar el polvo así obtenido a nano partículas de metal puro (M) destinadas a formar inclusiones en el

interior de la matriz;

- someter la mezcla a una etapa de sinterizado a una temperatura adaptada comprendida entre la temperatura que permite alcanzar el 90% de la densificación máxima y la temperatura de fusión del metal M y de la aleación ( $A_xB_{1-x}$ ), en el transcurso de la cual las inclusiones nanométricas de composición  $M_aA_b$  y/o  $M_aB_b$  son formadas en el interior de la matriz.

Como se ha mencionado, el material inicial, destinado a servir de matriz en el material final obtenido al terminar el procedimiento según la invención, es un material que presenta, él mismo, propiedades termoeléctricas. Además se trata ventajosamente de un material por lo menos binario de fórmula  $A_xB_{1-x}$  con  $0 < x < 1$ .

Se puede tratar también de un material ternario (ABC), incluso cuaternario (ABCD), para el cual la formación de una segunda fase nano métrica con un metal M permite aportar la modificación micro estructural (bajo la forma de inclusiones) capaz de reducir significativamente la conductividad térmica del material, sin reducción del factor de potencia, en otros términos para mejorar las propiedades termoeléctricas reflejadas por la magnitud Z.

Como ya se ha dicho, se trata ventajosamente de una aleación. En efecto, una aleación tiene una red de átomos desordenada, en comparación con un material constituido por un solo tipo de fonones, a saber los fonones de alta frecuencia. La consecuencia es una primera reducción de la conductividad térmica gracias a la utilización de una aleación como matriz.

Concerniendo a los fonones de baja frecuencia, que guardan un recorrido medio libre elevado en el interior de una aleación y son responsables del transporte del calor en el interior de la aleación, conductividad térmica de la aleación.

Así, las nano inclusiones (o siliciuros en el caso de una matriz que contiene Si) permiten una disminución de la conductividad térmica de una matriz no aleada pero la disminución es todavía más marcada si los efectos de una aleación y de las nano inclusiones se conjugan.

Ventajosamente, una aleación empleada en el marco de la presente invención comprende silicio (A o B = Si), las nano inclusiones formadas al final del procedimiento según la invención siendo entonces siliciuros. En el caso particular de una matriz SiGe, la inclusión obtenida al final del procedimiento es por lo tanto un siliciuro de fórmula  $M_aSi_b$ , en particular  $MSi_2$ . En la generalización de cualquier aleación por lo menos binaria ( $A_xB_{1-x}$ ), la inclusión, después de su reacción en el estado sólido con la matriz en el momento del sinterizado, forma entonces una aleación de composición  $M_aA_b$  o  $M_aB_b$ .

Típicamente y como ya se ha dicho, la aleación empleada puede ser de SiGe de diferentes estequiometrias y por lo tanto de fórmula general  $Si_{1-x}Ge_x$  con  $0 < x < 1$ , ventajosamente con  $0,01 \leq x \leq 0,5$ , todavía más ventajosamente  $0,01 < x \leq 0,2$ . Se trata por ejemplo de  $Si_{0,8}Ge_{0,2}$  con  $x = 0,2$  o de  $Si_{0,92}Ge_{0,08}$  con  $x = 0,08$ .

En el caso de una matriz SiGe, la proporción de germanio define en gran parte la conductividad térmica de aquella. En efecto, cuanto más grande es su contenido, más se reducirá ventajosamente la conductividad térmica de la aleación. Así, varía de 140 - 150 W/m/K, cuando  $x = 0$ , a 4 - 6 W/m/K, cuando  $x = 0,2$ . En la práctica, x que designa la estequiometría en Ge está ventajosamente comprendida entre 0,01 y 0,5.

Segundo modo de realización particular, este material está dopado con agentes dopantes tales como el fósforo (P) o el boro (B).

En el caso del SiGe, se trata ventajosamente de fósforo cuando la aleación está dopada n y del boro cuando la aleación está dopada p. Las fórmulas correspondientes son  $(Si_{1-x-y}Ge_xPy)$  y  $Si_{1-x-y}Ge_xBy$ , respectivamente, ventajosamente con  $0,001 \leq y \leq 0,1$ .

A título de ejemplo y según un modo de realización privilegiado, una matriz dopada p presenta la fórmula  $Si_{0,795}Ge_{0,2}B_{0,005}$  y una matriz dopada n  $Si_{0,795}Ge_{0,2}P_{0,005}$ .

Ventajosamente, el agente dopante, tal como el boro o el fósforo, representa entre  $10^{19}$  y  $10^{20}$ , incluso entre  $10^{19}$  y  $10^{21}$  partículas por  $cm^3$  de material por lo menos binario. La modulación de la tasa de dopado se hace haciendo variar la cantidad del agente dopantes, del boro por ejemplo en una matriz dopada p y del fósforo por ejemplo en una matriz dopada n.

Una aleación binaria alternativa que puede servir de matriz es el  $Mg_2Sn$ .

En la etapa siguiente, este polvo se mezcla con partículas metálicas.

De manera característica según la invención, las partículas mezcladas en la matriz son partículas de metal puro M, que presentan además un tamaño nanométrico.

- Se entiende por "nano partículas" el hecho de que las partículas presenten, en por lo menos una de sus dimensiones, preferiblemente en todas sus dimensiones, un tamaño inferior a 1000 nanómetros, ventajosamente inferior a 500 nanómetros, todavía más ventajosamente comprendido entre 2 y 20 nanómetros. Se debe observar que estas mismas propiedades del tamaño se buscan para los siliciuros o aleaciones  $M_aA_b$  o  $M_aB_b$  obtenidos al final del sinterizado. En la práctica, las partículas iniciales de metal puro M deben ser de 1,5 a 5 veces más pequeñas que el tamaño deseado para las inclusiones  $M_aA_b$  o  $M_aB_b$ , ellas mismas debiendo respetar las dimensiones descritas anteriormente, a saber: un tamaño inferior a 1000 nanómetros, ventajosamente inferior a 500 nanómetros, todavía más ventajosamente comprendido entre 2 y 20 nanómetros.
- Diferentes metales M pueden ser contemplados, cuya naturaleza depende de la matriz en la cual van a ser introducidos bajo la forma de partículas nanométricas. En efecto, existe un cierto número de limitaciones sobre las partículas metálicas, especialmente para observar un aumento del factor de mérito.
- Una de las limitaciones concierne al punto de fusión (o temperatura de fusión) de dicho metal, que debe ser superior a la temperatura de sinterizado aplicada.
- En efecto, durante la etapa de sinterizado, el material AB, ventajosamente SiGe, y sus inclusiones metálicas M no deben entrar en fusión. El siliciuro (MA, en particular MSi) se forma durante el sinterizado, en el estado sólido. Además debe ser estable sin sufrir descomposición o fusión a la temperatura de sinterizado de la matriz, ventajosamente SiGe. Esto permite evitar una segregación, una descomposición de los siliciuros en el momento del enfriamiento, con la consecuencia de un material compuesto no homogéneo. Esta condición constituye una diferencia significativa con el documento WO 2008/140596 que propone una formación de los siliciuros en el momento del enfriamiento, después de un paso por vía líquida, en la práctica después de la fusión.
- En el marco del procedimiento según la invención, la matriz como las nano partículas de metal están en estado sólido y la formación de las nano inclusiones se hace por vía sólida.
- En otros términos, el siliciuro ( $M_aSi_b$ ) o más generalmente la aleación  $M_aA_b$  o  $M_aB_b$  debe ser formada a partir de un metal (M) de transición refractaria, que presente una temperatura de fusión superior a la temperatura de sinterizado. La temperatura de sinterizado varía según la composición de la propia matriz y será definida más adelante en este documento.
- Todos los elementos metálicos que responden a estos criterios pueden ser utilizados como por ejemplo el vanadio (V), el tungsteno (W), el molibdeno (Mo), el circonio (Zr) y el titanio (Ti), que formarán especialmente siliciuros refractarios altamente conductores  $VSi_2$ ,  $WSi_2$ ,  $MoSi_2$ ,  $ZrSi_2$  y  $TiSi_2$ .
- El cromo (Cr) y el hierro (Fe) pueden ser utilizados, especialmente para formar siliciuros refractarios semiconductores  $CrSi_2$  y  $FeSi_2$ , respectivamente. El tántalo (Ta), el cobalto (Co) y el osmio (Os) son igualmente posibles.
- Los metales refractarios tales como el Mo, Ta y W parecen particularmente prometedores. El conjunto de estos metales se utiliza ventajosamente en el caso de una matriz del tipo SiGe.
- De modo general, la matriz podrá embarcar diferentes tipos de siliciuros a la vez, como por ejemplo inclusiones de  $CrSi_2$  y de  $MoSi_2$ . Estos diferentes siliciuros pueden tener tamaños diferentes (aunque permaneciendo dentro de la gama descrita antes en este documento) para perturbar mejor el transporte de los fonones y por lo tanto bajar todavía más ventajosamente la conductividad. En la práctica, es por lo tanto posible utilizar una mezcla de polvos metálicos, cada polvo estando constituido por un metal puro pero diferente.
- Para otro ejemplo, a saber una matriz  $Mg_2Sn$ , se trata ventajosamente de nano partículas metálicas de Te susceptibles de formar las aleaciones  $MgTe$  o  $SnTe$ , respectivamente.
- Otro criterio es la fracción volumétrica de las inclusiones en el interior de la matriz. La fracción volumétrica de las inclusiones metálicas, que formarán un siliciuro o más generalmente una aleación en el interior de la matriz AB, ventajosamente está comprendida entre el 0,2 y el 20%. Más allá, las inclusiones pueden formar coalescencia entre ellas y volverse demasiado grandes para permitir una difusión de los fonones.
- En la práctica y de manera ventajosa, las nano partículas de metal puro (M) son por lo tanto introducidas a un nivel del 0,2 al 20% en fracción volumétrica de la mezcla.
- En la medida en la que el procedimiento según la invención se basa en una etapa de sinterizado, los diferentes constituyentes del material termoeléctrico son por lo tanto aportados bajo la forma de polvos.
- La primera etapa de este procedimiento consiste en preparar, si es necesario, un polvo de aleación termoeléctrica por lo menos binaria ( $A_xB_{1-x}$ ), destinado a servir de matriz al material termoeléctrico final.

Así, los diferentes constituyentes, a saber los precursores de A puro y de B puro, por ejemplo silicio puro (Si) y germanio puro (Ge), así como el dopante, especialmente fósforo (P) para un material dopado n, o un boro (B) para un material dopado p, son utilizados bajo la forma de polvos, pepitas o virutas, en cantidades estequiométricas.

5 Este polvo de aleación, que constituirá la matriz del material, puede ser producido por mecano-síntesis, vía química, fusión o todavía atomización.

10 En el caso particular de la mecano-síntesis, los elementos de trituración utilizados, a saber el recipiente de trituración y las bolas, son por ejemplo de acero inoxidable, de circonio o todavía de carburo de tungsteno y esto para limitar la aportación impurezas en el transcurso del triturado.

Según un modo de realización privilegiado, los parámetros de la mecano-síntesis son definidos como sigue a continuación:

- 15
- una relación masa de las bolas del triturado / masa de los polvos (Si + Ge + B o P) comprendida entre 10:1 y 50:1;
  - una velocidad de giro del recipiente comprendida entre 300 y 500 revoluciones/minuto;
  - 20 - un tiempo de triturado comprendido entre 4 horas y 20 horas.

25 En una segunda etapa, este polvo de aleación de por lo menos A y B (AB), por ejemplo SiGe, eventualmente dopado, se mezcla con las nano partículas de metal puro M, escogido con criterio, en las proporciones indicadas antes en este documento. Según un modo de realización ventajoso, las nano partículas previamente son desaglomeradas, por ejemplo mediante la utilización de un triturador planetario o de ultrasonidos.

30 La mezcla de los polvos debe permitir la homogenización completa de las dos fases sólidas, matriz por una parte y partículas metálicas por otra parte. Esta etapa define la repartición de las inclusiones en el interior del material macizo densificado. Se debe observar que la buena dispersión de los siliciuros o aleaciones en el interior de la matriz condiciona, en el mismo grado que su tamaño, la difusión eficaz de los fonones en el interior del compuesto.

35 Típicamente, la mezcla de polvos se puede hacer por medio de un triturador por roce o un dispersor que funcione con palas giratorias o poniendo en movimiento bolas en el interior de un recipiente que gira.

Típicamente, en el interior de un triturador por roce, la velocidad de giro está comprendida entre 80 y 300 revoluciones/minuto para una relación de la masa de las bolas/masa de los polvos comprendida entre 10:1 y 50:1, y una duración de 10 minutos a 10 horas.

40 Para un rendimiento más grande de la mezcla, esta dispersión de los polvos se puede efectuar en un medio líquido, por ejemplo en presencia de un disolvente orgánico inerte químicamente con respecto a la matriz. En el caso del SiGe, puede ser empleado etanol. Agentes dispersantes igualmente se pueden añadir para mejorar la dispersión de las partículas y evitar su aglomeración.

45 Según un modo de realización particular, la mezcla de polvo de aleación con las nano partículas metálicas puede ser realizada durante una fase de atomización del polvo.

50 La etapa siguiente del procedimiento según la invención consiste en sinterizar esta mezcla. La formación de las nano inclusiones se hace in situ, en el transcurso del sinterizado, contrariamente a la técnica anterior.

55 Así, el procedimiento según la invención se distingue, especialmente de las enseñanzas del documento WO 2008/140596 por el hecho de que no hace falta intervenir en la etapa de fusión del material y que por consiguiente la formación de los siliciuros no se hace en el transcurso del enfriamiento que sigue a continuación. Al contrario y según la invención, la siliciuración o la formación de la aleación de las nano partículas o nano inclusiones se produce en el momento de la compactación, por sinterizado de la mezcla de partículas metálicas/matriz, por ejemplo Mo/SiGe.

60 En la práctica, el sinterizado de la mezcla de polvos ventajosamente se efectúa por SPS (según el acrónimo anglosajón "Spark Plasma Sintering" - Sinterizado por descarga de plasma), prensado uniaxial en caliente (o PUC), P2C (según el acrónimo anglosajón "Plasma Pressure Compaction" - Compactación por presión por plasma), sinterizado por microondas o sinterizado isostático.

65 El sintetizado ventajosamente se realiza bajo vacío, a una presión inferior o igual a  $10^{-2}$  mbar, o bajo atmósfera inerte, por ejemplo en presencia de helio o de argón, para evitar una reacción de oxidación con el material termoeléctrico.

Para los procedimientos de sinterizado bajo limitación, de tipo SPS (por la expresión del acrónimo anglosajón "Spark Plasma Sintering" - Sinterizado por descarga de plasma), prensado uniaxial en caliente (o PUC), P2C (según el acrónimo anglosajón "Plasma Pressure Compaction" - Compactación por presión por plasma), o sinterizado isostático, la presión aplicada puede variar entre 15 MPa y 300 MPa.

5 El sinterizado debe permitir la densificación de la matriz comprendiendo las inclusiones, a un nivel del 85 al 100%, incluso del 90 al 100% de la densidad teórica. La densidad teórica corresponde a la densidad máxima que puede tener un material, cuando no tiene además ninguna porosidad. La densidad teórica se devuelve al 100%.

10 De manera crucial, esta etapa de sinterizado debe igualmente llegar a la reacción de siliciuración de las partículas metálicas, o más generalmente a la formación concomitante, en el interior de la matriz, de inclusiones nanométricas de composición  $M_aA_b$  y/o  $M_aB_b$ .

15 En el marco de la invención, se entiende por "inclusiones nanométricas", las estructuras obtenidas a partir de nano partículas de metal puro (M) al final de la etapa de sinterizado. En la práctica y de manera esquemática (figuras 1 y 2), se trata de estas nano partículas en las cuales uno de los componentes de la matriz A o B se difunde para reaccionar con el metal puro (M). Modificaciones de la matriz pueden resultar en:

- 20 - empobrecimiento en A o B de la matriz alrededor de estas inclusiones;
- creación de porosidades en el interior de esta zona empobrecida de la matriz;
- presencia de óxidos de fórmula  $AO_2$  o  $BO_2$  alrededor de las inclusiones.

25 Un parámetro importante de esta etapa de sinterizado es la temperatura a la cual se realiza. El margen de temperatura de sinterizado se define teniendo en cuenta los dos criterios siguientes:

- 30 - el límite inferior de temperatura de sinterizado corresponde al inicio de la fusión parcial de la matriz, por ejemplo SiGe, iniciando la reacción de siliciuración. Corresponde igualmente a la temperatura necesaria para densificar correctamente ( $d_{relativa}$  mínima del 90%);
- el límite superior es aquél que corresponde a la zona de fusión del material o del siliciuro. Igualmente debe corresponder a una conservación suficiente del tamaño de los siliciuros.

35 En la práctica, la temperatura de sinterizado se determina sobre una curva de densificación de la mezcla de la aleación inicial (o más generalmente del material por lo menos binario  $(A_xB_{1-x})$ ) y de las nano partículas metálicas, y corresponde ventajosamente a una temperatura superior a la temperatura que permite alcanzar el vértice del pico de densificación, pero inferior a la temperatura de fusión de esta aleación o material. La temperatura adaptada se sitúa por lo tanto dentro de un margen limitado determinado de manera muy precisa.

40 Una curva de densificación corresponde al seguimiento de la velocidad de desplazamiento del pistón en el momento del sinterizado del material que se va a estudiar (teniendo cuidado de sustraer los efectos ligados a la dilatación del pistón). En el momento del establecimiento de esta curva de densificación, no debe ser aplicado ajuste de temperatura alguno: el material está sometido a una simple subida de temperatura que va hasta la fusión del material estudiado. Se obtiene por tanto uno o varios "picos de velocidad de densificación" que corresponden a las temperaturas en donde la densificación de la mezcla es elevada. Después de la densificación de la mezcla, la velocidad de desplazamiento del pistón disminuye fuertemente incluso se puede hacer nula. Vuelve a aumentar a continuación de modo drástico: este aumento corresponde a la fusión de la mezcla.

50 La presente invención determina la zona de sinterizado a utilizar para la mezcla del material inicial que comprende las nano partículas metálicas. Esta zona de temperatura está comprendida entre la temperatura que permite lograr el pico de densificación máximo (= temperatura que permite densificar el material a una velocidad máxima) y la temperatura de fusión del material, temperatura en la que la velocidad de desplazamiento del pistón vuelve a aumentar de modo drástico.

55 Se observa además que esta temperatura debe ser inferior a la temperatura de fusión del metal (M) de las nano partículas.

60 Está igualmente comprendida entre el 60% y el 99,99% de la temperatura de fusión de la aleación, visible en el diagrama de fases del material estudiado. A título de ejemplo, la aleación  $Si_{0,8}Ge_{0,2}$  funde hacia los 1300 °C y puede ser sinterizada en la gama de 900 - 1299 °C. En particular, la temperatura de sinterizado se determina sobre las curvas de densificación de la mezcla (matriz + nano partículas). En efecto, la presencia de nano partículas puede desplazar las temperaturas de sinterizado y de fusión del material hacia temperaturas más altas o más bajas. Es por lo tanto sobre la mezcla en donde ventajosamente se deben realizar las curvas de seguimiento de densificación.

65 Estas curvas representan la velocidad de densificación en función de la temperatura de sinterizado. El rendimiento de sinterizado es máximo entre el vértice del pico de densificación y la temperatura de fusión.

En el marco de la presente solicitud, se ha demostrado que para una matriz  $\text{Si}_{0,8}\text{Ge}_{0,2}$ , eventualmente dopada, y nano partículas de Mo, el sinterizado ventajosamente se realiza a una temperatura comprendida entre 1050 y 1250 °C, todavía más ventajosamente comprendida entre 1150 y 1250 °C.

5 Según un modo de realización particular, para una matriz  $\text{Si}_{0,92}\text{Ge}_{0,08}$  y nano partículas de Mo, la etapa de sinterizado se desarrolla ventajosamente a una temperatura comprendida:

- entre 1280 y 1315 °C para la matriz dopada al fósforo; y

10 - entre 1280 °C y 1320 °C para la matriz dopada al boro.

En la práctica, las temperaturas de sinterizado relevantes durante el sinterizado se toman en la proximidad del material: ya sea por pirómetro ya sea por un termo par (TC) colocado en el interior del contenedor de sinterizado. Es por lo tanto delicado transponer un valor de temperatura de un equipo a otro o también de un contenedor a otro o de un polvo a otro. La zona de temperatura de sinterizado ventajosamente se determina a partir del perfil de densificación de la mezcla relevante, sobre un equipo determinado, con un medio de control determinado (TC o pirómetro), un contenedor y una mezcla (material termoeléctrico + nano partículas) determinados.

20 En otros términos, el objeto de la invención consiste en producir un material macizo del tipo SiGe, combinado con inclusiones nano métricas de siliciuros metálicos, con una modificación de la composición y de la micro estructura que permita una ganancia de por lo menos el 10% incluso el 30% incluso también el 100% sobre el factor de mérito con relación a la matriz inicial, es decir del SiGe submicrónico.

25 El procedimiento según la invención debe igualmente dar lugar a una micro estructura original: modificación de la composición de la matriz sobre la zona alrededor de las nano inclusiones, presencia de defectos relacionados con el sinterizado del material (maclas, juntas específicas), aparición de poros en el momento de la siliciuración y/o todavía presencia de óxidos sobre los alrededores de las nano inclusiones.

30 La micro estructura del material final no comprende necesariamente todas estas características. No obstante estos elementos son todos favorables al aumento del factor de mérito y por lo tanto a la eficacia del material termoeléctrico. El material obtenido al final del proceso según la invención debe presentar por lo menos una de estas características, ventajosamente todas.

35 En otros términos, es necesario obtener un material termoeléctrico del tipo SiGe denso, que presente nano inclusiones que no degraden el factor de potencia ( $\sigma \cdot S^2$ ) del material. Para eso hace falta que las temperaturas de sinterizado del material "huésped" (SiGe) y de siliciuración (con conservación del tamaño nanométrico de las inclusiones) sean compatibles. Por otra parte, la siliciuración debe engendrar una modificación microestructural del material que favorezca la disminución de la conductividad térmica.

40 En efecto, en tanto no se forma el siliciuro, la presencia de partículas metálicas en el material actúa como dopantes: su presencia afecta directamente al factor de potencia. A partir de un cierto valor de la temperatura de sinterizado, se forma el siliciuro y el factor de potencia del material es similar a aquél de la matriz inicial. La observación de la conductividad térmica proporciona entonces una información directa sobre la micro estructura del material y la conservación de su tamaño nanométrico. Así, si se sobrepasa un cierto valor de temperatura del sinterizado, los granos de siliciuros crecen y alcanzan un tamaño demasiado importante para permitir la reducción esperada. La observación micro estructural por TEM permite entonces validar la estructura original del material así formado.

50 En la práctica, la parametrización de las condiciones de sinterizado se puede hacer ligando medidas termoeléctricas (densidad, coeficiente Seebeck, conductividad eléctrica y conductividad térmica) y análisis micro estructurales.

55 En el documento WO 2008/140596, las modificaciones de composición y de estructura de la matriz, inducidas por la siliciuración, no están controladas y pueden acabar en porosidades, aglomeraciones de siliciuros, crecimiento de granos y/o disminución del dopaje del material. Al contrario, las modificaciones aportadas a la matriz dentro en la presente invención han demostrado que son favorables al aumento de las propiedades termoeléctricas (ZT).

Según otro aspecto, la presente invención permite obtener un material termoeléctrico que presenta por lo menos el conjunto de estas características:

60 - una densidad superior o igual al 90% de la densidad teórica de la matriz que comprende las inclusiones;

- un aumento del factor de mérito superior o igual al 10%, incluso superior o igual al 30% incluso al 100% con relación a la matriz sin inclusiones;

65 - la presencia de maclas en el interior de la matriz;

- la presencia de porosidades alrededor de las nano inclusiones;

- la presencia de depósitos de óxidos alrededor de las nano inclusiones;
- la presencia de juntas específicas en el interior de la matriz.

5 De manera ventajosa, un material termoeléctrico obtenido según el procedimiento de la invención presenta por lo menos las dos primeras características mencionadas antes en este documento, a saber:

- una densidad superior o igual al 90% de la densidad teórica de la matriz que comprende las inclusiones; y
- 10 - un aumento del factor de mérito superior o igual al 10%, incluso superior o igual al 100%, con relación a la matriz sin inclusiones.

El procedimiento según la invención permite por lo tanto:

- 15 - obtener inclusiones de siliciuros metálicos que permanecen suficientemente pequeños, metálicos iniciales que presentan esta dimensión. Así, es posible obtener a la vez una disminución de la conductividad térmica y un aumento del factor de mérito (hasta un factor 2) de la matriz que contiene estas inclusiones, por ejemplo una aleación SiGe;
- 20 - modificar la micro estructura del material de la matriz, gracias a la aparición controlada de defectos (maclas, poros, óxidos y/o juntas de granos específicos).

#### BREVE DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS

25 La manera en la cual puede ser realizada la invención y las ventajas que se derivan se pondrán mejor de manifiesto a partir del ejemplo de realización que sigue a continuación, proporcionado a título indicativo y no limitativo, con la ayuda de las figuras adjuntas en las cuales:

30 La figura 1 es una representación esquemática de la siliciuración in situ del material termoeléctrico.

La figura 2 es una representación esquemática de la modificación de la composición y la aparición de porosidades en el interior del material termoeléctrico.

35 La figura 3 corresponde al seguimiento de la densificación en el transcurso de la etapa de sinterizado.

La figura 4 representa un diagrama binario del material termoeléctrico estudiado.

40 La figura 5 compara la conductividad eléctrica (A) y el coeficiente Seebeck (B) de un material con inclusiones y sin inclusiones.

La figura 6 compara la conductividad térmica de un material con inclusiones y sin inclusiones.

La figura 7 representa la evolución del ZT por nano siliciuración y modificación estructural para un material de tipo n.

45 La figura 8 es una vista en un microscopio electrónico de transmisión (TEM) que muestra nano inclusiones de MoSi<sub>2</sub> dentro del SiGe.

La figura 9 revela la modificación de la composición de la matriz alrededor de las inclusiones (A y C en TEM; B por micro análisis EDX), con la presencia de porosidades alrededor de las inclusiones MoSi<sub>2</sub>.

50 La figura 10 es una vista en un microscopio electrónico de transmisión (TEM) que revela la presencia de maclas.

La figura 11 es una vista en un microscopio electrónico de transmisión (TEM) que revela la presencia de juntas específicas.

55 La figura 12 muestra la presencia de un depósito de óxidos sobre el contorno de las nano partículas (A: visto en TEM; B: micro análisis EDX).

60 La figura 13 representa la evolución del ZT por nano siliciuración y modificación estructural para el caso de Si<sub>0,913</sub>Ge<sub>0,08</sub>B<sub>0,007</sub> con el añadido del 1,3% volumétrico de Mo (tipo p).

La figura 14 representa la evolución del ZT por nano siliciuración y modificación estructural para el caso de Si<sub>0,913</sub>Ge<sub>0,08</sub>P<sub>0,007</sub> con el añadido del 1,3% volumétrico de Mo (tipo p).

65

## MODO DE REALIZACIÓN DE LA INVENCION

La presente invención va a ser ilustrada más adelante en el caso de nano partículas de molibdeno (Mo) que representan el 1,3% en peso (0,9% en volumen) en una matriz de  $\text{Si}_{0,8}\text{Ge}_{0,2}$  ( $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  con  $x = 0,2$ ).

Al final del procedimiento según la invención y tal como se esquematiza en las figuras 1 y 2, se obtienen nano partículas metálicas a base de siliciuros de fórmula  $\text{MoSi}_2$ .

1) Preparación del polvo de la aleación:

Los polvos de aleaciones  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{P}_y$  son preparados por mecano síntesis. Los polvos de silicio puro (99,99%), de germanio puro (99,99%) y de fósforo (99,99%) son pesados siguiendo la estequiometría contemplada ( $x = 0,795$ ;  $y = 0,005$ ) después se colocan en un recipiente de triturado de 500 ml de circonio. Bolas de 10 mm de diámetro, igualmente de circonio, son pesadas de modo que la masa total de las bolas colocadas en el interior del recipiente sea igual a 15 veces la masa de polvo (Si, Ge o P). Se habla de relación bola/polvo (RBP o BPR en inglés) de 15:1.

Los polvos son triturados en un triturador planetario durante 12 horas a la velocidad de giro fijada a 360 rpm. Al final de este ciclo, se obtienen polvos de aleación SiGe dopados.

2) Añadidura de partículas de metal:

Se añade a continuación en el interior del recipiente los polvos nano métricos de molibdeno puro (99,99%) de un nivel de 1,3% másico con relación a la cantidad de SiGe presente en el recipiente.

Se efectúa entonces, a través del triturador, una etapa de mezclado de polvos de molibdeno y que SiGe. En este ejemplo, la mezcla se desarrolla durante 3 h a 220 rpm.

3) Sinterizado de la mezcla:

El sinterizado se realiza por SPS.

Una primera determinación de la zona de temperatura ideal se realiza siguiendo el perfil de densificación del material en el momento de la etapa de sinterizado. La figura 3 proporciona así una primera gama de temperatura para el SiGe de tipo n:  $T_{\text{inf}} = 1050$  °C.

El límite superior, en cuanto a él se refiere, se determina sobre el perfil de densificación para la subida drástica de la velocidad de desplazamiento del pistón:  $T_{\text{sup}} = 1165$  °C.

El refinamiento de la gama de temperaturas se hace por mediciones de la conductividad eléctrica (figura 5A) y el coeficiente Seebeck (figura 5B). Se observa así que una temperatura de 1150 °C es necesaria para lograr un factor de potencia cerca de la matriz sin siliciuros. La observación al microscopio electrónico de transmisión (TEM) de estos materiales válida que por debajo de 1150 °C, una gran proporción de partículas metálicas no ha reaccionado con la matriz para formar los siliciuros deseados. La inclusión del molibdeno induce aquí un efecto de dopante: las curvas de la figura 5 muestran que la incorporación de molibdeno (Mo) dentro de una matriz  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  induce una modificación del coeficiente Seebeck y de la conductividad eléctrica cuando la temperatura de sinterizado es inferior o igual a 1110 °C. Cuando el  $\text{MoSi}_2$  se forma enteramente (a 1150 °C), el coeficiente Seebeck y la conductividad térmica del material ( $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x + \text{MoSi}_2$ ) son similares a aquellos de la matriz sin inclusiones.

La temperatura mínima de sinterizado está por lo tanto comprendida entre 1120 y 1150 °C.

El seguimiento de la conductividad térmica (figura 6) valida el efecto benéfico de la incorporación de molibdeno nanométrico. A 1150 °C, se recupera el factor de potencia de la matriz y la conductividad térmica ha sido muy disminuida. El factor de mérito ZT se encuentra entonces mejorado en el 16%, pasando de 0,76 a 0,88 a 700 °C (figura 7)

El documento WO 2008/140596 describe un margen de procedimiento grande, diferente y que se sale del margen de selección descrito en este documento. En efecto, describe un margen de temperatura que empieza en el punto de fusión del material sin limitación alta. En el caso de la presente invención, el margen de temperatura es inferior a aquél; está limitado y es estrecho.

La observación por microscopio electrónico de transmisión (TEM) del material formado por el procedimiento según la invención está representada en las figuras 8 a 12. Se recupera así el conjunto de modificaciones micro estructurales observadas en el ámbito de la invención:

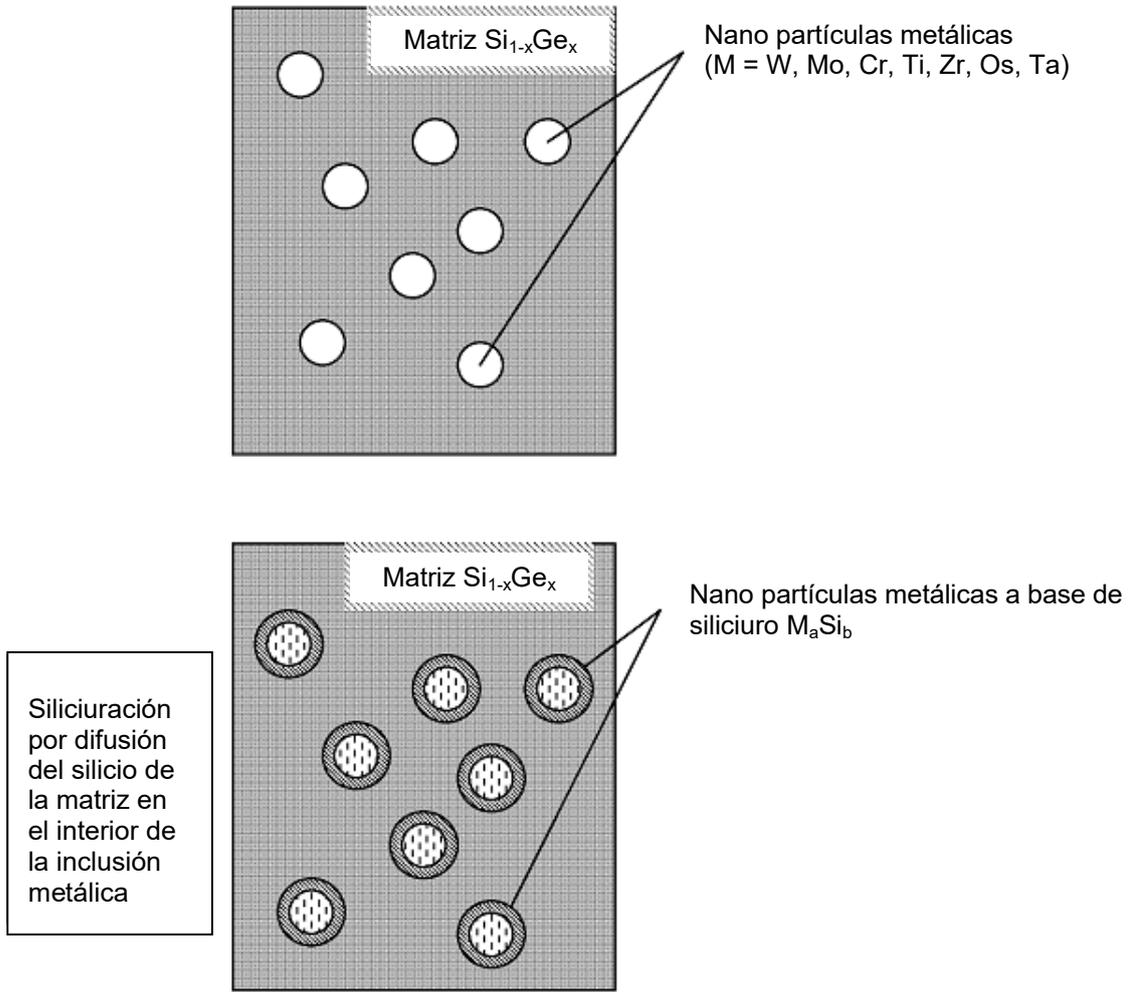
- formación de los siliciuros nanométricos (figura 8);

## ES 2 593 330 T3

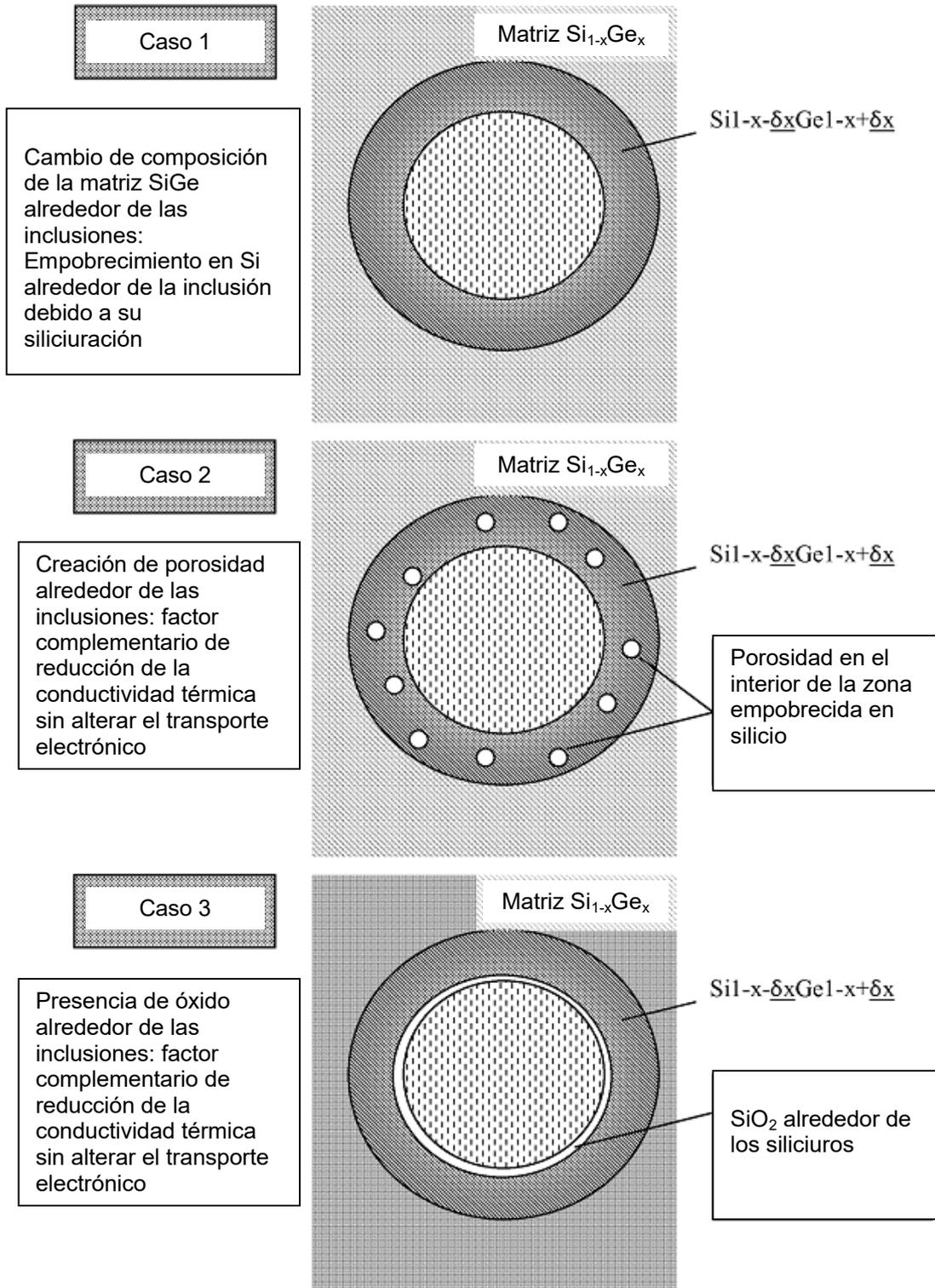
- modificación de la composición sobre el contorno de las inclusiones (figuras 9A y 9B);
  - presencia de porosidad al nivel de las inclusiones (figuras 9A y 9C);
- 5
- presencia de maclas (figura 10) y de juntas específicas (figura 11);
  - presencia de óxidos alrededor de las inclusiones (figura 12).
- 10
- La validez del procedimiento según la invención ha sido verificada con otra estequiometría de aleación SiGe:  $\text{Si}_{0,92}\text{Ge}_{0,08}$  ( $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  con  $x = 0,08$ ), dopada con fósforo, más exactamente:  $\text{Si}_{0,913}\text{Ge}_{0,08}\text{P}_{0,007}$  para el tipo n, y dopado con boro, más exactamente  $\text{Si}_{0,913}\text{Ge}_{0,08}\text{B}_{0,007}$  para el tipo p. Para estos dos materiales, un 1,3% volumétrico de nano partículas de molibdeno han sido añadidas por el mismo procedimiento que aquél descrito anteriormente. El tamaño medio de las nano partículas es de 20 nm.
- 15
- En este caso igualmente, un aumento del ZT ha sido observado, este factor pasando de 0,46 a 0,77 para el tipo p (aumento del 67%; figura 13) y de 0,7 a 0,8 para el tipo n (aumento de 14%; figura 14).

**REIVINDICACIONES**

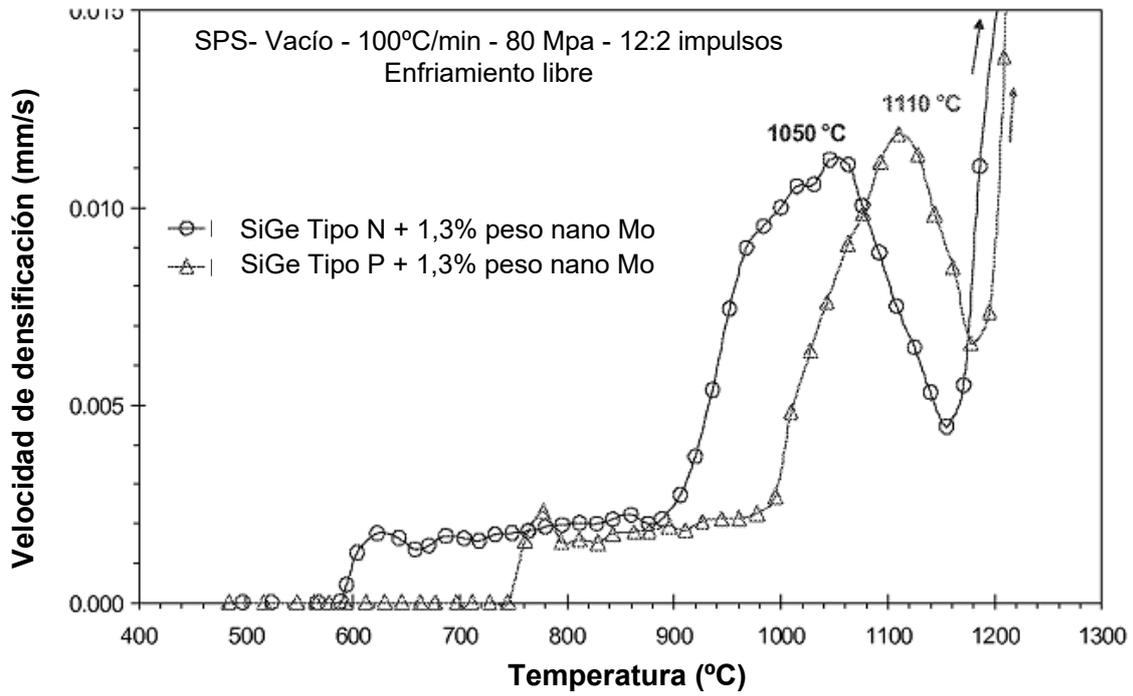
1. Procedimiento de fabricación de un material termoeléctrico que comprende las etapas siguientes:
  - 5 - preparar un polvo a partir de una aleación termoeléctrica por lo menos binaria ( $A_xB_{1-x}$ ) destinada a servir de matriz;
  - mezclar el polvo con nano partículas de metal puro (M) destinadas a formar inclusiones en el interior de la matriz;
  - someter la mezcla a una etapa de sinterizado a una temperatura adaptada comprendida entre la temperatura que permite lograr el 90% de la densificación máxima y la temperatura de fusión del metal M y de la aleación ( $A_xB_{1-x}$ ), en el transcurso del cual inclusiones nanométricas de composición  $M_aA_b$  y/o  $M_aB_b$  se forman en el interior de la matriz.
- 10 2. Procedimiento de fabricación de un material termoeléctrico según la reivindicación 1 caracterizado por que la aleación es una aleación  $Si_{1-x}Ge_x$ , ventajosamente con  $0,01 < x \leq 0,2$ , todavía más ventajosamente  $Si_{0,8}Ge_{0,2}$ .
- 15 3. Procedimiento de fabricación de un material termoeléctrico según la reivindicación 1 o 2 caracterizado por que la aleación está dopada, ventajosamente con boro para una matriz SiGe dopada p ( $Si_{1-x-y}Ge_xB_y$ ), o con fósforo para una matriz SiGe dopada n ( $Si_{1-x-y}Ge_xP_y$ ), con todavía más ventajosamente  $0,001 \leq y \leq 0,1$ .
- 20 4. Procedimiento de fabricación de un material termoeléctrico según la reivindicación 3 caracterizado por que el agente dopante, ventajosamente el boro o el fósforo, representan de  $10^{19}$  a  $10^{21}$  partículas por  $cm^3$  de aleación.
- 25 5. Procedimiento de fabricación de un material termoeléctrico según cualquiera de las reivindicaciones anteriores caracterizado por que el metal se escoge en el grupo siguiente: el vanadio (V), el tungsteno (W), el molibdeno (Mo), el circonio (Zr) y el titanio (Ti), el cromo (Cr), el hierro (Fe), el tántalo (Ta), el cobalto (Co), el osmio (Os), ventajosamente en el caso de una aleación del tipo  $Si_{1-x}Ge_x$ .
- 30 6. Procedimiento de fabricación de un material termoeléctrico según cualquiera de las reivindicaciones anteriores caracterizado por que las nano partículas de metal (M) representan del 0,2 al 20% en fracción volumétrica de la mezcla.
- 35 7. Procedimiento de fabricación de un material termoeléctrico según cualquiera de las reivindicaciones anteriores caracterizado por que la etapa de sinterizado se desarrolla dentro de un margen de temperatura definido a partir de un seguimiento del perfil de densificación, entre la temperatura que permite densificar el material a una velocidad máxima y la temperatura de fusión del material.
- 40 8. Procedimiento de fabricación de un material termoeléctrico según la reivindicación 7 caracterizado por que para una matriz de  $Si_{0,8}Ge_{0,2}$  y nano partículas de Mo, la etapa de sinterizado se desarrolla a una temperatura comprendida entre 1150 y 1250 °C.
- 45 9. Procedimiento de fabricación de un material termoeléctrico según la reivindicación 7 caracterizado por que para una matriz de  $Si_{0,92}Ge_{0,08}$  y nano partículas de Mo, la etapa de sinterizado se desarrolla a una temperatura comprendida entre 1280 y 1315 °C para la matriz dopada al fósforo y entre 1280 °C y 1320 °C para la matriz dopada al boro.
- 50 10. Procedimiento de fabricación de un material termoeléctrico según cualquiera de las reivindicaciones anteriores caracterizado por que el sinterizado se realiza bajo vacío o bajo atmósfera inerte.
11. Procedimiento de fabricación de un material termoeléctrico según cualquiera de las reivindicaciones anteriores caracterizado por que el sinterizado se realiza con la ayuda de la técnica SPS.
12. Procedimiento de fabricación de un material termoeléctrico según cualquiera de las reivindicaciones anteriores caracterizado por que la mezcla se realiza en presencia de un disolvente orgánico inerte, tal como etanol, y/o agentes dispersantes.



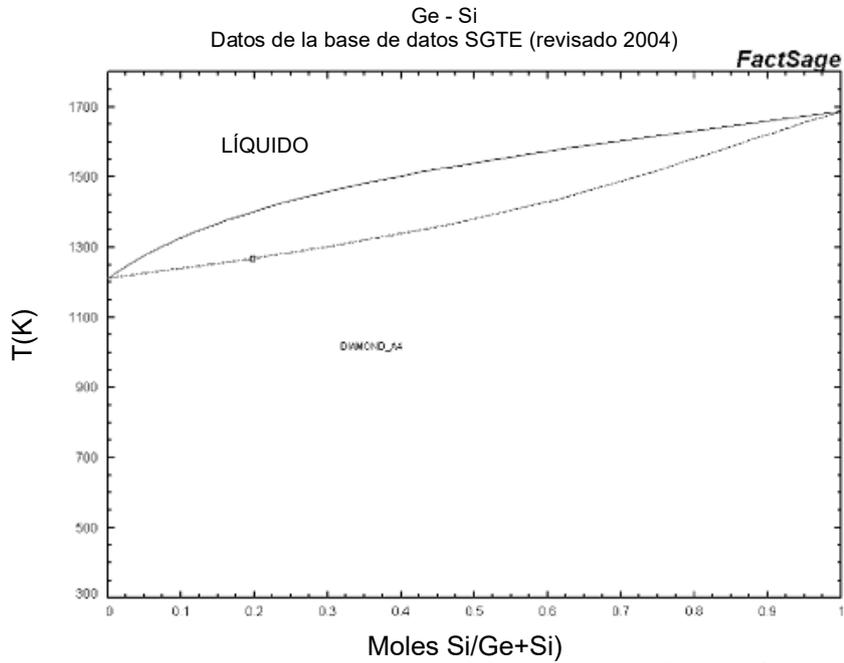
**Figura 1**



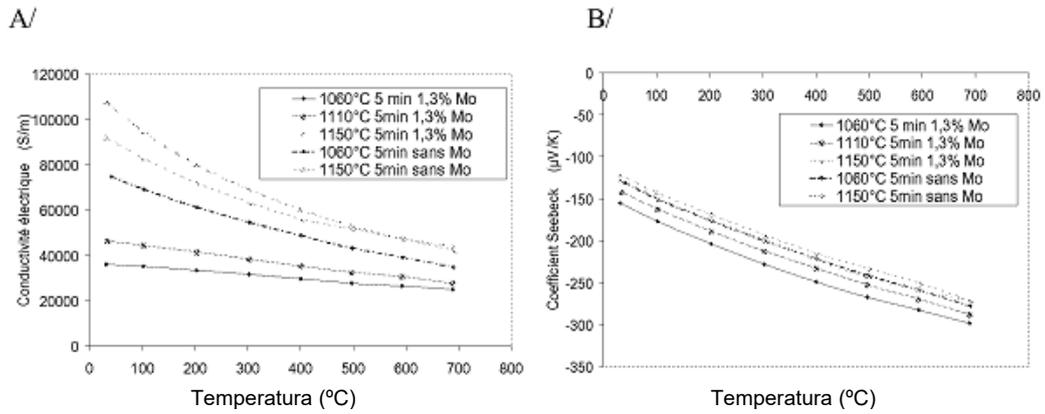
**Figura 2**



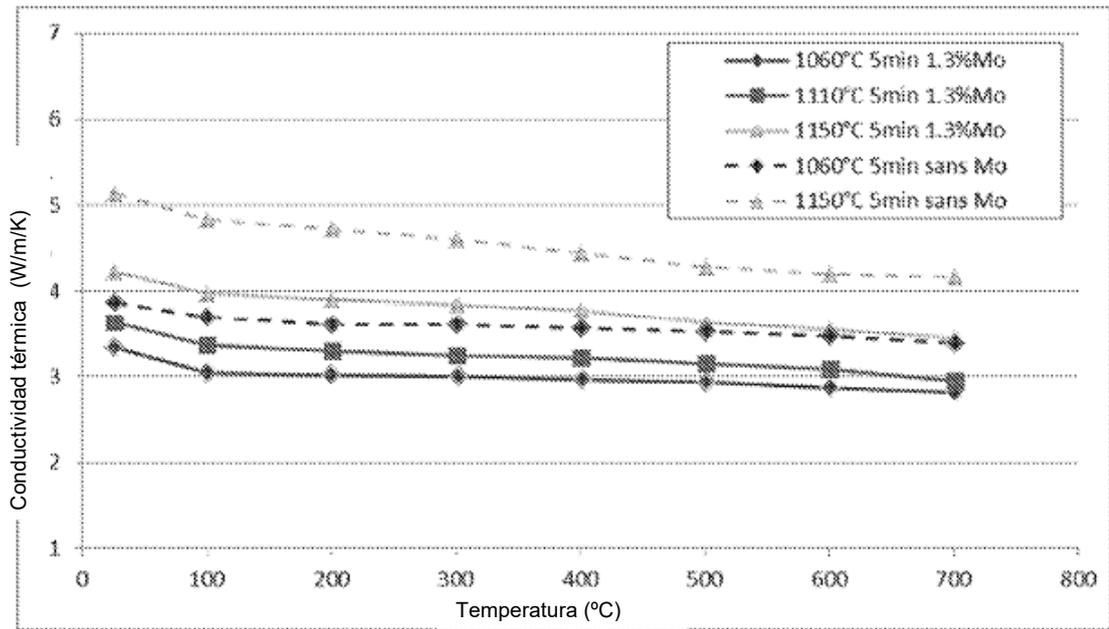
**Figura 3**



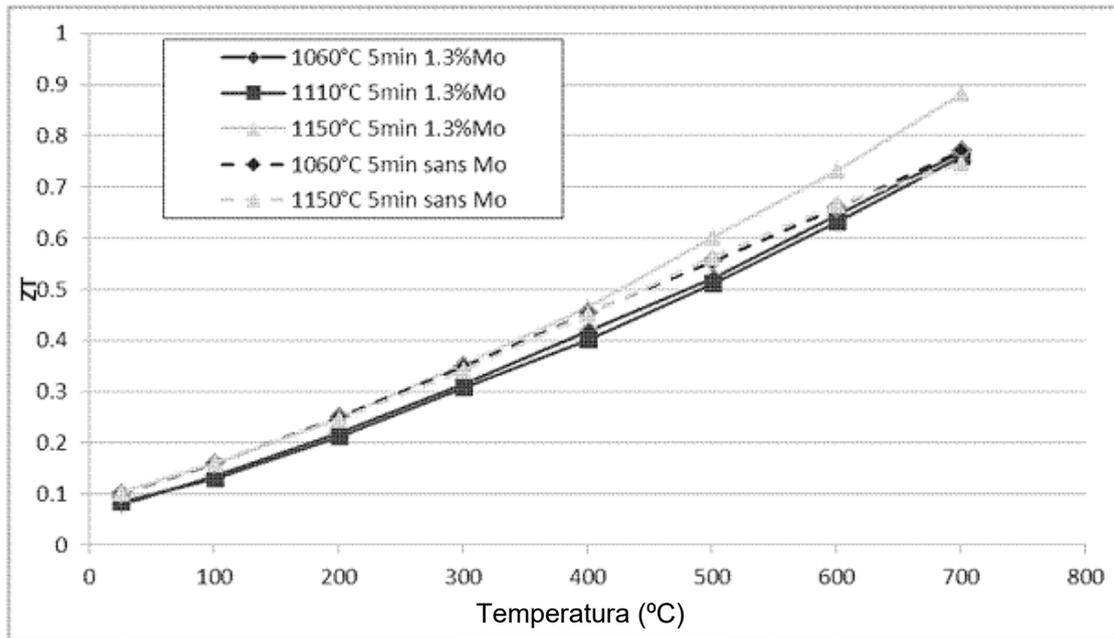
**Figura 4**



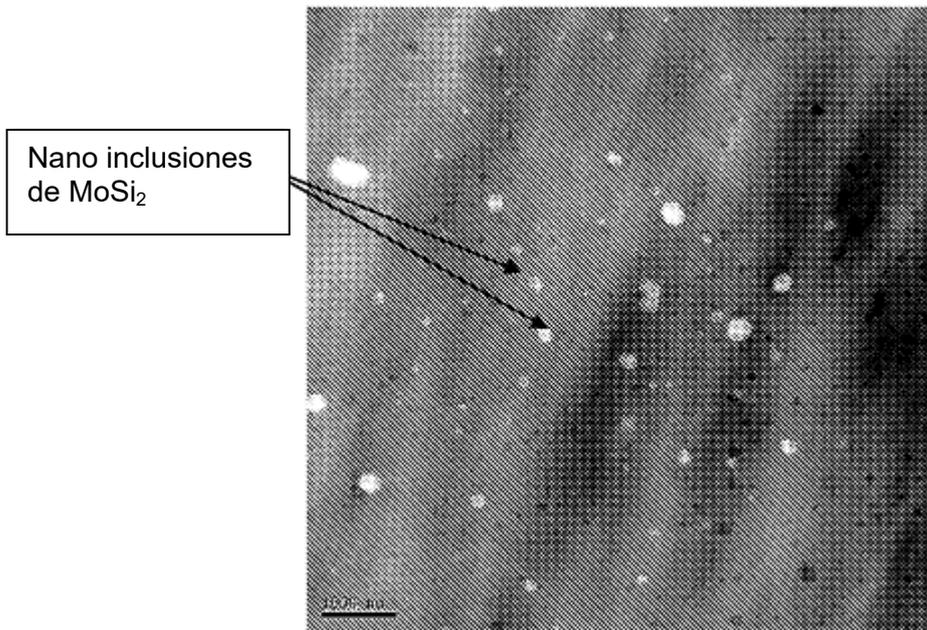
**Figura 5**



**Figura 6**

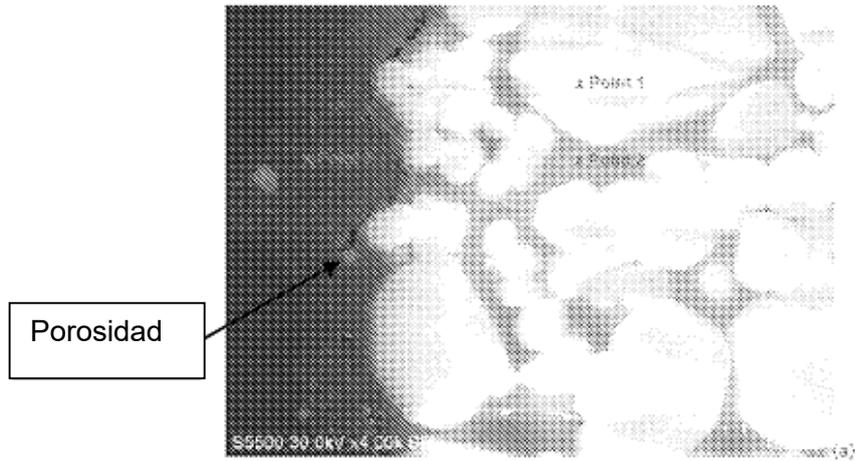


**Figura 7**

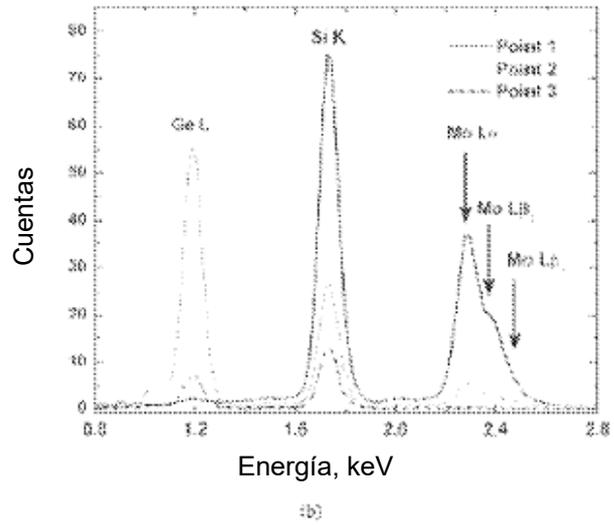


**Figura 8**

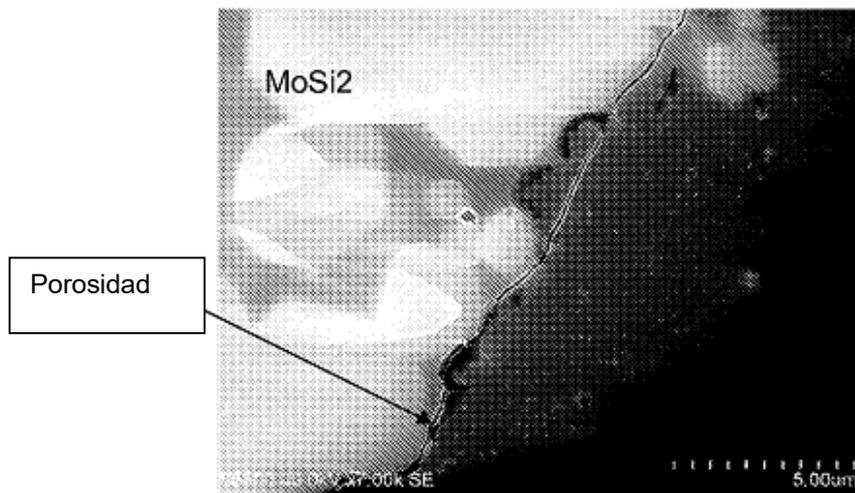
A/



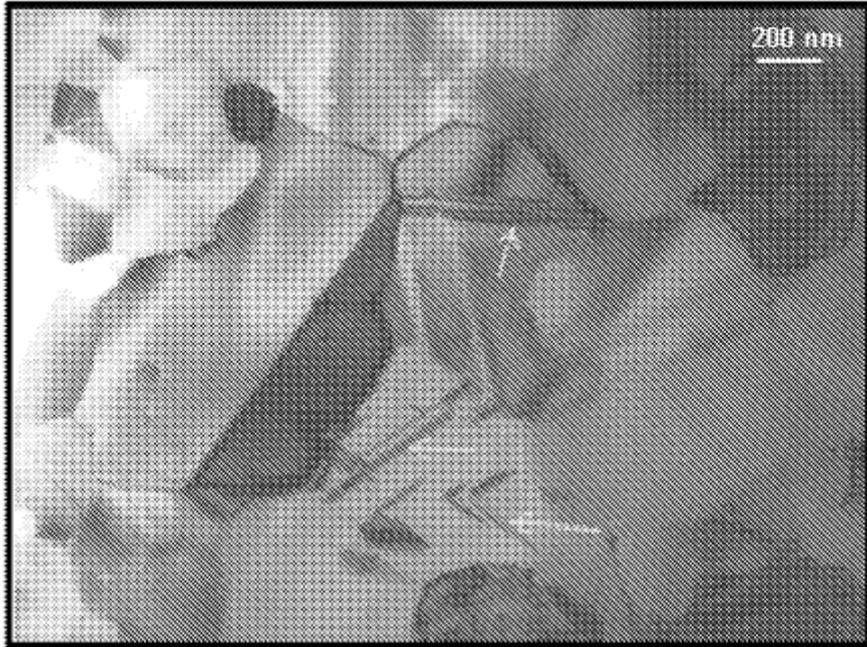
B/



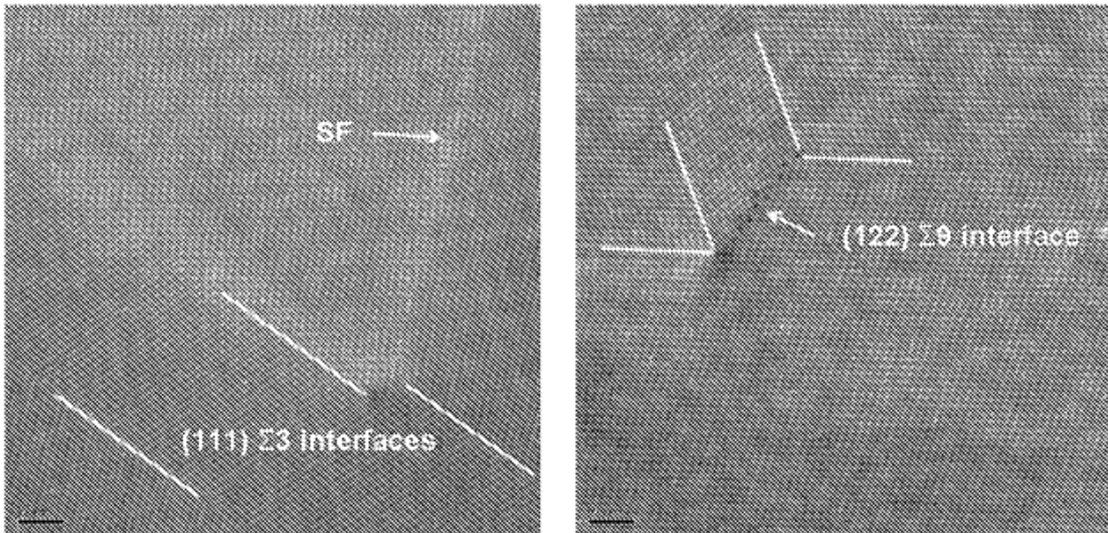
C/



**Figura 9**

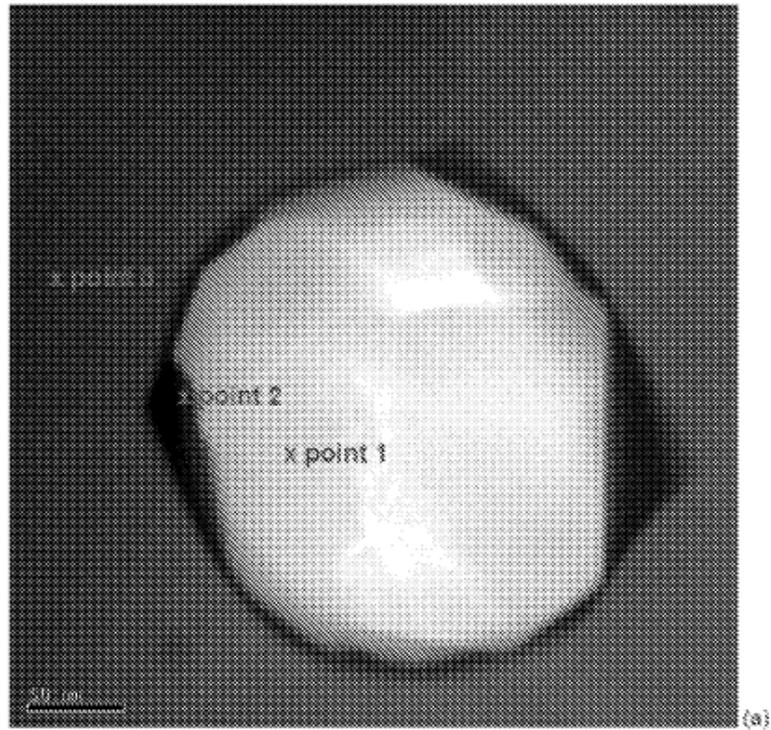


**Figura10**

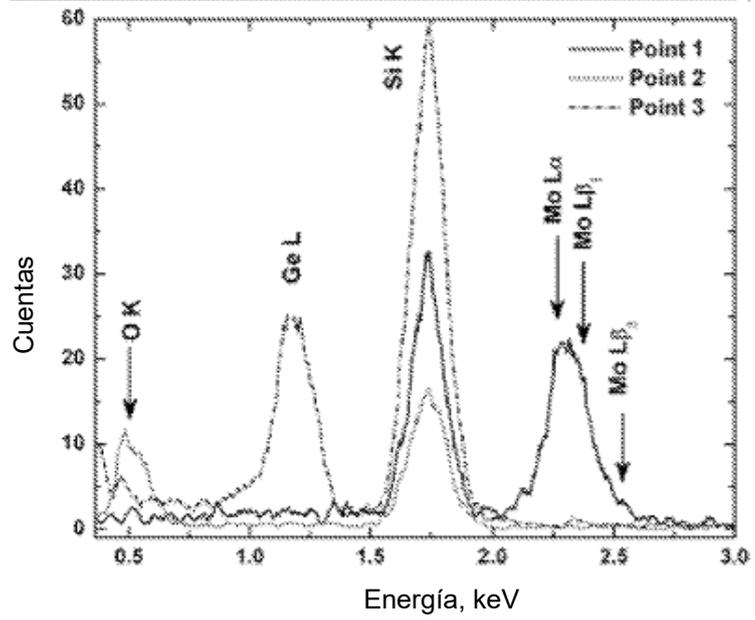


**Figura 11**

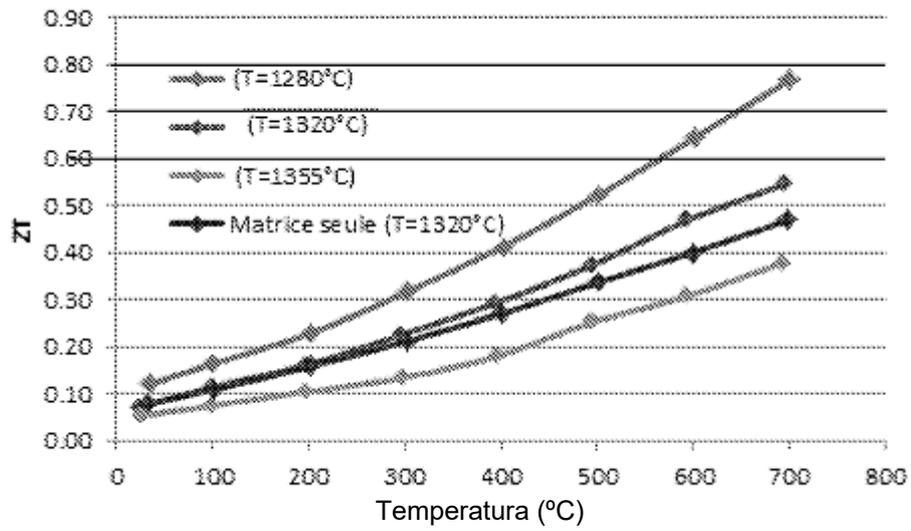
A/



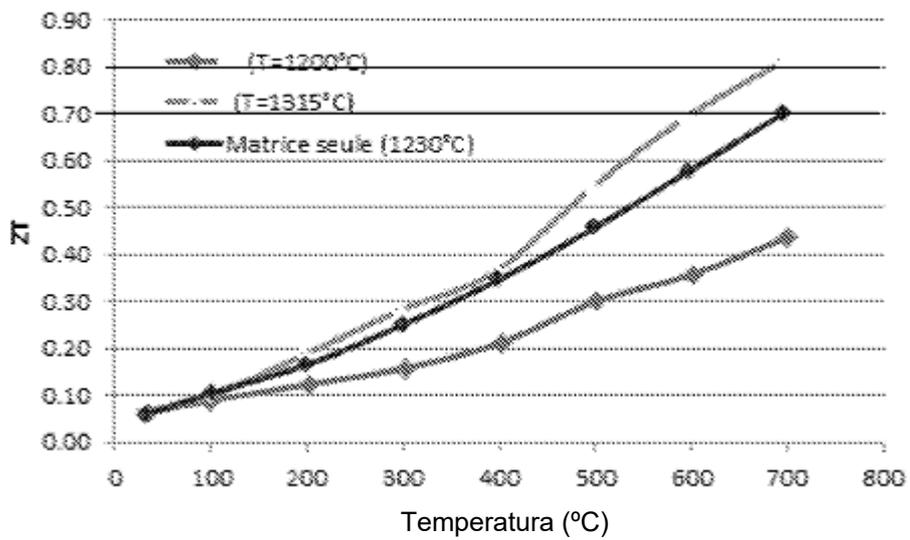
B/



**Figura 12**



**Figura 13**



**Figura 14**