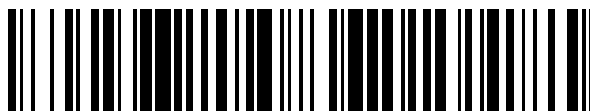


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 687 669**

51 Int. Cl.:

**C01B 33/037** (2006.01)

**H01L 31/0368** (2006.01)

**H01L 31/18** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **14.10.2011 PCT/EP2011/068007**

87 Fecha y número de publicación internacional: **19.04.2012 WO12049300**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **14.10.2011 E 11769891 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.06.2018 EP 2627467**

54 Título: **Elaboración de silicio policristalino por sinterización natural para aplicaciones fotovoltaicas**

30 Prioridad:

**15.10.2010 FR 1058441**

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

**26.10.2018**

73 Titular/es:

**COMMISSARIAT À L'ENERGIE ATOMIQUE ET  
AUX ENERGIES ALTERNATIVES (100.0%)  
Bâtiment "Le Ponant D", 25, rue Leblanc  
75015 Paris , FR**

72 Inventor/es:

**LEBRUN, JEAN-MARIE;  
MISSIEN, JEAN-MICHEL;  
PASCAL, CÉLINE;  
GARANDET, JEAN-PAUL y  
SERVANT, FLORENCE**

74 Agente/Representante:

**VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro**

ES 2 687 669 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

Elaboración de silicio policristalino por sinterización natural para aplicaciones fotovoltaicas

5 **Dominio técnico y técnica anterior**

La presente invención se refiere a la fabricación por la técnica de la sinterización natural de materiales de tipo semiconductor. El procedimiento empleado permite controlar la densidad y la porosidad del material tratado en función del espesor de la capa de óxido presente en su superficie.

10 Un procedimiento según la invención ofrece la posibilidad de utilizar la técnica de la sinterización natural para realizar placas de dimensiones y de propiedades adaptadas a aplicaciones en los dominios de la electrónica y de la fotovoltaica, entre otros.

15 El silicio es el principal elemento utilizado para la fabricación de componentes electrónicos y fotovoltaicos. Para lograr las propiedades buscadas en estos dominios, se utiliza silicio de una gran pureza (>99, 999 %). El silicio purificado se prepara generalmente en forma de lingotes. Sin embargo, en los dominios citados precedentemente, el silicio se utiliza en forma de placa cuyo espesor es del orden de algunas decenas a algunas centenas de  $\mu\text{m}$ , estas dimensiones son muy inferiores a su anchura y a su longitud (véase el documento FR 2 940 520). Se procede entonces a una conformación del material mediante recortes sucesivos. Estas etapas son costosas en cuanto a tiempo, a medios y a materia. En efecto, la cantidad de materia perdida puede alcanzar el 50 %. Esto representa un sobre coste de aproximadamente 10 % a 25 % sobre el procedimiento global de fabricación de un módulo fotovoltaico. El desarrollo de un procedimiento de elaboración de placas de silicio policristalino, sin etapa de recorte, es por lo tanto un desafío fundamental.

25 La metalurgia de los polvos ofrece una solución atractiva. Permite la conformación del material antes de su densificación, que se realiza por tratamiento térmico. De este modo, se suprimen las etapas de recorte. Este procedimiento de fabricación es por lo tanto flexible, rápido y económico.

30 Existen dos técnicas de sinterización: bajo o sin carga. La carga consiste en aplicar una fuerza exterior sobre una muestra, en el momento del tratamiento térmico, con el fin de favorecer la densificación. La utilización de un material en contacto con la muestra es un factor de riesgos de contaminación y de adhesión con el producto sinterizado. Además, el hecho de ejercer una fuerza de manera homogénea sobre la muestra es delicado y, en consecuencia, de tener una muestra de densidad homogénea. La sinterización bajo o con carga no permite tampoco obtener placas de pureza suficiente para aplicaciones en los dominios de la electrónica y de la fotovoltaica.

40 La segunda técnica de sinterización, llamada técnica de sinterización natural, sin carga o sin aplicación de una fuerza exterior, no permite alcanzar tasas de densidad importantes para materiales covalentes. Por lo tanto, es difícil obtener, por sinterización natural, placas de densidades altas. Esta dificultad para densificar se ha confirmado experimentalmente por varios estudios, especialmente por C. GRESKOVICH *et al.* (Sintering of Covalent Solids, Journal of the American Ceramic Society, 59(7-8):336-343, 1976).

Para el silicio, se anticipan diferentes hipótesis para explicar esta dificultad:

- 45
- una energía de límite de grano que sería anormalmente elevada, asociada con un coeficiente de difusión en el límite de grano que sería anormalmente débil;
  - la presencia en la superficie de partículas de una capa de óxido de silicio "nativo",  $\text{SiO}_2$ , muy estable, con un espesor del orden del nanómetro (Carl Wagner, Journal of Applied Physics, volumen 29, número 9, septiembre 1958).
- 50

A día de hoy, ninguna de estas hipótesis es unánime.

55 Por lo tanto, hasta la fecha, no ha sido posible obtener, por la técnica de la sinterización natural, placas de densidad superiores al 85 % respetando los criterios de pureza requeridos para aplicaciones en el dominio de la fotovoltaica (documento WO 2004/093202 A1).

60 Se plantea por lo tanto el problema de encontrar un nuevo procedimiento de sinterización natural que permita obtener densidades controladas.

Además, en vista de determinadas aplicaciones (baterías, especialmente), se busca disponer de silicio de porosidad controlada.

**Exposición de la invención**

65 La presente invención según las reivindicaciones adjuntas trata de un procedimiento de sinterización natural, o sin

carga, que permite la elaboración de una o varias placas de materiales covalentes como, por ejemplo, los materiales semiconductores, especialmente, el silicio o el germanio. La presentación de la invención hecha a continuación se puede generalizar a estos distintos materiales.

5 La invención se refiere en primer lugar a un procedimiento de sinterización de silicio, sin carga, que incluye:

- una colocación de una muestra de silicio en un horno,
- un tratamiento de esta muestra, inicialmente en forma granular o en forma de polvo, a al menos una temperatura y al menos una presión parcial de una o varias especies oxidantes para controlar el espesor de al menos una
- 10 capa de óxido de silicio en la superficie de esta muestra o en la superficie de los granos,
- eventualmente, una medida de variación de la masa de prueba durante el procedimiento de sinterización.

Para un procedimiento de este tipo, se controlan la densidad y/o la porosidad y/o la proporción de óxido de silicio.

15 En relación con los trabajos ya realizados, la densificación por sinterización natural del silicio es a priori desfavorable. Esta etapa de sinterización se realiza normalmente en una atmósfera neutra o reductora. En efecto, la sinterización de polvo metálico en este tipo de atmósfera permite facilitar la eliminación de los óxidos superficiales que son una "barrera" para la sinterización según M. Munir (Z. A. MUNIR. Analytical treatment of the role of surface oxide layers in the sintering of metals. Journal of Materials Science, 14(11):2733-2740, 1979). Sin embargo, el

20 inventor ha constatado, de manera sorprendente, un enlace entre el espesor de la capa de óxido presente durante el procedimiento de sinterización sin carga y la tasa de densificación y de porosidad de los materiales obtenidos.

La invención permite el control de la formación y/o de la eliminación parcial o total, de la capa de óxido en la superficie de la muestra en el momento del procedimiento de sinterización con el fin de obtener un material de

25 densidad y porosidad controladas.

El espesor de la capa de óxido puede además calcularse en función de las medidas de variación de masa del material y/o calcularse a partir de un modelo cinético simple.

30 Un procedimiento según la invención puede ir precedido de una etapa de conformación, por ejemplo, por compresión de la muestra o del material. La pieza en bruto (o pieza preformada) puede resultar especialmente de una conformación por procedimientos muy variados tales como la compresión uniaxial o isostática, en frío o en caliente. También puede convenir uno de los modos de conformación según la técnica del Metal Injection Molding (moldeo por inyección de metal, véase FR 2 931 297). Por ejemplo, se aplica una presión importante para favorecer la

35 obtención de una densidad elevada, una presión débil para favorecer la porosidad de la muestra o del comprimido.

El espesor de la muestra, antes del procedimiento de sinterización y según al menos una dirección, puede ser inferior a algunos milímetros, preferentemente inferior a 1 milímetro. La muestra según al menos una dimensión, es lo más fina posible con el fin de limitar los eventuales fenómenos de gradiente, en el momento de la difusión de

40 gases al exterior y/o al interior del comprimido.

Los polvos pueden ser de poco diámetro equivalente, por ejemplo, inferior a 500 nm, por ejemplo, entre 300 nm y 100 nm. Los polvos se obtienen entonces, por ejemplo, por descomposición de gases precursores como el silano. Unos granos de polvo de poco diámetro podrán ventajosamente conformarse con anterioridad con al menos una

45 presión baja, normalmente inferior a 600 MPa con el fin de evitar cualquier bloqueo del sistema de realización de la preforma.

Estos polvos de poco diámetro poseen una superficie específica elevada ( $> 5 \text{ m}^2/\text{g}$ ), eventualmente una cantidad de óxido en su superficie. Para un espesor de óxido dado, un polvo con un valor de superficie específica incluye una cantidad de silicio más importante, comparado con un polvo con una superficie específica de valor inferior. Con la misma cantidad de silicio tratado, el óxido se conserva de esta manera a temperatura más alta durante el

50 procedimiento de sinterización, lo que favorece la densificación.

Los polvos de diámetro superior a 500 nm pueden obtenerse por técnicas clásicas de trituración. Para esos granos de mayor diámetro, por ejemplo, entre 500  $\mu\text{m}$  y 5  $\mu\text{m}$ , se realizará ventajosamente una conformación previa con al menos una presión fuerte, normalmente superior o igual a 900 MPa. Esta o estas presiones fuertes permiten obtener una muestra con resistencia mecánica suficiente para conservar su forma. Los granos de polvo de mayor diámetro pueden preferirse para la obtención de un material que posee granos gruesos y por lo tanto de menor defectividad con el fin de que la vida útil de los portadores de carga sea superior al tiempo necesario en su recogida. Se puede

60 tener granos de tamaño intermedio, por ejemplo, entre 5  $\mu\text{m}$  y 500 nm, cuya conformación se realiza con anterioridad con las mismas presiones fuertes. Los polvos pueden incluir un espesor de óxido nativo comprendido entre 50 nm y cero, preferentemente entre 3 nm y 0.

La muestra puede constituirse por una mezcla de polvo que incluye granos de dimensiones diferentes con el fin de favorecer el crecimiento de los granos y la densificación de la mezcla. En efecto, los polvos finos, que tienen una superficie específica más elevada, favorecen el fenómeno de densificación en el momento del procedimiento de

65

sinterización. El fenómeno de crecimiento de los granos se favorece por la presencia de granos muy dispersos en tamaño. La presencia de granos gruesos es una característica buscada para aplicaciones en fotovoltaica. Un procedimiento según la invención permite el control de la densificación de la muestra y/o del tamaño de los granos de la muestra sea cual sea la granulometría del polvo utilizado.

5 Según la invención, la atmósfera que rodea la muestra incluye una o varias especies oxidantes, es decir, una especie de composición  $RO_n$  en la que n es un número positivo y R un elemento químico. La atmósfera puede componerse por un gas vector neutro y por una o varias especies oxidantes con respecto al material, por ejemplo, de tipo  $O_2$  y/o  $H_2O$ , y/o  $CO$ , y/o preferentemente  $SiO$ .

10 La presión (o presión parcial oxidante) y/o el caudal de especie oxidante y/o la temperatura pueden variar o quedar constantes en el momento del procedimiento de sinterización para controlar el espesor de la capa de óxido sobre la muestra o del material.

15 El espesor de la capa de óxido puede controlarse para obtener una densidad y/o un contenido de oxígeno y/o de silicio en el material deseado. Este espesor puede ser homogéneo o no homogéneo en la escala de la muestra o del comprimido tratado, y/o en la escala del polvo que lo compone antes de la sinterización.

20 Se puede controlar igualmente el tamaño de los poros de la muestra, después de la eliminación de la capa de óxido, en función del tratamiento térmico.

Un modo de realización de la invención incluye una o varias mesetas en el momento del tratamiento térmico con el fin de controlar el agrandamiento del tamaño de los granos y de los poros de la muestra.

25 Además, se puede medir la contracción de la muestra y eventualmente se puede calcular la variación de volumen, a partir de esta medida, durante el procedimiento de sinterización según la invención.

30 Se puede realizar también un cálculo de densidad del material a partir de las medidas y/o de los cálculos de masa y de la contracción del material.

La velocidad de subida de temperatura y/o el caudal de la especie oxidante pueden elegirse para controlar la velocidad de ataque de la capa de óxido. De esta manera se puede limitar o favorecer la oxidación del silicio en el momento del procedimiento de sinterización según la invención.

35 El espesor de la muestra, después del tratamiento según uno de los procedimientos de sinterización anteriores, y según al menos una dirección, es suficiente para permitir su manipulación. Al menos un espesor del comprimido puede ser superior a 10 o 50  $\mu m$ , o comprendido entre 100 y 500  $\mu m$ , preferentemente igual a aproximadamente 300  $\mu m$ .

40 La invención se refiere igualmente a un dispositivo de sinterización sin carga, según las reivindicaciones adjuntas, de sinterización de silicio preferentemente, que incluye:

- un horno,
- unos medios de control de la temperatura del recinto del horno,
- 45 - unos medios de control de la presión parcial oxidante en el recinto del horno,
- unos medios que controlan los medios de control de la temperatura y de la presión parcial oxidante en el horno de tal manera que se controle el espesor de la capa de óxido sobre el silicio.

50 El dispositivo puede igualmente incluir unos medios de medida de variación de la masa de la muestra durante el tratamiento térmico.

El dispositivo puede igualmente incluir unos medios de medida de contracción de una muestra de silicio, por contacto (por ejemplo, con la ayuda de un palpador) o a distancia (por ejemplo, con la ayuda de medios ópticos).

55 Según un modo de realización del dispositivo, un sistema de válvulas unidas a un gas vector neutro (por ejemplo, helio o argón) y un gas oxidante (por ejemplo, agua) permite controlar la proporción, el caudal y la presión de la mezcla de estos gases en el recinto del horno.

60 Una variante del dispositivo según la invención puede incluir medios de cálculo del espesor de una capa de óxido en función de las medidas de variación de la masa del material y/o de un modelo cinético simple de cálculo de la masa de la muestra.

65 Un dispositivo de este tipo puede incluir además medios de cálculo de densidad del material a partir de las medidas de variaciones de masa y/o de un modelo cinético simple de cálculo de la masa de la muestra y de las medidas de contracción del material.

5 Un dispositivo según la invención puede incluir unos medios electrónicos conectados a uno o varios de los elementos anteriores para poder controlar uno o varios parámetros del dispositivo. Según una alternativa, los medios electrónicos pueden realizar uno o varios cálculos como, por ejemplo, el cálculo de espesor de la capa de óxido sobre el material y/o del volumen de la muestra y/o de la densidad y/o de la porosidad y/o de la proporción del material y de su óxido.

10 Un dispositivo de este tipo puede permitir a un operario controlar el conjunto del dispositivo por medio de un medio de visualización de los datos y de una interfaz de mando (por ejemplo, un teclado) conectados con los medios electrónicos.

10 Un producto según la invención incluye o está constituido de silicio y de sílice remanente con proporción y densidad controladas con el fin de crear zonas puntuales que permiten la captura de impurezas en el material, tales como el oxígeno y/o el carbono y/o de impurezas metálicas (efecto "getter").

15 El producto se obtiene preferentemente en forma de placa cuyo espesor es superior a 50  $\mu\text{m}$  con el fin de poder manipularlo.

### Breve descripción de los dibujos

20 Las figuras 1A y 1B son esquemas de un ejemplo de realización de un dispositivo según la invención compuesto por un horno, medios de soporte de muestras, medios de medida de contracción de la muestra, medios de control de la temperatura y de la atmósfera en el recinto del horno (figura 1B) y eventualmente medios de medida de la masa de la muestra (figura 1A).

25 La figura 2 es un esquema de un dispositivo según la invención constituido por un palpador en contacto con la superficie de una muestra en el recinto del horno con el fin de medir su contracción.

La figura 3 es un esquema de una sección transversal de una muestra obtenida según la invención.

30 La figura 4 incluye una curva (I) de transición entre crecimiento (zona A) y decrecimiento del óxido de silicio (zona B) en función de la presión (en ppm) de especie oxidante presente en la atmósfera que rodea la muestra y de la temperatura ( $^{\circ}\text{C}$ ) del tratamiento térmico en el momento del procedimiento de sinterización.

35 La figura 5 está compuesta por curvas de granulometría asociadas a los polvos de diámetro medio (en  $\mu\text{m}$ ) (M) y grueso (G). Las medidas se realizan por granulometría láser.

40 La figura 6 muestra curvas de pérdida de masa (en mg) del polvo de granulometría fina (F) en función de la temperatura (en  $^{\circ}\text{C}$ ) para diferentes ejemplos de velocidad de tratamiento térmico bajo un caudal constante de dos litros por hora.

45 La figura 7 está constituida por varias curvas en función del tiempo (en min) de contracción de polvos con granos de diámetro fino (F), medio (M) y grueso (G), de tamaños medios respectivamente equivalentes a 200 nm, 14  $\mu\text{m}$  y 130  $\mu\text{m}$  en el momento de un procedimiento de sinterización según la invención. Los polvos se preforman en forma de comprimidos de 8 mm de diámetro y aproximadamente 7 mm de altura. La temperatura sube hasta 1350  $^{\circ}\text{C}$  a una velocidad de 1,25  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  y la presión de agua controlada es igual a 80 ppm en un caudal constante de dos litros por hora.

50 La figura 8 incluye curvas de espesor de óxido (en nm) y de densidad relativa de una muestra en función del tiempo (en min) en el momento de un procedimiento de sinterización según la invención. La temperatura sube hasta 1350  $^{\circ}\text{C}$  a una velocidad de 0,625  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ , bajo una presión parcial de agua constante, igual a 80 ppm atómica y un caudal constante de dos litros por hora.

### Exposición detallada de modos de realización

55 La invención propone un procedimiento de sinterización natural para controlar el espesor de la capa de óxido sobre un material en el momento de su tratamiento térmico. De esta manera es posible controlar la densidad y/o la porosidad del material.

60 A continuación, se exponen un dispositivo y un modo de realización de un procedimiento según la invención. Por razones de claridad, los elementos idénticos sobre figuras diferentes se designan por las mismas referencias numéricas.

En primer lugar, se describirá un ejemplo de un dispositivo que se puede implementar en el marco de la invención.

65 Este dispositivo incluye un horno 22 (figura 1A) que puede calentarse, por ejemplo, por unas resistencias eléctricas 25 conectadas a una caja de mando 27. Los medios 25 y 27 que permiten regular la temperatura en el recinto del

horno 24.

Unos medios 42 tales como un conjunto de caudalímetros, se conectan a una fuente de gas vector 44 y a una fuente de gas oxidante 46, por ejemplo, vapor de agua. Estos permiten controlar el caudal, la proporción y la presión de una mezcla de los gases 44 y 46. Esta mezcla, a continuación, se introduce en el recinto del horno 24.

Una alternativa posible, para la obtención del gas que incluye la especie oxidante, puede consistir en hacer borbotear un gas seco en un baño de agua termostáticamente regulado de tal manera que la mezcla gaseosa alcance la presión de vapor de agua deseada (algunos %). Entonces, se puede regular el caudal del gas vector que incluye la especie oxidante, en este caso agua, con la ayuda de los medios 42.

Otra alternativa puede consistir en poner al vacío el recinto 24. La presión parcial oxidante se regula entonces con la ayuda de una microfuga de gas oxidante, por ejemplo, de aire hacia el interior del recinto.

La temperatura y la presión parcial de especie oxidante del gas que rodea la muestra 2 o las muestras 2 y 4 se miden por medio de, respectivamente, una sonda de temperatura 34 y una sonda 38 que permite medir la proporción de especie oxidante (o presión parcial) como, por ejemplo, una sonda higrométrica. Una sonda y/o las dos sondas pueden estar en contacto o no con la muestra. Los materiales que componen las sondas se eligen de tal manera que no reaccionen con la muestra, como por ejemplo, tungsteno con una muestra de silicio.

El recinto del horno 24 puede incluir uno o varios soportes 26 mantenidos por una estructura 30 (figura 1B). La estructura 30 puede estar igualmente suspendida de un dispositivo de medida de masa 32, por ejemplo, una balanza o termobalanza (figura 1A). Se entiende por "termobalanza" una balanza adaptada para funcionar en medios con temperaturas elevadas, midiendo la variación de masa de la muestra. Los soportes 26 están destinados a llevar la o las muestras prefomadas 2 y 4. La estructura 30 así como los soportes 26 se realizan de una materia que no reacciona con la o las muestras. En el caso de muestras de silicio, el metal elegido es, por ejemplo, tungsteno recubierto por silicio con el fin de evitar cualquier fenómeno de interacción.

La contracción de la muestra puede medirse por reflexión, sobre una cara de la muestra 2, de una señal emitida por una fuente láser 48. La señal reflejada se detecta por un diodo fotosensible 50 conectado a un dispositivo electrónico 60 con el fin de calcular la contracción de la muestra. Los medios 48 y 50 se colocan, por ejemplo, al exterior del recinto del horno 24. Las medidas se realizan a través de una abertura o de un visor 29 transparente con una longitud de onda del láser.

Todos los demás dispositivos en contacto o no con la muestra que permiten medir la variación de contracción de la muestra convienen para la realización de este aspecto de la invención. Por ejemplo, la medida de la contracción se puede realizar con la ayuda de un palpador 52, en contacto con la muestra 2, que no reacciona con la muestra. Con el fin de evitar cualquier reacción entre el palpador y el producto sinterizado, unas placas intermedias, por ejemplo, dos placas de silicio 56 y de alúmina 58, pueden intercalarse entre un palpador de alúmina y la superficie de la muestra 2 (figura 2). La variación de volumen se calcula por los medios (60) a partir de las medidas de contracción realizadas por una caja 54 conectada con el palpador (52).

El dispositivo incluye unos medios electrónicos 60 tales como un ordenador o una calculadora. Los medios de control y de medida 27, 32, 34, 38, 42, 48 y 50 se conectan a los medios electrónicos 60. A partir de estas informaciones, las operaciones de cálculo se realizan por los medios 60. Estos medios pueden programarse para implementar un procedimiento de sinterización según la invención. Los parámetros del procedimiento como, por ejemplo, la temperatura y/o la presión y/o el caudal y/o la contracción y/o la variación de masa de la muestra pueden controlarse por los medios 60. A partir de las medidas y de los parámetros del procedimiento de sinterización, se pueden realizar unos cálculos por los medios 60 tales como el cálculo de la masa y/o del espesor de la capa de óxido y/o de la densidad y/o de la porosidad de la muestra. Una pantalla de visualización 62 permite visualizar los diferentes parámetros y cálculos en forma de gráficos o de valores con el fin de controlar el procedimiento. Un operario puede, además, con la ayuda de estos medios y de medios que forman una interacción tales como un teclado, introducir instrucciones de regulación del sistema y/o parámetros del procedimiento implantado, por ejemplo, una temperatura y/o una subida de temperatura y/o una variación de presión y/o de caudal de gas oxidante.

En una variante del dispositivo anterior el experimentador puede librarse de la utilización de una termobalanza utilizando un modelo cinético simple desarrollado por el inventor. En este caso, el dispositivo incluye los medios ya descritos anteriormente en conexión con la figura 1A pero ya no incluye los medios 32, como se ilustra en la figura 1B. Esto puede resultar más simple de instalar y menos costoso.

Suponiendo que el equilibrio termodinámico se alcance siempre y que la difusión no limite la salida de las especies, que puede ser el caso para las placas demasiado finas (< 1 mm), la masa de óxido puede estimarse, por ejemplo, para el silicio y, por ejemplo, para una especie oxidante como el agua, según la ecuación (1) siguiente con la ayuda de los medios 60:

$$m_{t+\Delta t}^{SiO_2} = m_t^{SiO_2} + \frac{Q}{RT_0} (P_t^{H_2O} - P_{eq}^{H_2O} - P_{eq}^{SiO}) \left( M_O + \frac{1}{2} M_{Si} \right) \times \Delta t \quad (1)$$

5 donde  $P_{eq}^x$  y  $M_x$  son respectivamente la presión parcial en equilibrio y la masa molar de la especie x, Q es el caudal del gas portador en el recinto, R la constante de los gases perfectos,  $T_0$  la temperatura en el lugar donde se mide el caudal del gas portador y t,  $\Delta t$  el tiempo y la variación de tiempo.

En paralelo, la densidad relativa de la muestra se puede calcular con la ayuda de la ecuación (2) suponiendo que la contracción es isotropa:

$$d_{t+\Delta t}^p = \frac{m_{t+\Delta t}^p}{\rho_{Si} \times V_t^p \left( 1 + \frac{L_{t+\Delta t}^p - L_t^p}{L_t^p} \right)^3} \quad (2)$$

15 donde  $m_{t+\Delta t}^p$  representa la masa de sílice y de silicio que constituye la muestra,  $V_t^p$  el volumen de la muestra en el instante t y  $L_t^p$  la media de la longitud de la muestra en una de las tres direcciones del espacio en el instante t,  $\rho_x$  es la masa volumétrica de la especie x. En este caso también, los cálculos se pueden hacer con la ayuda de los medios 60.

Un ejemplo de implementación de un procedimiento según la invención se va a describir ahora.

20 Se dispone una muestra en un horno como se describe anteriormente. Por ejemplo, se introducen una o varias preformas 4 en el recinto del horno 24, se pueden colocar sobre los soportes 26. En la continuación del procedimiento, se considerará una única preforma 2 por claridad.

25 El horno se calienta a una temperatura que permite la realización de una sinterización, temperatura que permanece inferior a la temperatura de fusión del material. Con la ayuda de los medios 42, la presión parcial de especie oxidante (aquí agua) se controla para favorecer el crecimiento o la eliminación de una capa de óxido en la superficie del material.

30 Durante la sinterización las medidas de pérdida de masa se obtienen con la ayuda de una termobalanza 32 conectada a la estructura 30. La medida de la contracción del material se efectúa con la ayuda de los medios 48, 50.

En el caso del silicio, se eleva la temperatura del horno por los medios 25 y 27 de tal manera que alcance la gama de temperaturas muy altas que se sitúe entonces entre 1000 °C y la temperatura de fusión, 1414 °C. La subida de temperatura es de 0,625 °C por minuto.

35 De una manera general, las condiciones de temperatura y de presión parcial de las especies oxidantes se eligen con anterioridad para favorecer el crecimiento o la eliminación del óxido del material, por ejemplo, a partir de datos termodinámicos de este material. En la figura 4 que reúne tales datos para el silicio, la curva I delimita una zona A y una zona B. La zona A corresponde al fenómeno de oxidación pasiva y a la formación de sílice sólida en la superficie del silicio. En la zona B, el fenómeno de oxidación activa este producto, lo que significa que la sílice se reduce por el silicio en una especie gaseosa. En el transcurso del procedimiento de sinterización, las condiciones de presión y de temperatura permiten situarse en la zona A o la zona B, respectivamente de formación o de eliminación de una capa de óxido.

45 Para temperaturas comprendidas entre 400 °C y 1000 °C, las medidas de masa de la muestra por el medio 32 muestran un crecimiento de su masa. El silicio se oxida de manera pasiva por el agua según la reacción 1:



50 Por encima de 1000 °C, el inventor ha notado en función de la temperatura, del caudal y de la presión de gas oxidante que la muestra puede perder masa, lo que no estaba previsto por la bibliografía.

55 En efecto, según M. Carl Wagner (Journal of Applied Physics, volumen 29, número 9, septiembre 1958), la oxidación activa del silicio está muy limitada por la presencia de una capa de sílice en la superficie del silicio. Según el autor, la capa de sílice es muy impermeable a las especies oxidantes. Desde entonces, se consideró que el silicio solo podía ser oxidado activamente según la reacción 2, una vez eliminada la capa de sílice por otra reacción 3 que tiene lugar a una temperatura más alta.



**adaptado al caso de una atmósfera bajo hidrógeno**

Sin embargo, el inventor ha demostrado que el ataque del silicio se produce igualmente en presencia de sílice sobre la superficie del silicio según la reacción 4:

5



Las reacciones anteriores de reducción y de oxidación dependen de dos parámetros: la temperatura (llamada temperatura de transición) y de la presión de la especie o de las especies oxidantes (llamada presión de transición). Es posible controlando estos parámetros favorecer una o la otra. Estos parámetros se calculan a partir de los datos termodinámicos disponibles en la bibliografía (W. Malcolm y Jr. Chase. Nist-janaf thermochemical tables. En Journal of Physical and Chemical Reference Data, volumen 9. American Chemical Society, American Institute of Physics, 4ª edición, 1998). La curva de la figura 4 se calcula a partir de estos datos.

10

15

Por lo tanto, es posible controlar con precisión la formación según la reacción 1, y/o la eliminación según la reacción 4 de la capa de sílice en la superficie de los granos de silicio colocándose en la zona A o B respectivamente. Las reacciones puestas en juego (reacción 1 o 4) son conocidas en estos casos. Entonces, es posible atribuir a las variaciones de masa de la muestra, la formación o la eliminación de los elementos implicados en las reacciones 1 o 4. Con la ayuda del cálculo de masa de sílice siguiente, suponiendo que la difusión no limite la salida de las especies, se asciende de esta manera al espesor de la capa de óxido en la superficie de los polvos. Se calcula la masa de óxido creada o eliminada a partir de las medidas realizadas por los medios 32 según la ecuación (3):

20

$$\begin{aligned} \text{si } \left( \frac{\partial m}{\partial t} \right)_t > 0 \quad m_{t+\Delta t}^{SiO_2} &= m_t^{SiO_2} + \Delta t \times \left( \frac{\partial m}{\partial t} \right)_t \times \left( 1 + \frac{M_{Si}}{2M_O} \right) \\ \text{si } \left( \frac{\partial m}{\partial t} \right)_t < 0 \quad m_{t+\Delta t}^{SiO_2} &= m_t^{SiO_2} + \Delta t \times \left[ \left( \frac{\partial m}{\partial t} \right)_t + P_t^{H_2O} \times \frac{QM_{Si}}{RT_0} \right] \times \left( 1 - \frac{M_{Si}}{2(M_{Si} + M_O)} \right) \end{aligned} \quad (3)$$

25

donde  $M_x$  representa la masa molar de la especie  $x$ ,  $P_t^x$  es la presión parcial de la especie  $x$  en el instante  $t$ ,  $Q$  simboliza el caudal del gas portador en el recinto,  $R$  es la constante de los gases perfectos y  $T_0$  representa la temperatura en el lugar donde se mide el caudal del gas portador.

30

A partir del cálculo de la masa, es posible entonces calcular la repartición de la cantidad de sílice en la superficie de los granos de silicio (cuyos tamaños son conocidos) según la ecuación (4):

$$e_{t+\Delta t}^{SiO_2} = e_t^{SiO_2} + \frac{m_{t+\Delta t}^{SiO_2} - m_t^{SiO_2}}{S.S. \times m_{Si} \times \rho_{SiO_2}} \quad (4)$$

35

donde  $m_t^x$  simboliza la masa de especie  $x$  en el instante  $t$ , S.S. es la superficie específica de los polvos,  $\rho_x$  la masa volumétrica de la especie  $x$  de masa  $m_x$ .

Según una etapa posible del procedimiento, a partir de las medidas de masa y de las ecuaciones (1) y (2) o (3) y (4), el espesor de óxido en la superficie del silicio se calcula por los medios 60.

40

Por lo tanto, controlando la velocidad de subida o de bajada de temperatura por los medios 25, 27 y 34, la presión y el caudal de especie oxidante por los medios 42 y 38, se puede controlar las reacciones 1 y 4 en el tiempo. En consecuencia, es posible controlar el espesor de la capa de sílice en el momento de la sinterización sin carga y conocer su valor.

45

Por otra parte, el operario puede tener en cuenta la difusión de las especies gaseosas ( $H_2O$ ,  $SiO...$ ) en la muestra o en el recinto, por ejemplo, por implementación de una modelización por elementos terminados de la pieza que permite resolver las ecuaciones clásicas de convección-difusión.

50

Además, el inventor en el transcurso de estas investigaciones ha confirmado la hipótesis de M. William S. Coblenz (Journal of Materials Science 25 (1990) 2754-2764) según la cual la sílice juega un papel en el fenómeno de densificación del silicio. M. Coblenz supone que la sinterización del silicio en presencia de óxido permitiría inhibir el proceso de difusión de superficie, no densificante, a favor de un fenómeno densificante. Gracias al procedimiento según la invención, el procedimiento de densificación del silicio se controla a partir del control del tratamiento térmico (temperatura y velocidad del tratamiento), y del control de la especie oxidante en contacto con la muestra (caudal y/o presión). En efecto, los ejemplos a continuación de procedimientos según la invención muestran claramente un dominio de la densidad del material obtenido.

55



Un primer ejemplo de realización de un procedimiento según la invención utiliza un polvo de silicio de una pureza 5N (>99, 999 %). La pureza del polvo se elige en función de los criterios asociados con la aplicación final (por ejemplo de la fotovoltaica). El polvo denominado F, posee una superficie específica BET igual a 11,7 m<sup>2</sup>/g. Esto corresponde a partículas primarias del orden de 220 nm con un espesor de óxido nativo igual a 0,46 nm. Las partículas de aproximadamente 220 nm se reagrupan en "collares" que pueden alcanzar algunos micrómetros (tabla I):

Polvo	Proveedor	MEB	Retenido para el estudio		Morfología
			Superficie específica	Diámetro equivalente	
<b>F</b>	S'tile	# 200 nm	11,7 m <sup>2</sup> /g*	220 nm*	Esférica
<b>M</b>	Alfa Aesar Ref: 35662	< 40 µm	0,18 m <sup>2</sup> /g**	14 µm**	Partículas angulosas
<b>G</b>	Alfa Aesar Ref: 36212	# 100 - 300 µm	0,02 m <sup>2</sup> /g**	130 µm**	Partículas angulosas

\*Estimados con la ayuda de la medida de la superficie específica BET  
\*\*Estimados con la ayuda de la medida de granulometría LASER

Tabla I

- 10 Tanto para este ejemplo como para los siguientes, las técnicas empleadas para caracterizar los polvos son la observación por microscopía electrónica de barrido (MEB), la granulometría LASER y las medidas de superficie específica por el método Método Brunauer, Emmett y Teller (BET). Las medidas de la tabla anterior no tienen en cuenta las impurezas de oxígeno ligadas a la presencia de óxido nativo en la superficie de los polvos. El polvo puede entonces poseer un espesor de óxido nativo comprendido entre cero y 50 nm, preferentemente entre 0 y 3 nm.
- 15 El polvo está preformado por métodos clásicos relacionados con la técnica de la sinterización, como por ejemplo, los métodos utilizados en la patente FR n.º 2 934 186. Se forma por compactación una pieza cilíndrica en bruto de 8 mm de diámetro y de 7 mm de altura. El bruto en este último ejemplo de realización del procedimiento posee una densidad relativa igual al 53 %, tabla II:

Polvo	Densidad compactada	Presión de conformación	Densidad después de sinterización	
			Densidad en bruto	1350 °C - 3 h
<b>F</b>	4 % ρ <sub>th</sub>	50 MPa conformación uniaxial 450 MPa presión isostática	53 % ρ <sub>th</sub>	63 % ρ <sub>th</sub>
<b>M</b>	27 % ρ <sub>th</sub>	900 MPa presión uniaxial	63 % ρ <sub>th</sub>	66 % ρ <sub>th</sub>
<b>G</b>	34 % ρ <sub>th</sub>	900 MPa presión uniaxial	73 % ρ <sub>th</sub>	75 % ρ <sub>th</sub>

Tabla II

Las medidas de densidad compactada presentadas en la tabla II se realizan en bruto y después de sinterización a 1350 °C durante una hora.

- 25 Para el polvo F, la preforma o pieza en bruto se realiza aplicando una presión uniaxial leve igual a 50 MPa. No se sobrepasa este valor con el fin de que los granos no se deslicen entre el pistón y la matriz, lo que conllevaría riesgos de bloqueo del conjunto. A continuación, se realiza una compresión isostática en frío para alcanzar una densidad en bruto del 53 %. La contracción global para este polvo en el momento de la etapa de sinterización es más importante que para los polvos de tamaños más gruesos, ya que el fenómeno de contracción se favorece con partículas de pequeñas dimensiones (tabla III).

Se utiliza una mezcla de gas portador He-H<sub>2</sub> (4 %) y gas oxidante H<sub>2</sub>O (80 ppm). La mezcla de gas se introduce en el recinto 24 con un caudal de 2 litros por hora, se ajusta y se controla respectivamente por los medios 42 y 38.

- 35 A partir de las medidas de la variación de masa del material (figura 6) y de contracción del producto sinterizado (figura 7), la densidad de la pieza se calcula por los medios 60. Estas medidas y los valores se trasladan en la figura 8 que se pueden visualizar en la pantalla 62. Con la ayuda de la figura 8, el operario puede controlar el espesor de sílice en la superficie de los polvos y la contracción en paralelo durante el procedimiento de sinterización según la invención.

40 Según una variante del procedimiento anterior, el operario fija la presión de especie oxidante a 80 ppm y hace variar la temperatura de manera que se sitúe en la zona B de la figura 4 durante el procedimiento de sinterización con el fin de favorecer la salida del conjunto del óxido antes de que el comprimido de polvo F alcance una densidad superior al

63 %.

Según otro ejemplo de implementación del procedimiento, se utiliza un polvo de silicio denominado M, de pureza similar al polvo F. El polvo M posee cristales cuyo diámetro equivalente está centrado alrededor de 14  $\mu\text{m}$  (tabla I).  
 5 Unas partículas más finas se asocian con cristales angulosos cuyo diámetro equivalente se centra alrededor de 300 nm (figura 5). Estas partículas finas representan un poco menos del 10 % del volumen.

El polvo M posee una muy buena colabilidad, en parte relacionada con su morfología que se presta poco a la formación de aglomerados. Las placas se conforman, sin aglomerante, aplicando una resistencia forzada uniaxial de al menos 900 MPa con el fin de obtener una resistencia mecánica. La densidad en bruto del orden del 63 % antes de la sinterización, aumenta después de sinterización al 66 % (tabla II).  
 10

Un tercer ejemplo de realización según la invención utiliza un polvo de silicio denominado G, de pureza similar al polvo F. El polvo G posee unos cristales muy gruesos cuyo diámetro equivalente está comprendido entre 50 y 300  $\mu\text{m}$  (tabla I, figura 5).  
 15

El polvo posee muy buena colabilidad, en parte relacionada con su morfología que se presta poco a la formación de aglomerados. Las placas se conforman, sin aglomerante, aplicando una resistencia forzada uniaxial superior a 900 MPa con el fin de obtener una resistencia mecánica. La densidad en bruto del orden del 73 % antes de la sinterización, es del 75 % después (tabla II).  
 20

La tabla siguiente (tabla III) traslada las medidas de dilatación térmica, de contracción y de pérdida de masas observadas y calculadas para los polvos F, M y G, en el momento de un tratamiento térmico a una velocidad de 1,25  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  para alcanzar una meseta de 1350  $^{\circ}\text{C}$ .  
 25

Polvo	Dilatación (%) 150 - 1000 $^{\circ}\text{C}$	Contracción global (%)	Pérdida de masa observada (%)	Espesor de óxido estimado (nm)
F	0,65	6,9	2,7	0,5
M	0,41	1,6	3,4	25
G	0,41	0,7	0,9	5

Tabla III

Según otro ejemplo de realización de un procedimiento según la invención, se utiliza un polvo de silicio de superficie específica BET igual a 51,6  $\text{m}^2/\text{g}$ . El valor de la superficie específica corresponde a partículas primarias del orden de 50 nm, con un espesor de óxido nativo igual a 0,5 nm. La pieza formada según el procedimiento de la invención posee una densidad relativa igual al 51 %.  
 30

La presión parcial de agua en el gas se mantiene siempre constante e igual a 80 ppm. La temperatura de tratamiento térmico aumenta según una velocidad de 50  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ . Cuando el recinto alcanza una temperatura de 1350  $^{\circ}\text{C}$ , una mayoría de sílice permanece presente en el material. Las placas de silicio obtenidas tienen entonces el tiempo de densificarse al 98 % antes de la contracción global de la sílice. Otra alternativa consiste en conservar una velocidad leve aumentando la presión de especies oxidantes para alcanzar el mismo resultado.  
 35

Uno de los procedimientos anteriores puede incluir eventualmente al menos una etapa suplementaria de recubrimiento de una o de varias muestras, por una mezcla preferentemente equimolar de polvos de silicio y de sílice, antes de tratar térmicamente dichas muestras. Este polvo, denominado a continuación polvo de recubrimiento, puede recubrir parcial o totalmente al menos una muestra. Por ejemplo, un volumen de polvo de recubrimiento puede incluir varias muestras superpuestas y/o yuxtapuestas, separadas entre sí por dicho polvo.  
 40

En el momento del tratamiento térmico de una muestra o comprimido, el polvo de recubrimiento libera espacios oxidantes de tipo  $\text{SiO}$ , según la reacción 4. De esta manera, la presión de especie oxidante que rodea la muestra es homogénea e igual a la presión de equilibrio.  
 45

Preferentemente, el espesor de este polvo de recubrimiento está en la superficie de un comprimido, de espesor igual o similar, según una dirección perpendicular a dicha superficie. De este modo, se puede favorecer una repartición homogénea de las especies oxidantes alrededor, y eventualmente en una muestra.  
 50

De esta manera, el espesor de la capa de sílice presente sobre los granos de silicio que componen una muestra, es similar o igual, antes y durante el tratamiento térmico. Dicho de otra manera, mientras que la mezcla de polvo de  $\text{Si-SiO}_2$  rodea una muestra, el espesor de óxido presente en la superficie de los granos de silicio que componen la muestra es constante o similar.  
 55

Según una segunda etapa, cuando una muestra alcanza la densidad deseada, esta se aísla del polvo de

recubrimiento. O bien puede retirarse de la mezcla de polvo, o bien el polvo puede alejarse de la muestra, por ejemplo, por un procedimiento de tipo aspiración.

5 La muestra puede a continuación tratarse, a alta temperatura con gas seco, por ejemplo, para retirar toda o parte de la sílice restante en la muestra. La porosidad y la cantidad de sílice remanente se controlan de esta manera.

10 Ventajosamente, el polvo de recubrimiento puede permitir realizar uno de los procedimientos anteriores, sin introducir gases oxidantes en el recinto del horno. Entonces, es posible realizar uno de los procedimientos anteriores en hornos en los que la presencia de especies oxidantes no está perfectamente controlada, o bien no es homogénea alrededor del comprimido.

15 Con el fin de limitar los fenómenos de pérdida de polvo de recubrimiento, por salida de SiO (véase reacción 4 y 3), las etapas de tratamiento térmico pueden realizarse en un recinto hermético o parcialmente hermético, y preferentemente no sometido a movimientos de circulación de gases.

20 Un procedimiento según la invención puede incluir una etapa de contracción o de eliminación, al menos parcialmente, de una capa de óxido presente en la superficie de una muestra. Esta etapa puede realizarse por ejemplo según un tratamiento químico a base de HF. Esta etapa precede preferentemente a la etapa que permite retirar toda o parte de la sílice restante en la muestra, según uno de los procedimientos de sinterización anteriores.

25 Los procedimientos de sinterización sin carga, según la invención, permiten dominar el espesor de la capa de óxido presente en la superficie y en el material durante el procedimiento de sinterización. El control del espesor de la capa de óxido sobre los granos de silicio permite controlar la densidad y la porosidad del material durante y después de la sinterización.

Los materiales elaborados gracias a este nuevo procedimiento son utilizables en numerosas aplicaciones como, por ejemplo:

- 30 • la realización de placas densas de silicio, sin óxidos residuales, para aplicaciones fotovoltaicas o termoeléctricas,
- la realización de electrodos de porosidad controlada (para baterías),
- la realización de placas de nanocristales de silicio, rodeadas de un espesor de óxido controlado, del orden del nanómetro, para aplicaciones en los dominios de la fotovoltaica o de la electroluminiscencia, basadas en el efecto del confinamiento cuántico.

35 Otras aplicaciones son posibles en los dominios de la óptica, optoelectrónica, electrónica, microelectrónica, etc.

## REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de control de la densidad y/o de la porosidad de una muestra de silicio, incluyendo este procedimiento:

- 5
- un posicionamiento de esta muestra de silicio, inicialmente en forma granular o de polvo, en un horno,
  - determinación de las condiciones de temperatura de sinterización y de presión parcial de las especies oxidantes para ejecutar una etapa de sinterización,
  - una sinterización sin carga de esta muestra, por tratamiento térmico de este a al menos una temperatura de sinterización y al menos una presión parcial de especies oxidantes, permaneciendo la temperatura de sinterización inferior a la temperatura de fusión de la muestra, estando la temperatura de sinterización y la presión parcial de especies oxidantes dirigidas durante la sinterización para favorecer un crecimiento o una eliminación de una capa de óxido para controlar el espesor de dicha capa de óxido de silicio en la superficie de la muestra, el crecimiento y la eliminación de la capa de óxido estando regidos respectivamente por las reacciones químicas:
- 10
- 15



Y

- 20
- $$Si_{(s)} + SiO_{2(g)} \leftrightarrow 2SiO_{(g)}$$

2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que, durante el procedimiento de sinterización, se realiza al menos una medida de la masa de la muestra o al menos se efectúa un cálculo de la masa de la muestra.

25

3. Procedimiento según las reivindicaciones 1 o 2, en el que el espesor de la capa de óxido se calcula a partir de al menos una medida de masa de la muestra.

30

4. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, en el que al menos una medida de contracción de la muestra se realiza durante el procedimiento de sinterización.

35

5. Procedimiento según la reivindicación 4 en combinación con la reivindicación 2, que incluye además un cálculo de densidad del material a partir de al menos una medida de la contracción del material y de al menos una medida de la masa de la muestra y/o al menos un cálculo de la masa de la muestra.

6. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, en el que la temperatura de sinterización y/o la presión parcial varía(n).

40

7. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5, en el que la temperatura de sinterización y/o la presión parcial permanece(n) constante(s).

45

8. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, en el que los granos son de diámetro equivalente inferior a 500 μm, preferentemente inferior a 5 μm, preferentemente inferior a 500 nm, o se componen de una mezcla de granos de diámetros diferentes.

9. Procedimiento según la reivindicación anterior, en el que los polvos que incluyen granos de diámetro equivalente superior a 500 nm se preforman por compresión superior o igual a 900 MPa o en el que los polvos que incluyen granos de diámetro equivalente inferior a 500 nm se preforman por compresión inferior a 600 MPa.

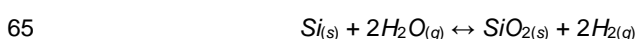
50

10. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, en el que el espesor de la capa de óxido sobre los granos está comprendido preferentemente inferior a 50 nm, preferentemente inferior a 20 nm, preferentemente aún inferior a 3 nm.

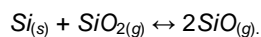
55

11. Dispositivo de control de la densidad y/o de la porosidad de una muestra de silicio, que incluye un horno para realizar una sinterización sin carga de esta muestra, incluyendo este horno:

- \* unos medios de control de la temperatura del recinto del horno, para que la temperatura de la muestra, cuando está dispuesta en el horno, permanezca inferior a su temperatura de fusión,
- \* unos medios de control de la presión parcial de una o varias especies oxidantes en el horno,
- \* unos medios de mando, durante una sinterización, de los medios de control de la temperatura y de la presión parcial de una o varias especies oxidantes en el horno, para controlar el crecimiento o la eliminación de una capa de óxido sobre el silicio y de esta manera controlar el espesor de una capa de óxido sobre el silicio, estando el crecimiento y la eliminación de la capa de óxido dirigidos respectivamente por las reacciones químicas:



y



- 5 12. Dispositivo según la reivindicación anterior, que incluye unos medios de medida y/o de cálculo de la masa de la muestra durante la sinterización.
13. Dispositivo según la reivindicación anterior, que incluye unos medios de cálculo del espesor de una capa de óxido en función de la masa de la muestra.
- 10 14. Dispositivo según las reivindicaciones 11 a 13, que incluye unos medios de medida de contracción de la muestra de silicio, siendo los medios de medida de contracción por ejemplo de tipo por contacto o a distancia.
- 15 15. Dispositivo según la reivindicación 14 en combinación con la reivindicación 13, que incluye además unos medios de cálculo del volumen y/o de la densidad y/o de la porosidad del material a partir de la masa y de la contracción de la muestra.

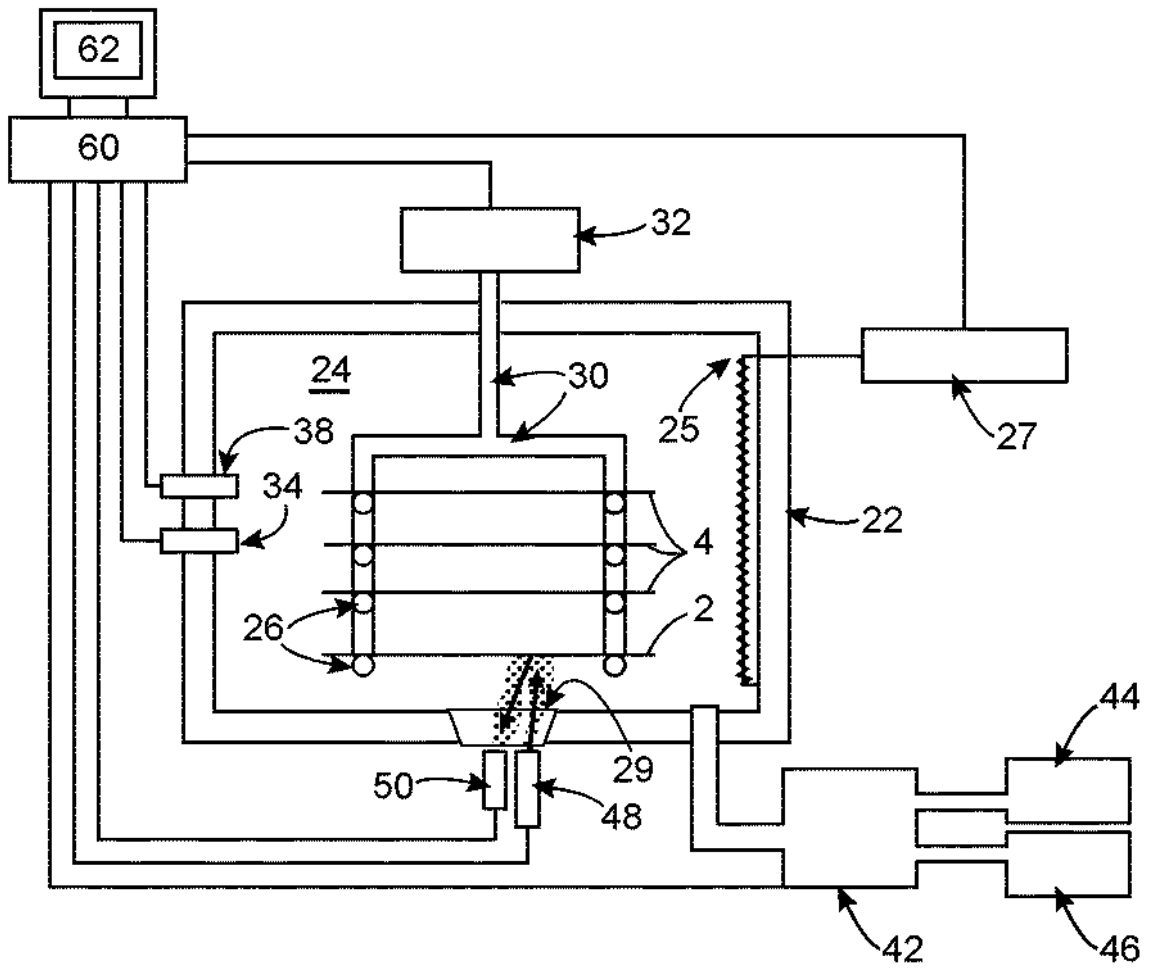


FIG.1A

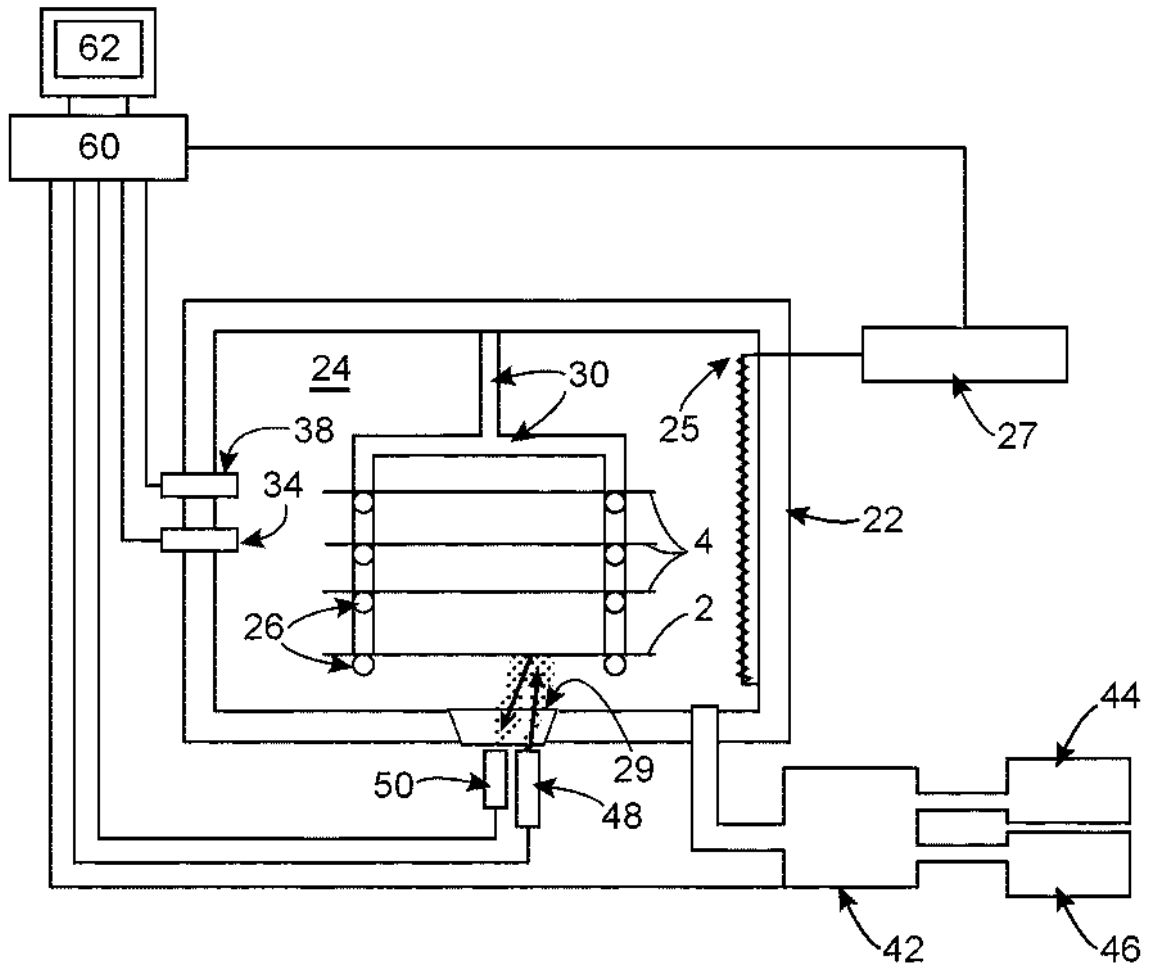


FIG.1B

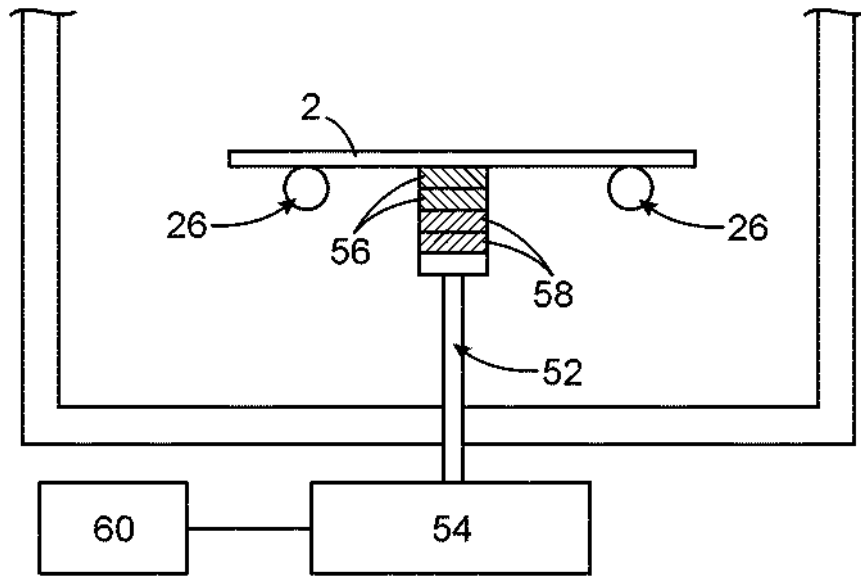


FIG.2

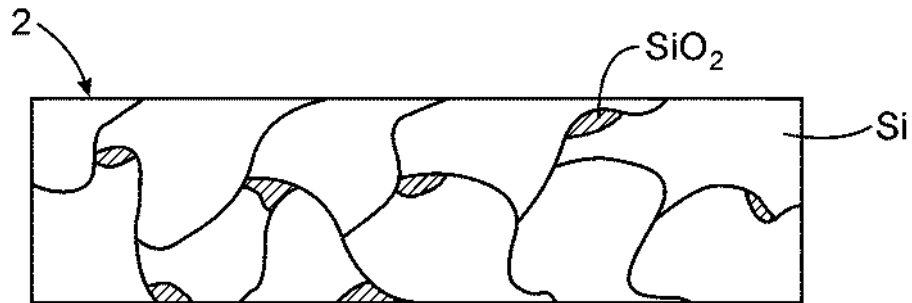


FIG.3



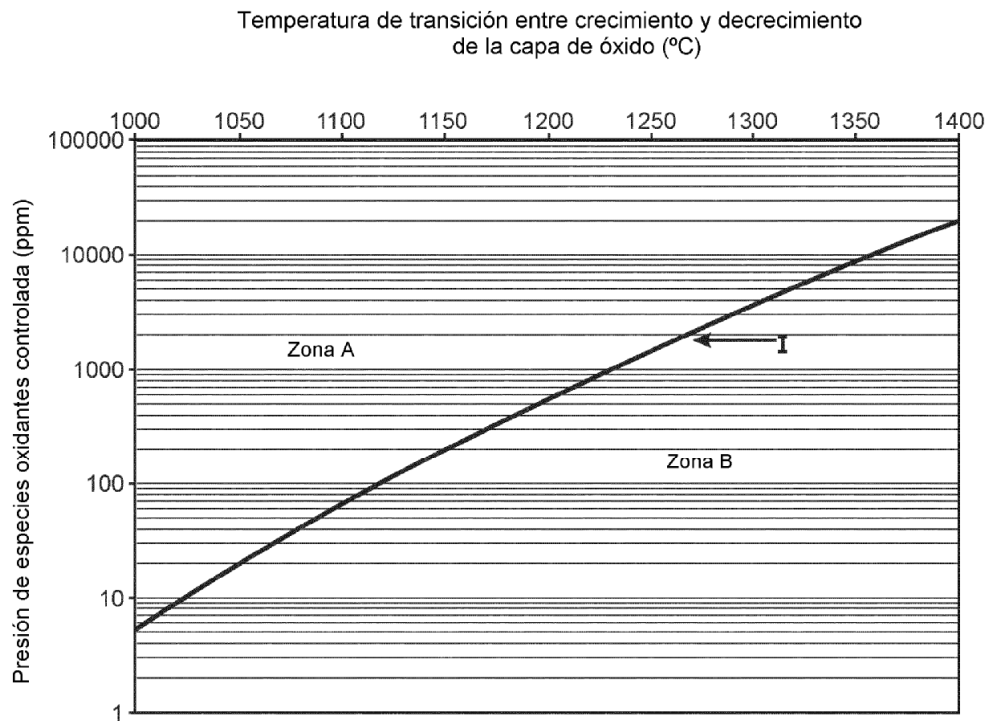


FIG. 4

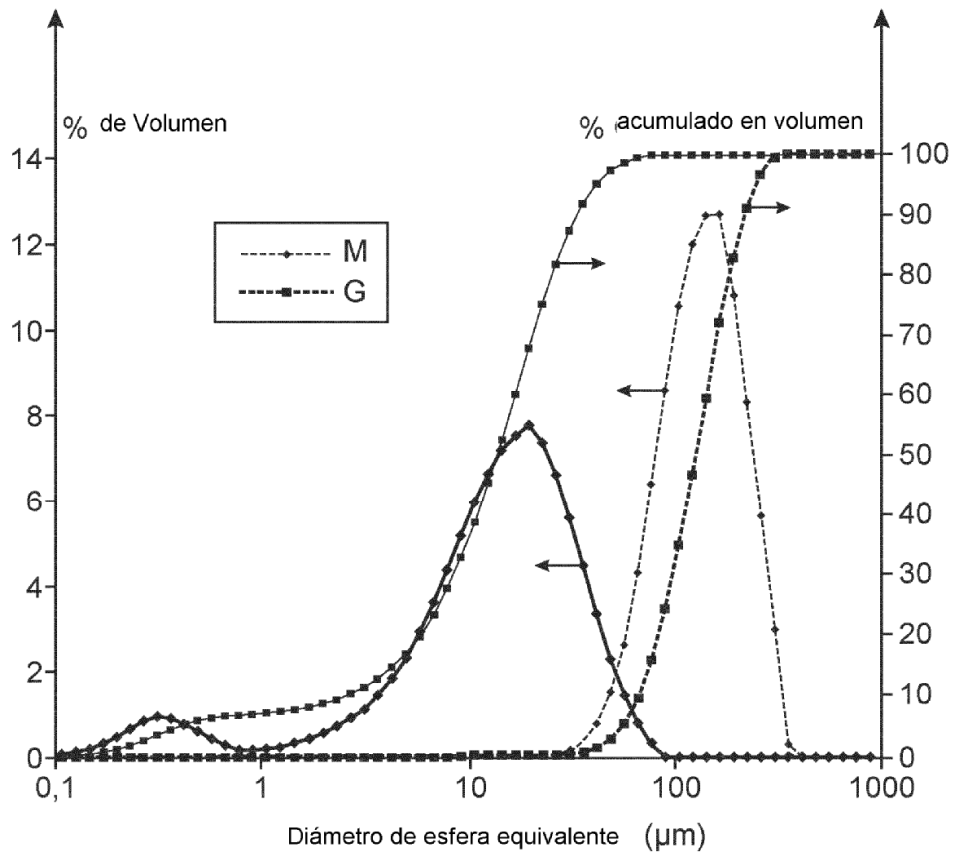


FIG.5

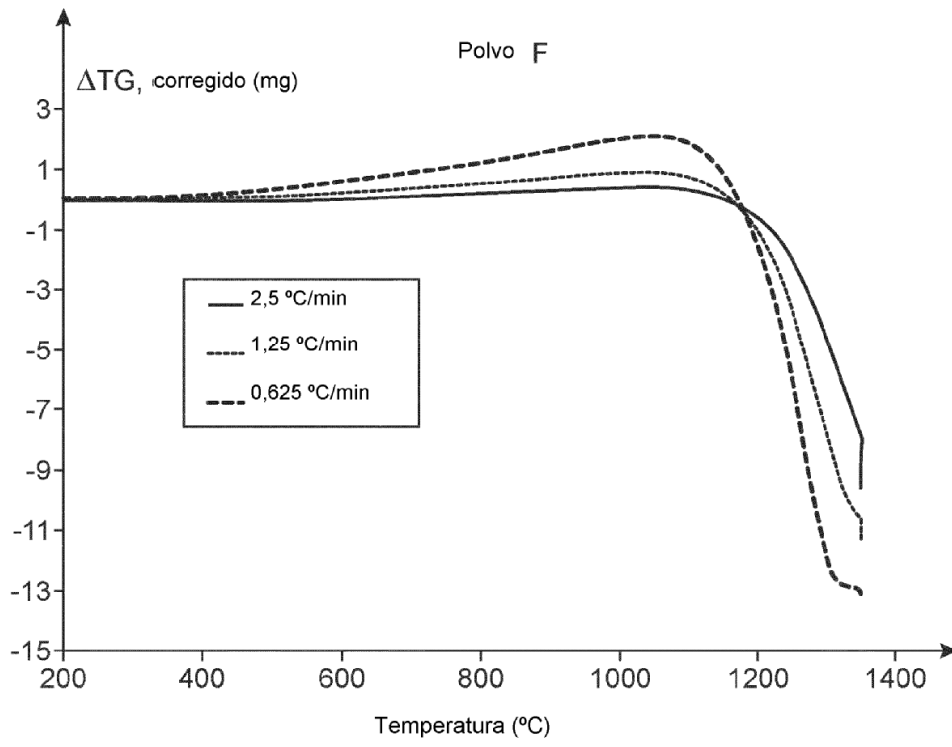


FIG.6

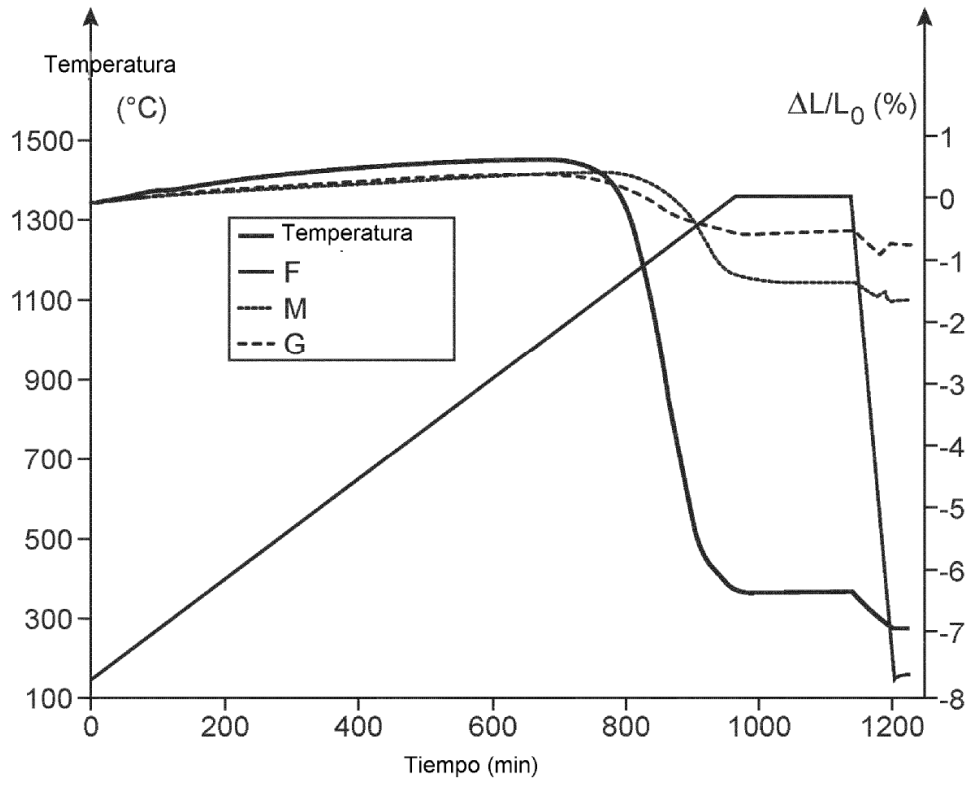


FIG.7

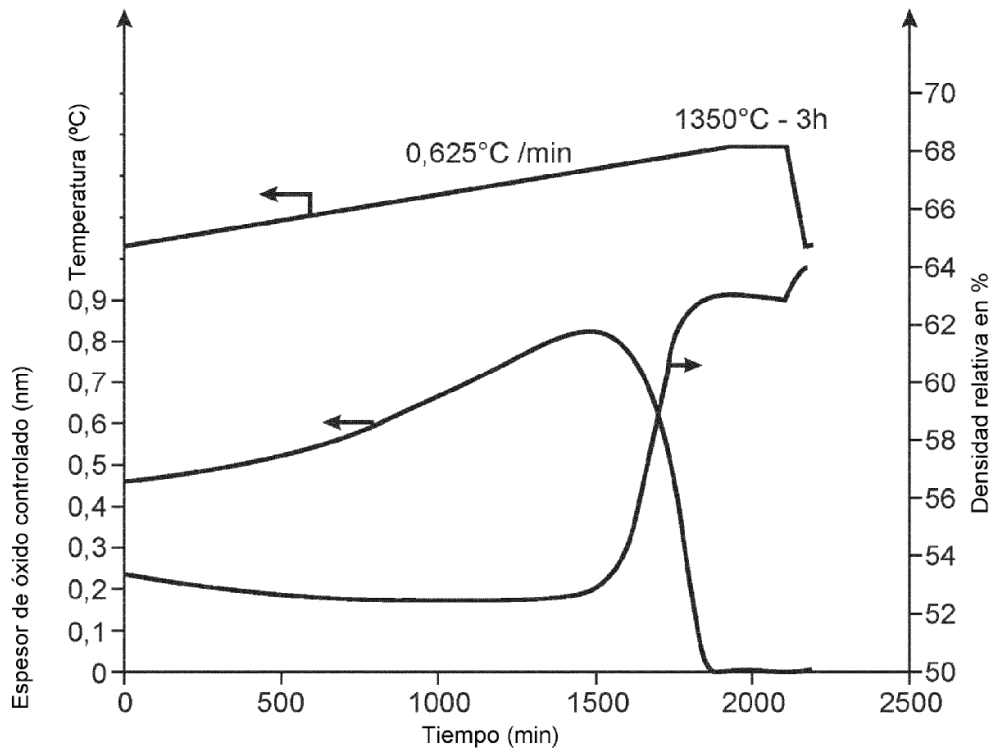


FIG.8