

143813



23 NOV. 1937

MEMORIA DESCRIPTIVA
para solicitar
P A T E N T E D E I N V E N C I O N
en
E S P A Ñ A
por VEINTE años

a nombre de N. V. PHILIPS'GLASSLAMPENFABRIEKEN, cons-
tituida en Eindhoven y establecida en Emmasingel, 6,
EINDHOVEN, Holanda, por:

»UN SISTEMA DE ELECTRODOS DE CONDUCTIBILIDAD
ASIMETRICA».

-----:

El invento se refiere a un sistema de electrodos
de conductibilidad asimétrica, en el cual los dos elec-
trodos de distinta conductibilidad, uno de los cuales es de
selenio, están separados por una capa intermedia aislado-
ra.

Ya se ha propuesto mejorar en estos sistemas la proporción de rectificación añadiendo al selenio mezclas, por ejemplo, azufre o metales térreos.

Además se han propuesto ya mezclas de distinta clase para aumentar la conductibilidad del selenio y reducir así las pérdidas, por ejemplo, en un rectificador con un electrodo de selenio. En la solicitud de patente española número 143.272 (PH.4322), de la solicitante se propone para este objeto añadir yoduros.

El invento tiene además por objeto mejorar especialmente las propiedades de la capa intermedia aisladora.

Se caracteriza el invento porque la capa que separa entre sí los dos electrodos del sistema, está formada, por lo menos en parte, por una combinación química estable, sólida y aisladora, existiendo como adición en el electrodo de selenio la sustancia que por transformación química puede dar dicha combinación.

Con esta estructura del sistema de electrodos se obtiene la gran ventaja de que el material de la capa aisladora (cutícula oclusora) es en gran medida independiente del material principal (selenio) del cual se hace el electrodo menos conductor, a pesar de lo cual la cutícula en la superficie de dicho electrodo puede conseguirse en una capa delgada, coherente y adhesiva, como la que se produce por transformación química en la superficie del electrodo del selenio.

Como además el material que contribuye a formar la cutícula sólo está mezclado como adición con el selenio, las funciones de la formación de un electrodo semiconductor y de la formación de una cutícula oclusora se asignan a diferentes sustancias, pudiendo sin embargo estas sustan-

10



15

20

25

30

35

40

cias añadirse inmediatamente al electrodo al montar el sistema, lo cual no sólo determina la simplificación de la fabricación, sino que ofrece la posibilidad de hacer que la mezcla sirva en la forma ya conocida para aumentar la conductibilidad del selenio.

45

En una forma favorable de ejecución existen como adición aquellos halogenuros que se hidrolizan fácilmente y dan al hacerlo óxidos metálicos sólidos, aisladores y estables, conteniendo estos óxidos la capa intermedia.



50

En efecto, se ha visto que eligiendo estas adiciones que ya por sí mismas pueden dar una reducción especial de la resistencia específica, puede conseguirse al propio tiempo de un modo muy sencillo una capa oclusora de propiedades extraordinariamente buenas, como se explicará mejor a continuación con referencia a los ejemplos de ejecución.

55

Aunque empleando halogenuros no volátiles de la clase mencionada puede obtenerse una buena capa oclusora, si se emplean halogenuros fácilmente volátiles se logra además la ventaja de que con ésta adición se puede influir favorablemente en la conductibilidad del selenio.

60

En su caso pueden emplearse juntos halogenuros no volátiles y fácilmente volátiles, sirviendo una para formar la capa oclusora y destinados los otros exclusivamente a aumentar la conductibilidad.

65

En este último caso el halogenuro fácilmente volátil no necesita ser capaz de dar en la hidrólisis un óxido metálico sólido, aislador y estable.

Es conveniente que la adición sea inferior al

10%, por ejemplo, de 1% aproximadamente.

70

El efecto de las adiciones de halogenuros fácilmente volátiles sobre la resistencia específica ρ del selenio resalta claramente del siguiente cuadro, en que se indican los valores de ρ que para el selenio sin las mezclas es normalmente de 100000 a 150000 Ω por cm:

75

Selenio con Zr Cl ₄	ρ = 130 Ω por cm.
Ti Cl ₄	ρ = 120 " "
Nb Cl ₅	ρ = 80 " "
Sn Cl ₄	ρ = 650 " "
Bi Cl ₃	ρ = 400 " "
Sb Cl ₃	ρ = 4000 " "
Bi J ₃	ρ = 600 " "
Sb J ₃	ρ = 1000 " "
Sn J ₄	ρ = 1100 " "



80

85

Los mencionados halogenuros fácilmente volátiles son además fácilmente hidrolizables, y pueden, por tanto, lo mismo que otros muchos halogenuros fácilmente volátiles semejantes, por ejemplo Al Cl₃, Hf Cl₄, Si Cl₄, Al Br₃, Zr Br₄, Ti J₄, Al J₃, etc., utilizarse con ventaja tanto para formar la capa oclusora como para aumentar la conductibilidad del selenio.

90

En cambio, añadiendo, por ejemplo, W Cl₆, la resistencia específica del selenio se reduce hasta ρ = 660 Ω por cm., y por ejemplo, añadiendo V Cl₅ se reduce hasta ρ = 400 Ω por cm. Empleando estos halogenuros no se forma en la hidrólisis ningún óxido aislador, de modo que en

95

este caso, para formar la capa oclusora, es preciso emplear otro halogenuro que se pueda hidrolizar en un óxido aislador, para lo cual puede elegirse uno de los halogenuros del

100

cuadro o emplearse un halogenuro no fácilmente volátil, pero que puede hidrolizarse en un óxido aislador, por ejemplo, Th Cl_4 , Be Cl_2 , Mg Br_2 , Mg J_2 , o Th J_4 .

Se ha comprobado además que con las adiciones del invento se puede conseguir también una excelente proporción rectificadora.

105

Aunque no se puede explicar del todo la influencia especial de los halogenuros sobre el selenio, probablemente interviene también la circunstancia de que los mismos tienen la propiedad de distribuirse muy finamente en el selenio, . Los halogenuros citados en esta

110

solicitud pueden, por ejemplo, incorporarse fácilmente al selenio en la forma descrita en la citada solicitud anterior.



AGOS. 1937

Se ha comprobado que es ventajoso mezclar las sustancias adicionales con el selenio antes de purificar el mismo, por ejemplo, mediante el procedimiento de destilación que a continuación se describe.

115

Se funde selenio amorfo en un recipiente de vidrio de Jena al vacío, mezclándose el selenio con un halogenuro fácilmente volátil que también se hidroliza con facilidad dando un óxido metálico sólido, aislador y estable, por ejemplo, cloruro de circonio (Zr Cl_4).

120

Para sobredestilar el selenio con su mezcla se calienta a unos 400°C . Para hacer pasar luego el selenio a su modalidad cristalina conductora, se calienta un rato, por ejemplo, 10 minutos, a 210°C . La resistencia específica comprobada del selenio así preparado alcanza a 130Ω por cm.

125

Si las adiciones son muy volátiles se recomienda mezclarlas con el selenio de un modo especial.

130

En una ventajosa forma de ejecución esto se hace por medio del paso de una corriente de gas.



Este procedimiento se explicará más detalladamente con referencia al siguiente ejemplo,

135

Se parte del selenio normal del comercio, que se destila para combatir la nociva influencia sobre la conductibilidad de las mezclas ya existentes en este selenio.

140

Una corriente de gas se seca haciéndola pasar por un recipiente de lavado con ácido sulfúrico muy concentrado. Esta corriente de gas seca se hace pasar por un recipiente que contiene un halogenuro muy volátil, por ejemplo, cloruro de titanio ($Ti Cl_4$), con lo cual dicha sustancia se evapora de modo que la corriente de gas toma vapor de cloruro de titanio. Esta mezcla de gases

145

se hace pasar por el selenio fundido, con lo cual el gas se escapa del selenio y el cloruro de titanio se disuelve en gran parte en el último, lo cual asegura una fina distribución de la mezcla. La aplicación del selenio sobre un soporte puede hacerse como sigue:

150

Se embadurna con selenio en pequeña cantidad una placa de aluminio. Esta capa o disco de aluminio se provee de una capa de carbón para la mejor adherencia del selenio. La capa de carbón se aplica de una suspensión,

155

lo cual puede hacerse, por ejemplo, por vía electroforética; después de lo cual se calienta de 10 a 15 minutos en un horno a unos $600^{\circ} C.$, con lo cual el carbón se seca bien y forma sobre el aluminio una capa bien coherente.

160

Para obtener una capa de carbón lisa y bien adherida al selenio, quitando las partículas de carbón

sobrante, el lado de la placa de aluminio en que está el carbón se limpia con un cepillo giratorio.

La capa de selenio aplicada obtiene por prensado el grueso que se desea. Para conseguir una capa de selenio muy plana y para evitar que el selenio se adhiera

165



AGOS. 1937

a la superficie de la prensa y que le entren impurezas, la con el selenio aplicado se coloca previamente entre dos plaquitas de mica, disponiéndose un disco de amianto sobre una de las placas de mica para conseguir una distribución de presión uniforme en toda la superficie del selenio.

170

El paso siguiente para montar un sistema de electrodos según el invento consiste en convertir, en la superficie de la capa del selenio, el halogenuro añadido que se encuentra en la misma en el óxido metálico aislador sólido, que forma un componente de construcción de la cutícula oclusora.

175

Esto puede hacerse haciendo actuar agua, por ejemplo, en forma de vapor, o vapor, sobre dicha superficie, calentando el todo a una temperatura de unos 200° C. El halogenuro se convierte así en óxido, y se volatiliza el hidrógeno halogénico que se produce.

180

Para una transformación más dosificada es conveniente aplicar cierta cantidad de agua a la superficie y luego calentar. Pero como esta agua se evapora en su máxima parte antes de reaccionar con el halogenuro, es adecuado mezclarla con un disolvente de alto punto de ebullición, que además se pueda extender bien sobre la masa del selenio. Para ello puede usarse, por ejemplo, glicerina. La mezcla de glicerina y agua se puede aplicar como líquido viscoso hasta una capa de poco grueso sobre una gran superficie.

185

190

Después del calentamiento también en este caso queda el óxido en la capa superficial, habiéndose evaporado el agua la glicerina y el hidrógeno halogénico.

195

Una transformación aún mejor, que penetra hasta una profundidad algo mayor en la capa superficial y con ello contribuye a formar una mejor cutícula oclusora, se obtiene si la transformación del halogenuro en óxido se hace, no con agua, sino con una sustancia de reacción alcalina. Para este objeto pueden emplearse, por ejemplo,

200



lejía de sosa o de potasa o una solución de sal de reacción alcalina. Por las mismas razones mencionadas es también conveniente emplear en este caso un disolvente de alto punto de ebullición, que se pueda extender muy bien sobre la masa de selenio, para lo cual también en este caso puede emplearse la glicerina.

2P5

Si después de esta aplicación se vuelve a calentar, la transformación del halogenuro en óxido se realiza hasta una profundidad mayor. El selenio que allí se encuentra se evapora en parte, y en otra parte se separa en el proceso de lavado que sigue al calentamiento y al enfriamiento, para separar los productos de transformación inorgánicos, por ejemplo, halogenuros sódicos y potásicos.

210

215

Ventajosamente pueden emplearse también sustancias orgánicas de reacción alcalina, por ejemplo, piridina, anilina, o quinolina. Si se emplea quinolina no es necesario emplear simultáneamente un disolvente de alto punto de ebullición. El empleo de otras sustancias orgánicas de reacción alcalina tiene la ventaja de que no hay que quitar por lavado productos inorgánicos de transformación. Pero también en este caso puede ser ventajoso un proceso de lavado para separar de la capa superficial las partículas del selenio sobrantes.

220

225



REGOS. 1937
La aplicación de una sustancia de reacción alcalina o del agua, en su caso mezclada con un disolvente de alto punto de ebullición, puede hacerse, por ejemplo, aplicando previamente dichas sustancias sobre las mencionadas plaquitas de mica, y poniéndolas luego en contacto con el selenio.

230

Después de éste tratamiento la placa con el selenio se pone en un horno y se calienta un rato, por ejemplo, 10 minutos, a unos 200° C.

235

Luego se aplica sobre la capa oclusora, en su caso después de disponer una cutícula especial, por ejemplo, de resina artificial, el electrodo buen conductor, que es, por ejemplo, de una aleación de bismuto, cadmio y estaño, que se funde a 103° C. La aplicación puede hacerse por pulverización, por ejemplo, hasta un grueso de 50 a 100 micras.

240

Este sistema de electrodos puede emplearse ventajosamente como rectificador. En un caso determinado en que se emplea como adición cloruro de circonio, puede lograrse en una superficie activa de 10 cm². el siguiente resultado. Para una tensión aplicada de 2 voltios la corriente rectificada tenía una intensidad de por lo menos 3 amperios. En estas circunstancias la proporción de rectificación era aún 1 : 100, a una contra-tensión de 15-20 voltios.

245

250

En el dibujo se representa un ejemplo de ejecución de un sistema de electrodos según el invento.

Sobre el soporte 1 de aluminio va una capa de carbón 2 para mejor adherencia de la capa de selenio 3.

255

Sobre el selenio hay una capa oclusora 4 que contiene óxido circonio, conteniendo la capa de selenio

3 cloruro de circonio. Sobre la capa 4 se aplica por pulverización el electrodo buen conductor 5 que es de una aleación de bismuto, cadmio y estaño (punto de fusión 103° C).

260

Esta solicitud, que corresponde a la presentada en Alemania, el 13 de agosto de 1936, bajo el número 39.759 VIII c/21 g., se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto de Propiedad Industrial.



-o- N o t a -o-

270

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

275

1º. - Un sistema de electrodos de conductibilidad asimétrica, en el cual dos electrodos de conductibilidad distinta, uno de los cuales es de selenio, están separados por una capa aisladora; caracterizado porque dicha capa está formada en parte por una combinación química estable, sólida y aisladora, existiendo la sustancia que por transformación química puede dar esta combinación como adición en el electrodo de selenio.

280

2º. - Un sistema de electrodos, según se reivindica en el punto 1º., caracterizado porque el selenio contiene una adición de los halogenuros que se hidrolizan fácilmente con agua y dan óxidos metálicos aisladores, estables y sólidos, conteniendo éstos óxidos la capa intermedia.

285

3º. - Un sistema de electrodos según se reivindica en el punto 2º., caracterizado porque se incorporan al selenio como adición halogenuros fácilmente volá-

290

tiles.

4º. - En un sistema de electrodos según se reivindica en los puntos 1º, 2º ó 3º., caracterizado porque las adiciones existen en proporción de peso de a lo sumo 10%, y adecuadamente de 1%.

295

5º. - En un sistema de electrodos según se reivindica en los puntos 1º, 2º, 3º ó 4º., caracterizado porque para hacer el material del electrodo de selenio, el selenio se funde, y después la adición se mezcla con el selenio y este con la adición se destila para purificarlo.



300

6º. - En un sistema de electrodos según se reivindica en los puntos 3º ó 4º., caracterizado porque para hacer el material del electrodo de selenio se emplea una corriente de gas seca que se hace pasar por selenio fundido, estando dicha corriente de gas total o parcialmente saturada de un halogenuro muy volátil que se ha de añadir al selenio.

305

7º. - En un sistema de electrodos según se reivindica en los puntos 1º, 2º, 3º, 4º, 5º ó 6º., caracterizado porque se añade al selenio un halogenuro, después de lo cual se prensa sobre un soporte metálico, y con simultáneo calentamiento de la masa, ésta, en el lado apartado del soporte, es influenciada por una sustancia de reacción alcalina, de tal manera que el halogenuro añadido se transforma en un óxido metálico aislador que forma sobre el selenio la cutícula oclusora.

310

325

8º. - En un sistema de electrodos según se reivindica en el punto 7º., caracterizado porque la sustancia de reacción alcalina se aplica sobre la masa del selenio en una capa delgada antes del proceso de calenta-

320

miento necesario para el paso a la modalidad cristali-
na, o durante el mismo, siendo adecuado aplicarle en solu-
ción en un disolvente que se extiende bien sobre la ma-
sa de selenio.

325



9º.- En un sistema de electrodos según se reivin-
dica en los puntos 7º u 8º., caracterizado porque como
sustancia de reacción alcalina se utiliza una solución
de lejía sódica en un disolvente de alto punto de ebu-
llición, por ejemplo, glicerina.

330

10º. - En un sistema de electrodos según se rei-
vindica en el punto 7º., caracterizado porque como sus-
tancia de reacción alcalina se emplea una base orgánica
de alto punto de ebullición, por ejemplo, quinolina.

335

11º. - Un sistema de electrodos de conductibi-
lidad asimétrica.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que
antecede, representado en el dibujo que se acompaña y con
los fines que se han especificado.

340

Esta Memoria consta de doce hojas escritas por
una sola cara.

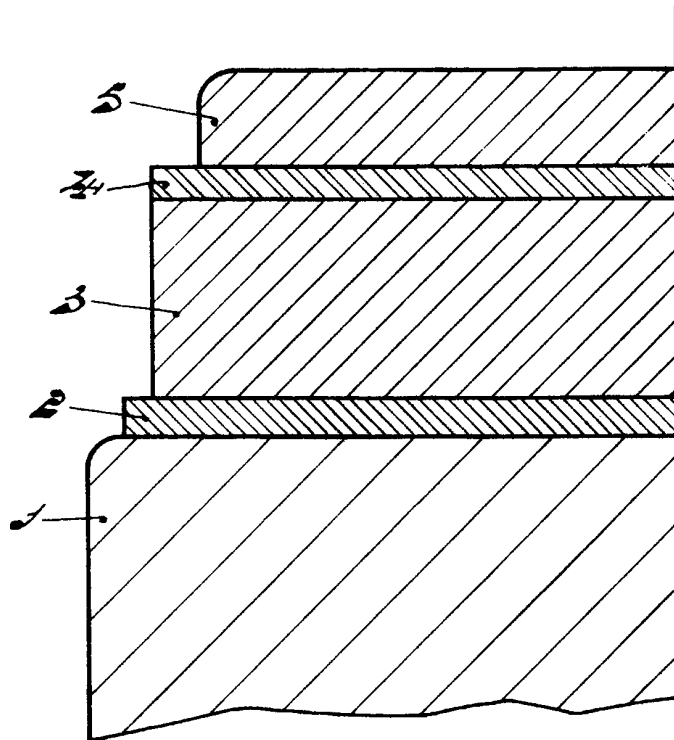
Madrid, 10 de agosto de 1937.

P. A.

-ESCALA VARIABLE-



1937



L. A.
C. A. de Nizad