

198692

P.- 9101.-

PH. 10.824.-

15 FEB. 1952

MALA REPRODUCCION  
POR DEFECTO DEL ORIGINAL



198692

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud  
de

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

formulada el 7 de Julio de 1951, bajo el N<sup>o</sup>. 198.692,

en

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de N. V. PHILIPS'GLOEILAMPENFABRIEKEN, entidad holandesa, establecida en Emmasingel 29, Eindhoven, Holanda, por:

"PERFECCIONAMIENTOS INTRODUCIDOS EN LA FABRICACION DE RESISTENCIAS ELECTRICAS CON COEFICIENTE DE TEMPERATURA NEGATIVO".

-----

La presente invención se refiere a resistores de coeficiente de temperatura negativo que consisten de un material semiconductor fusionado.

La resistencia específica de materiales semiconductores varía con la temperatura de acuerdo con la ecuación  $\rho_T = A e^{-\frac{B}{T}}$ , en la cual  $\rho_T$  representa la resisten-



218  
198692

cia específica a una temperatura  $T$ , y  $A$  y  $B$  son constantes.

De la ecuación sigue que el coeficiente de temperatura  $\frac{I}{\rho}$   
 $\frac{d\rho}{dT} = \frac{-B}{T^2}$ . Por lo tanto,  $B$  es una medida simple del coeficiente de temperatura.

De acuerdo con W. Meyer y H. Mel-

5 del (Zeitschrift fur Techn. Physik 18 1937.588) el coeficien-

te de temperatura de materiales semiconductores está rela-

cionado de manera simple con el logaritmo de la resistencia

específica a una temperatura dada.

En la práctica, a los resistores se imponen

10 exigencias determinadas no solamente en relación al valor

de su resistencia pero también en lo que a su tamaño y for-

ma se refiere, de modo que la resistencia específica del ma-

terial usado para la fabricación de un resistor es determi-

nada principalmente por estas consideraciones. Debido a la

15 relación mencionada que existe entre la resistencia especí-

fica y el coeficiente de temperatura, también este último

está determinado substancialmente. Consecuentemente, en los

casos en que el valor de resistencia y el tamaño exigen la

utilización de un material de resistencia específica baja

20 debe aceptarse un coeficiente de temperatura bajo o modera-

do.

Es verdad que mediante la adición de materia-

les no-conductores, que son o no son incorporados en la es-

tructura reticular del material semiconductor durante la

25 etapa de fusión, puede aumentarse el coeficiente de tempe-

ratura, pero entonces también aumenta la resistencia es-pe-

cífica.

Cuando se utilizan resistores semiconductores

198692



que contienen óxido de hierro como constituyente básico y que se obtienen mediante la cocción en aire de una mezcla que contiene el óxido de hierro trivalente y un óxido de un ion metálico de valencia superior, por ejemplo  $TiO_2$ ,  $SnO_2$  o  $ZrO_2$ , que juntamente con el óxido de hierro bivalente forma un compuesto que provee un cristal homogéneo mixto con el óxido de hierro trivalente, parecería que el coeficiente de temperatura y la resistencia específica muestra la relación mencionada por Meyer y Kelder. Sin embargo, en este caso puede obtenerse un aumento considerable del coeficiente de temperatura sin un aumento apreciable de la resistencia específica si las condiciones son tales que como resultado se obtiene un producto poroso.

Para completar, debería mencionarse que en la técnica en consideración los esfuerzos estaban dirigidos con miras de obtener productos densos, dado que se esperaba una mayor estabilidad de tales productos con temperaturas elevadas. Sin embargo, ha sido posible fabricar resistores porosos de óxido de hierro y los agregados mencionados, que presentan características de resistencia satisfactoriamente estables en aire a temperaturas hasta de aproximadamente  $250^{\circ} C$ .

El objeto de la presente invención consiste en proveer un resistor mejorado.

De acuerdo con la presente invención, un resistor eléctrico que consiste de cristales mixtos del óxido de hierro trivalentes con un compuesto de hierro bivalente, más particularmente ilmenita, se caracteriza por el hecho de que el resistor consiste de una masa porosa fusionada que posee

198692



una densidad entre 35 y 60% de su densidad teórica. La densidad puede calcularse de las proporciones de las células determinadas mediante un diagrama de refracción con rayos X. El efecto se torna más intenso a medida que disminuye la densidad. Existe un límite práctico debido al hecho de que la coherencia del material por debajo del 60% de la densidad teórica se torna insuficiente.

El grado de porosidad del producto fusionado de acuerdo con la presente invención puede lograrse de distintas maneras.

Puede emplearse un óxido de hierro ligeramente activo, o el óxido de hierro, o la mezcla de los óxidos constituyentes puede desactivarse mediante un precalentamiento durante un tiempo largo a una temperatura superior que 1000° C, por ejemplo 1200° C. Como alternativa, la porosidad deseada puede obtenerse con el uso de temperaturas de fusión bajas o un tiempo de fusión reducido, o agregando a la mezcla inicial materiales que se evaporan o se queman durante la etapa de fusión, por ejemplo carbón o un material orgánico.

Fusionando conjuntamente una mezcla de óxido de hierro y, por ejemplo,  $TiO_2$  a 1200° C en aire, se obtiene un producto que consiste de cristales mixtos del compuesto  $Fe_2O_3$  y  $FeTiO_3$  (ilmenita) que de por sí no son conductores. Los cristales mixtos en cuestión son conductores debido a la presencia del hierro bi y trivalente. El aumento del coeficiente de temperatura puede explicarse por el hecho de que los granos del material semiconductor en condición porosa fácilmente se oxidan superficialmente, con lo que sobre la super-



ficie de los granos se forman películas que poseen una resistencia específica elevada y por lo tanto, un coeficiente de temperatura elevado. Como resultado, el coeficiente de temperatura del producto es aumentado en forma considerable pero, dado que las películas son extremadamente delgadas, el valor de la resistencia específica del producto será inferior a lo que podría esperarse para un producto más denso con el coeficiente de temperatura dado.

En este respecto, se hace referencia a las especulaciones interesantes sobre la influencia del coeficiente de temperatura de materiales semiconductores, contenidas en la publicación de S. Teszner titulada "Semiconducteurs électroniques et complexes dérivés, Collection Technique du C.N.E.T., Paris, 1950". De acuerdo con la misma, materiales no homogéneos formados por granos semiconductores separados por películas delgadas que poseen una resistencia específica y coeficientes de temperatura muy elevados deberían tener para una resistencia específica dada un coeficiente de temperatura más elevado que los materiales semiconductores comunes. En la página 82 de la publicación mencionada se dice, sin embargo, que tal estructura no-homogénea será difícil de obtener, notablemente si los valores de la resistencia y del coeficiente de temperatura deben resultar reproducibles. Por lo tanto, el hecho de que se haya logrado una reproductibilidad excelente puede considerarse como característica básica de la presente invención. Por ejemplo, la variación del valor de resistencia en cargas de 500 unidades puede mantenerse entre 5 a 10%.

Para la fabricación de resistores es imprescindible

198692



ble fusionar y enfriar la mezcla inicial, en base de la cual puede obtenerse un material suficientemente poroso, en forma tal que el oxígeno, que obviamente puede causar modificaciones en la superficie de los granos que son los responsables del aumento del coeficiente de temperatura, pueda actuar sobre el material poroso. Para este fin, el proceso puede llevarse a cabo, si fuera deseable, en una atmósfera gaseosa cuyo contenido de oxígeno difiere del aire.

A fin de que la presente invención pueda ser llevada a la práctica fácilmente, la misma se describirá a continuación más detalladamente con referencia a los ejemplos siguientes:

EJEMPLO I

99 mol. %  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  y 1 mol. %  $\text{TiO}_2$  son mezclados durante cuatro horas con alcohol, en un molino de bolas. Después del secado, la mezcla pulverulenta es plastificada mediante la adición de un ligante y agua, y es expulsada para formar varillas que poseen un diámetro de, por ejemplo, 6,5 mm. Luego, las varillas se cortan en trozos con un largo de, por ejemplo, 40 mm. que son calentados al aire a  $1200^\circ \text{C}$  durante dos horas, y que son provistas de casquillos de contacto.

Empezando con el  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  activo, finamente dividido, se obtiene así un producto cuya densidad es 93% de la densidad teórica. En este producto, que no posee el grado de la porosidad deseada de acuerdo con la presente invención,  $\rho = 10 \Omega \text{ cm.}$  y  $B = 1.500^\circ \text{K.}$

Sin embargo, si el óxido de hierro activo es pre-

19869221 SEP 15



calentado a 1200° C durante tres horas, pulverizado luego y pasado a través de un tamiz de 50 mallas por cm<sup>2</sup>, antes de ser tratado tal como se ha descrito anteriormente, se obtiene un producto que posee una densidad de 75% de la densidad teórica, con lo que  $\rho = 550 \Omega \text{ cm.}$  y  $B = 3.800^\circ \text{ K.}$

En una preparación que posee una densidad superior al 90% de densidad teórica  $B = 3.800^\circ \text{ K}$  con una composición en que  $\rho = 2.10^6 \Omega \text{ cm.}$ ; con una composición en que  $\rho = 550 \Omega \text{ cm.}$ ,  $B$  aproximadamente sería 1800° K.

10 EJEMPLO II

5% en peso de carbón activo son agregados a una mezcla de 99 mol. % de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  activo, finamente dividido y 1 mol %  $\text{TiO}_2$ , siendo transformada esta mezcla en resistores tal como se ha descrito en el Ejemplo I. El producto obtenido presenta una densidad que llega al 78% de la densidad teórica, siendo  $\rho = 2,500 \Omega \text{ cm.}$  y  $B = 5.000^\circ \text{ K.}$

15 EJEMPLO III

Oxido de hierro activo es precalentado a 1200° C durante una hora y luego es mezclado con  $\text{TiO}_2$  en cantidades de 1,5 y 10 mol. % respectivamente. Esta mezcla es transformada en resistores de la manera descrita en el Ejemplo I, teniendo los resistores una densidad de 83 a 84% de la densidad teórica. Del producto que contiene 1 mol, %  $\text{TiO}_2$ ,  $\rho = 120 \Omega \text{ cm.}$  y  $B = 2.600^\circ \text{ K.}$

25 Del producto que contiene 5 mol.%  $\text{TiO}_2$ ,  $\rho = 1,64 \Omega \text{ cm.}$  y  $B = 1,620^\circ \text{ K.}$

Del producto que contiene 10 mol.%  $\text{TiO}_2$ ,  $\rho = 0,75 \Omega \text{ cm}$  y  $B = 1,620^\circ \text{ K.}$

198692

'21SEP-



EJEMPLO IV

99 mol. %  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  y 1 mol. %  $\text{SnO}_2$  son transformados en resistores de la manera descrita en el Ejemplo I. Al empezar con óxido de hierro activo, se obtiene un producto cuya densidad es igual al 95% de la densidad teórica,  $\rho = 20 \Omega$  cm. y  $B = 1,620^\circ \text{K}$ .

Sin embargo, si el óxido de hierro ha sido desactivado previamente mediante un precalentamiento a  $1200^\circ \text{C}$  durante una hora, la densidad es 83% del valor teórico,  $\rho = 74 \Omega$  cm. y  $B = 3,010^\circ \text{K}$ .

EJEMPLO V

99 mol %  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  precalentados a  $1200^\circ \text{C}$  durante una hora y 1 mol %  $\text{ZrO}_2$  son transformados en resistores de la manera descrita en el Ejemplo I, teniendo el producto obtenido una densidad de 84% del valor teórico,  $\rho = 200 \Omega$  cm. y  $B = 3,100^\circ \text{K}$ .

Esta solicitud, que corresponde a la presentada en Holanda, el 10 de Julio de 1.950, bajo el Número 154.726, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto Ley sobre Propiedad Industrial.

-----  
---- N O T A ----  
-----

Los puntos de invención propia y nueva que se

198692

198692



presentan para que sean objeto de esta Patente de Invención en España, son los siguientes:

5 1º. Perfeccionamientos introducidos en la fabricación de resistencias eléctricas que consisten de cristales mixtos de óxido de hierro trivalente con un compuesto de hierro bivalente, más particularmente ilmenita, caracterizados por el hecho de que el resistor consiste de una masa fusionada porosa que posee una densidad entre 85 y 60% de la densidad teórica.

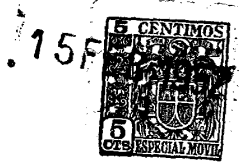
10 2º. Perfeccionamientos de acuerdo con la reivindicación 1, que consisten en someter a una etapa de cocción una mezcla de óxido de hierro trivalente y un óxido de un ion metálico de valencia superior, por ejemplo  $TiO_2$ ,  $SnO_2$  o  $ZrO_2$ , con lo que el óxido de hierro bivalente forma un compuesto que, juntamente con el óxido de hierro trivalente, da  
15 un cristal mixto homogéneo, caracterizado por el hecho de que la mezcla es fusionada hasta llegar a ser poroso y es enfriada en una atmósfera que contiene oxígeno, preferentemente en aire.

20 3º. Perfeccionamientos de acuerdo con la reivindicación 2, caracterizados por el hecho de que el óxido del hierro trivalente es desactivado mediante un precalentamiento a una temperatura superior a  $1000^{\circ} C$  para obtener un producto fusionado poroso.

25 4º. Perfeccionamientos de acuerdo con la reivindicación 2, caracterizados por el hecho de que la mezcla de óxidos es desactivada mediante un precalentamiento a una temperatura superior a  $1000^{\circ} C$  para obtener un producto fu-

MALA REPRODUCCION  
POR DEFECTO DEL ORIGINAL

198692



sionado poroso.

5 5º. Perfeccionamientos de acuerdo con la reivindicación 2, caracterizados por el hecho de que los materiales que se queman o se evaporan durante la etapa de fusión son agregados a la mezcla para obtener un producto fusionado poroso.

6º. Perfeccionamientos introducidos en la fabricación de resistencias eléctricas con coeficiente de temperatura negativo.

10 Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y para los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de diez hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid

15 FEB. 1952

P. A.

Alberto de Elzabur  
Por Poder  
*Alto*