

203603

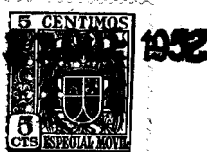
P - 9.920.-

PH.- 11.188.-

MALA REPRODUCCION
POR DEFECTO DEL ORIGINAL

203.603

27 OCT. 1952



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

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

" UN METODO DE FABRICAR UN MATERIAL
SEMI-CONDUCTOR ".-

El invento se refiere a material semi-conductor sinterizado, más particularmente a resistencias eléctricas.

Los materiales semi-conductores tienen frecuentemente un coeficiente de resistencia fuertemente negativo a la temperatura. Solamente en pocos casos ha sido



1932

posible obtener estos materiales con coeficiente de temperatura positivo o pequeño.

5 Se sabe que las resistencias que tienen coeficientes positivos de temperatura pueden obtenerse sinte-
zando titanatos alcalino-térreos con estructura de Perov-
skita, por ejemplo, metatitanato de estroncio, en una at-
mósfera reductora, a temperaturas por encima de 1.400° C.,
10 más particularmente entre 1.600 y 1.800° C. Entre 20° C.
y 400° C. su valor de resistencia exhibe un aumento por un
factor 4,2, lo cual quiere decir que el coeficiente de tem-
peratura tiene un valor medio de +0,8% por grado centígrado.

15 Además, se sabe que las resistencias que tie-
nen un pequeño coeficiente de temperatura pueden obtenerse
a partir de una mezcla de óxido aislante, por ejemplo, óxido
de magnesio, y no más de 3% de un óxido de los elementos
titanio, vanadio o columbio, sinte-
reductora a temperaturas de más de 1.700° C., con prefe-
rencia a 1.800° C.

20 Estos métodos conocidos tienen una limitación
porque requieren temperaturas muy elevadas. Otra limitación
del primer método mencionado es que no se obtiene un coefi-
ciente de temperatura particularmente elevado.

25 De acuerdo con el presente invento, un método
de fabricar material semi-conductor, con una resistividad de
menos de 10^6 cm. se caracteriza porque a una masa compues-
ta primordialmente de titanato de bario o a una mezcla de
sustancias capaz de producir dicha masa al ser calentada
se le añade por mol de titanato de bario al menos uno de los



los elementos ytrio y bismuto en una cantidad de no más de 1,5 at.%, los metales de las tierras raras, antimonio y tungsteno en una cantidad de no más de 0,8 at.%, con preferencia en la forma de un compuesto, realizándose la sinterización, después del moldeo, a una temperatura entre 1.050° C. y 1.500° C. preferentemente entre 1.300 y 1.400° C., en una atmosfera cuya presión parcial de oxígeno a la temperatura de sinterización es al menos de 0.05 mm. Los metales de las tierras raras, como alternativa, pueden usarse como una mezcla técnica.

En gracia al carácter completo de la descripción, debe hacerse notar que se han hecho experimentos con los metales de las tierras raras La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd y Er. Sin embargo, puede suponerse que también los otros metales de las tierras raras tendrán el mismo efecto.

La atmósfera de sinterización, por ejemplo, puede ser aire o dióxido de carbono, pero también nitrógeno o gases raros, si la presión parcial de oxígeno es al menos de 0,05 mm.

Sobre la base de titanato de bario, puede así obtenerse un material de resistencia con un coeficiente de temperatura de, por ejemplo, +20% por ° C.

De hecho, la pureza del material de partida puede afectar al resultado. Particularmente, el potasio y el sodio, pero, por ejemplo, también el cobre, el manganeso y el cromo, pueden tener un efecto adverso.

En general, es ventajoso que el material de partida calculado como metatitanato contenga un exceso de óxido de titanio, que puede ser a lo sumo de 20 mol.%, con



preferencia entre 2 y 6 mol.%. Sin embargo, debido a un gran exceso de óxido de titanio, la temperatura de sinterización aumenta. Si se añade un compuesto de bismuto, un pequeño exceso de óxido básico, por ejemplo, aproximadamente 1 mol.%, como alternativa, puede usarse en el material de partida.

En el material de partida, el bario puede ser sustituido en la mitad por estroncio, en un tercio por calcio y en un sexto por plomo. Además, el titanio puede sustituirse en un quinto por silicio, circonio o estaño y en un décimo por germanio. Además, el ácido silícico y el ácido bórico pueden añadirse sin objeción alguna en cantidades de hasta aproximadamente 20 mol.%. Debido a estas adiciones, la temperatura de sinterización y, a veces, también la resistividad disminuyen. Para mezclas de las mencionadas sustancias de sustitución y adiciones los contenidos máximos admisibles pueden diferir ligeramente de las cantidades arriba mencionadas. El material de partida y también las sustancias añadidas pueden usarse en la forma de óxidos, óxidos compuestos o compuestos que produzcan estos óxidos al ser calentadas, por ejemplo carbonatos.

Por las sustancias de sustitución mencionadas y por las adiciones al material de partida la temperatura a la cual se produce el coeficiente de temperatura positivo puede variarse, de modo que, por ejemplo, puede ser la ambiente o por debajo de ella. Además, la curva resistencia-temperatura puede así ser aplanada, de modo que, sobre una gama de temperatura limitada, pueden obtenerse re-

203603

270



sistencias que en esencia, son independientes de la temperatura.

Las resistencias hechas de los materiales descritos en lo que antecede son de importancia particular para la estabilización de la corriente, la protección **en-**tra las sobrecargas, el control de la temperatura y así sucesivamente.

El invento se sigue explicando con referencia a los ejemplos indicados en la Tabla siguiente. En la misma se indican las composiciones de los materiales de partida en mol.% de los óxidos y también las adiciones de acuerdo con el invento. Además, se indican las condiciones de la sinterización. Se indican asimismo las propiedades de resistencia, es decir, la resistividad a temperatura ambiente, el coeficiente de temperatura y la gama de temperatura en la cual ocurre este último. Finalmente, la última columna indica números que se refieren a las curvas de resistencia-temperatura de unas cuantas preparaciones que se muestran en el dibujo anejo.

Todas las preparaciones se trabajaron aproximadamente en la forma siguiente. Las sustancias de partida en polvo se mezclaron entre sí y con la adición en un molino de bolas; la mezcla obtenida se precalentó luego preferentemente a una temperatura de 900 a 1.000° C. durante aproximadamente una hora; luego, la masa se llevó a la forma deseada, por ejemplo, por moldeo o extrusión en forma conocida en la técnica cerámica, después de lo cual se realizó la sinterización.



1 52074

7 6 AGO 1952

203603



No.	Composición del material de partida.	Añadición en at.-%	Tiempo de sinterización en horas.	Temperatura en °C.	Atmosfera.	Resistencia en centímetros	Coefficiente de temperatura % por °C.	Gamma de ruptura en °C.	Curva No
1	49 BaO + 51 PtO ₂	Y 1	2	1320	Aire	2200	18	120 - 160	
2	49 BaO + 51 PtO ₂	B1 0.6	2	1320	Aire	60	7.3	125 - 180	
3	50 BaO + 50 PtO ₂	B1 0.6	2	1320	Aire	1.600	3.7	100 - 180	
4	50.12 BaO + 49.88 PtO ₂	B1 0.6	2	1320	Aire	2.000	2.8	125 - 180	1
5	49 BaO + 51 PtO ₂	Ia 0.5	2	1320	Aire	160	10.3	110 - 180	
6	49.5 BaO + 50.5 PtO ₂	Ia 0.5	2	1320	Aire	2.000	7.5	110 - 180	
7	49.75 BaO + 50.25 PtO ₂	Ia 0.5	2	1320	Aire	300	5.4	110 - 180	
8	49 BaO + 51 PtO ₂	Gd 0.6	2	1380	Aire	53	12.7	120 - 180	
9	49 BaO + 51 PtO ₂	Lr 0.6	2	1350	Aire	3.250	11.2	120 - 160	
10	48.75 BaO + 51.25 PtO ₂	Sb 0.35	2	1320	Aire	535	20	100 - 135	
11	48.75 BaO + 51.25 PtO ₂	Sb 0.35	2	1320	CO ₂	710	4.15	110 - 180	
12	48.75 BaO + 51.25 PtO ₂	Sb 0.35	2	1320	N ₂	500	4.9	100 - 180	
13	49 BaO + 51 PtO ₂	Sb 0.54	2	1320	Aire	485	24.5	115 - 135	
14	49.5 BaO + 50.5 PtO ₂	Sb 0.44	2	1320	Aire	1.300	12	100 - 150	
15	49.75 BaO + 50.25 PtO ₂	W 0.33	2	1320	Aire	350	7	110 - 180	
16	49.25 BaO + 50.75 PtO ₂	W 0.33	2	1320	Aire	1.100	14.8	110 - 150	
17	48.25 BaO + 51.75 PtO ₂	W 0.33	2	1320	Aire	2.800	26	110 - 130	2
18	46.5 BaO + 53.5 PtO ₂	W 0.33	1	1400	Aire	250	6.4	110 - 180	
19	43.91 BaO + 6.19 SrO + 50.5 PtO ₂	W 0.33	2	1320	Aire	2.500	7.0	70 - 150	
20	37.13 BaO + 12.37 SrO + 50.5 PtO ₂ + 0.5 pesoy% PtO ₂	W 0.33	2	1400	Aire	8.750	5.2	40 - 100	
21	37.13 BaO + 12.37 SrO + 50.5 PtO ₂ + 2 pesoy% SrO + 50.5 PtO ₂ + 18.37 SrO + 51 PtO ₂ + 2 pesoy% PtO ₂	W 0.33	2	1400	Aire	2.000	5.1	40 - 130	
22	30.63 BaO + 18.37 SrO + 51 PtO ₂ + 2 pesoy% PtO ₂	B1 0.6	2	1320	Aire	1.300	5.2	20 - 120	
23	30.33 BaO + 18.37 SrO + 51 PtO ₂ + 2 pesoy% PtO ₂	Lra 0.5	2	1320	Aire	5.400	6.9	(-5) - 60	3
24	42.66 BaO + 6.09 SrO + 51.25 PtO ₂	W 0.33	2	1320	Aire				

20	+ 50.5 H ₂ O 37.13 BaO + 12.37 SrO + 50.5 H ₂ O + 0.5 peso% SiO ₂	W 0.33	2	1320	aire	2.900	7.3	70 - 150
21	37.13 BaO + 12.37 SrO + 50.5 H ₂ O + 2 peso% SiO ₂	W 0.33	2	1400	aire	8.750	5.2	40 - 100
22	30.63 BaO + 18.37 SrO + 51 H ₂ O + 2 peso% SiO ₂	W 0.33	2	1400	aire	2.000	5.1	40 - 130
23	30.63 BaO + 18.37 SrO + 51 H ₂ O + 2 peso% SiO ₂	W 0.6	2	1320	aire	1.300	5.2	20 - 120
24	42.66 BaO + 6.09 GaO + 51.25 H ₂ O	W 0.5	2	1320	aire	3.400	6.9	(-5) - 80 3
25	32.13 BaO + 17.37 SrO + 50.5 H ₂ O	W 0.33	2	1320	aire	1.000	9.6	120 - 160
26	47.03 BaO + 2.47 PbO + 50.5 H ₂ O	W 0.33	2	1400	aire	1.200	6.3	60 - 140
27	43.88 BaO + 4.87 PbO + 51.25 H ₂ O	W 0.33	2	1320	aire	2.800	18	125 - 150 4
28	49.5 BaO + 48 H ₂ O + 2.5 SiO ₂	W 0.33	2	1320	aire	1.000	17	120 - 180
29	49.5 BaO + 48 H ₂ O + 7.5 SiO ₂	W 0.33	2	1320	aire	1.200	4.75	105 - 180
30	49.5 BaO + 48 H ₂ O + 2.5 H ₂ O	W 0.33	2	1400	aire	3.000	4.75	105 - 180
31	49.5 BaO + 48 H ₂ O + 2.5 ZrO ₂	W 0.33	2	1400	aire	320	3.85	100 - 180
32	49.5 BaO + 48 H ₂ O + 7.5 ZrO ₂	W 0.33	2	1320	aire	1.400	4.6	90 - 180
33	49.5 BaO + 48 H ₂ O + 2.5 SiO ₂ + 0.5% peso SiO ₂	W 0.5	2	1400	aire	186	0.45	60 - 140 5
34	49.5 BaO + 43 H ₂ O + 7.5 SiO ₂ + 0.5% peso SiO ₂	W 0.33	2	1320	aire	600	4.5	60 - 180 6
35	49.5 BaO + 50.5 H ₂ O + 0.5% peso SiO ₂	W 0.33	2	1320	aire	850	2.4	40 - 180
36	49.5 BaO + 50.5 H ₂ O + 0.5% peso SiO ₂	W 0.33	2	1320	aire	300	9.5	110 - 180
37	37.13 BaO + 12.37 SrO + 50.5 H ₂ O + 5% peso SiO ₂	W 0.33	2	1320	aire	7.050	6	45 - 120
38	49.5 BaO + 50.5 H ₂ O + 2% peso B ₂ O ₃	W 0.33	2	1100	aire	845	4.15	100 - 180
	49.5 BaO + 50.5 H ₂ O + 2% peso B ₂ O ₃	W 0.33	2	1250	aire	245	6	110 - 180

203603

203603



La presente solicitud que corresponde a la presentada en Holanda con fecha 23 de Mayo de 1.951, bajo el número 161.443, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente estatuto-Ley sobre Propiedad Industrial.

- N O T A -

5

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

10

1º.- Un método de fabricar un material semiconductor que tiene una resistividad de menos de 10^6 ohm. cm., caracterizado porque a una masa que comprende primordialmente titanato de bario o una mezcla de sustancias capaz de producir dicha masa al ser calentada se añade por mol de titanato de bario al menos uno de los elementos ytrio y bismuto en una cantidad de no más de 1,5 at.%, los metales de las tierras raras, antimonio y tungsteno en una cantidad de no más de 0,8 at.% con preferencia en forma de un compuesto, realizándose la sinterización, después del molde

15



a una temperatura entre 1.050° C. y 1.500° C., con preferencia entre 1.300 y 1.400° C., en una atmósfera cuya presión parcial de oxígeno a la temperatura de sinterización es menor de 0,05 mm.

5 2º.- Un método según se reivindica en el punto 1º, caracterizado porque el material de partida contiene un exceso de óxido de titanio de hasta 20 mól.% con preferencia de 2 a 6 mol%.

10 3º.- Un método según se reivindica en el punto 1º, caracterizado porque en el material de partida el bario está parcialmente sustituido por estroncio, calcio o plomo.

15 4º.- Un método según se reivindica en el punto 1º, caracterizado porque en el material de partida el titanio está parcialmente sustituido por silicio, germanio, circonio o estaño.

5º.- Un método según se reivindica en el punto 1º, caracterizado porque se añaden al material de partida sílice o ácido bórico.

20 6º.- Un método de fabricar un material semiconductor.

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

25 La presente Memoria consta de ocho hojas escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid,

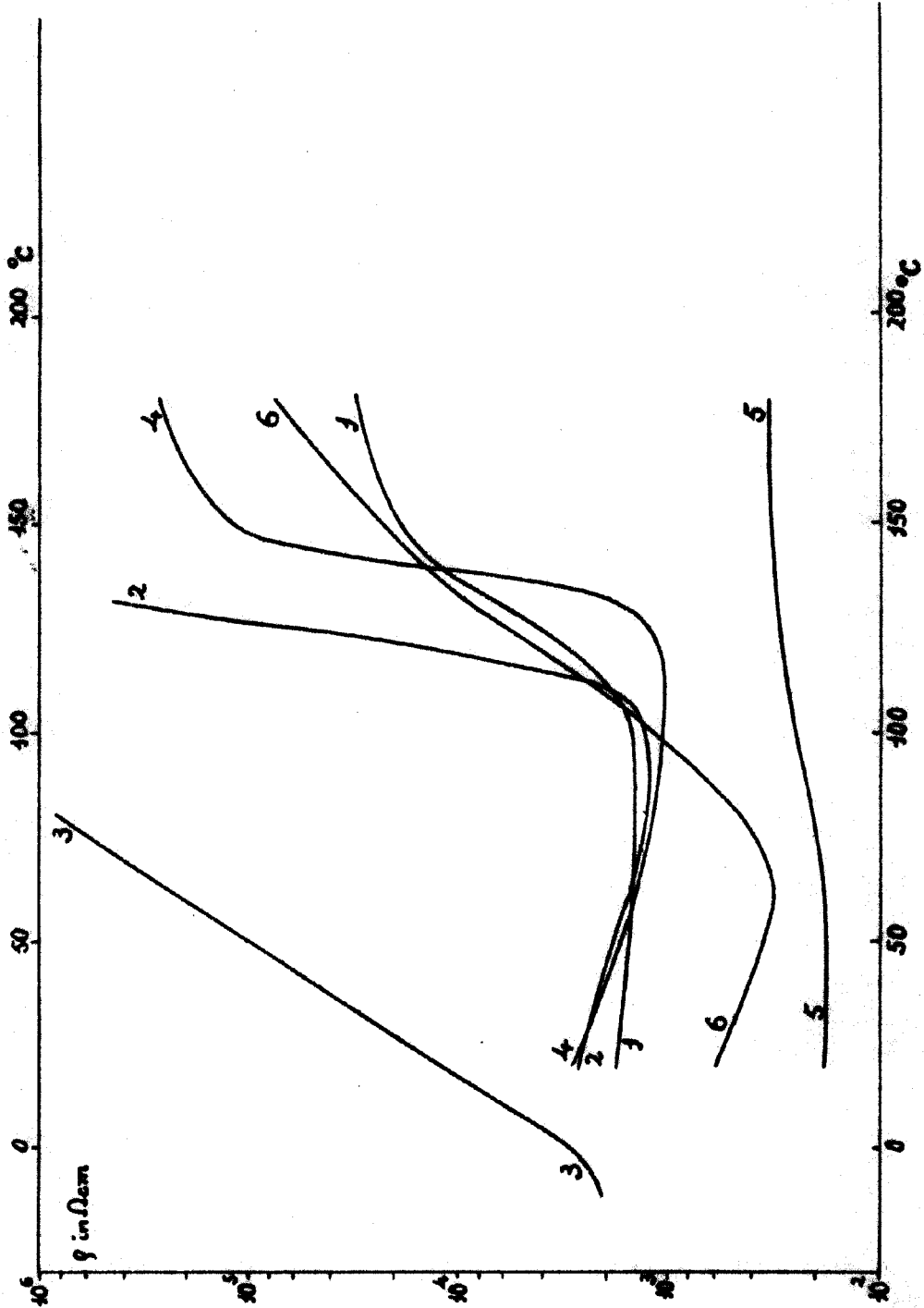
16 AGO. 1952

P. A.

Alberto de Elzaburu

Por Poder,

203603



de Eizebure
of Poper.
[Handwritten signature]