

357

P.- 38.848

PHN 2651

HOLL 15/00, 15/02

: 6 150 1908

**Memoria descriptiva**



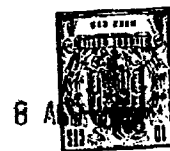
para solicitar PATENTE DE INVENCION en ESPAÑA por 20 años

a nombre de N.V. PHILIPS' GLOEILAMPENFABRIEKEN

entidad / ~~de nacionalidad~~ holandesa

con domicilio en Emmasingel 29, Eindhoven, Holanda

por: "UN DISPOSITIVO DE ELECTRODO FORMADO POR UNA CAPA DE GRANOS DISPUESTA ENTRE DOS CAPAS DE ELECTRODO"  
(Clase Internacional H01c)



La invención se refiere a un conjunto electródico que comprende una capa de granos provista entre dos capas electródicas teniendo la capa de granos un espesor de aproximadamente un grano y conteniendo granos ópticamente activos que están unidos por medios de un ligante, siendo capaz al menos una de las capas electródicas de dejar pasar radiación dentro de un rango de frecuencia particular.

La capa de granos que está unida por medio de un ligante y tiene un espesor de aproximadamente un grano es llamada a continuación la capa de mono-granos.

La expresión "granos ópticamente activos" debe entenderse en la presente como significando que por medio de una luz incidente o bien es variada la impedancia o es producida una tensión eléctrica, o se efectúa una emisión luminosa por el pasaje de una corriente.

Los sistemas electródicos del tipo presente deben ser tomados en consideración entre otros para ser usados en detectores de radiación, por ejemplo células de foto-tensión y foto-resistores para medidores de exposición, en que una radiación incide sobre una capa de mono-granos fotosensibles y produce en la misma diferencias de tensión eléctrica o diferencias de impedancia que son derivadas por medio de los electrodos dispuestos sobre la capa, siendo al menos uno de los electrodos transparente a la radiación incidente. Tales conjuntos electródicos pueden ser usados también en la conversión de energía de radiación en energía eléctrica, como tiene lugar entre otros en baterías solares.

En todos estos casos es ventajoso usar las capas



de mono-granos, dado que en ese caso se evitan las resistencias de contacto entre los granos y además son tan favorables como es posible, la eficiencia debido a la ausencia de granos blindados contra la radiación por otros granos así como la relación (peso y consumo de material)/  
5 área de superficie activa.

A menudo es deseable usar los materiales fotosensibles en la forma de cristales únicos. Sin embargo, algunos de estos materiales no pueden ser obtenidos en  
10 la forma de cristales únicos suficientemente grandes o solamente pueden ser obtenidos en esta forma con gran dificultad, pero los mismos pueden ser producidos en una forma suficientemente pura como un polvo que consiste de granos mono-cristalinos. En tales casos una capa de granos como se ha descrito precedentemente puede a menudo  
15 ser usada en lugar de un cristal único comparativamente grande.

Al usar los conjuntos electródicos descritos en el exordio se presentan por sí mismos unos pocos problemas. Por ejemplo, cuando se usan como un foto-resistor a menudo se impone la exigencia que la variación en la resistencia que corresponde a la máxima fluctuación de intensidad en el rango de frecuencia particular, permanezca dentro de límites fijos. Además, los granos en la capa  
20 de monogranos del conjunto electródico a menudo no consiste de una substancia tal que el rango de frecuencia particular sea cubierto de manera suficientemente sensible a través de todo su espesor.

Uno de los objetos de la invención consiste en  
30 obviar las desventajas antes mencionadas. La misma se basa

8 AGO



entre otros, en el reconocimiento del hecho de que una capa de mono-granos, debido a sus propiedades favorables tales como la ausencia de resistencias de contacto entre los granos y la falta de granos blindados contra la radiación por otros granos, es particularmente adecuada para el uso de una mezcla de granos.

Actualmente, en este caso, pueden usarse tipos de granos que tienen, por ejemplo valores diferentes de la resistencia eléctrica lo que hace posible un control exacto de la resistencia del conjunto electródico dado que los granos en la capa de mono-granos no están conectados en serie sino en paralelo.

Por lo tanto, de acuerdo con la invención un conjunto electródico del tipo mencionado en el exordio se caracteriza porque los granos ópticamente activos consisten de una mezcla de granos de dos o más tipos que tienen diferentes foto-características.

Por "foto-característica" de un grano debe entenderse en la presente la relación entre la conductancia eléctrica o la impedancia de, y la tensión producida en, respectivamente, un grano de un tipo y la intensidad de radiación absorbida que tiene la longitud de onda del mismo como un parámetro y/o la longitud de onda de la radiación absorbida que tiene la intensidad de la misma como parámetro y por otro lado la intensidad y/o la distribución espectral de la radiación emitida como una función de la corriente pasada.

Se ha encontrado que para la preparación de granos que tienen diferentes foto-características a menudo ya es suficiente que un material básico ópticamente activo



sea dopado de manera diferente.

Son particularmente adecuados como materiales ópticamente activos que pueden ser usados en conjuntos electródicos de acuerdo con la invención, los materiales foto-sensibles del tipo  $A^{II}-B^{VI}$ , por ejemplo, seleniuros y telururos, preferiblemente sulfuro de cadmio.

Si el compuesto o compuestos  $A^{II}-B^{VI}$  es o son activados con cobre, por ejemplo aproximadamente  $10^{-2}$  at.%, la adición durante la preparación de una pequeña cantidad, por ejemplo igual, de Ga, In, Al, Ag, O, Cl o I puede variar la resistencia de los granos en algunos órdenes de magnitud.

Se ha encontrado que el uso de mezclas de granos en los conjuntos electródicos no necesita ser limitado a granos homogéneos, por ejemplo, es muy posible variar la resistencia total de los granos dopados parcialmente a los granos.

A fin de que la invención pueda ser fácilmente llevada a la práctica la misma será descripta a continuación más detalladamente, a título de ejemplo, con referencia al dibujo que se acompaña, en que:

La figura 1 muestra esquemáticamente un conjunto electródico de acuerdo con la invención;

Las figuras 2 y 3 muestran esquemáticamente foto-características de tipos de granos y mezclas de granos que son usados en conjuntos electródicos de acuerdo con la invención:

La figura 1 muestra un conjunto electródico que comprende una capa de granos (3, 4) dispuestos entre dos capas electródicas 1 y 2 y que tiene el espesor de apro-



8

ximadamente un grano y contiene granos ópticamente activos 3 que están unidos por medio de un ligante aislante 4, mientras que al menos una de las capas electródicas 1 es capaz de dejar pasar una radiación dentro de un rango de frecuencia particular. Los granos ópticamente activos 3 consisten de una mezcla de granos de dos o más tipos que tienen diferentes fotocaracterísticas. El diámetro de los granos es de aproximadamente 40  $\mu$ m. Los granos 3 consisten de sulfuro de cadmio fotosensible que es dopado con 0,1 a 0,01 at.% de cobre, granos que son parcialmente dopados además con 0,1 a 0,01 at.% de Cl. parte que es mezclada con la otra parte que es usada como tal. El ligante aislante 4 es una resina de poliuretano y se extiende solamente sobre parte del espesor de la capa de modo que partes de los granos 3 sobresalen del ligante estableciendo contacto con las capas electródicas 1 y 2. La capa electródica 2 es por ejemplo una capa de indio, de un espesor de 0,3  $\mu$ m, y la capa electródica 1 es, por ejemplo, también una capa de indio de un espesor de 100  $\text{Å}$ . La línea punteada 5 indica que los granos o una parte de los mismos, puede ser dopada de manera heterogénea.

La figura 2 muestra la foto-característica de los tipos CdS dopados diferentemente como se ha descrito con referencia a la figura 1 y hasta donde la resistencia depende de la intensidad de una longitud de onda particular. Las magnitudes mencionadas, trazadas sobre una doble escala logarítmica, dan una relación aproximadamente lineal. La línea A representa el CdS dopado con Cu y Cl y la línea B representa el CdS dopado con Cu solamente. Ambas líneas pueden ser representadas por la fórmula ge-



neral:

$$P = \text{constante} \cdot I$$

en que  $P$  = resistencia

$I$  = intensidad

5

$\gamma \neq$  pendiente de las líneas A y B y esto para la línea A - 0,5 y para la línea B - 1

10 Una mezcla C que en una fracción  $x$  consiste del tipo de granos A y en una fracción  $(1-x)$  consiste del tipo de granos B tiene una foto-característica que está indicada por la línea punteada C y cumple la relación

$$\frac{1}{P_C} = \frac{x}{P_A} + \frac{1-x}{P_B}$$

15 en que  $P_A$ ,  $P_B$ ,  $P_C$ , son la resistencia de la capa de granos si allí están presentes solamente granos del tipo A, del tipo B y de una mezcla C respectivamente, con una fracción  $x$  de tipo A y  $(1-x)$  de tipo B.

20 Es obvio de la última fórmula, que la línea punteada C pasa a través del punto de intersección de las líneas A y B y además tiende a unirse a la línea A o a la línea B cuando la línea A o la línea B indican un valor menor de la resistencia que la línea B y la línea A, respectivamente.

25 La figura 3 muestra las foto-características de unos pocos compuestos  $A^{II}B^{VI}$  hasta donde la potencia de la foto-conductividad  $D$  depende de la longitud de onda  $\lambda$  a una intensidad determinada. El rango de sensibilidad de ZnS (curva C) se extiende, dependiendo del modo de preparación, etc., desde una longitud de onda de aproximada-

30

F 8 AGO



5 mente 0,25  $\mu\text{m}$  a aproximadamente 0,55  $\mu\text{m}$ , el de CdS (curva D) desde aproximadamente 0,4  $\mu\text{m}$  a aproximadamente 0,7  $\mu\text{m}$  y el de CdTe (curva E) desde aproximadamente 0,5  $\mu\text{m}$  a aproximadamente 1,0  $\mu\text{m}$ . Por razones de claridad la escala absoluta de la potencia de fotosensibilidad de las tres sustancias no es mostrada proporcionalmente. Una mezcla de dos de dichas sustancias o de las tres sustancias mostrará, naturalmente, una sensibilidad espectral más amplia que cualquiera de las tres sustancias individualmente.

10 Es obvio que la invención no está limitada a los ejemplos descriptos. Pueden elegirse por ejemplo sustancias fotosensibles, dopados, ligantes y diámetros de granos, dentro de límites amplios. Naturalmente, el número de posibilidades se extiende considerablemente no limitando las mezclas a los componentes sino usando mezclas de tres o más tipos de granos.

15 Aunque la invención es de particular interés para influenciar la foto-conductividad, un fem dependiente de la distribución de intensidad espectral puede ser producido mezclando tipos de granos que muestran una jun- tura pn con diferentes fotosensibilidades expuestas a la radiación incidente. En esta aplicación se usa preferi- blemente una tensión de polarización en la dirección in- versa.

20 Inversamente es posible mezclando diferentes tipos de granos semiconductores que tienen una juntura pn emisora de radiación próxima a la superficie, en que los varios tipos de granos emiten una radiación con dis- tribución espectral diferente, componer el color de la



radiación emitida por la capa de mono-granos durante el  
pasaje de una corriente.

La presente solicitud que corresponde a la pre-  
sentada en Holanda el 10 de Agosto de 1.967, bajo el nú-  
5 mero 67-11002, se acoge a los beneficios del artículo  
51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

- N O T A -

Los puntos de invención propia y nueva que se  
presentan para que sean objeto de esta solicitud de Pa-  
10 tente de Invención en España, por VEINTE años, son los  
siguientes:

1.- Un dispositivo de electrodo formado por una  
capa de granos dispuesta entre dos capas de electrodo que  
tiene un espesor de aproximadamente un gramo y que contie-  
15 ne granos ópticamente activos que están unidos por medio  
de un ligante aislante, siendo capaz al menos una de las  
capas electródicas de dejar pasar una radiación dentro de  
un rango de frecuencia particular CARACTERIZADO porque  
los granos ópticamente activos consisten de una mezcla de  
20 granos de dos o más tipos que tienen foto-características



diferentes.

2.- Un dispositivo de acuerdo con la reivindicación 1, CARACTERIZADO porque al menos dos tipos de granos consisten de un material básico ópticamente activo  
5 que está dopado de manera diferente.

3.- Un dispositivo de acuerdo con la reivindicación 1 ó 2, CARACTERIZADO porque en al menos uno de los tipos, un núcleo de los granos está dopado de manera diferente que un recubrimiento.

10 4.- Un dispositivo de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, CARACTERIZADO porque los granos ópticamente activos consisten de uno o más compuestos  $A^{II}B^{VI}$ .

15 5.- Un dispositivo de acuerdo con la reivindicación 4, CARACTERIZADO porque el compuesto  $A^{II}B^{VI}$  es sulfuro de cadmio.

20 6.- Un dispositivo de acuerdo con las reivindicaciones 2, 4 y 5, CARACTERIZADO porque es dopado consiste en Cu y, si fuera deseable, uno o más de los elementos Ga, In, Al, Ag, O, Cl, e I.

7.- Un dispositivo de electrodo formado por una capa de granos dispuesta entre dos capas de electrodo.

25 Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, representado en los dibujos que se acompañan y con los fines que se han especificado.



La presente Memoria consta de once hojas escritas a máquina por una sola cara.

8 AGO. 1968

Madrid,

P.A.

MCA/  
8.7.68

357043

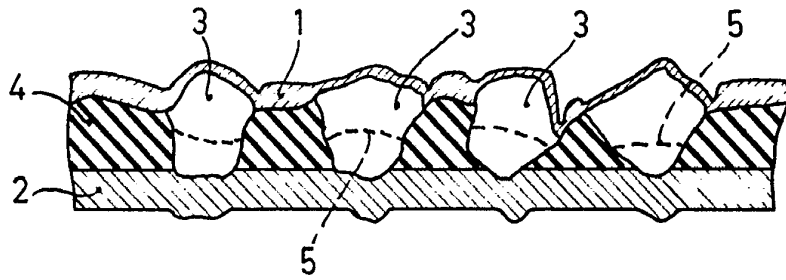


FIG. 1

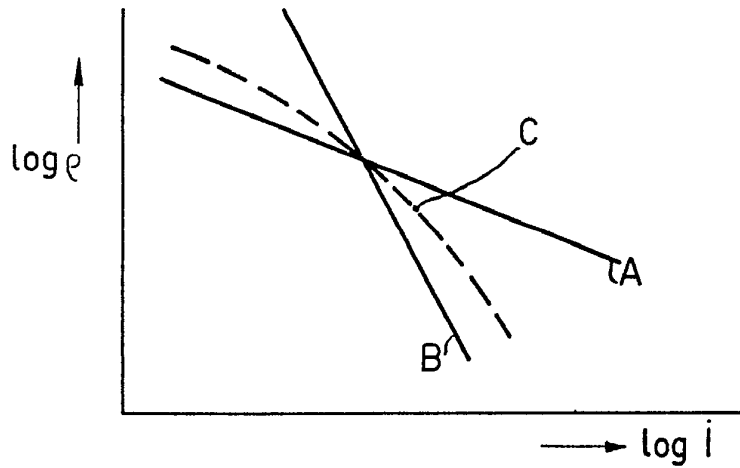


FIG. 2

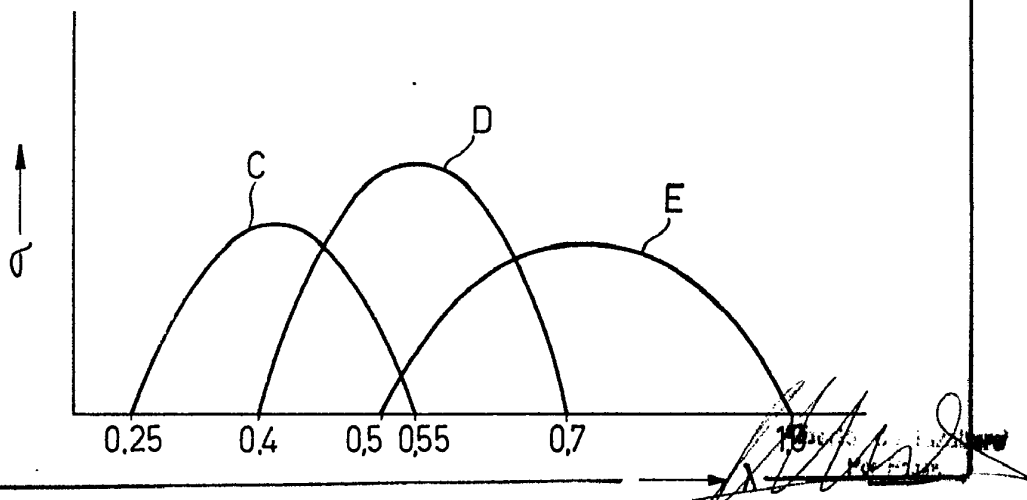


FIG. 3