

URZĄD PATENTOWY w WARSZAWIE OPIS PATENTOWY

Nr 32033

Kl. 21 g, 11/02

N. V. Philips' Gloeilampenfabrieken, Eindhoven

4018 9/02

Zespół elektrod o niesymetrycznej przewodności

Zgłoszono 9 grudnia 1935

Udzielono 17 lipca 1943

Pierwszeństwo: 6 lutego 1935 (Niemcy)

Wynalazek dotyczy zespołu elektrod o niesymetrycznej przewodności, zawierającego elektrodę wykonaną głównie z selenu i oddzielną warstwą izolacyjną od drugiej elektrody, dobrze przewodzącej.

Znane jest już dodawanie do selenu materiałów, polepszających właściwości elektrody. Takimi materiałami są np. metale grupy wapnia.

Wiadomo również, że potasowce, jak sód i lit, znajdują się nieraz jako zanieczyszczenia w selenie.

Jako odpowiednie dodatki do selenu stosowano również tlenek selenawy albo sól miedzi kwasu żelazo-cyjano-wodorowego.

Według wynalazku do selenu dodaje się izolujące trwałe sole metali lub tlen-

ków metali, a mianowicie takie, które są trudno rozpuszczalne w wodzie, a w atmosferze zachowują swe właściwości izolacyjne, przy czym w takiej ilości, aby przewodność selenu wzrosła.

Termin „trwały” oznacza w patencie niniejszym, że związki ani rozkładają się, ani wiążą z innymi ciałami w temperaturach, wchodzących w grę przy wyrobie elektrod.

Dodatek materiałów wymienionej grupy zwiększa przewodność selenu w znacznym stopniu, a mianowicie często nawet stokrotnie.

Solami szczególnie odpowiednimi do zastosowania według wynalazku są np. siarczany baru ($BaSO_4$), siarczany wapnia ($CaSO_4$), kwarc (SiO_2), wolframian baru

($BaWO_4$), tlenek magnezu (MgO), tlenek glinu (Al_2O_3), kryolit (Na_3AlF_6). Można również stosować mieszaniny tych materiałów.

Słaba rozpuszczalność lub zupełna nierozpuszczalność tych soli w wodzie daje tę korzyść, że wilgotność atmosfery nie wpływa zupełnie na właściwości prostownika.

Jest to szczególnie ważne wtedy, gdy zespół elektrod według wynalazku ma być detektorem, gdyż właściwości detektora powinny być stałe, a więc w żadnym razie nie powinny ulegać wpływom atmosferycznym ani chemicznym.

Żeby dodatek soli albo tlenków przynosił korzyści trzeba, by materiały te występowały jak najbardziej rozdrobnione w całej warstwie selenowej, gdyż wtedy uzyskuje się szczególnie duże zwiększenie przewodności selenu.

Szczególnie korzystnie jest, gdy sole izolujące, dodane do selenu, wytwarzają jednocześnie warstwę zaporową między elektrodą selenową a dobrze przewodzącą elektrodą, np. metalową. Wtedy stosowanie specjalnego materiału do wytworzenia warstwy zaporowej nie jest już konieczne. Ułatwia to budowę takiego zespołu elektrod, gdyż, jeśli sole te znajdują się już w stanie miało rozdrobnionym w selenie, to wytworzenie warstwy pośredniej następuje samoczynnie.

Zespół elektrod według wynalazku wytwarza się w sposób następujący.

Do selenu w stanie bezpostaciowym w celu zwiększenia przewodności elektrody dodaje się np. w moździerzu inne materiały, po czym wraz z dodanymi związkami miele się go tak, żeby te dodatki zostały miało rozdrobnione w selenie. Dodatki mają na ogół wymiary ziaren mniejsze od $10\ \mu$, np. $3\text{--}4\ \mu$. Ilość wagi dodatków wynosi $0,5\text{--}5\%$ ilości potrzebnego selenu. Zawartość wolframanu barowego ($BaWO_4$) na przykład wynosi

około 1% . Jeżeli chodzi o siarczan barowy, to jest on bardzo korzystnym dodatkiem, jednakże mogącym spowodować podczas mieszania trudności, gdyż trudno się miele, a łatwo się zbija. Aby temu zapobiec, dodaje się przed zmieleniem cukru. Cukier ma kryształowy stosunkowo twarde, za pomocą których powstałe grudki siarczanu barowego zostają sproszkowane. W celu usunięcia cukru całość umieszcza się po zmieleniu w wodzie. W wodzie rozpuszcza się tylko cukier, gdyż pozostałe materiały są nierozpuszczalne. Mieszaninę selenu i soli barowej można wówczas uwolnić od wody przez odsączenie.

Proszek, w którym różne substancje występują w stanie miało rozdrobnionym, umieszcza się następnie na płycie metalowej i ogrzewa do temperatury topliwości selenu (około 220°C). Masę rozpościera się płasko np. za pomocą gorącego żelazka albo walca. Po wytworzeniu równomiernej warstwy o grubości około $0,03\ \text{mm}$ [w żadnym razie nie grubszej niż $0,15\ \text{mm}$] masę szybko i możliwie dokładnie oziębia się. Przez szybkie ochłodzenie osiąga się to, że w chwili tej nie następuje jeszcze przejście w odmianę metaliczną, dzięki czemu podany niżej proces nadawania przewodności zachodzi szybciej. Następnie płytę ogrzewa się w piecu do temperatury około 200°C , dzięki czemu bezpostaciowy selen przechodzi w odmianę metaliczną (szarą) półprzewodzącą. Stapianie, oziębianie, następujące po tym ogrzewanie, jak również przewodzenie potem selenu w odmianę metaliczną można ewentualnie jeszcze powtórzyć w celu uzyskania większej jednorodności warstwy selenowej. Ogrzewanie w celu uzyskania dostatecznej przewodności trwa zależnie od warunków od 2 do 24 godzin albo jeszcze dłużej. Należy jednak baczyć na to, żeby między warstwą selenu i powierzchnią płyty, na której

umieszcza się selen, nie powstawała warstwa zaporowa, ponieważ jest to wysoce szkodliwe ze względu na działania zespołu elektrod. Dlatego też, jako podłoże stosuje się metal względnie stop, który podczas wylewania nie łączy się z selenem albo też tworzy związek przewodzący. Odpowiednimi metalami są np. mosiądz lub miedź, ponieważ selenki miedzi i cynku są przewodzące.

Po ostudzeniu całość umieszcza się z powrotem w piecu o temperaturze około 200°C. Ta obróbka służy do odparowania z selenu wierzchniej warstewki, wskutek czego izolujące i nie łatwo ulegające rozkładowi dodatki wydobywają się na powierzchnię i dzięki swej zdolności izolowania tworzą warstwę zaporową.

Następnie na selen nakłada się drugą elektrodę np. z łatwotopliwego, dobrze przewodzącego stopu metali, który można nałożyć w stanie ciekłym, np. ze stopu Wooda.

Z powyższego wynikają jasno korzyści dodawania izolujących i nierozkładających się soli.

Gdyby brakło im ostatnio wymienionej właściwości, to mogłoby się zdarzyć, że przy nalewaniu stopu, służącego do wytwarzania elektrody przewodzącej, sole mogłyby dać inne związki, wskutek czego mogłyby powstawać materiały przewodzące. W tym przypadku nie wykorzystano by w pełni wynalazku, gdyż dodatki, zwiększające przewodność, mają za zadanie tworzyć jednocześnie warstwę zaporową. Ta możliwość istnieje np. dla soli miedzi kwasu żelazo-cyjano-wodorowego. Sól ta rozkłada się łatwo w wysokiej temperaturze stosowanej podczas topienia selenu.

Rysunek przedstawia przykład wykonania elektrody według wynalazku.

Na rysunku cyfrą 1 oznaczono elektro-

dę selenową, w której znajdują się dodatki izolujące, które wydostają się z niej podczas obróbki na powierzchnię i tworzą w ten sposób warstwę zaporową 2, na którą nałożona zostaje elektroda dobrze przewodząca 3.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Zespół elektrod o niesymetrycznej przewodności, zawierający elektrodę, wykonaną z materiału, którego głównym składnikiem jest selen, znamieny tym, że selen zawiera domieszkę izolacyjnych trwałych soli metali lub tlenków metali, trudnorozpuszczalnych w wodzie, a w atmosferze zachowujących swe właściwości izolacyjne, w takiej ilości, żeby przewodność elektrody selenowej była większa od przewodności tej elektrody bez wymienionych domieszek.

2. Zespół elektrod według zastrz. 1, znamieny tym, że sole metali lub tlenki metali, znajdujące się w selenie, mają postać ziaren o wymiarach mniejszych od 10 μ .

3. Zespół elektrod według zastrz. 1, znamieny tym, że warstwa zaporowa między elektrodą selenową a elektrodą dobrze przewodzącą, np. metalową, jest wykonana z materiału izolacyjnych domieszek.

4. Zespół elektrod według zastrz. 1—3, znamieny tym, że ilość wagowa dodanych związków metali wynosi 0,5 do 5% ilości selenu.

5. Zespół elektrod według zastrz. 1—4, znamieny tym, że domieszką jest wolframan baru w ilości około 1%.

N. V. Philips' Gloeilampenfabrieken

Zastępca: M. Skrzypkowski
rzecznik patentowy

