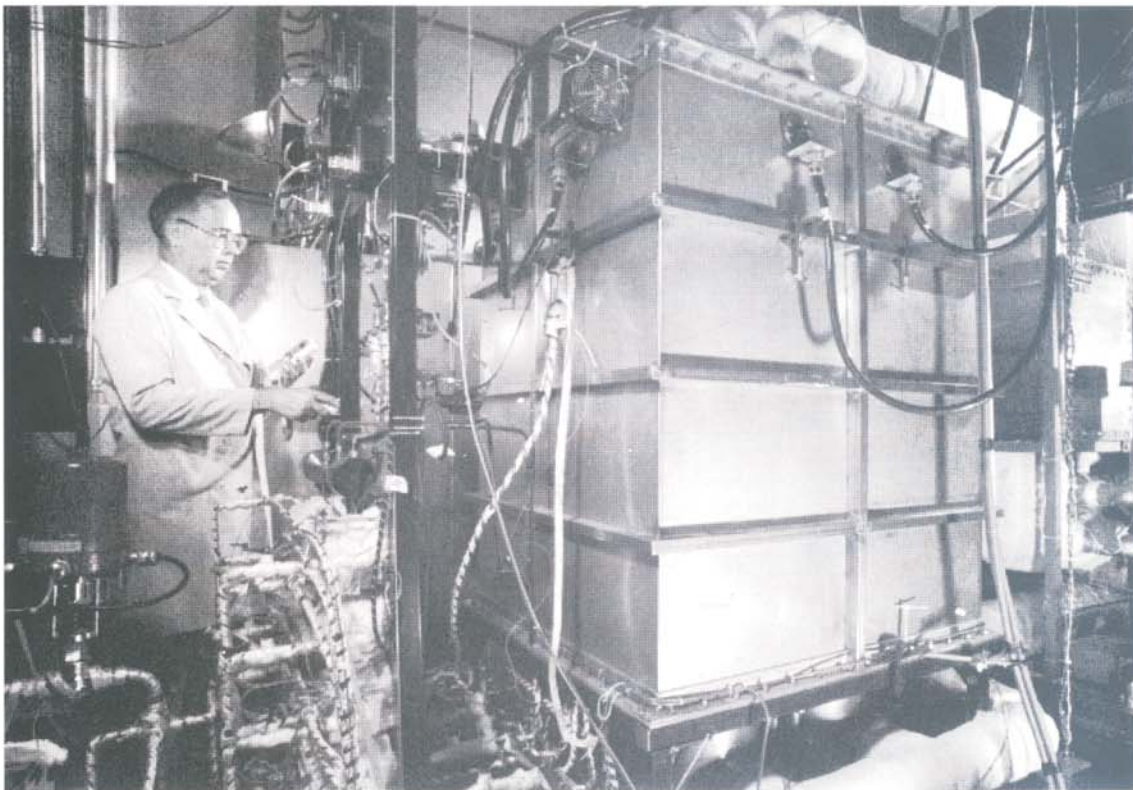


# VAKUUMIST

ČASOPIS ZA VAKUUMSKO ZNANOST, TEHNIKO IN TEHNOLOGIJE, VAKUUMSKO METALURGIJO, TANKE PLASTI, POVRŠINE IN FIZIKO PLAZME

LJUBLJANA, JULIJ 97

LETNIK 17, ŠT. 2, 1997





# PRIPRAVA FEROELEKTRIČNIH TANKIH PLASTI IZ RAZTOPIN

Barbara Malič, Institut Jožef Stefan, Jamova 39, Ljubljana

## Ferroelectric thin films from solutions

### ABSTRACT

Research of ferroelectric thin films has noted a marked increase due to a possibility of various microelectronic, optoelectronic and micromechanic applications. The materials, processing and possible applications of ferroelectric thin films are presented. Sol-gel processing of ferroelectric thin films is discussed in more detail.

### POVZETEK

V zadnjih letih se raziskave in razvoj feroelektričnih tankih plasti intenzivno širijo zaradi velikih možnosti uporabe v elektroniki, optoelektroniki in mikromehaniki. V delu je podan pregled materialov, načinov priprave in možnosti uporabe feroelektričnih tankih plasti. Podrobneje je opisana sol-gel-sinteza feroelektričnih tankih plasti.

## 1 UVOD

Raziskave feroelektričnih tankih plasti (FTP) se zadnjih 10 let širijo po vsem svetu, tako v akademskih krogih kot v industriji. FTP pomenijo možnost razvoja novih generacij mikroelektronskih, elektrooptičnih in mikromehanskih elementov s še večjo stopnjo miniaturizacije in integracije v primeri s sedanjimi elementi. Kot zgled uporabe FTP naj navedemo obstojne polprevodniške pomnilnike (nonvolatile memories), ki naj bi odpravili problem izgube informacije v računalniku ob izpadu električne napetosti. Za feroelektrične materiale značilna visoka dielektrična konstanta omogoča proizvodnjo planarnih dinamičnih bralno-pisanih pomnilnikov (DRAM) z veliko gostoto. Piezoelektrični pojav uporabljamo v mikromehanskih aplikacijah (akcelerometri, pretvorniki pomika, aktuatorji), piroelektrične tanke plasti so osnova izredno občutljivih IR-senzorjev, elektrooptično aktivni materiali pa so primerni za barvne filtre in optična stikala /1-5/.

Poleg že omenjene možnosti integracije v mikroelektronske elemente in miniaturizacije so prednosti uporabe tankih plasti v primeri s keramičnimi elementi še naslednje:

- nižja delovna napetost (odvisna od debeline plasti, ki je navadno nekaj desetink  $\mu\text{m}$ )
- tudi do okoli  $100^\circ\text{C}$  nižje procesne temperature v primeri s klasično keramiko
- večje možnosti načrtovanja, na primer kompozitne strukture
- nekatere materiale je težko ali nemogoče pripraviti kot gosto keramiko, lahko pa jih izdelamo kot tanke plasti (Zgled:  $\text{PbTiO}_3$ ).

Najbolj raziskana skupina materialov za FTP so spojine s perovskitno strukturo na osnovi trdne raztopine  $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$  (PZT). Najpogosteje uporabljena podlaga je silicij in v elektrooptičnih elementih safir. Tanke plasti nanašamo na podlago z različnimi postopki (napršenje, naparevanje z laserskim snopom, sol-gel, razpad metaloorganskih spojin) /6-9/. Ne glede na tehniko nanosa tanke plasti na podlago poteka priprava FTP v stopnjah, prikazanih na sliki 1.



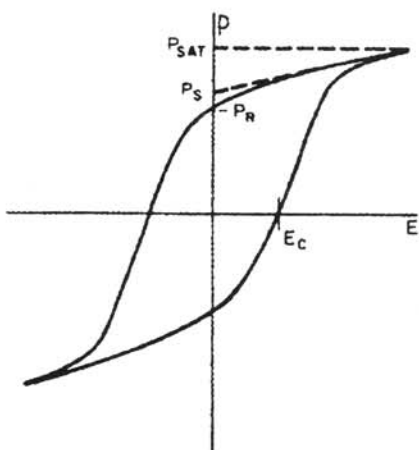
Slika 1: Osnovne stopnje priprave FTP

Intenzivne raziskave FTP potekajo v ZDA in na Japonskem. V Evropi se z razvojem FTP ukvarjajo tako velika industrija (Thomson, Francija; Siemens, Nemčija; Philips, Nizozemska in Nemčija; GEC-Marconi, Velika Britanija) kot tudi mala in srednja podjetja (Ferropem, Danska; Cerberus, Švica). Na akademskem nivoju pa še z raziskavami FTP ukvarja tako rekoč vsa Evropa: Švedska, Finska, Velika Britanija, Nemčija, Rusija, Estonija, Češka, Turčija, Irska, Španija, Portugalska, Francija, Švica, Slovenija, Italija, Belgija, Nizozemska. Laboratoriji iz večine omenjenih držav, med njimi tudi skupina iz Odseka za keramiko IJS, sodelujejo od leta 1994 v evropskem programu COST 514, ki je namenjen razvoju in raziskavam FTP /10/.

## 2 MATERIALI

Za feroelektrične materiale je značilna nelinearna odvisnost med polarizacijo in zunanjim električnim poljem, v diagramu P-E jo prikažemo s histerezno zanko (slika 2). Enostavno povedano, feroelektrični material lahko z zunanjim električnim poljem preklopimo s "+" na "-". Ko je zunanje električno polje enako nič, ima feroelektrik lahko dve nasprotno predznačeni stanji polarizacije: +Pr in -Pr.

Nadalje je za feroelektrične materiale značilen piezoelektrični pojav (polarizacija v odvisnosti od zunanje napetosti ali obremenitve), piroelektrični pojav (polarizacija kot funkcija spremembe temperature) ali elektrooptični pojav (na primer optična dvolomnost kot funkcija zunanjega električnega polja) /11/.



Slika 2: Feroelektrična histerezna zanka:  $P$  = polarizacija,  $E$  = zunanje električno polje,  $P_{sat}$  = nasičena polarizacija,  $P_S$  = spontana polarizacija,  $P_R$  = remanentna polarizacija,  $E_C$  = koercitivno polje [11]

Materiali za FTP so večinoma perovskitne spojine, predvsem titanati in niobati ter spojine s strukturo volframovih bronz. Trdna raztopina  $PbTiO_3$ - $PbZrO_3$  (PZT) je verjetno najprimernejši material za pomnilnike, svinčev titanat je primeren za piro-detektorje, z lantanom dopirani  $PbTiO_3$  (PLT) in  $Pb(Zr,Ti)O_3$  (PLZT) pa raziskujejo za uporabo v elektrooptiki. Niobate s strukturo volframovih bronz raziskujejo za elektrooptične in piroelektrične aplikacije. V tabeli 1 je navedenih nekaj feroelektričnih materialov, njihovih pomembnih lastnosti in možnih aplikacij tankih plasti [12-14].

Nekatere pogosto uporabljene podlage za FTP navajamo v tabeli 2. Pri izbiri moramo upoštevati naslednje [13]:

- možnost reakcije tanke plasti s podlago pri procesnih temperaturah
- ujemanje termičnih raztezkov FTP in podlage
- ujemanje celičnih parametrov FTP in podlage za epitaksialno rast
- optična prepustnost podlage pri elektrooptičnih aplikacijah
- dostopnost
- cena.

Pri večini aplikacij mora biti tanka plast vključena v električni tokokrog, torej med elektrodama. Ena od možnih geometrij FTP strukture je shematsko pri-

Tabela 2: Podlage za FTP [13]

Si
Safir
MgO
SrTiO <sub>3</sub>
Kovinska folija (jeklo, Zr, Ag)
GaAs
SiO <sub>2</sub>
ZrO <sub>2</sub>
Steklo

Tabela 1: Pregled materialov za FTP, njihovih lastnosti in možnosti uporabe [14]

Material	Lastnosti	Uporaba
<b>Perovskitne spojine</b>		
BaTiO <sub>3</sub> (BT)	dielektričnost	kondenzatorji, senzorji
PbTiO <sub>3</sub> (PT)	piroelektričnost, piezoelektričnost	pirodetektorji, akustični pretvorniki
Pb(Zr,Ti)O <sub>3</sub> (PZT)	dielektričnost, piroelektričnost, piezoelektričnost	obstojni pomnilniki, pirodetektorji, mikromotorji
(Pb,La)(Zr,Ti)O <sub>3</sub> (PLZT)	piroelektričnost, elektrooptični pojav	pirodetektorji, valovodi, optični pomnilniki, prikazalniki
Pb(Mg,Nb)O <sub>3</sub> (PMN) PMN/PT	dielektričnost, elektrooptični pojav	kondenzatorji, pomnilniki, valovodi
LiNbO <sub>3</sub> (LN), LiTaO <sub>3</sub> (LT)	piroelektričnost, elektrooptični pojav	pirodetektorji, valovodi, optični modulatorji
KNbO <sub>3</sub> (KN)	elektrooptični pojav	valovodi
<b>Volframove bronze</b>		
(Sr,Ba)Nb <sub>2</sub> O <sub>6</sub> (SBN), (Pb,Ba)Nb <sub>2</sub> O <sub>6</sub> (PBN) (K,Sr)Nb <sub>2</sub> O <sub>6</sub> (KSN)	dielektričnost, piroelektričnost, elektrooptični pojav	pomnilniki, pirodetektorji, valovodi

kazana na sliki 3. Elektrode morajo biti kemijsko inertne pri značilnih procesnih temperaturah do 600 oz. 700°C. Najpogosteje uporabljamo platino, naneseno z naprševanjem. Platina deluje tudi kot zaporna plast med silicijevo podlago in plastjo PZT. Slednji namreč med toplotno obdelavo reagirata, zaradi česar se električne lastnosti PZT izrazito poslabšajo /15/. Nekaj nanometrov debela plast Ti ali TiO<sub>2</sub> izboljša adhezijo med platino in silicijem /16/.

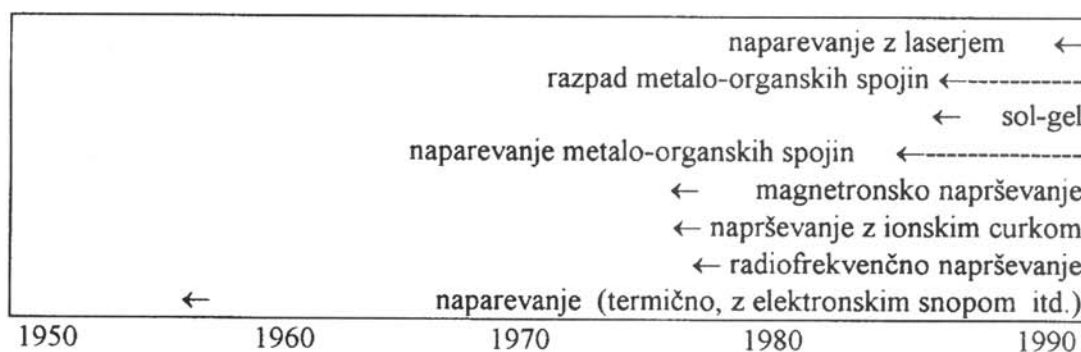
### 3 PROCESIRANJE

Zgodovinski razvoj priprave tankih plasti sega od različnih oblik naparevanja sredi petdesetih let, do naprševanja (radio-frekvenčno, z ionskim curkom, magnetronsko), nanosa iz parne faze (termično naparevanje, naparevanje metaloorganskih spojin, na-

	zgornja elektroda	nekaj 100 nm
	FTP	do nekaj 100 nm
	spodnja elektroda	≈ 100 nm
	podlaga	≈ 1000 μm

Slika 3: Shematski prikaz feroelektrične tankoplastne strukture z značilnimi debelinami posameznih plasti

parevanje z laserjem) in nanašanja iz raztopin (sol-gel, razpad metalo-organskih spojin) (slika 4) /17/.



Slika 4: Prikaz razvoja tehnik procesiranja FTP od 1950 do 1990 /17/

Tabela 3: Primerjava osnovnih značilnosti različnih tehnik nanosa FTP /17/.

Tehnika	Hitrost nanosa (nm/min)	Epitaksija*	Stehiometrija*	T podlage (°C)	T žganja (°C)	Cena
radiofrekv. naprševanje	0,5-5	8	3	25-700	500-700	V
magnetronsko naprševanje	5-30	5	5	25-700	500-700	V
radiofrekv. magnetronsko naprševanje	5-10	9	5	25-700	500-700	V
naprševanje z ionskim curkom	2-10	9	8	25-700	500-700	V
naparevanje	10-100	7	4	25-700	500-700	V
lasersko naparevanje	5-100	9	6	25-700	500-700	V
sol-gel	100#	2-8	9	25	450-800	N
razpad metalo-org. spojin	300#	2	9	25	500-800	N
naparevanje metalo-org. spojin	5-100	5	7	400-800	600	V

\* Ocene epitaksije in stehiometrije: od 1 (slabo) do 10 (dobro).

Cena: V = visoka, N = nizka.

# značilna debelina enega nanosa, plast med posameznimi nanosi toplotno obdelamo. Končna debelina tanke plasti je navadno do 0,5 mm.

Tehnike nanosa tankih plasti delimo po Royu /17/ na "suhe" in "mokre" (oziroma iz razopin). Med suhe štejemo različne oblike naparevanja in naprševanja, med mokre pa razpad metaloorganskih spojin (MOD) in sol-gel. Osnova suhih ali fizikalnih tehnik nanosa je (fizični) prenos materiala od tarče na podlago, kjer se material kondenzira. Podlaga je lahko hladna, tedaj dobimo amorfno plast, ali segreta, kar vodi do kristalizacije plasti. Včasih je potrebna še dodatna toplotna obdelava, da dobimo želeno kristalno strukturo in/ali orientacijo plasti. Pregled suhih tehnik nanosa je podan v /6,7,8,18/.

Pri mokrih tehnikah najprej sintetiziramo raztopino ustreznih spojin, jo nanesemo na hladno podlago, nato pa plast toplotno obdelamo, kot bomo podrobneje opisali v nadaljevanju.

V tabeli 3 je podana primerjava posameznih lastnosti omenjenih tehnik nanosa: hitrosti nanašanja, epitaksije in stehiometrije plasti, potrebne temperature podlage in nadaljnje toplotne obdelave ter cene /17/.

#### 4 SINTEZA FTP IZ RAZTOPIN

Sinteza FTP iz raztopin omogoča boljšo kontrolo stehiometrije kompleksnih oksidnih spojin v primerjavi s suhimi tehnikami nanosa tankih plasti, je hitra, (relativno) poceni in jo lahko vključimo v polprevodniško tehnologijo, če so značilne dimenzije elementov vezij večje od 2 μm. /9/. V splošnem opišemo sintezo FTP iz raztopine z naslednjim diagramom (slika 5).

Tekoči prekursor pripravimo z alkoksidno sol-gel sintezo na osnovi 2-metoksietanola ali z modifikatorji (ocetna kislina, acetalacetone). Po nanosu na podlago sledi toplotna obdelava, v kateri poteče kristalizacija tanke plasti.



Slika 5: Shema sinteze FTP iz raztopin prikazuje spremljivke (levo), materiale in njihove lastnosti (v okvirčkih) in procese ali reakcije, ki potekajo v posameznih stopnjah (desno) /9/

#### Sinteza tekočega prekursorja

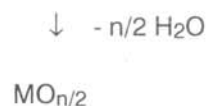
##### Alkoksidna sol-gel sinteza

Po Schmidtu je alkoksidna sinteza sol-gel nastanek anorganske mreže v raztopini z reakcijo pri relativno nizkih temperaturah, ki je vsaj v začetni stopnji vedno amorfna /19/. Izraz sol-gel ponazarja prehod iz tekočega stanja, ki je lahko raztopina ali sol (suspenzija koloidnih delcev), v gel. Pri alkoksidni sintezi sol-gel so reaktanti kovinski alkoksidi /20,21/. Alkoksidi (staro ime zanje je alkoholati) so spojine s splošno formulo  $M(OR)_n$ , pri čemer je M kovinski atom, n oksidacijsko število kovine, OR alkoksidna skupina in R alkilni ali arilni radikal. Pri materialih, ki vsebujejo več kovinskih ionov, je prva stopnja alkoksidnega postopka sol-gel sinteza heterometalnega alkoksida /22/ ali topnega kompleksa iz stabilnih alkoksidov in soli kovin, na primer acetatov, ki tvorijo neobstojeve alkoksidge, kot na primer svinec (23). Vse reakcije potekajo v nevodnem mediju. Splošna reakcija je opisana z enačbo (1).



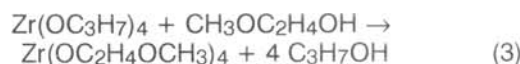
M<sub>i</sub>: kovinski atom  
OAc: acetatna skupina

Sinteza se nadaljuje z reakcijama hidrolize in polikondenzacije alkoksidnih skupin /24/, ki ju zapišemo kot reakcijo (2), dejansko pa gre za precej kompleksni reakciji /25/. Njen končni produkt je amorfen anorganski oligomer, v katerem so kovinski atomi povezani preko kisikovih mostov, navadno vsebuje še nekaj hidrokso- in alkoksidnih skupin.

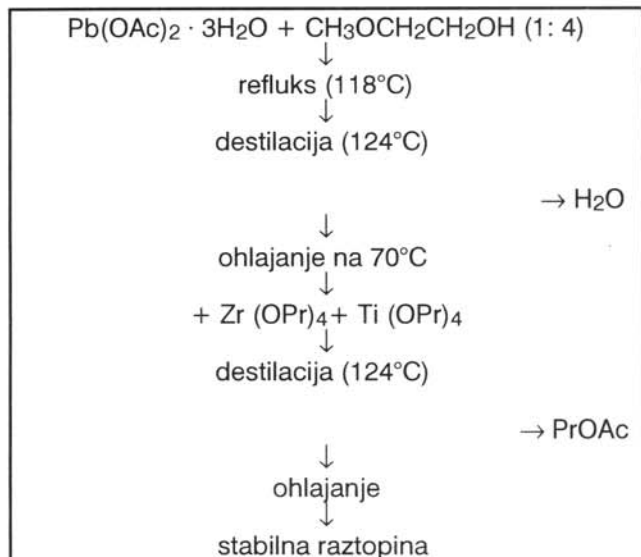


Pri sintezi PZT so reaktanti cirkonijev in titanov propoksid ( $Zr(OC_3H_7)_4$  in  $Ti(OC_3H_7)_4$ ) ter svinčev acetat ( $Pb(CH_3COO)_2 \times 3H_2O$ ). Slednjega navadno dodamo v prebitku (5 do 10 %), s čimer nadomestimo izgubo hlapnega svinčevega oksida med toplotno obdelavo. Alkoksidi prehodnih kovin so izredno reaktivne tekočine, reagirajo že z zračno vlago, zato poteka delo z njimi v zaščitni suhi atmosferi in v nevodnem mediju.

Reaktivnost alkoksidov bistveno zmanjšamo z reakcijo izmenjave alkoksidnih skupin: reaktant kovinski propoksid, reagira s topilom 2-metoksietanolom ( $CH_3OC_2H_4OH$ ) in tvori na zraku obstojno raztopino 2-metoksietoksida. Običajne koncentracije so od 0,2- do 0,4-molarne. Poenostavljena reakcija je opisana z enačbo (3). Stabilno raztopino nanesemo na podlago, kot je opisano v nadaljevanju, kjer potečeta reakciji hidrolize in polikondenzacije.



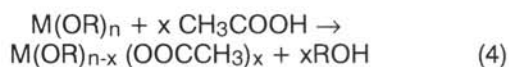
Opisane reakcije so osnova najbolj znane sinteze FTP, ki so jo leta 1985 uvedli Gurkovich, Blum /23/ in Budd s sodelavci /26/. Potek sinteze je prikazan na sliki 6. S spreminjanjem pogojev sinteze, kot na primer refluxa in destilacije, lahko izrazito vplivamo na strukturo reakcijskega produkta. Dokaj zahtevna sinteza traja do dva dni. Produkti so stabilni tudi več mesecev.



Slika 6: Alkoksidna sinteza sol-gel PZT prekursorja z 2-metoksietanolom /23,26/.  
(OC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>) = OPr (propoksidna skupina)

Osnovna slabost opisane sinteze je strupenost 2-metoksietanola, ki ga skušajo zamenjati z manj strupenimi topili, kot je na primer 1,3-propandiol /27/.

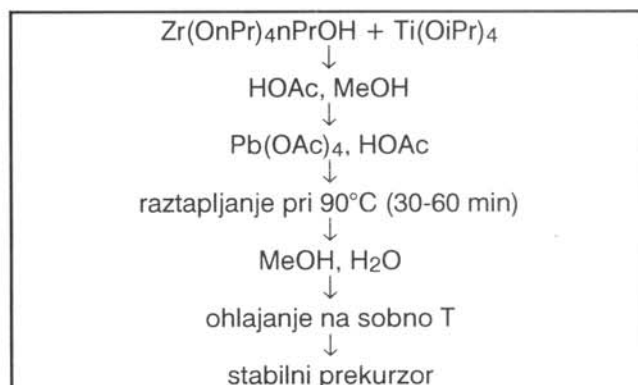
Reaktivnost kovinskih alkoksidov lahko zmanjšamo tudi z modifikatorji, na primer očetno kislino, acetilacetonom ali dietanolaminom, ki tvorijo z alkoksidom kelatni kompleks. Primer reakcije kovinskega alkoksida z očetno kislino je podan z enačbo (4):



Najpogosteje uporabljamo sintezo z očetno kislino /28, 29/, shematično prikazano na sliki 7. V primerjavi z zgoraj opisano sintezo je le-ta z očetno kislino precej enostavnejša in tudi krajša, saj traja le nekaj ur, poleg tega pa se izognemo 2-metoksietanolu. Žal pa se produkti starajo in so navadno uporabni le nekaj tednov.

#### Sinteza z razpadom metaloorganskih spojin

Reaktanti pri tem postopku so metaloorganske spojine z velikimi funkcionalnimi skupinami, kot na primer kovinski 2-etilheksanoati (M(C<sub>8</sub>H<sub>15</sub>O<sub>2</sub>)<sub>n</sub>) ali neodekanoati (M(C<sub>10</sub>H<sub>19</sub>O<sub>2</sub>)<sub>n</sub>) itd. Spojine so nereaktivne in delo z njimi lahko poteka na zraku. Osnova sinteze je enostavno mešanje vseh komponent v skupnem topilu (na primer ksilen, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>) v primernem stehiometričnem razmerju. Slabost postopka je predvsem v

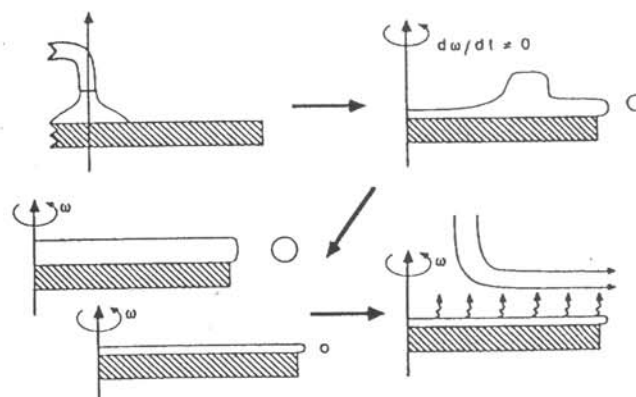


Slika 7: Alkoksidna sol-gel sinteza PZT prekursorja z očetno kislino (po ref. /29/)

tem, da posamezne komponente v raztopini sploh ne reagirajo, reakcija poteče med toplotno obdelavo. Nadaljnji problem je tudi velik delež organske faze, ki ga moramo odstraniti med toplotno obdelavo in ki lahko povzroči pokanje plasti. Temu se navadno izognemo s prilagajanjem koncentracije raztopine in pogojev toplotne obdelave /9/.

#### Nanašanje in toplotna obdelava tankih plasti

Tekoči prekursor navadno nanesemo na podlago z vrtenjem. V laboratorijskem merilu nanesemo nekaj kapljic raztopine z injekcijsko brizgalko s filtrom 0,2 μm na nekaj cm<sup>2</sup> podlage. Hitrost vrtenja je 1000 do 8000 vrtljajev na minuto, čas nekaj 10 sekund. Shematični potek nanosa z vrtenjem je prikazan na sliki 8. Nanesena plast je amorfna in vsebuje še precej organske faze. Med nanosom topilo odhlapeva, zaradi česar se plast zgoščuje. Alkoksidne skupine prekursorja tudi v plasti reagirajo med seboj z reakcijo polikondenzacije (enačba (2)) in tvorijo nove M - O - M' vezi (poteče torej reakcija sol → gel) /9, 24/. Reaktivnost alkoksidnih prekursorjev lahko v veliki meri krojimo z izbiro vrste alkoksidnih skupin (to je na primer osnova sinteze z 2-metoksietanolom) ali z modifikatorji (očetna kislina, acetilaceton).

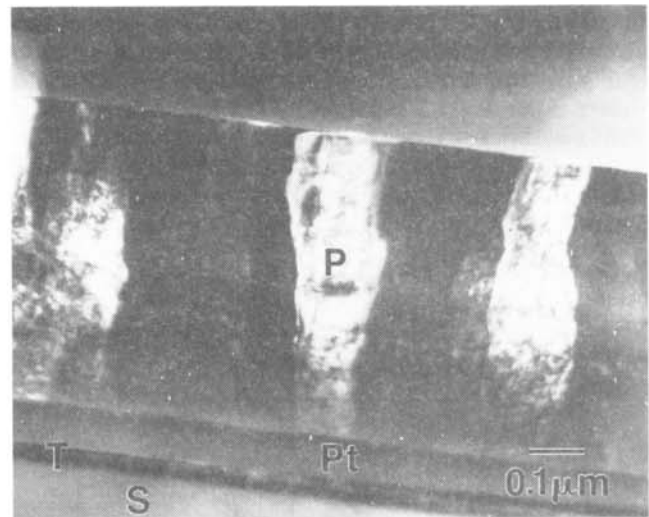


Slika 8: Shematični prikaz nanašanja tanke plasti iz raztopine z vrtenjem (Brinker, Scherrer)

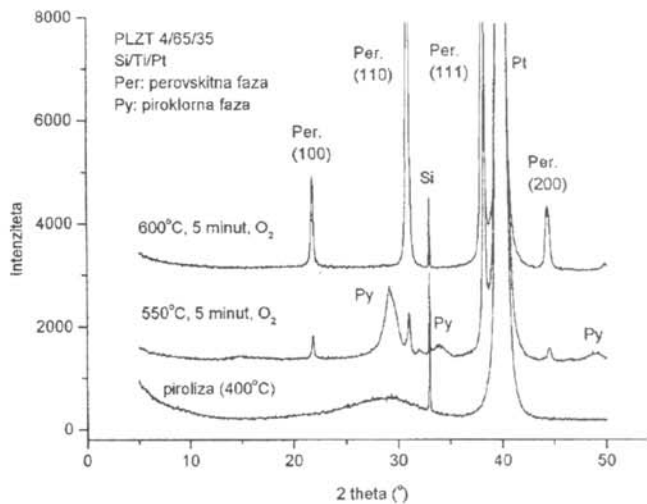
Nanosu plasti navadno sledi piroliza: plast položimo za nekaj minut na ploščo, segreto na 200 do 400°C, da odstranimo organsko fazo, plast ostane amorfna. Z enkratnim nanosom raztopine na osnovi 2-metoksietanola ali oetne kislina dosežemo debelino okrog 0,1 µm. Če želimo debelejšo plast, postopek nanosa in pirolize ponovimo. Ko dosežemo želeno debelino, navadno 0,3 do 0,4 µm, plast kristaliziramo pri 500 do 700°C s hitrostmi segrevanja od 5 do 7500 °C/minuto.

**Kristalizacija in mikrostruktura FTP**

Zanimivo je, da poteče kristalizacija FTP na osnovi PZT precej podobno, ne glede na sintezni postopek. Z naraščajočo temperaturo poteče kristalizacija amorfne plasti preko prehodne metastabilne faze piroklornega tipa v perovskitno fazo. Izraz "piroklorna" faza uporabljamo v precej širokem pomenu: z njim opišemo prehodno nanokristalinično fazo z zrni do 10 nm. Faza ima lahko dejansko piroklorno strukturo tipa A<sub>2</sub>B<sub>2</sub>O<sub>7-x</sub>/30/, lahko ima fluoritno strukturo, lahko pa gre celo za



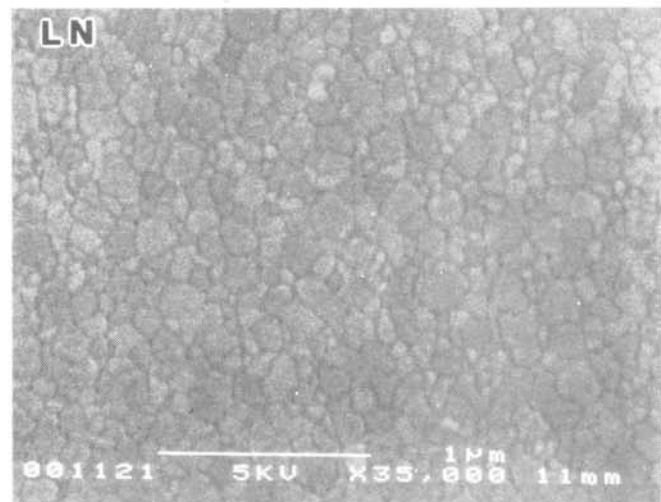
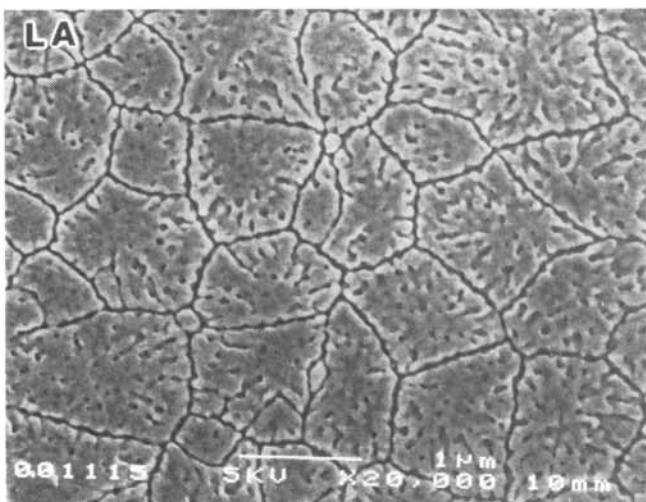
Slika 10: Mikrostruktura preseka tanke plasti PLZT 4/65/35 na podlagi TiO<sub>2</sub>/Pt/TiO<sub>2</sub>/Si po žganju pri 650°C, 5 minut. FTP je sestavljena iz treh nanosov s 5% prebitka PbO in vrhnjega nanosa s 30% prebitka PbO. P: perovskitna faza, T: TiO<sub>2</sub>, S: podlaga. (Posnetek je bil narejen s presevnim elektronskim mikroskopom) /33/



Slika 9: Fazna sestava tanke plasti PLZT4/65/35 na Pt/Ti/Si podlagi po pirolizi in po toplotni obdelavi pri 550°C in 600 °C (hitrost segrevanja: 3600°C/min) /31/

soobstoj amorfne in nanokristalinične faze /9/. Na sliki 9 je prikazana fazna sestava PLZT tanke plasti v odvisnosti od temperature toplotne obdelave: po pirolizi je plast amorfna, po žganju pri 550°C kristalizirata iz amorfne faze piroklorna in perovskitna faza, pri 600°C pa perovskitna faza /31/.

Perovskitna faza je zaželena feroelektrična faza in že majhen volumski delež piroklorne lahko kritično poslabša odziv FTP. Piroklorna faza ni feroelektrik in ima precej nižjo dielektrično konstanto kot perovskitna faza (50 v primerjavi s 1000). S primerno izbiro sestave PZT (razmerje Zr/Ti), reakcijskih pogojev, podlage in toplotne obdelave se velikost zrn perovskitne faze

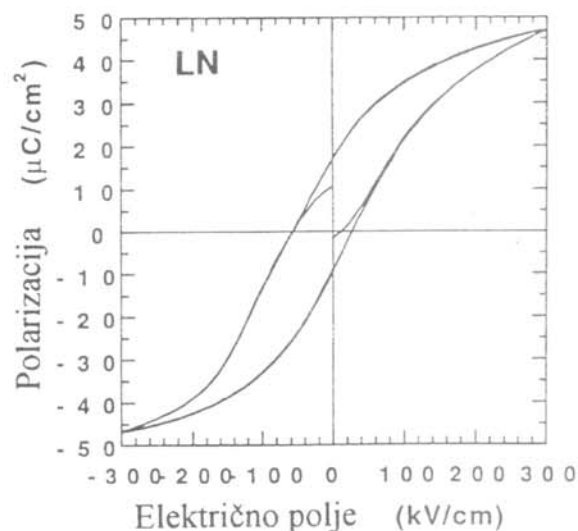
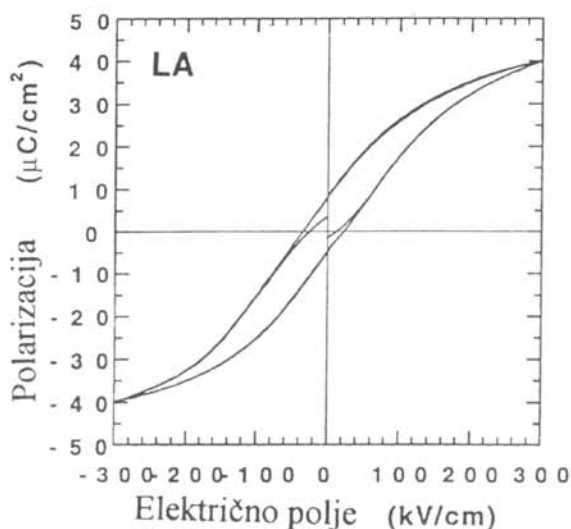


Slika 11: Mikroskopska posnetka površin tankih plasti PLZT 4/65/35 na podlagi TiO<sub>2</sub>/Pt/TiO<sub>2</sub>/Si po žganju pri 650°C, 5 minut. LA: plast, sintetizirana z lantanovim acetatom, LN: plast, sintetizirana z lantanovim nitratom /33/

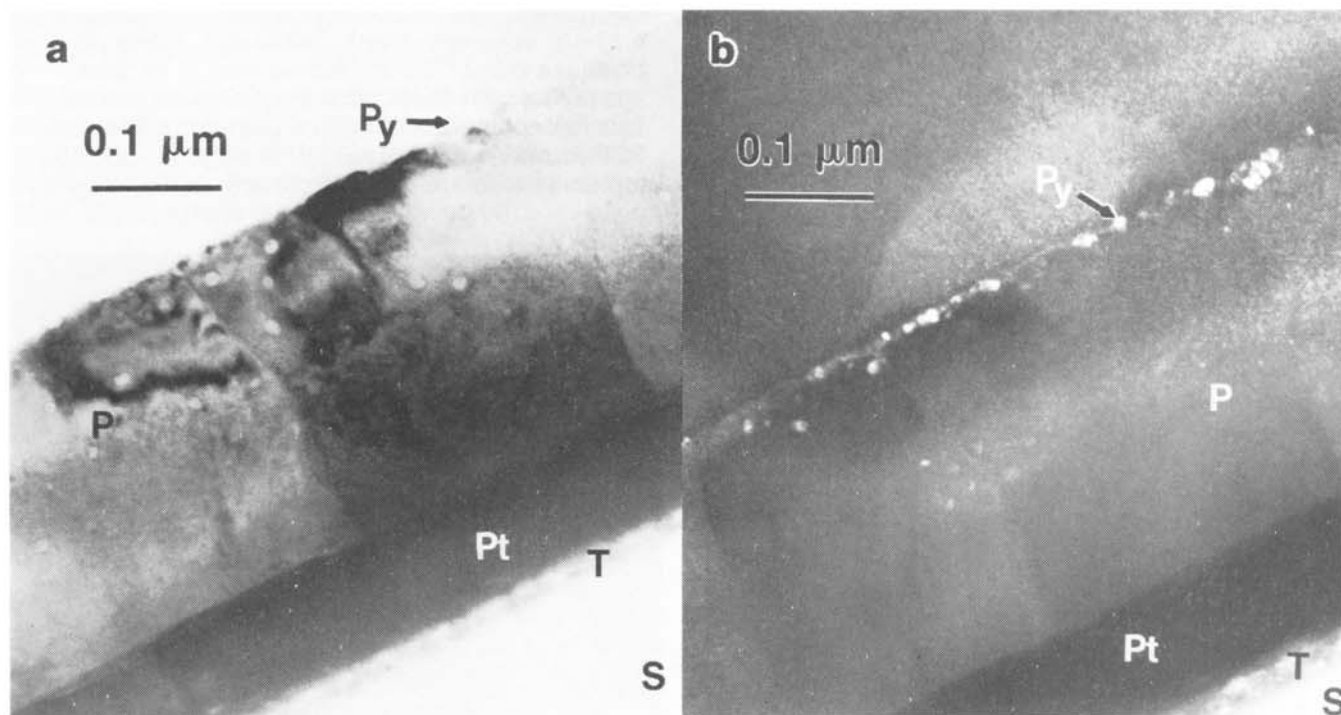


spreminja od  $0,1 \mu\text{m}$  do nekaj  $\mu\text{m}$ . Če se izognemo nukleaciji in rasti piroklorne faze (na primer s hitrim žganjem - značilna hitrost segrevanja je  $5000^\circ\text{C}/\text{minuto}$  - ali z nukleacijsko plastjo), lahko pripravimo tanko plast s stebričasto mikrostrukturo perovskitnih zrn. Na sliki 10 je prikazana mikrostruktura tanke plasti PLZT 4/65/35 na  $\text{TiO}_2/\text{Pt}/\text{TiO}_2/\text{Si}$  podlagi po žganju pri  $650^\circ\text{C}$ , 5 minut.

Na razvoj mikrostrukture FTP na osnovi PZT vplivajo predvsem naslednji faktorji: pogoji priprave prekursorja, sestava, torej razmerji  $\text{Zr}/\text{Ti}$  in  $\text{Pb}/(\text{Zr}+\text{Ti})$ , in podlaga [9].



Slika 12: Histerezni zanki tankih plasti PLZT 4/65/35 na podlagi  $\text{TiO}_2/\text{Pt}/\text{TiO}_2/\text{Si}$  po žganju pri  $650^\circ\text{C}$ , 5 minut. LA: plast, sintetizirana z lantanovim acetatom, LN: plast, sintetizirana z lantanovim nitratom. Debelini plasti sta bili  $0,27 \mu\text{m}$  [31, 33]



Slika 13: Mikrostruktura preseka tanke plasti PLZT 4/65/35 na podlagi  $\text{TiO}_2/\text{Pt}/\text{TiO}_2/\text{Si}$  po žganju pri  $650^\circ\text{C}$ , 5 minut. FTP je sestavljena iz dveh nanosov brez prebitka  $\text{PbO}$  in vrhnjega nanosa z 20% prebitka  $\text{PbO}$ . P: perovskitna faza, T:  $\text{TiO}_2$ , S: podlaga. (Posnetka sta bila narejena s presevnim elektronskim mikroskopom: a) slika v svetlem polju, b) slika v temnem polju) [33]

sestavljajo porozna področja mikrometerske velikosti, ločena z izrazitimi mejami. Tanka plast, pripravljena iz lantanovega nitrata, je gosta, s približno 100 nm velikim zrni /31/. Histerezni zanki obeh plasti (slika 12) sta različni: za FTP iz lantanovega acetata je značilna ožja in bolj poševna zanka kot za FTP iz lantanovega nitrata.

Razmerje Zr/Ti prav tako izrazito vpliva na kristalizacijo, mikrostrukturo in lastnosti FTP. Tanke plasti z večjim deležem Zr kristalizirajo v perovskitno fazo pri višji temperaturi kot s Ti bogate FTP, značilno preko prehodne piroklorne faze. Z naraščajočim razmerjem Zr/Ti raste tudi velikost zrn perovskitne faze /9/.

Problem hlapnosti svinčevega oksida pri procesnih temperaturah nad 600°C je raziskovalcem, ki se ukvarjajo s sintezo FTP na osnovi PZT, dobro znan /34/. Odporevanje svinčevega oksida s površine tanke plasti povzroči nastanek nekaj nm tanke faze piroklorne tipa, ki prenese precejšen primanjkljaj svinca. Slika 13 prikazuje mikrostrukturo prereza tanke plasti z lepo vidno piroklorno fazo, ki prekriva površino plasti. Obstaja nekaj strategij reševanja tega problema: prebitek 5-10% svinčevega oksida v tekočem prekurzorju, velik prebitek PbO v zadnjem nanosu tanke plasti /31/ ali zadnji nanos samo iz svinčevega oksida /35/ in znižanje temperature kristalizacije perovskitne faze z uporabo nukleacijske plasti /36, 37/.

Začetne raziskave sintez FTP na osnovi PZT so potrdile pomen dobrih podlag. Platinska elektroda, napršena na silicijevo rezino, mora biti gosta, da prepreči reakcijo med svincom in silicijem. Z uporabo nukleacijskih plasti na platini, kot na primer TiO<sub>2</sub> ali PbTiO<sub>3</sub>, znižamo temperaturo kristalizacije perovskitne faze ali vplivamo na njeno orientacijo. V zadnjem času poskušajo zamenjati platino z oksidnimi prevodnimi materiali, na primer z rutenijevim oksidom ali lantanovim stroncijevim kobaltitom.

## 5 KARAKTERIZACIJA FTP

Navadno merimo naslednje lastnosti FTP /38/:

- debelino: izmerimo jo s profilometrom
- fazno sestavo, ki jo določimo z rentgensko praškovo difrakcijo
- mikrostrukturo površine in presek plasti opazujemo z vrstičnim ali presevnim elektronskim mikroskopom
- kemijsko sestavo plasti določimo z Augerjevo spektroskopijo
- funkcionalne lastnosti (odvisno od aplikacije): dielektrično konstanto, feroelektrično histerezno zanko, staranje materiala, piezoelektrične in piroelektrične koeficiente.

## 6 POVZETEK

Feroelektrične tanke plasti so izredno zanimiva skupina materialov, tako s stališča raziskav kot tudi zaradi raznovrstnih možnosti uporabe v mikroelektroniki, mikromehaniki in optoelektroniki. Fizikalne metode priprave feroelektričnih tankih plasti omogočajo pripravo kvalitetnih elementov, vendar z drago procesno opremo. "Mokre" tehnike priprave feroelektričnih tankih plasti omogočajo - v primerjavi s "suhimi" (fizikalnimi) tehnikami nanosa - enostavno spremi-

njanje sestave kompleksnih oksidnih spojin, so hitre in relativno poceni. Procesiranje (optimiziranje sestave, parametrov sinteze, spreminjanje debeline plasti tehnologija izdelave podlag, toplotna obdelava) dajejo veliko možnosti izboljšanja tako strukturnih kot funkcionalnih lastnosti feroelektričnih tankih plasti:

## ZAHVALA

Slovenski znanstveni fundaciji se zahvaljujem za dodelitev štipendije za podoktorsko izpopolnjevanje na področju feroelektričnih tankih plasti v Laboratoriju za keramiko Visoke politehniške šole v Lausanni, Švica (EPFL). Nekaj rezultatov iz tega obdobja je opisanih v pričujočem članku.

Dr. Mariji Kosec iz Odseka za keramiko, Institut Jožef Stefan, se zahvaljujem za številne pogovore o tankih plasteh in za pregled tega dela.

## VIRI:

- /1/ R. E. Jones, Jr., S. B. Desu, Process Integration for Nonvolatile Ferroelectric Memory Fabrication, MRS Bulletin, 21, (1996), 55 - 58
- /2/ A. I. Kingon, S. K. Streiffer, C. Basceri, S. R. Summerfelt, High-Permittivity Perovskite Thin Films for Random-Access Memories, MRS Bulletin, 21, (1996), 46 - 52
- /3/ D. K. Fork, F. Armani-Leplingard, J. J. Kingston, Application of Ferroelectric Thin Films to Optical Waveguide Devices, MRS Bulletin, 21, (1996), 53 - 58
- /4/ D. L. Polla, L. F. Francis, Ferroelectric Thin Films in Micro-Electromechanical Systems Applications, MRS Bulletin, 21, (1996), 59 - 65
- /5/ P. Mura, PZT Thin Films for Micro Sensors and Actuators, Informacije MIDEM, 26, (1996), 266 - 272
- /6/ O. Auciello, A. I. Kingon, S. B. Krupanidhi, Sputter Synthesis of Ferroelectric Films and Heterostructures, MRS Bulletin, 21, (1996), 25 - 30
- /7/ M. de Keijser, G. J. M. Dormans, Chemical Vapor Deposition of Ferroelectric Thin Films, MRS Bulletin, 21, (1996), 37 - 43
- /8/ O. Auciello, R. Ramesh, Laser-Ablation Deposition and Characterization of Ferroelectric Capacitors for Non-Volatile memories, MRS Bulletin, 21, (1996), 31 - 36
- /9/ B. A. Tuttle, R. W. Schwartz, Solution Deposition of Ferroelectric Thin Films, MRS Bulletin, 21, (1996), 49 - 54
- /10/ a) Workshop on Ferroelectric thin films, Lausanne, Annual Report 1995, COST-514, (1995). b) Workshop of the COST 514 European Concerted Action on Ferroelectric Thin Films, ICMM.CSIC. Madrid, 4-5 March 1996 Proceedings
- /11/ B. Jaffe, W. R. Cook, H. Jaffe, Piezoelectric Ceramics, Academic Press, London, 1971
- /12/ L. M. Sheppard, Advances in Processing of Ferroelectric Thin Films, Ceramic Bulletin, 71, (1992), 85 - 95
- /13/ H. H. Haertling, Current Status of Thin/Thick Film Ferroelectrics, A. S. Bhalla, K. M. Nair (Eds.), Ceram. Transac. 25 Ferroelectric Thin Films, (1992), 1 - 18
- /14/ S. Hirano, Sol-Gel Processing and Characterization of Ferroelectric Thin Films, A. S. Bhalla, K. M. Nair (Eds.), Ceram. Transac. 25 Ferroelectric Thin Films, (1992), 19 - 32
- /15/ T. Beltram, Magistrsko delo, Univerza v Ljubljani (1993)
- /16/ K. Sreenivas, I. Reaney, T. Maeder, N. Setter, C. Jagadish, R. G. Elliman, Investigaton of Pt/Ti bilayer metallization on silicon for ferroelectric thin film integration, J. Appl. Phys., 75, (1994), 232 - 239
- /17/ R. A. Roy, K. F. Etzold, J. J. Cuomo, Ferroelectric Film Synthesis, Past and Present: A Select Review, E. R. Myers, A. I. Kingon (Eds.), Mat. Res. Soc. Symp. Proc., 200 Ferroelectric Thin Films, (1990), 141 - 152
- /18/ P. Panjan, B. Navinšek, Vakuunist, Pregled metod za pripravo trdih prevlek, 15/2 (1995), 11 - 16
- /19/ H. Schmidt, Chemistry of Material Preparation by the Sol-Gel Process, J. Non-Crystalline Solids, 100, (1988), 51 - 64
- /20/ D. C. Bradley, Metal Alkoxides as Precursors for Electronic and Ceramic Materials, Chem. Rev., 89, (1989), 1317 - 1322

- /21/ M. Guglielmi, M. Carturan, Precursors for Sol-Gel Preparations, *J. Non-Crystalline Solids*, 100, (1988), 16 - 30
- /22/ K. G. Caulton, L. Hubert-Pfalzgraf, Synthesis, Structural Principles and Reactivity of Heterometallic Alkoxides, *Chem. Rev.*, 90, (1990), 969 - 995
- /23/ S. R. Gurkovich, J. B. Blum, Preparation of Monolithic Lead Titanate by A Sol-Gel Process, *Ultrastructure Processing of Ceramics, Glasses and Composites*, L. L. Hench, D. R. Ulrich (Eds.), Wiley, New York, (1984), 152 - 160
- /24/ C. J. Brinker, G. W. Scherer, *Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-gel Processing*, Academic Press, San Diego, 1990
- /25/ D. C. Bradley, R. C. Mehrotra, D. P. Gaur, *Metal Alkoxides*, Academic Press, London, 1978
- /26/ K. D. Budd, S. K. Day, D. A. Payne, Sol-Gel Processing of PbTiO<sub>3</sub>, PbZrO<sub>3</sub>, PZT and PLZT Thin Films, *Br. Ceram. Proc.*, 36, (1985), 107 - 120
- /27/ N. J. Philips, S. J. Milne, Diol Based Sol-Gel System for the Production of Thin Films of PbTiO<sub>3</sub>, *J. Mater. Chem. Lett.*, 1, (1991), 893 - 894
- /28/ G. Yi, Z. Wu, M. Sayer, Preparation of Pb(Zr,Ti)O<sub>3</sub> thin films by sol-gel processing: Electrical, optical and electro-optic properties, *J. Appl. Phys.* 64, (1988), 2717 - 2724
- /29/ R. A. Assink, R. W. Schwartz, 1H and 13C NMR Investigations of Pb(Zr,Ti)O<sub>3</sub> Thin Film Precursor Solutions, *Chem. Mater.* 5 (1993) 511 - 517
- /30/ M. A. Subramanian, G. Aravamudan, G. V. Subba Rao, Oxide Pyrochlores - a Review, G. M. Rosenblatt, W. L. Worrell (Eds.), *Progress Solid St. Chem.*, 15, (1983), 55 - 143
- /31/ B. Malič, N. Setter, M. Kosec, K. Brooks, Synthesis and characterization of PLZTx/65/35 thin films from acetic-acid based sol-gel route, 24th International Conference on Microelectronics, 32nd Symposium on Devices and Materials, Nova Gorica, 1996, Proceedings : MIEL-SD'96, Ljubljana, MIDEM (1996), str. 385-390
- /32/ B. Malič, neobjavljeni rezultati.
- /33/ B. Malič, N. Setter, M. Kosec, K. Brooks, G. Dražič, PLZT 4/65/35 Thin Films Prepared by Acetic-Acid Based Sol-Gel Route, COST 514 European Concerted Action on Ferroelectric Thin Films Workshop, Parma, Italija, 14.-15.4.1997
- /34/ E. Sato, Y. Huang, M. Kosec, A. Bell, N. Setter, Lead loss, preferred orientation, and the dielectric properties of sol-gel prepared lead titanate thin films, *Appl. Phys. Lett.*, 65, (1994), 2678 - 2680
- /35/ T. Tani, D. A. Payne, Lead Oxide Coatings on Sol-Gel Derived lead lanthanum Zirconium Titanate Thin Layers for Enhanced Crystallization into the perovskite Structure, *J. Am. Ceram. Soc.*, 77, (1994), 1242 - 1248
- /36/ C. K. Kwok, S. B. Desu, Low temperature perovskite formation of lead zirconate titanate thin films by a seeding process. *J. Mater. Res.*, 8, (1993), 339 - 344
- /37/ U. Delalut, M. Kosec, Kristalizacija plasti (Pb,Lu)(Zr,Ti)O<sub>3</sub> na platinski plasti in na plasti svinčevega titanata, *Kovine, zlitine, tehnologije*, 30, (1996), 299 - 301
- /38/ B. B. Lavrenčič, Tanke feroelektrične plasti, *Vakuumist*, 16/1, (1996), 4

# GORIVNE CELICE S TRDNIM ELEKTROLITOM

Peter Panjan, Institut Jožef Stefan, Jamova 39, 1000 Ljubljana

## Solid Oxide Fuel Cells

### POVZETEK

V članku so podane fizikalne in kemijske osnove delovanja visokotemperaturnih oksidnih (keramičnih) gorivnih celic. Opisan je razvoj le-teh in tehnološki postopki za njihovo izdelavo. Poudarek je na materialih, ki se uporabljajo za izdelavo posameznih komponent (zlasti elektrolita  $ZrO_2$ , kermeta nikelj/ $ZrO_2$  kot anode,  $LaMnO_3$  kot katode in  $LaCrO_3$ , ki se uporablja za vmesnik, t.j. za povezave) in na opisu plinskih reakcij na elektrodah.

### ABSTRACT

This paper reviews the physics and chemistry of high temperature solid oxide fuel cells. The development and technology of this type of fuel cell is described. The emphasis is given to the discussion of component materials (especially  $ZrO_2$  electrolyte, nickel/ $ZrO_2$  cermet anode,  $LaMnO_3$  cathode, and  $LaCrO_3$  interconnect) and gas reactions at the electrodes.

## 1 Uvod

Elektrokemijske izvire električne energije, ki neposredno pretvarjajo kemijsko energijo v električno, poznamo že od leta 1799, ko je Alessandro Volta sestavil baterijo, ki jo poznamo pod imenom **Voltovi členi**. Volta je člen sestavil iz bakrovih in cinkovih plošč ter vmesnih kosov klobučevine, ki jo je prepočil z razredčeno žvepleno kislino. Cinkova elektroda je negativna (ker je nižje v elektrokemijski napetostni vrsti), bakrova pa pozitivna (ker je višje v elektrokemijski napetostni vrsti). Gonilna napetost takšnega člena je -1,1V. Pozneje, leta 1836, je John Daniell sestavil t.i. **Daniellov člen**: v raztopino bakrovega sulfata  $CuSO_4$  je potopil bakreno elektrodo, v raztopino cinkovega sulfata  $ZnSO_4$  pa cinkovo. Elektrolita sta bila ločena s prepušno opno. Ioni  $Zn^{2+}$  so prehajali v raztopino, ioni  $Cu^{2+}$  pa so se izločali na elektrodi ( $Zn + CuSO_4 \rightarrow ZnSO_4 + Cu$ ). Tak člen je poganjal električni tok, dokler ni bila porabljena vsa cinkova elektroda.

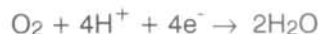
Posebna kategorija galvanskih členov so akumulatorji, ki jih po izrabi lahko ponovno napolnimo in zato večkrat uporabimo. Najbolj razširjen je **svinčev akumulator**, katerega delovanje je splošno znano. V isto kategorijo elektrokemijskih izvirov sodi tudi **Ni-Cd baterija**.

## 2 Nizkotemperaturne gorivne celice

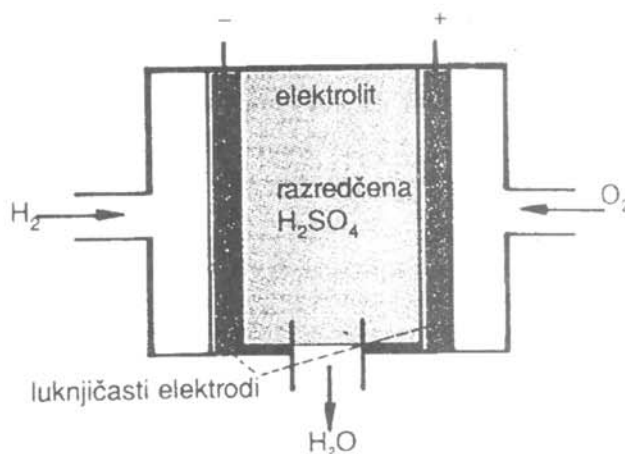
Manj znan, čeprav tudi zelo star elektrokemijski izvir električne energije je **gorivni člen oz. gorivna celica**. Najbolj znana je vodik-kisikova celica, ki pretvarja molekularni vodik in kisik v električno energijo in vodo. To je v bistvu galvanski člen s plinskima elektrodama. Platinski elektrodi sta potopljeni npr. v razredčeno žvepleno kislino in eno od njih obteka plinasti kisik, drugo pa plinasti vodik. Na površini elektrod pride do katalitične disociacije molekul, in sicer oksidacije vodika na anodi (negativna elektroda):



Elektroni odtečejo iz anode po vodniku skozi zunanje breme na katodo, vodikovi ioni pa po elektrolitu in reagirajo s kisikom na drugi plinski elektrodi:

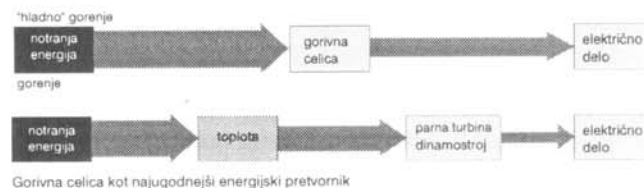


Pri reakciji, ki poteka kot "hladno gorenje", se sprosti 286,2 kJ na mol  $H_2O$ . Delovna temperatura take celice je približno od 70°C do 140°C; napetost na izhodu ene celice pa je 0,9 V. Reaktanti v celici morajo biti čisti. Da dosežemo višje napetosti povežemo posamezne gorivne celice v verigo.



Slika 1. Gorivna celica na vodik in kisik

Gorivne celice se razlikujejo od konvencionalnih baterij po tem, da so elektrode katalitično aktivne in se med delovanjem ne izrabljajo. Tok se generira z reakcijo na površini elektrode, ki je v kontaktu z elektrolitom. Gorivo in oksidant, ki nista integralni del gorivne celice, dovajamo po potrebi, medtem ko vodo sproti odvajamo. Pod obremenitvijo je napetost ene celice manj kot 1 V. Ker gorivne celice pretvarjajo kemijsko energijo neposredno v električno, in ne preko termične energije, njihovega izkoristka ne omejuje Carnotov proces. Izkoristek gorivne celice, kot ga dovoljuje termodinamičen izračun, je v praksi težko doseči zaradi izgub, ki nastanejo kot ohmske izgube in zaradi polarizacije elektrode, ki je rezultat koncentracijskega gradienta reaktantov.



Slika 2. Gorivna celica je najugodnejši energijski pretvornik

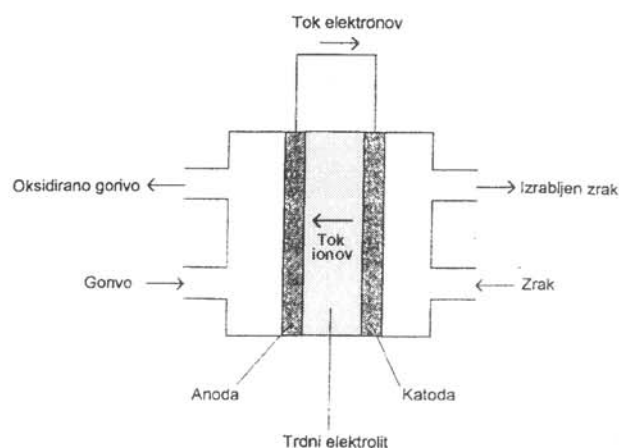
Idejo gorivne celice je leta 1839 predložil Anglež W. Grove, ki jo je imenoval "plinska baterija". Do praktične realizacije takšne celice je minilo veliko časa. Prvi večji uspeh sta dosegla Mond in Langer, ki sta leta 1890 naredila porozne elektrode. Pet let pozneje je W.W. Jacques naredil prvi večji sistem za proizvodnjo električne energije tako, da je povezal 100 gorivnih celic. Katoda gorivne celice je bila narejena iz železa (obpihaval jo je z zrakom), anoda pa iz kosa premoga. Potopljeni sta bili v staljen kalijev hidroksid pri temperaturi 450°C. Gorivo je zagotavljala anoda iz premoga, ki je med delovanjem celice oksidiral v karbonat. Izhodna moč takšnega sistema celic, ki je zaradi izločanja karbonata na anodi deloval le kratek čas, je bila 1,5 kW. Pomembnejši napredek na področju gorivnih celic je bil dosežen leta 1933, ko je F.T. Bacon razvil alkalne gorivne celice. Osnova takšne celice je bil elektrolit iz vodne raztopine kalijevega hidroksida, ki je bil segret na 200°C. Na elektrode iz poroznega niklja je pod pritiskom 45 atmosfer dovajal vodik in kisik. Vendar pa takšne celice niso bile komercialno uspešne, ker so za svoje delovanje zahtevale zelo čiste pline (nečistoče v vodiku in kisiku so morale biti pod nekaj ppm, kar je zelo podražilo njihovo delovanje). Težave je povzročal ogljikov dioksid, ki je reagiral s hidroksidom v karbonat in na ta način uničeval elektrolit. Šele v šestdesetih in sedemdesetih letih so razvili gorivne celice, ki jim ni škodovala prisotnost CO<sub>2</sub>. Takšne celice, ki so imele za elektrolit membrano iz dragega prevodnega polimernega protonskega ionskega izmenjevalca so razvili v Ameriki (General Electric) za vesoljski program Gemini. Vendar je v takšnih celicah že pri nizkih temperaturah delovanja prišlo do "zastrupljanja" anode s CO, zato je bilo treba vodik (ki so ga pridobivali iz ogljikovodikov) očistiti, kar pa je zelo podražilo ceno delovanja celice. Doslej so takšne celice uporabili le v vesoljskih plovilih. Večji uspeh je dosegla gorivna celica z elektrolitom iz fosforne kisline, ki so jo okrog leta 1970 razvili v Ameriki (United Technology Corporation, Connecticut). Delovala je pri temperaturi 150-200°C. S takšnimi gorivnimi celicami so zgradili nekaj megavatne električne centrale (npr. 4,5 MW in 11 MW elektrarni v Tokiju). Cena takšne elektrarne je primerljiva s ceno konvencionalne elektrarne.

Nizkotemperaturne gorivne celice imajo to slabost, da ne morejo pretvarjati ogljikovodikov direktno, ampak moramo dovajati molekularni vodik, in to zelo čist. Izkoristek nizkotemperaturnih gorivnih celic je okrog 40%, kar je približno toliko kot pri plinskih turbinah.

### 3 Visokotemperaturne gorivne celice s trdnim elektrolitom

Poleg že omenjenih nizkotemperaturnih gorivnih celic s tekočim elektrolitom (ki s praktičnega vidika povzročajo vrsto težav) pa so zanimive visokotemperaturne gorivne celice /1-8/. Takšne celice omogočajo direktno pretvorbo naravnega plina in CO preko elektrokemijskih reakcij v električno energijo. Zato imajo tudi veliko večji izkoristek kot nizkotemperaturne celice. Realiziramo jih lahko z elektrolitom iz staljenega karbonata (nosilci toka so CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> ioni) ali pa z trdnim elektrolitom na osnovi keramičnih oksidov (SOFC - Solid Oxide Fuel Cell ali kar keramične gorivne celice; nosilci toka so kisikovi ioni O<sup>2-</sup>). Pomembna prednost trdnega elektrolita je, da za razliko od tekočega (staljenega) ne

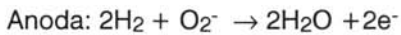
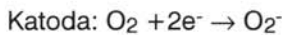
povzročajo korozije elektrod. V splošnem delujejo pri visokih temperaturah (~ 1000°C). Komponente gorivne celice so zato v glavnem iz keramičnih materialov. Uspešna uporaba teh celic v vesoljskem programu in energetska kriza v sedemdesetih letih sta spodbudili intenziven razvoj na tem področju. Njihove prednosti so visok izkoristek (50-60%) in dolga uporabnost (do 50000 ur). Pričakuje se, da bodo takšne gorivne celice v prihodnosti pomemben vir električne energije, zato so danes predmet številnih raziskav.



Slika 3. Shema gorivne celice s trdnim elektrolitom /9/

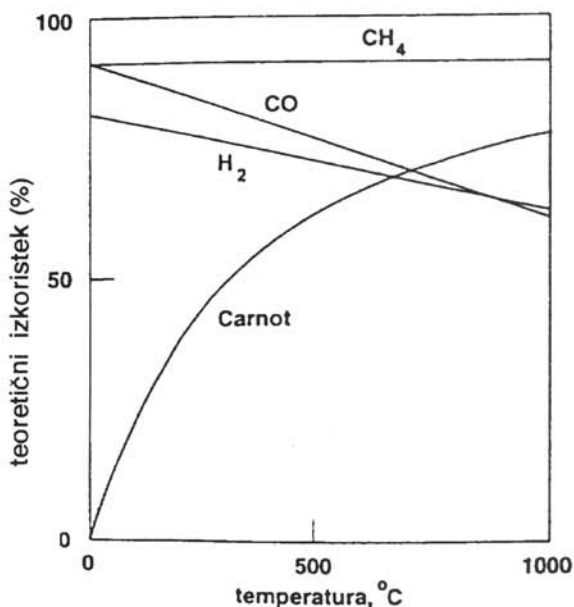
Začetke keramičnih gorivnih celic lahko postavimo v leto 1899, ko je Nernst odkril prvi trdni elektrolit. Idejo za konstrukcijo takšne celice pa je dal švicarski kemik E. Bauer. Prvo gorivno celico, ki je delovala pri 1000°C je naredil skupaj s Preis-om leta 1937. Od takrat so keramične gorivne celice doživele veliko izboljšav. Pomemben napredek so naredili šele v osemdesetih letih. Prvo komercialno elektrarno iz visokotemperaturnih gorivnih celic, s skupno močjo 25 kW, so razvili pri Westinhousu. Predstavili so jo decembra 1991. Bistveni sestavni deli takšne celice so naslednji: (1) lantalov manganit, dopiran s stroncijem, ki so ga uporabili za elektrodo na zračni strani, (2) cirkonijev oksid, stabiliziran z itrijem (YSZ) kot elektrolit, (3) gorivna elektroda, narejena iz kermeta na osnovi niklja in YSZ in (4) lantalov kromit, dopiran z magnezijem, ki je rabil za povezave. Materiali za izdelavo elektrod in elektrolita morajo biti dobri elektronski in ionski prevodniki, delovati morajo katalitično in biti morajo termično zelo stabilni. Takšne zahteve pa izpolnjujejo le izbrani keramični materiali in plemenite kovine.

Bistvo delovanja takšne celice je naslednje: na katodi kisik (oksidant) sprejme elektrone in kot ion potuje skozi gosto keramiko ZrO<sub>2</sub>. Na anodi oddajo kisikovi ioni elektrone in reagirajo z gorivom (reducent), ki je vodik ali pa mešanica vodika in ogljikovodikov. Preko elektrolita, ki preprečuje neposredno mešanje oksidanta in goriva, "tečejo" kisikovi ioni od katode k anodi (gonilna sila je koncentracijski gradient kisika med katodno in anodno stranjo elektrolita), v nasprotni smeri skozi zunanje breme pa teče tok elektronov (le-ta ne more teči skozi elektrolit). Če je gorivo vodik (lahko je tudi CO ali CH<sub>4</sub>), potem so reakcije na elektrodah naslednje:



V gorivnih celicah s trdnim elektrolitom lahko kot gorivo uporabimo ne samo vodik, ampak tudi druge pline (npr. zemeljski plin, premogovni plin). Različni izviri teh plinov v splošnem vsebujejo več ali manj nečistoč. Nekatere od njih (npr. žveplo) v že zelo majhnih količinah (nekaj ppm) škodljivo vplivajo na delovanje in uporabnost gorivne celice. Procesi, ki povzročijo izgube gorivne celice zaradi nečistoč, niso v celoti raziskani. Eden možnih mehanizmov je npr. nastanek nikljevega sulfida na površini anode iz niklja.

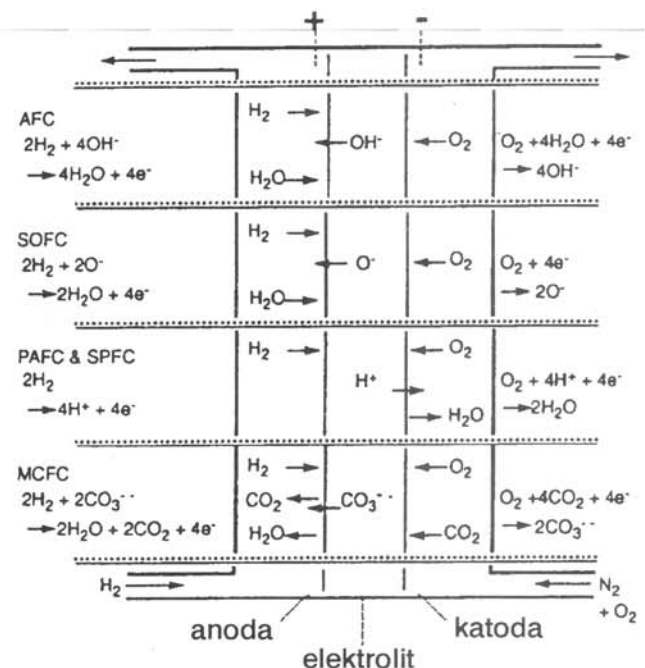
Medtem ko učinkovitost konvencionalnih virov energije omejuje Carnotov proces in večkratna pretvorba kemijske energije preko toplotne in mehanske v električno, omogočajo gorivne celice neposredno pretvorbo kemijske energije v električno. Izkoristek gorivnih celic je enak razmerju spremembe Gibbsove proste energije ( $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ ,  $\Delta H$  je sprememba entalpije in  $\Delta S$  sprememba entropije,  $T$  - delovna temperatura) med kemijsko reakcijo in spremembi reakcijske entalpije pri sobni temperaturi  $\Delta H^{\circ}_{298} / 2,3$ . Izkoristek Carnojevega stroja pa je enak  $\eta_t = (T - T_0) / T$ , kjer je  $T_0$  temperatura plina (pare) na izhodu. Če primerjamo teoretičen izkoristek gorivnih celic za tri različne gorivne pline ( $H_2$ ,  $CO$  in  $CH_4$ ) vidimo, da je le-ta pri visokih temperaturah le za metan večji od izkoristka Carnojevega stroja (slika 4). Manjši izkoristek za vodik in  $CO$  je posledica izgube entropije, zaradi zmanjšanja števila molekul s tri pred reakcijo na dve po reakciji, medtem ko v primeru metana ostane število molekul nespremenjeno ( $CH_4 + 2O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O$ ).



Slika 4 Primerjava med teoretičnim izkoristkom gorivne celice za  $CH_4$ ,  $CO$  in  $H_2$  gorivne pline z izkoristkom Carnojevega stroja [2]

Izgube gorivnih celic v obliki toplote so posledica njihove notranje upornosti, ki je določena s prevodnostjo materialov (v grobem velja Ohmov zakon,) iz katerih je izdelana, in zaradi polarizacije elektrod zaradi gradienta koncentracije reakcijskih produktov (polarizacijska

upornost je odvisna od gostote toka). Izgube zaradi polarizacije elektrod so povezane z elektrokemijskimi reakcijami, ki nastanejo na mejah med elektrodo in elektrolitom (oksidacija vodika in  $CO$  na anodi in redukcija kisika na katodi). Notranjo upornost ( $R_i$ ) lahko zmanjšamo, če skrajšamo prevodne poti npr. z uporabo tankoplastnega elektrolita. Gonilna napetost celice  $E$  je enaka  $E = \Delta G / nF$ , kjer je  $\Delta G$  sprememba Gibbsove proste energije med kemijsko reakcijo,  $n$  število elektronov na mol in  $F$  Faradeyeva konstanta. Napetost celice  $U$  je zmanjšana na račun notranje upornosti ( $R_i$ ):  $U = E - R_i i$ . Izkoristek celice je potem definiran:  $\eta_v = U/E$ . Celoten izkoristek gorivne celice pa je zmožek obeh izkoristkov:  $\eta = \eta_t \eta_e$ . Pri tem nismo upoštevali izgube energije, ki smo jo porabili za pridobivanje vodika.



Slika 5. Shema elektrokemijskih reakcij v značilnih izvedbah gorivnih celic (AFC - gorivna celica z alkalnim elektrolitom, SOFC - gorivna celica s trdnim elektrolitom, PAFC&SPFC - gorivni celici s elektrolitom iz fosforne kisline oz. polimernim protonskim prevodnikom, MCFC - gorivna celica z elektrolitom iz staljenega karbonata) [2]

#### 4 Materiali, primerni za izdelavo komponent keramične gorivne celice [1,2,4]

Bistvene komponente keramične gorivne celice so: elektrolit, anoda, katoda in vmesnik (plast, ki povezuje katodo ene celice z anodo druge; po njej so speljani kanali, po katerih dovajamo pline do anode oz. katode). Vsaka od teh komponent opravlja več funkcij, zato mora material za njihovo izdelavo zadoščati določenim zahtevam. Vsaka komponenta mora biti: (a) stabilna (kemijsko, fazno, morfološko, dimenzijsko) v oksidacijskem ali redukcijskem okolju, (b) imeti mora primerno ionsko in/ali elektronsko prevodnost, (c) termični

raztezki morajo biti primerljivi, da med izdelavo ali delovanjem ne pride do nastanka razpok oz. ločitve posameznih komponent, (d) elektrolit in material za povezavo mora biti gost, da prepreči mešanje plinov, medtem ko morata biti anoda in katoda porozni, da zagotovita transport plina do reakcijskih mest. S praktičnega vidika so zaželene še primerna trdnost in žilavost, obdelovalnost in nizka cena materialov za komponente. Materiali za izdelavo komponent celice morajo biti kompatibilni ne samo pri temperaturi delovanja celice, ampak tudi pri bistveno višji temperaturi, tj. pri temperaturi izdelave keramične strukture. Z vidika električne prevodnosti so zahtevenaslednje: (a) elektrolit mora biti dober ionski prevodnik, ne sme pa prevajati elektronov, (b) od materiala za vmesnik zahtevamo, da je dober elektronski prevodnik, nikakor pa ne sme prevajati ionov, (c) material za izdelavo anode in katode pa je lahko oboje, tj. ionski in elektronski prevodnik.

Teoretično lahko uporabimo za gorivo in oksidant v gorivni celici katerikoli plin, ki omogoča elektrokemijsko oksidacijo ali redukcijo. Vendar se v keramičnih celicah v praksi najpogosteje uporablja vodik. Vodik ima veliko elektrokemijsko reaktivnost in ga je lahko pridobivati iz goriv, kot so ogljikovodiki, alkoholi ali premog. Kot oksidant pa se najpogosteje uporablja kisik iz zraka. Elektrolit je lahko bodisi oksiden ionski prevodnik ali pa protonski (vodikov) ionski prevodnik (uporabimo lahko tudi hidroksiden ionski prevodnik). Slika 5 prikazuje reakcije v gorivnih celicah z oksidnimi ionskimi prevodniki in v gorivni celici s protonskim ionskim prevodnikom. Bistvena razlika med obema vrstama celic je v tem, na kateri strani elektrolita nastaja voda (na strani oksidanta v gorivnih celicah s protonskimi prevodniki in na strani gorivne elektrode v celicah z oksidnim ionskim prevodnikom). V gorivnih celicah z oksidnim ionskim prevodnikom lahko uporabimo tudi nekatere druge pline, kot so ogljikov monoksid, ne pa tudi v celicah s protonskim prevodnikom. Do danes so se v praksi uporabljali le oksidni ionski prevodniki, zato takšne celice v splošnem označujemo kot oksidne celice s trdnim elektrolitom (solid-oxide fuel cells - SOFC).

Razvoj teh materialov in postopkov za njihovo pripravo ter preizkus različnih kombinacij materialov, poteka v številnih laboratorijih po svetu. Raziskave so usmerjene v izboljšanje ponovljivosti priprave materialov, zanesljivosti delovanja celice v daljšem časovnem obdobju, zmanjševanje stroškov izdelave in znižanja delovne temperature celice. Raziskave gorivnih celic s trdimi elektroliti potekajo tudi v Sloveniji, in sicer na Institutu Jožef Stefan v Ljubljani.

### Trdni elektrolit

Trdni elektrolit, ki se najpogosteje uporablja v keramičnih gorivnih celicah, je  $ZrO_2$ , stabiliziran z itrijem (YSZ). YSZ ima zahtevano ionsko prevodnost, hkrati pa je stabilen tako glede na oksidno kot na redukcijsko atmosfero. Delovno temperaturo gorivne celice določa ionska prevodnost elektrolita. V primeru elektrolita YSZ je delovna temperatura celice približno  $1000^\circ C$ .  $ZrO_2$  nastopa v treh kristalnih oblikah. Pri sobni temperaturi ima stabilno monoklinsko obliko, ki se pri  $1180^\circ C$  spremeni v tetragonalno, pri čemer se prostornina zmanjša za 3,5%. Pri  $2370^\circ C$  se tetragonalna oblika spremeni v kubično. Kubična faza se ohrani do tališča pri  $2680^\circ C$ .

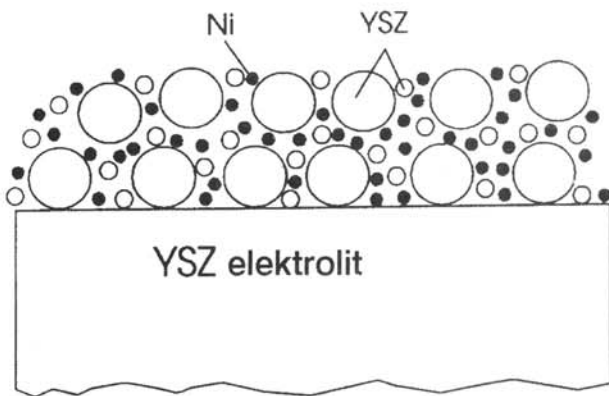
Čist  $ZrO_2$  ni primeren za elektrolit gorivne celice, ker ima premajhno ionsko prevodnost. Če cirkonijevemu oksidu dodamo manj kot 4 mol %  $Y_2O_3$  in skrbimo, da med sintranjem ostane struktura drobnozrnata ( $0,2$  do  $0,5 \mu m$ ), ohrani keramika kubično strukturo, v širokem področju sestave in temperatur. Dopanti, ki stabilizirajo kristalno strukturo, so lahko tudi  $CaO$ ,  $MgO$ ,  $Sc_2O_3$  in nekateri oksidi redkih kovin. Oksidi, ki jih lahko uporabimo za dopante so zelo topni v  $ZrO_2$ . Stabilizacija  $ZrO_2$  je povezana z neposredno zamenjavo  $Zr^{4+}$  kationa z dvovalentnim ali trivalentnim kationom primerne velikosti. Z njihovim dodatkom se poveča koncentracija praznin na mestih kristalne mreže, ki jih zaseda kisik. To bistveno poveča ionsko prevodnost, saj se poveča gibljivost kisikovih ionov.

Med znanimi oksidnimi ionskimi prevodniki ima stabiliziran (dopiran)  $Bi_2O_3$  največjo ionsko prevodnost pri primerljivi temperaturi, npr.  $10^{-1} \Omega^{-1} cm^{-1}$  pri  $700^\circ C$  oz.  $10^{-2} \Omega^{-1} cm^{-1}$  pri  $500^\circ C$ . To pa je za en ali dva velikostna reda več kot stabiliziran  $ZrO_2$ . Večja ionska prevodnost stabiliziranega  $Bi_2O_3$  omogoča delovanje gorivne celice pri nižji temperaturi ( $<1000^\circ C$ ). Bistvena pomanjkljivost stabiliziranega  $Bi_2O_3$  je, da se rad reducira pri nizkem delnem tlaku kisika oz. razpade.

Ionskemu prevodniku  $ZrO_2$  je zelo podoben  $CeO_2$ , dopiran s  $CaO$ ,  $Y_2O_3$  in različnimi oksidi redkih kovin. Odlikuje se z zelo visoko ionsko prevodnostjo. Slabost tega materiala je spreminjanje sestave v redukcijski atmosferi gorivne celice. Potem ko se vsebnost kisika zmanjša, se del  $Ce^{4+}$  ionov spremeni v  $Ce^{3+}$ , kar povzroči nezaželeno elektronsko prevodnost materiala.

### Anoda

Materiali, ki pridejo v poštev za izdelavo anode, morajo biti predvsem oksidacijsko obstojni. Zaradi redukcijske atmosfere gorivnega plina se za anodo najpogostje uporabljajo kovine. Pri delovni temperaturi  $1000^\circ C$  pridejo v poštev le nikelj, kobalt in žlahtne kovine. Najpogosteje se uporablja nikelj, ki je najcenejši. Porozno strukturo takšne anode naredimo tako, da niklju dodamo YSZ. Tako smo dobili kermet Ni-YSZ. Njegova električna prevodnost je močno odvisna od vsebnosti niklja. Sprejemljivo električno prevodnost ( $10^3 \Omega^{-1} cm^{-1}$ ) pri  $1000^\circ C$  dobimo, če je vsebnost niklja  $>30$  vol%. YSZ zmanjša razliko temperaturnih raztezov niklja in keramičnega elektrolita in določa katalitično aktivnost anode. Dodatne prednosti so: sprejemljiva cena, stabilnost in velika gostota trojnih faznih mej v takšnem kermetu, ki poveča hitrost elektrokemijskih reakcij. Anoda iz kermeta Ni-YSZ pa ima tudi slabe strani: slabo ujemanje termičnih raztezov YSZ in niklja (pri večjih koncentracijah Ni), segregacija Ni iz dvofazne strukture in kontaminacija z žveplom povzročijo izgubo delovnih karakteristik. Kinetika reakcij na mejah je močno odvisna od mikrostrukture, tj. od dolžine trofaznih mej, ki pa je odvisna od postopka priprave Ni-YSZ in YSZ. To je v bistvu zelo kompliciran kemijski sistem, ki ni še dovolj raziskan. Predmet raziskav so zlasti reakcije na mejah po daljšem času delovanja, ki določajo termično stabilnost omenjenega kermeta. Pri tem igrajo pomembno vlogo dodatki Ti, Mn in Cr, ki tvorijo trdne raztopine s YSZ.



Slika 6. Shematski prikaz zaželeno mikrostrukture plasti za anodo; plast je kompozit, sestavljen iz velikih zrn YSZ, ki se nahajajo v matriki finozrnatih delcev YSZ in niklja. Nikelj oblikuje električno prevodne poti med velikimi zrnji YSZ.

Primerna materiala za anodo gorivne celice sta tudi kermeta Co-YSZ in Ru-YSZ.

### Katoda

Zaradi visoke delovne temperature (1000°C) gorivne celice se lahko uporabijo za izdelavo katode le žlahtne kovine (Pt, Pd, Au), ki pa so zaradi visoke cene in termične nestabilnosti v daljšem časovnem obdobju neprimerne za uporabo. Predloženi so bili različni dopirani oksidi in njihove mešanice. Slaba stran večine teh materialov je neujemanje termičnih raztezkov in nekompatibilnost z materialom elektrolita. Danes se za izdelavo katode najpogosteje uporablja dopiran lantanov manganit.  $\text{LaMnO}_3$  je p-tip perovskitnega oksida s kationskimi prazninami. Nedopiran  $\text{LaMnO}_3$  ima ortorombsko strukturo pri sobni temperaturi, ki se spremeni v romboedrično pri približno 387°C. Temperaturni razteznostni koeficient  $\text{LaMnO}_3$  je  $12 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  in je blizu tistemu za  $\text{ZrO}_2$ , vendar ima razmeroma visoko električno upornost. Električna prevodnost materiala se izboljša, če  $\text{LaMnO}_3$  dopiramo z nizkovalenčnimi kationi, kot so stroncij, kalcij, barij, nikelj ali magnezij. Danes velja za najprimernejši katodni material  $\text{LaMnO}_3$ , dopiran s stroncijem. Dopiranje  $\text{LaMnO}_3$  s stroncijem poveča koeficient termičnega raztezka, ki je večji od tistega za elektrolit YSZ. Katoda s takšno sestavo se slabo obnese pri nižjih temperaturah delovanja celice. Težave povzročata tudi izolacijska plast, ki se pojavi na meji s YSZ elektrolitom zaradi reakcije med  $\text{LaMnO}_3$  in  $\text{ZrO}_2$ . Raziskovalci rešujejo te težave z dodatkom Co; naredili in karakterizirali so veliko število perovskitov na osnovi  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{1-u}\text{Co}_u\text{O}_3$ . Določili so njihovo kristalno strukturo, stabilnost pri 1000°C, električno prevodnost v temperaturnem področju od 25 do 950°C, elektrokemijsko aktivnost in kompatibilnost z YSZ pri 1200 in 1400°C.

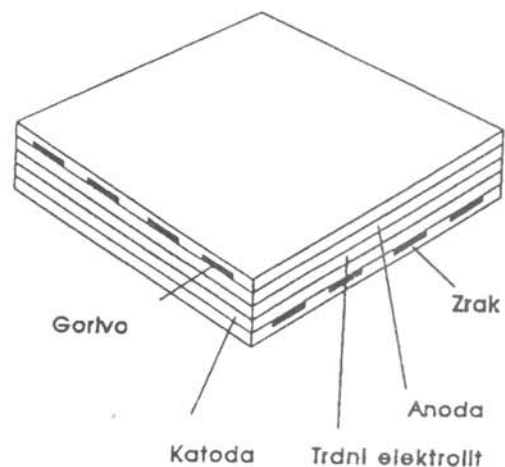
Za izdelavo katode so primerni tudi nekateri drugi materiali, kot npr.  $\text{LaCoO}_3$ , ki ima v primerjavi z  $\text{LaMnO}_3$  za velikostni red nižjo električno upornost. Problem  $\text{LaCoO}_3$  je predvsem previsok koeficient termičnega raztezka. S kombinacijo obeh oksidov in z dopiranjem z zemljoalkalijskimi oksidi lahko karakteristike katode optimiziramo.

### Vmesna plast za povezave

Ta plast povezuje anodo ene gorivne celice s katodo druge. V njej so narejeni kanali, po katerih dovajamo plin do anode oz. katode. Plast mora biti dober električni prevodnik, saj po njej teče električni tok (tok elektronov), medtem ko se tokovna zanka zaključuje skozi elektrolit v obliki ionskega toka.  $\text{LaCrO}_3$  je najprimernejši material za izdelavo plasti za povezave, ker je dober elektronski prevodnik v oksidativni atmosferi, hkrati je tudi termično stabilen in kompatibilen z ostalimi materiali gorivne celice.  $\text{LaCrO}_3$  je perovskiten oksid z refraktornimi lastnostmi (visoko tališče, nad 2400°C). Koeficient termičnega raztezka  $\text{LaCrO}_3$  pri sobni temperaturi je  $6,7 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  in  $9,2 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  pri 240°C (temperatura prehoda iz ortorombske v romboedrično strukturo). Termični raztezek in nekatere druge fizikalne količine (prevodnost, temperaturo faznega prehoda, itd.) lahko spremenimo s substitucijo  $\text{LaCrO}_3$  z nizkovalenčnimi ioni. Lantan lahko delno nadomestimo s kationi Sr ali Ca, krom pa z Mg, Co, Zn, Cu, Ni, Fe, Al in Ti.

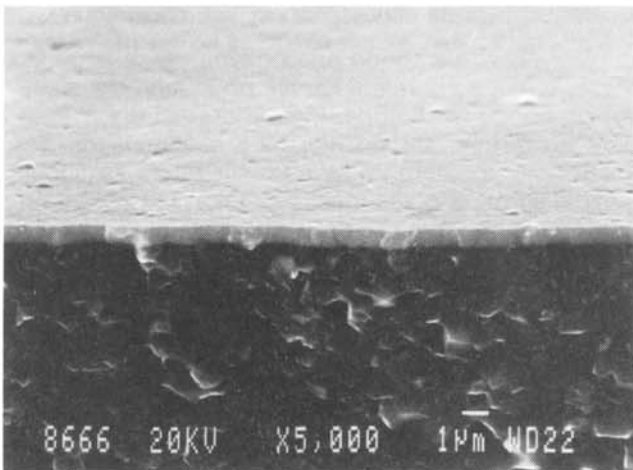
### 5 Tehnološki postopek izdelave gorivnih celic s trdnim elektrolitom

Predlagane in izdelane so bile gorivne celice različnih oblik. Da dosežemo višje napetosti, povežemo posamezne gorivne celice v verigo. Modularno konstrukcijo lahko izvedemo na več načinov, med katerimi je tehnološko še najbolj enostavna in zato najbolj razširjena ploščata konstrukcija, ki jo bomo nekoliko podrobneje opisali. Takšna izvedba gorivne celice ima še več drugih prednosti. Izgube zaradi notranje upornosti so neodvisne od površine celice, zmanjšamo pa jih tako, da komponente celice naredimo čim tanjše. Praviloma je debelina ene celice približno 200  $\mu\text{m}$  in jo določa debelina elektrolita. Elektrodi lahko naneseemo z zelo različnimi tehnikami: debeloplastno tehniko tiskanja, "sprej" pirolizo, vakuumskim naparevanjem in naprševanjem, kemijskim nanašanjem iz parne faze (CVD) itd. Celice povežemo serijsko z vmesno plastjo, v kateri so z obeh strani oblikovani kanali, po katerih teče zrak do katode in gorivo (npr.  $\text{H}_2$ ) do anode (glej sliko 7). To plast se najpogosteje pripravi z vročim prešanjem.

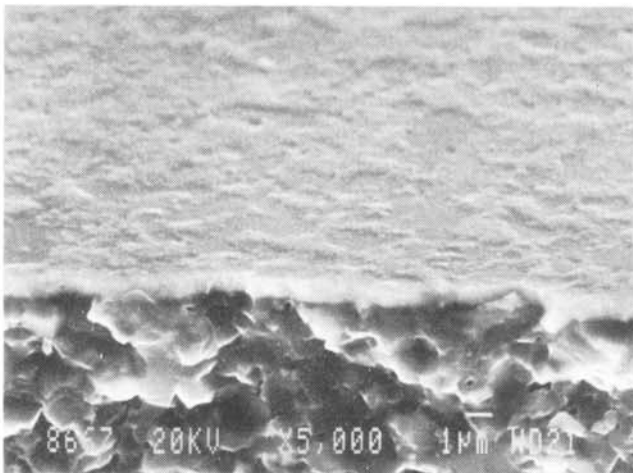


Slika 7. Ploščata konstrukcija visokotemperaturne gorivne celice s trdnim elektrolitom. Zrak teče po kanalih ob katodi, gorivo (npr. vodik) pa ob anodi [9].

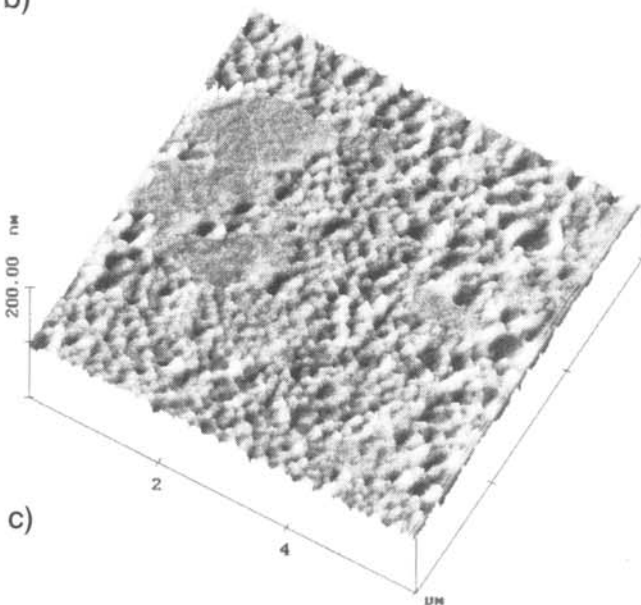




a)



b)



c)

Slika 8. (a) Elektronskomikroskopski posnetek tanke plasti YSZ, ki smo jo pripravili z reaktivnim naprševanjem pri temperaturi 630°C. (b) Ista plast po peturni toplotni obdelavi pri 1200°C na zraku (avtor SEM posnetkov Z. Samardžija). (c) Posnetek površine toplotno obdelane plasti YSZ, narejen z mikroskopom na atomsko silo (avtor posnetka dr. I. Muševič). Za podlago smo uporabili polirano keramiko  $Al_2O_3$ .

Elektrode lahko nanesemo na folijo elektrolita tudi z metodo tiskanja. To metodo nanašanja perovskitnih plasti uporabljajo tudi v Odseku za keramiko na Institutu Jožef Stefan /5-7,9/. Prah perovskitnega materiala (npr. s sestavo  $La_{0.84}Sr_{0.16}Mn_{0.8}Co_{0.2}O_3$ ) zmešajo v debeloplastno pasto z organskim nosilcem (npr. etil celuloza,  $\alpha$ -terpineol in butil karbitol acetat) v volumskem razmerju 1:1. Pasto nanesejo z metodo sitotiska na podlago YSZ, nato pa jo žgejo na visoki temperaturi (npr. 6 ur na 1100°C). S pogoji sintranja lahko vplivamo na mikrostrukturo, gostoto in poroznost elektrode. Značilna debelina tako pripravljene elektrode je nekaj deset mikrometrov.

Napetost ene celice, narejene v ploščati izvedbi, je bila 0,7 V, gostota toka 260 mA/cm<sup>2</sup>, čas uporabnosti pa 5000 ur. Preizkušana je bila tudi struktura 30 celic, zloženih v skladovnico, s skupno močjo 1 kW. Gostota moči, ki so jo dosegli, je bila 0,2 W/cm<sup>2</sup>. Slabe strani takšne izvedbe so velika kontaktna upornost ter zahteven tehnološki postopek zatesnitve robov plošč, da pri visokih temperaturah ne uhaja plin.

Kermetne plati Ni-YSZ za anodo gorivne celice poskušajo pripraviti tudi z naprševanjem, najpogosteje reaktivnim magnetronskim naprševanjem, ki zagotavlja velike hitrosti nanašanja ( $\approx 3 \mu\text{m/h}$ ). Tudi elektrolit YSZ lahko pripravimo z reaktivnim naprševanjem. Ker ima YSZ majhno prevodnost ( $\sim 0.1 \text{ S/cm}$  pri 950°C) v primerjavi s katodo ( $\sim 100 \text{ S/cm}$ ) in anodo ( $\sim 1000 \text{ S/cm}$ ), je celo zaželeno, da naredimo čim tanjšo plast. Manjša električna upornost omogoči znižanje delovne temperature celice na 600 do 800°C. Nižja temperatura delovanja razširi izbiro možnih materialov za komponente celice. Vendar na drugi strani zmanjša hitrost elektrokemijskih reakcij, poveča električno upornost elektrod in zato zmanjša gostoto moči (produkt gostote toka in napetosti) celice. S pripravo in karakterizacijo tankih plasti na osnovi YSZ se ukvarjamo tudi na Institutu Jožef Stefan (v Odseku za tanke plasti in površine).

Ker so vse komponente keramične gorivne celice iz trdnih snovi, jo lahko v celoti izdelamo v tankoplastni izvedbi. Takšno celico je leta 1990 naredil Američan C.K. Dyer (Bell Communications Research). Naprava je imela obliko sendviča; med dvema tankoplastnima elektrodama iz platine je bila porozna membrana iz  $Al_2O_3$  debeline od 0,2 do 0,5  $\mu\text{m}$ . Za gorivo je uporabil vodik, za oksidant pa zrak. Pri sobni temperaturi je bila izhodna napetost takšne celice je 1 V, gostota moči pa nekaj mW na cm<sup>2</sup>. Bistveni prednosti takšne gorivne celice, pomembni za masovno proizvodnjo, sta relativna enostavnost in majhna velikost. Možnosti uporabe pa so tudi zelo široke, zlasti v informacijskih procesnih napravah.

## 6 Uporaba gorivnih celic

Gorivne celice so bile glavni vir energije v vesoljskih plovilih iz programov Gemini (1965), Apollo (1969) (poleti na Luno) in Space Shuttle. Kot smo že omenili, so v vesoljskih plovilih Gemini uporabili gorivne celice s polimernim protonskim elektrolitom. Takšne celice so zagotavljale električno energijo brez odpadnih produktov, hkrati pa so bile zelo lahke. Edini odpadni produkt je bila voda, ki pa so jo uporabili za potrebe astronautov. V poznejših vesoljskih plovilih iz programa Apollo so uporabili alkalne gorivne celice, ker so zagotavljale



## ZGODOVINA RAZISKOVANJA LUMINISCENČNIH SNOVI (3.del)

Stanislav Južnič\*

### History of development of luminescent materials (Part III)

#### ABSTRACT

Third part of article deals with radio- and cathodoluminescence with special concern put on Braun's tube. A concluding part of discussion is dedicated to luminescence research in Austria and Slovene lands.

#### POVZETEK

Tretji del razprave zadeva radioluminiscenco in katodoluminiscenco, posebno v Braunovi elektronki. Posebno poglavje je posvečeno raziskavam luminescence v tedanji Avstriji in slovenskih deželah.

#### 1 UVOD

Katodoluminiscenco vseskozi opazujemo na zaslonih svojih računalnikov in televizije. Pri tem se lahko spomnimo, kako je opazovanje luminescence omogočilo ključna odkritja sodobne fizike in kemije.

#### 4 KATODOLUMINISCENCA

##### Odkritje

Katodoluminiscenco so odkrili med raziskovanjem električnega praznjenja v razredčenih plinih. O zeleni fosforescenci stekla je poročal že Sir Humphry Davy (1778-1829) leta 1822. Podrobnejša raziskovanja so opravili v naslednji generaciji, sočasno z raziskovanji E. Bequerela v trdninah in Stokesa v raztopinah. Leta 1858 in 1859 so Anglež John Pieter Gassiot (1798-1877), Francoz Becquerel in Nemeč Plücker neodvisno opisali zelenkasto fluorescenco stekla v katodni elektronki. E. Becquerel je leta 1839 raziskoval vpliv električne iskre na fluorit, na katerega je zaradi slabega vakuuma padalo le malo elektronov. Leta 1859 je uporabil izpraznjeno posodo z zataljenimi vodniki in z zunaj postavljenimi elektrodami. Meril je pri tlaku tisočinke bara sulfidov kalcija in broma ali platinocianida. Opazil je, da je fluorescenca v bližini katode močnejša kot v drugih delih cevi, pa tudi barva fluorescence je bila ob katodi in anodi drugačna kot v drugih delih cevi. Podobno kot v fosforoskopu je tudi v katodni cevi steklo zelenkasto svetilo. Sprva je menil, da gre za subjektivno zaznavo, pozneje pa je zapisal, da bi na svinčevem steklu morali opaziti modro fluorescenco, kot je neodvisno že leta 1858 objavil Gassiot. Plücker pa je pojav opisal kot "magnetno svetlobo", saj jo je bilo mogoče premikati z magnetom. Gassiot je zapisal, da zeleno fluorescenco kaže le kalijevo angleško flintno steklo, medtem ko je na svinčenem steklu opazil modro fluorescenco (Kayser, 1908, 691; Fritz, 1940, 114; Harvey, 1957, 207, 353-354, 411).

Hittorf je takole opisal luminescenco v katodni elektronki (1869, 199): "... Rahlo svetleči žarki preletijo cev v razdalji enega čevlja. Stran stekla, ki jih omejuje, fluorescira s svetlo zeleno-rumeno svetlobo in izgubi nekaj prozornosti ... Če povečamo število voltnih celic, dobimo ob opisani še zeleno fluorescentno svetlobo v obliki širšega ali ožjega prstana okoli konca katode." In še (1869, 216): "... (spirale tlivne razelektritve v elektronki) ležijo na plašču stožca z vrhom nasproti polu. Jasno ločimo dva do tri polne zavoje (spirale). Kjer (žarki) naletijo na stekleno steno, vzbujajo živahno fluorescenco ... Lep prizor se kaže očem, ko s počasnim krašanjem reostata obračamo (spiralo)." Sodobnemu bralcu se zdi, da bi moral Hittorf v zapisu uporabljati izraz "fosforescenca", kot je to počel v poznejših razpravah.

Hittorf je v odkritju videl ključ do skrivnosti luminescence (Hittorf, 1879, 1889, 230): "Kdor koli bo zadovoljivo pojasnil plastovitost pri poskusih (praznjenja v katodnih ceveh), bo s tem pojasnil tudi najvažnejša dejstva v zvezi s fosforescenco." In še (1884, 131): "V optiki razlikujemo dva načina izločanja svetlobe iz teles. Do prvega pride ... zaradi povišanja temperature pri



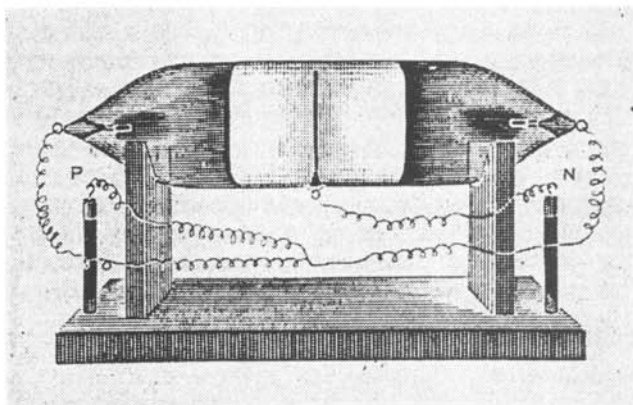
W. Crookes

\* Stanislav Južnič je profesor fizike in računalništva na srednji šoli v Kočevju. Leta 1980 je diplomiral iz tehnične fizike na Fakulteti za naravoslovje in tehnologijo, magistriral pa leta 1984 iz zgodovine fizike na Filozofski fakulteti v Ljubljani.

razžaritvi. Fosforescenca pri nižji temperaturi pa se ne zgodi sama, temveč ob sodelovanju drugih virov energije."

Crookes je 22.8.1879 na predavanju pred British Association v Sheffieldu opisal fosforescenca katodnih žarkov, ne da bi poznal Hittorfove meritve: "... Za diamantom je rubin kamen z najbolj opazno fosforescenca. V elektronko postavimo zbirko rubinov v obliki kamenčkov. Ko sprožimo indukcijski tok, rubini s pokom zasvetijo v lepi rdeči (barvi), kot da bi žareli." Leta 1881 je Becquerel upravičeno zahteval prioriteto pri Crookesovem raziskovanju katodoluminiscence, čeprav je sam menil, da opazuje absorpcijo svetlobnih in ne katodnih žarkov (Hittorf, 1879, 1889, 224; Crookes, 1905, 116-117; Kayser, 1908, 691).

V osemdesetih in devetdesetih letih je Crookes s "spektralno kamero" lastne izdelave raziskoval Fraunhoferjeve črte katodoluminiscence "redkih zemelj", za katere je napak domneval, da niso elementarne. Nasprotnega mnenja je bil Paul Émile Lecoq de Boisbaudran (1838-1912), sin premožne družine proizvajalcev konjaka iz enako imenovane francoske pokrajine. Že pri dvajsetih letih je imel lasten laboratorij. V cinkovi rudi s Pirenejev je Lecoq 27.8.1875 odkril galij, ki ga je imenoval po latiniziranem imenu za domovino Francijo in po latinskem prevodu svojega priimka "petelin". Pozneje je izvedel, da gre za eka-aluminij, ki ga je 3.12.1870 opisal Mendelejev na seji ruske fizikalno-kemijske družbe. Med letoma 1879 in 1886 je Lecoq med spektroskopskim raziskovanjem katodoluminiscence prepoznal črte dotlej še neznanih redkozemnih elementov (lantanidov): samarija, gadolinija in disprozija (Kayser, 1908, 693, 795).



Slika 8. Crookesova merilna naprava

Raziskovanje katodoluminiscence redkih zemelj je nadaljeval Campbell Swinton (1863-1930), poznejši pionir raziskovanja televizije. Po Röntgenovem odkritju je med letoma 1896 in 1899 s posredovanjem Lorda Kelvina pri Royal Society objavljaj raziskovanja katodne elektronke. 27.2.1897 je potrdil, da rentgenski žarki izhajajo iz območja zelene luminiscence stekla katodne cevi in raziskal katodoluminiscenco oglja.

Dve leti pozneje je menjaje tlak in vrsto plina v katodni elektronki dokazal, da pri katodoluminiscenci redkih zemelj dobimo drugačne luminiscentne barve kot pri segrevanju z Bunsenovim gorilnikom. Pri nekaterih

redkih zemljah je opazil katodoluminiscenco (torij) pri drugih pa ne (cerij), čeprav sta pri segretju do enake temperature enako svetla. Pojav imenujemo kandoluminiscenca, vendar danes bolj spada k selektivnim termičnim radiacijam kot k luminiscenci. Tudi pri svojih poznejših razmišljanjih o televizijskem sprejemniku se je Campbell Swinton zavedal potrebe po "dovolj občutljivem fluorescenčnem zaslonu" (Stokes, 1888, 116-117; Wilson, 1987, 194; Campbell Swinton, 1899, 119; 1908, 151; Harvey, 957, 377).

Konec stoletja so ob raziskovanju katodoluminiscence objavili tudi prve zametke sodobne teorije. Goldstein je 26.6.1894 objavil meritve fluorescenca kloridov alkalijskih kovin, neparjenih na zglajeno ploščo na razdalji 14 cm od katode v elektronki. Domneval je, da se "delci (telesa) po obsevanju iz navadne lege ali gibanja uklonijo močnim zunanjim tresljajem. ... Kaže, da delci brez kemijskih sprememb s fosforescenca preidejo v drugo lego. Ta je večinoma precej labilna, zato se delci sčasoma vračajo v osnovno ali manj labilno stanje" (Goldstein, 1895, 372, 373, 378, 380). Goldsteinov zapis že močno spominja na vzbujena stanja atoma v poznejši kvantni mehaniki.

### Radioluminiscenca

Röntgen je 28.12.1895 opisal opazovanje fluorescenca "žarkov X" na papirnatem zaslonu katodne elektronke, premazanem z barijevim platinocianidom  $BaPt(CN)_3$ , ki mu jo je poslal Lenard. Se januarja naslednje leto so mnogi verjeli, da gre za nova raziskovanja fluorescenca. Srb Mihajlo Pupin (1858-1935) je v ZDA 2.2.1896 fotografiral luminiscenčni zaslon z rentgenskimi žarki presewane ("prestreljene") roke in tako močno zmanjšal čas ekspozicije, potreben pri neposrednem snemanju rentgenskih žarkov. T.A. Edison je istega leta raziskal mnogo snovi in objavil, da v rentgenskih žarkih ne fluorescirajo le relativno goste snovi, ki so jih uporabljali do tedaj, temveč tudi redkeje, kot je amonijev salicilat (Fritz, 1940, 94; Harvey, 1957, 416-417).

Sin pokojnega predsednika pariške akademije H. Becquerel "je že dne, ko je prvič zvedel za odkritje žarkov X profesorja Röntgena, prišel na idejo, da bi si ogledal, ali ni lastnost izločanih žarkov intimno povezana s fosforescenca." Idejo so sprejeli tudi drugi pariški akademiki, ki so na sejah poročali o raziskavah različnih fosforescentnih materialov. "Ali se ne bi vprašali," je govoril Jules Henri Poincaré (1854-1912) 20.1.1896, "če vsa telesa, v katerih je fluorescenca dovolj močna, ne oddajajo poleg svetlobnih žarkov tudi Röntgenovih žarkov X, ne glede na vzrok svoje fluorescenca... To ni zelo verjetno, je pa mogoče in zelo enostavno preverljivo." Skupaj s H. Becquerelom sta se spraševala, ali se rentgenski žarki ne izločajo kar z luminiscenco. Ker je steklo rentgenske elektronke kazalo zeleno luminiscenco, podobno kristalom urana, je Poincaré predložil H. Becquerelu, naj 24.2.1896 raziše fotoluminiscenco kalijevega uranovega sulfata.

H. Becquerelov oče je že leta 1872 izmeril, da uranove soli luminiscirajo 0,001 s po osvetlitvi. Že 12 let so odlični preparati uranovih spojin, zataljenih v steklu, čakali na raziskovalca v pariškem Muséumu. 1.3.1896 je H. Becquerel presenečen zapisal: "Opazovanja kažejo, da tega nenavadnega pojava ne gre pripisovati svetlobnemu sevanju pri fosforescenci, ker bi to

sevanje po 0,01 s moralo postati tako šibko, da ga skoraj ne bi mogli zaznati" (Becquerel, 1903, 4, 8, 12). Odkritje so imenovali radioaktivnost, zanj pa je H. Becquerel leta 1903 prejel Nobelovo nagrado za fiziko.

Crookes je 19.3.1903 opisal poskus, v katerem je zrno soli radija postavil na konec kovinske niti na razdalji okoli 0,5 mm od zaslona iz Sidotove svetlice. Pri opazovanju skozi povečevalno steklo je opazil "pravi dež svetlih točk, ki se pojavljajo in izginjajo in dajejo zaslonu videz neba z zvezdami." Ker so že tanke ovire preprečile scintilacije, je pravilno sklepal, da jih povzročajo žarki alfa. Svoj aparat je imenoval spinthariscop (Becquerel, 1903, 268; Fritz, 1940, 204).

V laboratoriju Rutherforda Ernesta (1871-1937) v Manchesteru sta Geiger in Marsden leta 1911 obstreljevala cinkovo svetlico z delci alfa in z mikroskopom opazovala drobne scintilacije v izboljšani Crookesovi napravi. Z nepričakovanimi scintilacijami odbitih žarkov alfa je luminiscenca omogočila tudi odkritje atomskega jedra, potem ko je v letih 1895-1897 že botrovala odkritju rentgenskih žarkov, radioaktivnosti, elektronov in Braunove elektronke. Sodobna fizika je bila utemeljena na opazovanjih luminiscence, kot je preroško napovedoval Stokes.

Pozneje se je izkazalo, da radioluminiscenca nabitih delcev, ki jih seva Sonce v visoke plasti atmosfere Zemlje, povzroča severni sij.

### Katodoluminiscenca v Braunovi elektronki

Braun je bil rojen v Fuldi, blizu kraja, kjer je poltretje stoletje pred njim na svet prišel Kircher. Leta 1878 je kot profesor v Marburgu nadaljeval s Hittorfovimi raziskavami električne prevodnosti plinov. Tudi on se je zanimal za luminiscenco rentgenskih žarkov. Leta 1897 je dal pravokotno na os razširjenega dela katodne elektronke postaviti zaslon iz sljude, prevlečen s fosforescenčno barvo za opazovanje spremenljivega toka katodnih "žarkov": "... Steklena stena mora biti kar se da enakomerna in brez grč, s fosforescentnim zas-



Slika 9. Ferdinand Braun

lonom, skozi katerega steklo in sljudo se lahko vidi fluorescentni madež katodnih žarkov ... Izmenični tok ga spravi v nihanje." (Braun, 1897, 552, 553; 1898, 368)

Braunov asistent Zenneck je 26.9.1899 objavil, da je katodoluminiscenco  $\text{CaWO}_4$  lažje fotografirati od zele-nega  $\text{CaS}$ , posebno pri šibkem praznjenju, ko luminiscenčna točka hitro potuje po zaslonu. Priporočal ga je tudi za uporabo v rentgenski fotografiji, Zworykin pa ga je leta 1925 patentiral kot modri luminifor za barvno televizijo (Zenneck, 1899, 842-843; Zworykin, 1925, 5).

Ljubljčan Codelli je v svoji priredbi televizije s katodno elektronko za ameriško tržišče prvi na Slovenskem opisal "fluorescenčni zaslon v elektronki za reprodukcijo slike". Domneval je, da je mogoče za sprejem slike uporabiti tudi "ločene prostore, napolnjene z razredčenimi plini, ki fluorescirajo v različnih barvah..." (str. 60 in 79).

### Opis prvih luminiforjev, uporabljenih za televizijske zaslone

Že sredi 18. stoletja so nemški raziskovalci domnevali, da bi lahko bil naravni  $\text{ZnS}$  luminifor. Prvo umetno sintezo cinkove svetlice sta opisala Francoza H.Ste-Claire Devile in H.Troost leta 1861. Njeno rumeno luminiscenco pa je opisal sele Francoz Theodor Sidot, ki je leta 1866 segrel porcelanasto cev s cinkovim oksidom v atmosferi žveplovodika. Na ohlajenih delih cevi se je kristaliziral cinkov sulfid s primesmi bakra ( $\text{ZnS:Cu}$ ), ki je pod imenom "Sidotova svetlica" postal osnova mnogih pomembnih industrijskih luminiforjev, pozneje predvsem za televizijske zaslone.

A. Forster je leta 1868 na nemškem objavil podrobna navodila za sintezo številnih luminiforjev, tudi modre "Balmainove barve", ki se je leta 1870 uveljavila na tržišču kot prva splošno znana luminiscečna barva. W.H. Balmain je leta 1877 patentiral postopek za njeno proizvodnjo v Angliji in ustanovil družbo, ki jo je začela prodajati po ceni 110 nemških mark za funt. Za vezavo je uporabljal čisto želatino brez vode. Ko so ceno znižali na sprejemljivih 4,5 marke, se je povpraševanje po uporabi luminiscence močno povečalo. Leta 1886 je Francoz A.Verneuil ugotovil, da ima v Balmainovi barvi kalcijev sulfid primesi kovin, posebno bizmuta. V osnovi je Balmainova barva enaka Balduinovu "phosphorus hermeticus" in Cantonovemu luminiforju iz školjk ostrig (Kayser, 1908, 751, 827; Fritz, 1940, 29-30, 179; Harvey, 1957, 147).

Ch. Baskeville je leta 1906 ugotovil, da je vilemit  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$  aktiviran z manganom, leta 1904 pa je odkril njegovo občutljivost na rentgenske in radioaktivne žarke. Namesto mangana pri umetni izdelavi uporabljamo tudi redke zemlje, npr. iridij (Fritz, 1940, 99, 145; Kayser, 1908, 837).

Z Röntgenovim odkritjem se je močno povečala proizvodnja luminiscečnih zaslonov, poleg  $\text{BaPt}(\text{CN})_4$  tudi mnogih drugih. Leta 1931 so pri Telefunknu patentirali uporabo zaslona z modro luminiscenco cinkovega sulfida s primesmi bakra ali mangana, ki je dva- do trikrat presegal svetilnost volframovih spojin. Iste leta je Telefunken patentiral še uporabnejšo mešanico cinkovega sulfida s cinkovim kadmijevim sulfidom. Pri RCA so leta 1931 za televizijske zaslone uporabljali tudi vilemit. Od leta 1931 je pri RCA delal eden vodilnih sodobnih raziskovalcev uporabe kristalnih luminiforjev

v elektroniki Humbolt Walter Leverenz, rojen leta 1909 v Chicagu. Po diplomu leta 1930 v Stanfordu je bil tri leta na izpopolnjevanju v Münstru. Leta 1954 je prejel Franklinovo nagrado in postal direktor fizikalno-kemijskega laboratorija pri RCA (Fritz, 1940, 99, 196, 201, 203).

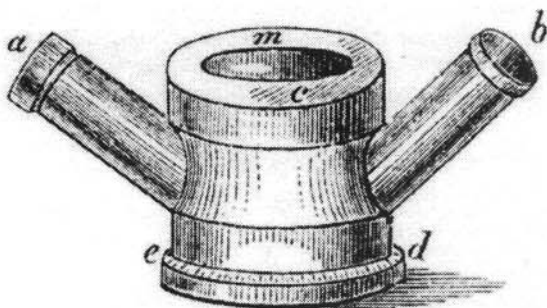
## 5 RAZISKOVANJE LUMINISCENCE V HABSBUŠKI MONARHIJI IN NA SLOVENSKEM

Prve pomembne raziskave luminiscence je na Dunaju objavil profesor eksperimentalne fizike Herbert. Opazil je, da bolonjski fosfor sveti po segrevanju do temperature vrelega olja, zato je menil, da vsebuje lastno svetlobo, ki je snovne narave, enako kot kalorik. Luminiscence ni imel za gorenje, temveč jo je opisal z modelom gobe, podobno kot pred njim La Galla, Liceti in Kircher: "Ogenj se v luminiforju in plamenu osvobaja v obliki svetlobe."

Herbert je vedel, da je pri luminiforju izsevana svetloba vedno drugačne barve od absorbirane, ni pa opisal razlike v intenziteti, zaradi katere oko nekaterih prešibkih luminiscenc ne zaznava več. S svojimi raziskavami je utemeljil široko zanimanje za luminiscenčne pojave v Avstriji in tudi v Ljubljani, kjer je Ambschel, njegov študent iz let 1771-1773, leta 1778 izdal nemški prevod Herbertove latinsko pisane knjige o prožnosti vode (Kayser, 1908, 619; Harvey 1957, 180, 333-334, 362).

Raziskovanje luminiscence je na Dunaju nadaljeval asistent varuha Kraljevske zbirke mineralov, Grailich, ki je 30.5.1857 dobil nagrado akademije za knjigo o kristalografsko-optičnih raziskavah. Posebno poglavje je posvetil raziskovanju luminiscence, predvsem v trdninah. Pri meritvah po Herschel-Brewsterjevi metodi s Stokesovimi dopolnitvami je uporabljal valj premera in višine po 2 cm. Podobno kot Stokes je opazil, da je fluorescenca nekaterih kristalov lahko polarizirana po vzbujujanju z nepolarizirano svetlobo. Pri opazovanju skozi Nicolovo prizmo je opisal tudi "Doppelfluorescenz", pojav, soroden vendar različen od dikroizma, zaradi katerega so barve luminiforja različne glede na smer vpadanja svetlobe glede na kristalografsko os. Pojav sta raziskovala še Lommel (1879) in E. Wiedemann (1880) (Grailich, 1858, 60-61; Kayser, 1908, 873; Harvey, 1957, 402-403).

Po Grailichovi smrti je mesto Ettingshausnovega naslednika v fizikalnem inštitutu zasedel Stefan. Raziskovalno pot je začel v sodelovanju s fiziologom Ernstom Wilhelmom Brückom, ki je že v letih 1845 in 1846



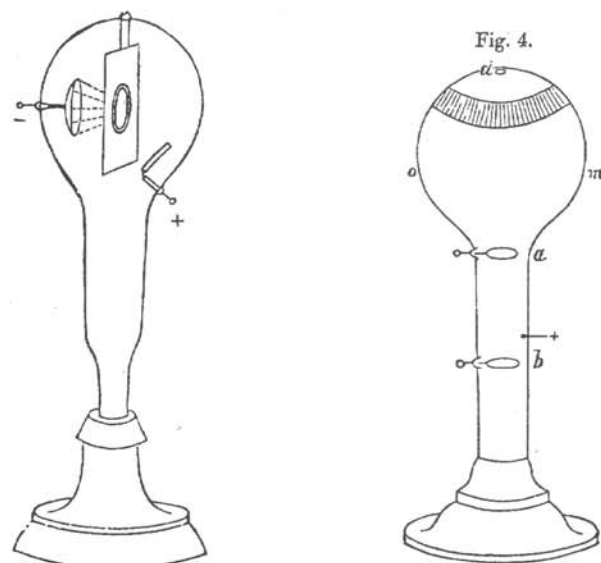
Slika 10. Grailichova merilna naprava za opazovanje fluorescence

raziskal neprozornost leče in roženice očesa za ultravijolično svetlobo, ki povzroča luminiscenco.

Na Dunaju je meritve meja in maksimumov fluorescenčnih spektrov vodil Pierre, ki je leta 1857 prešel iz Prage na dunajsko Politehniko. Devet let se je ukvarjal z vprašanjem, ali lahko fluorescenco povzročajo tudi temni, t.j. toplotni žarki, katerih valovna dolžina je daljša od skrajnih rdečih žarkov. Pierrov odgovor je bil pritrdilen. Pierre je nadaljeval Stokesove meritve klorofila, preparate pa je dobival tako z Dunaja kot iz Frankfurtu. Zapisal je, da Stokesov zakon velja za "enostavno", ne pa tudi za "sestavljeno" fluorescenco, s čimer je požel Lommelovo odobravanje. Pri enaki vzbujevalni svetlobi je bil fluorescenčni spekter vedno enak, vendar odvisen od pH raztopine. Uporabil je Stokesovo idejo o raziskovanju spektra luminiscence za ugotavljanje kemijske sestave snovi (Pierre, 1866, 339, 707-709; Lommel, 1871, 44; Kayser, 1908, 877; Harvey, 1957, 401).

Stefanov gimnazijski profesor Robida je leta 1861 štel fluorescenčne pojave med naravne barve odbite svetlobe telesa. Soglašal je s Stokesom, da se pri fluorescenci "podaljša nihajni čas" izsevanih žarkov, kar naj bi bilo po Robidi enakovredno povečanju amplitude nihanja zaradi oslavitve sil med molekulami fluorescentnega telesa. Tako je Robida prvi pisal o Stokesovem zakonu v slovenskem narodnostnem prostoru v svoji teoriji enakih prostornin (točkastih) atomov z masami, odvisnimi od lastnosti snovi, ki je danes nesprejemljiva.

Dunajski srednješolski profesor Pisko je leta 1861 opisal tudi lastna opazovanja 30 luminiforjev, osvetljenih z različnimi barvami. Sprejel je Stokesovo teorijo, čeprav je opisal tudi Eisenlohrve ideje. V zaključnem poglavju je opisal uporabo fluorescence za ugotavljanje ultravijolične komponente v različnih spektrih, ki jih ni varno uporabljati v fotografski temnici, saj so žarki, ki povzročajo fluorescenco, tudi fotokemično aktivni. Opazil je, da je fluorescenčno nevidno pisavo raztopine kinina ali divjega kostanja (aesculin) mogoče fotografirati, pri čemer je v mikroskopu uporabil uranovo steklo, da bi se izognil močni



Slika 11. Pulujeva merilna naprava

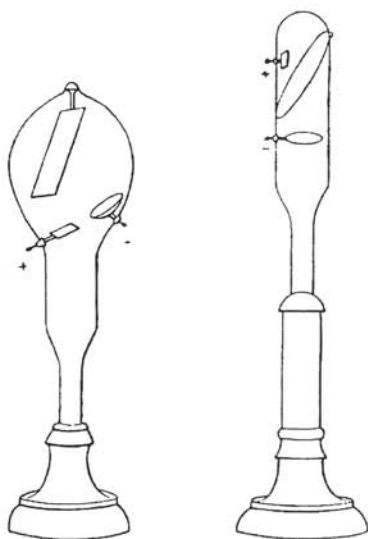
modri nebesni svetlobi (Pisko, 1861, 41-45, 100; Harvey, 1957, 408). Robida je objavil tudi prvi pregled fizike v slovenskem jeziku, Pisko pa prvi učbenik fizike s slovensko terminologijo v sicer nemško pisanem besedilu.

Sekulić je pri Jugoslovanski akademiji v Zagrebu objavil, da se frekvenca svetlobe ne more spremeniti ob prehodu nihanja iz etra v snov, ki bi lahko vplival le na amplitudo. Stokesovemu zakonu ni zaupal, ker je odklanjal eter nasploh. Opazoval je "calcescenco" v steklenih katodnih elektronkah, v katere je dajal prah različnih kovin. Pojav je, podobno kot Lommel, razlagal po analogiji s Helmholtzovo kombinacijo tonov. V spremembah frekvence absorbirane svetlobe je videl primer splošnejših medsebojnih pretvorb svetlobe, toplote, elektrike in magnetizma. Razpravo je zaključil z idejo, podobno Lommlovi: "Pojav fluorescence in calcescence lahko nastane samo s kombinacijo dveh valov različne narave, tj. dveh barv različne narave." (Sekulić, 83, 86).

Reitlinger in von Urbanitzki sta v letih 1876 in 1877 raziskovala zeleno fosforescenco na steklu katodne elektronke. Ugotovila sta, da nosi za prst široka fosforescena negativen naboj in vpliva na napetost in tok skozi katodno elektronko (1880, 677).

Profesor fizike in elektrotehnike na (nemški) Tehniški visoki šoli v Pragi Puluj je raziskoval spreminjanje fosforescence v katodni elektronki s tlakom. Opazil je, da karboniziran papir kaže modrikasto zeleno fosforescenco ob obstreljevanju s katodnimi "žarki". Barva je bila tako podobna fosforescenci diamanta, da je šel oglje za vsak primer preverit pod mikroskopom.

Puluj je kritiziral Goldsteinovo domnevo, da fosforescence ne povzročajo katodni "žarki", temveč spremljajoča "pozitivna svetloba". Zavračal je tudi Crookesovo ugotovitev (1879), da se steklena stena "utruji od vsiljene fosforescence", saj naj bi fluorescenco zmanjšalo naprševanje (prekrivanje) delcev na steklo (1889, 245, 248, 257, 259). Danes upoštevamo tako (Crookesovo) staranje luminiforja, kot (Pulujevo) difundiranje kovinskih ionov nanj.



Slika 12. Shema Pulujevega radiometra

Puluj je sestavil radiometer s ploščami, prekritimi s fluorescenčnim kalcijevim sulfidom. Z istim luminiforjem je prekril ploščo iz sljude v obliki elipse v katodni elektronki. Katoda iz aluminija je imela premer elektronke, nad luminiforjem pa je bila mnogo manjša anoda: "Svetloba fosforescenčne svetilke se dovolj blešči, da osvetli sobo in omogoča branje tudi na znatni razdalji." Svetilko, ki je omogočala branje na razdalji 3 do 4 m, je demonstriral na električni razstavi v Parizu leta 1881. 13.2.1896 je dokazoval, da fluorescenčna snov v njegovi svetilki ne oddaja rentgenske svetlobe.

Puluj seveda ni bil prvi, ki si je omislil luminiscenčno razsvetljavo, saj si je že Alexander von Humbolt (1769-1859) v Karibih svetil s tamkajšnjimi velikanskimi kresnicami, zaprtimi v kozarce. Gassiot je že leta 1860 predlagal uporabo katodnih cevi za osvetlitev v Transactions Royal Society v Londonu. Rankin Kennedy je leta 1882 dobil angleški patent za katodno elektronko z elektrodama, pokritima s fosforescentnim materialom, ki je žarel po trkih katodnih žarkov. Podobno sta D. McFarlane More v osemdesetih letih in Georges Claude ob začetku našega stoletja priredila katodne cevi za osvetljevanje. Leta 1910 je Banque Radium S.A. v Belgiji patentirala luminiscenčne sulfide, ki so v vakuumu svetili, obstreljevani z žarki radija (Harvey, 1957, 304, 413; Puluj, 1889, 291, 293; 1896, 231; Fritz, 1940, 141, 210-211).

Odločilna odkritja za luminiscenčno razsvetljavo so se posrečila Nemcem in Francozom. Pohl iz Hamburga se je pred prvo svetovno vojno v Berlinu ukvarjal z naprejevanjem kovinskih tankoplastnih zrcal. Med leti 1920 in 1923 ter leta 1929 je skupaj z Guddenom odkril spremembe gibanja elektronov ob vzbujanju in svetlobni emisiji Sidotove svetlice. Odkritje je bilo v nasprotju z rezultati Lenardove skupine iz Heidelberga, ki je med leti 1909 in 1914 objavljala, da s svetlobo povzročena prevodnost ni povezana s fosforescenco in da s fosforescenco ne vpliva na prevodnost luminiforja (Gudden, 1924, 8; Fritz, 1940, 124).

Pohlove raziskave je leta 1936 nadaljeval Francoz Georges Destriau na suspenziji istega polikristalnega luminiforja v olju. Izkazalo se je, da je najpripravnejša za izvedbo Destriaujevega efekta zmes, ki jo dobimo, če pri temperaturi 1200°C žgemo 3/4 cinkovega belila in 1/4 cinkove svetlice s sledovi modre galice. Svetlost se poveča pri višji frekvenci in napetosti ter pri višjih temperaturah.

Naslednji uspeh je bil šele patent za prvo svetilko z elektroluminiscenčnim prahom podjetja GTE Sylvania leta 1948 v ZDA. Raziskovanje elektroluminiscence kot svetlobnega vira je bilo omejeno po ugotovitvi, da ne more preseči "življenjske dobe" 500 ur. Od šestdesetih let dalje se tehnologija znova razvija za uporabo v ravnih prikazovalnikih, predvsem pri prenosnih računalnikih (Rack, 1996, 50).

## 6 SKLEP

Takole smo brali enega prvih opisov "fluorovanja" in "svetlikanja ali fosforovanja" v slovenskem jeziku: "...Najznamenitije je pa tako imenovano svetlo kamenje, ktero se potem, ko je kratek čas na solncu ležalo, v tami prav živo sveti v raznih barvah. Tako kamenje se umetno napravlja, in je zveza žvepla, fosfora, arzena z apnom, z baritom ali stroncijanom."

(Schoedler, 1869, 153). Stoletje pozneje smo tudi Slovenci razvili laboratorij za raziskovanje katodoluminiscentnih snovi za zaslone miniaturnih katodnih elektronk.

## LITERATURA

- Henri Abraham in Paul Langevin (1872-1946) (urednika), Les quantités élémentaires d'électricité. Ions, électrons, corpuscules, Gauthier-Villars, Paris, 1905
- Henri Becquerel (1852-1908), iz Muséum d'Histoire naturelle v Parizu, Recherches sur une propriété nouvelle de la matière, Paris, 1903
- Karel Ferdinand Braun (1850-1918), Über ein Verfahren zur Demonstration und zum Studium des zeitlichen Verlaufes variabler Ströme, Ann.Phys. 60 (1897) 552-559  
Zeigen Kathodenstrahlen unipolare Rotation?, Ann.Phys. 65 (1898) 368-371
- Alan Archibald Campbell Swinton (1863-1930), škotski inženir, direktor v različnih industrijskih podjetjih v Londonu, The effects of a strong magnetic field upon electric discharges in vacuo, Proc.Roy.Soc.London 60 (1896) 179  
Some Experiments with Cathode Rays, Proc.Roy.Soc.London 61 (11.3.1897) 79-95  
On the Luminosity of the Rare Earths when heated in Vacuo by means of Cathode Rays, Proc.Roy.Soc.London 65 (27.4.1899) 114-119  
Distant Electric Vision, Nature, 18.6.1908
- Codelli baron Anton pl.Fahnenfeld (1875-1954), Arhiv R Slovenije, fond graščinski arhiv, XVIII, škatla.19
- William Crookes (1832-1919), Photographischen Untersuchungen über das Sonnenspectrum, Ann.Phys. 97 (1856) 616-622  
Sur la matière radiante, Ann.Chem.Phys.19 (1888) 195-231. Ponatis v Abraham, 113-124
- Felix Fritz, Leuchtfarben, Geschichte, Herstellung, Eigenschaften und Anwendung, Berlin, 1940
- Eugen Goldstein (1850-1930) iz Berlina, Über die Einwirkung von Kathodenstrahlen auf einige Salze, Ann. Phys. 54 (1895) 371-380
- Joseph Grailich (1829 Bratislava - 1859 Dunaj), privatdocent na dunajskem fizikalnem inštitutu, Krystallographisch-optische Untersuchungen, Wien & Olmütz, 1858
- B.Gudden in Robert Weichardt Pohl (r.1884), direktor fizikalnega inštituta v Göttingenu, Über elektrische Leitfähigkeit bei Anregung und Lichtemission von Phosphoren, Zeit.Phys. 21 (1924) 1-8
- Joseph Edler von Herbert (1725-1794), jezuit, profesor eksperimentalne fizike na dunajski univerzi, Dissertatio de igne, Viennae 1773
- Johann Wilhelm Hittorf (1824-1914), Über die Electricitäts-leitung der Gase, Ann.Phys. 136 (1869) 1-31 in 197-234; 20 (1883) 705-755 in 21 (1884) 90-139. Prevod v Physical memoirs, London 1889.
- Heinrich Gustav Johannes Kayser (1853-1940), profesor fizike in direktor fizikalnega inštituta na univerzi v Bonnu, Handbuch der Spectroskopie, IV Band, Leipzig, 1908. Poglavlje o fluorescenci na straneh 839-1214 je napisal Heinrich Konen, izredni profesor na univerzi v Münstru.
- Philipp Lenard (1862-1947), Über die Beobachtung langsamer Kathodenstrahlen mit Hilfe der Phosphorescenz und über Secundärentstehung von Kathodenstrahlen, Ann.Phys. 12 (1903) 449-490
- Eugen Cornelius Joseph von Lommel (1837-1899), profesor fizike na univerzi v Erlagenu, Versuch einer Theorie der Fluorescenz, Ann. Phys. 143 (1871) 26-51
- Victor Pierre (1819-1886), profesor fizike na dunajski Politehniki, Über die durch Fluorescenz hervorgerufene Wärmestrahlung, Wien. Ber. 53 (1866) 339-344  
Beiträge zur genaueren Kenntniss der Gesetze der Fluorescenz-Erscheinungen, Wien. Ber. 53 (1866) 704-727
- Franz Joseph Pisko (1827-1888), Lehrbuch der Physik für Unterreal-schulen, Brünn, 1859  
Die Fluorescenz des Lichtes, Izvestja dunajske realke Weiden, 1860, 40 str. Razširjena knjižna izdaja: Wien, 1861
- Johann Puluj (1845-1918), Strahlende Elektrodenmaterie, Wien.Ber. 81 (1880) 864-923. Prevod v Physical memoirs, London 1889. Über die Entstehung der Röntgen'schen Strahlen und ihre photographische Wirkung, Wien. Ber. 105 (1896) 228-245
- P.D. Rack, A. Naman, P.H. Holloway, S-S. Sun and R.T. Tuenge, Materials Used in Electroluminescent Displays, MRS bulletin (marec 1996) str.49-58
- Edmund Reitlinger (1830-1882) in Alfred von Urbanitzky z dunajske Politehnike, Über einige merkwürdige Erscheinungen in Geissler'schen Röhren, Wien.Ber. II, 73 (1876) 685- (samo Reitlinger); 80 (1879) 665-686 in 82 (1880), 652-679
- Peter Theodor Riess (1805-1883), profesor v Berlinu, Zur Phosphorescence des Diamants, Ann.Phys. 64 (1845) 334-335
- Karel Robida (1804-1877), Erklärung der Lichterscheinungen, aus meinen "Grundzügen einer naturgemässen Atomistik", XI. Programm des k.k. Gymnasiums zu Klagenfurt, 1861, 1-39
- Friedrich Karl Ludwig Schoedler, Knjiga prirode, Fizika. Poslovenil Ivan Tušek (1835-1877), profesor na veliki realki v Zagrebu, Ljubljana, 1869
- Martin Sekulić (1833-1905), profesor na realki v Rakovcu, Fluorescencija i calcescencija, Rad Jugoslovenske akademije, Zagreb, 15 (1871) str.76-86
- David B. Wilson, Kelvin and Stokes, Adam Higler, Bristol, 1987
- Jonathan Zenneck (1871-1959), Eine Methode zur Demonstration und Photographie von Stromcurven, Ann. Phys. 69 (1899) 838-853
- Vladimir Kosma Zworykin (1889-1982), Improvements in or relating to Television Systems, patent v ZDA 13.7.1925 št. 1, 691, 324, patent št. 255,057 v Britaniji, prijavljen 3.7.1926 pod št.16,736/26, sprejet 31.3.1927



## Sto let elektrona

Letos mineva sto let od odkritja elektrona. Prav toliko let je minilo, odkar je Karl Ferdinand Braun izdelal prvo katodno elektronko. Pred nekaj leti (1995) smo praznovali stoletnico rentgenskih žarkov. Vsa ta in še nekatera druga epohalna odkritja so bila rezultat raziskovanj t.i. "katodnih žarkov", ki so nastali med razelektritvijo plinov pri nizkih tlakih v električnem polju. Razelektritve plinov so bile predmet raziskav najeminentnejših raziskovalcev vse od sredine prejšnjega stoletja, ko je fizik in "steklopihač" Heinrich Geissler (1815-1879) iz Ingelscheiba na Saškem leta 1855 naredil črpalko, s katero je lahko znižal tlak zraka v steklenih ceveh na tisočinko navadne vrednosti. Izdeloval je tudi steklene cevi, v katerih so vgrajeni kristali svetili v lepih barvah, če je pognal po ceveh električni tok. Geissler je sodeloval s fizikom Juliusom Plückerjem (1801-1868) in Johanom Wilhelom Hittorfom (1824-1914), ki sta si prizadevala pojasniti pojave v takih ceveh. Leta 1858 je Plücker opazil, da izhaja v dovolj dobrem vakuumu iz katode raven svetleč pramen. Deset let pozneje je Hittorf zanj uvedel ime katodni "žarek". Raziskovanje narave teh "žarkov" je pritegnilo številne takrat živeče fizike. Poleg že omenjenih: Geisslerja, Plückerja in Hittorfa, so bili pionirji teh raziskav še: Heinrich Hertz (1857-1894), William Robert Grove (1811-1896), Michael Faraday (1791-1867), Philipp E.A. Lenard (1862-1947), William Crooks (1832-1919), Wilhem Conrad Röntgen (1845-1923), Jean B. Perrin (1870-1942) in Joseph. J. Thomson (1856-1940). Njihove raziskave so privedle do vrste epohalnih odkritij: Grove je odkril pojav razprševanja kovin, ki je pozneje postal osnova postopka za pripravo tankih plasti, Crooks, Plücker in Hittorf so prvi opisali luminiscenco v katodni elektroniki, Hertz je leta 1887 odkril fotoefekt, leta 1895 je Röntgen odkril po njem imenovane žarke, J.J. Thomson pa je leta 1897 ugotovil, da so katodni "žarki" elektroni. Istega leta je uspelo Braunu v svojem izumu združiti vse bistvene elemente sodobnih katodnih elektronk: katodo, ki oddaja elektrone, fokusiranje, pospeševanje elektronov s elektrodo, imenovano anoda, sistem za odklanjanje elektronov in luminiscenčni zaslon. Med naštetimi raziskovalci je kar pet Nobelovih nagrajencev (Röntgen, Lenard, Thomson, Braun, Perrin). Prvi trije so dobili nagrado za odkritja, ki so bila neposredno povezana s katodnimi "žarki".

Danes vemo, da je **elektron** negativno nabiti delec z maso  $9,109 \cdot 10^{-31}$  kg (to je 1837-krat manj od mase najlažjega atoma, to je atoma vodika) in nabojem  $1,602 \cdot 10^{-19}$  As (to je po velikosti najmanjši od nič različni prosti naboj v naravi). Prvotno je grška beseda elektron pomenila jantar. Elektroni so osnovni gradniki atomov in krožijo okoli atomskega jedra. Zunanji, slabše vezani elektroni sodelujejo v kemijskih vezeh molekul in kristalov. V kovinah ti elektroni pod vplivom električnega polja prosto potujejo, kar imenujemo električni tok. Prosti elektroni so osnova za delovanje številnih tehničnih naprav (televizije, računalnikov, radia, elektromotorja itd.) in merilnih instrumentov (ionizacijski merilniki, elektronske pomnoževalke itd.).

Povsem proste elektrone pripravimo z elektronskimi izviri, katerih delovanje temelji na termični emisiji. Prosti elektroni, ki jih z električnim poljem pospešimo do velikih energij, so osnova rentgenskih elektronk (značilna energija elektronov je 10-20 keV), katodnih elektronk v TV sprejemnikih, snemalnih kamerah, ra-

darjih, osciloskopih in računalniških monitorjih. Novejša uporaba prostih elektronov so sinhrotroni (značilna energija elektronov v sinhrotronu je 1 GeV), ki so izvir močne rentgenske in ultravijolične svetlobe.

### JOSEPH JOHN THOMSON (1856-1940)

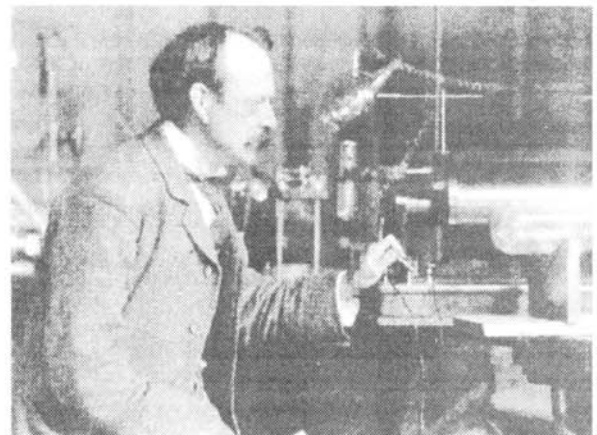
Danes velja za odkritelja elektrona J.J. Thomson, odkritje pa je postavljeno v leto 1897. Toda v resnici je sodelovalo pri končnem odkritju več fizikov, ki pa niso dovolj trdno verjeli svojemu odkritju, takrat najmanjših delcev, več kot tisočkrat lažjih od vodikovega atoma. Med njimi omenimo le Arthurja Schustra Jeana Perrina in Johanna Wieckerta. Vsi trije so merili odklon katodnih "žarkov" v prečnem magnetnem polju in izmerili razmerje med velikostjo naboja in maso delcev iz katerih so katodni "žarki". Mnogi so takrat mislili, da so katodni "žarki" valovanje.

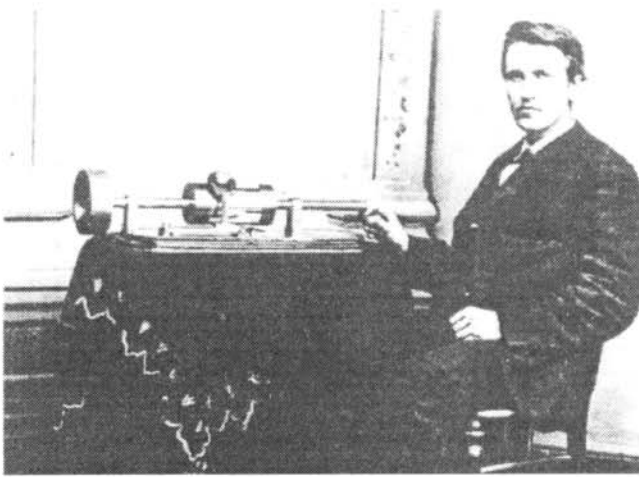
Pravilno je razložil naravo katodnih "žarkov" **Joseph John Thomson**. Rojen je bil blizu Manchestra, kjer je končal kolidž. Nato je studiral in poučeval v Cambridgeu, kjer je ostal profesor do smrti.

J.J.Thomson je podpiral Crookesove ideje iz leta 1874 o katodnih "žarkih" kot osnovnih delcih atoma. Njihov odklon v električnem in magnetnem polju je imel, podobno kot mladi Jean Batiste Perrin (1870-1942) leta 1895, za njihovo bistveno lastnost, prodiranje katodnih žarkov v snov pa za njihovo manj pomembno lastnost. Domneval je, da katodni "žarki" v snovi sprožajo sekundarne rentgenske žarke, ki potem prodirajo naprej.

Leta 1897 je ugotovil, da imajo katodni "žarki" osnovni naboj in da so to delci z maso, ki je veliko manjša od vodikove. Katodni žarki so bili tako proglašeni za dolgo iskane elektrone, ki pa jih je Thompson takrat poimenoval korpuskole. Šele pozneje se je udomačilo ime elektron, ki ga je že prej uporabil Georg J. Stoney za osnovni naboj. Pri odločilnem poskusu je najprej odklonil "žarke" s prečnim magnetnim poljem, nato pa je z dodatnim električnim poljem naelektrenega ploščatega kondenzatorja ta odklon izravnal. Rezultat teh meritev je bilo razmerje velikosti naboja in mase, ki je bilo nekaj več kot tisočkrat večje kot pri vodikovem ionu. Crookes je imel "odkrite" elektrone za potrditev svoje ideje o četrtem agregatnem stanju snovi.

Leta 1906 je dobil Thomson Nobelovo nagrado za raziskovanje elektrona, dve leti pozneje pa je postal vitez.





T. A. Edison

Prvi, ki se je ukvarjal s termično emisijo, je bil Thomas Alva Edison. Leta 1883 je **Thomas Alva Edison** (1847-1931) patentiral in v predavanju na razstavi v Philadelphiji opisal pojav ti. "eterične sile", zaradi katere se nabita plošča prazni v bližini razžarjene žarnice. Izolirano elektrodo iz platine je postavil na razdaljo 1,35 cm od loka med razžarjenima nitima iz oglja v žarnici. Z galvanometrom je meril tok med ploščo iz platine in eno od žic. Tok je spremenil smer, ko je zamenjal elektrodi v žarnici in je bil pogosteje (sic!) večji, ko je bila plošča iz platine povezana s pozitivnim polom. Intenziteta toka se je spreminjala sočasno z žarilnim tokom skozi nit žarnice. Edison je domneval, da nabiti delci zraka (ali ogljika) premočrtno zapustijo nit iz oglja. John Ambrose Fleming (1849-1945), Edisonov svetovalec iz Londona, je leta 1890 pojasnil Edisonovo odkritje s termoelektronsko emisijo. Kot tehnični svetovalec Marconija je leta 1904 uporabil termoelektronsko emisijo v diodi.

Termično emisijo je podrobneje raziskal **Owen Williams Richardson** (1879-1959). V Cavendishovem laboratoriju J.J. Thomsona med leti 1901 in 1903 raziskoval prevajanje plinov pri nizkih tlakih pod vplivom segretyh kovin. Raziskoval je temperaturno odvisnost toka med segreto kovino in kovinsko elektrodo v bližini in ugotovil, da je pri visokih temperaturah prevajanje plinov odvisno samo od negativnih delcev, izločenih iz kovine. Segrevanje kovine poveča povprečno hitrost elektronov v kovini; nekateri med njimi v procesu, po-



A. Wehnelt

dobnem izparevanju, uidejo iz kovine. Na ta način je Richardson pojasnil Edisonovo "eterično silo". Za delo na področju termoemisije je Richardson dobil Nobelovo nagrado za leto 1928.

Bistveno izboljšavo na področju elektronskih izvirov je pozneje naredil **Arthur Wehnelt**, ki je prvi uporabil vročo katodo, prevlečeno z barijevim oksidom. Nемец **Arthur Wehnelt** (1871-1944) je bil rojen v Braziliji. V Charlottenburgu in Berlinu je najprej študiral inženirstvo, nato pa fiziko. Leta 1898 je doktoriral v Erlangenu na Bavarskem. Tam je kot izredni profesor leta 1903 po naključju odkril večjo emisivnost delov katode, poškodovanih z mazilom, ki so ga uporabljali za pipe katodnih elektronk. Domneval je, da zamazana emisivna področja vsebujejo kovinske okside, zato je med njimi iskal najboljšega. Izbral je barijev oksid, ki ga uporabljamo še danes. V katodni elektronki z zelo tanko žarečo katodo iz platine, prekrito z nekaj mm širokim madežem iz kovinskega oksida, je dobil "curek" elektronov že pri pospeševalni napetosti nekaj sto voltov. Napetosti nad 1000 V ni uporabljal, saj je povzročala močno razprševanje platine. Počasne elektrone je zlahka usmerjal z električnim ali magnetnim poljem. Elektroni so močno ionizirali plin, zato je bil zaželen čim boljši vakuum. Tok elektronov je bil zvezen, njihovo hitrost pa je bilo mogoče spreminjati v širokih mejah.

Iz elektronov, ki izhajajo iz katode, je mogoče narediti usmerjen pramen z diodo ali triodo. Diodni princip je izveden tako, da je v anodi iztrivna, ki prepusti, da del elektronov tvori vzporedni pramen, druge pa zadrži. Krmiljenje jakosti "žarka" je zahtevnejše kot pri triodnem principu. Pri triodi je napetost (prve) anode stalna, med njo in katodo pa je vgrajena mrežica z nekoliko negativno napetostjo, ki omogoča enostavno krmiljenje prepuščenega toka, pri čemer pa tok vanjo ne teče.

Oksidna katoda, kakršna je vgrajena npr. v današnje TV katodne elektronke, zmore brez opaznega poslabšanja emitirati pri temperaturi 800 - 850 °C z gostoto toka 1A/cm<sup>2</sup> celo nad deset tisoč ur. Osnova za dolgotrajno delovanje je izredno skrbno nadzorovana kemijska sestava in čistota nikljevega lončka in oksidov, ki tvorijo tanko emisijsko plast. Njena sestava je: BaO (57%), SrO (42%) in CaO(1%). Oksidi nastanejo po pretvorbi iz karbonatov med aktiviranjem v visokem vakuumu elektronke. Oksidno katodo kontaminirajo nekateri kemijsko aktivni plini, še bolj pa jo poškoduje bombardiranje s pozitivnimi ioni, ki nastajajo pri trku pospešenih elektronov z razredčenim plinom. Za pozitivne ione je elektroda z najvišjim potencialom ravno katoda.

Poleg oksidnih katod se pri izredno zahtevnih katodnih elektronkah uporabljajo danes t.i. impregnirane ali disperzijske katode. Sestava oksidov je enaka, le da so pripravljene v porozni kovinski nosilni mreži. Posebno barij in stroncij po daljšem času izparita iz oksida, zaradi česar se emisivnost zmanjša. V impregnirani katodi se to kljub nekoliko višji temperaturi ne zgodi, saj je zaloga obeh oksidov bistveno večja kot pri navadni oksidni katodi. Gostota emisijskega toka pri 1000°C je v območju 10 A/cm<sup>2</sup>, čas stabilnega delovanja pa je nad 5000 ur.

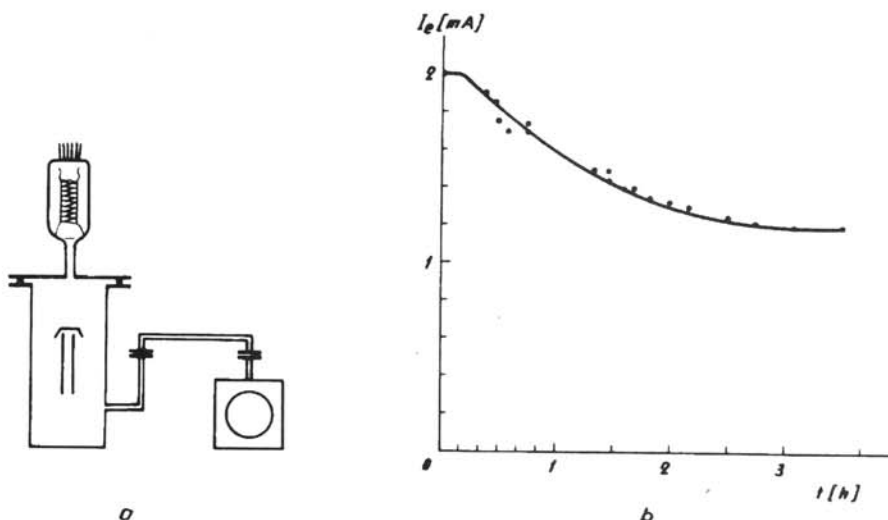
**Dr. Peter Panjan,**  
Institut Jožef Stefan,  
Jamova 39, 1000 Ljubljana,  
**mag. Stanislav Južnič**

## NASVETI

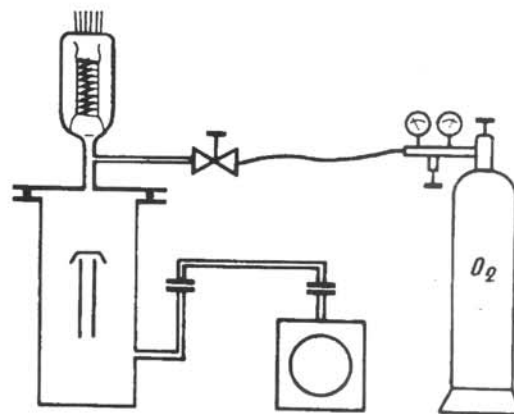
### REGENERACIJA VROČIH VOLFRAMSKIH KATOD, KONTAMINIRANIH Z OLJNIMI PARAMI

Merilne elektronke nekaterih ionizacijskih merilnikov, npr. triode, tetrode, Bayard-Alpertove triode in druge, ter nekateri analizatorji residualnih plinov imajo vročo katodo iz volframa (W). Če so priključene na vakuumski črpalni sistem z oljnimi difuzijskimi črpalkami, sčasoma opazimo zmanjšanje emisijskega elektronskega oz. ionskega toka in s tem tlaka (merilnik nam kaže nižji tlak, kot je v resnici). Pri meritvi tlaka mora biti elektronski tok iz vroče W-katode vedno konstanten, sicer je meritev ionskega toka in s tem tlaka napačna. Zaradi vpliva oljnih par emisija katode sčasoma tako oslabi, da nobena (avtomatska) stabilizacija elektronskega toka ni več učinkovita, in meritev tlaka ni več mogoča. Efekt oslabitve je odvisen od načina priključitve merilne glave (merilne elektronke) glede na povratni tok oljnih par iz difuzijske črpalke. Zaradi zaščite vroče katode vstavimo med merilno elektronko in oljno difuzijsko črpalko lovilnik par ali past, ali pa to dosežemo z visokovakuumskim ventilom, ali priključno cevjo v obliki kolena. Popolna oslabitev ("gluhost") katode nastopi pri direktnem povratnem toku oljnih par na vročo katodo, pa čeprav pri zelo nizkih tlakih (npr.  $10^{-6}$  mbar), že v manj kot eni uri delovanja.

Ta pojav si preprosto razlagamo tako, da na vroči katodi razpadejo ogljikovodiki, ogljik prekrije del emisijske površine W-katode, emisija elektronov se zmanjša. Da bi lahko to tudi dokazali, bi bila potrebna natančna raziskava tega pojava. Zgled za hitro zastrupitev katode nam prikazuje slika 1.



Slika 1. a) Shema črpalne naprave in napačna priključitev merilne glave ionizacijskega merilnika z vročo katodo, kar povzroči hitro padanje emisijskega (elektronskega) toka, ki mora biti v našem primeru vedno 2 mA, da je meritev ionskega toka in s tem tlaka pravilna.  
b) Diagram odvisnosti padanja emisijskega toka  $I_e$  od časa izpostavitve W-katode direktnemu toku povratnih oljnih par



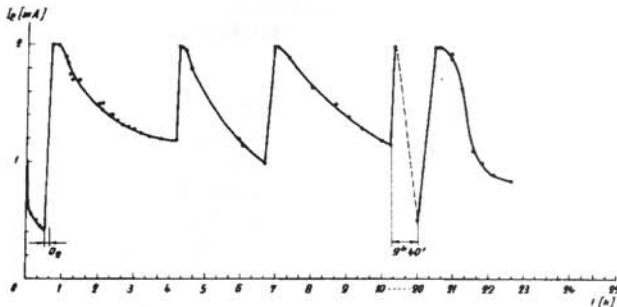
Slika 2. Uvajanje kisika v recipient skozi dozirni ventil

Nastal je torej problem, kako odstraniti ogljik s katode. Zelo malo pridobimo, če kurjavo katode nekoliko povečamo. To ni priporočljivo, ker postane W-katoda (nitka) zaradi rekristalizacije tako krhka, da se zruši že pri najmanjšem tresljaju, s tem pa je merilna glava uničena.

Drugi način regeneracije, ki se je odlično izkazal, je uvajanje kisika ( $O_2$ ) v vakuumski sistem pri nizkem tlaku  $1 \cdot 10^{-4}$  do  $5 \cdot 10^{-4}$  mbar skozi dozirni ventil (popolnoma zadostuje tehnični kisik iz jeklenke), slika 2. Ogljik se na vroči katodi spaja s kisikom v CO in  $CO_2$ ,

ki ga črpalka odčrpa. Potek namernega ponavljanja zastrupitve in regeneracije katode je prikazana na diagramu (slika 3). S tem diagramom želimo nazorno prikazati, da si zastrupitev katode lahko večkrat "privoščimo", pa je zato merilno elektronko (merilno glavo ionizacijskega vakuumetra z vročo katodo) za visoki in ultra visoki vakuum še vedno mogoče popraviti (tj. regenerirati njeno katodo). Zamenjava z novo je namreč precej draga.

Za naše eksperimentiranje smo nalašč izbrali tako lego merilne glave ionizacijskega merilnika, da je bila za-



Slika 3. Večkratna regeneracija W-katode z uvajanjem kisika. Časovna odvisnost emisijskega toka

strupitev katode čim hitrejša. V praksi je "zastrupljanje" pri normalnem delu mnogo bolj počasno, ker je ta pojav znan in zato vročo katodo merilne elektronke bolj ali manj uspešno zaščitimo (lovilniki par, pasti itd.). Dogode pa se primeri, da vdre atmosfera v vročo oljno difuzijsko črpalko, potegne s seboj oljne pare, ki se kondenzirajo v vakuumski komori in tudi v merilni glavi. Podobno se zgodi, če je predtlak difuzijske črpalke nadkritičen, ko nastane močan povratni tok oljnih par v smeri proti vakuumski komori, kar je v praksi bolj pogost pojav kot vdor atmosfere v difuzijsko črpalko. Ko vakuumsko komoro ponovno izčrpamo do nizkih tlakov in vključimo ionizacijski merilnik z vročo katodo, se merilna elektronka ogreje, kondenzat olja začne počasi izparevati s sten in hitro zastrupi vročo katodo. V vseh teh primerih je opisana metoda regeneracije dobrodošla. Izkazalo se je, da je tudi po več zaporednih zastrupitvah regeneracija s kisikom uspešna, vendar vam vseeno ne priporočamo, da se s tem prevečkrat "igrate".

Dr. Jože Gasperič  
Institut Jožef Stefan  
Jamova 39, 1001 Ljubljana

## NOVA KNJIGA

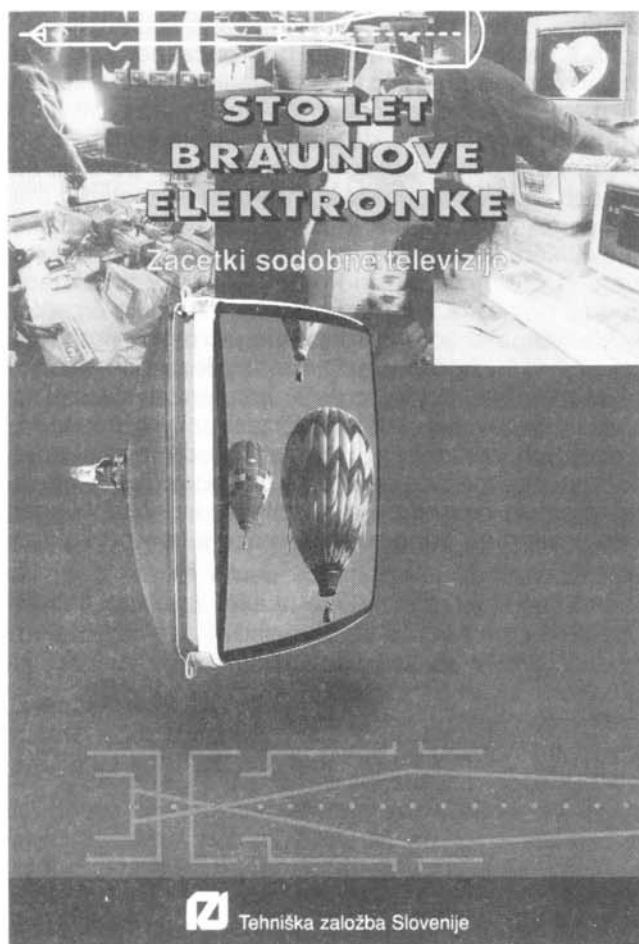
### Sto let Braunove elektronke - začetki sodobne televizije

Letos je minilo natanko sto let odkar je Nemeč Ferdinand Braun izdelal prvo katodno elektronko, ki jo njemu v čast imenujemo tudi Braunova katodna elektronka. Ker je Braunova katodna elektronka značilen proizvod vakuumskih tehnologij, smo v Vakuumistu njenemu jubileju namenili serijo člankov, ki so jih napisali mag. Stanislav Južnič, dr. Vinko Nemanič in mag. Lea Županc Mežnar. Ob tem smo prišli do zamisli, da bi o Braunovi katodni elektronki in njeni uporabi v televiziji napisali poljudno znanstveno knjigo. Avtor tega zapisa je nase prevzel breme organizacije tega projekta. S Tehnično založbo Slovenije se je dogovoril, da izdajo omenjeno knjigo kot redno številko revije "Življenje in tehnika", ki ima zavidljivo naklado 20 000 izvodov. K pisanju knjižice je povabil tiste slovenske strokovnjake, katerih delo je bilo ali je še povezano z razvojem in uporabo Braunove katodne elektronke. Uvodni dve poglavji, ki obravnavata zgodovinski razvoj Braunove elektronke, in poglavje o osciloskopskih elektronkah je napisal **dr. Peter Starič**, ki se je v Iskri in v ameriškem podjetju Tektronix Inc. 30 let profesionalno ukvarjal z osciloskopi. Poglavje o slikovnih in snemalnih elektronkah je prispeval upokojeni redni profesor Fakultete za elektrotehniko **dr. Albin Wedam**, ki je na omenjeni fakulteti 30 let predaval predmet "Televizija". Fizikalne osnove delovanja katodnih elektronk ter poglavji: "Opis postopkov izdelave katodne

elektronke" in "Pregled stanja danes in možne smeri razvoja v prihodnje" je napisal **dr. Vinko Nemanič**, ki se na Inštitutu za tehnologijo površin in optoelektroniko že 15 let ukvarja z miniaturnimi katodnimi elektronkami. Na istem inštitutu dela tudi avtorica prispevka o luminescenčnih snoveh in zaslonih **mag. Lea Županc Mežnar**. Biografske podatke o glavnih akterjih pri razvoju televizije pa je zbral **mag. Stanislav Južnič**. Tekste je jezikovno izbrusil **dr. Jože Gasperič**.

Glavna tema knjige je katodna elektronka, ki je ključni sestavni del televizijskega sprejemnika oz. monitorja, osciloskopa, radarske elektronke in snemalne kamere. Namen knjižice je bil posredovati čim širšemu krogu bralcev tiste osnovne tehnične informacije, ki so potrebne za razumevanje delovanja sistemov za gledanje na daljavo (tele-vizije). Kadar govorimo o televiziji, imamo seveda v mislih celoten sistem: od snemanja slike, prenosa slikovnih signalov do televizijskega sprejemnika. V knjigi boste našli poleg številnih tehničnih podrobnosti tudi opis zgodovinskega razvoja. Predstavljeni so tudi vsi pomembni ljudje, ki so ji dali današnjo podobo.

Namen knjige je bil ovreči napačno predstavo, ki je v glavah mnogih ljudi, ki so prepričani, da je televizija izum, da jo je kratko in malo nekdo izumil. Pa še zdaleč ni tako. Televizija je zapleten sistem, in vsak njen



sestavni del je rezultat stoletnega dela več stotisočev raziskovalcev in tehnikov. Le-ti so z velikimi napori rešili tisoče in tisoče problemov. Za rešitev teh problemov eno življenje še zdaleč ni bilo dovolj. Pa tudi pota razvoja niso bila premočrtna. Vedno so raziskovalci iskali različne bolj ali manj dobre rešitve. Veliko je bilo neuspešnih prizadevanj, mnoga so bila zaman. Do danes je bilo v ta razvoj usmerjeno veliko človekove energije in veliko kapitala. Prvi, ki so sanjali o gledanju na daljavo (tele-vizija), so bili zanesenjaki, ki jim je le malokdo verjel. Še sam Braun se ni zavedal pomena svojega izuma. Isto velja tudi za člane komisije za podelitev Nobelovih nagrad, saj so mu nagrado priso-

dili za njegov prispevek k razvoju brezžične telegrafije in ne televizije. To pa je tudi razumljivo, saj je takrat, leta 1909, le malokdo slutil uporabo Braunove elektronke za televizijo. Menda se je Braun celo jezil na svoja asistenta, Maxa Dieckmanna in Gustava Glangeja, ko sta patentirala katodno elektronko za prenos črk in risb. Zanj je bila televizija nekaj takega kot telepatija. Umrli je, preden se je pojavil prvi televizijski sistem.

Danes, v času tehnološke revolucije, gleda večina ljudi na televizijo brez potrebnega spoštovanja. Za mnoge, porabniško usmerjene ljudi, je to preprosto "škatla na daljinsko upravljanje". Ta knjiga je namenjena predvsem tistim, ki imajo v sebi raziskovalnega duha in moči.

Razvoj televizije je "šolski primer" povezovanja (interdisciplinarnosti) osnovnih, naravoslovnih in tehničnih znanosti. Šele z združitvijo znanja strokovnjakov z vseh teh področij je bilo mogoče zgraditi tako zapleten sistem, kot je televizija. Da do take združitve pride, je potreben predvsem močan ekonomski interes. Ta se izraža v številu prodanih televizorjev in računalniških monitorjev; na svetovnem trgu jih vsako leto prodajo 150 milijonov.

Kljub poplavi vseh mogočih tehničnih izdelkov, ki smo ji priča v tem stoletju, je televizija ena tistih tehničnih pridobitev človeštva, ki je revolucionarno spremenila svet, v katerem živimo - v dobrem in slabem. Po eni strani je zblížala ljudi in narode, hkrati pa jih je medsebojno oddaljila. Danes lahko v vsakem trenutku zvemo in vidimo, kaj se je zgodilo na drugem koncu sveta, ne vemo pa, kaj se dogaja z našimi sosedi na oni strani plota oz. stene. S televizijo je svet postal globalna vas, saj nekatere pomembnejše dogodke, kot je npr. olimpijada, lahko istočasno spremlja večina človeštva. Postala je dragocen izobraževalni in informativni medij, hkrati pa zaradi neselektivnega predvajanja programa tudi poneumlja ljudi.

Knjigo lahko naročite pri Tehnični založbi Slovenije, Lepi pot 6, 1001 Ljubljana (tel. (061) 213 733, faks: (061) 218 246).

Dr. Peter Panjan

## DRUŠTVENE NOVICE

### Sedma vakuumska konferenca sosednjih držav, JVC-7

V dneh od 26. do 29. maja 1997 je bila v Debrecenu na Madžarskem že sedma konferenca z uradnim nazivom "7th JOINT VACUUM CONFERENCE of Hungary, Austria, Croatia and Slovenia". Prvi taki srečanja sta bili v Gyoru na Madžarskem (1979) in Brunnu am Gebirge (1981) samo z Avstriji in Madžari, nato pa se je priključila še Jugoslavija. Sledila so si mesta: Debrecen (1985), Portorož (1988), Dunaj (1991, ko je bil JVC- 5

združen z evropskim vak. kongresom) in Bled (1995, to je že po razpadu Jugoslavije, ko sta v ta krog vstopili Hrvaška in Slovenija, in smo Slovenci prvič organizirali mednarodno konferenco povsem samostojno).

Tudi na letošnjem srečanju so se obravnavala vsa standardna področja, ki so: znanost o površinah materialov, vakuumska znanost in tehnologije, tanke plasti,

vakuumska metalurgija, materiali za elektroniko, uporabna znanost o površinah ter znanost o plazmi in nanotehnologije. V štirih dneh se je zvrstilo 69 predavanj in je bilo predstavljenih okrog 100 (uradno 104, a jih je nekaj manjkalo) postrov. Med predavanji je bilo 15 vabljenih iz držav nosilk konference in 11 zelo kvalitetnih preglednih z vseh bistvenih področij, ki so jih predstavili najboljši svetovni strokovnjaki. Organizatorju jih je uspelo pridobiti predvsem zato, ker so bili prisotni na 78. redni seji izvršnega odbora Mednarodne vakuumske zveze (IUVSTA), ki je bila v istem kraju nekaj dni prej. Odprtje in prvih osem predavanj je potekalo v glavni dvorani debrecenske univerze Kosuth Lajos, druga dogajanja pa se v naslednjih dneh odvijala v stavbi regionalnega centra Madžarske akademije znanosti v Debrecenu. Med predavatelji so od Slovencev nastopili kot vabljeni: dr. V. Nemanič, mag. J. Šetina in J. Triplat, poleg njih pa še mag. M. Mozetič, dr. A. Zalar in D. Korošak. Svoje postre so razstavili dr. J. Gasperič, mag. A. Pregelj, dr. D. Mandrino (vsi prisotni), dr. M. Jenko, L. Koller, K. Požun, M. Godec, D.S. Petrovič in I. Žgajnar. Kot predsedujoča sta sodelovala dr. Gasperič in dr. Zalar. Vse dni je bila v atriju stavbe odprta razstava vakuumskih elementov, na kateri so se predstavljale večini dobro poznane firme: CABURN-MDC, ALCATEL, LEYBOLD, PFEIFFER, EDWARDS in VARIAN ter dve novejši: nemška ambiciozna VACOM in madžarska KONTRADE. V času med predavanji ter ob ogledu razstave in postrov, kar je bilo popestrjeno še s kavo, sokovi in drobnimi prigrizki, smo imeli obilo priložnosti za pogovore in navezovanje stikov. Med drugim smo se v stikih s hrvaškimi

kolegi zedinili, da letos, ko smo že sredi leta in ko pri njih vsaj začasno prekinjata z aktivnostjo v društvu dva pomembna člana (predsednik dr. Zorc in tajnik dr. Milun), ne bomo imeli strokovnega srečanja, pač pa moramo čim prej določiti kraj in datum za naslednje leto. En dan, popoldne je bil organiziran (štirje avtobusi) zelo zanimiv ogled madžarskega narodnega parka Puszta, tj. madžarske travnate ravnine z vsemi značilnostmi in z zanimivimi običaji njenih prebivalcev. Vsak dan je bilo za vse udeležence (150 do 160 ljudi) preskrbljeno kosilo v bližnjem študentskem domu, večerja pa dvakrat v hotelu Pošta in enkrat na izletu v kmečki gostilni. Vsak je že na začetku prejel tudi knjižico abstraktov konference.

V imenu organizatorja, madžarskega fizikalnega društva Roland Eotvos, so za naše dobro počutje skrbeli neumorni dr. Sandor Bohatka in njegovi sodelavci. Resnično so se potrudili in uspeli udeležencem pripraviti srečanje na visokem strokovnem nivoju, hkrati pa je bilo prijetno in zanimivo tako, da bo vsem še dolgo ostalo v lepem spominu.

mag. Andrej Pregelj  
Inštitut za elektroniko in vakuumsko tehniko,  
Teslova 30, 1000 Ljubljana



Slovenski udeleženci konference (od leve proti desni: mag. M. Mozetič, dr. J. Gasperič, mag. J. Šetina, dr. V. Nemanič in mag. A. Pregelj) na izletu v narodni park Puszta



SCAN d.o.o., zastopniško servisno podjetje  
Breg ob Kokri 7, 4205 Preddvor, Slovenija  
Tel. +386 64 451 383, Fax +386 64 451 050

*balzers*  
Instruments

*Your  
vacuum measurement*

**MaxiGauge™**



*Up to 6 gauge heads*

*6 relay setpoints*

*RS-232-C, RS 422,  
RS 485*

- Compact Piezo Gauge
- Compact Capacitance Gauge
- Compact Process Ion Gauge
- Compact Pirani Gauge
- Compact Cold Cathode Gauge
- Compact FullRange™ Gauge

**New**

**10<sup>-11</sup> mbar**

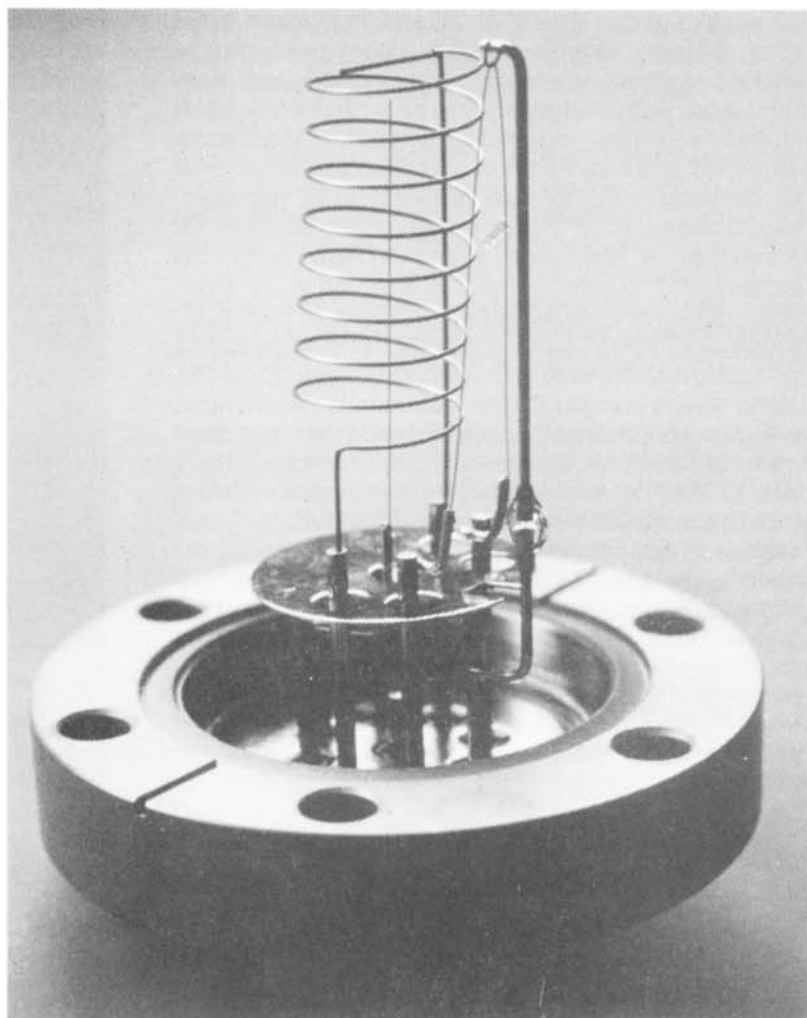
**1000 mbar**

**PFEIFFER** VACUUM Pfeiffer Vacuum Austria  
Diefenbachgasse 35  
A-1150 Wien  
Tel +43 1 894 17 04  
Fax +43 1 894 17 07



- VAKUUMSKI SISTEMI
- VAKUUMSKE KOMPONENTE

**Vaš partner  
za visoke  
tehnologije**



**Naša znanja in storitve:**

- specialno varjenje (TIG, mikroplazma, lasersko in točkovno) različnih kovin, tudi zelo majhnih debelin, do 0,1 mm
- konstruiranje in izdelava zahtevnih elementov iz nerjavnega jekla
- odkrivanje netesnosti in atestiranje hermetičnosti
- obdelava kovinskih elementov in zvarov po varjenju (peskanje s steklenimi kroglicami, UZ-čiščenje, razmaščevanje, elektropoliranje, ...)
- strokovno svetovanje pri nakupih in pri načrtovanju tehnoloških procesov, ki vključujejo vakuumске elemente
- projektiranje in izdelava ročno vodenih in računalniško krmiljenih vakuumskih sistemov po željah naročnika
- postavitve tehnoloških postopkov in priklop naprav
- hiter servis ter vzdrževanje vakuumskih sistemov in naprav
- dodatno izobraževanje vaših sodelavcev v organizaciji Društva za vakuumsko tehniko Slovenije



**INŠTITUT  
ZA ELEKTRONIKO  
IN VAKUUMSKO  
TEHNIKO, p.o.**

TESLOVA ULICA 30, POB 59, 1000 LJUBLJANA  
SLOVENIJA  
TELEFON: (+386 61) 177 66 00,  
FAKS: (+386 61) 126 45 78



# MEDIVAK

MEDIVAK, d.o.o.  
Šolska ulica 21  
SLO - 1230 Domžale

tel. fax : 00386 61 713060  
mobitel : 0609 615 455  
žiro račun : 50120-601-114647

## LEYBOLD

### ZASTOPSTVO SERVIS SVETOVANJE

- Vakuumske komponente in naprave
- Vakuumske tehnologije, trde in tanke plasti, analitika
- Kontrola vakuumskih naprav in sistemov
- Odkrivanje netesnosti
- Izposoja vakuumskih komponent
- 24 urni servis

## PRODAJNI PROGRAM "LEYBOLD"

### Vakuumske črpalke

- Rotacijske vakuumske črpalke s priborom
- Eno in dvostopenjske (1 do 1200 m<sup>3</sup>/h)
- Roots vakuumske črpalke - RUVAC (150 do 13000 m<sup>3</sup>/h)
- Membranske in ejektorske vakuumske črpalke - DIVAC 2,4 L
- Difuzijske črpalke (40 do 50.000 l/s)
- Turbomolekularne črpalke (50 do 4500 l/s)
- Sorpcijske črpalke, kriočrpalke, ionsko-getske in sublimacijske titanske črpalke

### Vakuumski črpalni sistemi

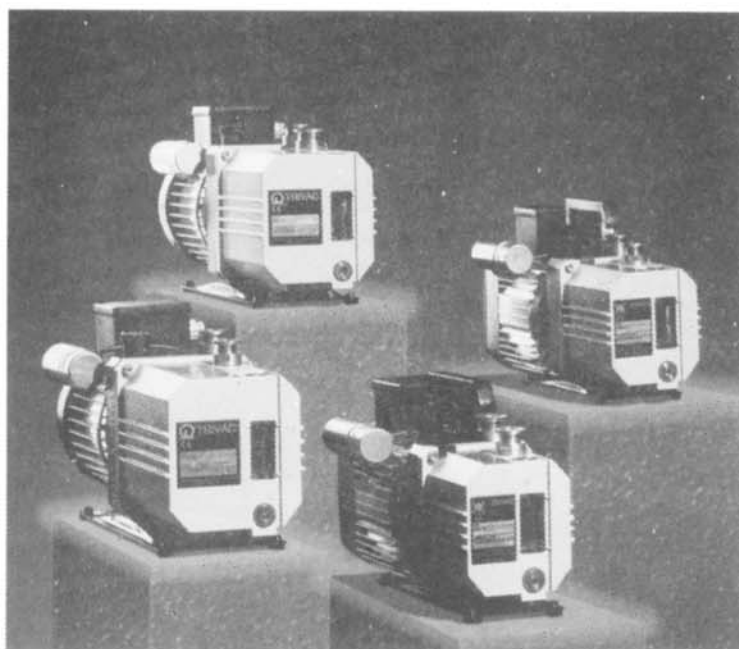
- za kemijsko in drugo industrijo

### Vakuumski ventili

- Varnostni, dozirni
- Kroglični, loputni in UVV
- Prehodni in kotni KF, ISO-K, ISO-F

### Vakuumski elementi in prirobnice

- Serije KF, ISO-K, ISO-F in UHF



### Mehanske in električne prevodnice Merilniki vakuuma in kontrolni instr.

- Absolutni medtlaki in merilec delnih tlakov (od 1.10-12 do 2000 mbar)

### Procesni regulatorji

### Detektorji netesnosti (puščanja)

- Helijski in freonski detektorji

### Masni spektrometri s priborom

### Vakuumska olja, masti, rezervni deli



Izšel je nov prodajni katalog Leybolda,  
ki ga lahko naročite pri nas.





# Kambič

## Laboratorijska oprema



## Vakuumski sušilniki

### OLJA ZA VAKUUMSKE ČRPALKE

#### VAKUUM OIL K2

– najboljše olje za vse vrste rotacijskih vakuumskih črpalk

parni tlak:  $1 \times 10^{-4}$  mbar pri 80°C  
viskoznost: 15 mm<sup>2</sup>/s pri 100°C

#### KADIFF OIL 33

– olje za difuzijske vakuumске črpalke

parni tlak:  $1 \times 10^{-8}$  mbar pri 25°C  
viskoznost: 254 mm<sup>2</sup>/s pri 20°C  
embalaža: olje dobavljamo v plastenkah 1, 5, 10 litrov

#### KAMBIČ LABORATORIJSKA OPREMA

Anton Kambič, s.p., Semič 40  
8333 SEMIČ, SLOVENIJA  
Tel.: 068/67-006  
Tel., faks: 068/67-008

#### Proizvodni program:

inkubatorji, sterilizatorji, sušilniki, sušilniki steklovine, destilatorji vode, mikropeskalniki, avtoklavi, liofilizatorji, keramični mlini, naprave za vakuumsko destilacijo odpadnih emulzij, vakuumski sušilniki, vodne kopeli, ejektorske vakuumске črpalke, olja za difuzijske in rotacijske vakuumске črpalke, rastlinske komore



SCAN d.o.o., zastopniško servisno podjetje  
Breg ob Kokri 7, 4205 Preddvor, Slovenija  
Tel. +386 64 451 383, Fax +386 64 451 050

*balzers*  
Instruments

## *HLT 160* *Helium leak detector*



*Simple push button operation*  
*Fast and reliable measurement*  
*Integrated test leak*  
*Two separate test ports*  
*Test objects remain clean*  
*Sniffer probe available*  
*RS-232-C interface*  
*Topstar™ application software*

*Leak tightness means ...*  
*... longer shelf life*  
*... reliable results*  
*... higher yield*

*HLT 160 Dry*  
*The ultimate*  
*contamination-free*  
*leak detector*




*HLT 160 Split Flow*  
*For large test objects*  
*and*  
*very fast testing*



*HLT 160 TS*  
*For leak testing in*  
*environments*  
*with high and varying*  
*helium background*



**PFEIFFER**  **VACUUM** Pfeiffer Vacuum Austria  
Diefenbachgasse 35  
A-1150 Wien  
Tel +43 1 894 17 04  
Fax +43 1 894 17 07

# MILESTONE - bodočnost v laboratorijski mikrovalovni tehnologiji

Mikrovalovni sistemi in instrumenti za raziskave in kontrolo kakovosti

## MLS-1200 MEGA

Mikrovalovna laboratorijska enota za pripravo vzorcev za AAS, ICP, ICP-MS, za vakuumsko sušenje in koncentriranje vzorcev, kislinški razklop, vakuumsko izparitev kislin po razklopu, ekstrakcije tekočetrudno



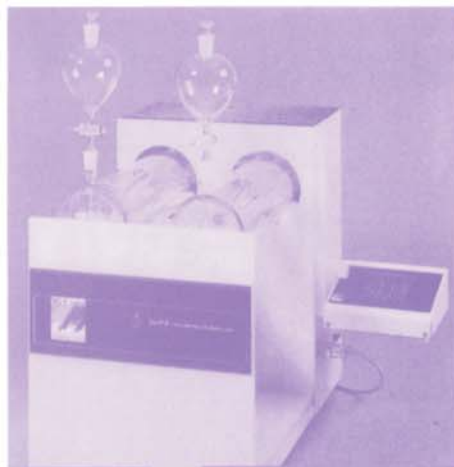
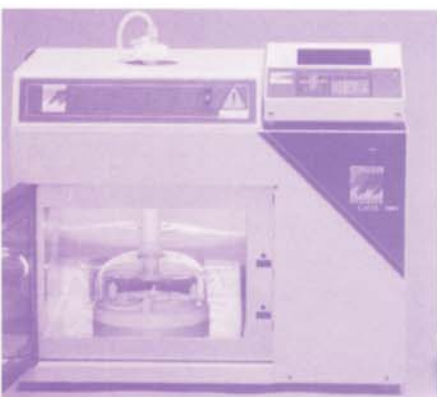
## MLS-1200 PYRO

Mikrovalovni sistem za suhi sežig in sežig z žveplovo (VI) kislino



## Mikro FAST

Mikrovalovni vakuumski sistem za sušenje in določanje vode.



## Pripomočki za

čiste in ultra čiste kemijske analize



## Ultra CLAVE

Mikrovalovni avtoklav za reakcije pod visokim pritiskom do 200 bar (2,900 psig) in pri temperaturi do 350°C za razklop večje količine vzorcev.

...nove inovacije so na poti !

## DR. NEMO

družba z omejeno odgovornostjo

proizvodnja, zastopstvo, tehnična podpora in svetovanje

Štrekljeva 3, Ljubljana

tel.: 061/125-11-05, 125-03-15, fax: 061/125-11-10

