

VAKUUMIST

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

LJUBLJANA, MAREC 96

LETNIK 16, ŠT. 1, 1996



Fotona[®]

VSEBINA

- Tanke feroelektrične plasti (B.B. Lavrenčič)

- Optične in elektrokemijske lastnosti elektrokromnih sklopov, pripravljenih po sol-gel postopku (B. Orel, U. Opara, F. Švegl, U. Lavrenčič-Štangar, M. Maček, A. Šurca, M. Gabersček, A. Krainer)

- Iznajdba in razvoj katodne elektronke in drugih vakuumskih elementov za televizijo (S. Južnič, V. Nemanič)

- NASVETI (J. Gasperič)

- Nova knjiga (I. Milošev)

- DRUŠTVENE NOVICE

- IZOBRAŽEVANJE

- OBVESTILA

Slika na naslovni strani: **Laserska varilna naprava WL-40, nov izdelek Fotone, d.d., ki je namenjen uporabi v zobni protetiki.**

Obvestilo

Naročnike Vakuumista prosimo, da čim prej poravnate naročnino za leto 1996.

Cena štirih števil, kolikor jih bo izšlo v letu, je 1000,00 tolarjev.

SPONZORJI VAKUUMISTA:

- Ministrstvo za znanost in tehnologijo Slovenije
- Ministrstvo za šolstvo in šport Slovenije
- Balzers PFEIFFER GmbH, Dunaj

- VAKUUMIST
- Izdaja Društvo za vakuumsko tehniko Slovenije
- Glavni in odgovorni urednik: dr. Peter Panjan
- Uredniški odbor: mag. Andrej Demšar, dr. Jože Gasperič (urednik za področje vakuumске tehnike in sistemov), dr. Bojan Jenko, dr. Monika Jenko (urednica za področje vakuumске metalurgije), dr. Ingrid Milošev, mag. Miran Mozetič, mag. Vinko Nemanič, Marjan Olenik, dr. Boris Orel, mag. Andrej Pregelj, dr. Vasilij Prešern in dr. Anton Zalar
- Lektor: dr. Jože Gasperič
- Korektor: dr. Milan Ambrožič
- Naslov: Uredništvo Vakuumista, Društvo za vakuumsko tehniko Slovenije, Teslova 30, 1000 Ljubljana, tel. (061)123-13-41
- Številka žiro računa: Društvo za vakuumsko tehniko Slovenije, 50101-678-52240
- Grafična obdelava teksta: Jana Strušnik
- Tisk: PLANPRINT d.o.o. - Littera picta, Rožna dolina, c. IV/32-36, 1000 Ljubljana
- Naklada 400 izvodov

TANKE FEROELEKTRIČNE PLASTI

Borut B. Lavrenčič, Institut "Jožef Stefan", Jamova 39, SI-1001 Ljubljana

Thin ferroelectric films

ABSTRACT

We are presenting the research field of thin ferroelectric layers or films. These films are important part of modern electronic components. We are discussing the relevance of field, selected ferroelectric materials, deposition and characterization techniques. The applications and typical electronic elements have been described in some detail.

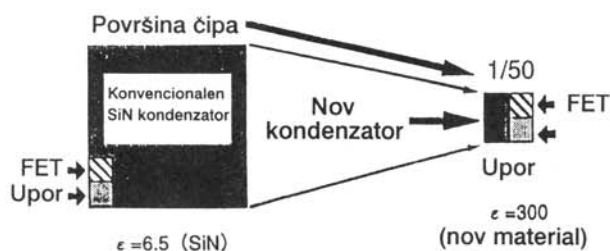
POVZETEK

Predstavljeno je raziskovalno področje tankih feroelektričnih plasti, pomembno za moderne elektronske komponente. Obravnavamo umeščenost področja, značilne feroelektrične materiale, iz katerih so plasti narejene, depozicijske tehnike in postopke karakterizacije. Podrobneje so opisani uporaba in značilni elektronski elementi, ki vsebujejo feroelektrične tanke plasti.

1. Uvod

Mikroelektronska tehnologija je danes dosegla izredno visok nivo uporabnosti, zanesljivosti, ponovljivosti. Spremljajoče tehnologije so izredno dodelane. Poleg osnovnega namena, to je realizacije elektronskih vezij, se njihova uporaba širi v nove smeri. Posebno pomembni so n.pr. integrirani senzorji temperature, tlaka, magnetnega polja, infrardeče svetlobe ipd. Pod integracijo tu razumemo mikroelektronski čip, ki vsebuje tako dele za detekcijo signala, kakor dele za obdelavo signala. Seveda, za vse aplikacije ni možno najti ustrezne silicijeve tehnologije. Zato se je v zadnjih letih porodila ideja, da bi integrirali dobro poznane feroelektrike s silicijevo tehnologijo in tako dobili specifične elektronske komponente, ki brez te materialne hibridizacije ne bi bile mogoče.

Vzemimo n.pr. problem majhnega, integriranega kondenzatorja (slika 1). V čisti silicijevi tehnologiji lahko naredimo kondenzator iz silicijevega nitrida, ki ima dielektrično konstanto komaj 6,5. Če se v vezju ne moremo izogniti potrebnemu kondenzatorju, bo tam zavzemal kondenzator pretežni del površine. Če nadomestimo SiN s feroelektričnim materialom, ki ima dielektrično konstanto 300, potem bo površina tako dobljenega kondenzatorja zavzemala samo 1/50 prvotne površine in bo postala približno enaka drugemu delu vezja.



Slika 1: Integriran kondenzator, izdelan iz silicijevega nitrida ($\epsilon = 6,5$) in iz feroelektričnega materiala ($\epsilon = 300$)

Feroelektrične materiale so poskušali že prej izkoristiti za elektronske komponente. Sedaj govorimo o tretji generaciji feroelektričnih tankih plasti in ta generacija ima do sedaj največje možnosti, da se bo dejansko uveljavila /1-3/. Razlogov za to je več.

1. Nove metode nanašanja plasti. Pojavilo se je več novih metod nanašanja in starejše so se izpopolnile do take mere, da danes lahko dobimo tanko, gosto in homogeno plast s kontrolirano sestavo.
2. Nove metode so omogočile integracijo s predhodno narejenimi silicijevimi ali GaAs strukturami.
3. Delovanje plasti te zadnje, III. generacije, je kompatibilno s 5 voltno CMOS pogonsko napetostjo integriranih vezij.
4. Spominski elementi, narejeni s feroelektričnimi plastmi, so hitri in ne izgubijo svojih vrednosti ob prekinitvi napajanja. Obenem so se pokazali zelo odporni proti radioaktivnemu in kozmičnemu sevanju.

2. Materiali

Feroelektrične materiale danes uporabljajo v obliki monokristalov, feroelektrične keramike in feroelektričnih tankih plasti. Vsaka oblika ima svoj krog uporabe, ki se včasih med seboj prekrivajo. Monokristali so zelo dragi materiali. Uporabljajo se povsod tam, kjer ne moremo najti zamenjave. To je pogosto pri uporabi v elektrooptičnih napravah, n.pr. pri podvojevalnikih laserskih frekvenc ali pri optičnem spominu. Včasih imajo monokristali neustrezne mehanske lastnosti, n.pr. cepijo se ravno v tisti smeri, ki je za aplikacijo primerna. Keramike feroelektričnih materialov se že veliko uporabljajo (n.pr. pri prižigalnikih plina, elektronskih brnačih, aktuatorjih). Pomembna keramika, ki je poznana po kratiki PLZT, je optično prozorna. Tretji vidik moderne uporabe feroelektrikov pa so feroelektrične plasti.

2.1 Kaj so feroelektriki?

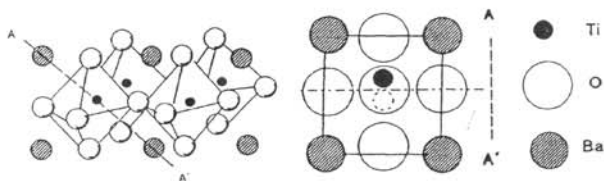
Feroelektriki /4/ so razred materialov, pri katerih se pojavi spontana električna polarizacija, ko jih ohladimo pod neko kritično temperaturo. Pravimo, da preidejo iz paraelektrične faze v feroelektrično. Smer polarizacije lahko obrnemo z dovolj velikim električnim poljem. Diagram polarizacije v odvisnosti od zunanjega električnega polja prikazuje značilno histerezno krivuljo z remanentno polarizacijo in koercitivnim poljem. Stanje električne polarizacije predstavlja termodinamsko stabilno stanje. V tem se feroelektriki razlikujejo od elektretov. Značilni feroelektriki so: BaTiO_3 , PbTiO_3 , PbNb_2O_7 , LiTaO_3 , KH_2PO_4 , triglicin sulfat, rošelska sol, nekateri polimeri, kot PVF, nekateri tekoči kristali. Za integracijo s mikroelektronskimi čipi so primerni samo anorganski oksidni materiali.

Praviloma imajo feroelektriki pri sobni temperaturi zelo velike elektromehanske (oz. elektroakustične), elektrooptične in piroelektrične koeficiente, nekateri pa tudi

veliko dielektrično konstanto. Zato so zanimivi tako iz teoretičnega kot iz praktičnega gledišča. Njihovo uporabnost povečujejo mešani kristali, sestavljeni iz dveh ali več feroelektrikov s podobno strukturo.

2.2 Anorganski oksidni feroelektriki

Prototipi takega feroelektrika so: BaTiO₃, PbTiO₃, PbZrO₃. V neferoelektrični fazi kristalizirajo v kubični, takomenovani perovskitni strukturi (slika 2). Pri faznem prehodu se Ti oziroma Zr premakneta bodisi vzdolž glavne osi, bodisi vzdolž diagonale in dobimo tetragonalno oz. romboedrično strukturo. Premaknejo se tudi atomi kisika. Premiki so zelo majhni, toda center ionov ni več v prvotni legi. Dobimo električne dipole in zato polarizacijo. Mešani kristali PbTiO₃ in PbZrO₃ predstavljajo pomemben tehnološki material, poznan pod kratico PZT. Njihov fazni diagram je odvisen od relativne koncentracije obeh kristalov. Prav tako so velikosti elektrooptičnih, elektromehanskih, piroelektričnih koeficientov, dielektrične konstante itd. funkcija sestave PZT. Za vsako aplikacijo moramo najti optimalno sestavo PZT.



Slika 2: Perovskitna struktura. V tej strukturi kristalizirajo tehnološko pomembni feroelektriki tipa PbTiO₃

Drugi anorganski feroelektriki kristalizirajo drugače. N.pr. LiNbO₃ in LiTaO₃ kristalizirata v ilmenitni strukturi, ki se bistveno razlikuje od perovskitne.

3. Tehnike nanašanja

Željeni material moramo nanesti na podlago. Izbira le-te in njene temperature je zelo pomembna. Mrzla podlaga navadno napoveduje amorfno plast, segreta 500 do 800°C pa polikristalinično z bolj ali manj usmer-



Slika 3: Shema naprševalnika in procesov, ki se v njemu odvijajo

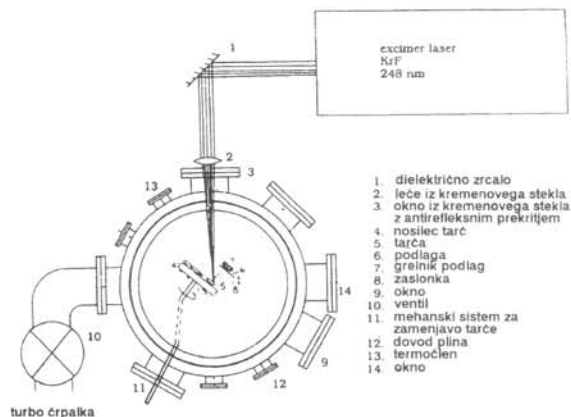
jenimi zni. Podlaga, ki je strukturno podobna željeni plasti, omogoča možno epitaksialno rast.

Tehnike nanašanja /5,6/ ločimo na fizikalne in kemijske. Med njimi je na desetine variant. Značilen predstavnik fizikalne tehnike (PVD) je naprševanje z nevtralnno in reaktivno plazmo (slika 3). Material za tarčo (prekursor-ski material) je v obliki kovine ali oksida ali podobno. Tarčo je potrebno hladiti. Ioni argona imajo več nalog:

- čiščenje površine
- naprševanje materiala iz tarče
- aktivacija kemijskih in drugih procesov na podlagi.

Z uvajanjem kisika med naprševanjem lahko vplivamo na stehiometrijo dobljene plasti na podlagi. Energija delcev, ki prihajajo nanjo je precej večja od termične energije, plast pa raste bolj počasi v primerjavi z naporjevalnimi tehnikami. Naprševanje ima to prednost, da je tarča lahko električno neprevodna /6/.

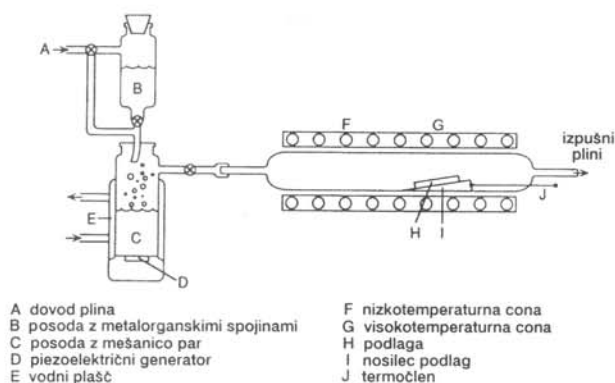
Najnovejša variacija te metode je lasersko naprejevanje (slika 4). Tu je potreben močan ultravijolični laser, ki material iz tarče ločuje z ionizacijo. Tarča se med obratovanjem vrti. Možno je uvajanje kisika v komoro, da izboljšamo stehiometrijo.



Slika 4: Shema laserskega naprejevanja

Predstavnik kemijskih metod je kemijsko nanašanje iz parne faze (CVD). Poiskati je treba lahko hlapljive (metalorganske) substance, ki predstavljajo prekursorje in ki jih želimo nanašati. Te hlapce vodimo z nosilnim plinom (navadno N₂) v reaktor, kjer imamo podlago, segreto na 700 do 800°C. Nosilnemu plinu je primešan kisik. Na podlagi poteka željena reakcija in se tako pokrije z željeno plastjo (slika 5). Tudi ta metoda ima zelo veliko število variant, vključno s plazemskimi /6/.

V zadnjih nekaj letih se je zelo razvila tki. "sol-gel" metoda. Prekursorke metalorganske tekočine pripravimo v stabilnem stanju. Pri uporabi se mešanici doda agent, ki povzroči želacijo. Na hitro vrteči se podlagi se snov enakomerno porazdeli. S kalciniranjem odstranimo organske ostanke. Pri tej metodi, kjer ne potrebujemo vakuumskih naprav, z enim postopkom dobimo zelo tanko plast. Postopek ponavljamo toliko časa, da je plast primerno debela.



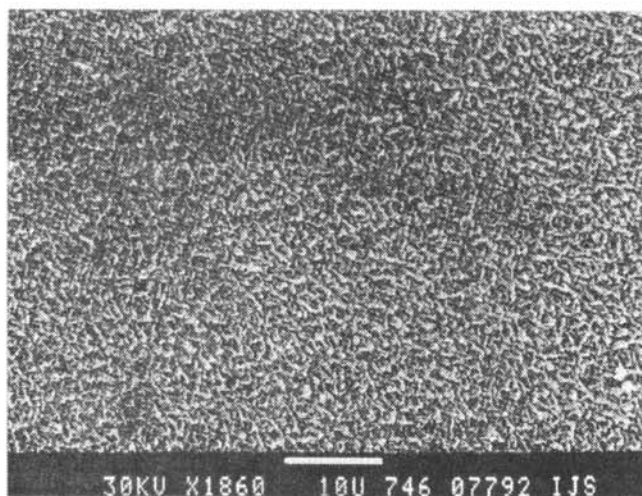
Slika 5: CVD metoda nanašanja

Po samem nanosu včasih še nismo dosegli zaželjene lastnosti plasti. Postdepozicijske tehnike obsegajo vrsto toplotnih obdelav. V ta namen se uporabljajo različne peči s kontroliranim potekom temperaturnih sprememb. Modernejša metoda je princip hitrega kaljenja plasti.

4. Karakterizacija

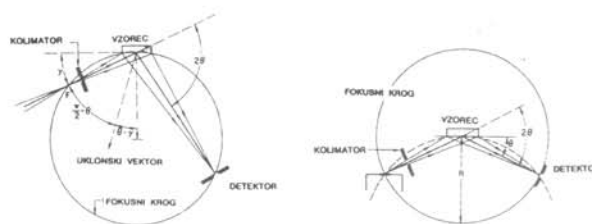
Karakterizacija plasti pomeni ugotoviti njene lastnosti, in to vse vrste, od strukturnih do tistih, ki so vezane na možno aplikacijo [7]. V tem članku bomo obravnavali samo nekatere, najznačilnejše.

1. Debelino plasti lahko ugotovimo na več načinov. Lahko uporabimo optično interferenčno metodo, pogosto pa zadostuje profilometer. Ko je postopek nanašanja že dobro znan, potem zadostuje že čas nanašanja.
2. Struktura površine. Zelo je pomembno izvedeti, kakšna je površina dobljene plasti. Zanimajo nas velikost in oblika zrn, možna luknjičavost, vključki, nepravilnosti in nezaželen material. Glavna metoda preiskovanja je vrstični elektronski mikroskop (SEM) ali pa mikroskop na atomsko silo

Slika 6: Slika SEM tanke plasti LiTaO_3 , ki je zrastle na silicijevi podlagi. Po nanosu je bila plast toplotno obdelana (segrevanje $1^\circ\text{C}/\text{min}$ in 1 ura pri 600°C)

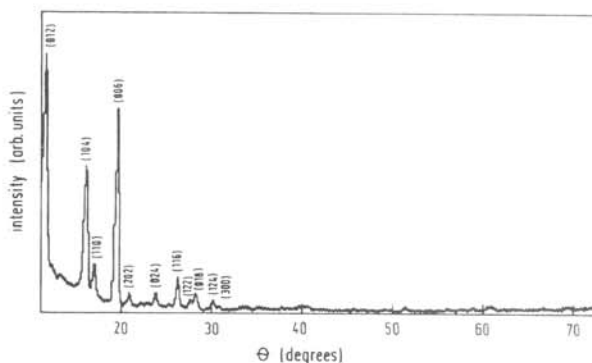
(AFM). S slednjim lahko opazujemo strukturo do atomskih dimenzij. Primer površine, preiskovane s SEM, prikazuje slika 6.

3. Kristalna struktura. Želimo izvedeti: tip dobljenih kristalov, delež amorfne faze, stehiometričnost sintetizirane plasti, stopnjo kristalizacije zrn plasti in njihovo orientiranost. To nam omogočajo rentgenske difrakcijske metode (XRD). Za delo s plastmi morajo biti posebno prilagojene. Slika 7 prikazuje dve taki metodi (dva difraktometra). Zanje je značilen zelo majhen vpadni kot rentgenskih žarkov, da zajamejo čimvečji del plasti. Slika 8 prikazuje XRD spekter plasti LiTaO_3 , ki je bila toplotno obdelana v električnem polju. Spekter je dokaz, da je možno z električnim poljem med toplotno obdelavo doseči usmerjeno (preferenčno) orientacijo zrn [8].

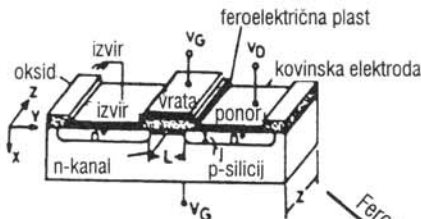


Slika 7: Difraktometer s Seeman-Bohlinovo (a) in Bragg-Brentanovo (b) geometrijo [9]

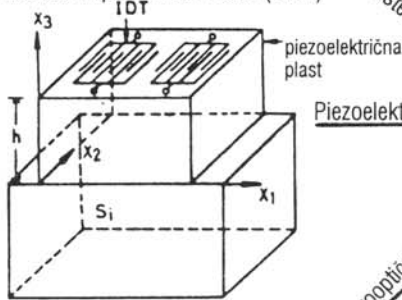
4. Kemijska sestava plasti kot funkcija globine plasti. Zelo pomembno je poznati profil kemijske strukture plasti. Zanimajo nas med drugim oprijemljivost elektrod, pojav nečistoč, enakomernost sestave. Metoda spektroskopije z Augerjevimi elektroni (AES) je primerna za take raziskave.
5. Funkcionalna karakterizacija. Ko je problem nanašanja in ustrezne strukture plasti zadovoljivo rešen, opravimo funkcionalne raziskave glede na prihodnjo uporabo. Te ni možno zajeti v nekaj besedah. Funkcionalni preizkusi so enaki kot pri monokristalih ali keramikah. Nekaj pa je povsem specifičnih. Npr., pri izdelavi spominskih elementov je potrebno napraviti skrbne preizkuse utrujanja materiala.

Slika 8: Rentgenski difrakcijski spekter plasti LiTaO_3 [8]. Med toplotno obdelavo je bila plast v električnem polju. Glede na plast, ki ni bila v električnem polju, so se ojačili vrhovi z indeksi (104) in (006)

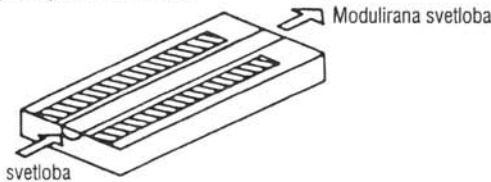
(a) Spominski element brez napajanja



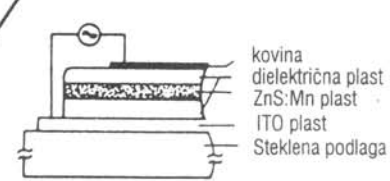
(f) Fazni premik žarka s pomočjo akustičnih površinskih valov (SAW)



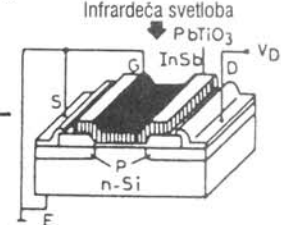
(e) Optični modulator



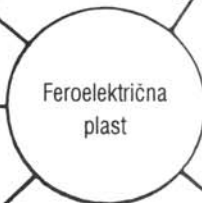
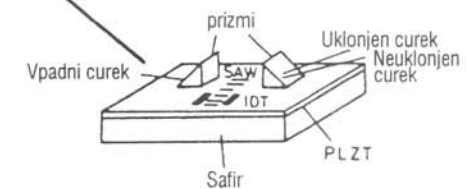
(b) AC elektroluminiscenca



(c) Infrardeči senzor



(d) A-O deflektor



Slika 9: Značilne uporabe feroelektričnih plasti [2]

5. Uporaba

Slika 9 prikazuje značilne uporabe feroelektričnih tankih plasti, s katerimi poskušajo prenoviti nekatere elemente za elektroniko [2]. Uporaba je zelo pestra in jo bomo nekoliko podrobneje razčlenili.

1) Elektrooptični in akustooptični elementi

V obeh primerih moramo nanesti optično zelo homogeno plast. To dosežemo z epitaksijo. Na površino plasti nanesimo elektrode, s katerimi ustvarjamo bodisi električno polje ali mehansko strižno polje v plasti. V primeru električnega polja lahko ustvarimo fazni premik žarka, ki potuje v plasti. Na ta način ustvarimo modulirano svetlobo.

Druga možnost so akustični površinski valovi (SAW). Na plast nanesimo elektrode v ti. medprstni konfiguraciji. Električno polje, ki je vzdolžno, primerne frekvence, ustvari površinske valove. Ta pojav lahko izkoristimo za izdelavo električnih filtrov, ki delajo v območju 1-5 GHz, kjer je konvencionalne filtre težko narediti (taki filtri se uporabljajo tudi v mobilni telefoniji). Druga možnost uporabe površinskih valov pa je za tki. Braggov deflektor. Žarek potuje pravokotno na površinske valove in se na njih ukloni. Kot uklonjenega žarka je odvisen od frekvence akustičnih valov.

2) Večslojni kondenzatorji

Običajna tehnologija večslojnih kondenzatorjev uporablja metodo nanašanja na trak (tape casting). Alternativna metoda je feroelektrična plast. Pri danem volumnu kondenzatorja lahko dobimo višje vrednosti kapacitivnosti.

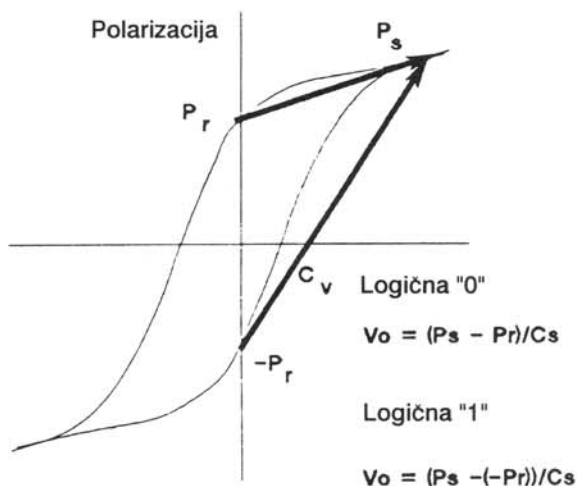
3) Bimorfi

Bimorfi so mehanski aktuatorji, ki jih upravljamo z napetostjo. V najpreprostejši obliki so napravljeni iz elastičnega kovinskega traku v sendviču dveh piezoelektričnih plasti. Napetost na obeh plasteh povzroči upogib traka. Varianta takega aktuatorja so piezoelektrični brnači.

4) Spominski elementi

Kakor smo povedali v uvodu, so spominski elementi s feroelektrično plastjo hitri in ne izgubijo svoje vrednosti pri prekinitvi napajanja [1]. Na sliki 10 je prikazan princip take spominske celice. Če ni napetosti, je feroelektrik v stanju P_r ali $-P_r$ (logična 0 ali 1). Celici damo tako napetost ("word voltage"), da polarizacija preide iz remanentne vrednosti P_r ali $-P_r$ v vrednost saturirane polarizacije P_s . Vrednost napetosti V_0 je odvisna od predznaka P_r . V našem primeru je V_0 majhna, če je celica v stanju "0", in velika, če je v stanju "1". Toda, če

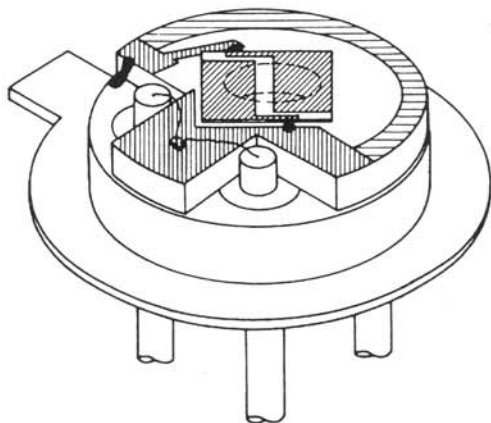
smo imeli celico v stanju "1", bi postala sedaj, po branju stanja, dejansko v stanju "0". Zato jo moramo z dovolj veliko negativno napetostjo ("word voltage"), ki je večja od koercitivnega polja, vrniti v stanje "1". Temu (neprijetnemu) dejstvu pravimo, da je feroelektrični plastni spomin tipa DRO ("destructive read-out"). V praksi prihaja zato do zelo pogostih preklpov feroelektrične plasti in s tem povezanega utrujanja materiala.



Slika 10: Princip spominske celice s feroelektrično plastjo. Celica ima lahko remanentno polarizacijo $+P_r$ ali pa $-P_r$. Logični stanji "0" in "1" se prepoznata po velikosti spremembe naboja ob preklopu

5) Piroelektrični detektorji

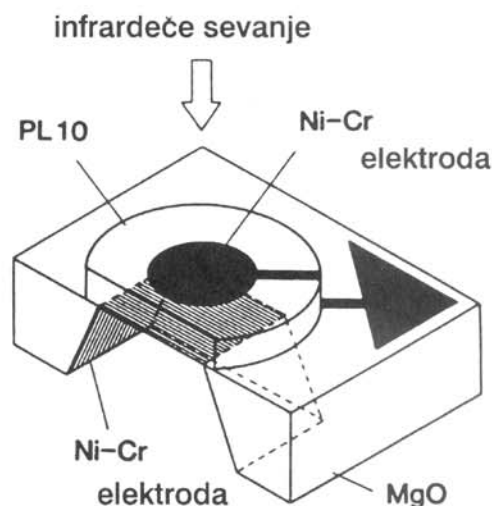
Piroelektrični efekt je prisoten v vseh polarnih materialih, posebno velik pa je v feroelektrikih tistih tipov, ki jih obravnavamo tukaj. Ko piroelektrik segrejemo, se pojavi dodatna polarizacija, sorazmerna spremembi temperature. Segrevanje je možno doseči na najrazličnejše načine: z absorpcijo sevanja iz okolice, z absorpcijo radioaktivnih žarkov, s kemično reakcijo, ki



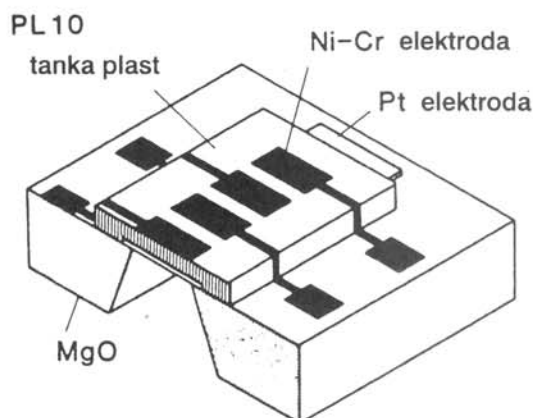
Slika 11: Konstrukcija "klasičnega" piroelektričnega detektorja [10]. Aktivni element je tanka kristalna ploščica

poteka na površini, itd. Danes je možno detektirati spremembo nekaj sto elektronskih nabojev, zato lahko zaznamo zelo majhne spremembe temperature in posledično zelo majhno absorbirano energijo. Ker pa piroelektrični detektorji delujejo pri sobni temperaturi, dobimo zelo priročne senzorje, npr. za infrardeče sevanje.

Slika 11 prikazuje konstrukcijo "klasičnega" piroelektričnega detektorja [10]. Aktivni material je v obliki tanke (30 mikrometrov) kristalne ploščice, ki jo lepilo drži dvignjeno od podlage. Kot piroelektrik se uporabljajo monokristali LiTaO_3 ali pa keramika PZT. Toplotna izolacija piroelektričnega materiala je bistveno pomembna. Če bi bila ploščica pritrjena na podlago, bi pri njenem segrevanju toplota hitro difundirala v podlago. Če pa je izolirana, se bolj segreje, potemtakem je zaradi piroelektričnega efekta dobljena napetost na elektrodah višja. Detektor deluje tudi bolje, če je ploščica tanjša. Zato se intenzivno razmišlja o nadomestitvi kristalnih aktivnih elementov s plastmi. V tem primeru pa nastane problem, kako plast toplotno izolirati. Eno



Slika 12: Konstrukcija piroelektričnega detektorja, kjer je aktivni element feroelektrična plast



Slika 13: Shematični diagram linearnega niza piroelektričnih detektorjev

izmed rešitev prikazuje slika 12. Na monokristal MgO je nanosena feroelektrična plast /11/. Zaradi izbora podlage je bila plast zelo orientirana. Nato so s spodnje strani odjedkali MgO in tako naredili toplotno izolacijo tanke plasti. Tak detektor se je resnično izkazal kot zelo dober. Kot varianto te metode so uporabili žrtvovano plast iz posebnega stekla, ki so jo po koncu postopka lateralno odjedkali. Nastala je zračna razpoka za izolacijo. Slika 13 prikazuje linearni niz piroelektričnih detektorjev. S tem elementom ne zaznamo samo intenzitete sevanja, ampak tudi njeno linearno prostorsko porazdelitev /12/. V tem primeru je tehnologija feroelektričnih plasti bistveno pomembna: s klasično tehnologijo je zelo težko oblikovati nize detektorjev in jih po možnosti še integrirati z elektroniko, ki prebere množino dobljenega naboja.

LITERATURA

- /1/ J.F. Scott, C.A. Paz de Araujo, Science, 246 (1989) 1400
- /2/ A. Mansingh, Ferroelectrics, 102 (1990) 69
- /3/ Yuhuan Xu, J.D. Mackenzie, Integrated Ferroelectrics, 1 (1992) 17
- /4/ W.J. Merz, E. Fatuzzo, Ferroelectricity, North Holland Publ. Co. 1967
- /5/ Handbook of Thin Film Process Tech., Inst. of Physics Publ. 1995, poglavje X4.
- /6/ P. Panjan, B. Navinšek, Vakuumist, 15 (1995) 11
- /7/ Methods of Surface Analysis, Cambridge U. Press 1989
- /8/ A. Kandušer, B. Žigon, D. Mandrino, M. Kosec, P. Panjan in B.B. Lavrenčič, Integrated Ferroelectrics, 4 (1994), 13
- /9/ P. Panjan, Doktorska disertacija, 1995
- /10/ B.B. Lavrenčič, J. Polanec, P. Cevc, A. Kandušer, Ferroelectrics, 91 (1989) 323
- /11/ R. Takayama et al., Sensors and Actuators., A21 (1990) 508
- /12/ R. Takayama et al., J.Appl.Phys., 63 (1988) 5868

IZOBRAŽEVALNI TEČAJI v letu 1996

Vse uporabnike vakuumske tehnike obveščamo, da so v letu 1996 predvideni naslednji strokovno izobraževalni tečaji:

VZDRŽEVANJE VAKUUMSKIH NAPRAV

16. in 17. april ter 15. in 16. oktober 1996

Pod tem naslovom se obravnava predvsem tematika, ki jo srečujemo v tehniki grobega vakuumu. To je: delovanje, vzdrževanje in popravila rotacijskih črpalk, pregled in uporaba različnih črpalk, ventilov in drugih elementov, meritve vakuumu, hermetičnost in odkrivanje netesnosti v vakuumskih sistemih, materiali za popravila, tehnike čiščenja in spajanja; skupno 20 šolskih ur, od tega tretjina praktičnih prikazov in vaj.

Cena tečaja je 30.000 SIT. Vsak tečajnik bo prejel tudi brošuro "Vzdrževanje vakuumskih naprav" in potrdilo o opravljenem tečaju.

OSNOVE VAKUUMSKE TEHNIKE

4., 5. in 6. junij ter 26., 27. in 28. november 1996

Pri tem tečaju je večji poudarek na teoretičnem razumevanju snovi. Obravnavana so vsa, že prej omenjena področja in poleg tega še: pomen in razvoj vakuumske tehnike, fizikalne osnove, črpalke za visoki vakuum, tankoplastne in druge vakuumske tehnologije, čisti postopki, analize površin ter doziranje, čiščenje in preiskave plinov - skupno 26 šolskih ur z

vajami in ogledom Inštituta za elektroniko in vakuumsko tehniko in Inštituta Jožef Stefan.

Cena tečaja je 28.000 SIT. Udeleženci prejmejo zbornik predavanj "Osnove vakuumske tehnike" in potrdilo o opravljenem tečaju.

Oba tečaja se pričneta ob 8.00 uri v knjižnici Inštituta za elektroniko in vakuumsko tehniko, Teslova 30, Ljubljana.

Prosimo interesente, da se informativno javijo čim prej, za dokončno potrdilo udeležbe pa velja kopija položnice o plačilu - najkasneje tri dni pred pričetkom tečaja, na naslov:

Društvo za vakuumsko tehniko Slovenije,
Teslova 30, 61111 Ljubljana

(štev. žiro računa: 50101-678-52240).

Prijave sprejema organizacijski odbor (Koller, Spruk, Mozetič, Nemanič), ki daje tudi vse dodatne informacije (tel. 061- 126 45 84).

Tečaj "Osnove vakuumske tehnike za srednješolske predavatelje" bo predvidoma 8. in 9. novembra in bo posebej razpisan v informativnih glasilih za šolstvo.

A.P.

OPTIČNE IN ELEKTROKEMIJSKE LASTNOSTI ELEKTROKROMNIH SKLOPOV, PRIPRAVLJENIH PO SOL-GEL POSTOPKIH

B. Orel, U. Opara, F. Švegl, U. Lavrenčič-Štangar, M. Maček, A. Šurca, M. Gabersček,
 Kemijski institut, Laboratorij za spektroskopijo materialov, Hajdrihova 19, Ljubljana
 in **A. Krainer, FAGG, Jamova 2, Ljubljana**

Optical and electrochemical properties of electrochemical devices prepared by Sol-gel procedures

ABSTRACT

The WO₃ electrochromic film and three different kinds of ion-storage films, i.e. Sb:SnO₂, Mo:SnO₂ and γ-Fe₂O₃ were deposited via the sol-gel route.

Films were deposited by dip-coating deposition from colloidal solutions prepared from different precursors: peroxopolytungstic acid (for WO₃), SnCl₄ (for Sb:SnO₂ and Mo:SnO₂) and FeCl₃ (for γ-Fe₂O₃). Electrochemical and electrooptical properties of films were characterized by cyclic voltammetry and in-situ UV-VIS spectro-electrochemical methods. The WO₃ is purely cathodic electrochromic film while γ-Fe₂O₃ exhibits mixed anodic and cathodic electrochromism when cycled in 1M LiClO₄/propylen carbonate liquid electrolyte. The behaviour of Sb:SnO₂ and Mo:SnO₂ films is optically passive. Ion conductor of the ormolyte type was synthesized from glycidopropyltriethoxy silane, tetraethylenglycol (TEG) and LiClO₄. The last mentioned serves as a source of Li⁺ ions. ECDs with the following configuration were assembled: WO₃/ormolyte/ion-storage film. This allowed us to verify the advantages of using optically passive ion-storage films in ECD with respect to the γ-Fe₂O₃ exhibiting yellow/greenish colouration. Results showed that owing to the subtractive mixing of colours WO₃/ormolyte/γ-Fe₂O₃ ECD is less acceptable for utilisation as smart window than those using optically passive counter electrodes.

POVZETEK

Po sol-gel postopku smo pripravili aktivno elektrokromno tanko plast volframovega trioksida (WO₃) in treh različnih ionskih hranilnikov: Mo:SnO₂, Sb:SnO₂ in γ-Fe₂O₃. Plasti smo nanegli z vlečenjem iz ustreznih koloidnih raztopin (solov), ki smo jih pripravili iz naslednjih prekurzorjev: peroksovolframove kisline (za WO₃), SnCl₄ (za oba SnO₂ filma) ter FeCl₃ (za γ-Fe₂O₃). Optične, elektrokemične in elektrokromne lastnosti plasti smo opredelili s ciklično voltametrijjo in in-situ UV-VIS spektroelektričnih merenj. Rezultati so pokazali, da, medtem ko kaže WO₃ katodni elektrokromizem, se γ-Fe₂O₃ odlikuje po mešanem katodnem in anodnem elektrokromizmu. Sb:SnO₂ in Mo:SnO₂ pa se vedeta kot optično pasivni elektrodi, ki ne spreminjata svojih optičnih lastnosti pri interkalaciji/deinterkalaciji ionov.

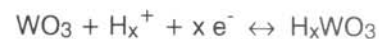
Ionski prevodnik smo pripravili iz glicidopropiltrioksisisilana v kombinaciji z tetraetilenglikolom in LiClO₄, ki je rabil za dopiranje ormolita z Li⁺ ioni. Ormolit smo uporabili za pripravo elektrokromnih sklopov s sestavo WO₃/ormolit/ionski hranilnik. Preverili smo prednosti, ki jih daje uporaba optično pasivnih ionskih hranilnikov Sb:SnO₂ in Mo:SnO₂ v inteligentnih (smart) oknih in sklopih, pred sklopi, pri katerih kaže ionski hranilnik obarvanje. Rezultati meritev so pokazali, da je vpliv subtraktivnega mešanja barv WO₃ in γ-Fe₂O₃ plasti v ustreznem sklopu znaten in da vsekakor zmanjšuje praktično uporabnost tega sklopa za inteligentna okna.

1 Uvod

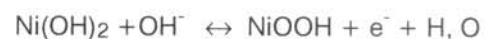
Preprečevanje pregrevanja zgradb z uporabo hladilnih klimatskih naprav zaradi sončnega sevanja skozi okna predstavlja znatno porabo energije. Uporaba absorpcijskih ali refleksijskih tankih plasti ali obarvanega stekla lahko le delno ublaži pregrevanje. Vendar pa nespremenljive optične lastnosti stekel v teh primerih preprečujejo dogrevanje in osvetlitev stavb v zimskem času. Iz teh razlogov so elektrokromna okna s svojo

sposobnostjo spreminjanja optičnih lastnosti (pre-pustnost ali refleksija), ki jo dosežemo s spremembo električnega potenciala, obetavna možnost, s katero bi rešili tako preveliko porabo energije, kot tudi izboljšali bivalne razmere v zgradbah /1/.

Osnovna konfiguracija elektrokromnega sklopa (ECD - electrochromic device) vključuje dve optično pre-pustni elektrodi na steklu (Sb:SnO₂, F:SnO₂ - kappa glass Pilkington, Sn:In₂O₃ - ITO - gloverbel), na katere sta nanese plasti aktivnega elektrokromnega materiala (najpogosteje WO₃, Ni-oksidi, TiO₂) in ionskega hranilnika, ki rabi v elektrokromnem sklopu kot protielektroda. Obe elektrodi z nanesenimi plastmi povezuje ionski prevodnik, ki je vsaj pri praktičnih ECD-jih praviloma z Li⁺ ali H⁺ dopiran polimerni elektrolit (laminated ECD). Do obarvanja pride, ko se zaradi pritisnjene napetosti izvrši interkalacija ionov iz ionskega prevodnika in elektronov iz katode v aktivno plast, kar v primeru WO₃ popišemo z naslednjo topokemijsko reakcijo:



Če do obarvanja pride pri negativnih napetostih, je material katodnega tipa, če pa se izvrši obarvanje pri pozitivnih napetostih, imenujemo material anodni (Ir-oksidi, Co-oksidi, Ni-oksidi, itd.):



V tem primeru opravijo funkcijo kompenzacije nabojev, ki odtečejo na transparentno elektrodo pod vplivom anodne napetosti OH⁻ ioni iz elektrolita.

Preko ionskega prevodnika povezani katodni (recimo WO₃) in anodni (recimo Ni-oksidi) elektrokromni plasti delujeta kot komplementarni ECD, v katerem vlogo ionskega hranilnika prevzame ena od obeh plasti. Pri negativnih napetostih pride do istočasnega obarvanja obeh plasti, medtem ko se obe pri pozitivni napetosti razbarvata. Prednost komplementarnega ECD-ja je predvsem v večjih barvnih spremembah sklopa. Moti barva ECD-ja zaradi subtraktivnega mešanja barv obeh plasti, ki se sami zase ne obarvata in razbarvata enako /2/. Zato so pred nekaj leti pričeli uporabljati namesto Ni-oksida, ki se obarva v rjavo-črno bronzo v ECD-jih z WO₃, optično prepusten CeO₂-TiO₂ /3/. Te plasti se pri interkalaciji ionov ne obarvajo in prevzamejo vlogo optično pasivnih protielektrod v ECD-jih.

Lepljeni ECD-ji so v zadnjem času postali vse bolj pomembni za industrijsko rabo, predvsem zaradi razvoja z Li⁺ dopiranih polimernih elektrolitov. Dosežene ionske prevodnosti so zadosti velike (10⁻³ S/cm v tankih plasteh ~ 500 nm), so optično prepustne, vendar pa imajo vseeno še vedno premajhno dimenzijsko stabil-

nost in slabe lepilne sposobnosti stekel, zaradi česar pride do njihove delaminacije, da bi bile uporabne v komercialnih ECD-jih.

Elektrokromne plasti in ionske hranilnike navadno pripravljajo z vakuumskimi postopki nanašanja (napršenje, naparevanje z elektronskim curkom), pirolitskim napršenjem, elektrokemijskim nanašanjem in s koloidno precipitacijo. Slednji dve metodi se uvrščata med t.i. "mokre" ali kemične postopke priprave plasti /4/. Med temi je še posebej pomembna metoda vlečenja plasti iz koloidnih raztopin, ki jih pripravimo s sol-gel postopkom /5/. Za pripravo koloidne raztopine (sola) potrebujemo ustrezne izhodne spojine, ki so največkrat topne soli prehodnih kovin ali ustrezni alkoksidni. Spojine, ki ob določenih pogojih (pH, peptizacijski dodatki kislin) hidrolizirajo in tvorijo koloidne delce z ustrezno reaktivnostjo, ki pripelje do polikondenzacije v večje polimerne delce (tudi do nekaj nm). Pri počasnem vleku podlage (steklo) iz sola se na njeno površino prime tanka plast, ki jo lahko spremenimo v ustrezni oksid z žganjem pri različnih temperaturah. Prednosti nanašanja z vlečenjem iz koloidnih raztopin so enostavnost, možnost vlečenja plasti velikih dimenzij, predvsem pa raznolikost njihove sestave ter homogenost končnega produkta.

Poizkusi, pripraviti ECD s protielektrodami z optično pasivnim odzivom in izključno iz materialov, ki jih dobimo s sol-gel postopki, segajo v leto 1988, ko je Judeinsteinu /6/ uspelo pripraviti ECD iz $\text{WO}_3/\text{gel TiO}_2/\text{SnO}_2$. Pokazalo se je, da tako WO_3 kot tudi ionski prevodnik, narejen iz TiO_2 gela, opravljata svoje funkcije v sklopu. Protielektroda, za katero je rabila komercialno dosegljiva transparentna elektroda SnO_2 (gloverbil), pa se je pri delovanju ireverzibilno obarvala. Oezer /7/ je sestavil ECD iz TiO_2/Li^+ dopiranega polivinilbutirola/ In_2O_3 , v katerem je In_2O_3 odigral vlogo protielektrode, vendar uporabljeni polimerni elektrolit ni bil narejen po postopkih sol-gel kemije. Nadaljnji poizkusi Baudryja /4/, Tonazzija /8/ in Maceda /9/ so pokazali nesporno prednost ECD-jev z optično pasivno protielektrodo, ki je v vseh primerih bila nanokompozitna plast $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$. V kombinaciji z Li^+ dopiranim polietilenoksidom kot ionskim prevodnikom so ECD-ji pokazali ponovljivo in zanesljivo obarvanje (nekaj 1000 ciklov).

Prvi ECD, ki je bil sestavljen v celoti iz plasti, pripravljenih po sol-gel postopkih, so sestavljali $\text{WO}_3/\text{gel TiO}_2/\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ /10/. Pokazalo se je, da je ponovljivost obarvanja manjša od pričakovane, in to predvsem zaradi delaminacije obeh steklenih elektrod, ki se je pojavila zaradi nezadostne lepilnosti ionskega prevodnika. Ne glede na to je bila hitrost obarvanja, in vsaj za nekaj 100 napetostnih ciklov tudi sama velikost obarvanja/razbarvanja, primerljiva z ECD-ji, sestavljenimi s plastmi, pripravljenimi po vakuumskih postopkih nanašanja.

Ormoliti (organically modified electrolytes) /11/ so eni od redkih ionskih prevodnikov, ki jih je možno pripraviti s sol-gel postopki. Ormoliti predstavljajo pomembno izboljšavo ionskih prevodnikov na osnovi dopiranih organskih polimerov, predvsem zaradi strukturne stabilnosti, (samonosne plasti debeline do 2 mm), nizke temperature steklastega prehoda in nizke kristaliničnosti, elastičnosti, lepilnih sposobnosti in predvsem zaradi zadosti visoke ionske prevodnosti ($10^{-3}\text{-}10^{-4}$ S/cm).

Ormoliti so električno prevodni analogi ormosilov in ormocerov, ki jih je leta 1985 uvedel Schmidt /12/. Tako je Ravaine /13/ pripravil prve organsko/anorganske hibridne ionske prevodnike, tako da je deloma zamenjal $\text{Si}(\text{OR})_4$ s polietilenglikolom (PEG). Spojine so bile podvržene počasni hidrolizi zaradi cepljenja Si-O-PEG vezi in s tem razpadu. Poisson /14/ in Charbouillot /15/ sta pripravila ionsko prevodne aminosile s hidrolizo in polikondenzacijo prekursorjev $\text{Si}(\text{OR})_{4-x}\text{R}_x$ ($\text{R}_x = \text{-(CH}_2\text{)}_2\text{-NH}_2$) v kombinaciji z različnimi anioni (CF_3SO_3^- , HCl , HCH_3COO , itd.). Vendar pripravljene geli niso imeli ionske prevodnosti, večje od 10^{-5} - 10^{-6} S/cm.

Judeinstein et al. /16/ so v svojih obsežnih raziskavah ormolitov ugotovili, da je njihova struktura dvofazna s strukturnimi enotami SiO_2 , ki tvorijo fraktalne skupke, povezane z mehčalom, kot je to npr. PEG.

Namen tega dela je uporabiti ormolit, ki smo ga sintetizirali v laboratoriju, za pripravo ECD-ja in pokazati, kakšne so lastnosti teh ionskih prevodnikov v njem. V ta namen smo pripravili ormolit iz glicidopropiltrioksilana (GPTMS) v kombinaciji s PEG in LiClO_4 , ki je bil dodan kot vir Li^+ ionov /17/. Po drugi strani pa smo želeli pokazati, kako vplivajo na delovanje ECD-ja nove protielektrode s pasivnim odzivom za interkalacijo ionov na bazi SnO_2 , dopiranega z Mo in Sb.

Prve SnO_2 plasti s sposobnostjo hranjenja ionov so sintetizirali Olivi et al. /18/ z esterifikacijsko reakcijo, izhajajoč iz Sn citrata kot prekursorja. Vendar je bila sposobnost za hranjenje ionov teh plasti le $4 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, vsekakor premajhna za delovanje ECD-ja. Bistveno boljše SnO_2 plasti nam je uspelo pripraviti iz koloidnih raztopin SnCl_4 prekursorja /19-21/. Njihova ionska kapaciteta je bila do $12 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, predvsem zaradi poroznosti plasti in dokaj visoke elektronske prevodnosti ($100\text{-}1000$ S/cm), ki smo jo dosegli z dopiranjem SnO_2 z Sb in Mo.

Kot zadnji cilj tega prispevka pa želimo opredeliti optične lastnosti ECD-jev. V ta namen smo pripravili dva tipa ECD-jev: prvega s sestavo $\text{WO}_3/\text{ormo-lit}/\text{Sb}:\text{SnO}_2$ in $\text{WO}_3/\text{ormolit}/\text{Mo}:\text{SnO}_2$ ter drugega z enako sestavo vendar protielektrodo, ki nima optično pasivnega odziva. V ta namen smo izbrali $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (maghemit) (22), ki kaže mešan anodni/katodni elektrokromizem in se pri interkalaciji ionov razbarva iz osnovne rumene v zelenkasto-sivo barvo.

Lastnosti ECD-jev smo predstavili tako, da smo izmerili njihov električni odziv s ciklično voltometrijo, elektrokromne lastnosti pa smo opredelili z in-situ UV-VIS spektroelektrokemijskih merjenj sklopov in posameznih plasti. Vizualni učinek (photopic transmittance) in obarvanje obeh vrst ECD-jev pa smo izrazili z barvnimi koordinatami ter svetlosti plasti. Ta način je nujen, če želimo opredeliti vpliv substraktivnega mešanja barv, do katerega pride v ECD-jih z $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

2 Eksperimentalni del

a) Priprava tankih plasti in ECD-jev

- (i) Transparentne prevodnike smo dobili pri podjetju Pilkington (UK) (K-glass) s plastno prevodnostjo $10 - 16 \Omega/\square$ in debelino stekla 3 mm.

- (ii) Aktivno elektrokromno plast WO_3 smo sintetizirali iz perokso-polivolframove kisline po postopku, ki ga je uvedel Kudo /23/. Tako smo kovinski W (5 g, Fluka) raztopili v 30 % H_2O_2 (20 g) in po 10 urah mešanja ob prisotnosti Pt mrežice, ki je rabila za katalitsko odstranitev nezreagiranega, t.i. prostegega H_2O_2 , dodali v turbidno motno belo raztopino EtOH in mešali še dve uri, vse dokler se ni raztopini spremenila barva v rumeno. Viskoznost smo potem uravnali z dodatkom EtOH. Plasti smo pripravili z vlečenjem (1 cm/min) K-glass podlage iz sola in po žganju pri 200 °C (15 min) naredili WO_3 z amorfno strukturo. Debelina enkrat povlečenih plasti je bila 150 nm, kar kaže na dober izkoristek depozicijske metode.
- (iii) Ionska hranilnika Sb:SnO₂ in Mo:SnO₂ smo pripravili po postopkih, navedenih v svojih prejšnjih objavah /19-21/. Debelina plasti, uporabljenih v ECD-jih, je bila 276 nm za Sb:SnO₂ (3x vlečena plast) in 150 nm v primeru Mo:SnO₂ (1x vlečena plast). Razlog za razliko v številu vlečenj je različen izkoristek nanosa za obe plasti. $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ smo tudi pripravili po sol-gel postopku /22/. Plasti imajo navadno debelino 120 nm, ki jo dosegamo z enkratnim vlečenjem iz sola. Vendar smo za pripravo ECD-ja uporabili tanjšo plast (57 nm), kar smo dosegli s primernim razredčenjem sola.
- (iv) Ormolit smo pripravili po sol-gel postopku iz GPTMS-ja /17/, ki rabi kot elastična matrika z izboljšanimi mehanskimi lastnostmi v kombinaciji s tetraetoksisilanom (TEOS), tetraetilenglikolom (TEG) in litijevo soljo (LiClO_4) /8/. Na koncu priprave smo dodali še $\text{Ti}(\text{OPri})_4$, s čimer smo izboljšali mehansko trdnost ormolita. ECD smo pripravili tako, da smo nanесли ormolit med aktivno in protielektrodo, ki sta bili opremljeni z distančniki (500 nm). Celico smo zalepili z epoksi lepilom (Ciba Geigy, Araldite) in sušili 4 ure pri 80 °C.

b) Uporabljene aparature in meritveni postopki

Eksperimente ciklične voltometrije (CV) in kronoamperometrije (CPC) smo opravili na potenciostatu/galvanostatu EG&GPAR, opremljenim z računalniško opremo 270 Electrochemical Analysis Software. V trielektrodnem sistemu smo uporabili Pt elektrodo kot protielektrodo, Ag/AgCl (1 M LiCl v MeOH), kot referenčno elektrodo za nevodne elektrode (1 M LiClO_4 v propilen karbonatu (PC)) in tanke plasti kot delovne elektrode. Hitrost preleta potenciala je bila 20 mV/s. Elektrokemične meritve plasti in ECD-jev so bile opravljene na enak način. Pri elektrokemičnih materialih ECD-jev smo uporabili proti-elektrodo kot referenčno elektrodo.

Optične in in-situ UV-VIS spektroelektrokemične meritve smo opravili na instrumentu Hewlett Packard 8452A Diode-Array spektrometru, opremljenem s trielektrodo elektrokemično celico z dimenzijami $\Phi 50 \times 80$ mm, v katero smo nalili LiClO_4/PC elektrolit (1 M). Celica je bila opremljena s kremenovimi okenci, ki so dopuščala merjenje spektrov v spektralnem območju spektrometra, t.j. od 300 do 820 nm. Pri vseh merjenih spektrih v celici je bila referenčna celica napolnjena z elektrolitom.

Spektroelektrokemična celica in ECD-ji so bili vezani na EG&G PAR 273 kompjuteriziran potenciostat/galvanostat, opremljen s softverom 270 Electrochemical Analysis Software, kot je to navedeno že zgoraj.

Impedančne meritve smo opravili s HP 4284A Precision LCR Meter v frekvenčnem območju od 1 MHz do 20 Hz. Merjena plast ormolita v debelini 500 nm je bila razmazana med dvema Cu ploščicama, ki smo ju predhodno očistili z HNO_3 in EtOH. Temperaturno odvisnost ionske prevodnosti smo opravili s temperaturno kontroliranim sistemom Yokogawa U537 (z natančnostjo nastavitve ± 0.5 °C) v temperaturnem območju od 25 do 100 °C. Termočlen smo postavili 1 cm nad merjene Cu ploščice z ormolitom, in sicer v električno gret blok. Arrheniusov diagram smo določili po postopku, navedenem v ref. /24/.

- (v) Barvne koordinate (X,Y) in tristimulus (Y) vrednosti plasti smo določili po standardnem postopku /25/, pri čemer smo uporabili za vhodne podatke merjene spektre plasti v različnih stanjih obarvanja in razbarvanja.

3 Rezultati in diskusija

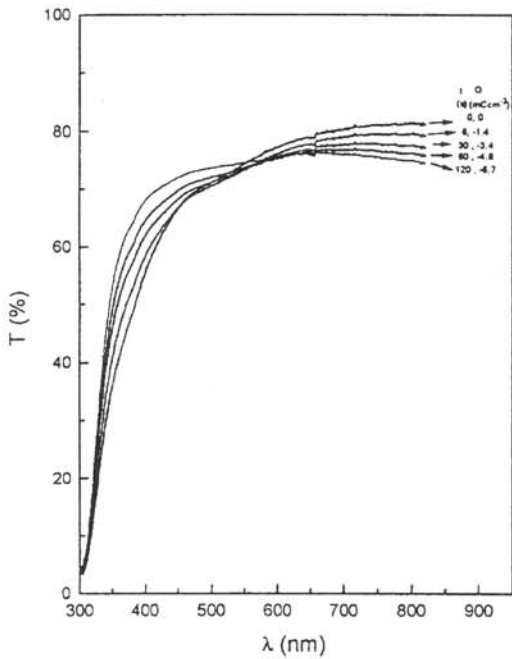
(i) Lastnosti posameznih plasti

a) Optične lastnosti

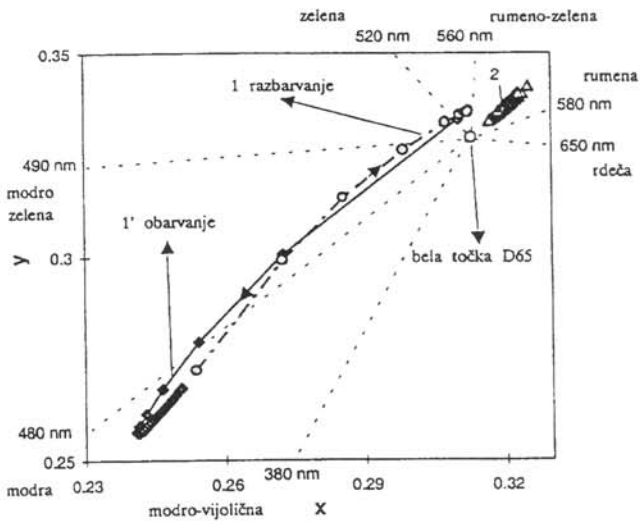
Optična pasivnost Sb:SnO₂ in MoSnO₂ se kaže v tem /20/, da se pri interkalaciji ionov prepustnost plasti v spektralnem območju 300- 820 nm zmanjša oz. poveča pri deinterkalaciji. V tem pogledu sta oba ionska hranilnika celo boljša od CeO₂ plasti, ki vsaj v območju krajših valovnih dolžin $\lambda < 350$ nm kaže izrazito zmanjšanje oz. povečanje prepustnosti z interkalacijo/deinterkalacijo ionov /26/. Podobno se tudi optične lastnosti CeO₂-TiO₂ plasti spremenijo z dodatkom TiO₂ /27/, in sicer tako, da se pojavi absorpcija s centrom pri 310nm, ki je odgovorna za rumenkasto barvo CeO₂-TiO₂ plasti. Nasprotno od CeO₂ in CeO₂-TiO₂, Sb:SnO₂ in Mo:SnO₂ ne spremenita svoje prepustnosti v celotnem vidnem območju sončnega sevanja za več kot 2 %, kar nima vpliva na barvo plasti. Zato barvnih koordinat in ustreznih kolorimetričnih količin za ti dve protielektrodi ne navajamo.

$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ kot zgled ionskega hranilnika z mešanim katodnim in anodnim elektrokromizmom kaže izrazit padec spektralne transmitivnosti pri valovnih dolžinah, večjih od $\lambda = 500$ nm pri katodnih napetostih, t.j. interkalaciji ionov, medtem ko se transmitivnost poveča pri valovnih dolžinah, manjših od 500 nm (Sl. 1). Spremembe v spektralni transmitivnosti plasti se odražajo tudi v spremembi barvnih koordinat in ki jo ima tristimulus (Y) vrednost plasti. Tako imajo npr. plasti takoj po pripravi izrazito rumeno barvo in se pri katodnih napetostih razbarvajo v zelenkasto-sivo. Razbarvanju sledi ponovno obarvanje pri anodnih napetostih, vendar plasti ne dosežejo več enakega barvnega odtenka in svetlosti, kot so jih imeli pred prvim potencialnim ciklom, torej na začetku elektrokromnega procesa. Proces postopnega razbarvanja filmov se nadaljuje s ponavljajočim potencialnim krožnim procesom in se ustavi pri 20-30-tem potencialnem ciklu, ko sta barvni spremembi plasti v obarvanem (oranžna barva) in v razbarvanem stanju (zelenkasto-siva) najmanjši. Kljub temu

je še vedno zadosti veliko, da vpliva na barvno spremembo ECD-ja (gl. dalje) (Sl. 2).

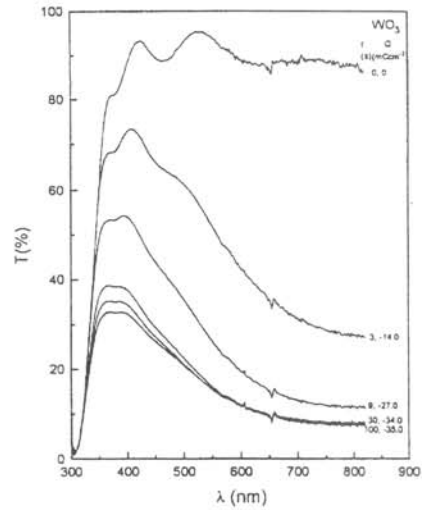


Slika 1: Elektrochromni odziv γ -Fe₂O₃ (d = 57 nm) plasti v spektralnem območju 300-820 nm, merjen v tekočem (1M LiClO₄/PC) elektrolitu. Prikazan je le katodni odziv (-1.5 V) v odvisnosti od časa (v s) in interkaliranega naboja Q (v mC/cm²)

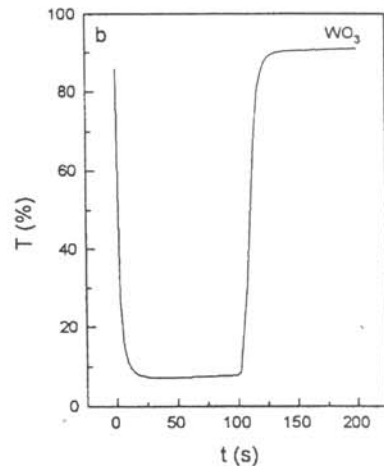
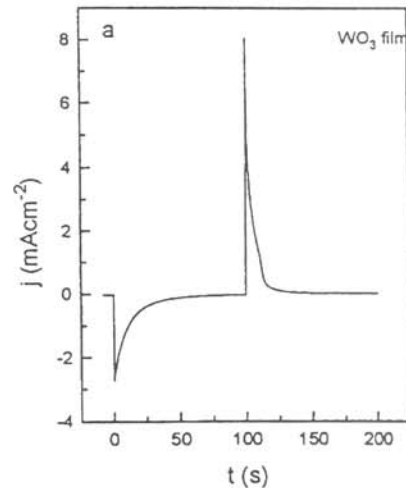


Slika 2: Sprememba barvnih koordinat v CIE 1931 (2° opazovalec) sistemu za WO₃ (1) in γ -Fe₂O₃ (2) plasti pri katodnih in anodnih napetostih (Tabela 1). Puščice označujejo obarvanje in razbarvanje omenjenih materialov

Optične lastnosti elektrochromne aktivne WO₃ plasti se znatno razlikujejo od lastnosti obeh ionskih hranilnikov. Padec transmisije je sicer velik v vsem spektralnem območju, vendar je pri daljših valovnih dolžinah



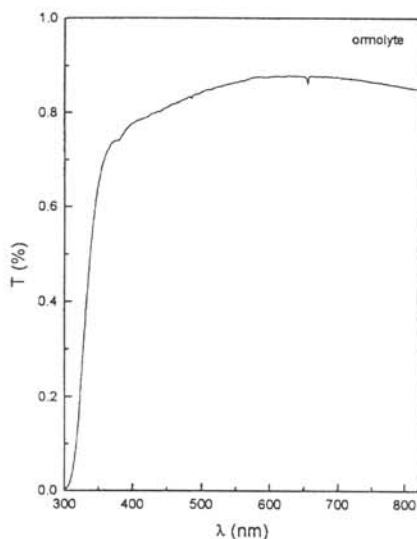
Slika 3: Spremembe spektralnih transmittivnosti (v %) WO₃ (d = 150 nm) plasti v odvisnosti od časa (v s) in interkaliranega naboja Q (v mQ/cm²), izmerjena v tekočem 1M LiClO₄/PC elektrolitu. Katodno obarvanje pri -1 V (Tabela 1)



Slika 4: Monokromatski odziv (v %) (b) WO₃ (d = 150 nm), merjen pri katodnem potencialu -1.0 V in anodnem potencialu +1.0 V v odvisnosti od časa in (a) ustrezna gostota tokovnega odzivanja (v mA/cm²)

($\lambda > 550$ nm) bistveno večji kot pri krajših, kar je tudi razlog za modro obarvanje plasti, ki doseže pri $\lambda = 820$ nm vrednost nad 65 % (Sl. 3). To so že vrednosti, ki jih sicer srečujemo pri najboljših WO_3 plasteh, pripravljenih z naprševanjem ali naparovanjem z elektronskim curkom /28/. Hitrost monokromatskega odziva ($\lambda = 820$ nm) je 25 sekund in se ne spreminja z večanjem števila opravljenih ciklov (Sl. 4). Podobno drži tudi za velikost obarvanja, kar potrjuje potencialno možnost uporabe WO_3 plasti v ECD-jih. Takojšen maksimalni odziv na interkalacijo ionov je prednost po sol-gel postopku narejenih plasti, saj nasprotno temu napršene potrebujejo daljšo aktivacijo z nizko napetostnim krožnim procesom.

Barvne spremembe (Sl. 2) WO_3 plasti so velike in usmerjenost veznice, ki povezuje obe skrajni točki obarvanja in razbarvanja z robom barvnega trikotnika, kaže k $\lambda = 470$ nm, kar potrjuje, da se plast obarva modro. Pri tem se spremeni tudi njegova svetlost, ki pade na vrednosti 30-35 %, kar je že primerljivo z obarvanjem, ki jih kažejo napršeni WO_3 .



Slika 5: Optični spekter (v %) ormolita ($d = 500$ nm) v spektralnem območju 300-820 nm, nanesena med dve ITO stekli, glede na prazno celico (zrak kot referenca)

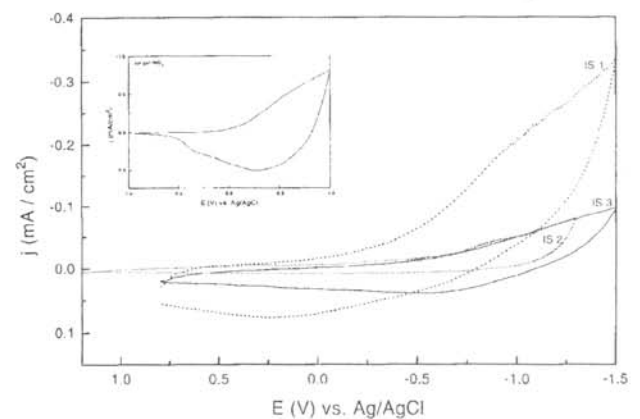
Optične lastnosti ormolita so prikazane na sliki 5. Kot je razvidno iz visoke spektralne transmittivnosti 500 nm debele plasti ormolita, njegova uporaba v ECD-ju bistveno ne zmanjša transmittivnosti celotnega sklopa in je podobna drugim tipom ionskih (H^+ ali Li^+) prevodnikov /29/.

b) Elektrokemične lastnosti

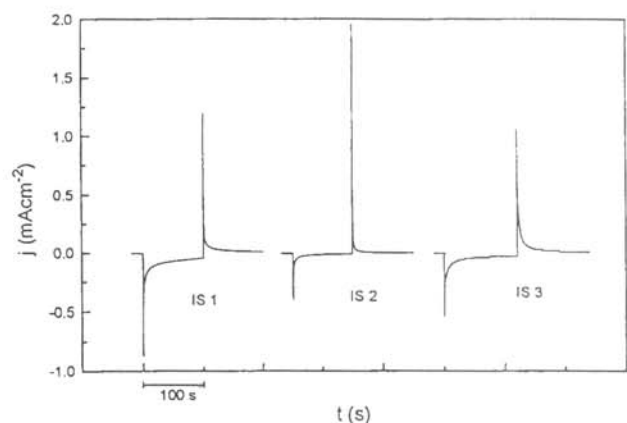
Elektrokemične lastnosti ionskih hranilnikov in WO_3 plasti so prikazane na slikah 6, 7. Ciklični voltamogrami ionskih hranilnikov so si podobni in kažejo slabo definirane redoks procese, ki potekajo v plasteh pri interkalaciji/deinterkalaciji Li^+ ionov iz plasti in v njej, ki je v kontaktu s tekočim Li^+ /PC elektrolitom. Vrednosti interkaliranih nabojev so do 12 mC/cm^2 (Tabela 1) in so najmanjše za $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, in sicer zaradi majhne debeline plasti (57 nm). Dejansko je med vsemi ionskimi hranilniki $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ najboljši, kar pove ocena, da je in-

terkalirani/deinterkalirani naboj izražen na enoto debeline plasti (DQ/d) za $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ kar $0.1\text{-}0.2 \text{ mC/cm}^2\cdot\text{nm}$, medtem ko je za obe optično pasivni protielektrodi le $0.02\text{-}0.03 \text{ mC/cm}^2\cdot\text{nm}$ (Tabela 1). Zato tudi takšne razlike v uporabljenih debelinah vseh treh plasti. WO_3 ima za razliko od ionskih hranilnikov bistveno bolj izražen anodni vrh v cikličnem voltamogramu, kar kaže na bolj definirane redoks procese teh plasti. Sicer pa je tudi pri tej plasti katodni vrh slabo izražen, kar govori o amorfности plasti. Značilna pa je razlika v velikostih tokovnega odziva, ki je za WO_3 kar trikrat večja od ustreznih vrednosti, ki smo jih ugotovili pri optično pasivnih proti-elektrodah. To je pomembna ugotovitev, saj jasno kaže, da uporabljene protielektrode še vedno niso idealne, kar bi bile le v primeru, če bi bila njihova kapaciteta za skladiščenje ionov (DQ) enaka oni, ki jo ima aktivna elektrokromna plast WO_3 .

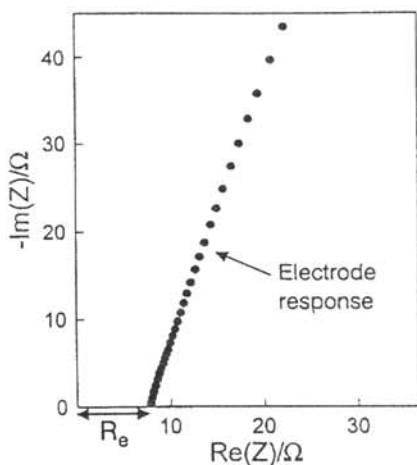
Elektrokemične lastnosti ormolitov, ki smo jih določili z impedančno spektroskopijo (Sl. 8,9) kažejo vedenje, ki je značilno za ionski prevodnik, ki je v stiku s tujima,



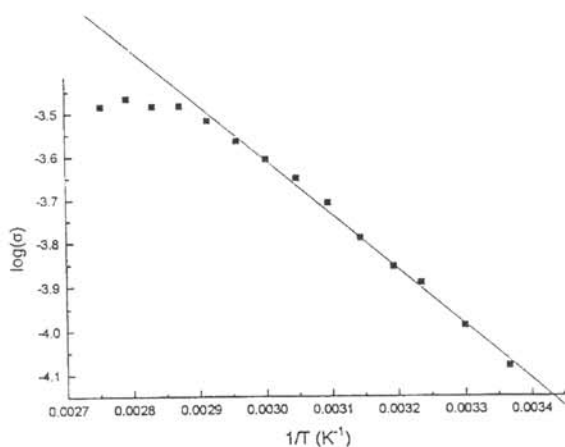
Slika 6: Ciklični voltamogrami WO_3 ($d = 150$ nm) plasti (v okvirju) ter protielektrod $\text{Sb}:\text{SnO}_2$ (IS1) ($d = 276$ nm), $\text{Mo}:\text{SnO}_2$ (IS2) ($d = 150$ nm) in $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (IS3) (57 nm). Hitrost preleta potenciala 20 mV/s . Za podrobnosti glej tabelo 1



Slika 7: Tokovni odzivi plasti $\text{Sb}:\text{SnO}_2$ (IS1), $\text{Mo}:\text{SnO}_2$ (IS2) in $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (IS3), merjenih pri potencialih -1.3 V in $+1.2 \text{ V}$ (IS1 in IS2) in -1.5 V in 0.7 V (IS3)



Slika 8: Impedančni odziv ormolita



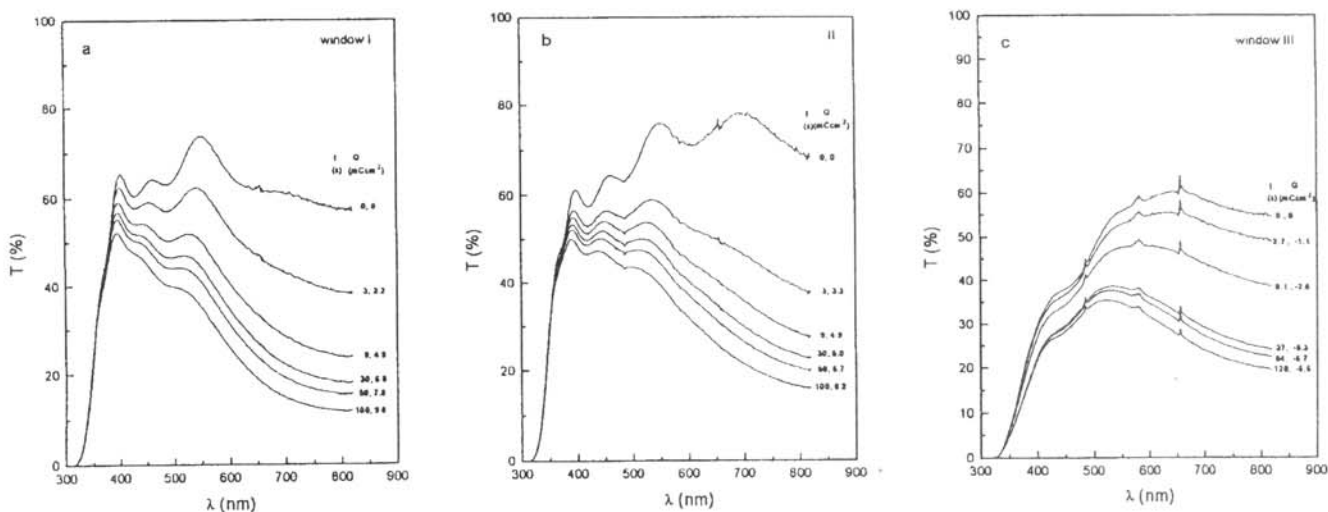
Slika 9: Arrheniusov diagram ormolita v temperaturnem območju od 25°C do 90°C

nesorodnima elektrodama. Visoko-frekvenčni del diagrama na realni osi določa ionsko prevodnost elektrolita (Re), medtem ko se majhni krogi na premici pojavijo zaradi kapacitivnostnega vedenja meje med nosilnima Cu elektrodama in samim ionskim prevodnikom (značilna vrednost kapacitance je $5 \cdot 10^{-7} \text{ F} \cdot \text{cm}^{-2}$). Temperaturno odvisnost ionske prevodnosti in ustrežno aktivacijsko energijo smo ugotovili iz Arrheniusovega diagrama, ki vse do 80 °C kaže enovit proces prevajanja ionov, za katerega je značilna nizka aktivacijska energija, ki je 0.25 eV - 0.005 eV. Nad 80 °C aktivacijska energija za transport ionov izgine, kar nakazuje, da je prenos elektrine z mobilnimi ioni pri tej temperaturi že nasičen. Stabilnost ormolita je visoka in se je pokazala v tem, da tudi pri segrevanju ormolita 2 dni pri 70 °C ni prišlo do spremembe njegove ionske prevodnosti.

(ii) Lastnosti ECD-jev

a) Optične lastnosti

Spremembe spektralne transmittivnosti vseh ECD-jev (I., II. in III.) z odgovarjajočimi barvnimi spremembami so prikazane na sl. 10 in 11. Če primerjamo spremembe spektralnih transmittivnosti ECD-jev I in II z ustreznimi spremembami samega WO₃ potencialno krožno procesiranega v tekočem Li⁺/PC elektrolitu, je očitno, da spektralna transmittivnost WO₃ določa optični odziv obeh ECD-jev. Za ECD III pa je očitno vpliv tako WO₃ kot γ-Fe₂O₃. Nesporno je tudi dejstvo, da pri ECD-jih I in II ne dosežemo takšnih sprememb spektralne transmittivnosti, kot bi jo pričakovali glede na spremembe, ki jih kaže sam WO₃. To je posledica nezadostne ionske kapacitete protielektrod, ki ne morejo oskrbeti zadostne količine ionov, da bi se aktivirali vsi redoks centri v WO₃. Razlike v DQ-jih aktivne (WO₃) in obeh proti elektrod so namreč prevelike (~1:3) (Tabela 1). Podobno velja tudi za ECD III, pripravljen z γ-Fe₂O₃.



Slika 10: Spremembe spektralnih transmittivnosti ECD-jev WO₃/ormolit/Sb:SnO₂ (a), WO₃/ormolit/Mo:SnO₂ (b) in WO₃/ormolit/γ-Fe₂O₃ (c), pri katodnem obarvanju (-3.0 V za (a),(b) ter -2.0 V za (c)) v odvisnosti od časa (v s) in interkaliranega naboja (v mQ/cm²)

Tabela 1: Elektrokemične in elektrokromne lastnosti ECD-jev s sestavo WO_3 /ormolyte®/IS
 IS: 1 - Sb(7%): SnO_2 (3x), 2 - Mo(10%): SnO_2 (1x), 3 - γ - Fe_2O_3 (1x);
 (1x) oz. (3x) pomeni število plasti

Elektrokromni sklop (ECD)								
Definicija sklopa		$Q_{(de)int}$ mCcm ⁻²				T_{obaran} %	$T_{razbarvan}$ %	ΔT %
		Q_{1a}	Q_{1b}	Q_{2a}	Q_{2b}	$\lambda=820nm$	$\lambda=820nm$	$\lambda=820nm$
I.	IS:1/ormolyte®/ WO_3	-9.8	9.7	-5.6	5.6	11.8	56.8	45.0
II.	IS:2/ormolyte®/ WO_3	-7.4	7.4	-5.0	5.0	15.9	69.3	53.4
III.	IS:3/ormolyte®/ WO_3	-6.6*	6.6*	-5.7	5.6	19.5	53.5	34.0

Elektrokromni WO_3 film				
Definicija sklopa		$Q_{de(int)}$ mC/cm ⁻²		ΔT %
		1M LiClO ₄ /PC		$\lambda=820nm$
		CPC pri -1V 100s	CPC pri 1V 100s	
I.	IS:1/ormolyte®/ WO_3	-35.7	35.0	83.2
II.	IS:2/ormolyte®/ WO_3			
III.	IS:3/ormolyte®/ WO_3			

Q_{1a} : -3V, 100s; Q_{1a}^* : -2V, 120 s;

Q_{1b} : 2V, 100s; Q_{1b}^* : 2V, 120 s;

$Q_{2a,2b}$ - izračunani z integriranjem ciklovoltamogramov

Elektrokemične lastnosti IS filmov					
Definicija filma	d (nm)	$Q_{(de)int}$ mCcm ⁻²		$Q_{(de)int}/d$ μ Ccm ⁻² nm	
		1M LiClO ₄		1M LiClO ₄	
		Q_{1a}	Q_{1b}	Q_{1a}/d	Q_{1b}/d
1.Sb(7%): SnO_2 (3x)	276	-8.9	2.9	-32.2	10.5
2.Mo(10%): SnO_2 (1x)	170	-3.2	1.9	-18.8	11.2
3. γ - Fe_2O_3 (1x)	59	-6.8	5.3	-114.4	90.5

Q_{1a} : -1.3V, 100s; Q_{1a}^* : -1.5V, 120 s;

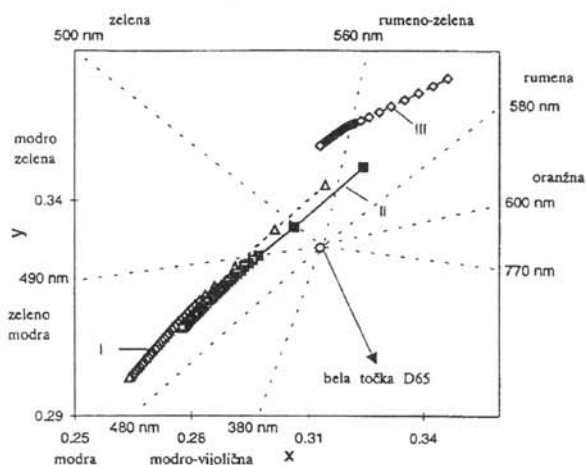
Q_{1b} : 1.2V 100s; Q_{1b}^* : 0.7V, 120 s;

Barvne spremembe ECD-jev v celoti podpirajo zgornje ugotovitve, ki smo jih dobili iz opazovanja ustreznih spektralnih transmittivnosti, le da so rezultati še bolj nazorni. Kot prvo se vidi, da je sprememba barve manjša, na kar kažejo manjše dosežene vrednosti, merjene glede na točko standardnega opazovalca (CIE65 observer), in čista barva na robu barvnega trikotnika. Tudi barvni odtonek se spremeni, saj se smer veznice obeh stanj - obarvanega in razbarvanega - pomakne od 470 nm v primeru samega WO_3 na 475 nm pri ECD-jih. Tudi sprememba svetlosti je pri obeh ECD-jih (I in II) približno enaka (Sl. 12), kar pomeni, da oba ionska hranilnika delujeta približno enako dobro. Majhna razlika v stopnji obarvanja med ECD-jem I in II

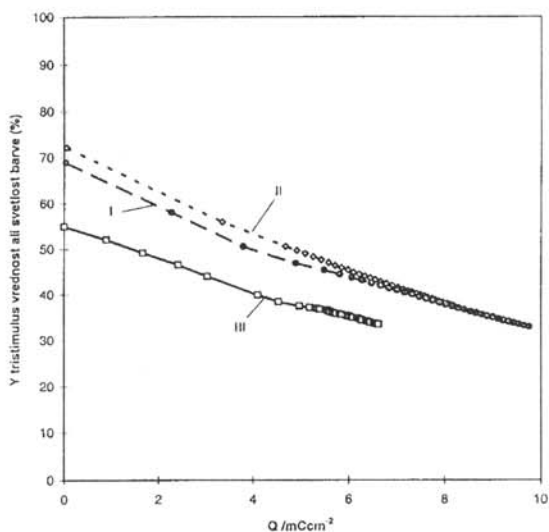
je v skladu z opaženimi vrednostmi spektralnih transmittivnosti obeh sklopov. Drugačne barvne spremembe pričakujemo pri ECD III, sestavljenem iz WO_3 in γ - Fe_2O_3 . Po pričakovanju je fotopična prepustnost, izražena z vrednostjo Y za ECD III podobna, kot za oba druga ECD-ja (I in II). To je v skladu z domnevo, da obarvanje WO_3 določa končno in maksimalno obarvanje ECD-jev.

Sprememba barvnih koordinat pri prehodu iz razbarvanega stanja v obarvano (slika 11) pa pokaže, da je barva sklopa v prvem stanju oranžna ($\lambda = 585$ nm) v drugem pa zelenomodra ($\lambda = 485$ nm). Pri vmesnih napetostih pa se preliva od vmesnih barv - rumene,

rumeno-zelene - do zelene. Barvna sprememba je zvezna in je ni zamenjati s polielektrokromizmom, ki ga kažejo kovinski heksacianometalati, ftalocianini in drugi mešano organski - anorganski sistemi /30/.



Slika 11: Spremembe barvnih koordinat ECD-jev WO_3 /ormolit/Sb:SnO₂ (I), WO_3 /ormolit/Mo:SnO₂ (II) in WO_3 /ormolit/ γ -Fe₂O₃ (III) pri katodnem obarvanju (-3.0 V za I,II in -2.0 za III). Vsaka točka odgovarja enemu od spektrov na sliki 11. Puščice označujejo obarvanje in razbarvanje omenjenih materialov

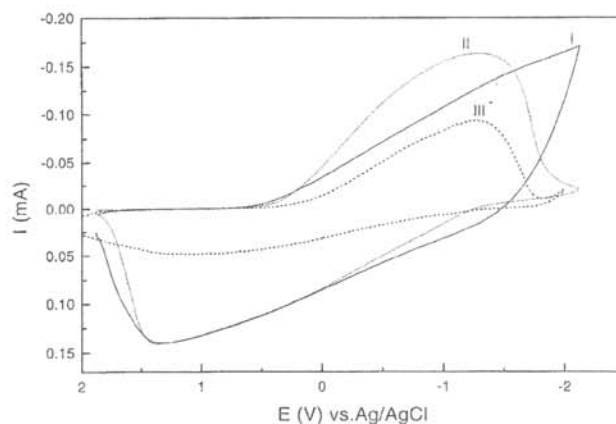


Slika 12: Tristimulus (Y) vrednosti ECD-jev WO_3 /ormolit/Sb:SnO₂ (I), WO_3 /ormolit/Sb:SnO₂ (II), WO_3 /ormolit/Mo:SnO₂ (II) in WO_3 /ormolit/ γ -Fe₂O₃ (III) v odvisnosti od interkaliranega naboja Q (mC/cm²). (Tabela 1)

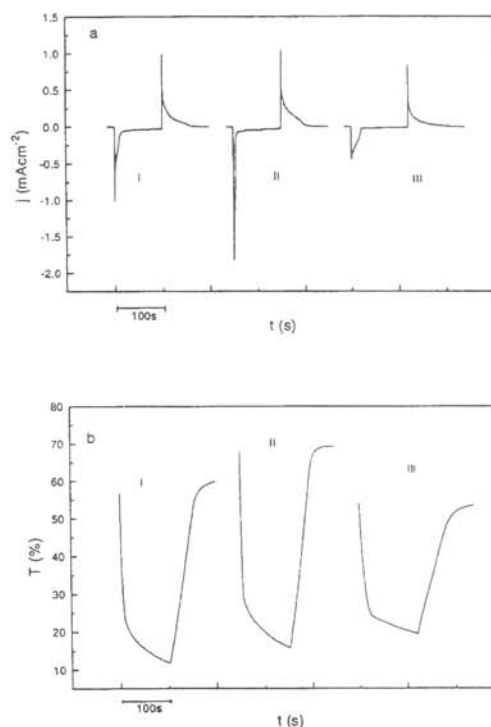
b) Elektrokemične lastnosti

Kot je razvidno iz izmerjenih tokovno-napetostnih odzivov ECD-jev (sl. 13,14), je kulonski izkoristek ECD-ja I in II skoraj idealen, t.j. razmerje med interkaliranim in deinterkaliranim nabojem je blizu 1 (Tabela 1). To tudi drži za ECD III, le da je v tem primeru bistveno slabše izražen anodni vrh v primerjavi s katodnim, kar pa ne drži za ECD I in II, kjer sta oba vrhova enako dobro

izražena in kažeta na dobro definirane redoks procese, ki potekajo na obeh elektrodah sklopa.



Slika 13: Ciklični voltamogrami ECD-jev WO_3 /ormolit/Sb:SnO₂ (I), WO_3 /ormolit/Mo:SnO₂ (II) in WO_3 /ormolit/ γ -Fe₂O₃ (III). Hitrost preleta potenciala 50 mV/s za I,II in 20 mV/s za III. Protielektroda kot referenca



Slika 14: Sprememba toka (a) in monokromatske transmittivnosti ($\lambda = 820$ nm) (b) ECD-jev WO_3 /ormolit/Sb:SnO₂ (I) WO_3 /ormolit/Mo:SnO₂ (II) in WO_3 /ormolit/ γ -Fe₂O₃ (III) pri katodnem potencialu (-3.0 V za I,II in -2.0 V za III)

Hitrost obarvanja in razbarvanja je moč oceniti iz odzivov monokromatske prepustnosti ECD-jev (sl. 14). Vsi so si podobni, so pa precej različni od monokromatskega odziva aktivne plasti WO_3 (sl. 4). To se ujema z

ugotovitvijo, da bi lahko bila hitrost obarvanja ECD-jev I in II še večja, če bi bila ionska kapaciteta obeh protielektrod primerljiva z WO_3 . Očitno ni možno izkoristiti zelo dobre elektrokromne aktivnosti WO_3 -ja, ne da bi v ECD-ju imeli protielektrodo, katere ionska kapaciteta bi bila primerljiva z WO_3 ali vsaj velikostnega reda nad 20 mC/cm^2 . Zato so naši nadaljnji poizkusi usmerjeni v izdelavo novih ECD-jev, v katerih bodo sedanje protielektrode nadomestili z debelejšimi protielektrodnimi plastmi z zahtevano večjo ionsko kapaciteto.

4 Sklep

ECD-ji, ki smo jih pripravili iz plasti, pripravljenih po sol-gel postopku z uporabo optično pasivnih protielektrod so primerljivi z ECD-ji, sestavljenimi iz plasti, narejenih z vakuumskimi metodami nanašanja in Li^+ polimernimi ionskimi prevodniki.

Posebno WO_3 se je pokazal kot plast, ki ima vse možnosti, da se uporablja v komercialnih ECD-jih, seveda če bi za to bila na razpolago tehnologija, ki bi omogočala nanos plasti velikih dimenzij (do 1 m^2).

Obe optično pasivni protielektrodi na bazi dopiranega SnO_2 sta izpolnili pričakovanja: sta stabilni, kompatibilni z WO_3 in ormolitom, in bi v primeru večjih debelin, ki bi zagotavljale ionsko kapaciteto nad 20 mC/cm^2 , že bili zadosti kvalitetni, da bi lahko v celoti izkoristili obarvanje WO_3 v ECD-ju.

Ormolit je opravil svojo vlogo v sklopu, ne da bi se tvorile razpoke, mehurčki ali da bi prišlo do delaminacije sklopa. Njegova ionska prevodnost je zadosti velika, da ne vpliva na hitrost in na obseg obarvanja ECD-jev.

Primerjava izmerjenih mehanskih trdnosti (FAGG) sklopov, lepljenih z ormolitom z vrednostmi, ki jih kažejo ECD-ji pripravljene z Li^+ polimernimi ionskimi prevodniki, je pokazala, da so mehanske lastnosti naših sklopov boljše zaradi odlične adhezivnosti ionsko prevodnih gelov.

Zahvala

Zahvaljujemo se Mihaeli Požnenel za tehnično pomoč. Posebna zahvala gre Ministrstvu za znanost in tehnologijo, ki sofinancira projekt J1-5012.

5 Literatura

1. C.G. Granqvist, *Materials Science for Solar Energy Conversion Systems*, Pergamon Press, Oxford, 1991
2. B. Scrosati, *Laminated Electrochromic Display and Windows* p.8, in *Applications of Electroactive polymers*, ed. B. Scrosati, Chapman & Hall, 1993
3. P. Baudry, A.C.M. Rodrigues, M.A. Aegerter and L.O.O. Bulhões, *J.Non-Cryst.Sol.* 121,1990,319
4. C.J. Brinker and G.W. Scherer, *Sol-gel Science*, Academic Press, London.
5. C.J. Brinker, A.J. Hurd, G.C. Frye, P.R. Schunk and C.S. Ashley in Z. Hensch and J.K. West (ed.), *Chemical Processing of Advanced Materials*, Wiley, New York, 1992, 395
6. P. Judeinstein, J. Livage, A. Zarudiansky and P. Rose, *Sol.State Ionics* 28-30,1988,1722
7. N. Oezer, F. Tepehan and N. Bozkurt, *Thin Solid Films* 219,1992,193.
8. J.C.L. Tonazzi, B. Valla, M.A. Macedo, P. Baudry, M.A. Aegerter, *Proc. SPIE, Sol-gel Optics*, 1328,1990,375
9. M.A. Macedo, L.H. Dall'za Antonia, B. Valla and M.A. Aegerter, *J.Non-Cryst.Sol.* 147-148,1992,792
10. M.A. Macedo and M.A. Aegerter, *J.Sol-gel Sci.Technol.* 2,1994,667
11. H. Schmidt, *Mater.Res.Symp.Proc.* 180,1990,961
12. H. Schmidt, H. Scholze, A. Kaiser, *J.Non-Cryst. Solids* 63, 1984,1.
13. D. Ravaine, A. Seminel, Y. Charbouillot, M.A. Vincens, *J.Non-Cryst. Solids* 82,1986,210
14. C. Poisignon, *Mater.Sci. and Eng.* B3,1989,31
15. Y. Carbouillot, D. Ravaine, M. Armand, C. Poisignon, *J.Non-Cryst. Solids* 103,1988,325
16. P. Judeinstein, J. Titman, P. Stamm and H. Schmidt, *Chem.Mater.* 6,1994,127
17. U. Lavrenčič-Štangar, U. Opara and B. Orel, *J.Sol-gel Sci.Technol.* 1996, v tisku.
18. P. Olivé, E.C. Pereira, E. Longo, J. Varely and L.O. Bulhões, *J.Electrochem.Soc.* 140,1993,L81
19. B. Orel, U. Lavrenčič-Štangar, U. Opara, M. Gaberšček and K. Kalcher, *J.Mater.Sci.* 5(4),1995,617
20. B. Orel, U. Lavrenčič-Štangar, K. Kalcher, *J.Electrochem.Soc.* 141,1994,127
21. B. Orel, U. Lavrenčič-Štangar, Z. Crnjak-Orel and P. Bukovec, *J.Non-Cryst. Solids* 167,1994,272
22. B. Orel, M. Maček, F. Švegl, K. Kalcher, *Thin Solid Films* 246,1994,131
23. S. Takano, A. Kishimoro, K. Hinokuma and T. Kuds, *Sol.State Ionics* 70/71,1994,636
24. M. Gaberšček, J. Jamnik and S. Pejovnik, *J.Electrochem.Soc.* 140,1993,308
25. T. Furuto, T. Shimomura, H. Mada, S. Kobayashi, *Japanese J.Appl.Phys.* 20,1981,L768
26. U. Lavrenčič-Štangar, B. Orel, I. Grabec, B. Ogorevc and K. Kalcher, *Solar Energy Mater. and Solar Cells* 31,1991,171
27. M.A. Sainz, A. Duran and J.M. Fernandez Navarro, *J.Non-Cryst. Solids* 121,1990,315
28. A.M. Andersson, C.G. Granqvist and J.R. Stevens, *Appl.Opt.* 28,1989,3295
29. S. Passerini, B. Scrosati, V. Hermann, C.A. Holmblad and T. Barlett, *J.Electrochem.Soc.* 141,1994,1025
30. P.M.S. Monk, R.J. Mortimer, D.R. Rosseinsky, *Electrochromism VCH, Weinheim*, 1995,186

IZNAJDBA IN RAZVOJ KATODNE ELEKTRONKE IN DRUGIH VAKUUMSKIH ELEMENTOV ZA TELEVIZIJO (I. del)

Stanislav Južnič* in Vinko Nemanič, Inštitut za tehnologijo površin in elektrooptiko, Teslova 30, 1000 Ljubljana

Invention and development of cathode ray tube and other vacuum components of television (Part I.)

ABSTRACT

Next year we celebrate a century from invention of cathode ray tube. In the first part of the article the history of the vacuum components of television before the predominance of electronics is described. Special concern is put on the research done by Slovenes.

POVZETEK

Prihodnje leto bomo praznovali stoletnico iznajdbe katodne elektronke. V prvem delu razprave opisujemo razvoj vakuumskih komponent za televizijo pred prevlado elektronike. Posebno pozornost posvečamo raziskavam avtorjev slovenskega rodu.

1 Uvod

Težko bi našli področje, kjer se je vakuumna tehnika uveljavila močnejše kot ob razvoju televizije. Zgodovino fizike in tehnike lahko zadnjih sto let spremljamo tudi skozi prizmo razvoja vakuumne tehnike. Zaradi prepletenosti pa je kaj težko ločiti prispevek posamezne veje od napredka drugih.

Ob vsakdanjem delu z računalnikom ali pri gledanju TV zvečer nas še vedno večina sedi za nerodno katodno elektronko**, ki praznuje drugo leto častitljivih sto let.

Za delovanje televizije kot sistema prenosa žive slike je poleg katodne elektronke pomembnih še mnogo drugih komponent, ki pa so vse, kljub vsemu, zopet povezane z vakuumom. Kvalitetne snemalne studijske kamere imajo namreč še vedno vgrajene po tri slikovne elektronke (npr. vidicon), oddajne in transmisijske postaje imajo ojačevalnike s končnimi mikrovalovnimi elektronkami.

Iz zgodovinskega razvoja bomo spoznali, koliko globokih spoznanj o sestavi atomov oz. trdne snovi je bilo potrebnih, da so lahko nato bistre domislice preko izumov in patentov pripeljale do današnjega stanja. Težko je nepristransko ovrednotiti vrednost posameznega prispevka k celoti. Odkritje luminiscence, fotoemisije, emisije elektronov iz vročih kovin in njihovih oksidov, delovanje elektronskih leč, odklonskih sistemov itd. je bilo treba s trdim delom tehnologov napraviti dosegljive tehnikom in uporabnikom. Nekaj mejnikov v

razvoju televizije bi lahko našli že v uvodu, a bi to nepristransko težko storili. Razvoj namreč še ni končan; med obetavnejšimi možnostmi posodobitve današnjega formata TV slike na enega od prihodnjih napovedanih standardov HDTV je znova: katodna elektronka. V prvem delu je prikazan razvoj katodne elektronke, to je elektronskooptičnega sistema za pretvorbo električnega signala v vzorec na zaslonu, ki ga oko zazna kot gibljivo sliko. Čeprav je tehnično izobraženemu bralcu delovanje oz. princip delovanja poznan, ga na kratko ponovimo. Zavedati se je treba, da je bilo ob nastanku idej o televiziji neznank in resnih težav nepregledno veliko. Velika večina elektronk ima za izvir elektronov vgrajeno oksidno katodo (Ba, Sr, Ca), ki pri 800°C emitira elektrone z gostoto približno 1A/cm². Za enako emisivnost bi bilo treba segreti volfram na 2800°C, kar bi otežilo preslikavo. Med katodo in prvo anodo je nameščena kontrolna ali modulacijska elektroda, Wehneltovalj, ki določa trenutni delež prepuščenih elektronov (=svetlost na ekranu). Katodni tok je le del vsega razpoložljivega toka, ki je omejen s prostorskim nabojem, zato je z modulacijsko napetostjo nastavitve sivega klina enostavna. Slika katode, preslikana z modulatorjem v t.i. presečišču, je predmet pri preslikavi z glavnim elektronskooptičnim (EO) sistemom, katerega prava slika nastane na zaslonu. EO sistem predstavljajo bodisi elektrostatične ali (izjemoma) elektromagnetne leče. Prve sestavlja niz valjev in zaslonk na primernih potencialih, magnetne leče so toroidne tuljave ali permanentni magneti. Na poti do zaslona snop elektronov odklanja časovno spremenljivo in medsebojno pravokotno elektrostatično ali elektromagnetno polje. Prvo je uporabljeno pri spremljanju hitrih sprememb signala (osciloskopi), televizijske in radarske katodne elektronke pa imajo praviloma magnetni odklon. Najvišji dovoljeni tlak je v vseh elektronkah določen predvsem z dolgotrajnim delovanjem oksidne katode. Povratni tok pozitivnih ionov, ki jih ustvarja elektronski tok na poti do zaslona, najbolj razpršuje ravno emisijsko mesto katode. Zaradi premajhnega vakuumskega znanja so bile, kot bomo videli v tekstu, elektronke v petdesetih letih opremljene s t.i. ionskimi pastmi, ki so blažile posledice ionskega bombardiranja katode. Zmanjševanje razprševanja na ekranu se je zmanjšalo z uvedbo neparjene tanke aluminijaste elektrode, ki je hkrati omogočila prehod na direktno odvajanje primarnega toka, kar so pri napetostih do 10 kV reševali s sekundarno emisijo. Danes velja za spodnje dopustno merilo, da sme tlak neoksidativne atmosfere v elektronki proti koncu uporabnosti (več let delovanja po nekaj ur na dan) priti v območje pod 1.10⁻⁵ mbar. Svetlost in ločljivost slike sta povezani z dvema nasprotujočima zahtevama: čim nižjo anodno napetostjo in čim večjo emisivnostjo katode. Kompromisi so ob povečevanju tehničnega in tehnološkega znanja rasli v prid obeh. Bralcem je morda za prikaz napredovanja primeren zgled povečevanje kvalitete monitorjev za PC; od VGA do standarda EGA ni minilo niti desetletje. Povečevanje ločljivosti pomeni povečevanje poljske

* 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.

** Dr. E. Kinsky se je zavzemal, da namesto katodna cev (nemško Bild Röhre ali angl. Cathode ray tube, v slovenščini uporabljamo izraz katodna elektronka. Namesto snemalna ali slikovna cev, ki jo uporabljamo za pretvorbo slike s fotokatode v električni signal pa je predlagal slikovna elektronka (angl. Image tube). Priznati je celo treba, da današnje katodne elektronke s kotom odklona 120 stopinj še komaj spominjajo na cev.

jakosti med elektrodami EO sistema in s tem povezanimi problemi hladne emisije, prebojev in nastanka plazme. Zgodnji poskusi uporabe hladne emisije za elektronski izvir so se končali z razočaranji in še danes niso prerasli stopnje tehnološke zrelosti za izdelek v široki uporabi. Prav tako so naštetih pojavi trd oreh tehnologov, kadar jih skušajo preprečiti; danes konstruirajo EO sisteme z zahtevo (pri stabilnem delovanju) za makro poljske jakosti 100 kV/cm. Barvna televizija je dobila tehnološko osnovo z uvedbo senčne maske ob koncu štiridesetih. Zanimivo je, da se drugi principi tvorbe barvne slike niso široko uveljavili kljub nekaterim specifičnim prednostim. Senčna maska namreč zadrži večino anodnega toka. Sony je s principom Trinitron, vpeljanim ob koncu šestdesetih, še vedno edini svetovni proizvajalec, ki mu je uspelo delež ekranskega toka povečati za večkrat. Prav tako je ostal za vojaško uporabo rezerviran sistem kontroliranega vodenja (beam index) enega samega elektronskega snopa.

Razveseljivo je, da smo vsaj v zgodnji dobi razvoja sodelovali tudi Slovenci in morda skromna samohvala, da smo negotovim zadnjim letom navkljub obdržali pri življenju osvojeno tehnologijo izdelave zahtevnih miniaturnih katodnih elektronk (Vakuumist, 26(4), 1991).

V nadaljevanju si bomo podrobneje ogledali zgodovinski razvoj katodne elektronke in drugih vakuumskih komponent za televizijo.

Ob razvoju telegrafije se je zdelo, da bo mogoče tudi slike prenašati na razdalje, ki presegajo fiziološke možnosti. Leta 1843 je Anglež Alexander Bain opisal sistem za prenos slik, predvsem kemično obarvanih portretov. Tok med elektrodama pritisnjenima na sliko, je vseboval podatke o narisanim. Bainov telegraf s popravki dunajskega mehanika Eklinga so uporabljali v Avstriji od leta 1847 do vpeljave Morsejevega telegrafa (Šubic, 1875, 21).

Vzporedno so razvili še druge načine za kemično detekcijo in električni prenos zapisa, med drugim Friderick Collier Bakewellov telegrafski faksimil leta 1847. Prenos slik gibanja je postal aktualen šele z iznajdbo kinematografa konec stoletja.

2 Senzorji in fotocelica

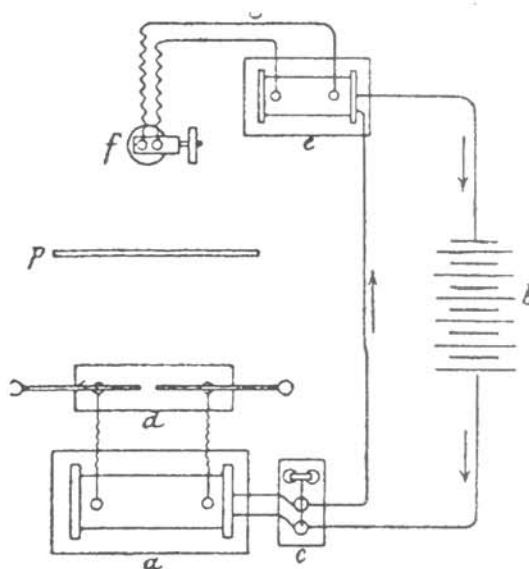
Pri televiziji je treba pretvoriti svetlobni signal v električni tok, ki so ga v prejšnjem stoletju že znali prenašati na velike razdalje. Alexandre Edmond Becquerel (1820-1891) je v Parizu leta 1839 prvi opazil, da svetloba povzroča električni tok v nekaterih elektrolitih.

Leta 1873 sta Willoughby Smith in njegov pomočnik, brzojavni uradnik May, po naključju odkrila svetlobno odvisnost električne prevodnosti selena med preizkušanjem podmorskih kablov na Irskem.

G. R. Carey je v Bostonu leta 1875 prvi opisal televizijski sistem s projekcijo slike objekta na fotoobčutljivo površino izolatorja, ki ni bil selen, temveč srebrova spojina. Angleža W.E. Ayrtton in J. Perry sta leta 1877 že uporabila selenske celice, B.F. Rignoux in Fournier pa sta leta 1906 medsebojno povezala 64 selenskih celic (Swift, 1950, 21; Zworykin, 1950, 1-2 in 350; 1958, 5).

Alexander Graham Bell (1847-1922) in Symner Tainter sta 27.8.1880 uporabila selen v fotofonu. Manj kot leto dni pozneje smo o odkritju že lahko brali v slovenskem jeziku (Klemenčič, 1881; Šubic, 1882, 535-536).

Občutljivejša od selena je bila fotocelica. Fotoefekt je odkril Hertz maja 1887 v Karlsruheju ob raziskovanju resonance med hitrimi oscilacijami. Opazil je, da praznjenje Ruhmkorffove indukcijske tuljave sproži dve povsem istočasni električni iskri. Prva (A) je bila iskra praznjenja induktorja in je rabila za vzbujanje primarne oscilacije. Med poskusi je natančno meril največjo dolžino druge, šibkejše iskre (B), ki je nastajala ob inducirani sekundarni oscilaciji. Zaradi lažjega opazovanja je iskro B osenčil s škatlo in presenečeno opazil, da se je njena dolžina občutno skrajšala. S premikanjem škatle je dognal, da ovira med obema iskrama ne vpliva na dolžino iskre B le v njeni neposredni bližini, temveč tudi na večji razdalji med iskrama A in B (Hertz, 1905, 260-261).



Slika 1: Shema naprave, s katero je Hertz leta 1887 odkril fotoefekt

Hertz ni mogel pojasniti odkritja z naelektrenjem ovire, saj so efekt opazili tako pri ovirah iz prevodnikov, kot pri izolatorjih, ne pa pri kovinskih mrežah. Menil je, da gre za vpliv kratkovalovne ultravijolične svetlobe, ki jo absorbira večina trdnin, mogoče pa jo je tudi odbijati in lomiti. Hertz je eksperimentalno dokazal zamotanih okoliščinah, zato se je v svojem poročilu raje izognil razlagi fotoefekta (Hertz, 1905, 269).

Hertzov asistent Lenard in M. Wolf sta marca 1889 v Heidelbergu združila idejo Wilhelma Hallwachsa (1859-1922) iz leta 1888 o izbijanju elektronov z ultravijolično svetlobo in Robert Nahrwoldovo (r. 1850) raziskovanje razprševanja kovinskih katod v vakuumu iz let 1887 in 1888 (Južnič, 1995, 19). Lenard je sprva domneval, da ultravijolična svetloba izloča delce z merljivo maso (Lenard, 1889, 444). 19.10.1899 je kot Hertzov naslednik v Bonnu dokazal, da svetloba pri fotoefektu izbija elektrone. Opazil je, da fotoefekt poteka tudi v najboljšem vakuumu, kjer drugi znani pojavi električnega

praznjenja odpovedo. Pri navadnih tlakih pa se izbiti elektroni ustavijo v okoliškem plinu.

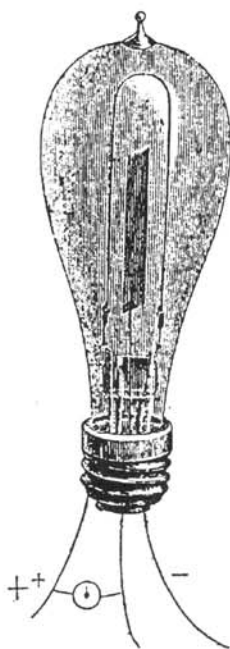
Za elementarni negativni naboj je Lenard uporabil izraz "quantum", ki je zaznamoval fiziko naslednjih generacij. Izmeril je naboj, ki ga žarki ultravijolične svetlobe spravijo v gibanje v praznem prostoru pri različnih napetostih med elektrodama in dokazal, da same električne sile ne zadostujejo za premagovanje izstopnega dela pri fotoefektu (Lenard, 1905, 398, 400-402, 412-414, 416).

Geitel in Elster z gimnazije v Wolfenbüttlu sta leta 1889 fotokatodo iz kalijevega ali natrijevega živosrebrnega amalgama osvetljevala z vidno svetlobo skozi anodo v obliki obroča. Pri osvetljevanju z ultravijolično svetlobo sta uporabljala fotokatodo iz cezija. Naslednje leto sta napravo zaprla v stekleno vakuumsko cev in tako dobila prvo sodobno fotocelico (Zworykin, 1950, 5-6).

3 Ojačevalniki in trioda

Edison je leta 1883 patentiral in nato v predavanju na razstavi v Philadelphiji opisal "eterično silo", 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.

Edison je domneval, da nabiti delci zraka (ali ogljika) premočrtno zapustijo nit iz oglja. 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 s žarilnim tokom skozi nit žarnice. Čez nekaj časa se je tok med elektrodo iz platine in pozitivno elektrodo oslabil, po hlajenju pa se je pri ponovnem žarenju ponovil s prejšnjo intenziteto. Opazil je tudi tok skozi steklo žarnice na elektrodo iz platine (Edison, 1905, 183-184).



Slika 2: Shema Edisonove žarnice

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 (Settel, 1978, 29, 40).

Richardson je v Cavendishovem laboratoriju J.J.Thomsona (1856-1940) med leti 1901-1903 raziskoval prevajanje pri nizkih tlakih pod vplivom segrety kovin. Pojav je zamotan, saj je odvisen od stopnje ionizacije, temperature, narave plina v vakuumu, "preteklosti" kovine in tudi od njene površine.

Razmere se poenostavijo pri visokih temperaturah, ko je prevajanje odvisno samo od negativnih delcev izločenih iz kovine. Richardson je raziskoval temperaturno odvisnost toka med segreto kovino in kovinsko elektrodo v bližini. Velikost toka je v ravnovesju odvisna od polnega števila delcev, ki jih površina izloči v časovni enoti.

Pri tlaku 1/600 mm Hg je Richardson dobival presenetljivo visoke tokove do 0,4 A med elektrodama, oddaljenima 2 mm, pri napetosti 60 V. Segrete elektrode iz platine, ogljika ali natrija so spremenile vakuum v odličan prevodnik elektrike po termodinamski enačbi odvisnosti gostote toka od temperature površine katode. Zato je Richardson zavrnil možnost, da se molekule plina ionizirajo pri trkih s segreto kovino.

Po teoriji Nemca Paula Drudeja (1863-1906) in J.J.Thomsona z mednarodnega kongresa fizikov v Parizu leta 1900 je bilo znano, da hitri prosti elektroni prevajajo elektriko v kovinah. Segrevanje poveča povprečno hitrost elektronov. Zato s površine uide več elektronov v procesu, podobnem izparevanju, s katerim je Richardson pojasnil tudi Edisonovo "eterično silo" (Richardson, 1905, 581-583, 601). Za raziskovanje termoemisije je Richardson dobil Nobelovo nagrado za leto 1928.

Wehnelt je leta 1904 v Erlangenu dobil curek elektronov že pri pospeševalni napetosti nekaj sto voltov v katodni elektroni z zelo tanko žarečo katodo iz platine, prekrito z nekaj mm širokim madežem iz kovinskega oksida. Napetosti nad 1000 V ni uporabljal, saj je povzročala močno razprševanje platine. Počasne elektrone je zlahka usmerjal z električnim ali magnetnim poljem. Počasni 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 (Wehnelt, 1905, 732-733).

Wehneltovo odkritje počasnih "katodnih žarkov" je Dunajčan Robert von Lieben (1878-1913) uporabil leta 1906 v patentu v Nemčiji in drugod. Katodne žarke je odklanjal z magnetom in tako spreminjal upornost tokokroga. V drugem patentu leta 1910 je odkritje nekoliko modificiral, v tretjem patentu istega leta pa je postavil v elektrono mrežico z nizko negativno napetostjo za uravnavanje toka. Več nemških podjetij je družno izkoriščalo Liebenov patent, ki ga je AEG leta 1912 razvil v uporaben ojačevalnik.

Samostojni podjetnik Lee de Forest (1873-1961), nekdanji inženir pri Western Electric v Chicagu, je neodvisno od Liebena leta 1907 v ZDA patentiral "audion", Flemingovo diodo z mrežico. De Forestova trioda je bila manj občutljiva za spremembe temperature od triode Liebena, ki je uporabil slabši vakuum s sledmi živega srebra za domnevno povečanje ojačenja. Leta

1913 je Alexander Meissner pri Telefunknu uporabil triodo s povratno vezjo, ki je preprečevala dušenje (Siemens, 1957, II, 11-14; Settel, 1978, 40; Osredkar, 1996, 15-16).

Slovenec Julij Nardin (1877-1959) je leta 1904 diplomiral pri Ludwigu Boltzmannu (1844-1906) na Dunaju in nato poučeval na realki v Idriji med leti 1905-1912. S prijateljem Zeijom iz Gorice sta patentirala leta 1913 v Avstriji samostojni izum releja za telefone in telegrafe, še posebno pri uporabi podmorskih kablov.

Uporabila sta Wehneltov generator počasnih elektronov z napetostjo 400 V v izčrpani cevi z dvema (ali več) enakovrednima, medsebojno izoliranima anodama. Anodi sta povezala v isti tokokrog tako, da sta njuna konca zunaj elektronke navila v nasprotnih smereh okoli železnega jedra primarne tuljave transformatorja. Med anodi sta lahko postavila še krajšo anodo s konstantnim tokom za preprečevanje motenj.

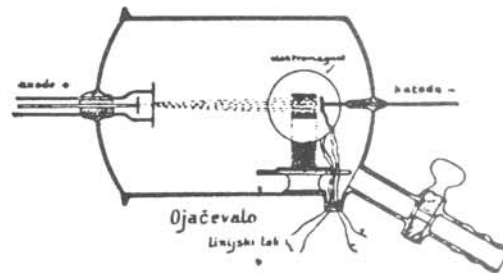
Katodo nista segrevala neposredno, kot to počnemo danes, temveč sta jo razžarila s posebno ploščo, postavljeno za katodo v elektronki. Med elektrodi sta postavila elektromagnet za usmerjanje katodnih in drugih (sic!) žarkov. Patentni spis je kar dvakrat omenjal neimenovane "druge žarke", kar je lahko zadevalo Goldsteinove kanalske žarke, manj verjetno pa električno nevtralne magnetne žarke Augusta Righija (1850-1920), N žarke René Blondlota (1849-1930) in celo vrsto drugih.

Če so elektroni padali simetrično na oba dela anode, sta imela oba enak potencial in je skozi obe veji tekla enak tok. Učinka obeh tokov sta se na nasprotno usmerjenih navojih tuljave izničila. Ko je na eno od anod padalo več elektronov, jih je padalo na drugo toliko manj, vpliva njihovih tokov pa sta se v nasprotnih navitjih tuljave seštevala in zato ojačila.

Med prizadevanjem za pridobitev patenta je Nardin dognal, da je njegov ojačevalnik štirikrat močnejši od Liebenovega tekmeča iz leta 1906. Ionizacija plinov ga ni motila tako kot Liebenovo triodo iz leta 1910. Vendar svoje naprave ni mogel preizkusiti, saj ni imel na voljo dovolj učinkovitih vakuumskih črpalk. Z Zeijom nista zmogla nakupa močnejše črpalke in sta se brez uspeha menila za sodelovanje s tovarno telefonov Zwietsch iz Berlina, ki je med prvo svetovno vojno postal del Siemens & Halskeja.

Med leti 1912 in 1920 je Nardin poučeval na klasični gimnaziji v Ljubljani. Tam je načrtoval vakuumsko črpalčko z uporabo tlaka kapljic in adhezije par živega srebra. Žal je dogovor z dunajskim izdelovalcem propadel zaradi vojne. Zato je Nardin eksperimentalno kar z elektromagnetnim odklanjanjem žarečega plinskega loka med anodama iz ogljene palice pri navadnem tlaku. Po koncu prve svetovne vojne se je pokazalo, da ga je prehitela de Forestova iznajdba triode z izboljšavami Irvinga Langmuirja (1881-1957) pri General Electric (Nardin, 1912, 1-2 in 1929, 44-48; Sitar, 1987, 193; 1989, 167; Reich, 1983, 213).

Od leta 1922 je bil Nardin honorarni, nato redni profesor fizike na medicinski fakulteti v Ljubljani, kjer je osnoval fizikalni inštitut. Med leti 1927-1928 je honorarno predaval fiziko na filozofski fakulteti univerze v Ljubljani. Na tehnični srednji šoli je poučeval med leti 1920-1947 s premorom med drugo svetovno vojno.



Klasse 21 a.

Ausgegeben am 10. September 1914.

KAIS. KÖNIGL.



PATENTAMT.

Österreichische

PATENTSCHRIFT N^o 66604.RENÉ ZEI IN GÖRZ UND JULIUS NARDIN IN LAIBACH.
Relais für elektrische Ströme.

Angemeldet am 13. August 1913. — Beginn der Patentdauer: 15. Juni 1913.

Vorliegende Erfindung betrifft ein Relais für elektrische Ströme, insbesondere für Fernschreib- und Fernsprechwerte auf große Distanzen, mittels variabler, elektromagnetischer Beeinflussung von Strahlen wie Kathodenstrahlen usw.

Diese Strahlen erfinden Ablenkungen und Änderungen in ihrer Intensität durch die Schwankungen eines vom Linienstrome durchflossenen Elektromagneten. Die Änderung der Intensität sowie die Ablenkung der Strahlen hat eine Variation der Stromintensität in den Zweigen des Lokalhochspannungsstromes zur Folge. Die Anode ist zwei-, drei- oder mehrteilig und erdungsgegemäß liegen alle Anodenleitungszweige in einem einzigen Lokalkreis. Die Ablenkung der Strahlen hat ein wechselluftiges Fallen derselben auf den einen oder den anderen Zweig dieser Elektrode zur Folge, wodurch der Strom in den Zweigen der geteilten Elektrode schwächt und so den Empfangsapparat in der dem Sender entgegengesetzten Richtung beeinflusst.

Slika 3: Shema ojačevalnika, ki sta ga leta 1913 patentirala R. Zei in J. Nardin

4 "Skenerji" in katodna elektronika

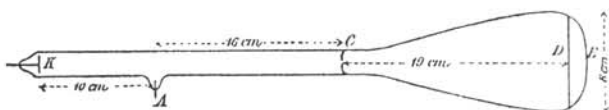
Že leta 1880 so objavili v Scientific American, da bi bilo treba vsaj 10000 tokokrogov za natančen prenos trinajstih kvadratnih centimetrov slike. Zato je že Bakewell uporabljal princip vrstičenja (skenerjanja) slike, ki ga je Portugalec de Paiva leta 1878 prvi predložil za uporabo pri televiziji. Za mehansko analizo slike so od leta 1884 uporabljali ploščo z luknjami v obliki spirale nemškega fizika Paula Nipkowa (1860-1940), vibrirajoča zrcala Avstrijcev Jana Szepanika in Ludwiga Kleinberga, patentirana leta 1897, ali druge mehanske priprave.

Ob mehanski se je razvila tudi elektronska analiza slike, ki je pozneje prevladala. Braun je doktoriral leta 1872 pri Hermanu von Helmholtzu (1821-1894) v Berlinu, enako kot pozneje Hertz. Kot pomožni predavatelj Thomas-Schule v Leipzigu je v letih 1874-1875 nadaljeval Stefanove (1865) raziskave ojačevanja v polprevodniških kristalih in sestavil "detektor", ki je bil nepogrešljiv usmernik pred iznajdbo triode (Adlešič, 1952, 453).

Med decembrom 1877 in 1878 je Braun v Marburgu nadaljeval Hittorfova raziskovanja razprševanja katode v Geisslerjevi cevi iz leta 1869 (Braun, 1878, 441, 477). Leta 1880 je nasledil Röntgena na katedri za teorijsko fiziko univerze v Strassburgu in eksperimentalno v Kundtovem fizikalnem laboratoriju.

Leta 1887 je Braun objavil meritve sevanja razžarjene ploščice kvadratnega centimetra porcelana v primerjavi s platino in kovinskimi oksidi. Ni omenil Stefanovega zakona iz leta 1879, čeravno sta oba citirala meritve Johna Tyndalla (1820-1893) iz leta 1864 (Braun, 1888, 414).

Leta 1895 je Braun prevzel nekdanje Kundtovo mesto direktorja fizikalnega inštituta v Strassburgu in obenem sodeloval s Siemens & Halskom. Raziskovanja posebnosti prevajanja elektrike v plinih (Braun, 1896, 688, 691-692) so ga leta 1897 pripeljala do odkritja katodne elektronke.



Slika 4: Shema Braunove elektronke (K - katoda, A - anoda, C - aluminijasta zaslonka, D - zaslon, prevlečen s fosforescentno snovjo, E - steklena stena)

V prvotni katodni elektronki je Braun elektrone iz mrzle aluminijaste katode pospeševal s Töplerjevim influenčnim strojem z 20 ploščami mimo anode, skozi aluminijasto odprtino širine 3 mm. Elektroni so trkali ob stekleno steno, prevlečeno s fosforescentnim zaslonom iz sljude v razširjenem delu izpraznjene cevi, ki jo je izdelal Franz Müller, naslednik Geisslerja v Bonnu. V bližino odprtine je Braun postavil majhen elektromagnet z osjo, pravokotno na os cevi. Ko je spuščal tok skozi elektromagnet, se je točka zapisa premikala po zaslonu. Tako je dobil sinusni zapis izmeničnega toka električne centrale v Strassburgu, krivulje Jul. Antona Lissajousa (1822-1880) itd. (Braun, 1897, 552-553).

Hess iz nemškega podjetja Sigmunda Schuckerta je trdil, da je sam izumil katodno elektronko že leta 1894 (Hess, 1898, 622). Leta 1898 je Hess konstruiral zelo priljubljene oblike elektrod (Siemens, 1957, I, 204-205)

Graetz z Univerze v Münchenu je 25.4.1897 odkril, da katoda iz aluminija prekrita s tanko plastjo oksida, deluje kot usmernik brez premičnih delov, ki pretvarja izmenični tok v enosmerni. Pollak je 24.6.1897 opozoril, da je samostojno opazil isti pojav in ga uporabljal v tovarni akumulatorjev v Frankfurtu na Maini (Graetz, 1897, 326-327).

14.4.1898 je Braun nadaljeval Pollakovo in Graetzovo raziskovanje z merjenjem izsevane svetlobe aluminijaste elektrode v elektrolitu. 29.3.1898 je Braun svojo elektronko dopolnil še z dodatno železno palico v stek-

leni cevi na zaslonu. Katodne žarke si je predstavljal kot vodnik, pritrjen na katodi. Drugi konec "vodnika" je ukrivljal z magnetom in pri tem upošteval veliko hitrost elektronov in njihovo trenje v plinu elektronke (Braun, 1898, 361, 368, 370-371).

Braun se sprva ni zanimal za Hertzove valove, čeprav ga je prav Hertz zamenjal na mestu profesorja eksperimentalne fizike visoke šole v Karlsruheju. Prevajanje Hertzovih valov v vodi je začel raziskovati šele leta 1898 za potrebe telegrafije. Izboljšal je Marconijev aparat, ki se je prvotno razlikoval od Hertzovega le po ozemljitvi in anteni.

Braun je bil predvsem eksperimentalni fizik in je v šali obžaloval svoje pomanjkljivo znanje matematike (Jungnickel, II, 346). Zasalnoval je podjetje Telebraun v okvirju Siemens & Halskeja, ki se je po cesarski intervenciji 27.5.1903 združilo z berlinskim AEG v Telefunken. Podjetje, ki ga je vodil skupaj s profesorjem Adolfom Slabyjem in tehničnim direktorjem grofom Arcom, je imelo monopol pri nemškem radiu. Leta 1909 je Braun delil z Marchesom Guglielmom Marconijem (1874-1937) Nobelovo nagrado iz fizike za razvoj radia (Siemens, 1957, I, 185; Zajc, 1995, 74).

Braun je visoko ocenil možnosti katodne elektronke v znanstvenem raziskovanju, čeprav so bile sprva počasne zaradi dolgih časov prehoda ionov (Braun, 1897, 553). J. Richarz je leta 1900 z Braunovo elektronko analiziral nihanje naboja Leydenske steklenice. Leta 1904 je Johnatan Zenneck (1871-1959) z Braunovo elektronko fotografiral oscilogram dušenega nihanja nihajočega naboja. Leta 1903 sta Wehnelt in Walter König (1859-1936) postavila v Braunovo elektronko uklonske elektrostatične plošče, ki sta jih leta 1908 demonstrirala na zborovanju nemških naravoslovcev in zdravnikov v Kölnu (Kudrjavcev, 1971, 313).

W. Rogowski je v Aachenu leta 1925 razvil osciloskop z zaslonom iz fosforescentne plasti cinkovega sulfida. Elektroni so se z žareče katode pospeševali v pravokotni smeri s 25000 V proti anodi. Med anodo in fluorescentnim zaslonom je postavil ozko zaslonko. V starejšem Samsonovem modelu je bila zaslonka preblizu katode. Zato je bil zapis premera 5 mm na zaslonu pretemen in neuporaben za visoke frekvence (Busch, 1927, 583, 591). Na zaslon Rogowskega pa je žarek zarisal krivuljo, ki so jo lahko opazovali, merili ali fotografirali. Prvi uporabni model so naredili pri AEG, med razvojem pa je nastal tudi električni mikroskop (Siemens, 1957, II, 192-193; Južnič, 1994, 22).

Nemec Busch s Fizikalnega inštituta v Jeni je 18.10.1926 objavil enačbe za gibanje elektronov v nosimetričnem magnetnem in električnem polju po analogiji z geometrijsko optiko. Konec maja 1927 je Busch svoje ideje uporabil v Braunovi elektronki, kjer je majhna odklonska tuljava vplivala na curek elektronov kot konveksna leča z isto goriščno razdaljo na svetlobo. Električno polje je opisal podobno lomnemu kvocientu v optiki. Idejo je utemeljil na Erwin Schrödingerjevi (1887-1961) valovno mehanski analogiji med svetlobnim žarkom in delcem z maso, objavljeni januarja 1926. Da bi se izognil razprševanju, je za katodo uporabil kroglo premera 13 mm. Anoda je bila kovinska cev premera 25-30 mm in dolžine 20-30 cm s krožno odprtino premera 8 mm. Na fluorescentnem

zaslonu je z več kot 10% celotnega toka elektronov dobil zapis premera 0,3 mm (Busch, 1926, 993 in 1927, 583, 588, 592, 594; Južnič, 1994, 21).

5 Sklep

Opisali smo razvoj senzorjev, ojačevalnikov in katodne elektronke, ki se je najprej uveljavila na sprejemni strani televizije. V drugem delu razprave si bomo ogledali razvoj po prvi svetovni vojni, ko so začeli uporabljati tudi slikovno elektronko.

LITERATURA

- Abraham Henri in Paul Langevin (1872-1946) (urednika), Les quantités élémentaires d'électricité. Ions, électrons, corpuscules, Gauthier-Villars, Paris, 1905
- Adlešič Miroslav (r.1907), Od mehanike do elektronike, Mladinska knjiga, Ljubljana, 1952
- Braun Karel Ferdinand (1850-1918), Bemerkungen über die unipolare Leitung der Flamme, Ann.Phys. 3 (1878) 436-447
- Ueber unipolare Elektrizitätsleitung, Ann.Phys. 4 (1878) 476-484
- Ein Versuche über Lichtemission glühender Körper, Ann.Phys. 33 (1888) 413-415, ponatis iz Göttinger Nachr. (7.9.1887)
- Ueber die Leitung elektrisirter Luft, Ann.Phys. 59 (1896) 688-692
- Ueber 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
- Busch Hans (1884-1973), Berechnung der Bahn von Katodenstrahlen im axialsymmetrischen, elektromagnetischen Felde, Ann.Phys. 81 (1926) 974-993
- ber die Wirkungsweise der Konzentrierungsspule bei der Braunschen Röhre, Arch.Elektrotechn, 18 (1927) 583-594
- Edison Thomas Alva (1847-1931), Engineering, 12.12.1884, 553. Prevod: Un phénomène de la lampe Edison (Abraham, 1905, 183-184)
- Elster Julius (1854-1920) Hans Friderick Geitel (1855-1923), Ann.Phys. 41 (1890) 161. Povzetek: On the Use of Sodium-Amalgam in Photo-electric Experiments (Lodge, 1894, 42)
- Graetz Leo (1856-1941), Ein electrochemischen Verfahren, um Wechselströme in Gleichströme zu verwandeln, Ann.Phys., 62, 1897, 323-327
- Hertz Heinrich (1857-1894), Ann.Phys., 31, 1887, 983. Prevod: Sur une influence de la lumière ultra-violette sur la décharge électrique (Abraham, 1905, 261-269)
- Hess Albert, Reclamation, Ann.Phys., 64, 1898, 622
- Jungnickel Christa in Russell McCormmach, Intellectualmastery of nature, II, The University of Chicago press, 1986
- Južnič Stanislav, Zgodovina elektronskega mikroskopa, Vakuumist, 14, 1994, 4, 20-25
- Zgodovina tehnologije tankih plasti, Vakuumist, 15, 1995, 4, 18-23
- Kleinert Andreas, Ferdinand Braun et les débuts de la TSF en Allemagne, Revue d'histoire des sciences, 46, 1993, 1, 59-71
- Klemenčič Ignac (1853-1901), O fonofonu, Lj.Zvon, (1881) 52-55 in 122-124, ponatis v ZZT, 1, 1971, 100-102
- Kudrjavcev P.S., Istorija fiziki, Prosvetščenije, Moskva, 1971
- Reich Leonard S., Irving Langmuir and the pursuit of Science and Technology in the Corporate Environment, Tehnology and Culture, 24, 1983, 199-221
- Lenard Phillip (1862-1947) in Max Wolf, Zerstäuben der Körper durch das ultraviolette Licht, Ann.Phys., 37, 1889, 443-456
- Lenard, Wien.Ber.IIIa (19.10.1899) 164 in Ann.Phys., 2, 1900, 359-. Prevod: Rayons cathodique produits par les rayons ultra-violets (Abraham, 1905, 398-413) Ann.Phys., 1, 1900, 486-. Prevod: Effets produits par la lumière ultra-violette sur les corps gazeux (Abraham, 1905, 416-423)
- Lodge Oliver Joseph (1851-1940), The work of Hertz and some of his successors, being the substance of a lecture delivered at the Royal Institution on Friday evening, June 1, 1894, London
- Nardin Julij (1877-1959) in René Zei, Relais für elektrische Ströme, Österreichische Patentschrift Nr.66604, prijavljen 13.8.1912 z začetkom veljave 15.6.1913, izdan 10.9.1914 Nardin, Težave z iznajdbo, Odmevi, zv.IV, 1929, 43-48
- Osredkar Radko, Radijsko odkrivanje in merjenje, ŽIT, februar 1996, 12-19
- Richardson Owen Willans (1879-1959), Phil. Trans. a.201, 1903, 497-513. Prevod: Conductibilité électrique communiquée au vide par les conducteurs chauds (Abraham, 1905, 381-601)
- Settel Irving in William Laas, A pictorial history of television, Grosset & Dunlap Inc, New York, 1969. Prevedeni izbor v: Istorija američke televizije, Univerzitet umetnosti, Beograd, 1978
- Siemens Georg, History of the house of Siemens, Karl Alber, Freiburg/Munich, 1957, I in II.del
- Sitar Sandi, Elektronka i torpedo profesora Nardina, Teslov Zbornik, Tesla - neostvarena odkrića, Duga, Beograd, september 1984, 72-75
- Sto slovenskih znanstvenikov, zdravnikov in tehnikov, Prešernova družba, Ljubljana, 1987
- Iz predzgodovine radijske in televizijske tehnike na Slovenskem, Zbornik za zgodovino naravoslovja in tehnike, 10, 1989, 163-170
- Stefan Jožef (1834-1893), Über einige Thermolemente von grosser elektromotorischer Kraft. Vorläufige Mitteilung, Wien.Ber., 51, 1865, 260-262 in Ann.Phys., 124, 1854, 632
- Swift John, Adventure in vision. The First Twenty-Five Years of Television, John Lehmann, London, 1950
- Šubic Simon (1830-1903), Telegrafija, Letopis SM, Ljubljana, 1975 O imenitnejših električnih iznajdbah, Kres, 2, 1882, 479-485, 533-538 in 585-590
- Wehnelt Arthur, Empfindlichkeitssteigerung der Braunschen Röhre durch Benutzung von Kathodenstrahlen geringer Geschwindigkeit, Physikalische Zeitschrift, 6, 1905 732-733
- Zajc Melita, Nevidna vez: rabe radiodifuzne televizije v Sloveniji, Znanstveno in publicistično središče, Ljubljana, 1995
- Zworykin Vladimir Kosma (1889-1982) in E.G.Ramberg, Photoelectricity and its application, John Wiley & Sons, Inc, New York, 1950
- Zworykin, Ramberg in L.E.Flory, Television in Science and Industry, John Wiley & Sons, Inc, New York, 1958

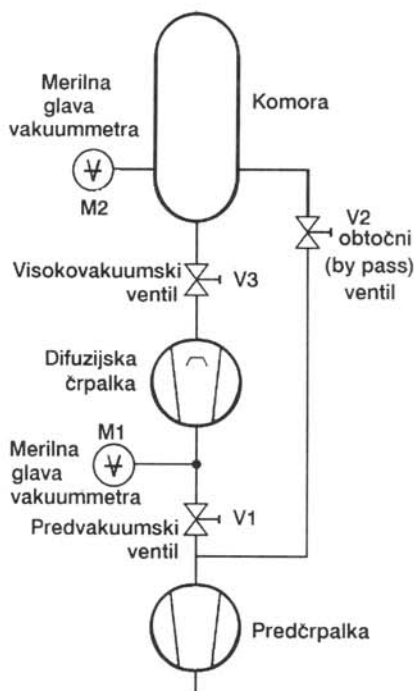
ZAHVALA

Iskreno se zahvaljujeva dr.Sandiju Sitarju in Knjižnici Kočevje za pomoč pri zbiranju gradiva o slovenskih raziskovalcih televizije.

NASVETI

PRAVILNO UPRAVLJANJE VISOKOVAKUUMSKEGA ČRPALNEGA SISTEMA

Najbolj pogosto so visokovakuumski črpalni sistemi sestavljeni iz difuzijskih črpalk in njim odgovarjajočih rotacijskih predčrpalk. Osnovna shema takega sistema je prikazana na sl.1.



Slika 1. Osnovna shema visokovakuumskega črpalnega sistema

Kljub temu da proizvajalci v navodilih natančno predpišejo način upravljanja visokovakuumskega sistema, tj. od trenutka, ko začnemo črpati komoro, od atmosferskega tlaka pa tja do 10^{-4} oz. 10^{-5} mbar, kjer navadno poteka tehnološki proces (npr. naparevanje), pa je v praksi navadno precej drugače. Samo pri popolnoma avtomatiziranem delovanju se lahko izognemo napakam, pa še pri tem se kaj rado zgodi, da nestrokovnjak poljubno prestavlja nastavitvene točke avtomatike in tako izniči pravilnost delovanja sistema. Posledice so v glavnem naslednje:

- s povratnim tokom oljnih par iz difuzijske črpalke onesnažijo celotno komoro in vse kar je v njej
- oksidacija in razgradnja ter izguba olja so zelo intenzivni.

Škoda, ki je pri tem nastala, je zelo velika, saj moramo komoro, difuzijsko črpalko, ventile, merilnike ter povezovalne vakuumske vode temeljito očistiti, kar lahko traja več dni, saj moramo celotni sistem popolnoma

razstaviti in ga po čiščenju ponovno (uspešno) sestaviti. Škoda, ki smo jo povzročili na izdelkih, ki so pravzaprav postali izmet, je v primerjavi z vsem drugim malenkostna.

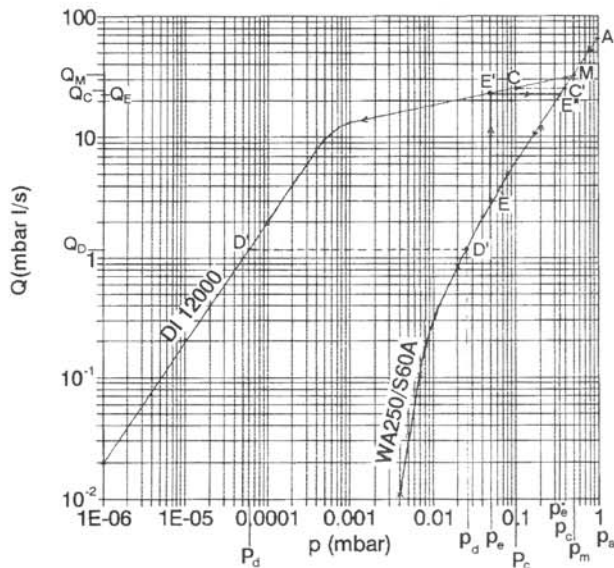
Kdaj ga lahko najbolj "polomimo" pri upravljanju visokovakuumskega (VV) sistema?

Najprej si na kratko osvežimo spomin, kakšen je pravi način vklapljanja oz. odpiranja posameznih ventilov (sl. 1). Predpostavimo, da je sistem vključen in da vse črpalke delujejo normalno. Ko komoro, v kateri so naši vzorci ali predmeti, pripravljeni za vakuumsko tehnološko obdelavo, vakuumsko tesno zapremo, jo začnemo evakuirati tako, da odpremo obtočni (by pass) ventil V2 (sl.1). Rotacijska črpalka mora izčrpati komoro vsaj do 0,1 mbar, kar ugotovimo z merilnikom M2. Nato ventil V2 zapremo in odpremo predvakuumski ventil V1 ter takoj nato še visokovakuumskega V3. Začnemo torej črpati z difuzijsko črpalko in z njo zaporedno vezano rotacijsko predčrpalko. Pri tem se ustvari tok plinov (npr. zraka) in par (npr. vodna para), ki potuje iz komore skozi ventil V3, difuzijsko črpalko, predvakuumski ventil V1, rotacijsko predčrpalko ter skozi njen izpuh na prosto (atm). Tok plinov in par, na kratko rečeno zraka, je **neprekinjen** in je v začetku črpanja največji, ob koncu, ko dosežemo končni tlak (npr. 10^{-6} mbar) pa najmanjši. Najbolj preprosto lahko tudi rečemo, da je molekule, ki jih je "zgrabila" difuzijska črpalka, "sprejela" predčrpalka in jih "izvrgla" na prosto. Difuzijska črpalka in njena predčrpalka morata delovati popolnoma **usklajeno**, če želimo doseči v najkrajšem možnem času želeni vakuum. V vsaki proizvodnji pa je, kot vemo, čas zlato (= denar). Da bi čim bolj zmanjšali proizvodni čas, moramo zato natančno vedeti, kdaj lahko med evakuiranjem komore zapremo obtočni ventil V2 in odpremo predvakuumskega V1 in visokovakuumskega V3. Poznati moramo **črpalni karakteristiki** (črpalno hitrost v l/s v odvisnosti od tlaka) obeh črpalk, tj. difuzijske in njene rotacijske predčrpalke.

Najbolj nazorno bomo lahko pojasnili delovanje in medsebojno vplivanje obeh črpalk, če bomo predstavili njuni **pretočni karakteristiki** (pretok v mbar.l/s v odvisnosti od tlaka).

Za zgled smo vzeli pretočni karakteristiki difuzijske črpalke DI 12000 in njej odgovarjajoče predčrpalke, ki pa je zaporedna kombinacija dveh črpalk, in sicer Rootsove WA 250 in enostopenjske rotacijske črpalke S 60 A (proizvajalec Leybold).

Iz diagrama na sl. 2 je razvidno, da se obe pretočni karakteristiki (dif. in kombinirane predčrpalke) štikata v točki M, tj. pri nekem pretoku Q_M in tlaku p_m . Črpalke so namreč izbrane tako, da se konča pretočna karakteristika difuzijske črpalke ravno na pretočni karakteristiki predčrpalke. Tlak p_m imenujemo tudi **mejni predtlak** difuzijske črpalke. Pri višjem tlaku dif. črpalke



Slika 2. Odvisnost pretoka Q od tlaka p za oljno difuzijsko črpalko DI 12000 in predčrpalno enoto: Roots WA 250 in enostopenjsko rotacijsko črpalko S 60A (Leybold). Zgled **usklajene** kombinacije črpalk. Preklop ventilov v raznih točkah pretočne karakteristike.

ne "dela" več. Ves pretok zraka, ki gre skozi njo, je odvisen le od predčrpalke in prevodnosti dovodov. Ko nastopi za difuzijsko črpalko mejni tlak, oljne pare, ki nastanejo v vrelniku (bojlerju) in izhajajo iz šob v njen črpalni (delovni) prostor, ne dosežejo vodno hlajenih sten, da bi se kondenzirale in kot kondenzat odtekle nazaj v vrelnik. En del par pobegne v smeri komore in se tam kondenzira (**onesnaženje**), druga pa počrpa predčrpalna (**izguba olja**). Oksidacija oz. razgradnja olja v vrelniku in na vročem sistemu šob (temp. okoli 200°C) je pospešena (**uničevanje olja**).

Ko se predtlak difuzijske črpalke približuje mejnemu, se začne nestabilno črpanje (**kritični predtlak**), vendar o tem pojavu tu ne bomo posebej govorili.

Ko začnemo črpati komoro po obtočnem vodu od atmosferskega tlaka, s tem da odpremo obtočni ventil V2 (V1 in V3 sta zaprta), se pretok zraka Q in z njim tlak p počasi manjšata. Šele ko pridemo do točke M na pretočni karakteristiki, kjer je tlak p_m , je dana teoretična možnost, da začnemo črpati z difuzijsko črpalko, ki ji je zdaj predčrpalna(e) vezana zaporedno. Zapremo obtočni ventil V2 in odpremo V1 in V3. Iz točke M pridemo po karakteristiki dif. črpalke npr. v točko C, kjer je pretok Q_C in je tlak na vходу difuzijske črpalke p_C , na vходу predčrpalke pa p_c (ki je nižji od p_m). Po daljšem času črpanja pridemo npr. v točko D, ki ji odgovarjajo pretok Q_D in tlak p_d ter predtlak p_d . Črpanje se nadaljuje, dokler ne dosežemo tlaka, pri katerem lahko začnemo naš vakuumski tehnološki postopek (npr. naparovanje).

Pretočni karakteristiki obeh črpalk (dif. in prečrpalke) sta lepo **skladni**, kot je razvidno s slike 2. Njuno delovanje je usklajeno, kar pomeni, da sta črpalki (ali kombinacija črpalk) pravilno izbrani, kar pa pri vseh

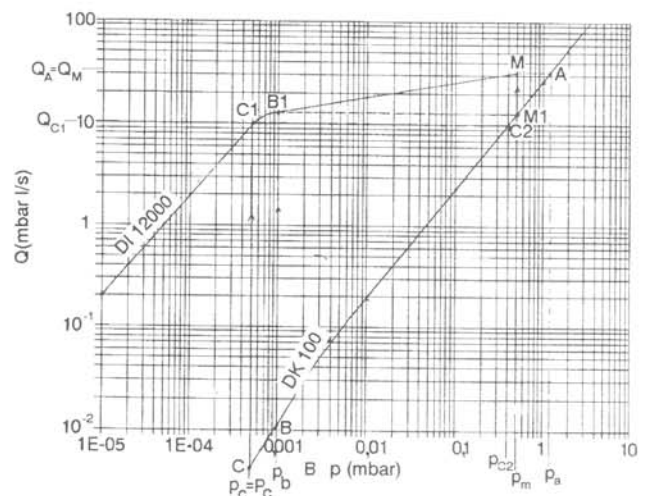
praktičnih primerih visokovakuumskih sistemov ni pričakovati. Lahko se zgodi (kar je precej pogost pojav), da je kapaciteta (črpalna sposobnost) predčrpalke **premajhna** (mejna točka M dif. črpalke ne leži na pretočni karakteristiki predčrpalke, ampak levo od nje, tj. pri nižjih tlakih) ali pa **prevelika** (M leži desno, pri višjih tlakih), kar je v praksi tudi mogoče, vendar bolj poredko.

Vrnimo se spet k naši sliki 2 in predpostavimo, da bi zaprli obtočni ventil V2 (ker se nam tako strašno mudi in bi radi skrajšali čas črpanja) ter odprli V1 in V3 v točki A, tj. pri tlaku p_a , ki je višji od mejnega predtlaka p_m . Difuzijska črpalka bi v hipu prenehala delovati kot črpalka in bi se vedla kot navadna posoda, v kateri se "kuha" olje. Škodne posledice smo že opisali. Vsi proizvajalci VV sistemov priporočajo (ali z avtomatiko naravnajo), da preklop ventilov opravimo pri nižjem tlaku od mejnega, npr. pri 0,1 mbar. (Opomba. Mejni predtlak pri oljnih difuzijskih črpalkah je okoli 0,5 mbar.).

Na sliki 2 je prikazano, kaj se dogodi, če ta preklop opravimo npr. v točki E pri tlaku v komori p_e . V istem hipu difuzijska črpalka "potegne", pretok skozi njo se poveča na Q_E , ki ga na krivulji odčitamo pri točki E'. Enak pretok mora nenadoma sprejeti tudi predčrpalna (E"), zato njen vstopni tlak naraste na p_e , kar lahko spremljamo z vakuummetrom M1.

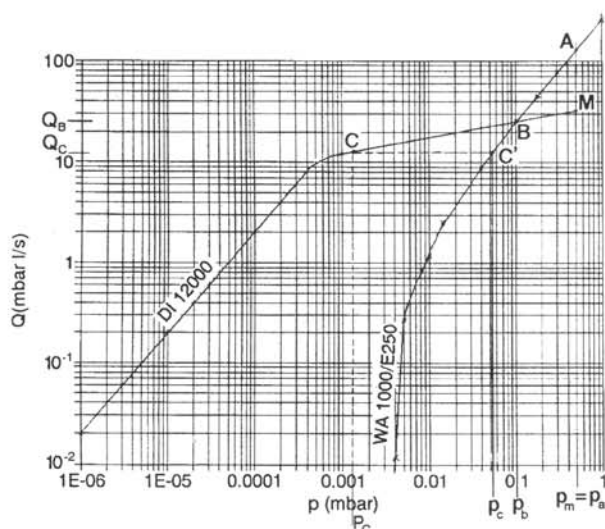
Črpanje se nadaljuje z difuzijsko črpalko, visoki vakuum pa merimo z merilnikom M2 (Na sliki 2 "potuje" točka E' po difuzijski krivulji navzdol, prav tako tudi točka E" na predčrpalni krivulji proti E in nato navzdol). Ta način delovanja oz. upravljanja VV sistema je normalen in ga proizvajalec predpisuje v navodilih za uporabo.

Oglejmo si sedaj primer, ko se pretočna karakteristika difuzijske črpalke ne konča na pretočni krivulji predčrpalke, recimo, bolj levo (slika 3), kar pomeni, da je predčrpalna **prešibka** oz. neusklajena z difuzijsko črpalko. Ponovimo postopek črpanja komore po obtočnem vodu. Ko dosežemo s predčrpalno točko A na krivulji, kjer sta pretoka Q pri obeh črpalkah sicer enaka



Slika 3. Odvisnost pretoka Q od tlaka p za **neusklajeno** kombinacijo črpalk: DI 12000 in dvostopenjsko rotacijsko predčrpalno DK 100 (Leybold)

(točkama M in A odgovarja enak pretok $Q_A=Q_M$), vendar je tlak p_a večji od mejnega predtlaka p_m . Difuzijska črpalka ne bo črpala. O škodi, ki pri tem nastane, pa smo že dovolj govorili. Če opravimo preklon ventilov v točki M1, ki je pri mejnem predtlaku p_m , difuzijska črpalka sicer hitro "potegne" (pretok v točki M je Q_M), tlak na njenem izstopu, ki je istočasno vstopni tlak predčrpalke, pa naraste iz p_m na p_a (točka A). Črpanje z difuzijsko črpalko se poruši (prekine). Predčrpalka spet izčrpa komoro preko difuzijske črpalke in obeh ventilov V1 in V3 od tlaka p_a do p_m , kjer se spet vse skupaj ponovi. Ostanemo torej v začaranem trikotniku A-M1-M. Difuzijska črpalka nikakor ne more "potegniti". Posledice že dobro poznamo. Če torej želimo priti iz tega začaranega trikotnika, moramo po obtočnem vodu izčrpati komoro s predčrpalko vsaj do točke B ali nižje, tj. do tlaka p_b , ki je mnogo nižji od p_m , da lahko opravimo preklon (pretok naraste na Q_{B1} ; točka B1 na krivulji difuzijske črpalke in M1 na krivulji predčrpalke), kajti tlak na ustju predčrpalke naraste na p_m , tj. na mejni predtlak, kar pa seveda ni priporočljivo, saj delo (črpanje) v mejnih razmerah ni obvladljivo. Če hočemo popolnoma obvladati črpanje v takih razmerah, je bolje, da izvršimo preklon npr. v točki C pri tlaku p_c , kjer difuzijska črpalka "potegne" s Q_{C1} in rotacijska prevzame ta pretok ($Q_{C1}=Q_{C2}$), pri tem pa pade predtlak na vrednost p_{c2} (točka C2), ki pa je manjši od mejnega predtlaka p_m . Difuzijski črpalki torej omogočimo normalno delovanje. Na visokovakuumske strani bo začel tlak P_c padati (točka C1 "potuje" po krivulji navzdol). Tudi predtlak bo skladno padal od p_{c2} proti p_b in p_c in še bolj navzdol. Čas, ki smo ga porabili v tem primeru, ko je kapaciteta predčrpalke neusklajena z zahtevami difuzijske črpalke, je mnogo daljši (črpanje s predčrpalko od atm do p_b), kot je pri usklajenih črpalkah. Če pa je čas zlato, potem smo si s premajhno črpalko (manjši investicijski stroški) naredili slabo uslugo, saj je proizvodnja izdelkov mnogokrat manjša, kot bi bila pri usklajenih črpalkah.



Slika 4. Odvisnost pretoka Q od tlaka p za "predimenzionirano" predčrpalko. Kombinacija dif. črpalke DI 12000 in predčrpalne enote: Roots WA 1000 in enostopenjske rotacijske črpalke E 250 (Leybold)

Pa si oglejmo še primer, ko je predčrpalka "predimenzionirana", torej večja, kot bi bilo potrebno. Narišimo si pretočni krivulji za vsako črpalko posebej. S slike 4 lahko ugotovimo, da leži mejna točka difuzijske črpalke M na desni strani pretočne krivulje predčrpalke, torej pri višjih tlakih. Ponovimo postopek črpanja komore. Spet najprej črpanje po obtočnem vodu in pridemo do točke A oz. tlaka p_a , ki je enak mejnemu predtlaku dif. črpalke p_m . Če bi tisti hip preklonili črpanje (zaprti obtočni ventil V2 in odprli V1 in V3), bi za kratek čas prišli sicer v mejne razmere difuzijske črpalke, vendar bi se takoj nato "izvlekli" iz tega položaja, saj točka A "potuje" proti presečišču B, kjer sta oba pretoka enaka, torej usklajena. Kaj se dogaja v tem času v difuzijski črpalki? Ker pretok skozi njo določa predčrpalka in ker je črpanje difuzijske črpalke slabotno, se tudi oljne pare, ki izhajajo iz šob, pomešajo med tok zraka in skupaj zapustijo difuzijsko črpalko (izguba olja). Zato nima smisla preklapljanje črpanja med tlakoma p_a in p_b , dokler ni dosežena točka B oz. pretok Q_B . Od tu dalje pa velja enako kot pri prvem zgledu, ko je bilo delovanje obeh črpalk usklajeno. Npr. v točki C je pretok Q_C , tlak na VV strani (merilnik M2) P_c , na predvakuumske strani pa p_c (merilnik M1).

S "predimenzionirano" predčrpalko, ki pomeni velik strošek, smo sicer dosegli krajši čas začetnega črpanja komore, vendar nismo mogli izkoristiti difuzijske črpalke v celoti, saj je del karakteristike (med M in B) neuporaben in nam povzroča le izgubo oljnih par, torej olja, iz difuzijske črpalke, če izvršimo preklon pri p_m (točka A oz. M).

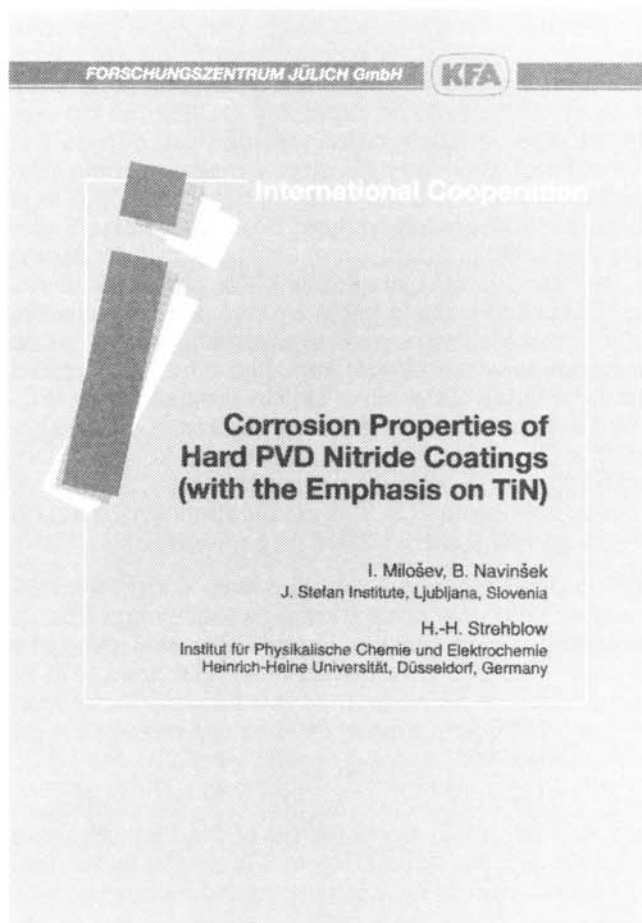
Bralce želimo ob koncu še opozoriti, da v nobenem primeru ne smejo dopustiti, da bi predtlak difuzijske črpalke (ko sta ventila V1 in V3 zaprti in komoro obtočno črpajo preko V2) narasel nad p_m , ki je za oljne difuzijske črpalke nekje okoli 0,5 mbar. Če je obtočno črpanje predolgo, moramo dograditi predvakuumsko posodo (Vakuumist, 27, 1992, 2, 23-24). Vedno pa moramo meriti predtlak z M1, da bi se pravočasno izognili povečanju tlaka na p_m (npr. z občasnim zaprtjem V2 in odprtjem V1), kar ima, kot smo že ugotovili, škodljive posledice za difuzijsko črpalko in za celotni VV sistem.

Kako lahko **praktično** ugotovimo, ne da bi poznali črpalne karakteristike, ali upravljamo VV sistem pravilno ali ne?

Pri preklapljanju ventilov opazujemo oba merilnika M1 in M2 (ali vsaj M2, ki je na visokovakuumske strani, tj. na komori). Ko odpremo VV ventil V3, mora začeti tlak v komori (merilnik M2) počasi in nato vse hitreje padati, predtlak (M1) pa lahko v začetku celo rahlo naraste, vendar ne do p_m , nato pa mora počasi padati. Tak VV sistem je usklajen in bo dolgo uspešno deloval.

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

NOVA KNJIGA



Decembra lanskega leta je v Znanstveni seriji mednarodnega urada v Jülichu, Nemčija (Scientific Series of the International Bureau, Forschungszentrum Jülich) izšla monografija "Corrosion Behaviour of Hard PVD Coatings (with the Emphasis on TiN)" avtorjev Ingrid Milošev in Borisa Navinška z Instituta "J. Stefan" ter H.-H. Strehblowa z Instituta za fizikalno kemijo in elektrokemijo Univerze v Düsseldorfu. Naše sodelovanje s skupino prof. dr. Strehblowa, ki poteka v okviru bilateralnega sodelovanja med Slovenijo in Nemčijo na področju znanosti in tehnologije, se je pričelo leta 1992. V tem obdobju smo sodelovali pri dveh raziskovalnih projektih, ki sta povezana s problematiko trdih nitridnih prevlek. V zadnjem desetletju se trde prevleke, izdelane iz nitridov prehodnih kovin, pogosto uporabljajo za zaščito orodij, strojnih delov in drugih funkcionalnih površin, kjer obraba, povišana temperatura ali korozija lahko vplivajo na lastnosti površine in na ta način zmanjšujejo njihovo učinkovitost. Na Odseku za tanke plasti in površine IJS se že vrsto let ukvarjajo z nanašanjem trdih prevlek in so svoja znanja tudi uspešno prenesli v industrijo. Čeprav so pri različnih aplikacijah površinske prevleke izpostavljene korozivnem okolju, so bile njihove korozijske lastnosti tudi v svetovni literaturi relativno malo znane. Detaljne raziskave korozijskih mehanizmov teh materialov so se začele 1992 na Odseku za kemijo okolja (I. Milošev) Instituta "J. Stefan". Sodelovanje s skupino prof. Strehblowa pa nam je

omogočilo, da trde prevleke raziskujemo ne le z elektrokemijskimi metodami in v Sloveniji dostopnimi površinsko analitičnimi metodami (AES, EDS, SEM), ampak tudi z rentgensko fotoelektronsko spektroskopijo (XPS), za katero pri nas nimamo potrebne instrumentacije. V petih letih sodelovanja smo tako skupaj študirali korozijske (oz. elektrokemijske) in oksidacijske lastnosti različnih binarnih (TiN, CrN, ZrN) in ternarnih (TiZrN, TiCrN) nitridnih prevlek. Glede na uspešnost sodelovanja ter aktualnost problematike sem na pobudo koordinatorja bilateralnega sodelovanja skupaj s prof. dr. B. Navinškom in prof. dr. Strehblowim pripravila omenjeno monografijo. Njen glavni namen je sistematičen pregled raziskav na področju korozije trdih prevlek, posebej pa TiN, ki je zaradi zelo širokega spektra aplikacij doslej najbolj raziskana prevleka. Monografija je močno podkrepljena z literaturnimi podatki, saj vključuje 53 slik, od tega 27 iz literature. Trudili smo se, da bi bili literaturni viri čim bolj novi, saj je večina izmed 127 navedb novejšega datuma, v glavnem pa iz obdobja 1991-1995.

Monografija je razdeljena na pet poglavij. Ker se v tekstu pogosto omenjajo različne metode nanašanja, smo v prvem poglavju podali kratek pregled kemijskega ali fizikalnega nanašanja iz parne faze ter njihovih karakteristik. Posebej je predstavljena instrumentacija, ki jo uporabljajo na Odseku za tanke plasti in površine IJS. Drugo poglavje, "Osnovni elektrokemijski principi in merjenje korozije", je namenjeno predvsem tistim bralcem, ki se primarno ukvarjajo z nanašanjem trdih prevlek in po osnovni izobrazbi niso elektrokemiki, vendar želijo področje svojega dela razširiti tudi na korozijo teh materialov. V poglavju smo razjasnili osnovne pojme elektrokemijske kinetike in termodinamike, podali pregled načinov merjenja korozije ter predstavili karakteristične parametre, ki jih navadno uporabljamo pri obdelavi rezultatov. Ker v monografiji obravnavamo korozijo prevlek, smo razložili tudi nekaj osnovnih principov poteka korozijskih procesov pri sistemu prevleka/podlaga.

Tretje poglavje, "Korozijsko vedenje prevlek TiN", je najbolj obsežno. Razdeljeno je na tri podpoglavja. Šele konec osemdesetih let so se v literaturi začele pojavljati raziskave, ki so se ukvarjale z meritvami korozijskih lastnosti trdih prevlek. V začetku so bile študije v glavnem zasnovane le na primerjavi korozijskih lastnosti podlag z nanosom prevlek in brez njega. Kasneje so bolj detaljne raziskave pokazale, da je korozijska odpornost odvisna od vrste posameznih lastnosti same prevleke, ki so pa spet odvisne od metode nanašanja. Celo v primeru, ko je pri nanosu uporabljena ista metoda, se lastnosti dobljene prevleke lahko precej razlikujejo, če parametri procesa niso bili enaki. V literaturi je prihajalo ravno zaradi neupoštevanja teh podatkov pogosto do različnih odstopanj. Zato smo v prvem podpoglavju, "Korozijsko vedenje v odvisnosti od parametrov procesa", najprej sistematično razdelili raziskave na prevlekah TiN glede na parametre procesa fizikalnega nanašanja iz trde faze. Tako je predstavljeno korozijsko vedenje prevlek TiN v odvisnosti od

časa nanosa (debeline prevleke), nanosa vmesne kovinske plasti, delnega tlaka dušika, temperature podlage ter vrste podlage. Navedbe kritičnih korozijskih parametrov, ki smo jih našli v literaturi, smo tudi sistematizirali in tabelarno prikazali.

V drugem podpoglavju, "Primerjava korozijskih lastnosti prevlek TiN, dobljenih z različnimi metodami", smo najprej sistematizirali raziskave, ki vključujejo prevleke TiN, nanesene z različnimi metodami fizikalnega nanašanja iz parne faze (naparevanje, aktivirano naparevanje, reaktivno naparevanje, magnetronsko naprševanje itd.). Prevleke se lahko razlikujejo po morfologiji, mikrostrukturi, trdoti, topografiji, adheziji, gostoti itd. Vse te lastnosti vplivajo tudi na korozijsko odpornost. Poleg medsebojnega primerjanja prevlek, dobljenih z metodami fizikalnega nanašanja iz parne faze, smo upoštevali tudi primerjavo le-teh z drugimi metodami, namreč, z ionsko implantacijo, mešanjem z ionskim curkom in kemijskim nanašanjem iz parne faze.

Vse nitridne prevleke so elektrokemijsko bolj plemenite glede na podlage, na katere so nanesene (običajno različna jekla). Pri takih sistemih je problem mikroporoznosti izredno pomemben, kajti raztapljanje osnovne podlage skozi mikropore v prevleki privede do zelo visokih vrednosti toka v porah in v končni fazi do preboja prevleke na lokalnih mestih. Ta proces seveda izredno negativno vpliva na korozijsko stabilnost sistema. Ker je poroznost prevlek izrednega pomena za njihovo uspešno aplikacijo v korozivnih medijih, smo se odločili v tretjem podpoglavju, "Elektrokemijsko testiranje mikroporoznosti", predstaviti pregled elektrokemijskih metod za njeno merjenje. Predstavljene so raziskave, kjer so v ta namen uporabili multiciklično voltametrijo, impedančno spektroskopijo in metodo merjenja naboja. Komentirali smo tudi možnosti kvantitativnega ocenjevanja poroznosti prevlek.

V četrtem poglavju, "Korozijsko vedenje drugih trdih prevlek", smo obravnavali korozijsko vedenje različnih binarnih (ZrN, CrN) in ternarnih (TiAlN, TiZrN, TiCrN, TiBN) trdih nitridnih prevlek. Čeprav so v zadnjem

desetletju prevleke TiN najbolj obsežno raziskane in tudi komercialno najbolj uveljavljene, pa vedno zahtevnejši aplikacijski pogoji spodbujajo iskanje novih materialov, ki ponujajo nove ali izboljšane lastnosti glede na že znane materiale. Tako v zadnjem času tudi drugi nitridi prehodnih kovin, ali celo kombinacije dveh prehodnih kovin (ti. ternarne prevleke), pridobivajo na pomenu.

Peto poglavje obravnava elektrokemijske meritve v kombinaciji s površinsko analitičnimi meritvami. Ravno to je področje našega sodelovanja z Institutom za kemijo in elektrokemijo Univerze v Düsseldorfu, zato smo v tem poglavju predstavili tudi največ lastnih rezultatov. Podobnih študij v literaturi ni bilo veliko, zlasti ne za druge binarne in ternarne prevleke. Namen naših raziskav je bil razkriti spremembe na površini same prevleke med elektrokemijsko oksidacijo, spremljati sestavo nastale površinske plasti ter ugotoviti njeno debelino in strukturo. V laboratoriju prof. dr. Strehblowa so konstruirali posebno elektrokemijsko komoro, ki omogoča analizo površinske plasti, nastale z elektrokemijsko oksidacijo, brez vmesne izpostave zunanji atmosferi (quazi *in situ*). Poleg lastnih rezultatov smo v pregled vključili tudi študije iz literature, ki so poleg rentgenske fotoelektronske spektroskopije uporabljale npr. Augerjevo elektronsko spektroskopijo (AES) ali spektroskopijo energijske izgube elektronov (EELS). Vredno je omeniti tudi pregled raziskav, ki so se ukvarjale z impedančno ter fotoelektrokemijsko spektroskopijo.

Zainteresirani bralci lahko dobijo več informacij pri I. Milošev, tel. 1773-426.

dr. Ingrid Milošev
Odsek za kemijo okolja
Institut "J. Stefan"

Slovensko združenje preskusnih in kalibracijskih laboratorijev, EUROLAB Slovenija

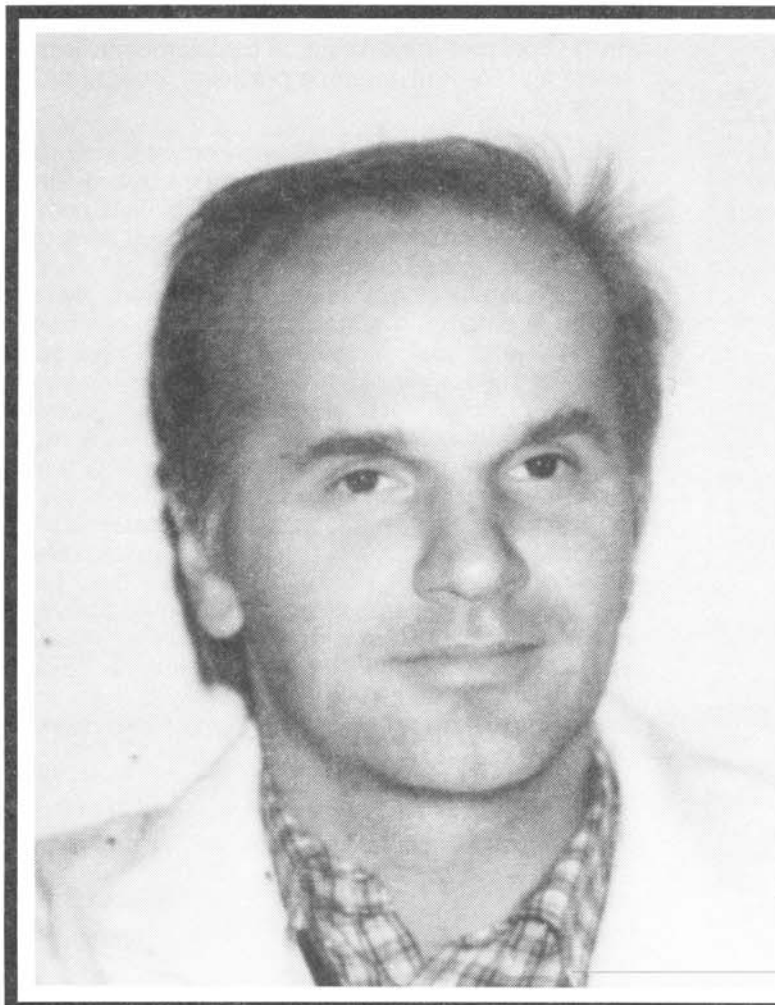
Leta 1992 je iniciativna skupina sedmih predstavnikov preskusnih laboratorijev, Urada za standardizacijo in meroslovje (USM) in Zveze inženirjev in tehnikov Slovenije (ZITS), ustanovila Sekcijo preskusnih laboratorijev pri ZITS. Leta 1993 je bila Slovenija sprejeta v članstvo Evropske organizacije za preskušanje (EUROLAB) kot opazovalka, januarja 1996 pa je postala pridružena članica te organizacije. Pridruženo članstvo omogoča vsem zainteresiranim v Sloveniji aktivno sodelovanje v EUROLAB-u. Nove možnosti zahtevajo tudi ustrežnejšo organiziranost. Zato pobuda za ustanovitev EUROLAB Slovenija kot združenja preskusnih, analitskih in kalibracijskih laboratorijev v Sloveniji. Cilji združenja naj bi bili naslednji:

– izmenjava strokovno-tehničnih in pravnih informacij

- zastopanje interesov preskusnih, analitskih in kalibracijskih laboratorijev pri vladnih službah za akreditacijo in v evropskem združenju EUROLAB
- organizacija strokovnih posvetov, konferenc in delavnic

4. aprila je bil oblikovan začasni izvršilni odbor, ki ga vodi Zoran Svetik (Slovenski inštitut za kakovost, SIQ). V kolikor vas zanima sodelovanje v omenjenem združenju, morate izpolniti vprašalnik, ki ga dobite na Uradu za standardizacijo in meroslovje pri Ministrstvu za znanost in tehnologijo (kjer dobite tudi več informacij). S tem si boste zagotovili tudi objavo v evropskem EUROLAB imeniku, ki bo izšel sredi leta.

JANEZU V SLOVO



Janez Lindav (1948 -1996)

Rodil se je 14. maja 1948 v Zgornji Kokri pri Kranju mami Francki in očetu Matevžu.

Otroštvo in prva osnovnošolska leta je preživel na Jezerskem. Osnovno šolo je dokončal v Škofji Loki, kjer je tudi maturiral. Šolanje je nadaljeval v Ljubljani in 22. marca 1971 diplomiral na 1. stopnji tehniške fizike. Zaposlil se je novembra istega leta v takratni Iskri - Elektromehaniki, kasnejši Elektrooptiki, zdajšnji Fotoni. Aktivni član Društva za vakuumsko tehniko Slovenije je bil od leta 1982 do 1990. Za vedno nas je zapustil 30. januarja 1996.

Skrivnost je za tiste, ki jih pokliče k sebi, in za tiste, ki ostanejo. Nihče ne ve, kdaj pride po njega, pa vendar ji nihče ne uteče. Smrt, ta večna uravnilovka našega žitja ne daje odgovora. Ne razkrije skrivnosti. Pa vendar si želim, da bi vedel za tvojo poslednjo uro, dragi Janez. Ko smo te obiskali pred novim letom, si nismo mislili, da se bo treba tako kmalu za vedno posloviti. Toda, ali bi bilo naše zadnje srečanje potem bolj žalostno? Trpko? Resnično? Ali samo manj skrivnostno?

Spominjam se najinega prvega srečanja, ko sem bil še študent, ti pa že nekaj časa strokovnjak na področju tankih plasti in vakuumskih tehnologij v našem podjetju. Tedaj si opazil tako mojo radovednost kot zadrego in mi priskočil na pomoč. Vem, da nisem bil edini. Kolikim si še tako razdajal svoje znanje? Leto za letom si vzgajal nove sodelavce za področje, na katerem si nekoč oral ledino. Eden tistih si bil, ki so med prvimi uporabljali računalniške programe za načrtovanje optičnih tankih plasti. S pravo pionirsko zagnanostjo si iskal nove izzive, se vztrajno loteval težko rešljivih strokovnih problemov. Po triindvajsetih letih dela v podjetju si ostal zapisan kot avtor številnih strokovnih prispevkov, visoko cenjen pri nas in pri naših partnerjih.

Ne, pa ni bila samo tvoja delovna zagnanost tista, ki je vzbujala spoštovanje. Vsi sodelavci Fotone smo opazili tvojo dobrohotno pripadnost ljudem, s katerimi si delal. Ni jih veliko, ki bi se tako postavljali za svoje sodelavce. Naj ti zdaj zaupam, da smo si radi pripominjali: "Res je dobričina". Ti pa si s svojo šegavostjo zabrisal, da razumeš veliko več, kot si nam pokazal.

Koliko teh drobnih skrivnosti si odnesel s sabo. Če bi ob zadnjem obisku vedel, da se tedaj poslednjič vidiva, bi te nemara vprašal, zakaj si v zgodnjih poletnih mesecih tako rad kosil travo? Je v tem del skrivnosti tvoje smrti? Kajti, kot pravi pesem:

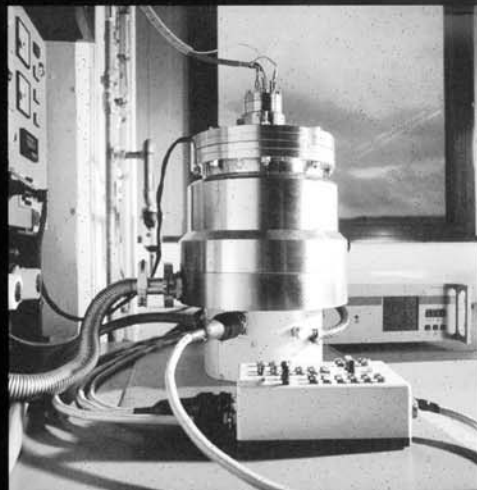
*"V travi in biljkah
nenehno zveni glas,
od katerega je
zemlja lepa.
Na dan, ko umiramo,
pa pride veter,
da nas pomete s sveta
in zabriše v zemljo
sledove naših korakov."*

Dušan Bevc, Fotona d.d.

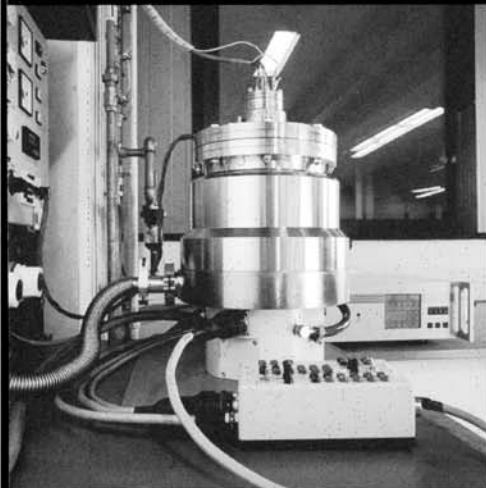
Vacuum Technology



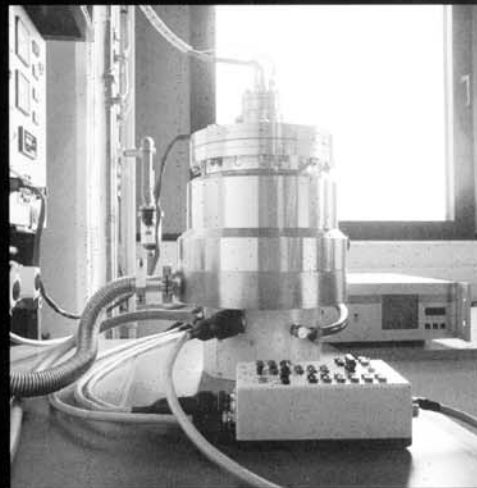
Torek 09.01.96 - 16:12 - začetek preskušanja



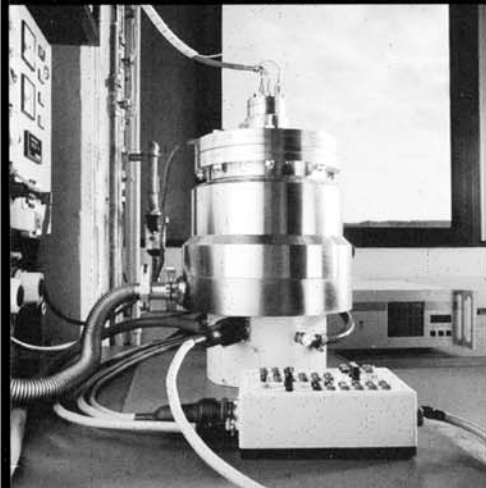
Torek 09.01.96 - 19:04



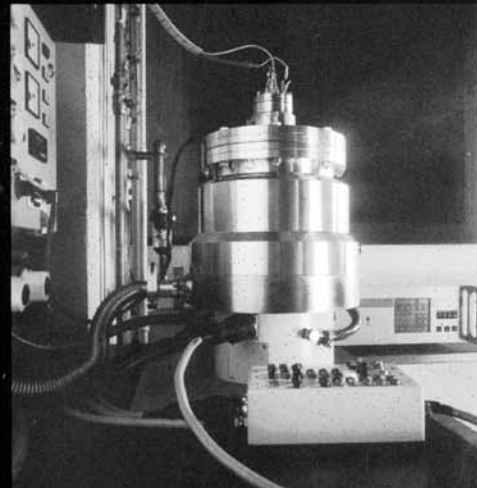
Sreda 10.01.96 - 01:31



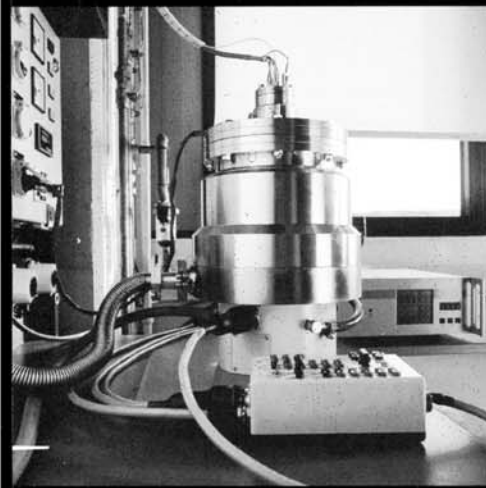
Sreda 10.01.96 - 09:57



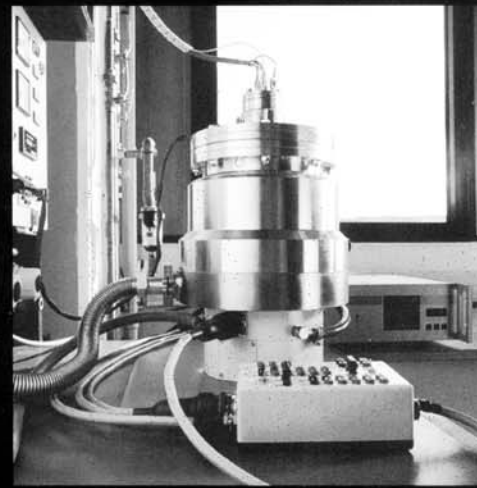
Sreda 10.01.96 - 15:01



Četrtek 11.01.96 - 2:21



Četrtek 11.01.96 - 10:20



Četrtek 11.01.96 - 15:49 konec preskušanja

Balzers
PFEIFFER
Austria

Vaša nova črpalka deluje že nekaj dni.



In to ravno zato, ker mora v našem 48-urnem programu končnega preskušanja do 200 turbo črpalk izpolniti stroge zahteve vsakodnevnih vakuumskih operacij. Istočasno. Brez najmanjše napake.

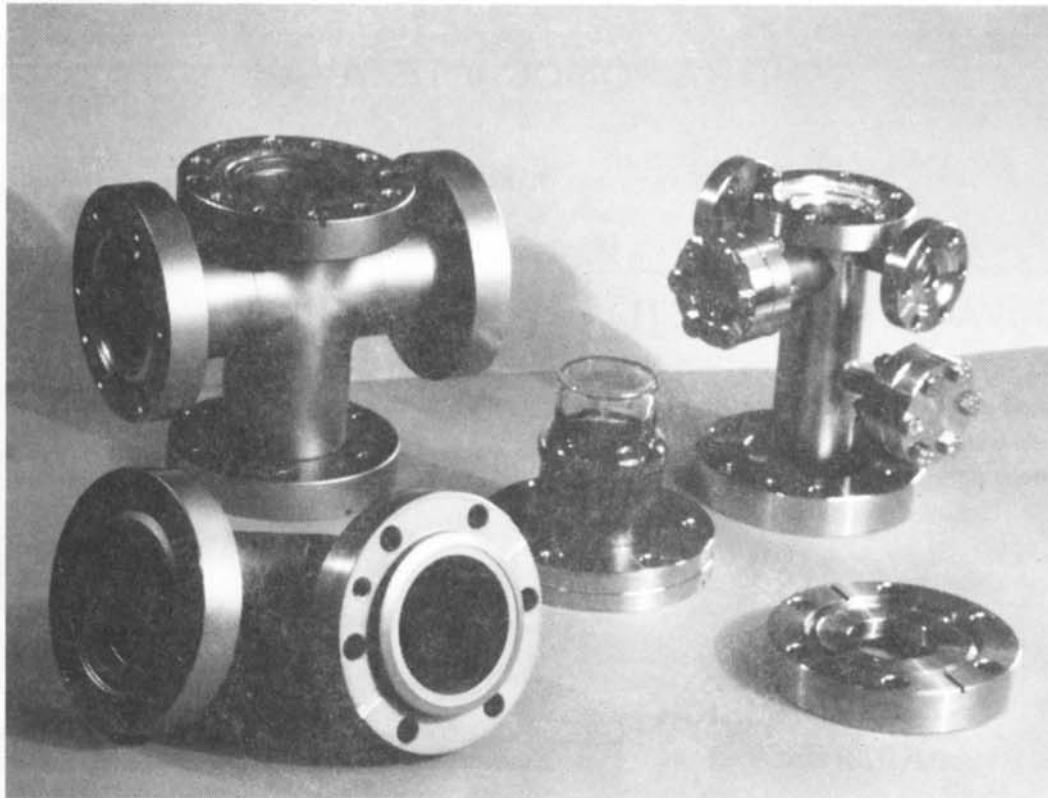
Pri Balzers-Pfeifferju kakovost ne pomeni samo načrtovanja, najsodobnejše izdelave, regulacije in ISO 9001, temveč predvsem osebno zavzetost naših ljudi za kakovost. To velja za vse naše zaposlene, ker ne želimo, da bi se nam vrnili naši izdelki, temveč naši kupci. Vedno znova. Kajti za vakuum ni ničesar preveč.



Balzers Pfeiffer GmbH
Diefenbachgasse 35
A-1150 Wien

Tel.: +43 1 894 17 04
Fax: +43 1 894 17 07

SPECIALNI VAKUUMSKI ELEMENTI



Prevodnice za vgradnjo v stene posod ali kot komplet v prirobnicah (KF, CF, ...), lahko tudi oblikovane po želji:

- električne - s plastično ali stekleno izolacijo (kompresijski in usklajeni spoji) in s poljubnim številom prevodov
- električne - visokotokovne (haljene z vodo)
- cevne, za pretoke plinov ali tekočin
- gibalne, za prenos rotacije ali translacije v grobi, visoki in ultravisoki vakuum

Okna za opazovanje notranjosti recipienta; tesnenje izvedeno z elastomernimi tesnili

Prehodni kosi za posebne namene:

- kovinski mehovi
- cevi s spojem steklo-kovina
- spojke z različnimi tipi prirobnic

Merilne sonde z ustreznimi instrumenti:

- Pirani ($1000-10^{-3}$ mbar)
- Penning ($10^{-2}-10^{-6}$ mbar)
- Bayard Alpert ($10^{-3}-10^{-9}$ mbar)

Komore za tehnološke postopke in RR namene:

- za vsa področja vakuuma
- hlajene ali ogrevane po zahtevah naročnika



INŠTITUT
ZA ELEKTRONIKO
IN VAKUUMSKO
TEHNIKO

TESLOVA ULICA 30, POB 2959, 1001 LJUBLJANA
SLOVENIJA
TEL.: (+386 61) 126 45 84 N.C.,
FAX: (+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

HITRA POMOČ V TEŽAVAH**ODKRIVANJE NETESNOSTI****Helijski masni spektrometer UL 200**

- vakuumski sistemi
- vakuumski agregati
- nizko- in visokotlačne posode
- ventili, spoji
- energijske postaje

**IZPOSOJA VAKUUMSKIH
ČRPALK LEYBOLD****24 URNI SERVIS**

- vakuumskih črpalk
- analiznih aparatov
- odkrivanje netesnosti

IZOBRAŽEVANJE**S področja****ODKRIVANJE NETESNOSTI
POPRAVILA ČRPALK**

Tečaje organiziramo na sedežu firme v Domžalah, če se prijavi najmanj 6 oseb.

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

**ZASTOPSTVO
SERVIS
SVETOVANJE**

LEYBOLD

SPECTRO

Vakuumske naprave, izmenjevalniki, analitski aparati
Vakuumske tehnologije, vakuumska metalurgija, trde in tanke plasti, analitika
Kontrola vakuumskih naprav in sistemov

PRODAJNI PROGRAM "LEYBOLD"

Vakuumske črpalke

- Rotacijske vakuumske črpalke s priborom
- Eno in dvostopenjske (1 do 1200 m³/h)
- Roots vakuumske črpalke - RUVAC (150 do 13000 m³/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-getrske in sublimacijske titanske črpalke

Vakuumski črpalni sistemi

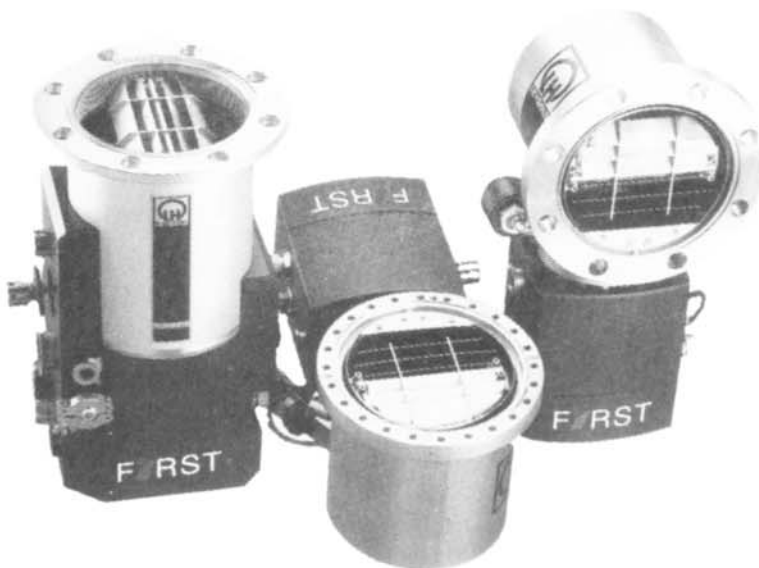
- za kemijsko in drugo industrijo

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

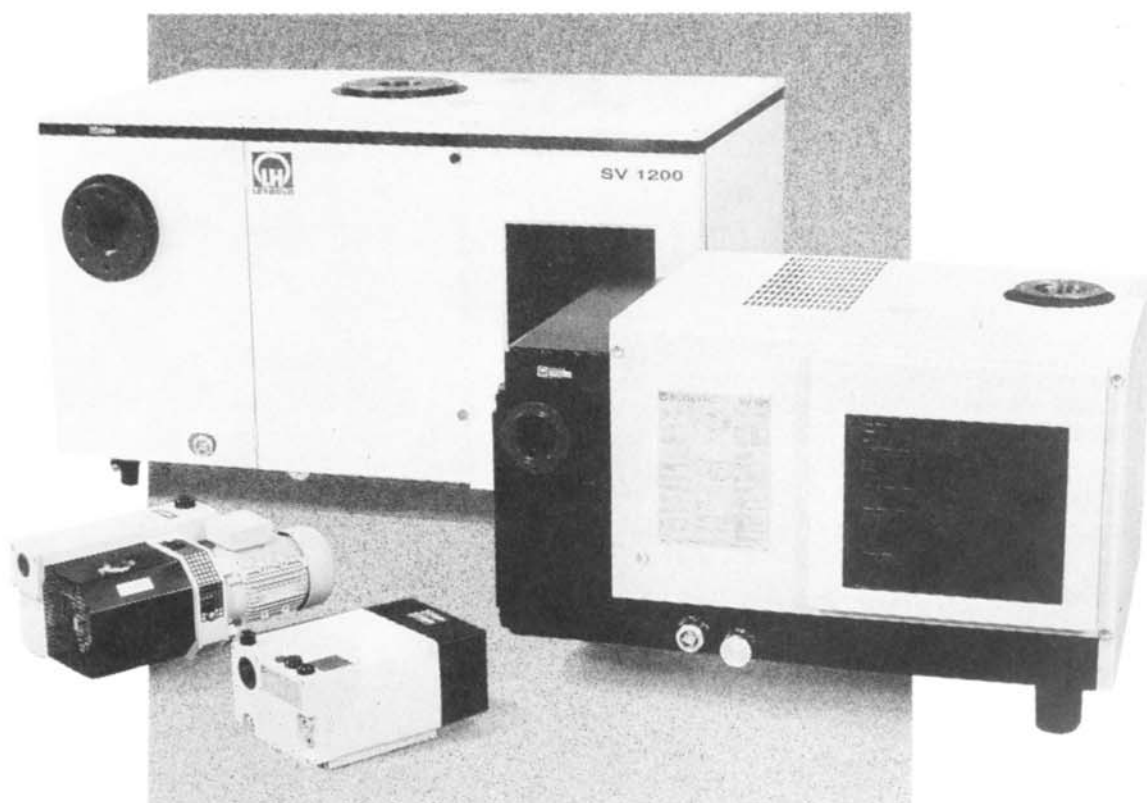


MEDIVAK

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

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

VAKUUMSKE ROTACIJSKE ENOSTOPENJSKE ČRPALKE **SOGEVAC**



Tehniški podatki

- | | |
|--------------------|-------------------------------|
| • Črpalna hitrost | 16 do 1.200 m ³ /h |
| • Vakuum | 0,1 do 1000 mbar |
| • Moč motorja | 0,55 do 11 kW |
| • Priklj. napetost | 220 / 380 V |
| • Teža | 23 do 130 kg |

Zelo tiho delovanje

Vsebnost olja v izpuhu 0,0001%

Kompaktna konstrukcija

Velika črpalna hitrost

Enostavno vzdrževanje

Zagotovljen servis

Uporaba

- Avtomobilska industrija
- Letalska in pomorska industrija
- Kemijska in petrokemijska industrija
- Elektro in elektromehanska industrija
- Elektronika
- Proizvodnja hrane (sušenje, vakuumsko pakiranje, hlajenje, transport hrane, degaziranje, etiketiranje, ...)
- Steklarska in keramična industrija
- Laboratoriji
- Laserska tehnika
- Medicina
- Metalurgija, strojništvo
- Farmacevtska in kozmetična industrija
- Lesna industrija
- Plastična in gumarska industrija



Da bi ostali v bližini naših kupcev, se moramo naučiti potovati.

- Turbo črpalka
- Maksimalni pritisk

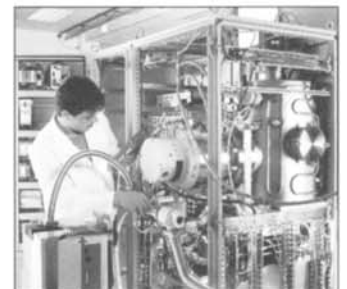
Tehnične karakteristike

Skoraj 1000 ljudi v naših centralah, naših prodajnih podjetjih in predstavništvih po vsem svetu tvori obsežno univerzalno mrežo, ki nenehno dela za naše kupce in skrbi za njihove potrebe.

Vakuumska tehnika:

- Z elementi za proizvodnjo, merjenje in regulacijo vakuuma.
- Izdelki, ki temeljijo na izkušnjah več desetletij in ki jih upravljajo kupci

Z rešitvami za najrazličnejša področja industrije, od analize in proizvodnje polprevodnikov vse do vakuumske procesne tehnike.



Scan d.o.o.
Breg ob Kokri 7
SI-4205 Preddvor

Tel.: +386 64 45 383
Fax: +386 64 45 050

PERKIN ELMER

biotehnologija
atomska spektroskopija
ICP
ICP-MS
upravljanje podatkov
GC-IR
FT-IR
elementna analiza
termična analiza
LC
LC-MS
GC
GC-MS
UV/VIS
fluorescenca



KemoAnalitika

družba z omejeno odgovornostjo
zastopstvo Perkin Elmer za Slovenijo
Štrekljeva 3, Ljubljana

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