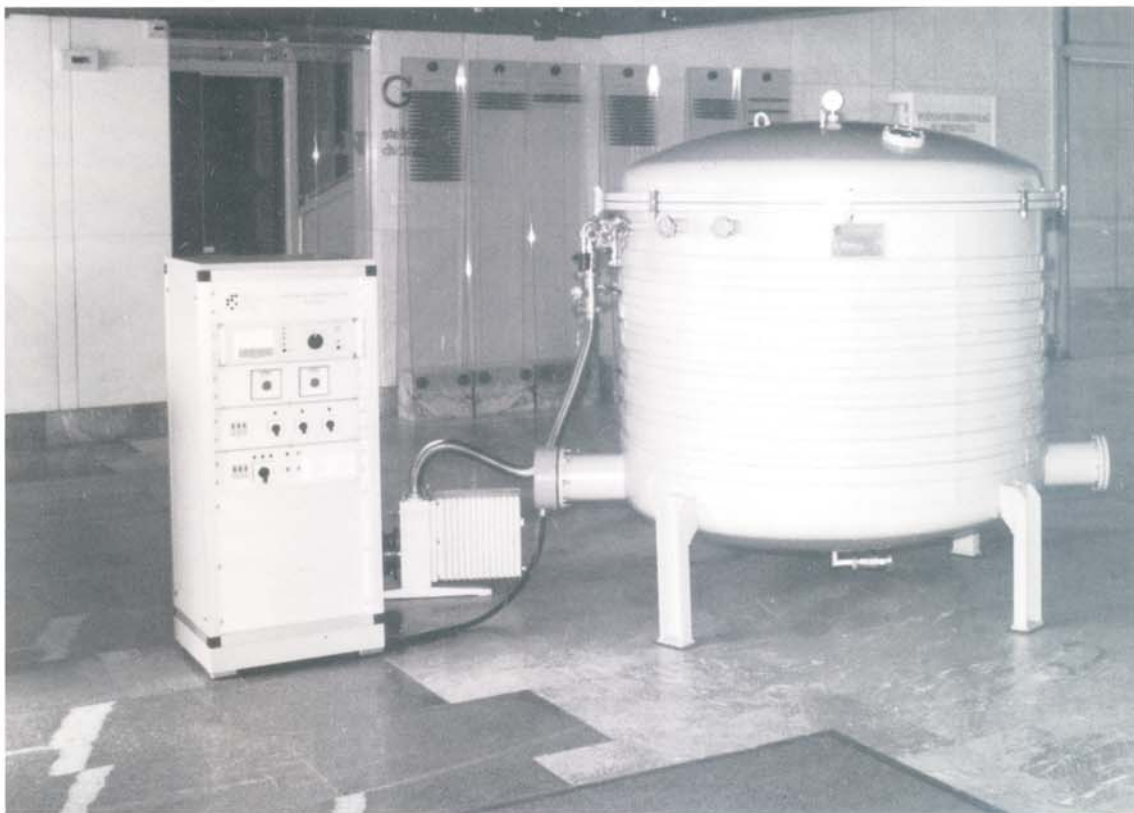


VAKUUMIST

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

LJUBLJANA, OKTOBER 96

LETNIK 16, ŠT. 3, 1996



VSEBINA

- Sončne celice v debeloplastni tehnologiji (Marko Pavlin)

- Visokotemperaturna oksidacija grafita (Saša Javorič)

- Luminiscentne snovi (I. del) (Lea Županc Mežnar)

- Termovka: odkritje in razvoj vakuumске izolacije (Stanislav Južnič, Vinko Nemanič)

- NASVETI (J. Gasperič)

- DRUŠTVENE NOVICE

- OBVESTILA

Slika na naslovni strani: Univerzalna **vakuumška impregnacijska naprava**, ki jo je izdelal **Institut "Jožef Stefan"** (projektant: **dr. Jože Gasperič**) za Prirodoslovni muzej Slovenije. V tej napravi bodo najprej impregnirali pri tlaku 10^{-1} mbar s specialnim voskom (MOBIL) pri temperaturi 120°C fosilno okostje ledenodobnega mamuta (*Mammonteus Primigenius*), ki so ga našli l. 1938 v Nevljah pri Kamniku in ki že kaže znake razpadanja. Da bi rešili slovensko naravno dediščino gotovega propada, sta Ministrstvo za znanost in tehnologijo ter Ministrstvo za kulturo ob pomoči sponzorjev financirala ta projekt.

Naprava je univerzalna, saj bo v njej možno vakuumško impregnirati s tekočimi ali trdnimi impregnanti tudi druge fosilne najdbe.

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.

SPONZORJA VAKUUMISTA:

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

- VAKUUMIST
- Izdaja Društvo za vakuumško tehniko Slovenije
- Glavni in odgovorni urednik: dr. Peter Panjan
- Uredniški odbor: mag. Andrej Demšar, dr. Jože Gasperič (urednik za področje vakuumške tehnike in sistemov), dr. Bojan Jenko, dr. Monika Jenko (urednica za področje vakuumške 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: Tomo Bogataj
- Naslov: Uredništvo Vakuumista, Društvo za vakuumško tehniko Slovenije, Teslova 30, 1000 Ljubljana, tel. (061)123-13-41
- Številka žiro računa: Društvo za vakuumško 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

SONČNE CELICE V DEBELOPLASTNI TEHNOLOGIJI

Marko Pavlin, Hipot-HYB, d.o.o., Trubarjeva 7, 8310 Šentjernej, Slovenija

Screen Printed Solar Cells

ABSTRACT

Historical invention and solar cells research is introduced with several facts. Technology and materials for cell manufacturing are presented. Thick film technology with three major steps (print, dry, fire) are chosen. Pastes preparation and production steps are described. Basic materials are CdTe and CdS, electrode materials are carbon and indium, substrate is borsilicate glass.

POVZETEK

V uvodu je opisan zgodovinski nastanek sončnih celic in nekaj splošnih podatkov. Sledi primer izbire tehnologije in materialov za izdelavo sončne celice. Izbrana je debeloplastna tehnologija, ki ima tri osnovne postopke: tiskanje, sušenje in žganje. Opisan je primer priprave past in postopkov izdelave celice. Osnovni pasti sta CdTe in CdS, elektrode so iz ogljika, srebra in indij-srebra. Tiskajo jih na podlago iz bor-silikatnega stekla.

1 Uvod

Hitro povečevanje porabe energije, pridobljene predvsem iz fosilnih goriv, je eden glavnih virov onesnaževanja okolja. Nove in čistejšje tehnologije, ki bi omogočale pridobivanje energije brez onesnaževanja, so zato velikega pomena za bodoči razvoj. Ena takih je pretvorba sončne energije v električno s sončnimi celicami. Ta oblika pridobivanja energije ima več prednosti:

- sonce je brezplačen vir, ki je prisoten povsod
- pretvorba je neposredna, brez premikajočih se delov
- izkoristek pretvorbe je neodvisen od velikosti sistema.

Raziskovanja polprevodnikov, ki so leta 1947 pripeljala do iznajdbe transistorja, so postavila tudi temelje sodobnim raziskavam sončnih celic. Prva sončna celica, ki je lahko pretvorila zadovoljivo količino sončne energije, je bila narejena iz silicija v Bellovih laboratorijih. Predstavili so jo leta 1954.

Razvoj in uporaba sončnih celic je bila dolgo časa omejena na uporabo v vesolju. Uporaba na zemlji, predvsem pri pridobivanju večje količine energije, je omejena s previsoko ceno. Znižamo jo lahko z:

- uporabo cenejših materialov
- zniževanjem cene proizvodnih postopkov
- večanjem izkoristka pretvorbe
- daljšanjem obstojnosti celic

Od sončne celice pričakujemo, da ima čimvečji izkoristek, da je sposobna proizvesti čimveč energije na čimmanjši površini po najnižji ceni. Pri izbiri materialov in tehnologij za izdelavo sončnih celic moramo upoštevati vsa naštetja dejstva.

Precejšnjemu napredku v razvoju sončnih celic so pripomogle tudi mnoge subvencije vladnih institucij, predvsem v ZDA in bivši Sovjetski zvezi. Primer takega projekta je iz leta 1978, ko so odobrili 1.5 milijarde dolarjev za razvoj, raziskave in demonstracijo uporabe

sistemov sončnih celic pri pretvorbi sončne energije v elektriko.

Danes je proizvodnja sončnih celic dosegla mejo 5000 DEM za kilovat maksimalne izhodne moči. Uravnavanje energije in dodatna oprema za proizvodnjo elektrike stane tudi približno toliko, kar podvoji ceno na 10000 DEM na kilovat. Za primerjavo: hidroelektrarna stane 300 DEM na kilovat, termoelektrarna pa 1400 DEM na kilovat.

Poleg proizvodnje energije za električna omrežja je prednost sončnih celic predvsem v tem, da je cena neodvisna od velikosti sistema. Kot zgled naj navedem, da je osvetlitev telefonske kabine s sončnimi celicami cenejša od napeljave električnih kablov iz omrežja, ki je oddaljeno 200 metrov. Takih primerov je mnogo, prednost pridobivanja elektrike iz sonca pa se pokaže povsod, kjer ni na voljo priključkov do omrežja ali pa je to predalet. Vsako leto proizvedejo za okrog 10 MW sončnih celic. Ta številka pa raste iz leta v leto.

2 Izbira tehnologije in materialov

Vir energije pri sončnih celicah je svetloba. Njen spekter je drugačen nad atmosfero kot pri tleh. Pri prehodu atmosfere se svetloba absorbira v plinih (predvsem O₂ in N₂...), v vodni pari in prahu. Od položaja sonca je odvisno kako dolga je pot skozi atmosfero. Heterospojna sončna celica je sestavljena iz dveh materialov, ki imata različni energijski reži. Eden ima široko režo in predstavlja le okno drugemu z manjšo energijsko režo, ki deluje kot kolektor. Površino zemlje dosežejo fotoni, ki imajo različne energije. V sončni celici so uporabni le fotoni z energijami, ki so večje od energijske reže (E_G) kolektorja. V tabeli I je podana povprečna količina fotonov, ki padejo na cm² v eni sekundi in njihova povprečna energija glede na vremenske razmere.

Tabela I. Število in struktura fotonov pri različnih pogojih

Pogoji	Gostota moči W/cm ²	Povpr. energija eV	N_{PH} 10 ¹⁷ S ⁻¹ cm ⁻²
Nad atmosfero	0.135	1.48	5.8
Ob morju, sonce v zenitu	0.106	1.32	5.0
Ob morju, sonce 60° od zenita	0.088	1.28	4.3
Povprečne razmere	0.089	1.43	3.9
Ekstremne razmere	0.059	1.18	3.2
Oblačen dan	0.012	1.44	0.52

Poleg atmosferskih in vremenskih vplivov moramo upoštevati še izgube (r) zaradi odbojev na posameznih plasteh sončne celice, ki jih izračunamo iz naslednje enačbe:

$$r = \frac{(n-1)^2}{(n+1)^2} \quad (1)$$

n je določen empirično in je $1/\lambda$:

$$n^4 = \frac{173}{E_G} \quad (2)$$

Iz enačb (1) in (2) je razvidno, da je odboj zelo malo odvisen od velikosti energijske reže E_G in tako ne vpliva na izbiro materiala. Naslednje merilo, ki ga moramo upoštevati pri izbiri materiala, je kvantni izkoristek Q , ki podaja razmerje med nosilci, ki prispevajo k dejanskemu izhodnemu toku, in vsemi generiranimi nosilci $1/8$.

Najprej si oglejmo splošne enačbe, ki veljajo za p-n spoj v sončni celici. Osvetljen p-n (hetero-)spoj se vede kot tokovni generator s kratkostičnim tokom I_s , ki ima paralelno vezan nelinearen upor, skozi katerega teče tok:

$$I = I_0 \left(e^{\frac{qU}{kT}} - 1 \right), \quad (3)$$

kjer je k - Boltzmannova konstanta, T - temperatura, q - osnovni naboj, I_0 - zaporni tok nasičenja. Napetost odprtih sponk je U_0 . Breme, pri katerem je prenos moči največji, določimo iz pogoja:

$$e^{\frac{U_M q}{kT}} \left(1 + \frac{U_M q}{kT} \right) = \frac{I_s}{I_0} + 1 = e^{\frac{U_0 q}{kT}} \quad (4)$$

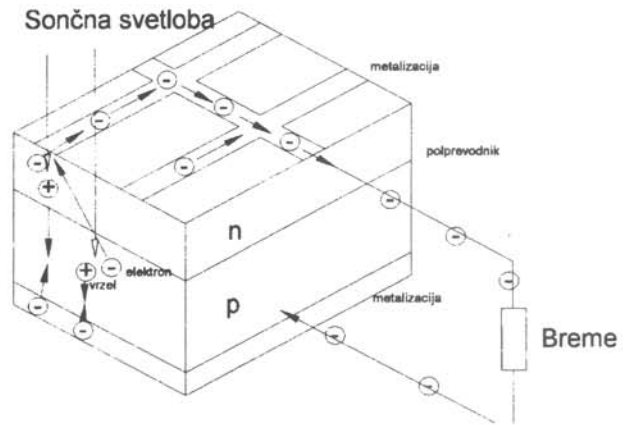
Takrat je napetost na izhodu U_M . Če želimo izračunati U_M , moramo določiti I_0 in I_s . Pri izračunu I_s si pomagamo s koeficientom kvantnega izkoristka Q ,

$$I_s = Q(1-r)(1-e^{-\alpha l})en(E_G) \quad (5)$$

V enačbi (5) nastopa r , ki je določen z enačbo (1), a je absorpcijska konstanta, l je debelina polprevodnika, ki absorbira svetlobo, in $n(E_G)$ je število fotonov, ki sodelujejo pri svetlobnih generacijah. Na sliki 1 je prikazan presek p-n spoja.

Kvocient Q je odvisen od absorpcijskega koeficienta α , življenjske dobe manjšinskih nosilcev τ in hitrosti površinskih rekombinacij s . Značilne vrednosti so zbrane v tabeli II.

Iz tabele II je razvidno, da je izkoristek najboljši, ko je debelina plasti n dosti manjša od difuzijske dolžine (L). Podobno je tudi, kadar so hitrosti površinskih rekombinacij majhne. Absorpcijski koeficient leži med $10^4 \text{ cm}^{-1} < \alpha < 10^6 \text{ cm}^{-1}$. Za čim večjo absorpcijo mora biti debelina plasti n približno obratno sorazmerna absorpcijskemu koeficientu: $l \approx \alpha^{-1}$.



Slika 1. Presek osvetljenega p-n spoja

Tabela II. Vrednosti kvantnega izkoristka Q pri različnih parametrih

s [cm-s]	L [cm]	α [cm ⁻¹]	l [cm]	Q
0	0.01	1000	0.001	0.61
0	0.001	1000	0.001	0.47
0	0.001	1000000	0.001	0.65
0	0.000001	1000	0.001	0.00006
100	0.001	1000	0.001	0.61
∞	0.01	1000	0.001	0.25
∞	0.001	1000	0.001	0.23
∞	0.001	1000000	0.001	0.001
∞	0.000001	1000	0.001	0.00006

Če vzamemo, da je difuzijska dolžina L desetkrat daljša od debeline plasti n (l), lahko določimo interval življenjskih dob nosilcev. Za omenjeni primer so med 10^{-7} in 10^{-11} sekunde.

$$L = \sqrt{D\tau} \quad (6)$$

Izračun zapornega toka I_0 začnemo z enačbo (7).

$$I_0 = Ae^{-\frac{E_G}{kT}} \quad (7)$$

Koeficient A je (8):

$$A = \frac{b}{1+b^2} kT(\mu_n + \mu_p) \left(\frac{1}{\sigma_n L_p} + \frac{1}{\sigma_p L_n} \right) \sqrt{N_c N_v} \quad (8)$$

Iz obeh enačb sledi, da je tok I_0 funkcija energijske reže (E_G).

3 Izračun maksimalnega izkoristka η_{MAX}

Za izračun η_{MAX} je dovolj, če določimo razmerje I_s/I_0 za razne valovne dolžine in da iz enačbe (4) določimo U_{0q}/kT . Refleksijske in rekombinacijske vplive zaradi enostavnosti zanemarimo.

V Tabeli III so zbrani podatki za različne polprevodniške heterospoje. Heterospojna materiala imata dve različni energijski reži. Manjša naj bi bila okrog 1,4 eV, druga pa čim večja. Heterospoj je osvetljen prek materiala z večjo režo, ki omogoči transport fotonov preko vsega vidnega spektra, vključno s fotoni nižjih energij. Ta transport je pomemben, ker se energijska pretvorba dogaja v samem spoju, druge pretvorbe pa le znižujejo izkoristek sončne celice. Mehanski vplivi lahko močno znižajo izkoristek, ker v spoj vnašajo nove rekombinacijske centre. Zaradi tega morata biti koeficienta temperaturnega raztezka čim bolj enaka za oba materiala v heterospoju.

Tabela III. Heterospoji, ki so primerni za sončne celice

p	n	min. E_G [eV]	ΔE_G [eV]	E_s [eV]	U_D [V]	razlika razt. [%]	η_{MAX} [%]
ZnTe	CdSe	1.7	0.65	0	0.61	33	6
ZnTe	CdTe	1.44	0.82	0.04	1.28	30	14
CdTe	CdS	1.44	0.98	0	1.02	9	17
CdTe	ZnSe	1.44	1.23	0.19	1.43	21	21
CdTe	$Zn_{0.35}Cd_{0.65}$	1.44	1.44	0	1.22	2	23

Iz tabele najprej izločimo p-ZnTe/n-CdTe in p-CdTe/n-ZnSe zaradi energijskega skoka na mestu spoja (E_s). Ostanejo trije heterospoji. Največji izkoristek ima p-CdTe/n- $Zn_{0.35}Cd_{0.65}$. Zanimiv je tudi p-ZnTe/n-CdTe. Heterospoj med materialoma p-ZnTe/n-CdSe pa ima omejen izkoristek zaradi majhne razlike med režama.

V tabeli IV so zbrani osnovni podatki za sončne celice, izdelane na osnovi opisanih heterospojnih struktur. Celice so bile narejene s tankoplastnimi postopki našanja /2/.

Na hitro lahko ocenimo, da je debeloplastna tehnologija s tiskanjem in žganjem v tunelskih pečeh najcenejša. Oprema, ki je potrebna za izdelovanje debeloplastnih slojev je relativno poceni. Pri pripravi past je potrebno malo več napora, vendar je priprava enkratna za veliko količino paste. Na žalost bolj konkretne primerjalne cenovne analize med tankoplastnimi in debeloplastnimi sončnimi celicami ni, vsekakor pa se je pametno osredotočiti na heterospoje, ki se jih da izdelati s tehnologijo debeloplastnih hibridnih vezij. V literaturi je najbolj uveljavljen heterospoj med CdTe in CdS. Japonci (Matsushita Electric) so se precej ukvarjali s praktično izdelavo takih sončnih celic. Če podatki iz literature še veljajo, se take sončne celice že izdelujejo za široko porabo, izkazalo pa se je, da so konkurenčne drugim celicam.

Tabela IV. Uporabni heterospoji

	p-ZnTe/n-CdSe	p-CdTe/n-CdS	p-CdTe/ n- $Zn_{0.35}Cd_{0.65}$
J_0 [nA/cm ²]	50	3	2
J_s [mA/cm ²]	10,3	19,8	25,3
U_0 [V]	0,61	0,90	0,93
U_P [V]	0,50	0,77	0,79
J_P [nA/cm ²]	10,3	19,3	24,9
F	0,82	0,83	0,84
η [%]	5,9	17,0	22,6

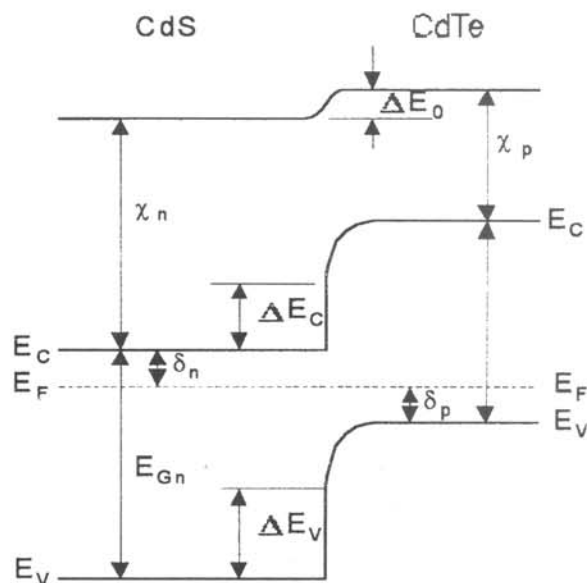
4. CdS/CdTe heterospoj

Osnovna struktura natiskane sončne celice je heterospoj med n-CdS in p-CdTe. Energijski nivoji obeh materialov so zbrani v tabeli V.

Tabela V. Energijski nivoji CdTe in CdS

		CdTe	CdS
Izstopno delo	χ	4,28 eV	4,5 eV
Energijska reža	E_G	2,42 eV	1,44 eV

Na sliki 2 je položaj energijskih nivojev po formiranju spoja. V temperaturnem ravnovesju sta Fermijeva nivoja poravnana.



Slika 2. Položaj energijskih nivojev v heterospoju CdS/CdTe

Višina bariere za injekcijo elektronov je:

$$\Delta E_0 = (\chi_p + E_{Gp} - \delta_p) - (\chi_n + \delta_n) \quad (9)$$

V enačbi (9) nastopata $\delta_p = E_F - E_V$ v CdTe in $\delta_n = E_C - E_F$ v CdS. Iz diagrama je razvidno, da se pojavijo nezveznosti v energijskih nivojih. Obe nezveznosti ΔE_V in ΔE_C sta podani z enačbama (10) in (11):

$$\Delta E_C = \chi_p - \chi_n \quad (10)$$

$$\Delta E_V = (\chi_n + E_{Gn}) - (\chi_p + E_{Gp}) \quad (11)$$

Enačbo (10) vstavimo v enačbi (9) in (11) in dobimo:

$$\Delta E_0 = \Delta E_{Gp} + \Delta E_C - \delta_n - \delta_p \quad (12)$$

$$\Delta E_V = (E_{Gn} - E_{Gp}) + \Delta E_C$$

Svetloba vstopa na strani n-CdS. Fotoni z energijami $E_{Gp} < h\nu < E_{Gn}$ preletijo CdS in se absorbirajo v CdTe. V osiromašenem pasu pride do generacij parov elektron-vrzel. Prednosti takega heterospoja je več. Ker ima CdS precej široko režo, je več možnosti, da potencialni fotoni preletijo to plast in opravijo svoje delo v najbolj učinkovitem področju, v spoju. Področje generacij je pomaknjeno v globino, zato je manjša možnost, da bo prihajalo do površinskih rekombinacij. Druga prednost je, da je lahko plast CdTe debelejša, hkrati pa ima CdTe praktično idealne lastnosti /1/.

Elektroni z energijami nad 1,44 eV se absorbirajo v CdS. Za to potrebujemo le nekaj μm materiala, kar poceni izdelavo. Za primerjavo: pri Si potrebujemo okrog 20 μm za absorpcijo fotonov z energijami nad 1,1eV. Zaradi velike absorpcije se večina generacij zgodi v neposredni bližini spoja, kjer je vgrajeno polje največje. Zaradi tega ne potrebujemo nosilcev z dolgimi difuzijskimi dolžinami. To pomeni, da lahko uporabimo polikristalne strukture. CdTe je kristalografsko stabilen material /3/, zaradi česar je lahko obstojnost sončnih celic daljša.

Teoretična izvajanja na začetku tega članka so prikazala maksimalni teoretični izkoristek sončnih celic. Za heterospojne celice na osnovi CdS/CdTe se je izkazalo, da imajo največji izkoristek okrog 11%. Celice s takim notranjim izkoristkom so narejene z epitaksijsko rastjo CdS na CdTe.

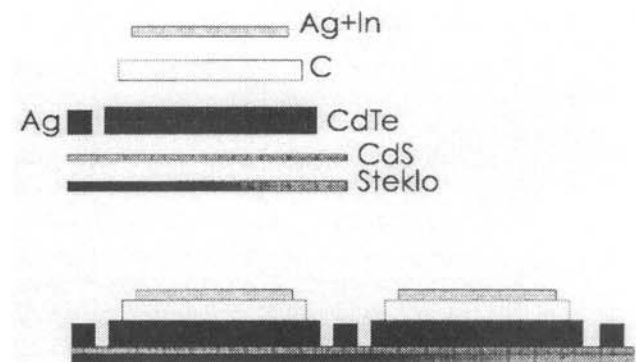
5 Debeloplastne sončne celice

Priprava CdS/CdTe heterospoja je možna na več načinov. Tankoplastno naparevanje ali kemijski nanos sta sicer zelo čista in kvalitetna postopka, vendar zahtevata specifično opremo, ponovljivost pa je slaba. Za množično proizvodnjo je najbolj primeren postopek tiskanja in sintranja, ki ga uporabljamo v našem podjetju pri izdelavi hibridnih vezij. Debeloplastna tehnolo-

gija je tudi ponovljiva, tehnološke postopke pa se da dobro nadzorovati.

5.1 Struktura celice

Oblika in presek celice sta prikazana na sliki 3 /3/. Podlaga je borsilikatno steklo (npr. Corning 7059), tiska se pet različnih pasti (CdTe, CdS, C, Ag+In in Ag).



Slika 3. Presek strukture celice

5.2 Steklina podlaga

Podlaga je borsilikatno steklo, npr. Corning 7059, ki vsebuje minimalno količino alkalnih elementov. Pred uporabo je potrebno čiščenje.

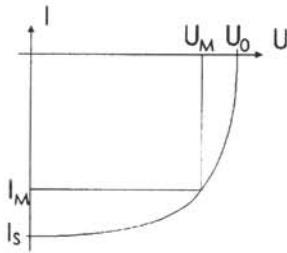
5.3 Plast CdS

Kadmijev sulfid je dosegljiv v obliki prahu. Je osnova za izdelavo paste, vendar je pred uporabo potrebna kalcinacija v dušikovi atmosferi pri temperaturi 700°C. Ta postopek traja približno eno uro. Kalciniran prah zdrobimo v terilnici z dodajanjem destilirane vode. Končna velikost zrn naj bi bila 1 do 2 μm . Posušen prah zmešamo s 5 do 10 % CdCl_2 . Pasto žgemo v dušikovi atmosferi. Organski nosilec v pasti je propilen-glikol, ki ga dodamo toliko, da nastane pasta primerne gostote za tiskanje. Za tisk uporabimo sito gostote 51 lukenj/ cm^2 . Po tisku sušimo eno uro pri temperaturi 120°C na zraku. Temu sledi sintranje v tunelski peči pri temperaturah od 580°C do 690°C.

Mikrostruktura, ki nastane med postopkom sintranja, je odvisna od hitrosti izparevanja klorovih ionov iz plasti CdS. Oblika mikrostrukture vpliva na plastno upornost CdS in s tem na izkoristek sončne celice. Ostanek Cl ionov v CdS poveča serijsko upornost. Odvisnost plastne upornosti CdS od ostanka klora je prikazana na sliki 5. Poleg absolutne količine CdCl moramo nadzorovati tudi hitrost izparevanja med sintranjem. Podloge so položene v pogreznjene keramične nosilce, ki so pokriti s keramično ploščo, v kateri je več lukenj, enakomerno razporejenih po vsej površini. Ta pokrovka predstavlja neke vrste sito, ki uravnava hitrost izparevanja Cl. Če so podloge nepokrite in je izparevanje hitro, dobimo velika zrna. Specifična upornost take mikrostrukture je okrog 500 Ωcm . Optimalna površina lukenj pri 100 cm^2 veliki pokrovki je 1,4 cm^2 . V takih razmerah sintranja in pri enournem profilu z mak-

simalno temperaturo 690°C dobimo plast CdS s plastno upornostjo okrog 110 Ω. V plasti ostane okrog 0,1 mas.% Cl, ki deluje kot šibek donator v CdS.

Upornost CdS močno vpliva na lastnosti sončne celice, predvsem na izkoristek. Pri plastnih upornostih nad 400 Ω pade izkoristek pod 6%. Lastnosti sončne celice pri plastni upornosti CdS okrog 110 Ω so: $\eta=8,1\%$, $U_0=0,73V$, $J_s=22,2 \text{ mA/cm}^2$, $FF=0,5$. Polnilni faktor (FF) pomeni razmerje med največjo izhodno močjo in produktom med tokom kratkega stika in napetostjo odprtih spolk.



$$FF = \frac{P_M}{I_s U_0} \quad (13)$$

5.4 Plast CdTe

Surovini za izdelavo paste sta kadmijev in telurjev prah, ki ju v ekvimolarnem razmerju zmešamo v krogelnem mlinu ob dodatku destilirane vode. Velikost zrn suhega prahu mora biti okrog 0,5 μm. Pasto formiramo iz 99,5% prahu Cd+Te in 0,5% CdCl₂. To mešanico redčimo s propilen-glikolom do ustrezne viskoznosti, ki je primerena za tiskanje. Za tiskanje uporabimo sito z gostote 62 lukenj na cm². Tiskamo na plast CdS in sušimo pol ure pri temperaturi 100°C na zraku. Za sintranje uporabimo tunelsko peč z enournim profilom pri temperaturi 620°C v dušikovi atmosferi. Podlage morajo biti v enakih posodah z enakimi pokrovkami kot pri žganju plasti CdS. Med žganjem nastane plast CdTe, ki na meji s plastjo CdS ustvari heterospoj.

5.5 Ogljikova elektroda

Osnovni pogoj za velik izkoristek sončne celice je majhna notranja upornost. Zato potrebujemo dober ohmski kontakt med CdTe in kovinsko elektrodo. Zaradi kompenzacijskih mehanizmov je kontaktiranje CdTe dokaj težavno. Lahko ga ustvarimo z naparevanjem kovin, vendar je naš cilj izdelati sončno celico zgolj z debeloplastno tehnologijo. Naparjeni kontakti so dragi zaradi težavnih toplotnih obdelav in slabe ponovljivosti. Poleg tega imajo kratko obstojnost. Zaradi tega natisnemo na CdTe vmesno plast ogljika, ki deluje kot vmesnik med CdTe in srebrno elektrodo. Ogljikova

pasta je standardna, ki se uporablja pri tisku, npr. nizkoohmskih potenciometrov. Sestavljena je iz 34% grafita, 9% fenola, 8% vinila in 49% topil. Pesti dodamo primesi (ponavadi Cu) v zelo majhnih količinah. Te difundirajo v plast CdTe in ga dopirajo z akceptorji. Mehanizmi vplivov primesi na lastnosti sončne celice še niso raziskane. Eksperimentalno je bilo dokazano /6/, da je imela celica največji izkoristek z žganjem ogljikove paste 30 min pri 400°C v dušikovi atmosferi, z dodatkom 1,5 mol% kisika in ogljikovo pastjo s 50 do 100 ppm dodanega bakra. Ob drugih optimalnih postopkih so imele tako izdelane celice izkoristek okrog 12% do 13% pri velikosti 0,78cm². Bolj praktične celice z velikostjo 10x10cm² so imele izkoristek 9,1%. Drugi podatki za take celice: $U_0=1,478V$, $I_s=0,757A$ in $FF=0,531$.

6. Sklep

Celoten članek je nastal ob študiju potencialnih možnosti razvoja in proizvodnje sončnih celic z obstoječo opremo v proizvodnji HIPOT-Hybrid, d.o.o. Prototip zaenkrat še ni bil narejen. Naslednji korak je poskusna izdelava ene celice. V svetu se s takimi vrstami sončnih celic ukvarjajo Japonci, predvsem Matsushita, v Evropi pa na univerzi v Pragi, v skupini pok. profesorja Kužela. Oboji so izdelali prototipe, Matsushita pa ima celo proizvodnjo.

Med vsemi znanimi vrstami sončnih celic so heterospojne precej obetavne. Če ob tem upoštevamo še ceneno debeloplastno tehnologijo, se vsekakor splača raziskovati v tej smeri. Sončne celice s spojem CdTe/CdS zaenkrat še niso dosegle masovne proizvodnje, nasprotno pa se heterospojne celice na osnovi ClnSe/CdTe masovno proizvajajo. Pogača pretvornikov sončne energije se večja iz leta v leto in upam, da se nam bo v prihodnosti uspelo dokopati do delčka le-te.

7 LITERATURA

- /1/ N. Kayama, H. Matsumoto, A. Nakano, S. Ikegami, H. Uda: Jpn. J. Appl. Phys. 19, (4), (1980),703
- /2/ H. Uda, A. Nakano, K. Kurybayashi, Y. Komatsu, H. Matsumoto, S. Ikegami: Jpn. J. Appl. Phys. 22, (12) (1983) 1822
- /3/ S. Ikegami: Technical Digest of the International PVSEC-3, (1987) 677
- /4/ K. Yamaguchi, N. Nakayama, H. Matsumoto, S. Ikegami: Jpn. J. Appl. Phys. 16, (7) (1977) 1203
- /5/ A.L. Fahrenbruch et al: Appl. Phys. Lett. 25, (10) (1974) 605
- /6/ H. Uda et al: Jpn. J. Appl. Phys. 22, (12) (1983) 1832
- /7/ K. Kuribayashi et al: Jpn. J. Appl. Phys. 22, (12) (1983) 1828
- /8/ J.J. Loferski: J. Appl. Phys. 27, (7) (1956) 777
- /9/ W. Hoagland: Scientific American, Sep. 1995, 136
- /10/ R. Hill: Physics World, Jan. 1990, 17
- /11/ Funkshau 14, (1987) 14
- /12/ J. Touškova, D. Kindl, L. Dobiašova, J. Toušek, R. Kužel: Proceedings of Miel-SD .94 (1994) 277

VISOKOTEMPERATURNA OKSIDACIJA GRAFITA

Saša Javorič, Fakulteta za naravoslovje in tehnologijo, Oddelek za metalurgijo in materiale, Univerza v Ljubljani, Lepi pot 11, 1000 Ljubljana, Slovenija

High Temperature Oxidation of Graphite



ABSTRACT

A major problem of C/C composites is their application in oxidative environments. Due to the of carbon burn off from fibers and matrix during oxidation, the cracking and erosion of fiber and matrix structure appear. With protective layer on the surface, it is possible to reduce the burn off of the carbon. During oxidation the oxide layer forms and prevents diffusion of oxygen into the composite. Results show that protective layers of SiC and B₄C offer an efficient protection against oxidation in the temperature interval between 600 and 1000 °C.

POVZETEK

Največji problem uporabe C/C kompozitov je njihova uporaba v oksidativnih atmosferah. Odgor ogljika iz vlaken in matice med oksidacijo povzroča nastanek razpok in erozijo strukture vlaken in grafitne matice. Odgor ogljika lahko zmanjšamo z nanosom zaščitne plasti na površino. Med oksidacijo se na površini tvori oksidna plast, ki preprečuje difuzijo kisika v notranjost. Rezultati kažejo, da je zaščitna plast, sestavljena iz SiC in B₄C, učinkovita v temperaturnem intervalu 600 - 1000 °C.

1 Uvod

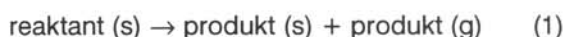
Ogljikova vlakna in ogljikovi kompoziti (C/C kompoziti) so tehnološko pomembni materiali predvsem zaradi kombinacije dobrih mehanskih lastnosti in majhne gostote. Uspešno nadomeščajo klasične materiale v letalski, raketni in vesoljski tehniki (kjer je njihova majhna specifična teža ključnega pomena), v avtomobilski industriji, medicini in v proizvodnji športne opreme.

C/C kompoziti so sestavljeni iz spletovalnih ogljikovih vlaken in grafitne matice. V reaktivnih atmosferah (vroči strujajoči plini) C/C kompoziti oksidirajo, pri tem nastajajo plinski produkti (CO, CO₂). Odgor ogljika iz vlaken in matice med oksidacijo povzroča nastanek razpok, ki se širijo v notranjost kompozita. Zaradi razpok in erozije so kompoziti bolj krhki, njihove mehanske lastnosti so slabše. Ker so zaradi oksidacije kompoziti kot trajno gradivo v oksidativnih atmosferah skoraj neuporabni, jih moramo predhodno zaščititi.

Odgor ogljika lahko zmanjšamo z nanosom zaščitne plasti na površino. Na površini se tvori oksidna plast, ki preprečuje difuzijo kisika v notranjost. Med oksidacijo grafita se zaradi tvorbe oksidov in odgorevanja ogljika masa vzorca spreminja. Kontinuirno in natančno spremljanje spremembe mase vzorca v odvisnosti od temperature in/ali časa oksidacije omogoča termogravimetrična analiza (TGA).

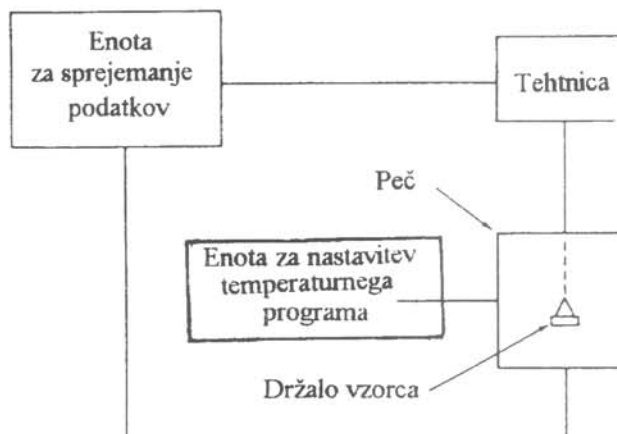
2 Termogravimetrična analiza (TGA)

S termogravimetrično analizo lahko spremljamo potek vseh reakcij, kjer se med segrevanjem spreminja masa vzorca: pri adsorpciji ali desorpciji plina, izhlapevanju, izparevanju, razkroju ali sublimaciji. Reakcije lahko v splošnem zapišemo v naslednji obliki:



Z enačbo (1) lahko ponazorimo izparevanje ogljika med oksidacijo grafita, kjer se masa vzorca zmanjšuje zaradi plinastega produkta (CO₂), ki izhaja. Pri oksidaciji zaščitne plasti B₄C oz. SiC pa nastaja oksidna plast B₂O₃ oz. SiO₂, kar lahko ponazorimo z enačbo (2). Masa vzorca se pri tem povečuje.

Naprava za termogravimetrično analizo se imenuje toplotna tehtnica in je sestavljena iz natančne tehtnice, peči, enote za nastavitve temperaturnega programa in enote za sprejemanje podatkov (slika 1). Zagotoviti moramo kontinuirno in natančno spremljanje spremembe mase vzorca. Nekatere tehtnice so narejene tako, da lahko kar direktno odčitavamo spremembo mase vzorca v procentih glede na začetno maso.

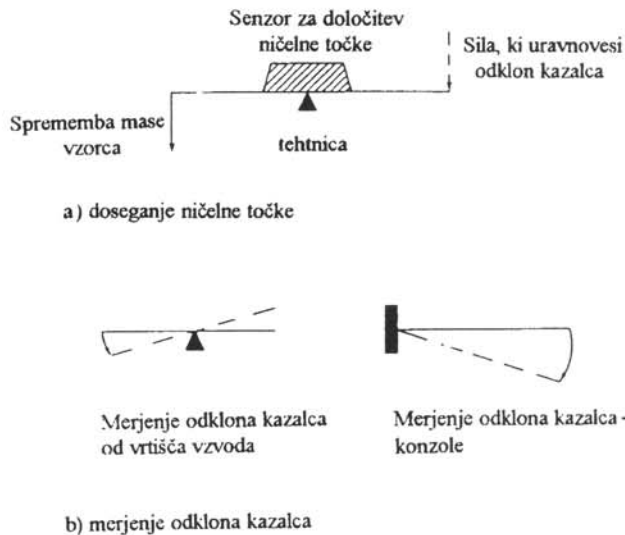


Slika 1: Shematični prikaz naprave za termogravimetrično analizo

Kapaciteta tehtnic je reda velikosti 1 g; vzorec tehta nekaj mg. Zelo pomembne so točnost, občutljivost, visoka stopnja stabilnosti in odzivnost tehtnice. Za uravnovešanje toplotnih tehtnic uporabljamo dva načina: doseganje nične točke in merjenje odklona kazalca (slika 2a, b). Pri merjenju odklona kazalca lahko merimo odklon od vrtišča vzvoda ali odklon kazalca, ki je vpet na eni strani kot konzola (slika 2b).

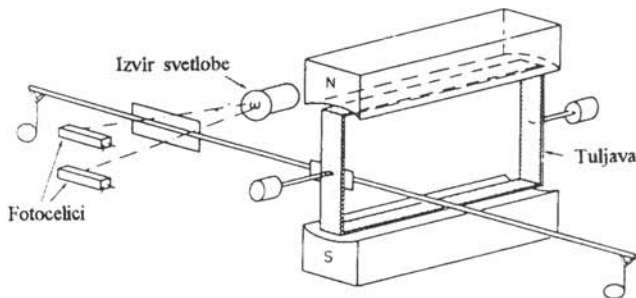
Pri doseganju nične točke je tehtnica pred spremembo v elektromagnetnem ravnovesju (slika 3). Kazalec tehtnice se pri spremembi teže vzorca odkloni od ničnega položaja. Fotocelici zaznata spremembo svetlobnega toka iz izvira svetlobe, ki nastane zaradi odklona kazalca tehtnice. Tok, ki pri tem nastane, je premo sorazmeren spremembi mase vzorca. Zaradi tuljave se kazalec tehtnice vrne nazaj v nični položaj.

Peč je sestavljena iz grelca, ki je prevlečen s keramiko, in vodno hlajenega ohišja. Maksimalna temperatura peči naj bo vsaj 100 °C višja od delovne temperature.



Slika 2: Dva osnovna načina za ravnotežanje toplotnih tehtnic

Peč mora imeti možnost nastavitve temperaturnega programa za segrevanje peči, zaželjena je tudi možnost izotermnega držanja na določeni temperaturi, uporabe zaščitne atmosfere ali vakuumu in možnost povezave tehtnice z ostalimi tehnikami (DTA).



Slika 3. Uravnotežanje tehtnice z metodo ničelne točke

Pri izbiri peči je zelo pomembna linearna hitrost segrevanja peči in področje konstantne temperature v peči. Pri masivnih pečeh lažje dosežemo te zahteve, vendar se te peči zelo počasi ohlajajo, potreben je daljši čas za doseg željene temperature. Manjše peči se hitreje segrevajo in ohlajajo, vendar je težko doseči linearen dvig temperature. Oblika peči mora zagotavljati, da je držalo vzorca nameščeno znotraj enotne cone segrevanja v peči, kar je še posebej pomembno pri tehtnicah, kjer merimo odklon kazalca. Pri odklonu kazalca lahko držalo vzorca zaniha in v skrajnem primeru celo zadane ob steno peči. Ohišje peči ne sme biti narejeno iz materialov, ki lahko pri višjih temperaturah reagirajo z materialom vzorcev ali držala.

Za merjenje temperatur do 1000°C uporabljamo NiCr, do 1500 °C pa Pt-PtRh termoelemente. Zelo pomembna je namestitve termoelementov v peči. Temperatura, ki jo merimo, mora biti dejanska temperatura

vzorca, zato mora biti termoelement v tesnem stiku z vzorcem, stran od ohišja peči in držala vzorca.

Pri obdelavi rezultatov, dobljenih s termogravimetrično analizo, moramo upoštevati napake, ki lahko nastanejo pri merjenju. Glavni vzroki napak so naslednji:

1. Vzgon, ki se pojavi zaradi držala vzorca. Pri novejših tehtnicah skušajo vpliv vzgona zmanjšati na minimum s pravilno oblikovanim držalom in tehtnico. Pomagamo si na tak način, da segrevamo samo držalo in rezultate uporabimo kot korekcijsko krivuljo pri enakih pogojih.
2. Vpliv peči: zaradi visokih temperatur peči je prisotna konvekcija toplote, možne so interakcije materiala vzorca z ohišjem peči.
3. Pretok plina preko držala lahko povzroča turbulence, ki vplivajo na položaj držala in vzorca.
4. Prisotna je lahko interakcija vzorca z držalom ali izparevanje materiala držala pri višjih temperaturah.
5. V praksi je dejanska temperatura vzorca manjša od temperature, ki jo izmerimo s termoelementi. Paziti moramo, da je termoelement v tesnem stiku z vzorcem, ne z držalom ali pečjo. Na razliko med dejansko in izmerjeno temperaturo vzorca vpliva tudi narava reakcij: pri endotermnih reakcijah je dejanska temperatura vzorca manjša od izmerjene, pri eksotermnih reakcijah pa je dejanska temperatura večja.

V splošnem lahko pričakujemo, da bo pri večjih masah vzorcev zaradi velikega temperaturnega gradienta znotraj vzorca in zaradi težav pri izhajanju hlapnih produktov točnost rezultatov manjša.

3 Eksperimentalni del

Vpliv zaščitnih plasti B₄C oz. SiC smo preizkušali na vzorcih grafita EK 986 (proizvajalec RINGSDORF GmbH). Povprečna gostota vzorcev je bila 1.85 g/cm³, odprta poroznost 8 %. Povprečna velikost vzorcev je bila 0.7 x 0.7 x 0.7 (± 0.01 mm).

3.1 Visokofrekvenčno naprševanje

Zaščitne plasti B₄C in SiC smo na vzorce grafita nanegli z visokofrekvenčnim naprševanjem.

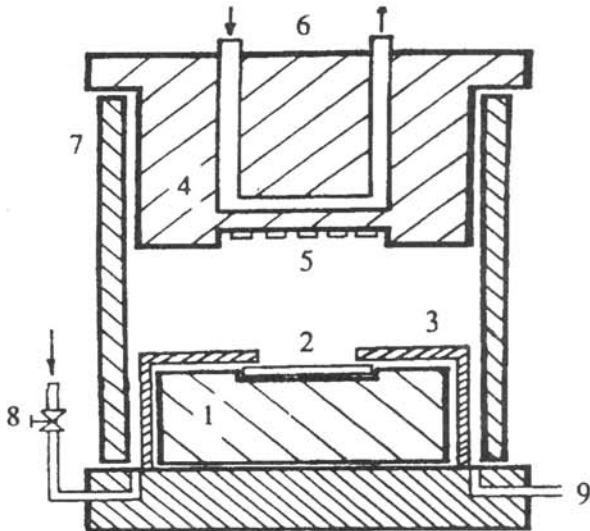
Naprava za naprševanje je sestavljena iz komore, kjer poteka naprševanje, sistema črpalk za doseg vakuumu, dovoda plina, izvora moči za vzpostavitev plazme in merilnega sistema, s katerim kontroliramo parametre naprševanja.

Komora predstavlja delovno okolje, kjer poteka naprševanje. Tarča iz materiala, ki ga želimo napršiti, predstavlja negativno elektrodo - katodo. Na pozitivni elektrodi - anodi so vpeti vzorci, na katere želimo napršiti material tarče (slika 4).

S sistemom črpalk ustvarimo željen vakuum v komori, dovedemo argon in prižgemo izvir moči. Z razelektrenjem med nabitima elektrodama se vzpostavi argonska plazma. Nastali ioni Ar se pospešijo proti katodi in izbijajo atome materiala tarče. Razpršeni atomi tarče se

pospešijo k anodi in se kondenzirajo na vzorcih, nameščenih na anodi.

Parametri pri naprševanju B₄C oz. SiC plasti na grafit so bili naslednji: $p = 2 - 3 \times 10^{-5}$ mbar; $p_{Ar} = 30 \times 10^{-3}$ mbar; $\nu = 10$ MHz, $U = 1$ kV. Z upoštevanjem že znanih vrednosti iz literature smo določili željeno debelino zaščitnih plasti, nato smo eksperimentalno določili odvisnost debeline napršene plasti od časa naprševanja in z interpolacijo izračunali potrebne čase naprševanja: $t = 80$ min za $\sim 0.30 \mu\text{m}$ B₄C plasti oz. $t = 75$ min za $\sim 0.70 \mu\text{m}$ SiC plasti. Na vzorce smo najprej napršili B₄C, nato pa še plast SiC. Del vzorcev smo zaščitili le z B₄C plastjo.



Slika 4: Komora, kjer poteka naprševanje: (1) katoda, (2) tarča, (3) Al zaščitna plošča, (4) anoda, (5) vzorci, (6) sistem vodnega hlajenja anode, (7) zaščitni stekleni valj, (8) dovod Ar, (9) povezava s sistemom za doseganje vakuuma in merilnim sistemom

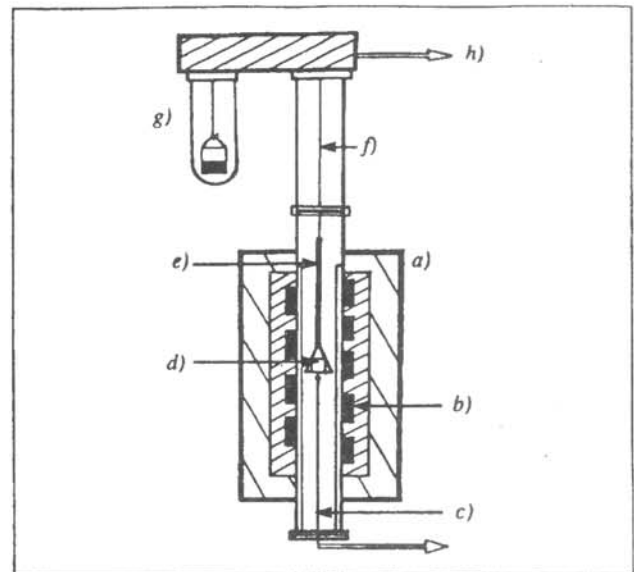
3.2 Oksidacija

Tako zaščitene vzorce grafito smo izotermno oksidirali v vertikalni odprti peči SARTORIUS M 25 D-V pri temperaturah $T = 600^\circ\text{C}$, 1000°C oz. 1200°C v mirujočem zraku pri tlaku $p = 1.01 \times 10^5$ Pa. Za primerjavo smo oksidirali tudi neprekrivane vzorce. Potek oksidacije smo spremljali s termogravimetrično analizo. Shema naprave je prikazana na sliki 5.

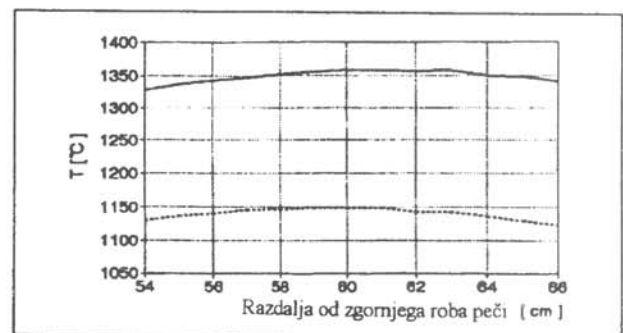
Pred samim poskusom smo izmerili temperaturni profil peči ter s tem določili območje enotne temperature znotraj peči (slika 6). Zaradi relativno visokih temperatur smo uporabili držalo iz aluminijevega oksida. Držalo iz platine je namreč pri temperaturah nad 1100°C preveč izparevalo, kar je vplivalo na natančnost rezultatov. Pred in po oksidaciji smo merili maso Al₂O₃ držala, vendar izparevanja aluminijevega oksida nismo zaznali.

Vzorce smo oksidirali v časovnem intervalu 0 - 24 ur do $\sim 20\%$ izgube začetne mase v območju kratkotrajne oksidacije. Potek oksidacije smo spremljali s termogravimetrično analizo. Merili smo spremembo mase vzorca zaradi odgora ogljika v odvisnosti od tempera-

ture in časa oksidiranja. Rezultate smo s pomočjo sistema za elektronsko odčitavanje vnesli v računalnik in jih matematično obdelali.



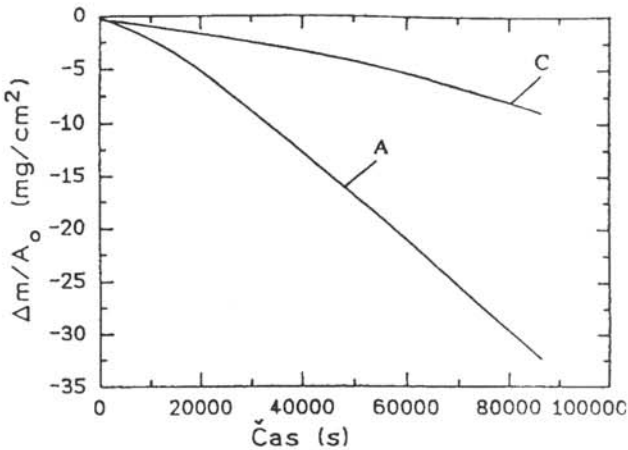
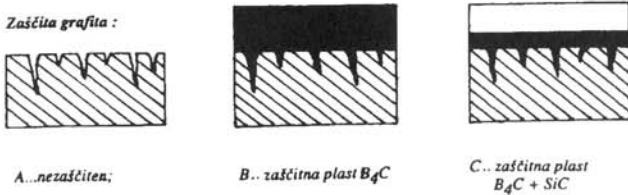
Slika 5. Shema toplotne tehnice, v kateri smo oksidirali grafitne vzorce: a) izolirano ohišje peči; b) grelni elementi; c) termoelement v povezavi s sistemom za programiranje temperature peči; d) vzorec; e) držalo vzorca iz Al₂O₃; f) Pt žica; g) sistem za uravnovešanje tehnice; h) povezava z računalnikom



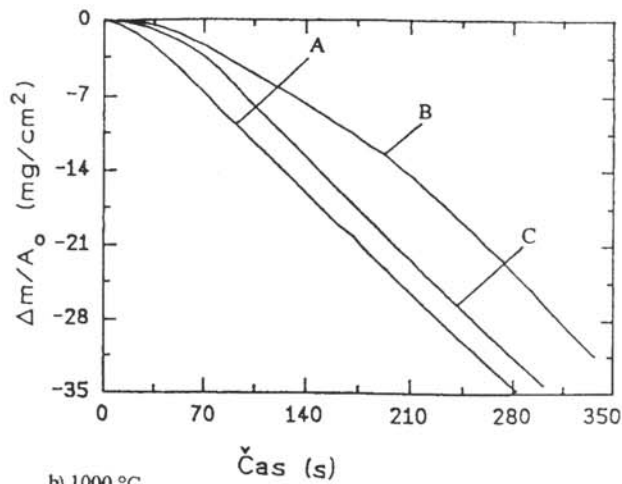
Slika 6. Temperaturni profil peči

4. Rezultati

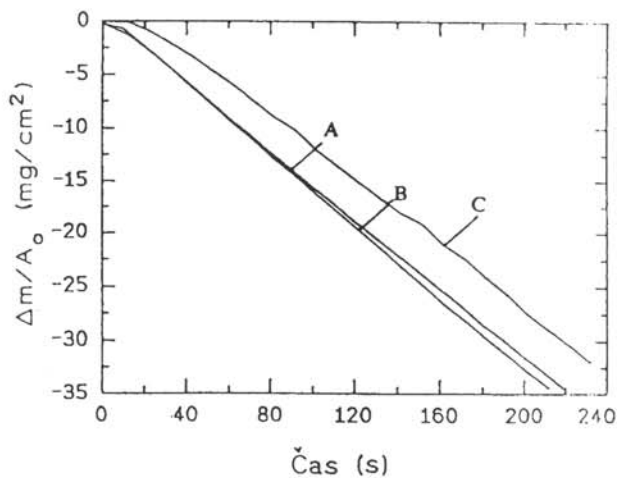
Potek oksidacije vzorcev grafito je razviden iz diagramov na sliki 7a, b in c, ki prikazujejo relativno spremembo mase zaradi odgora ogljika pri oksidaciji na enoto površine ($\Delta m / A_0$) v odvisnosti od časa in temperature. Površina A_0 je izračunana geometrijska površina vzorcev glede na izmerjene dimenzije. Upoštevati moramo, da je zaradi poroznosti grafito dejanska površina vzorcev, preko katere poteka oksidacija, 10 - 100 krat večja od izračunane.



a) 600 °C



b) 1000 °C

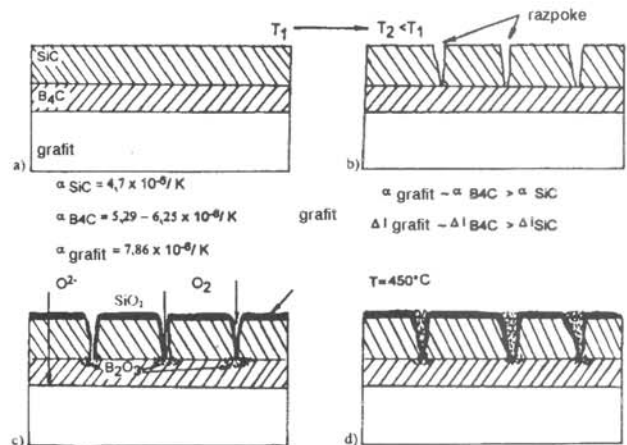
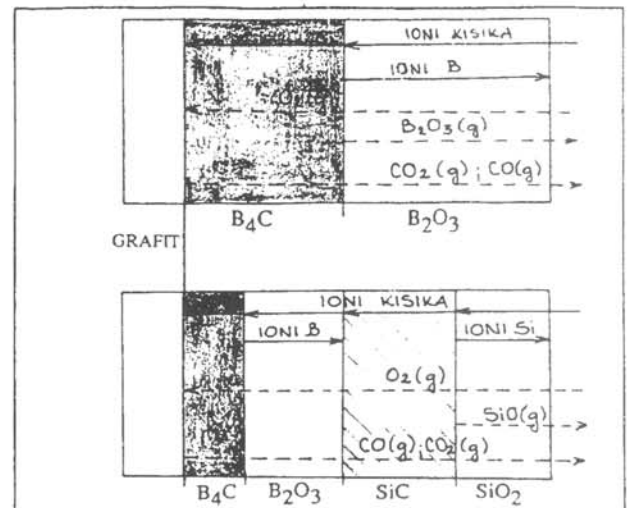


c) 1200 °C

Slika 7. Oksidacija vzorcev pri visokih temperaturah
a) 600 °C, b) 1000 °C in c) 1200 °C

Zaščitna plast prekrije odprto poroznost na površini vzorca, zmanjša reakcijsko površino in onemogoči direkten stik kisika z aktivnimi mesti na površini ogljika, kjer prične oksidacija. Odgor ogljika se zato zmanjša. Shematični potek procesov, ki potekajo med oksidacijo, je prikazan na sliki 8. Zaradi razlik v temperaturnih razteznostnih koeficientih zunanja plast SiC razpoka (slika 8b). Pri oksidaciji nastaja plast SiO₂ z nizko prepustnostjo kisika pri višjih temperaturah, ki predstavlja primarno prepreko za difuzijo kisika (slika 8c). Skozi razpoke v SiC plasti penetrira kisik do notranje plasti B₄C. Tvori se steklasta tekoča faza B₂O₃, ki zapolni razpoke v SiC zaščitni plasti (slika 8d) in dodatno prispeva k zaščiti kompozita pred oksidacijo.

Ugotovili smo, da prične oksidacija na robovih vzorca, kjer se zaščitna plast slabše prilega (adhezija podlage je na teh mestih manjša). Opazili smo tudi, da je pri 1000 °C zaščitna plast ponekod razpokala in povsem odstopila od vzorca. Pri oksidaciji plasti B₄C v B₂O₃ se volumen poveča tudi do 2,5 krat, pri teh temperaturah pa poteka tudi hidroliza B₂O₃ v ortoborično kislino HBO₂. Reakcijski produkti (HBO₂) so verjetno povzročili porušitev vezi med zaščitno plastjo in grafitom ter ločili dele plasti od površine grafita. Grafit je tako ostal nezaščiten, zato se je hitrost oksidacije povečala.



Slika 8. Shematični potek procesov, ki potekajo pri oksidaciji

ZAKLJUČEK

Med oksidacijo C/C kompozitov odgoreva ogljik iz vlaken in grafitne matice, zato moramo površino kompozita zaščititi z učinkovito zaščitno plastjo, ki preprečuje oksidacijo. Na grafitne vzorce smo napršili plasti B₄C in SiC, ki naj bi grafit zaščitile pred oksidacijo. Tako zaščitene vzorce smo nato oksidirali pri temperaturah 600 °C, 1000 °C in 1200 °C. Ugotovili smo, da je hitrost oksidacije zaščitjenih vzorcev manjša, plast oksidov SiO₂ in B₂O₃, ki nastajajo na površini grafita, pa dejansko ščiti grafit pred oksidacijo.

LITERATURA

- /1/ M. S. Dresselhaus: "Graphite fibers and filaments" SPRINGER - VERLAG, 1988
- /2/ J. E. Sheehan: "Oxidation protection for Carbon Fiber Composites" CARBON (Pergamon Press), Vol. 27, No. 5, pp. 709-715, 1989
- /3/ J. W. Dood, K. H. Tonge: "Thermal methods. Analytical Chemistry by Open Learning" John Wiley and sons, Chichester, 1987
- /4/ J.L. Vossen, J.J. O'Neill JR: "R-F Sputtering processes" RCA Review, Vol. 29, pp.149-179, 1968
- /5/ K. Luthra: "Oxidation of C/C Composites - A theoretical Analysis" CARBON (Pergamon Press), Vol. 26, No. 2, pp. 217-224, 1988
- /6/ T. M. Wu, W. C. Wei, S. E. Hsu: "The Effect of Boron Additive on the Oxidation Resistance of SiC - Protected Graphite" Ceramics International, Vol. 18, pp. 167-172, 1992

Bližnje znanstveno strokovne konference

16. -19. marec 1997:

Evropska delavnica "Materials for advanced metallization - MAM'97"; Villard de Lans, France; Societe Francaise de Vide (SFV), 19 Rue de Renard, 75004 Paris, France, tel.: +33 (0) 1 53 019030

2. - 4. april 1997:

7. mednarodna konferenca o metrologiji in lastnostih načrtovanja površin; Göteborg, Švedska; inf.: dr. Robert Ohlsson, 7th Int. conf. on M&ES, Chalmers Univ.of Technology, S-41296 Göteborg, Sweden (tel.: 46 31 772 1270)

6. -10. april 1997:

16.delavnica IUVSTA "Razplinjevalne lastnosti materialov"; Uppsala, Švedska, The Swedish Vacuum Society; informacije: OPM, c/o Bjogvin Hjorvarsson, Uppsala University-Dept. of Physics Box 530, 75121 Uppsala, Sweden in Lars Westberg tel.: + 46 18 183060

21. - 23. april 97:

5. evropska konferenca o sodobnih materialih, procesih in uporabi - Euromat 97; Maastricht, Nizozemska; inf.: Euromat 97, PO Box 390, NL 3330 AJ Zwijndrecht, The Neederlands; tel.: 31 78 6192655

21. - 25 april 97:

Mednarodna konferenca o metalurških prekritjih in tankih vakuumskih plasteh; San Diego ZDA; inf.:Mary S Gray, ICMCTF 97, Suite 502 1090 G Smallwood Drive, Waldorf MD20603 USA; tel.: 10301 870 8756

pomlad 97:

5. srečanje slovenskih in hrvaških vakuumistov, verjetno na Hrvaškem

26. - 29. maj 1997:

7. Združena vakuumaska konferenca (JVC-7) Madž., Avst., Hrv. in Slovenije; Debrecen, Madžarska; informacije: S.Bohatka, Atomki, H-4001 Debrecen, POBox 51, tel.: +36 52 417 266 in tudi v DVTS, Ljubljana

2. - 5. junij 97:

Mednarodna delavnica o vakuumski znanosti (2. delavnica Otta Guerickeja) z glavno temo: Problemi merjenja vakuuma; Magdeburg, Nemčija; inf.: prof. dr. Chr.Edelman, Otto von Guericke Universität Magdeburg, FNW Institut für Experimentelle Physik, Abt. für Vakuumphysik und -technik, PF 4120, D-39016 Magdeburg, Germany

2. -5. junij 97:

5. mednarodna konferenca o tehnologijah elektronskih curkov; Varna, Bolgarija; inf.: prof. G Mladenov, Institute of electronics, 72 Tsarigradsko Shosse, 1784 Sofia, Bulgaria

4. - 6. junij 97:

4. mednarodni simpozij o naprševanju in plazemskih tehnologijah (ISSP-97); Kanazawa Institute of technology, Kanazawa, Japonska; inf.: ISSP-97 Secretariat, Japan Technology Transfer Association, Sec. Yuko Chijimatsu, Dai-ni Koujimachi bld. 2F Koujimachi 4-2, Chiyoda-ku, Tokio 102, Japan; tel.: 81 3 3238 5300

16. - 20. junij 97:

7. evr. konf. o uporabnih analizah površin in stičnih ploskev (ECASIA 97); Göteborg, Švedska; inf.: ECASIA 97, Chalmers Univ. of Technology Eng. Materials, S-41296 Göteborg, Sweden; fax.: 46 31 772 1262

20. - 25. julij 97:

9. mednarodna konferenca o STM in podobnih tehnikah (STM 97); Hamburg, Nemčija; inf.: prof Wiessendanger, Inst of Applied Physics and Microstructure Research Centre, Univ. of Hamburg, D-20355 Hamburg, Germany

22. - 26. julij 97:

Medn. konf. o sodobnih materialih in procesnih tehnologijah (AMPT-97); Universidade do Minho, Guimaraes, Portugalska; inf.: prof. M.Andritschky, Univ.do Minho, Inst. de materials, Campus de Azurem, P-4810 Guimaraes, Portugal; tel.: 351 53 510 152

23. - 29. julij 97:

20. medn. konf. o fiziki elektronskih in atomskih trkov; (XX ICPEAC); Dunaj, Avstrija; inf.: F Aumayr, Inst. für Allgemeine Physik, TU Wien, Wiedner Hauptstr. 8-10, A-Wien, Austria; tel: 43 1 58 801 5711

5. - 8. september 97:

1. azijsko-evropska konf. o plazemskih obdelavah površin; Seul, Koreja; inf.: dr Hanjung Kim; email: hangjung@aliant.snu.ac.kr

21. - 26. september 97:

10. medn. konf. o vplivih ionskih curkov na površine kovin (SMMIB 97); inf.: Vicki Barnes, Oak Ridge National Laboratory Building 3137, MS 6057 Oak Ridge, TN 37831-6057, USA; tel.: 1 423 576 6816

1. - 3. oktober 97:

5.slovenska konferenca o materialih in tehnologijah; Portorož; inf.: dr. Monika Jenko, IMT, Lepi pot 11, 1000 Ljubljana (tel.: 061 1251161)

20. - 24. oktober 97:

44. nacionalni simpozij Ameriškega vakuumskega društva (AVS); inf.: AVS, 120 Wall Street, 32 nd Floor, New York, NY 10005, USA; tel.: 1 212 248 0200

LUMINESCENTNE SNOVI (I. del)

Lea Županc Mežnar, Inštitut za tehnologijo površin in optoelektroniko, Teslova 30, 1000 Ljubljana

Phosphors (Part I)

ABSTRACT

In the article will be presented some of the properties of luminescent materials or phosphors: designation, colour, light output, persistence and morphology, as well as their preparation. Phosphors are widely used for displaying information in displays and for illumination purposes in fluorescent lamps.

POVZETEK

V članku bodo predstavljene osnovne lastnosti luminiscentnih snovi: oznaka, barva, svetlobni odziv, persistenca in morfologija ter njihova priprava. Luminiscentne snovi se množično uporabljajo predvsem na dveh področjih: za prikaz slike v prikazalnikih in kot izvir bele svetlobe v fluorescentnih svetilih.

1 UVOD

Luminiscenca je pojav, pri katerem nekatere snovi absorbirajo žarke visoke energije (UV-svetlobo, rentgenske žarke, elektrone, ...) in oddajajo svetlobo nižje energije.

Pojav luminiscence je prvi opisal, čeprav ne pod tem imenom, italijanski alkimist Vincenzo Cascariolo leta 1603. Ko je nekoč zmlal barit iz okolice Bologne, ga pomešal z ogljem v prahu in dal oboje v plamen, ni dobil zlata. Ponoči pa je opazil, da snov oddajala vijolično-modro svetlobo, čeprav je bila hladna. Leta 1640 je izšla prva knjiga o tem bolonjskem kamnu, kjer so prvič uporabili grško ime "stony phosphoros", kamen, ki nosi svetlobo. Od takrat se mikrokristalinične luminiscentne snovi imenujejo fosforji (phosphors), za razliko od elementa fosforja (phosphorus), ki je bil odkrit 60 let kasneje. Oba nosita ime po istem pojavu, vendar element fosfor sveti zaradi kemijske reakcije na površini (oksidacije), medtem ko "fosforji" ali luminiforji oddajajo svetlobo zaradi fizikalnega procesa v notranjosti (elektronski prehodi), kjer pa ne pride do kemijske spremembe snovi.

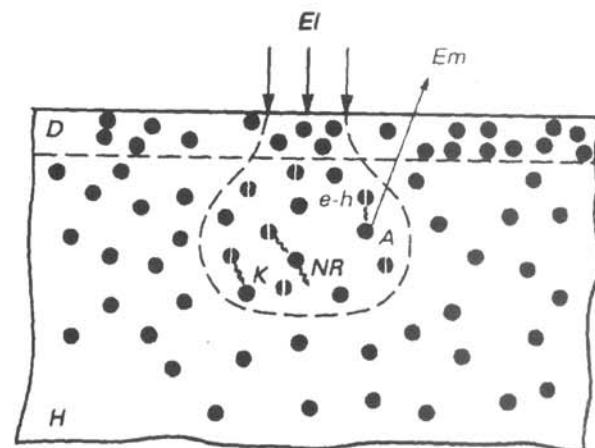
Leta 1852 je George Stokes s prizmo in optičnimi filtri razklonil belo svetlobo na pasove in ugotovil, da svetloba z vijolično-modrega dela sončnega spektra pri določenih snoveh povzroči emisijo svetlobe nižje energije. Uvedel je pojem fluorescenca po mineralu fluoritu, ki so ga v tistem času množično preiskovali. S fluorescenca poimenujemo pojav, kjer snov sveti le kratek čas po vzbujanju (10^{-9} - 10^{-3} s), pri fosforescenci pa je ta čas daljši (10^{-3} - 10 s). Eilhard Wiedemann je leta 1888 uvedel pojem luminiscenca za vse pojave, kjer snov sveti, ne da bi jo bilo potrebno močno segreti.

Opisanih je bilo mnogo vrst luminiscence, ki se med seboj razlikujejo po načinu vzbujanja in se po njem tudi imenujejo. Če v visokem vakuumu zberemo curek elektronov in ga potem vodimo po zaslonu, imenujemo pojav katodoluminiscenca. To je osnovni princip delovanja velike in najstarejše družine prikazalnikov - katodnih elektronk, ki prikazujejo sliko pri TV-sprejemnikih in računalniških monitorjih. Elektroluminiscentne snovi oddajajo svetlobo, če skozi nje steče električni tok.

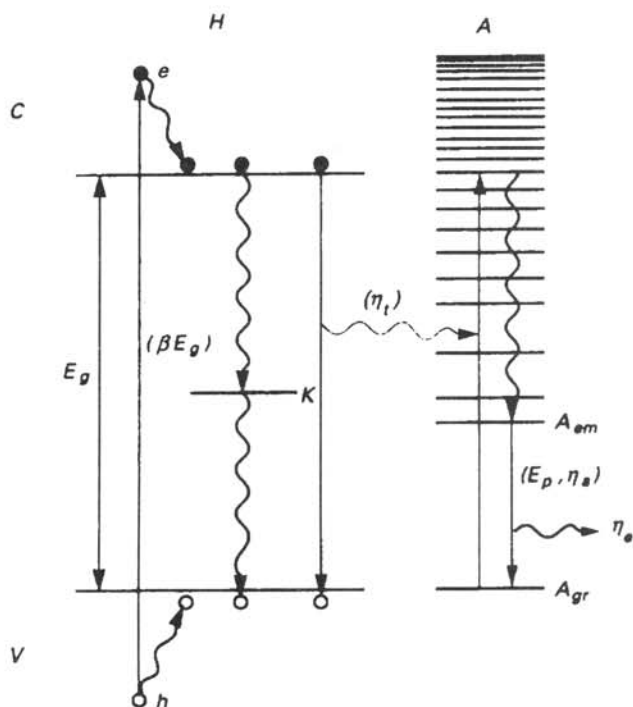
Plazemski prikazalniki delujejo na osnovi iono- ali anodoluminiscence. Pojav fotoluminiscence se izkorišča v ogromni industriji fluorescentnih svetil, kjer plast luminiforja absorbira UV-svetlobo, nastalo pri razelektritvi živega srebra in oddaja vidno svetlobo. Če vzbujamo z visokoenergijskimi rentgenskimi žarki, je pojav znan kot rentgenoluminiscenca, kemoluminiscenca pa je emisija svetlobe kot posledica energije, ki se sprosti pri kemijski reakciji. Bioluminiscenco srečamo pri živih organizmih, npr. globokomorskih ribah in kresnicah. Manj znani pojavi so še: triboluminiscenca (trenje), radioluminiscenca (radioaktivne snovi), sonoluminiscenca (zvočni visokih frekvenc) in termoluminiscenca (višja temperatura).

2 Katodoluminiscentni proces

Fizikalni procesi, ki delujejo pri vzbujanju luminiforja z elektroni v katodni elektronki, so prikazani na sliki 1 [1]. Podobni procesi potekajo tudi pri vzbujanju z UV-svetlobo. Luminiscentno snov sestavljata anorganska matrika H in aktivator A, kot na splošno imenujemo elemente, ki so vgrajeni v matriko in povzročijo luminiscenco. Hitri elektroni (EI) prodrejo v luminifor in se upočasnijo v kristalni mreži matrike. Vstopna globina elektronov je odvisna od pospeševalne napetosti in pada s specifično gostoto snovi: pri 30 kV je vstopna globina 3-5 μm . Pospešeni elektroni vzbudijo elektrone na notranjih nivojih matrike in ti povzročijo plaz sekundarnih elektronov. V kristalni mreži matrike nastanejo pari elektron-vrzel (e-h), ki prenesejo svojo energijo do atomov aktivatorja in jih vzbudijo. Ti se vrnejo v osnovno stanje tako, da oddajajo svetlobo z energijo Em. Nastanejo tudi nesevalni procesi zaradi prenašanja energije do atomov zaviralcev (K-killer centers), zaradi rekombinacije na neaktivni površini zrn (D), kjer je večje število napak v kristalni strukturi, in zaradi nesevalnih prehodov aktivatorja (NR).



Slika 1. Shematski prikaz procesov pri vzbujanju delca luminiforja z elektroni v katodni elektronki [1]



Slika 2. Shematski prikaz energij in izkoristkov posameznih procesov pri vzbujanju luminiforja [1]

Slika 2 prikazuje različne stopnje vzbujanja in njihove izkoristke. Nastanek para elektron-vrzel zahteva povprečno energijo βE_g , kjer je E_g energija reže in β

faktor med 2,7 in 5, odvisno od kristalne mreže. Elektroni se v prevodnem pasu C lahko rekombinirajo z vrzeli v valenčnem pasu (V) preko zaviralcev ali s prenosom energije do aktivatorja; izkoristek procesa je η_t . Vzbujeni ioni aktivatorja se vrnejo v A_{em} -stanje preko nesevalnih prehodov, v osnovno stanje A_{gr} pa s sevalnim prehodom. Pri tem aktivator odda foton z energijo E_p , kvantni izkoristek procesa pa je η_a (razmerje št. fotonov in vzbujenih ionov aktivatorja). Fotoni zapustijo zrna luminiscentnega prahu (zaslon) z izkoristkom η_e .

Če upoštevamo posamezne procese pri vzbujanju luminiforja v katodni elektroniki, lahko definiramo celoten izkoristek η_{CR} /1/:

$$\eta_{CR} = (E_p / \beta E_g) \eta_t \eta_a \eta_e \quad (1)$$

3 Luminiscentne snovi

Snovi, ki pri vzbujanju z visokoenergijskimi delci ali fotoni svetijo, imenujemo luminiscentne snovi ali luminiforji [2]. Na začetku so uporabljali le fino mlete naravne snovi, npr. $Zn_2SiO_4:Mn$ in $(Zn,Cd)S$, dopiran z manj kot 1% bakra ali srebra. Hkrati s hitro rastjo TV-industrije in proizvodnje fluorescentnih svetil po drugi svetovni vojni se je širila tudi proizvodnja umetno pripravljenih luminiscentnih snovi. Črnobeli televiziji se je leta 1953 pridružila še barvna in vzpodbudila iskanje primernih modrih, zelenih in rdečih luminiforjev. Leta 1964 so se na trgu pojavili prvi luminiforji, ki vsebujejo elemente redkih zemelj. Zaradi mnogo prednosti (termična obstojnost, linearni odziv pri višjih energijah

TABELA 1. Osnovne lastnosti nekaterih katodoluminiscentnih snovi [3-5]

Luminifor a	b	Barva izsevane svetlobe	Barvne koordinate		Kemijska sestava	Izkoristek		Izsevalni čas (10%)
			x	y		energijski (%)	svetlobni (lm/W)	
P1	GJ	zelena	0,218	0,712	$Zn_2SiO_4:Mn$	4,8-8,5	28-31	25 ms
P4		bela			$ZnS:Ag+$ $(Zn,CdS):Ag$			40 μs
P5	BJ	modra	0,169	0,123	$CaWO_4:W$	2,5-3,6	2,1-3	25 μs
P11	BE	modra	0,139	0,148	$ZnS:Ag$	10-21	10-27	34 μs
P14		modra + oranžna			$ZnS:Ag+$ $(Zn,CdS):Cu$			27 μs + 500 ms
P20	KA	zelena	0,426	0,546	$ZnCdS:Ag$	14-16	65	0.3 ms
P22	X	rdeča	0,650	0,325	$YVO_4:Eu$	7,1-8	9,5	3 ms
P22	XX	rdeča	0,628	0,337	$Y_2O_2S:Eu$	13		0.85 ms
P25	LJ	oranžna	0,569	0,0429	$CaSiO_3:Mn,Pb$			60 μs
P43	GY	zelena	0,333	0,556	$Gd_2O_2S:Tb$	11-18	37-41	1 ms
P45	WB	bela	0,243	0,312	$Y_2O_2S:Tb$	18	20	600 μs
P53	KJ	zelena	0,368	0,539	$Y_3Al_5O_{12}:Tb$	12	30	7 ms
P56	RF	rdeča	0,640	0,335	$Y_2O_3:Eu$			2 ms
	LA	oranžna	0,557	0,442	$Cd_5(PO_4)_3Cl:Mn$			28 ms

vzbujanja, ozki emisijski vrhovi) so hitro nadomestili sulfidne snovi.

Več kot tisoč organskih in anorganskih snovi sveti, le nekaj sto pa je tehnološko uporabnih. Omejila se bom le na luminiforje za katodne elektronke. Osnovne lastnosti luminiscentnih snovi, ki definirajo njihovo uporabo v različnih napravah, so: oznaka oz. kemijska sestava, barva, svetlobni izkoristek, persistenca in morfološke značilnosti.

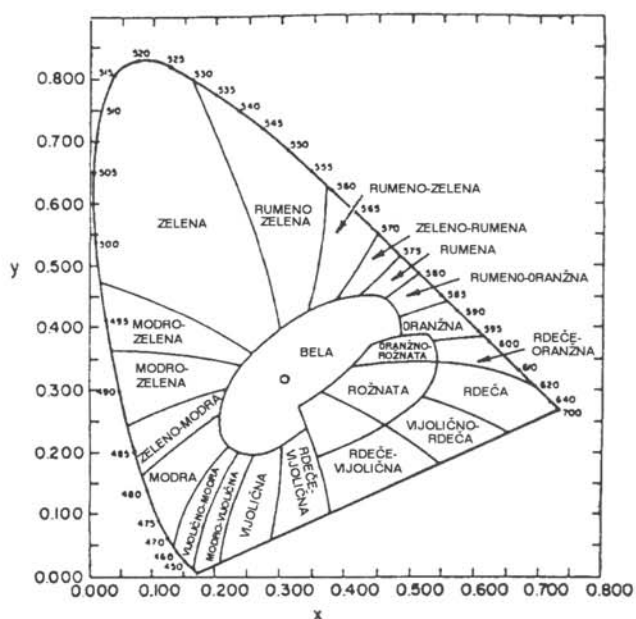
3.1 Razvrščanje luminiscentnih snovi

V uporabi sta dva sistema razvrščanja luminiscentnih snovi. Prvi je sistem JEDEC (Joint Electron Device Engineering Council, ZDA), ki se najpogosteje uporablja. Nove luminiforje registrirajo v publikaciji Optical Characteristics of Cathode Ray Screens /3/, kjer je vsaka snov označena s črko in številko (tabela 1a), priložen je emisijski spekter in pojevanje svetlosti s časom, potem ko prekinemo vzbujanje. Tabela 1 podaja nekaj luminiscentnih snovi, ki smo jih uporabili pri izdelavi zaslonov v našem laboratoriju za optoelektroniko; registriranih in komercialno dosegljivih pa je več kot 60 različnih katodoluminiscentnih snovi.

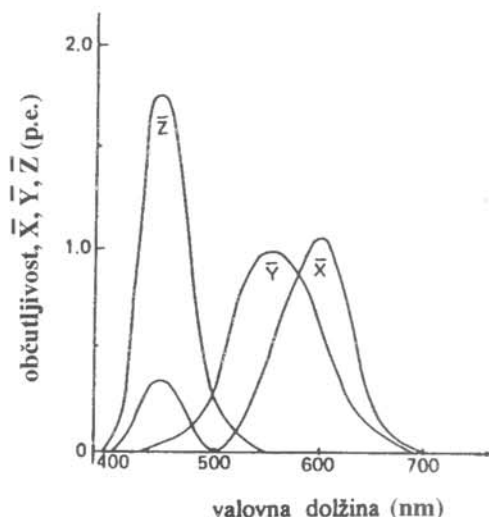
Mednarodno združenje Pro elektron s sedežem v Bruslju izdaja svojo publikacijo /4/, kjer je luminiscentna snov označena z eno ali dvema črkama (tabela 1b). Oba sistema navajata le splošne lastnosti, medtem ko mora uporabnik za specifične pogoje vzbujanja sam določiti lastnosti, kot sta npr. svetlobni izkoristek in trajnost.

3.2 Barva oddane svetlobe luminiscentnih snovi

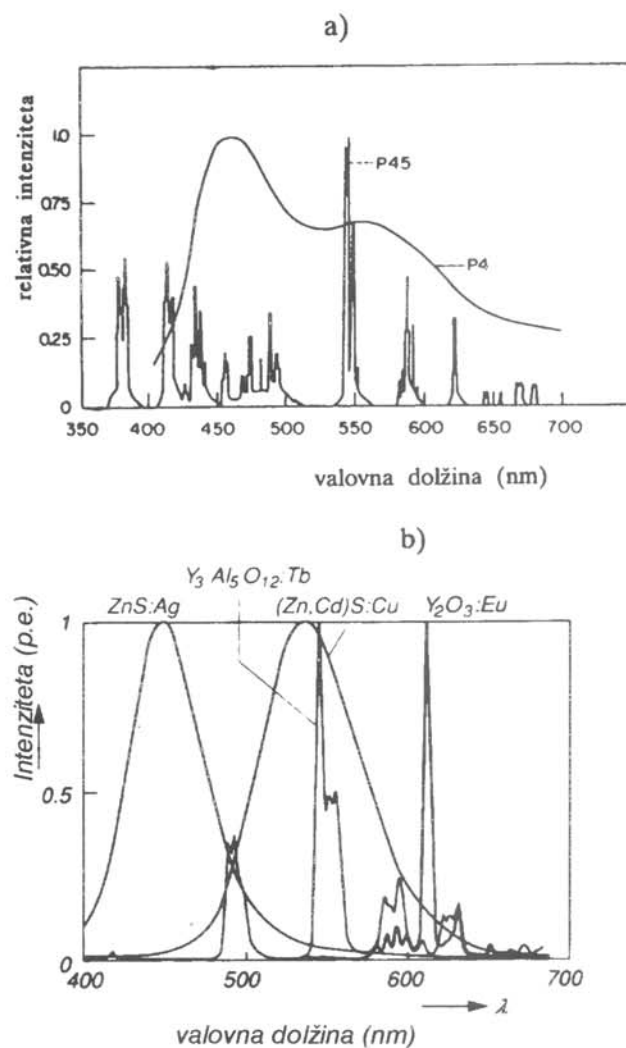
Barvo oddane svetlobe luminiforjev kvantitativno podajajo na dva načina: s spektralno porazdelitvijo in CIE (Commission Internationale de l'Éclairage) barvnima koordinatama x in y . Iz emisijskih spektrov ne moremo določiti, kakšno barvo bo zaznalo oko. Zato so pri CIE



Slika 3. Barvni diagram CIE iz leta 1931 [5]



Slika 4. Faktorji občutljivosti očesa za določeno valovno dolžino oziroma barvo, določeni pri CIE [5]. Krivulja \bar{Y} prikazuje hkrati tudi relativno občutljivost očesa pri dnevni svetlobi



Slika 5. a) Emisijski spektri nekaterih belih [6] in b) barvnih luminiforjev [1] (P45: $Y_2O_2S:Tb$, P4: $ZnS:Ag + (Zn,Cd)S:Ag$)

TABELA 2. Osnovne količine v optiki [7]

Količina	Simbol	Fizikalne enote	Fiziološke enote
Svetlobni tok	$P = \frac{Q}{t}$	vat (W)	lumen (lm)
Gostota svetlobnega toka	$j = \frac{P}{S}$	W/m ²	lm/m ²
Osvetljenost	$M = \frac{dP}{dA}$	W/m ²	luks (lx) (lm/m ²)
Svetilnost	$I = \frac{dP}{d\Omega}$	W/sterad.	sveča (cd) (lm/sterad.)
Svetlost	$B = \frac{dI}{dS}$	W/m ² .sterad	cd/m ²

določili standardni barvni diagram (slika 3), kamor vnesemo normalizirani koordinati x in y (x+y+z=1). Iz emisijskega spektra izračunamo barvne koordinate tako, da intenziteto pomnožimo s faktorjem občutljivosti očesa za določeno valovno dolžino (barvni koeficienti v odvisnosti od valovne dolžine $\bar{X}(\lambda)$, $\bar{Y}(\lambda)$ in $\bar{Z}(\lambda)$, slika 4). Z barvnimi koordinatami je tudi mogoče napovedati, kakšno barvo bomo dobili iz mešanice posameznih luminiscentnih snovi [5,6].

Emisijski spekter je "prstni odtis" luminiforja, iz katerega lahko razberemo, v katerem delu svetlobnega spektra snov oddaja (UV, V, IR), kakšna je širina spektralne porazdelitve, ali imamo več vrhov itn. (slika 5). V splošnem imajo f-d prehodi aktivatorjev široke emisijske vrhove in manj nasičeno barvo (ZnS:Ag, (Zn,Cd)S:Cu), medtem ko imajo f-f prehodi (Y₃Al₅O₁₂:Tb, Y₂O₃:Eu, Y₂O₂S:Tb) ozke emisijske vrhove in bolj nasičeno barvo. Z mešanico ZnS:Ag in (Zn,Cd)S:Cu dobimo bel luminifor (npr. P4).

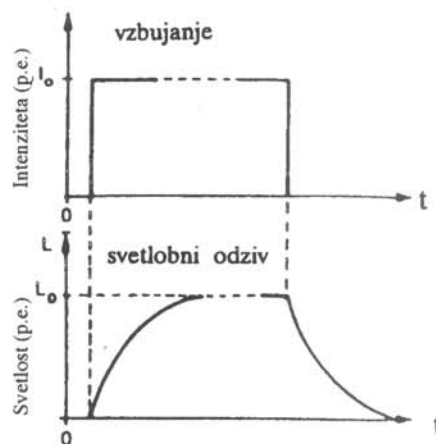
3.3 Svetlobni odziv luminiscentnih snovi

Svetlost zaslona je odvisna od luminiscentne snovi in pogojev vzbujanja. Na splošno velja, da je svetlobni izkoristek tržno dosegljivih luminiforjev med 3 in 21 % (tabela 1). Fizikalno lahko zaslon podamo kot točkasti ali ploskovni svetlobni izvir. Kadar snov oddaja svetlobo zunaj vidnega področja, se uporabljajo fizikalne enote, pri vizualnih aplikacijah pa so primernejše fiziološke enote, ki upoštevajo občutljivost očesa za določeno valovno področje (tabela 2).

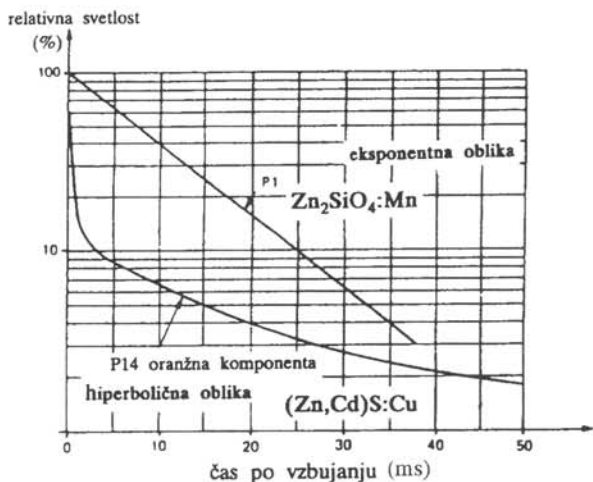
3.4 Persistenca luminiscentnih snovi

Pojemanje svetlosti, potem ko prenehamo vzbujanje, imenujemo persistenca. Čas ugašanja je v mejah od nanosekunde do nekaj sekund in je pomembna lastnost luminiscentne snovi, saj določa, v kateri napravi jo

bomo uporabili. V grobem so luminiforji razdeljeni v tri skupine: počasi ugašajoči se uporabljajo v radarjih, hitri za skeniranje, srednje hitri pa za katodne elektronke (nekaj 100 μs). Počasni bi na TV-zaslону povzročili senčenje gibajočih predmetov, hitri pa utripanje. Podaja se z izsevalnim časom t_x, ko pade svetlost na 1/e, 10% ali 1% začetne vrednosti (tabela 1). Ker poje manje ni linearno, je potrebno poznati celoten potek krivulje, in ne le t_x. Različne odzive dobimo tudi glede na dolžino in število pulzov, s katerimi vzbujamo (slika 6). S slike 7 je razvidno, da je padanje svetlosti lahko eksponentno (pri silikatih, fosfatih, oksisulfidih lantanoidov, aluminatih, volframatih in nekateri fluoridih) ali hiperbolično (pri sulfidih in nekaterih fluoridih). Slednji imajo daljši čas poje manja, zato so manj primerni za izdelavo slikovnih prikazalnikov [5,6].



Slika 6. Vzbujanje z dolgim pulzom in svetlobni odziv luminiforja [5]



Slika 7. Značilni obliki krivulj, ki ponazarjata poje-manje svetlosti /5/

3.5 Morfologija luminiscentnih snovi

Velikost in oblika delcev vplivata na zlaganje osnovnih gradnikov v plast. Gostota in debelina plasti pa neposredno vplivata na svetlost in ločljivost zaslonov /8/. Ločljivost katodne elektronke je seštevek ločljivosti zaslona in velikosti elektronskega snopa. Za visoko-ločljiv zaslon (premer črte ali svetlobne točke < 20 μm) potrebujemo luminiscentni prah z 1-2 μm velikimi delci. Tako majhna zrna dobimo z nastavitvijo temperature žganja, mletjem in/ali separacijo. Majhni delci pa imajo nizek svetlobni izkoristek, saj je razmerje volumna neaktivne plasti na površini proti volumnu aktivnega dela zrna bolj neugodno kot pri velikih zrnih. Zato se odločimo za kompromis med svetlostjo in ločljivostjo glede na zahteve, ki jih mora izpolnjevati zaslon. Mletje ni zaželeno, saj dodatno znižuje svetlobni izkoristek snovi, sejanje pa je zelo neekonomičen postopek; zato iščejo nove postopke priprave, kot je npr. sol-gel, kjer dobimo kot produkt fin prah z ozko porazdelitvijo velikosti in dovolj visokim svetlobnim izkoristkom /9/.

4 Sinteza luminiscentnih snovi

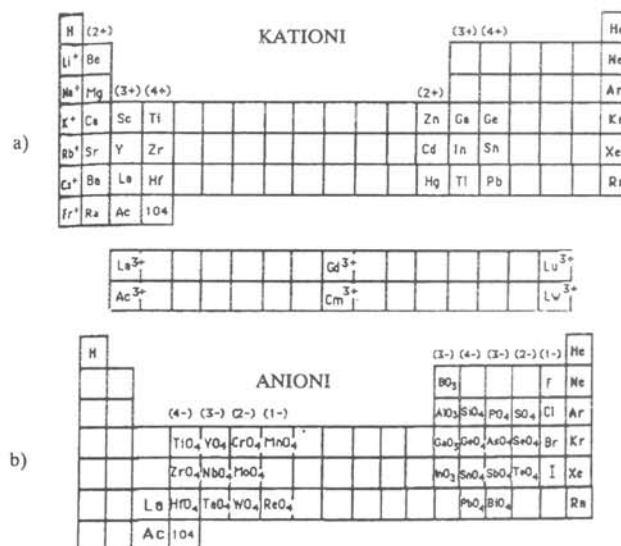
Pri sintezi luminiscentnih snovi veljajo nekatera splošna pravila, nemogoče pa je vnaprej napovedati, kako pripraviti snov z visokim kvantnim izkoristkom. Izbrati je potrebno osnovno matriko in aktivator, poznati pa moramo tudi zaviralce in koaktivatorje. Pri pripravi luminiscentnih snovi je potrebno paziti na čistočo kemikalij in postopkov, ujemanje velikosti in števila zunanjih elektronov pri kationih mreže in aktivatorja, optično prepustnost matrike in optično aktivnost aktivatorja.

Luminoforji so anorganske kristalinične snovi, kjer so v kristalno mrežo osnovne snovi (matrike) vgrajeni ioni aktivatorja. **Anorgansko matriko** luminiforja sestavlja kation (slika 8a) in anion (kisik ali borati, silikati, fosfati ...) z določeno valenco (slika 8b) /10/. Končna oblika anionov v kristalu je lahko drugačna (npr. SiO₄⁴⁻, Si₂O₇⁶⁻, Si₄O₁₁⁵⁻). Osnovna matrika mora biti optično prepustna, da absorpcija poteče le na aktivatorju.

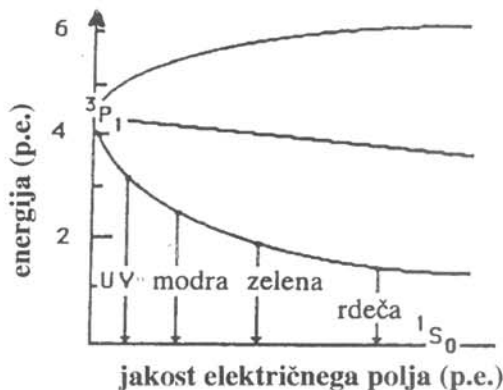
Izjema so samoaktivirani luminiforji, kjer absorpcija poteka na anionskem delu (prehodni elementi, slika 8b) in kjer ni dodan aktivator (razen lantanoidov). Določeno valenčno stanje mora biti v kristalu stabilno. Vpliv matrike na luminiscentne lastnosti je zelo kompleksen pojav, odvisen je od simetrije in moči električnega polja na mestu kationa. Zgled: aktivator Sn²⁺ lahko v različnih snoveh oddaja UV, modro, zeleno ali rdečo svetlobo (slika 9).

Aktivatorji (slika 10) morajo imeti d¹⁰s² (¹S₀) elektronsko konfiguracijo. Pri elementih, ki imajo le polovično zasedeno lupino, ne pride do dovolj močne absorpcije, zato jim dodamo **koaktivatorje**, ki bolje absorbirajo energijo vzbujanja in jo oddajo aktivatorju /11/.

Za sistem osnovna mreža-aktivator velja Vegardov zakon /10/, ki pove, da se smejo ionski radiji kationov aktivatorja in osnovne mreže razlikovati za manj kot 15%; višje neujemanje pri koncentraciji aktivatorja nad 5 % povzroči v kristalu napetosti in napake, ki zmanjšujejo kvantni izkoristek snovi. Kationa morata imeti tudi enako valenco, sicer nastanejo v osnovni kristalni mreži napake; dodamo lahko katione za kompenzacijo naboja.



Slika 8. Matrični kationi in anioni ter njihova valenčna stanja /10/



Slika 9. Energija oddane svetlobe aktivatorja Sn²⁺ pri različnih jakostih električnega polja /10/

KATIONI															
H										(1+)	(2+)	(3+)	He		
													Ne		
										(1+)	(2+)	(3+)	Ar		
					Cr	Mn	Fe						Kr		
										Cu	Zn	Ga	Ge	As	Xe
							Tc								
										Ag	Cd	In	Sn	Sb	Rn
										Au	Hg	Tl	Pb	Bi	
						La									
						Ac	104								
polovično zasedeni nivoji															
(3+)	Ce	Pr	Nd			Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	

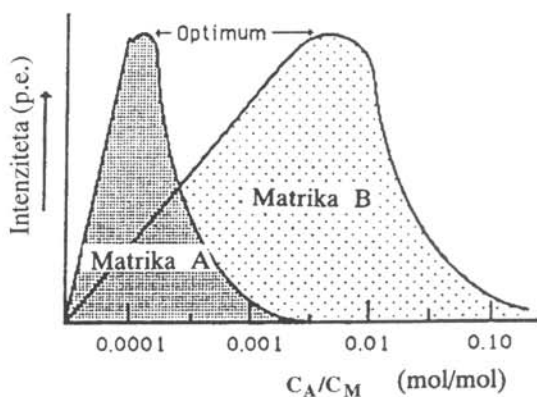
Slika 10. Kationi, ki jih lahko uporabimo kot aktivatorje /10/

Na sliki 11 so zaviralci luminiscence. To so kationi z določeno valenco (quenchers, killers), ki absorbirajo energijo, s katero jih vzбудimo. Pri pripravi luminiforja moramo torej paziti na čistočo reaktantov; v njih sme biti <1 ppm motečih kationov.

kationi z neparnimi spini													
H													He
													Ne
													Ar
													Kr
													Xe
													Rn

Slika 11. Kationi, ki znižujejo svetlobni odziv luminiforjev /10/

Na višino kvantnega izkoristka luminiscentne snovi vpliva koncentracija aktivatorja, vgrajenega v določeno kristalno strukturo osnovne matrike. Optimalno koncentracijo aktivatorja v snovi moramo eksperimentalno določiti glede na svetlobni odziv. Na sliki 12 je prikazano, da intenziteta oddane svetlobe sprva linearno narašča s številom aktivatorskih mest N_{ak} , dokler ne



Slika 12. Optimalna koncentracija aktivatorja (C_A) v dveh različnih matrikah (C_M) /10/

postane gostota teh mest previsoka in pride do nasičenja.

Z zaporednimi poskusi priprave in meritve svetlobnega odziva snovi je potrebno izbrati optimalni temperaturni cikel. Natančno je potrebno določiti tako temperaturo kot čas segrevanja, ki sta odvisna od vrste in oblike reaktantov.

Od kemijskih lastnosti reakcijskih snovi je odvisno, katero atmosfero uporabimo pri segrevanju: nevtralno (N_2 , Ar ...), redukativno (95-98 % N_2 in 2-5 % H_2) ali zračno. S segrevanjem na zraku pri nekaterih elementih (npr. kositru) preprečimo redukcijo.

Sintezne poti, s katerimi pripravimo luminiscentni prah, so lahko različne. Reaktanti, ki bodo vstopili v reakcijo pri visoki temperaturi, so v različnih oblikah:

- kot mešanica oksidov
- aktivator je koprecipitiran v oborini osnovne matrike
- aktivator je že delno vgrajen v osnovno matriko (gel).

Eden izmed fosforjev, ki jih lahko pripravimo direktno z obarjanjem, je $YVO_4:Eu$. Oborina ima že pred segrevanjem 40 % svetlosti končnega produkta. Oborino kot vmesni produkt uporabljamo zato, da reakcija poteče hitreje, ker je ne omejuje proces difuzije, kot je to primer pri reakciji v trdnem stanju.

5 SKLEP

V članku sem predstavila pojav luminiscence, osnovne lastnosti in sintezo luminiscentnih snovi. Poudarek je bil predvsem na katodoluminiscentnih snoveh, ki jih v našem laboratoriju uporabljamo pri izdelavi zaslonov za miniaturne katodne elektronke.

6 LITERATURA

1/ R. Raue, A.T. Vink and T. Welker, Phosphor screen in cathode-ray tubes for projection television, Philips Tech. Rev., 44, 335 (1989)

2/ H.W. Leverenz, An introduction to luminescence of solids, John Wiley & Sons, New York, 1950

3/ Optical Characteristics of Cathode Ray Tube Screens, Engineering Dept., Electronic Industries Association (1985), Publ. No. 116A, Washington, DC

4/ Pro Electron Handbook, Pro Electron, 10 Avenue Hamoir, Brussels 18

5/ A. Martin, Cathode Ray Tubes for Military Applications, Advances in Electronics and Electron Physics, Academic Press, New York, 67, 183 (1986)

6/ S. Woodcock and J. D. Leyland, The choice of phosphor for modern CRT display applications, Displays, 7, 69 (1979)

7/ J. Strnad, Fizika, 2. del, Državna založba Slovenije, 1985, str. 511

8/ L. Ozawa and H.N. Hersh, Optimum arrangement of phosphor particles in cathode-ray picture tube screens, J. Electrochem. Soc., 121, 894 (1974)

9/ M. Pham-Thi and A. Morell, Process optimization and characterization of the red no-mill phosphor $Y_2O_2S:Eu$, J. Electrochem. Soc., 138, 1100 (1991)

10/ R.C. Ropp, Luminescence and the Solid State, Elsevier, Amsterdam, 1991

11/ J. Shmulovich, G.W. Berkstresser, C.D. Brandle and A. Valentino, Single-crystal rare-earth-doped yttrium orthosilicate phosphors, J. Electrochem. Soc., 135, 3141 (1988)

TERMOVKA: odkritje in razvoj vakuumske izolacije

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

Dewar flask: Invention and development of vacuum isolation

ABSTRACT

Research of the vacuum as thermal isolation is described. Special concern is put on the invention of the Dewar's flask and its use in Europe and USA.

POVZETEK

Opisujemo raziskovanje vakuuma kot toplotnega izolatorja. Posebno pozornost posvečamo odkritju Dewarjeve posode in njeni uporabi v Evropi in ZDA.

Uvod

Dewar je leta 1873 opisal vakuumsko toplotno izolacijo. Dvajset let pozneje je postalo shranjevanje tekočega zraka v Dewarjevih posodah prvorazredni dogodek v znanosti. Danes si s priredbami Dewarjeve posode pomagamo tudi v gospodinjstvu, predvsem s termovko.

Najprej si oglejmo raziskovanja prehajanja toplote skozi pline in vakuum (za lažje razumevanje so ločeno opisane fizikalne osnove vakuumske toplotne izolacije), nato pa Dewarjevo pot do odkritja.

Fizikalne osnove vakuumske toplotne izolacije

V času zgodnjih Dewarjevih eksperimentov niti teorija prenosa plina v različnih območjih razredčenja niti Stefanov sevalni zakon še nista bila potrjena. Pri razlagi rezultatov meritev je tudi sicer težko ločiti oba prispevka. Srečna okoliščina pri Dewarjevih poskusih je bila, da je meril in potreboval izolacijske sposobnosti svojih posod pri nizkih (krio) temperaturah. Večina plinov oz. par, ki mu jih ni uspelo počrpati do stabilnega izolativnega tlaka pri sobni temperaturi, se je v območju krioteratur kondenzirala na zunanji steni notranje posode.

Prenos toplote s sevanjem je možno enostavno opisati le med ravnima črnima stenama v vakuumu, ko velja Planckov oz. še prej odkrita Stefanov in Wienov zakon. Kot črno telo pa se vedejo le močno segrete snovi. Stefanov zakon za prenos toplote med telesi s sivo površino je korigiran s faktorjem ϵ , to je z emisivnostjo. Ta je za plemenite kovine v celem IR-spektru enaka in je od 0,02 do 0,05. Pri selektivno odbojnih površinah tehničnih materialov pa je teoretičen opis prenosa toplote zahtevnejši. Steklo, iz katerega je Dewar izdeloval svoje posode, je v vidnem delu spektra prepustno, emisivnost v IR pa je nad 0,8. Srebrne ali živosrebrne plasti na steklu, ki jih je uporabil v kasnejših eksperimentih, so pomenile nedvomno izredno izboljšavo.

V cenenih steklenih termovkah (v angleški literaturi imenovanih dewarji) se za toplotno zrcalo še vedno uporablja srebro. V superizoliranih posodah pa so pravokotno na smer toplotnega toka postavljene z alumunijem naporjene polimerne folije.

Prikladna količina za opis prenosa toplote, ki nam pomaga ločiti območja razredčenja, je Knudsenovo število, $Kn = L_g/d$; L_g - povprečna prosta pot, d - karakteristična dimenzija. Zamislimo si, da je idealni plin zaprt med neskončni paralelni steni z razdaljo d , vsaka na svoji temperaturi T_1 in T_2 . Za obravnavanje so zanimiva tri območja vrednosti Kn .

1. Povprečna prosta pot med molekulami L_g je **dosti krajša** od razdalje med stenama, ($L_g < d$, $Kn < 1$), za pretok velja t.i. viskozni režim. Toplotno prevodnost plina (brez konvekcije) izrazimo:

$$\lambda_{gas} = \frac{1}{3} \cdot \rho \cdot c_v \cdot v_a \cdot L_g = A \cdot \sqrt{\frac{T}{M}} \cdot L_g \cdot \rho \quad (1)$$

ρ - gostota plina, c_v - specifična toplota pri konstantnem volumnu, v_a - povprečna toplotna hitrost molekule, ki sledi iz Maxwelllove porazdelitve hitrosti, p - tlak, M - molska masa plina, T - srednja temperatura. V desnem izrazu so v konstanti A zbrane količine, ki so manj bistvene, druge pa so zapisane tako, da je nazorneje razvidna odvisnost od temperature in molske mase (razlog za polnjene poliuretanskih pen s težkimi plini; uhajajoči freoni z molskimi masami nad 100 so pred prepovedjo povzročali tanjšanje ozonske plasti). Za realne pline je treba formulo nebstveno korigirati. Večina trkov se v tem režimu zgodi med samimi molekulami. Temperatura in gradient v reži sta definirana (četudi težko merljiva). **Toplotna prevodnost je sorazmerna produktu povprečne proste poti in gostote (oz. tlaka), ki je v širokem območju tlakov konstanta** (10 mbar do 10 Kbar). Za zrak pri tlaku 1 bar in v območju 300K je $\lambda_{zrak} \approx 26 \text{ mW/(m.K)}$. **Zniževanje tlaka v tem območju tako ne prinese zmanjšanja prevodnosti plina.**

2. Povprečna prosta pot je **dosti daljša** od razdalje med stenama, ($L_g \gg d$, $Kn \gg 1$), pri pretoku velja molekularni režim, večina trkov molekul je s stenama. Termične prevodnosti kot fizikalne lastnosti plinu ne moremo pripisati. V medprostoru temperaturni gradient namreč ne obstaja. Mehaničen prenos toplote je takrat odvisen od akomodacijskega koeficienta α za obe steni, ki pove, kolikšen del energije molekula z dano hitrostjo preda steni, se akomodira na njeno temperaturo. Število trkov je sorazmerno s **tlakom** in korenom iz srednje temperature. Če gostoto toka delimo z razdaljo med stenama, lahko reži sicer pripišemo analogno količino: **navidezno ali nepravo prevodnost**. Formalizem obravnavanja prenosa toplote razredčenega plina in sevanja v evakuirani reži sta

* 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.

si ob primerjavi analognih količin (α ustreza ϵ) zelo podobna.

Predpostavimo, da je tlak v reži med stenama s temperaturo T_1 in T_2 dovolj nizek, da velja zgornji pogoj za molekularni režim. Gostota toplotnega toka, ki ga prenese plin, je podana z enačbo:

$$j_{gas} = \left(\frac{\gamma + 1}{\gamma - 1}\right) \cdot \sqrt{\frac{R}{8\pi MT}} \cdot \frac{\alpha}{(2 - \alpha)} \cdot (T_1 - T_2) \cdot p \quad (2)$$

γ - razmerje specifičnih toplot plina, R - splošna plinska konstanta, α - akomodacijski koeficient za vrsto plina in izbrano površino; predpostavimo, da je enak za obe površini.

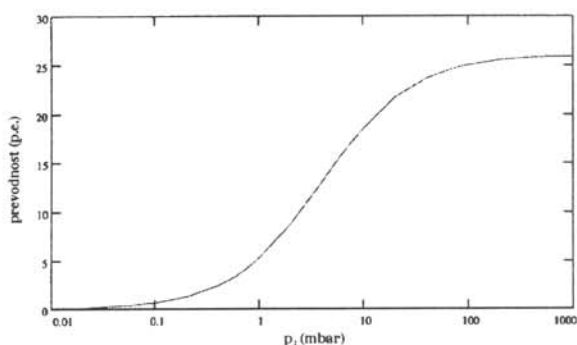
Šibka odvisnost od T je v α , za dvo- in večatomske molekule tudi v γ . Formula pojasni nizek plinski del prevajanja v Dewarjevih eksperimentih, saj so preostali plini v reži dejansko lahko prevajali v molekularnem režimu.

3. V prehodnem območju med omenjenima limitama, ko razdalja med ploščama d (oz. premer pore v poroznem materialu) postane primerljiva z L_g ($L_g \approx d$, $Kn \approx 1$), lahko izraz za toplotno prevodnost oz. tok podamo s približnim matematičnim opisom. Pogosto naletimo na približno formulo:

$$\lambda = B \cdot \rho \cdot C_v \cdot v_a \cdot \left(\frac{L_g \cdot d_i}{d + L_g}\right) \quad (3)$$

- v B so zajete številske konstante.

Enačba pojasni pomen zniževanja tlaka na relativni skali povprečne proste poti v mikroporoznih materialih oz. strukturah, torej pomen čim manjših delcev oz. nastalih medprostorov pri praškastih materialih. Za primer materiala s povprečno velikostjo por $d=0,05$ mm (kar ga uvršča med makroskopsko razčlenjene materiale), lahko pojemanje toplotne prevodnosti plina s tlakom iz enačbe (3) nazorneje prikažemo grafično.



Pojemanje prevodnosti zraka v strukturi s povprečnim premerom pore 0,05 mm z zniževanjem tlaka (mbar). Pri večanju tlaka velja enačba (1), pri nadaljnjem zniževanju tlaka se navidezna prevodnost linearno znižuje po enačbi (2).

Iz teh primerov je razvidno, da je v makroskopsko razčlenjenih izolacijskih materialih (debelozrnata nasutja in vlakna) oz. vakuumskih posodah z makroskopsko rezo za zmanjšanje prevajanja plina na zanemarljivo vrednost potrebno ustvariti srednji vakuum. Veliki rezervoarji utekočinjenih plinov imajo med stenama nasut fin prah perlita, za kar zadošča tlak v območju 1 mbar. Čim bolj pa je struktura mikroporozna, tem nižje so zahteve za preostali tlak. Sodobni izolacijski materiali s silikatnim mikroporoznim prahom imajo ohranjeno izolativnost še pri 10 mbar. Materiala s tako fino strukturo, ki bi omogočala minimalno prevajanja plina na račun mikroporoznosti pri atmosferskem tlaku, kar je teoretično mogoče, še ni uspelo pripraviti. Strukture z danes največjo mikroporoznostjo (98%) so monolitni aerogeli ($\rho = 1-2$ kg/m³), odkriti sicer že v tridesetih letih, ki ohranjajo izredno izolativnost pri tlaku 0,1 bar (premik krivulje s slike v desno); so pa izredno krhki in hidroskopični, in brez uporabe močne ovojnice, neuporabni.

Oba tipa posod z znižanim tlakom, to je dewarska oz. superizolirana posoda ($p < 10^{-3}$ mbar) in mikroporozna nasutja ($p < 10$ mbar), imenujejo v poljudnih tekstih "vakuumška izolacija". Zahteve za tesnost ovojnice, tako glede puščanja kot glede permeacije, pa so zaradi zahtevanega dolgega časa uporabnosti enake kot pri visokovakuumskih oz UVV-posodah.

Vakuum v 17. stoletju: prevodnik ali izolator?

Prve poskuse s prevajanjem toplote, zvoka in svetlobe v vakuumu je opravil Guericke okoli leta 1654 (Guericke, 1986, 45-48; Hund, 1978, 180), za njim pa Robert Boyle (1627-1691) in njegov asistent Robert Hooke (1635-1703) leta 1658. Guericke je dognal, da ur in glasbenih instrumentov ni mogoče slišati skozi vakuum, zato pa gre skozenj svetloba. Manj prepričljivi so bili tedanji poskusi s prehajanjem toplote in elektrike.

Guericke je hranil v vakuumu tudi živila: "Končno naj bo na tem mestu omenjeno, da ko grozdje v takšno stekleno posodo postavimo, jo izpraznimo in nato v mrzlem kraju shranimo za pol leta, se grozdje glede videza ne bo spremenilo, vendar bo izgubilo ves sok." Uspešnost vakuumskega konzerviranja je pojasnil: "Od tod sledi, da sok v praznem prostoru izpuhti, medtem ko bi se sicer zaradi tlaka okoliškega zraka vračal nazaj in ostal v notranjosti" (Guericke, 1986, 49-50).

Prehajanje toplote skozi vakuum (Anglija, 19. stoletje)

Morgan je leta 1785 objavil, da vakuum ne prevaja elektrike. Zato je Sir Humphry Davy (1778-1829) leta 1822 menil, da ima na razpolago nepopoln vakuum. Previdnejši Faraday se v februarju 1838 brez natančnih poskusov raje ni opredelil glede prevajanja elektrike v vakuumu (Faraday, 1952, 513-514).

Škot John Leslie (1766-1832) je leta 1819 razlikoval tri vrste prehajanja toplote: sevanje, konvekcijo (mešanje)

in prevajanje (Strnad, 1996, 240). Pred Stefanovimi poskusi pa ni bilo mogoče učinkovito meriti prevajanja toplote v plinih in še posebej ne v vakuumu. Zato so Guericckovo ugotovitev o prevodnosti vakuuma prirejali za toplotne pojave glede na to, ali so imeli toploto za pojav, podoben zvoku ali svetlobi.

Benjamin Thomson Grof Rumford (1753-1814) je imel zvok za pojav, podoben sevanju toplote (Heilbron, 1993, 121). Zveza med akustiko in toploto se je ohranila v učbenikih do druge polovice 19. stoletja, dokler niso akustike povezali z optiko pri obravnavi valovanja.

Zveza toplote z optiko je temeljila na delu Williama Herschla (1738-1822), ki je 24.4.1800 objavil odkritje "nevidnega termometričnega spektra", danes infrardečega. Utrdila se je po Maxwellovi (1873) teoriji elektromagnetnega valovanja, po kateri ima sevana toplota daljšo valovno dolžino od vidne svetlobe.

Po Maxwellu vemo, da notranje trenje (viskoznost) ni odvisno od tlaka (gostote) idealnega plina. To je bilo najbolj presenetljivo dognanje kinetične teorije plinov, ki ga je Maxwell 30.5.1859 opisal v pismu Stokesu in objavil leta 1860.

Prehajanje toplote skozi plin (Evropa, 19. stoletje: Stefan)

Stefanov profesor Andreas von Ettingshausen (1796-1878) je že zelo zgodaj nabavil vakuumske cevi za fizikalni inštitut na Dunaju. Opazil je, da je barva razelektivitve v vakuumski cevi odvisna od vrste plina. V ožjih delih cevi je opazil prekinjeno svetlobo, v širših pa lepe plasti. Podobno je že Plücker opisal odvisnost spektra od vrste plina in debeline cevi.

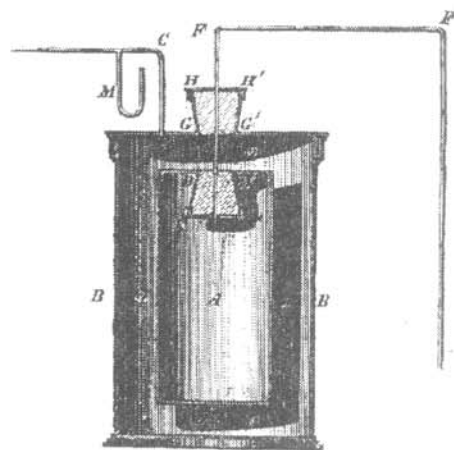
Ettingshausen je naročil Reitlingerju, naj pojav razišče. Izročil mu je več vakuumskih cevi in Ruhmkorffov aparat. Ena izmed ugotovitev večletnega raziskovanja je bila, da je vakuum izolator za elektriko in toploto (Reitlinger, 1861, 15, 16, 25; 1862, 361).

Kvalitativne ugotovitve o prevajanju vodika je prvi objavil Magnus pri akademiji v Berlinu leta 1860 in 1861. Vendar še ni znal izmeriti toplotne prevodnosti (Stefan, 1872, 2-3; 1875, 2; Rosenberger, 1890, 672; Strnad, 1985, 35; 1985, 67). Toplotno prevodnost je nato meril Narr v svoji disertaciji v Münchnu leta 1871. Prve uporabne rezultate pa je objavil šele Stefan 22.2.1872 po meritvah z diatermometrom.

Stefanov diatermometer je bil podoben sodobni termovki iz bakrene ali medeninaste pločevine, v kateri je notranja posoda zračni termometer, plin v ozki špranji med posodama pa merjenec. Stefan je uporabljal steni iz stekla, železa ali cinka ali pa eno steno iz cinka, drugo pa iz železa. Premer valjaste posode je bil 6-7 cm, v drugih poskusih 32 cm. Razdalja med posodama je bila od 0,2346 cm do 0,512 cm. Tlak vmesnega zraka je pri zadnjem (VIII.) poskusu znižal na 0,56 bar in dokazal neodvisnost prevodnosti zraka od tlaka (gostote) po Maxwellovi teoriji. Naprave za črpanje zraka ni opisal, priporočal pa je glajenje in prekrivanje površin posode za zmanjšanje sevanja (Stefan, 1872, 3, 4, 12, 14, 19, 21, 23, 25).

Leta 1875 je Winkelmann iz Aachna dokazal veljavnost Maxwellove teorije do tlaka 1 mm Hg. Meril je s Stefanovim diatermometrom iz medenine, v katerem je

razdaljo med stenama zmanjšal na 1,5 do 2 mm. Ugotavljal je, da vakuum ne prevaja toplote, poskuse pa bi bilo mogoče še uspešneje opazovati v povsem stekleni posodi (Winkelmann, 1875, 514, 502, 504, 506). Podobne rezultate sta istočasno objavila Kundt in Warburg pri meritvah v razredčenih plinih med dvojnima stenama posode (Kundt, 1875, 363-365).



Stefanov diatermometer (Winkelmann, 1875)

Stefan in njegov asistent Plank sta nadaljevala z meritvami toplotne prevodnosti med junijem 1875 in julijem 1876, njuno delo pa je podpiral Boltzmann. V pismu Stefanu iz Helmholtzovega laboratorija v Berlinu je Boltzmann 2.2.1872 opisal svoje "radovedno pričakovanje" prve Stefanove objave meritev z diatermometrom. Po Stefanovem naročilu je ponovno potrdil pravilnost Maxwellovih (1867) računov v nasprotju z drugačnimi Clausiusovimi (1862) rezultati. Vendar je kmalu po Stefanovi objavi leta 1872 Boltzmann odkril in popravil računsko napako v Maxwellovi teoriji in opozoril na neujemanje teh rezultatov s Stefanovimi meritvami (Höflechner, 1994, II, 12, 17; Boltzmann, 1872, 1909, 368; Plank, 1876, 215; Strnad, 1985, 71).

Dewar: Iznajdba termovke

V začetku sedemdesetih let se je Dewar, predavatelj na Royal Veterinary College v Edinburghu, lotil natančnih meritev specifične toplote "hidrogeniuma", domnevne "zlitine" vodika in paladiuma (Soulé, 1996, 33). V visokotemperaturnem kalorimetru je preverjal domnevo Thomasa Grahama (1805-1869) in Faradayja (1852) o kovinskih lastnostih vodika, ki ji je nasprotoval Dewarjev nekdanji profesor Olding leta 1861 (Dewar, 1927, 694, 782), zagovarjal pa med drugimi Reitlinger na Dunaju (1861, 17).

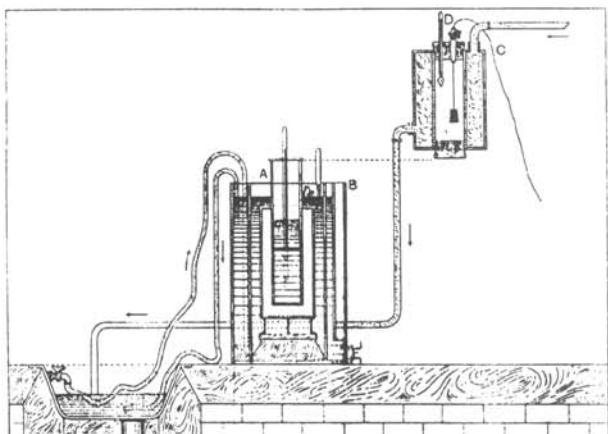
V kalorimetrih so že pred Dewarjem uporabljali dvojne stene za zmanjševanje prevajanja toplote. Dewar je prostor med stenama izčrpal, da bi še zmanjšal vpliv okolice. Septembra leta 1872 je objavil notico o specifični toploti vodika in poročal o meritvah s "posebno konstruiranim kalorimetrom". Naslednje leto je objavil rezultate meritev fizikalnih konstant vodika, ki so zavračale Grahamovo domnevo o "hidrogeniumu" in nakazovale, da gre za vodik, absorbiran v paladiumu (Dewar, 1927, 63).



James Dewar

Dewar je kalorimeter (A) s prostornino 0,1 l postavil sredi debele "povsem izčrpane" ovojnice iz medenine. Napravo je postavil v veliko zaprto valjasto posodo iz kositra (E), ki jo je oblivala voda iz mestnega vodovoda (Dewar, 1927, 66).

Za razliko od Stefana Dewar ni meril lastnosti plina med posodama, temveč snov v notranji posodi. Dewar je objavil skico in opis svoje naprave leta 1873, Stefan pa šele 1875.



Slika prve termovke iz leta 1873 (Dewar, 1927, 66)

Po obliki se Dewarjeva posoda ni veliko razlikovala od sočasne Stefanove iznajdbe diatermometra. Debelina prostora med posodama je bila pri Dewarju leta 1898 4 do 5 mm, torej približno enaka kot pri Stefanu leta 1872 in manjša kot pri Winkelmanu leta 1875 (Stefan, 1872, 21; Dewar, 1927, 653).

Stefan ni uporabil diatermometra za izolacijo. Raziskovanje vakuuma na Dunaju ni vodil on, temveč Reitlinger in pozneje Puluj v von Langovem laboratoriju. V tekmi za utekočinjanje plinov dela dunajskega zdravnika Johanna Augusta Nattererja (1821-1901) v Avstriji niso nadaljevali raziskovalci Stefanove šole, temveč Karol Olszewski (1846-1915) in Szymunt Florenty Wroblewski (1845-1888) z univerze v Krakovu, ki sta študirala v Heidelbergu oziroma v Kijevu.

Vakuum v Dewarjevi posodi

Boyle je že leta 1674 in 1684 raziskoval poroznost snovi in okulzijo plinov. Za odstranjevanje sledov vodne pare v vakuumu so sprva uporabljali fosforjev anhidrid. Gasiot je uporabljal Andrewsovo metodo: s pepeliko je odstranil toliko plina iz katodne elektronke, da električno praznjenje ni bilo več mogoče. Regnault je izčrpano posodo napolnil z vodno paro in jo nato absorbiral z žveplovo kislino, shranjeno v posodici, ki jo je razbil znotraj vakuumske posode. Andrews pa je, po Davyjevi ideji, izčrpano posodo dvakrat polnil in praznil z ogljikovim dvokisom in nato preostali ogljikov dvokis fiksiral s pepeliko (Dewar, 1927, 1116, 121, 127).

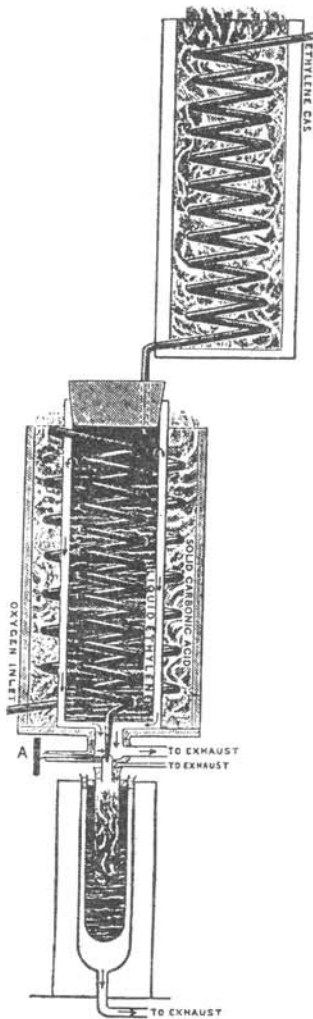
Felix Fontana je pri toskanskem vojvodi odkril absorpcijo plinov z vročim ogljem, ki ga je leta 1770 opisal Angležu Priestleyu. Raziskovanje absorpcije v oglju sta nadaljevala Dewar in Tait leta 1874 in dobila vakuum s samo absorpcijo, brez črpanja (Dewar, 1927, 892, 1014, 1118, 121, 127, 894, 1120, 1244). Dewar je povečal absorpcijsko moč oglja tako, da ga je hladil v tekočem zraku.

Dewar je v začetku devetdesetih let zamenjal stene iz medenine s steklom, da bi lažje opazoval dogajanje v termovki. Uporabo kovinskih sten termovke je ovirala njena večja toplotna prevodnost, težave pri poliranju odbojne površine, puščanje in plini, absorbirani v kovinah in v oglju. Pozneje leta 1906 je Dewar raziskoval tekoči zrak in kisik pri visokih tlakih, ki so jih prenesle le kovinske termovke (Soulen, 1996, 34; Dewar, 1927, 1258-1259, 743, 951).

Dewar v tekmi za utekočinjanje plinov

Ko je Francoz Louis Paul Cailletet (1832-1913) decembra 1877 utekočinil kisik in dušik, je med steni kriostata dajal za izsuševanje kalcijev klorid, saj bi se sicer vodna para kondenzirala na stenah notranje posode. Kljub poznejšim trditvam, npr. ob prejetju Davyjeve nagrade leta 1878, pa ne Cailletetu ne Raoulu Pierreu Pictetu (1846-1929) v Genovi ni uspelo zbrati kapljevina tega kisika ali dušika za znanstveno raziskovanje, saj nista uporabljala učinkovite vakuumske izolacije (Mendelssohn, 1977, 53; Dewar, 1927, 678).

27.5.1886 je Dewar predsedniku Royal Society Stokesu in drugim prikazal poskus strjevanja kisika. 16.7.1886 je bila objavljena skica Dewarjeve naprave (Dewar, 1927, 267, 277). Istega leta je pred poslušalci v RS z električno svetilko in lečami projiciral svoj aparat

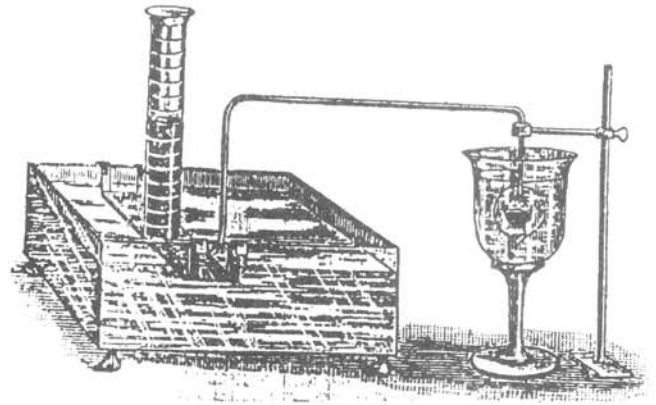


Slika Dewarjeve naprave za strjevanje kisika iz leta 1886 (Dewar, 1927, 277)

na zaslon. Kondenzacijo in strjevanje je opravil v ločenih vakuumsko izoliranih posodah.

Radiometer Williama Crookesa (1832-1919) iz leta 1875 in posebno Bottomleyevi poskusi so pričali o velikem pomenu delcev plina pri prehajanju toplote. Ta raziskovanja so bolj kot Stefanova neposredno vplivala na Dewarjeve poskuse konec leta 1892 pri Royal Institution v Londonu. 20.1.1893 je med predavanjem v RI vakuumsko posodo izčrpal z živosrebrno zračno črpalko do tlaka 10 mm Hg. Posodo je segrel do 200°C in nato z živosrebrnimi parami izpodrinil zrak. Po ohladitvi so se živosrebrne pare na stenah posode strdile v zrcalo, ki je preprečevalo sevanje. Tako sten ni bilo treba posebej srebiti (Dewar, 1927, 128, 353, 355, 1117).

Pripravljenemu vakuumsko posodo je Dewar izmenoma polnil s tekočim etilenom, kisikom ali zrakom. Meril je prostornino plina, ki je po cevi prešel v drugo posodo in se tam kondenziral. Prostornina tako destilirane kapljevine je bila v sorazmerju s toploto, dovedeno vakuumski posodi, ki je bila obdana z vodo stalne temperature. Ker se je med destiliranjem površina kapljevine nižala, je meril le, dokler ni izparela četrtina začetne prostornine.



Slika Dewarjeve naprave za merjenje prehajanja toplote pri temperaturah tekočega zraka leta 1893 (Dewar, 1927, 353)

Dewar je poslušalcem najprej pokazal tekoči kisik, ki je bil v vakuumski posodi "miren kot voda". Nato je med dvojni steni spustil zrak, da je začel tekoči kisik vreti. Z vakuumsko izolacijo je zmanjšal prehajanje toplote za petkrat (Mendelsohn, 1977, 56; Dewar, 1927, 353, 455; Hardin, 1900, 126):

	hitrost izparevanja(cm ³ /min)
snov	
tekoči kisik v krogli, obdani z vakuumom	170
tekoči kisik v krogli, obdani z zrakom	840
tekoči etilen v krogli, obdani z vakuumom	56
tekoči etilen v krogli, obdani z zrakom	250

Dewar je dal narediti termovke različnih oblik, v katerih se led ni nabiral na površini zunanje posode, tudi če je bila vakuumsko izolacija debela le 1/2 inča. Tekoči kisik ali zrak je izpareval le s površine in ni bilo videti mehurčkov.

Med istim predavanjem je Dewar pokazal vakuumsko posodo s posrebrnenimi stenami, ki so zmanjšale prehajanje toplote "še za več kot pol. V takšnih posodah lahko hranimo tekoči kisik ali tekoči zrak ure dolgo, tako da se ekonomičnost in enostavnost upravljanja zelo izboljšata". Leta 1896 je Dewar izračunal, da vakuumsko izolacija s posrebrnenimi notranjimi stenami zmanjša prehajanje toplote za tridesetkrat, izolacija z suhim zrakom pa le do 35 % (Dewar, 1927, 455, 650). Kljub temu so Američan Charles Eastman Tripler, sočasno pa še Šved Ostergren in Švicar Burger pozimi 1896/97 v New Yorku namesto Dewarjeve posode razvili princip samoizolacije. Za izolacijo so uporabili plin, ki je med utekočinjanjem zraka z zmrzovanjem zgubil vso vlago (Giese, 1909, 40-42).

Prehajanje toplote skozi vakuumsko izolacijo pri temperaturah tekočega zraka

Leta 1893 je Dewar objavil pripravljalne rezultate meritev hitrosti izparevanja iz vakuumsko posode s tekočim kisikom, ki vre pri -180°C. Posodo je zaporedoma namakal v kapljevine različnih temperatur (Dewar, 1927, 354):

temperatura kapljavine hitrost izparevanja(cm³/min)

-115°C	60
-78°C	120
+6°C	300
+65°C	600

Hitrost izparevanja je bila sorazmerna izsevanemu energijskemu toku. Dewar je dobljene rezultate opisal kot "sevanje (skupaj s preostalim prehajanjem s konvekcijo), ki narašča približno s tretjo potenco absolutne temperature. Treba bo še veliko nadaljnjih poskusov, predno bo mogoče natančno definirati zakon o sevanju pri nizkih temperaturah." (Dewar, 1927, 354-355). Trditev ni bila v skladu s Stefanovim zakonom.

Leta 1898 je Dewar nadaljeval z raziskovanjem prehajanja toplote pri temperaturah tekočega zraka. Meril je čas, potreben za destilacijo enakih količin tekočega zraka iz treh med seboj povezanih posod, kolikor se je dalo enakih oblik in velikosti. Izolacijo dveh posod je polnil z različnim prahom, tretjo pa je pustil prazno za primerjavo. Ugotavljal je, da primesi oglja pri nizkih temperaturah v zraku povečujejo, v vakuumu pa zmanjšujejo prevodnost. Na rezultate meritev je vplivala tudi posrebitven sten posode. Poskusi niso bili dovolj natančni, da bi lahko med seboj razlikoval tri vrste prehajanja toplote. Pokazali pa so, "da lahko tekoči zrak uporabljamo za preučevanje mnogih pomembnih problemov prehajanja toplote" (Dewar, 1927, 652-656).

Dewar je imel leta 1895 raziskovanje sevanja pri nizkih temperaturah za eno najpomembnejših področij svojih raziskav lastnosti snovi pri nizkih temperaturah, poleg odkritja shranjevanja in manipulacije tekočih plinov v vakuumskih posodah (Dewar, 1927, 418-419).

Dewar je že leta 1872 in 1873 skušal določiti temperaturo Sonca (Dewar, 1927, 53, 73, 79, 1000, 1299). Zato je gotovo poznal tudi prvo uporabno določitev temperature Sonca, ki jo je objavil Stefan leta 1879.

V prvih petih letih po objavi leta 1879 so Stefanov zakon podprli predvsem nemško piščoči fiziki, Britanci pa precej pozneje. Dewar je leta 1873 uporabil Dulongove in Petitove raziskave radiacij in njuno ugotovitev, da vakuum ovira konvekcijo. Leta 1874 in 1875 je objavljaj skupaj s Taitom z univerze v Edinburghu, ki še leta 1884 ni omenjal Stefanovega zakona o sevanju in je zagovarjal zastareli Dulong-Petitov zakon. Dewar je Stefanov zakon uporabil za primerjavo s svojimi meritvami šele leta 1920 in 1921 (Dewar, 1927, 353, 717, 1114, 127, 1282, 1302; Lummer, 1900, 61-63; Brush, 1973, 77).

Spori za prioriteto pri odkritju termovke

Dewar je poslušalcem v Royal Institution leta 1893 predstavil že gotovo iznajdbo, kjer je bil osnovni problem le še pridobivanje dovolj dobrega vakuuma. "Zgrešil" je le odkritje superizolacije, ki je edina pomembna izboljšava vakuumске posode, ki je ni odkril sam Dewar (Soulen, 1996, 34). Leta 1904 je Dewar zapisal, da je vakuum tudi najboljši izolator elektrike (Dewar, 1927, 879).

Dewar se je ostro odzval na dvome o svoji prioriteti, ki so se pojavili po opisu njegove posode v nemškem tisku leta 1894 in 1896. Leta 1897 je Francoz d'Arsonval

objavil, da je Dewarjevo posodo že 11.2.1888 opisal pri bioloških raziskavah. 15.9.1898 je Nemeec Weinhhold trdil, da je enako posodo sam opisal v knjigi že leta 1881.

Nihče pred Dewarjem ni uporabil termovke za ohranjanje tekočega kisika, Dewarjeva razprava iz leta 1873 pa je bila veliko starejša od drugih. 2.12.1896 je Dewar v Timesu poročal o Nemcu Karlu von Lindeju (1842-1934), ki je 5.6.1895 v Nemčiji patentiral napravo za utekočinjanje zraka. Ni omenil sočasnega neodvisnega dela W. Hampsona, patentiranega v Angliji 23.5.1895. Kritiziral je profesorja Tildena z Royal College of Science, ki je pripisoval izum Dewarjeve vakuumске posode tudi Cailletetu, podobno kot Ernest Solvay (1838-1922) v predavanju pred francosko akademijo leta 1895 (Mendelssohn, 1977, 56-57, 58; Dewar, 1927, 455, 781; Linde, 1896, 332).

Ko je Dewar po večmesečnih poskusih 10.5.1898 konstruiral večji aparat, v katerem je lahko v petih minutah kondenziral 20 kubičnih cm vodika (Dewar, 1927, 684), je Hampson protestiral s pismom v Nature. Konec leta 1894 naj bi opisal svojo napravo Dewarjevemu asistentu Robertu Lennoxu, kar naj bi Dewar izkoristil, ne da bi Hampsona sploh citiral. Pred 4.8.1898 so pri Nature objavili štiri Hampsonova pisma in prav toliko Dewarjevih odgovorov nanje (Mendelssohn, 1977, 64).

Faraday in Dewar nista patentirala svojih odkritij, kar je bilo v navadi v londonskih akademskih krogih. Po drugi strani pa je Lord Kelvin z univerze v Glasgowu patentiral veliko svojih odkritij, Dewar pa je z njim večkrat sodeloval. Skupaj sta delovala v komisiji, ki je leta 1873 med drugim razpravljala tudi o določitvah temperature Sonca. Trideset let pozneje pa je Dewar 26.8.1903 pisal Kelvinu o rezultatih svojih poskusov o radioaktivnosti (Dewar, 1927, 73; Soulen, 1996, 35; Wilson, 1987, 242).

Po 1. svetovni vojni je Dewar opustil raziskovanje nizkih temperatur in se posvetil tankim plastem in milnim mehurčkom. Dewar je ostal aktiven raziskovalec še pri osemdesetih letih, ko je ob njem vztrajal le še Crookes (Martin, 1944, 40; Mendelssohn, 1977, 72-73; Soulen, 1996, 37).

Dewarjeva raziskovanja nizkih temeperatur so bila zelo zgodaj opisana tudi v slovenskem poljudno-znanstvenem tisku (Šubic, 1901, 500, 559).

Termovka v Nemčiji in ZDA do srede 20. stoletja

Angleški steklopihači niso bili dovolj spretni, zato je Dewar pred letom 1898 moral naročiti izdelavo posod v Nemčiji. Na ta način naj bi se vakuumске posode razširile po Nemčiji, ne da bi uporabniki vedeli, da gre za Dewarjev izum (Dewar, 1927, 717).

Steklopihač Müller iz Coburna je uporabil Dewarjevo posrebeno vakuumsko posodo za mleko, da ga je lahko zjutraj še toplega dal otroku. Termovka je po tem hitro prišla v komercialno uporabo, najprej v Nemčiji, nato pa drugod (Soulen, 1996, 35).

Leta 1898 je Nemeec Hempel objavil, da je prevleka iz puha boljši toplotni izolator od vakuuma (Travers, 1905, 224). Podobno je vlogo vlaken volne pri preprečevanju gibanja zraka ugotavljal že Stefan in po njem Boltz-

mann v govoru ob otvoritvi Stefanove spominske plošče na dunajski univerzi 8.12.1895 (Strnad, 1985, 42).

Leta 1904 sta Valentiner iz Halleja in Bestelmeyer iz Göttingena merila notranje trenje, gostoto in razmerje specifičnih toplot dušika pri temperaturah tekočega zraka v Röntgenovem fizikalnem inštitutu v Münchnu. Uporabljano vakuumsko izolirano posodo sta v razpravi izmenoma imenovala po Dewarju in po Weinholdu (1904, 63-64, 96, 960).

V letih pred drugo svetovno vojno so nemška podjetja proizvajala Dewarjeve posode (termovke) prostornine od 1 l navzgor. Ponujali so valjaste in okrogle posode s posrebrnimi, pobakrenimi ali navadnimi steklenimi stenami, opremljene tudi s podstavkom za transport. V vakuumsko izolacijo kovinskih termovk so pritrjevali getre iz oglja. Termovke so uporabljali predvsem za transport tekočega zraka (Mönch, 1937, 71-73).

Sklep: sodobni nadaljevalci Dewarjevega dela

Dewarjeve ideje so kmalu uporabili na ravnih steklenih strukturah, ki omogočajo odlično prozorno vakuumsko

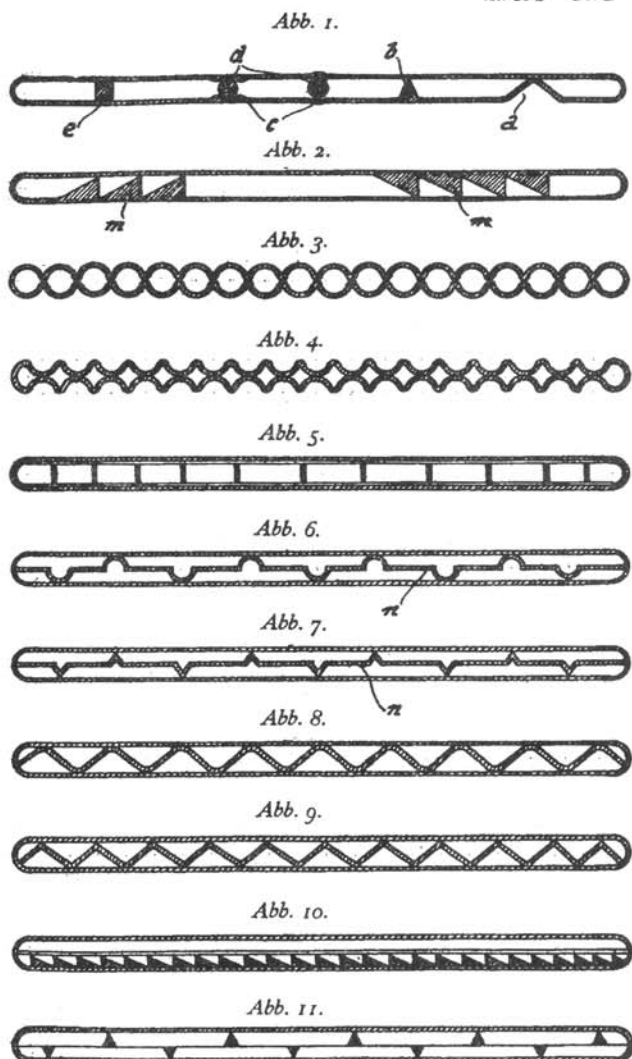
izolacijo. Inženir Zöller iz Berlina je leta 1913 patentiral votlo stekleno šipo različnih oblik, med njimi valovite steklene plošče, ki vsebujejo ločene izpraznjene prostornine (Zöller, 1913, sliki 3 in 4; Collins, 1992, 333-334).

Zöllerjevo vakuumsko ploskovno izolacijo danes izpopolnjujejo tudi na Inštitutu za tehnologijo površin in optoelektroniko v Ljubljani, da bi nadomestili cenene, vendar ekološko sporne organske pene (Nemanič, 1993, 4).

Literatura

- D'Arsonval Jacques-Arsene (r.1851), Méthode calorimétrique a' temperature constante, C.R. (biologie) 106 (11.2.1888)
- Bestemeyer A, Die Abhängigkeit der inneren Reibung des Stickstoffs von der Temperatur, Ann.Phys. 318 N.F.13 (29.1.1904) 944-995
in Siegfried Valentiner, Über die Dichte des Stickstoffs und deren Abhängigkeit vom Druck bei der Temperatur der flüssigen Luft, Ann.Phys. 320 N.F.15 (11.7.1904) 61-73
- Boltzmann Ludwig (1844-1906), Weitere Studien über das Wärmegleichgewicht unter Gasmolekülen, Wien.Ber. 66 (1872) 275-370
- Bemerkungen über die Wärmeleitung der Gase, Wien.Ber. 72 (1875) 457-470; Ann. Phys. 157 (1876) 457-469; prevod v Phil. Mag. (4)50 495
Wissenschaftliche Abhandlungen, Leipzig, 1909
- Brush Stephen G. (r.1929), Kinetic Theory, AHES, 1973
- Collins R.E., A.C.Fischer-Cripps in J.-Z.Tang, Transparent evacuated insulation, Solar Energy 49 (1992) 333-350
- Čermelj Lavo (1889-1980), Jožef Stefan, Ljubljana, 1976
- Dewar James (1842-1923) in Peter Tait (1831-1901), O radiometru, Nature 12 (1875) 217
The collected papers of Sir James Dewar (eds: Lady Dewar, J.D.H.Dichson, H.M.Ross, E.C.S.Dickson), Cambridge U.P., Cambridge, UK, 1927
- Dewar in G.D.Liveing, Ueber den Brechungsindex von Flüssigen Stickstoff und flüssiger Luft, Beiblatter Ann.Phys.18 (1894) 334
Brechung und Dispersion des flüssigen Sauerstoff, Beiblatter Ann.Phys.20 (1896) 193
- Faraday Michael (1791-1867), Experimental researches in electricity, Encyclopaedia Britannica, Inc. 1952, str.261
- Giese Hans, Die Verflüssigung der Luft und ihre Zerlegung, Leipzig, 1909
- Guericke Otto von (1602-1686), Neue "Magdeburgische" Versuche über den leeren Raum, 1672. Ponatis: Leipzig, 1986
- Hardin Willett L, The Rise and Development of the Liquefaction of Gases, 1899. Nemški prevod J.Traubeja, Stuttgart, 1900
- Heilbron J.L., Weighing Imponderables and Other Quantitative Science Around 1800, HSPS, Supplement 24/1 (1993)
- Höflechner Walter, Ludwig Boltzmann, Dokumentation eines Professorlebens. Prvi del knjige: Ludwig Boltzmann, Leben und Briefe, Akademisch Druck und Verlagsanstalt, Graz 1994
- Hund Friedrich (r.1896), Geschichte der physikalischen Begriffe, Teil 1: Die Entstehung des mechanischen Naturbildes, Bibliographisches Institut Mannheim, Wien, Zürich, 1978
- Južnič Stanislav, Zgodovina vakuumске tehnike, IV del, Vakuunist 14/2 (1994) 26-30
- Kundt August Adolf (1839-1894) in Emil Gabriel Warburg (1846-1931), Ueber Reibung und Wärmeleitung verdünnter Gase, Ann.Phys. 155 (25.2.1875) 337-, 361-365, 525-550; 156 (1875) 177-211
- Kundt, Apparat zur Demonstration der Reibung in einem sehr verdünnten Gas (Vacuum), Ann.Phys. 234 N.F.158 (1876) 568-572
- Linde Carl Paul Gottfried von (1842-1934), Erzielung niedrigster Temperaturen. Gasverflüssigung, Ann.Phys. 293 N.F.57 (1896) 328-332

Zu der Patentschrift 387655
Kl. 37b Gr. 2



Slika Zöllerjevega patenta št. 387655

- Lummer Otto (1860-1925), Le rayonnement des corps noirs, Rapports presentés au Congrès international de physique re'uni a Paris en 1900, Paris, 1900, str.41-99
- Magnus Heinrich Gustav (1802-1870), Berlin Ber. 30.7.1860 in 7.2.1861. Ponatis v Ann.Phys. 112 (1861) 489-511
- Martin Thomas, The Royal Institution, Longmans Green & Company, London, New York, Toronto, 1944
- Maxwell James Clerk (1831-1879), pismo Georgu Gabrielu Stokesu (1819-1903) z dne 30.5.1859. Ruski prevod (Polak, 1984, 484)
- Mendelssohn Kurt, The Quest for Absolute Zero, Taylor & Francis LTD, London, 1977
- Meyer Oskar Emil (834-1909), Die kinetische Theorie der Gase, Maruschke & Berendt, Breslau, 1899
- Mönch G, Vakuumentchnik im Laboratorium, Weimar, 1937
- Narr Friedrich, Ueber die Erkaltung und Wärmeleitung in Gasen, Habilitationsschrift, München 1870. Ponatis v Ann.Phys. 218 N.F.142 (1871) 123-158
- Nemanič Vinko, Vakuumska ploskovna izolacija. Pregled omejitev teoretične in tehnološke narave, Vakuumist 13/2 (1993) 4-8
- Obermayer Albert von (1844-1915), Über die Abhängigkeit des Reibungscoefficienten der atmosphärischen Luft von der Temperatur, Wien.Ber. 71 (januar 1875) 281-308
- Plank Josef, Versuche über das Wärmeleitungsvermögen von Gasgemengen, Wien.Ber. II 72 (junij 1875) 269-282
Versuche über das Wärmeleitungsvermögen von Stickstoff, Stickoxyd, Ammoniak und Leuchtgas, Wien.Ber. II 76 (8.7.1876) 215-236
- Polak L.S., Ludwig Boltzmann, Izbrani trudi, Nauka, Moskva, 1984
- Reitlinger Edmund (1830-1882), Ueber die Schichtung des elektrischen Lichtes Wien.Ber. 43 (1861) str.15-25
- Reitlinger in Luka Žerjav, Über Schichtung durch Entladungsschläge der Leidner Batterie, Wien.Ber. 46 (23.10.1862) 352-361
- Roberts G.K, The Liberal-Educated Chemist: Chemistry in the Cambridge Natural Science Tripos 1851-1914, HSPS 11 (1980) 157-183
- Rosenberger dr.Ferdinand (r.1845), Die Geschichte der Physik in grundzügen mit synchronistischen Tabellen, III del, Braunschweig 1890
- Soulen Robert J.jr., James Dewar, His Flask and Other Achievements, Phys.Today (1996) 32-37
- Stefan Jožef (1835-1893), Untersuchungen über die Wärmeleitung in Gasen, Erster Abhandlung. Wien.Ber. II 65 (22.2.1872) 323-363
Untersuchungen über die Wärmeleitung in Gasen. Zweite Abhandlung. Relative Bestimmungen des Wärmeleitvermögen verschiedener Gase, Wien.Ber. II 72 (17.6.1875) 69-101
- Strnad Janez (r.1934), Kako je Jožef Stefan odkril zakon o sevanju, Zbornik za zgodovino naravoslovja in tehnike, 8 1985, 65-79
Jožef Stefan, DMFA, Ljubljana, 1985, 1-64,
Razvoj fizike, DZS, 1996
- Šubic Simon (1830-1903), Grundzüge einer Molekular-Physik, Wien, 1862. Skrajšana inačica knjige objavljena v Wien.Ber.46 (26.6.1862) 46-64
Na skrajnih mejah vročine in mraza, Dom in Svet, 1901, 495-500, 5059-562
.DR.prof.FRS, prof. na Royal college of Science (London? Paris?)
- Tilden, LžAppareil du Dr Hampson pour la Liquefaction de l'air et des gaz, Revue Gežberžrale des Sciences, april 1896
- Travers Morris W. Nemški prevod Tadeusza Estreicha: Experimentelle Untersuchung von Gasen, Braunschweig, 1905
- Valentiner Siegfried, Über die Abhängigkeit des Verhältnisses cp/cv der spezifischen Wärmen des Stickstoffs vom Druck bei der Temperatur der flüssigen Luft, Ann.Phys. 320 N.F.15 (11.7.1904) 74-106
- Weinhold Adolf Ferdinand (1841-1917), Die Benutzung des Vacuums zur Wärmeisolation, Ann.Phys. 302 N.F.66 (26.10.1898) 544
- Winkelmann Adolph, Über die Wärmeleitung der Gase, Ann.Phys. 156 (1875) 497-531; 157 (1876) 497-555; 159 (1876) 177-198
- Wilson David B., Kelvin and Stokes, Adam Higler, Bristol, 1987
- Zöller Alfred, Hohle Glasscheibe, nemški patent št.387655, vložen 29.10.1913, izdan 2.1.1924

Uporabljene okrajšave:
RI - Royal Institution
RS - Royal Society of London

Štipendija za leto 1998 iz Welcheve fundacije

Štipendija bo podeljena obetajočemu študentu, ki želi izpopolniti s študijem vakuumskih tehnologij ali njih aplikacij. Štipendija se podeljuje z namenom, da bi se podprlo mednarodno sodelovanje, da bi izbrani kandidat preživel leto dni v raziskovalnem laboratoriju v drugi državi. Prednost bodo imeli le tisti kandidati, ki so pripravljene delati v drugi državi.

Pogoji za pridobitev štipendije so naslednji:

Štipendija se podeljuje za eno leto z začetkom 1. septembra 1997. Če zaradi kakršnegakoli razloga kandidat ne more pričeti 1. septembra, lahko to stori v naslednjih treh mesecih. Vrednost štipendije znaša okrog 12 500 USD. Kandidat mora za želeno raziskovalno smer skleniti dogovor z izbranim laboratorijem. Zaradi mednarodnega značaja štipendije bodo imeli prednost tisti

kandidati, ki bodo raziskovali v laboratoriju, v katerem še niso delali. Kandidat za štipendijo mora imeti vsaj visoko šolsko izobrazbo, prednost bodo imeli kandidati z doktoratom.

Kandidati dobijo vse potrebne informacije na naslovu:

Dr W D Westwood
Advanced Technology Laboratory
Nortel Technology
Box 3511, Station C
Ottawa, Canada K1Y4H7

Kandidati za Welchevo štipendijo morajo oddati svoje prošnje pred 15. aprilom 1997.

NASVETI

VDOR OLJNIH PAR V VISOKOVAKUUMSKO KOMORO

Prekritje oz. onesnaženje predmetov, ki jih obdelujemo (npr. naparevamo ali napršujemo) v visokovakuumski komori, s tanko plastjo olja, povzroča velik izmet. Ko postane le-ta že tako velik, da nastala škoda občutno "odžira" dohodek, začno uporabniki naprave spraševati, kaj je narobe z vakuumskim sistemom. Navadno ugotovijo na predmetih madeže oz. mesta, na katerih je adhezija tanke naparene plasti (npr. aluminija) zelo majhna, "madež" pa se tudi po barvi oz. odboju svetlobe razlikuje od okolice. Pri bolj natančnem pregledu notranjosti komore tudi ugotovijo "naoljene" površine. Od kod torej olje v komori, saj lovilniki par in hladne pasti (hlajene s tekočim dušikom) popolnoma normalno delujejo, tj. hladijo, in ne dovoljujejo vstopa oljnim param v komoro?

Odgovor je razmeroma preprost, ker sta samo dva možna izvira: rotacijska in difuzijska črpalka. Povratni tok oljnih par iz rotacijske črpalke je med črpanjem atmosfere iz komore zanemarljivo majhen in se povečuje, ko črpalka dosega svoj končni tlak. Vendar je tudi pri tem tlaku zelo, zelo majhen in ne bi mogel povzročiti v komori opaznega onesnaženja.

Na "sumu" ostane le še difuzijska črpalka. Kaj se je moralo zgoditi, da je začela difuzijska črpalka s svojim oljem prekomerno onesnaževati komoro in vse predmete v njej?

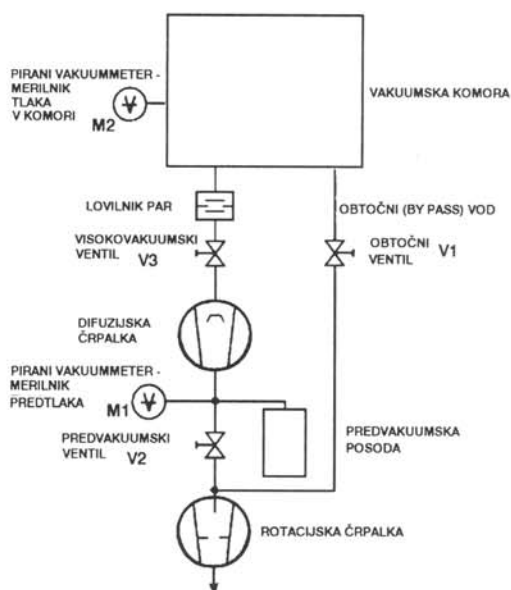
Iz poznavanja delovanja difuzijskih črpalk nam je znano, da le-ta potrebuje za normalno delovanje dovolj nizek predtlak (okoli 10^{-1} mbar ali nižje). Pri tem je povratni tok oljnih par zelo majhen in ga lovilniki in pasti zadržijo, da ne pride v komoro. To lovljenje pa popolnoma odpove, kadar se povratni tok oljnih par nenormalno poveča, kar se zgodi, kadar predtlak na izhodni strani difuzijske črpalke naraste nad kritično mejo (kritični oz. mejni predtlak), tj. nad npr. $5 \cdot 10^{-1}$ mbar. Difuzijska črpalka preneha delovati in se vede kot "kuhinjski lonec, v katerem vre olje". Oljne pare v obliki megle prodre na visokovakuumsko in predvakuumsko stran. Ta nenormalnost se konča šele tedaj, ko je na predvakuumski strani ustvarjen dovolj nizek predtlak. Iz prakse poznamo precej takih primerov (zato jih objavljamo v NASVETIH). Da bi lahko bolj nazorno pokazali, kdaj nastopi ta škodni tre-

nutek, si oglejmo preprosto shemo visokovakuumskega sistema (slika 1). Predpostavimo, da je delovanje sistema avtomatizirano (lahko je tudi ročno upravljano), da sta črpalke že ogreti na delovno temperaturo in da je v komori atmosferski tlak. Najprej moramo z rotacijsko črpalčko izčrpati komoro po obtočnem (bypass) vodu vsaj do 10^{-1} mbar, s tem da odpremo ventil V1. Ventila V2 in V3 sta medtem zaprta. Difuzijska črpalka je torej "izolirana" in normalno deluje le, če je predtlak, kot smo že navedli, okoli 10^{-1} mbar ali nižje. Za ohranjanje takega predtlaka navadno dodamo črpalnemu sistemu predvakuumsko posodo ali rezervno predčrpalčko, ali pa tudi ne, če je le prostornina predvakuumskih vodov od črpalke do ventila V2 zadosti velika in je čas črpanja komore po obtočnem vodu primerno kratek (nekaj minut). Zgodi se pa razmeroma pogosto, da predvakuumski ventil V2 ne tesni dobro oz. pušča. Ko odpremo V1, je v obtočnem vodu atmosferski tlak. Zrak prodre tudi skozi netesnost predvakuumskega ventila V2, predtlak difuzijske črpalke se poveča nad kritično mejo, zato difuzijska črpalka neha normalno delovati. Ko nato zapremo V1 in odpremo V2 ter V3, je črpalka še vedno "kuhinjski lonec, v katerem vre olje", katerega pare imajo sedaj prosto pot tako v komoro kot v predvakuumske dele in rotacijsko črpalko. Šele ko po nekaj minutah črpanja z rotacijsko črpalčko dosežemo zadovoljiv predtlak, se vzpostavijo normalne razmere za delovanje difuzijske črpalke. To pa je že prekasno, kajti onesnaženje komore z oljnimi parami se je že začelo. Po več takih ciklih naparevanja se kvarni vpliv kondenzata olja na predmetih že močno pozna, izmet je z vsako ponovitvijo večji.

Kaj moramo storiti, da odpravimo napako? Najprej se moramo prepričati, da je "diagnoza" pojava, ki smo jo postavili, pravilna. Opazujemo naraščanje tlaka v predvakuumskem vodu (M1). Če ta hipno naraste, ko odpremo ventil V1 v obtočnem vodu (pri zaprtih V2 in V3), je to dokaz, da ventil V2 pušča in ga moramo zamenjati ali popraviti. Če pa predtlak enakomerno, vendar razmeroma hitro narašča in se približuje kritični vrednosti (ko sta V2 in V3 zaprta) in ne opazimo tlačnega sunka pri odpiranju V1, je znak, da pušča visokovakuumski ventil V3. Moramo ga razdreti, očistiti in po potrebi zamenjati tesnilko. Pogosto se namreč na ležišču tesnila visokovakuumskega ventila naberejo večji trdni delci, ki povzročijo puščanje oz. poškodbo tesnilke.

Ostane še ena možnost, da Pirani vakuummeter ne kaže prav. S tem pa je povezana tudi preklonpa točka (pri avtomatiziranih sistemih). Vakuummeter (M1) kaže npr., da je predtlak $1 \cdot 10^{-1}$ mbar, ventil V2 se je odprl (ali smo ga odprli), tlak pa je v resnici npr. 1 mbar. Difuzijska črpalka ne "potegne" (povratni tok oljnih par je nenormalno velik), dokler dejansko ne dosežemo dovolj dobrega predtlaka. To lahko ugotovimo tako, da istočasno opazujemo (merimo) tlak na visokovakuumski (M2) in predvakuumski strani (M1). Če se tlak niža (ko smo odprli V2) le na predvakuumski strani, na visokovakuumski pa ne, potem je "diagnoza" tega pojava potrjena. Najbolj preprost poseg je "znižati" preklonpa točko, manj preprost pa je ponovno umeriti instrument.

Opisali smo neljubi pojav in rešitve, pri čemer nismo posebej poudarjali, da nam pri tem ne nastaja škoda le na izdelkih, ki jih obdelujemo v komori, ampak nam počasi zmanjkuje olja v difuzijski črpalčki in da je le-to bolj podvrženo oksidaciji in razgradnji. To ima za posledico predčasno servisiranje sistema, ki tudi "nekaj" stane.



Slika 1: Shema visokovakuumskega črpalnega sistema

Dr. Jože Gasperič
Institut J. Stefan, Ljubljana

POROČILA S KONFERENC

4. konferenca o materialih in tehnologijah

Od 1. do 4. oktobra letos je v Portorožu potekala četrta slovenska konferenca o materialih in tehnologijah. Kot je v pozdravnih besedah omenil njen predsednik, prof. Franc Vodopivec, je do nje prišlo z naravnim združenjem specializiranih strokovnih srečanj, ki bi sicer sama zase le težko obstajala v novih ekonomskih in državopolitičnih razmerah. Nezmanjšana udeležba po začetnih letih je dokaz, da se prireditve utrjuje kot tradicija in dobiva specifično, slovenskim razmeram prilagojeno fiziogonimijo. Široko zasnovano znanstveno strokovno srečanje, ki je programsko obogateno s prispevki uglednih tujcev, pomaga postavljati materiale in tehnologije - kot RR polje, posredno pa tudi kot industrijsko dejavnost - na mesto, ki mu pripada v življenju naše mlade države.

Letošnjo konferenco so sestavljala tri posvetovanja, in sicer: 48. o metalurgiji in kovinskih gradivih, 4. o materialih in 16. slovensko vakuumsko posvetovanje. Organizacijsko so sodelovale naslednje institucije: IMT - Inštitut za kovinske materiale in tehnologije (kot nosilec odgovornosti in izvajalec), Oddelek za materiale in metalurgijo - NFT (Univ. v Lj.), Kemijski inštitut Ljubljana, IJS - Institut "Jožef Stefan", Slovensko društvo za materiale, Slov. kemijsko društvo s sekcijama za polimere in keramiko ter DVTS - Društvo za vakuumsko tehniko Slovenije. Konferenco je finančno podprlo Ministrstvo za znanost in tehnologijo.

Nastopilo je 76 predavateljev, med njimi 26 vabljenih, z referati po 20, 30 ali 40 min in 25 mladih raziskovalcev, ki so imeli na razpolago po 10 minut. Lepa uvodna in pregledna predavanja s podatki in o dosežkih v svetu, pa tudi smeli nastopi mladih, mnogih celo v angleščini, so zares vzbujala zadovoljstvo. Tri najboljše predstavitve mladih raziskovalcev so bile posebej nagrajene. Postri so bili razstavljeni dvakrat, in sicer zvečer, obakrat spremljani z dobro zakusko; v sredo

kovinski materiali (51 postrov), v četrtek pa polimeri, keramika in vakuumska tehnika (skupaj 40 postrov). Avtorji so letos imeli prvič tudi kratko govorno predstavitev svojega dela (2-5 min). Področje vakuumske tehnike in tehnologij je bilo predstavljeno s 16 posterji in s 7 predavanji.

Zanimiv del konference postaja poslovno tehnični del, ko predavatelji iz domačih proizvodnih in RR ustanov poročajo o stanju in aktivnostih za obstoj svoje organizacije, tovarne ali tehnične panoge. Očitno je gospodarstvo Slovenije zelo šibko in komaj vzdržuje nujno RR sfero. Vladna politika se premalo zaveda moči in sposobnosti domačega tehniškega znanja, ki je poleg strokovnega menedžerstva osnova za vsako stabilno ekonomijo. Žato je potrebno stalno opozarjati, veliko delati in vzdržati. Številna poročanja o uspešnih domačih raziskavah in razvojih ter o neredkih podjetjih, ki dobro delajo tudi v sedanjih, ne najbolj prijaznih okoliščinah, nam dajejo upanje in moč, da ne odnehamo.

Konferenca je potekala v Grand hotelu Emona od torika popoldne do petka zvečer. V njenem okviru je svojo dejavnost in izdelke razstavljalo osem podjetij (metalurgija, vakuumska tehnika, tehniški plini, ...). Razstavno okolje so dopolnjevali tudi postri in tu se je ob večerih, ki jih je organizator domiselno poživil z dobro zakusko, zbrala večina (nad sto) udeležencev prireditve. Okolje za strokovne debate in medsebojno spoznavanje je bilo odlično, tako da pohval na koncu ni manjkalo. Ocena o uspešnosti konference, ki postaja ena največjih toyrstnih slovenskih strokovnih manifestacij, je bila odlična. Želja je, da bi organizator v nelahkih časih poskušal s takimi konferencami nadaljevati.

A. Pregelj,
Inštitut za elektroniko in vakuumsko tehniko,
Ljubljana

10. mednarodna konferenca o tankih plasteh in 5. evropska vakuumska konferenca

Peto evropsko vakuumsko konferenco (EVC-5) in deseto mednarodno konferenco o tankih plasteh (ICTF-10) je organiziralo Špansko združenje za vakuum in njegovo uporabo (ASEVA) skupaj z drugimi nacionalnimi in inozemskimi asociacijami pod pokroviteljstvom mednarodne vakuumske organizacije IUVSTA (International Union for Vacuum Science, Technique and Applications). Tokrat je bilo prvič, da je prireditve združevala dve sorodni področji - oz. dve konferenci, namreč, tanke plasti ter vakuum in njegovo uporabo. Zaradi velikega števila prispevkov (420), je bilo srečanje vsebinsko razdeljeno, vendar je program vključeval tudi mejna področja kot npr. tribologijo ter nanometrijske strukture in meritve. Vse dogajanje je potekalo v lepem okolju starodavne univerze v španskem mestu Salamanca in na bližnji fakulteti za kemijo od ponedeljka do petka, 23.-27. septembra 1996. Konferenca se je udeležilo 457 raziskovalcev iz 43-ih držav od tega 12 iz Slovenije (IJS, IMT, ITPO, Fotona, VPVS in IEVT).

Vzporedno s konferenco so bili organizirani tudi kratki tečaji za mlade raziskovalce, namenjeni predvsem za tiste iz dežel v razvoju. Tečaji so vsebinsko pokrivali področja trdih prevlek, nukleacije, rasti in oblikovanja mikrostrukture tankih

plasti, tehnik analize površin, vakuumskih tehnologij ter merjenja celotnega tlaka.

Skupaj z razstavo in družabnimi prireditvami ter izletom v okoliške zanimive kraje je nudil udeležencem obilo možnosti za strokovne debate, za navezavo stikov in tudi za kratko doživetje tega predela Španije. Zato zares vsa pohvala španskemu vakuumskemu društvu.

Teden pred konferenco je imela mednarodna zveza IUVSTA v Segovii svojo redno 77. sejo izvršnega odbora. Sočasno je v istem kraju IUVSTA organizirala mednarodno delavnico z naslovom "Kontrola kvalitete čistosti vakuumskih elementov". Glavni predmet delavnice je bil pregled primernih tehnik čiščenja za vse vakuumske razmere. Predstavljene so bile posebne tehnike izdelave, eksotični materiali in prevleke za izboljšanje vakuumskih lastnosti površin, fizikalne, kemične in mehanske metode ugotavljanja čistosti površin, ter vpliv razplinjevanja in desorpcije na fizikalno in kemijsko strukturo površine. Obravnavana je bila tudi zanesljivost vakuumske opreme.

J.N. in A.P.



PFEIFFER  VACUUM

Pred vami so izbrane turbomolekularne črpalke, s katerimi lahko v tehnološkem postopku, kjer imate korozivne pline, nadomestite stare turbomolekularne črpalke.

Pfeiffer Vacuum Austria
Diefenbachgasse 35
A-1150 Wien
telephone ++43/1 8941 704
telefax ++43/1 8941 707

Ali je vaša stara turbomolekularna črpalka, ki črpa korozivne pline, tik pred tem, da odpove? Predstavljamo vam pet modelov naših turbomolekularnih črpalk iz serije "C", ki pa so več kot samo zamenjava za vaše stare črpalke.

Lastnosti novih turbomolekularnih črpalk so:

- hitrosti črpanja od 210 do 2200 l/s
- velik pretok in varno črpanje agresivnih plinov, pri čemer prihranite stroške predčrpanja
- visoki vakuum brez ogljikovodikov
- površine, izpostavljene plinom, ščitijo pred korozijo
- končni tlak $<10^{-10}$ mbar pri predtlaku 10 mbar
- možna je ekonomična uporaba membranskih predčrpalk

in kar je še več: **cena sistema, napajalnika in stroški delovanja so minimalni.**

Modeli iz serije Turbo "C" niso le "nadomestni deli", ampak so uporabni plovod, kjer črpamo korozivne pline.

Scan, d.o.o.
Breg ob Kokri 7
SI-4205 Preddvor
Tel: +386 64 451 383
Fax: +386 64 451 050



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.

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:

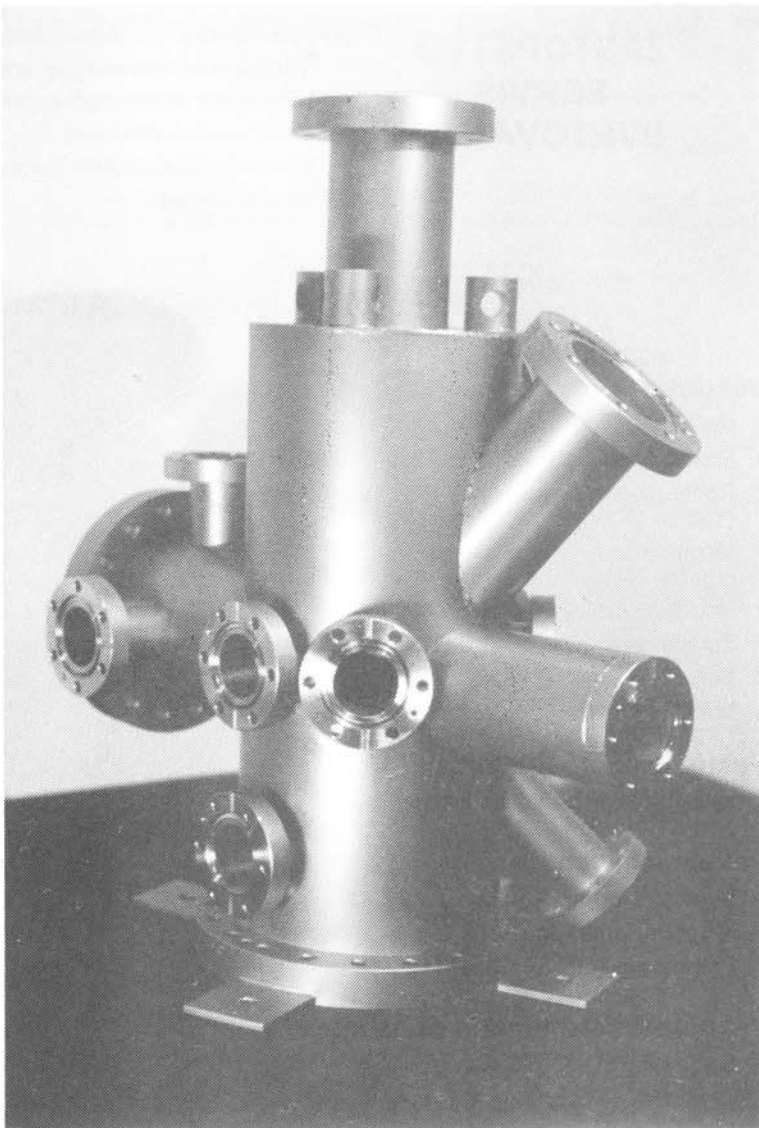
- kovinski mehovi, ventili
- cevi s spojem steklo-kovina
- spojke z različnimi tipi prirobnic

Merilne sonde z ustreznimi instrumenti:

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

LEYBOLD**ZASTOPSTVO
SERVIS
SVETOVANJE**

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

PRODAJNI PROGRAM "LEYBOLD"**Vakuumske črpalke**

- Rotacijske vakuumske črpalke s priborom
- Eno in dvostopenjske (1 do 1200 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-getske in sublimacijske titanske črpalke

Vakuumski črpalni sistemi

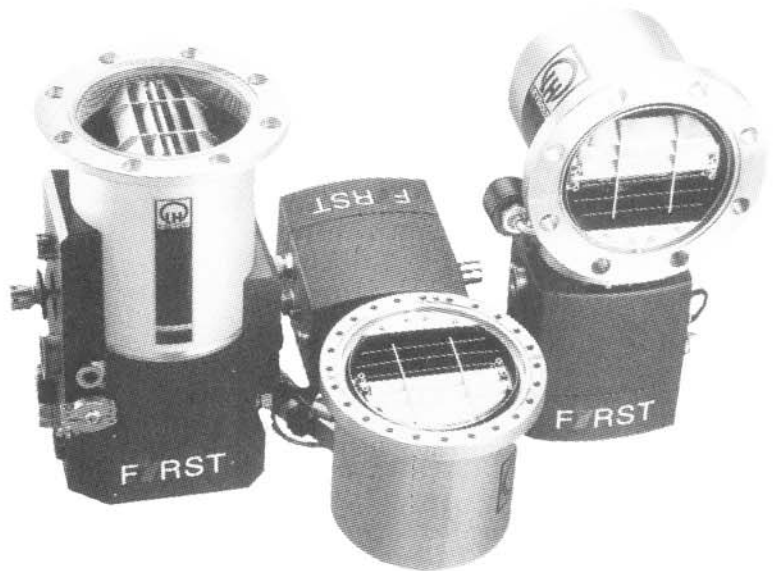
- za kemijsko in drugo industrijo

Vakuumski ventili

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

Vakuumski elementi in prirobnice

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

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

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

Procesni regulatorji**Detektorji netesnosti (puščanja)**

- Helijski in freonski detektorji

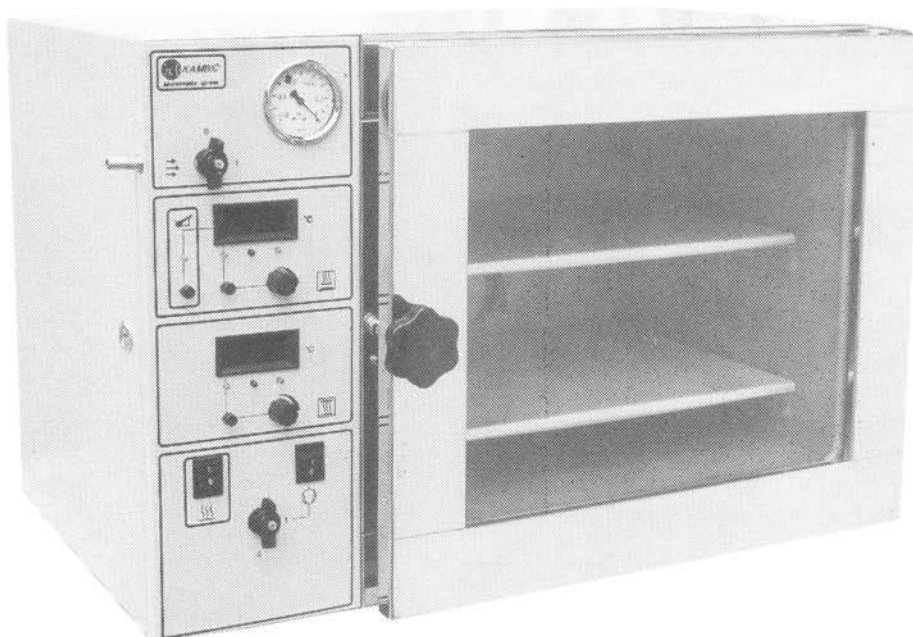
Masni spektrometri s priborom**Vakuumska olja, masti, rezervni deli**



Kambič

Laboratorijska oprema

Vakuumski sušilniki



OLJA ZA VAKUUMSKE ČRPALKE

VAKUUM OIL K2

– najboljša olja za vse vrste rotacijskih vakuumskih črpalk

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

KADIFF OIL 33

– olja za difuzijske vakuumске črpalke

parni tlak: 1×10^{-8} mbar pri 25°C
viskoznost: $254 \text{ mm}^2/\text{s}$ pri 20°C
embalaža: olja dobavljamo v plastenkah 1, 5, 10 litrov

KAMBIČ LABORATORIJSKA OPREMA

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

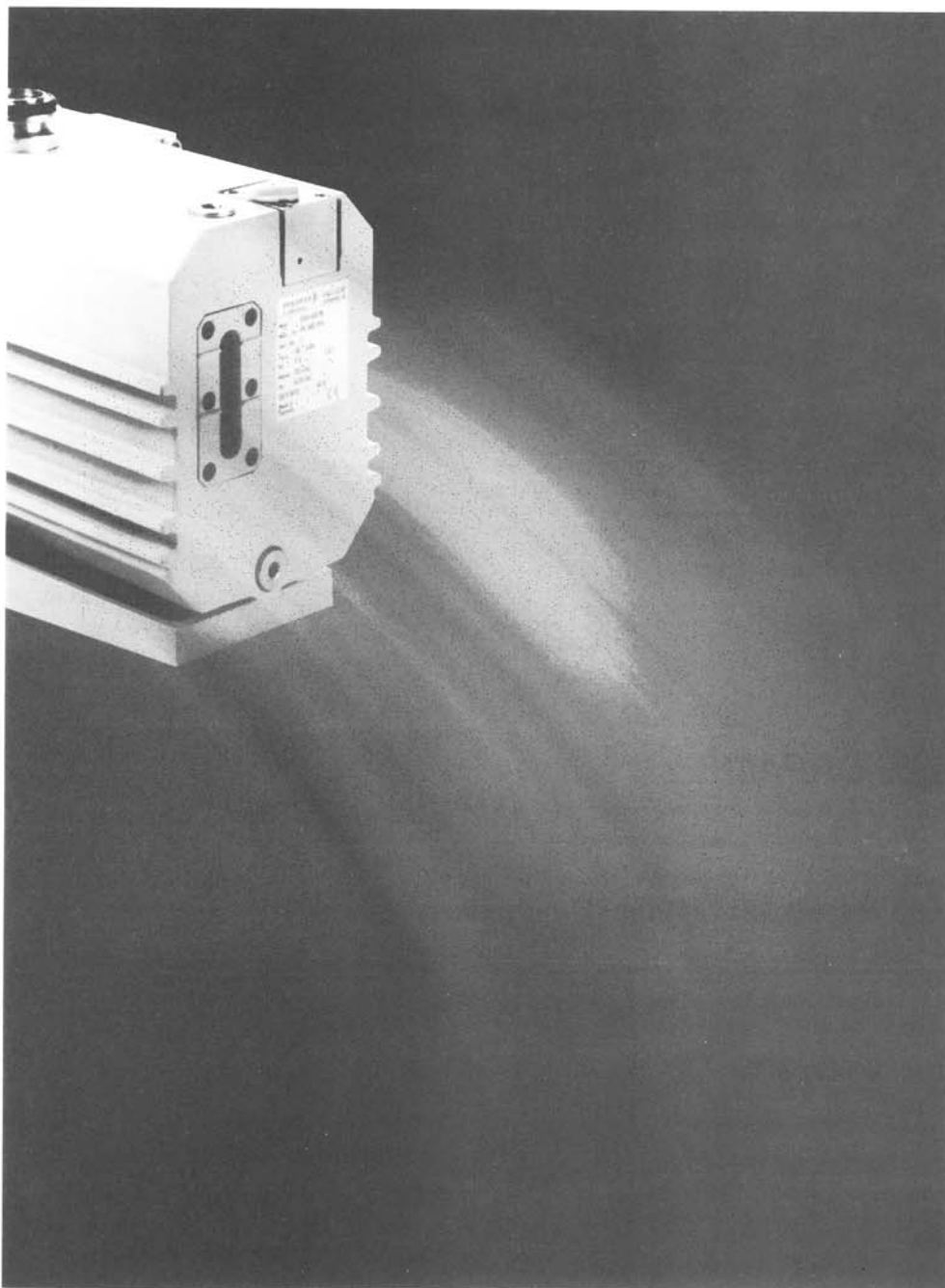
Proizvodni program:

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



Če najdete bolje tesnjeno rotacijsko črpalko,
bomo brez oklevanja vzeli našo novo 010 M nazaj.

Pfeiffer Vacuum Austria
Diefenbachgasse 35
A-1150 Wien
telephone ++43/1 8941 704
telefax ++43/1 8941 707



To je obljuba!

Če v 99 dneh po obvestilu in vplačilu res najdete bolje tesnjeno rotacijsko črpalko, bomo našo novo DUO 010 M vzeli nazaj. Hermetično tesnjenje je rezultat popolnoma nove zasnove pogona. Ker rotorske osi ni, ni potrebe po tesnjenju te osi. Puščanje je zato izključeno, okvare pa minimizirane.

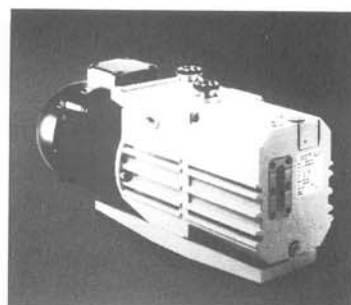
Druge prednosti so:

- velika hitrost črpanja pri majhnih črpalkah
- puščanje olja je izključeno
- vgrajen varnostni ventil

Nova DUO 010 M črpalka je torej okolju prijazna, primerna za ekonomične in zanesljive vakuumske sisteme.

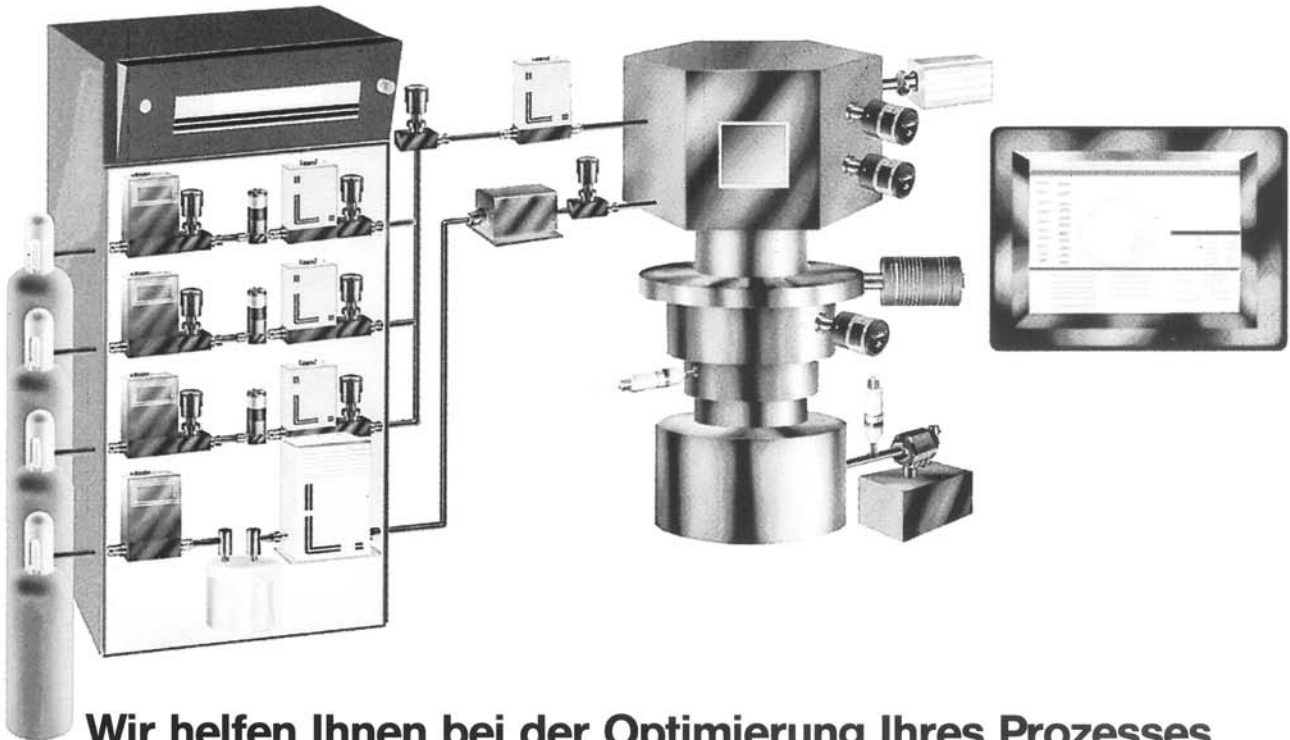
Popolnoma smo prepričani, da se bo naš model M obnesel tako dobro, da ga boste želeli zadržati.

Scan, d.o.o.
Breg ob Kokri 7
SI-4205 Preddvor
Tel: +386 64 451 383
Fax: +386 64 451 050





MKS Around the World... Around the Process.



Wir helfen Ihnen bei der Optimierung Ihres Prozesses

Druckmessung

Gasartunabhängige, korrosionsfeste Kapazitätsmanometer höchster Genauigkeit und Zuverlässigkeit für Vakuum und Überdruck.

Druckregelung

Mikroprozessorgesteuerte, automatische Prozeßdruckregelung mittels motor-gesteuerter Drosselventile oder elektromagnetischer Gaseinlaßventile.

Service und Kalibrierdienst

Weltweit vernetzte Service- und Kalibrierstationen mit hochqualifizierten Mitarbeitern garantieren optimale Unterstützung.

Gasversorgung

Digitale und analoge Gasflußregler. Auch Ganz-Metall-gedichtete für ultra-clean-Anwendungen, Gasmischsysteme, Massenflußregler für Dämpfe, Flüssigkeiten und unter Normalbedingungen feste Materialien.

Gasanalyse

Restgasanalyse mit PC-gesteuertem Kompakt-Massenspektrometer

Kalibriersysteme

Tragbare, fahrbare und stationäre Kalibriersysteme für Vakuum-, Überdruck- und Gasflußmeßgeräte. Kunden- bzw. applikationsspezifische Lösungen.



MKS Instruments Deutschland GmbH, Schatzbogen 43, D-81829 München

Tel. (089) 42 00 08-0 · Fax (089) 42 41 06

**ZASTOPSTVO
SERVIS
SVETOVANJE**

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

DR. NEMO

DR. NEMO



družba z omejeno odgovornostjo
Proizvodnja, zastopstvo, tehnična podpora in svetovanje
Štrekljeva 3, Ljubljana

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

Mikrovalovni razklop
Mikrovalovna hidroliza proteinov
Mikrovalovna sinteza organskih spojin
Mikrovalovno določanje hlapnih substanc
Mikrovalovno sušenje in koncentriranje
Mikrovalovna destilacija
Mikrovalovni avtoklav

MILESTONE



MICROWAVE
LABORATORY SYSTEMS

DANI

Plinska kromatografija

GRASEBY
SPECAC

IR spektrometrija