

ZGODOVINA RAZISKOVANJA LUMINISCENČNIH SNOVI (3.del)

Stanislav Južnič*

History of development of luminescent materials (Part III)

ABSTRACT

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

POVZETEK

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

1 UVOD

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

4 KATODOLUMINISCENCA

Odkritje

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

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

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



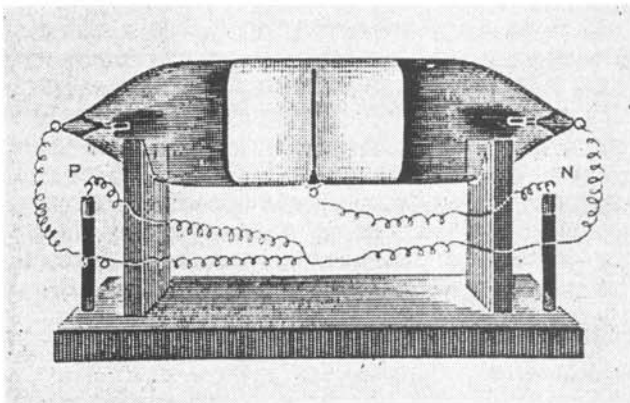
W. Crookes

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

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

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

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



Slika 8. Crookesova merilna naprava

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

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

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

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

Radioluminiscenca

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

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

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

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

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

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

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

Katodoluminiscenca v Braunovi elektronki

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



Slika 9. Ferdinand Braun

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

Braunov asistent Zenneck je 26.9.1899 objavil, da je katodoluminiscenco CaWO_4 lažje fotografirati od zele-nega CaS , posebno pri šibkem praznjenju, ko luminiscenčna točka hitro potuje po zaslonu. Priporočal ga je tudi za uporabo v rentgenski fotografiji, Zworykin pa ga je leta 1925 patentiral kot modri luminifor za barvno televizijo (Zenneck, 1899, 842-843; Zworykin, 1925, 5).

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

Opis prvih luminiforjev, uporabljenih za televizijske zaslone

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

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

Ch. Baskeville je leta 1906 ugotovil, da je vilemit Zn_2SiO_4 aktiviran z manganom, leta 1904 pa je odkril njegovo občutljivost na rentgenske in radioaktivne žarke. Namesto mangana pri umetni izdelavi uporabljamo tudi redke zemlje, npr. iridij (Fritz, 1940, 99, 145; Kayser, 1908, 837).

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

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

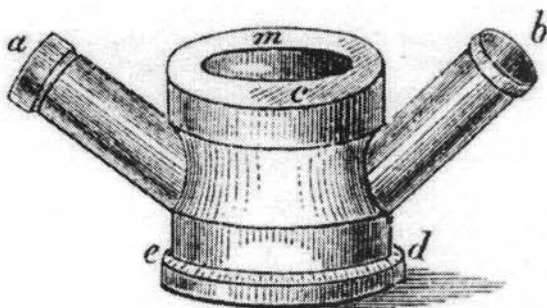
5 RAZISKOVANJE LUMINISCENCE V HABSBUŠKI MONARHIJI IN NA SLOVENSKEM

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

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

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

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



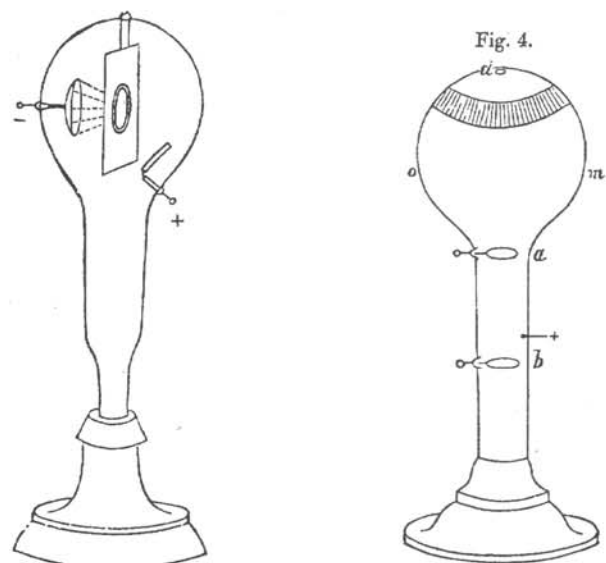
Slika 10. Grailichova merilna naprava za opazovanje fluorescence

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

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

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

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



Slika 11. Pulujeva merilna naprava

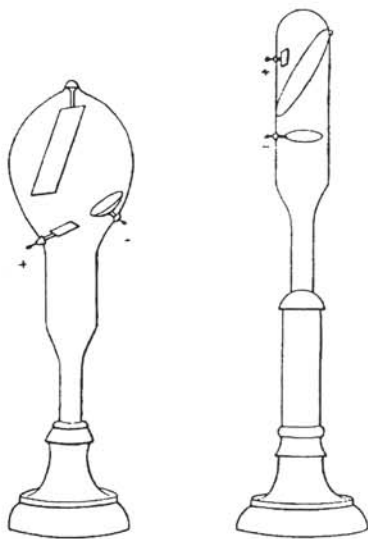
modri nebesni svetlobi (Pisko, 1861, 41-45, 100; Harvey, 1957, 408). Robida je objavil tudi prvi pregled fizike v slovenskem jeziku, Pisko pa prvi učbenik fizike s slovensko terminologijo v sicer nemško pisanem besedilu.

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

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

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

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



Slika 12. Shema Pulujevega radiometra

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

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

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

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

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

6 SKLEP

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

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

LITERATURA

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