

Warszawa, 24 sierpnia 1937 r.

URZĄD PATENTOWY



H 01 L 15/00

RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 25110.

Kl. 21 g, 29.

N. V. Philips' Gloeilampenfabrieken
(Eindhoven, Niderlandy).

Sposób wyrobu elektrody fotoelektrycznej.

Zgłoszono 2 lipca 1935 r.

Udzielono 17 czerwca 1937 r.

Pierwszeństwo: 26 lipca 1934 r. (Niemcy).

Wynalazek dotyczy sposobu wyrobu elektrody fotoelektrycznej.

Przy wyrobie elektrod w znany sposób metal fotoelektryczny jest umieszczany na warstwie tlenku, otrzymanej np. przez utlenienie powierzchni metalowej. Znany jest sposób, według którego na utlenionej powierzchni warstwy srebra osadzany jest metal fotoelektryczny, np. cez, po czym elektroda zostaje poddana obróbce cieplnej.

Po osadzeniu cezu tworzy się skutek ogrzania na powierzchni srebra warstwa mieszaniny tlenku cezu i srebra, pokryta cienką warstwą cezu. W warstwie mieszaniny znajdują się dwa atomy srebra na jedną cząsteczkę tlenku cezu. Jeżeli lampa

wyładowcza z elektrodą fotoelektryczną zostaje rozżarzona przy obecności nadmiaru cezu w szczelnie zamkniętej bańce, to cez przenika w warstwę mieszaniny. Powstaje wówczas mieszanina, składająca się z cząsteczek tlenku metalu fotoelektrycznego, cząsteczek tego metalu oraz cząsteczek metalu nośnego.

Dla zwiększenia czułości tego rodzaju elektrod fotoelektrycznych po wytworzeniu elektrody w wyżej opisany sposób osadzone były na elektrodzie przez odparowanie srebro, złoto lub inny metal, wskutek czego elektroda ta była powlekana cienką warstwą tego metalu. Dzięki ponownemu ogrzaniu metal ten przenikał do warstwy mieszaniny elektrody fotoelektrycznej, przeni-

kały więc do tej elektrody jeszcze dodatkowo cząsteczkę obcego metalu.

Powyższy sposób zwiększania czułości jest niedogodny, ponieważ elektroda fotoelektryczna, po osadzeniu na utlenionej powierzchni nośnika metalu fotoelektrycznego i ewentualnie po przeniknięciu nadmiaru cezu do warstwy mieszaniny, musi być jeszcze raz nagrzewana. Okoliczność ta czyni wytwarzanie skomplikowanym, a ponadto powstaje niebezpieczeństwo zatracenia przez elektrodę właściwości fotoelektrycznych, zwłaszcza dla tego, że dla otrzymania należytego przeniknięcia obcego metalu do warstwy mieszaniny ogrzewanie odbywa się z reguły do temperatury wyższej od temperatury, przy której metal fotoelektryczny przenika do warstwy mieszaniny.

Sposób wytwarzania elektrody fotoelektrycznej według wynalazku niniejszego czyni zbędnym powtórne nagrzewanie elektrody.

Według wynalazku tlenek metalu, podlegający redukcji, przed poddaniem go działaniu metalu fotoelektrycznego zostaje zmieszany z cząsteczkami metalu obcego lub powleczoney tymi cząsteczkami. Zbytne jest zatem powtórne nagrzewanie wykonanej już elektrody. Poza tym redukcja tlenu metalu nośnego przy obecności cząsteczek metalu obcego odbywa się łatwiej, aniżeli redukcja czystego tlenu. Zwiększenie zawartości cząsteczek metalu nefotoelektrycznego zwiększa czułość elektrody oraz przenikanie metalu fotoelektrycznego do warstwy mieszaniny.

Cząsteczki metalu, wprowadzone dodatkowo do tlenu metalu nośnego, mogą być cząsteczkami tego metalu albo też innego metalu.

Mieszanina tlenu metalu nośnego i cząsteczek metalowych może być otrzymana np. przez częściowe zredukowanie tlenu metalu nośnego przed redukcją metalem fotoelektrycznym, przy tym ilość tlenu

metalów powinna być większa od ilości potrzebnej do redukcji za pomocą metalu fotoelektrycznego.

Częściową redukcję tlenu metalu nośnego korzystnie jest wykonać za pomocą wodoru przy powolnym nagrzewaniu komórki do temperatury 150°C. Produkt redukcji, woda, musi być oczywiście usunięta z lampy. Przez określenie ilości związanego wodoru można określić bezpośrednio ilość zredukowanego tlenu metalu. Ilość wodoru może być tak dobrana, by elektroda fotoelektryczna uzyskiwała swą największą czułość bez obawy spiekania się elektrody. Według wynalazku elektroda posiada największą czułość po zredukowaniu 10 — 20% tlenu srebra. W każdym razie nie należy redukować więcej jak 50% tlenu srebra, ponieważ przy dalszej redukcji zachodzi niebezpieczeństwo zmiany struktury tlenu.

Częściową redukcję tlenu metalu można wywołać także za pomocą intensywnego naświetlania. Wydzielający się tlen jest w tym przypadku usuwany przez wypompowanie lub też np. za pomocą wapnia lub baru, umieszczonego w tym celu w odpowiednim miejscu. Za pomocą regulowania intensywności i czasu naświetlania można regulować ilość zredukowanego tlenu metalu, a tym samym i ilość uwolnionego metalu. Naświetlanie może być wykonane np. za pomocą wysokoprężnej lampy rtęciowej. Reakcja przebiega szybciej, gdy ścianka lampy rtęciowej, jak również ścianka lampy wyładowczej, w której wytwarzana jest elektroda fotoelektryczna, są wykonane z kwarcu, ze względu na zwiększenie działania promieni pozafioletowych.

Warstwę nośną można także wykonać, posługując się stopem metalu łatwo utleniającego się z metalem trudniej utleniającym się, np. stopem srebra i złota. Stop ten może być rozpylany katodowo w atmosferze zawierającej tlen, przy czym ewentual-

nie anodę stanowi warstwa metalowa, stanowiąca podłoże elektrody fotoelektrycznej. Urządzenie może być przy tym wykonane w ten sposób, ażeby mieszanina tlenku metalu łatwo utleniającego się (np. cząsteczek tlenku srebra) i trudniej utleniającego się (np. cząsteczek złota) osiadała tylko na określonej powierzchni. Za pomocą regulowania stosunku składników stopu można regulować także i stosunek tych cząsteczek tlenku względem zmieszanych z nimi cząsteczek metalu.

Aczkolwiek najlepsze wyniki zostają osiągnięte, gdy cząsteczki metalu są zmieszane z tlenkiem, to jednakże te cząsteczki mogą być umieszczone także i w postaci cienkiej warstwy na tlenku, co może być wykonane przez odparowanie i skroplenie metalu. Jeżeli warstwa tlenku, powleczone cząsteczkami metalu, zostaje poddana działaniu metalu fotoelektrycznego, to metal ten przenika poprzez wspomnianą cienką warstwę metalu i redukuje tlenek metalu. Zachodzi przy tym także zmieszanie tlenku materiału fotoelektrycznego z cząsteczkami tej warstwy metalowej. Metal fotoelektryczny przenika tym łatwiej przez tę warstwę, im silniejsze jest adsorbcyjne działanie głębiej leżącego tlenku metalu na metal fotoelektryczny.

Na rysunku przedstawiona jest komórka fotoelektryczna według wynalazku.

Ścianka komórki, po usunięciu z niej powietrza, zostaje na stronie wewnętrznej pokryta prawie całkowicie warstwą srebra 1 przez wyparowanie w próżni srebra, umieszczonego na drucie grzejnym 2. Zasłona 3 zapobiega osadzaniu się odparowanego srebra w tej części komórki, w której znajduje się słupek 4. Zasłonięte zostaje również w znany sposób okienko 5. Po utworzeniu warstwy srebrnej 1 doprowadzony zostaje tlen, np. pod ciśnieniem 0,1 — 0,2 mm. Między drutem 2 jako anodą i warstwą 1 jako katodą następuje wy-

ładowanie elektryczne, wskutek czego warstwa srebrna utlenia się na powierzchni. To utlenianie należy kontynuować dopóty, dopóki każde 100 cm² powierzchni srebra nie zwiąże się z 12 mikrogramcząsteczkami tlenu w związek Ag₂O. Ilość związanego tlenu określa się za pomocą mierzenia spadku ciśnienia tlenu. Po zakończeniu utleniania nadmiar tlenu zostaje wypompowany, komórka zaś zostaje napełniona wodorem, który redukuje część tlenku srebra na srebro. Redukcję tę można przyspieszyć przez powolne ogrzanie do temperatury 150°C. Ilość wodoru jest taka, że z każdych 24 mikrogramcząsteczek Ag₂O redukują się cztery mikrogramcząsteczki. Powstająca przy redukcji woda jest całkowicie usuwana za pomocą pompowania, przy czym komórka zostaje podgrzana do temperatury około 150°C. Wskutek tej redukcji tworzy się zatem mieszanina cząsteczek srebra z cząsteczkami tlenku srebra.

Następnie do komórki zostaje wprowadzony cez. Cez ten może być zwolniony w znany sposób ze związku cezu, umieszczonego w komórce lub bocznym zbiorniku. Następnie komórka zostaje zamknięta, ewentualnie po napełnieniu jej gazem szlachetnym np. argonem, ksenonem lub kryptonem pod ciśnieniem kilku setnych części milimetra. Szczelnie zamknięta komórka zostaje podgrzana do temperatury około 175°C, co powoduje redukcję tlenku srebra przez cez, dzięki czemu powstaje warstwa 6, utworzona z mieszaniny cząsteczek srebra i cząsteczek tlenku cezu, wskutek czego do mieszaniny tej przenikają także wolne cząsteczki cezu. Ponadto warstwa mieszaniny adsorbuje cez. Nagrzewanie komórki trwa aż do osiągnięcia dużej czułości fotoelektrycznej. Nadmiar cezu zostaje usunięty w znany sposób.

Średnia czułość fotokomórek wykonanych w ten sposób wynosi 45 mikroamp/lum (barwa temperatury 2600°K), podczas gdy

komórki wytworzone bez uprzedniej redukcji wodorem posiadają średnią czułość około 30 mikroamp/lum.

Dzięki dodatkowym cząsteczkom srebra w warstwie mieszaniny, wskutek czego także większa ilość cezu może przeniknąć w tę warstwę, maksimum spektralnej czułości fotokomórki przesuwają się w kierunku większych długości fal. Maksimum to przekracza w niektórych przypadkach $8000 \text{ \AA}$, a nawet dochodzi ono czasami do $8500 \text{ \AA}$.

Ponadto okazało się, że długofalowa granica (granica czerwona) przesuwają się ku większym długościom fal aż do długości 1,7 mikr.

Jeżeli nie jest pożądane stosowanie redukcji za pomocą wodoru, wówczas można wykonać komórkę w sposób następujący.

Podczas tworzenia warstwy srebra 1 tylko część srebra zostaje wyparowana z drutu 2. Po napełnieniu bańki tlenem warstwa srebra zostaje utleniona za pomocą elektrycznego wyładowania w ten sposób, że każde 100 cm^2 powierzchni warstwy srebra zostaje związane z 10 mikrogramami cząsteczkami tlenu, tworząc Ag_2O . Po wypompowaniu nadmiaru tlenu zostaje odparowana z drutu 2 nieznaczna ilość srebra, która osiada na tlenku srebra. Odparowana zostaje ilość srebra, odpowiadająca 8 — 10 mikrogramom srebra na 100 cm^2 powierzchni warstwy srebra. Sposób ten pozwala także mieszać tlenek srebra z innymi metalami, np. złotem, niklem, wolframem.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób wyrobu elektrody fotoelek-

trycznej, według którego tlenek metalu nośnego jest redukowany metalem fotoelektrycznym, znamienno tym, że podlegający redukcji tlenek metalu przed poddaniem go działaniu metalu fotoelektrycznego zostaje zmieszany z cząsteczkami metalu lub powleczony tymi cząsteczkami.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienno tym, że tlenek metalu nośnego przed zredukowaniem go metalem fotoelektrycznym zostaje częściowo zredukowany w inny sposób, np. wodorem.

3. Sposób według zastrz. 2, przy czym tlenkiem metalu nośnego jest tlenek srebra, znamienno tym, że zostaje zredukowane mniej niż 50% tlenku srebra, najkorzystniej 10 — 20%.

4. Sposób według zastrz. 2, znamienno tym, że tlenek metalu nośnego zostaje częściowo zredukowany przez intensywne naświetlanie, wywiązujący się zaś tlen zostaje usunięty z komórki przez pompowanie lub też dzięki umieszczeniu wapnia lub baru w obrębie naczynia komórki.

5. Sposób według zastrz. 1, znamienno tym, że w atmosferze zawierającej tlen rozpylony zostaje katodowo stop metalu łatwo utleniającego się z metalem trudniej utleniającym się (np. stop srebra i złota), przy czym mieszanina cząsteczek tlenku łatwo utleniającego się metalu z cząsteczkami metalu utleniającego trudniej zostaje osadzona w określonych miejscach naczynia komórki.

N. V. Philips'
Gloeilampenfabrieken.
Zastępca: M. Skrzykowski,
rzecznik patentowy.

