



VAKUUMIST

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



47 let
DVTS

LJUBLJANA, JUNIJ 2006

ISSN 0351-9716

LETNIK 26, ŠT. 1-2 2006

UDK 533.5.62:539.2:669-982



SmartTest



The solution for your quality requirements



- ▶ User selected backing pump to match any application
- ▶ Very simple to operate
- ▶ Vacuum and sniffer standard operating modes

PFEIFFER  **VACUUM**

Pfeiffer Vacuum Austria GmbH

Diefenbachgasse 35 · A-1150 Wien · Telefon: +43-1-8941-704 · Fax: +43-1-8941-707 · office@pfeiffer-vacuum.at

SCAN d.o.o Slovenija

Breg ob Kokri 7 · SI-4205 Preddvor · Phone +386-0-42750200 · Fax +386-0-42750240 · scan@siol.net

www.pfeiffer-vacuum.net

VSEBINA

ČLANKI

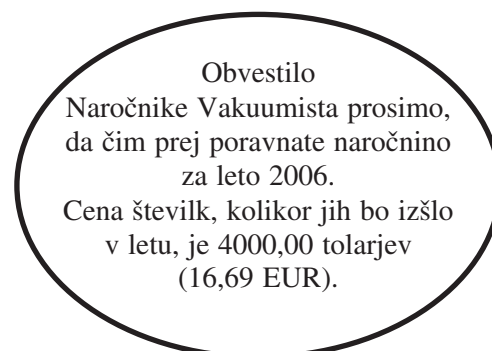
* Merjenje koeficienta rekombinacije vodikovih atomov na trdnih površinah (Aleksander Drenik, Alenka Vesel, Miran Mozetič)	4
* Trde PVD-prevleke za zaščitno orodje za oblikovanje plastike (Peter Panjan)	11
* Vrstična tunelska mikroskopija in študij površin (Marko Viršek, Maja Remškar)	16
* Tehnike priprave vzorcev za preiskave na TEM (1. del) – Mehanska predpriprava vzorca (Medeja Gec, Miran Čeh) 23	
* Fulerenom podobne tanke plasti CN _x (Andrej Furlan)	30
* Kopernik o vakuumu (Stanislav Južnič)	35
* Tesla vakuumist (ob 150-letnici rojstva) (Stanislav Južnič)	39

NASVETI

* Merjenje temperature v vakuumskih sistemih med PVD-procesi nanašanja tankih plasti (Peter Panjan)	47
---	----

DRUŠTVENE NOVICE

* Vakuumist na internetu (Miha Čekada)	50
--	----



SPONZORJI VAKUUMISTA:

- **Ministrstvo za visoko šolstvo, znanost in tehnologijo**
- **PFEIFFER Vacuum Austria GmbH**

VAKUUMIST

Izdaja Društvo za vakuumsko tehniko Slovenije

Glavni in odgovorni urednik: dr. Peter Panjan

Uredniški odbor: dr. Miha Čekada, mag. Andrej Demšar, dr. Jože Gasperič (urednik za področje vakuumske tehnike in sistemov), dr. Bojan Jenko, dr. Monika Jenko (urednica za področje vakuumske metalurgije), dr. Stanislav Južnič, dr. Janez Kovač, dr. Ingrid Milošev, dr. Miran Mozetič, dr. Vinko Nemanič, dr. Boris Orel, mag. Andrej Pregelj, dr. Janez Šetina, dr. Alenka Vesel in dr. Anton Zalar

Tehnični urednik: Miro Pečar

Lektor: dr. Jože Gasperič

Korektor: dr. Miha Čekada

Naslov: Uredništvo Vakuumista, Društvo za vakuumsko tehniko Slovenije, Teslova 30, 1000 Ljubljana, tel. (01) 477 66 00

Elektronska pošta: DVTS.group@guest.arnes.si

Domača stran DVTS: <http://www2.arnes.si/~ljdvts/>

Vakuumist on-line: <http://www2.arnes.si/~ljdvts/slo/arhiv.htm>

Številka transakcijskega računa pri NLB: 02083-0014712647

Oblikovanje naslovne strani: Ignac Kofol

Tisk: Littera picta, d. o. o., Rožna dolina, c. IV/32–36, 1000 Ljubljana

Naklada: 400 izvodov

Menjalni tečaj: 1 EUR = 239,64 SIT

MERJENJE KOEFICIENTA REKOMBINACIJE VODIKOVIH ATOMOV NA TRDNIH POVRŠINAH

Aleksander Drenik, Alenka Vesel, Miran Mozetič

Odsek za tehnologijo površin in optoelektroniko, Institut "Jožef Stefan", Jamova 39, 1000 Ljubljana, Slovenija

POVZETEK

Šibko ionizirana plazma je temelj pomembnih sodobnih industrijskih in raziskovalnih tehnologij kot vir prostih nizkoenergijskih atomov, primernih za obdelavo površin. Gibanje prostih atomov je pomembno tudi pri fuzijskih reaktorjih, kjer nasprotno od nabitih delcev ne čutijo vpliva magnetnega polja in se lahko po končanem pulzu prosto gibljejo po prostoru. Ena od količin, ki opisujejo interakcijo prostih atomov s površino trdne snovi, se imenuje rekombinacijski koeficient. Pomeni verjetnost, da se bo atom na površini rekombiniral. Predstavljeni so različni načini merjenja rekombinacijskega koeficienta in vrednosti, ki so jih izmerili posamezni avtorji. Opisana je uporaba katalitičnih sond pri kalorimetričnem in difuzijskem določanju rekombinacijskega koeficienta in uporaba spektroskopskih tehnik pri časovno-difuzijskem določanju tega koeficienta.

Measuring of the recombination coefficient of hydrogen on solid surfaces

ABSTRACT

Weakly ionized plasma is the foundation of important modern industrial and research technologies as a source of free atoms with low kinetic energy, suitable for surface engineering. Movement of free atoms is of importance also in fusion reactors. Unlike charged particles, free atoms are electrically neutral and as such are not affected by the magnetic field which enables them to move freely throughout the area. One of the quantities that describe the interaction of free atoms with solid state surfaces is called recombination coefficient. It is defined as the probability that an atom recombines on a solid state surface. Various ways of measuring recombination coefficient are described, as well as values reported by different authors. Described is the use of catalytic probes in catalytic and diffusion-based determination of recombination coefficient as well as the use of spectroscopic techniques in time and diffusion-based determination of recombination coefficient.

1 UVOD

V šibko ionizirani plazmi, ki se zadnje čase čedalje pogosteje uporablja tako za industrijske aplikacije (selektivno jedkanje, aktivacija površin) kot za raziskovalne namene (analiza materialov), so najpomembnejši plazemski delci prosti atomi, ki so produkt disociacije molekul plina. Ker nimajo električnega naboja, na njihovo vedenje ni mogoče vplivati z električnim poljem, ampak so občutljivi zgolj za trke z drugimi plazemskimi delci in predvsem za trke ob stene plazemskega reaktorja. O posledicah trka prostega atoma ob steno največ pove rekombinacijski koeficient stene, ki je definiran kot verjetnost, da se bo atom ob trku rekombiniral.

Poznanje rekombinacijskih koeficientov je ključno pri konstrukciji reaktorjev za šibko ionizirano plazmo, saj lahko z izbiro ustreznega materiala dosežemo, da bodo prosti atomi v primerjavi z drugimi delci razme-

roma dolgoživi oz. obstojni. V takem reaktorju lahko potem dosežemo dokaj visoko stopnjo disociiranosti ob razmeroma majhni gostoti nabitih delcev.

Rekombinacijski koeficient je prav tako pomemben pri določanju gostote atomov s katalitičnimi sondami. Kljub novim spektroskopskim tehnikam so katalitične sonde še vedno v uporabi, predvsem zaradi enostavnosti uporabe in cenovne ugodnosti.

Prosti atomi se poleg v šibko ionizirani plazmi pojavljajo tudi v drugih vrstah plazme, predvsem je zadnje čase zanimivo vprašanje vedenja prostih vodikovih atomov v fuzijskih reaktorjih. Poznanje rekombinacijskih koeficientov materialov, ki so v uporabi pri gradnji fuzijskih reaktorjev, je pomembno za vsaj kolikor toliko natančno napovedovanje vedenja prostih atomov med delovanjem reaktorja. Prav zaradi aktualnosti fuzijske teme smo namenili pozornost doslej opisanim načinom merjenja rekombinacijskega koeficienta za vodikove atome.

Določanje rekombinacijskega koeficienta je ne-ločljivo povezano z merjenjem gostote prostih atomov v plazmi. V tem prispevku samim metodam merjenja gostote atomov ne namenjamo posebne pozornosti – le toliko, kolikor je potrebno za razumevanje načina določanja rekombinacijskega koeficienta.

2 REKOMBINACIJSKI KOEFICIENT

Rekombinacijski koeficient – po navadi je označen z grško črko γ – je definiran kot verjetnost, da se bo delec, ki trči ob trdno površino, na njej rekombiniral. Čeprav še ni na splošno sprejete teorije o rekombinacijah atomov na trdnih površinah, so si avtorji večinoma enotni, da lahko rekombinacija poteka po dveh vzporednih mehanizmih.

Po Eley-Ridealovem mehanizmu se vpadni atom na površini sreča z adsorbiranim atomom. Združita se v molekulo, ki zapusti površino.

Po Langmuir-Hinshelwoodovem mehanizmu pa se v molekulo združita dva adsorbirana atoma, kar je posledica površinskih migracij adsorbiranih atomov.

Sedaj prevladuje mnenje, da je vsaj pri sobnih temperaturah Eley-Ridealov mehanizem rekombinacije odločno prevladujoč⁽¹⁾.

Formalno bi morali upoštevati še tretji mehanizem, ki obravnava dogodek, ko dva atoma istočasno trčita ob isto mesto na steni in se združita v molekulo, vendar je že verjetnost dogodka, da se dva atoma

znajdeta na ustrezno majhnem mestu v ustrezno kratkem časovnem intervalu, praktično zanemarljiva.

Z rekombinacijskim koeficientom tako opišemo verjetnost za dogodek, da se bo atom združil z adsorbiranim atomom. Načeloma bi morali pri tem upoštevati še zasedenost površine oz. verjetnost, da vpadni atom na adsorpcijskem mestu dejansko naleti na adsorbiran atom, vendar je površina pri tlakih, višjih od 1 Pa, že zasičena z atomi, tako da je ta verjetnost praktično enaka 1.

Čeprav teorije, ki bi znala zadovoljivo napovedati rekombinacijski koeficient poljubne snovi, še ni, lahko podamo nekaj temeljnih ugotovitev o rekombinacijskem koeficientu. Vrednosti se ne razlikujejo zgolj za različne materiale, temveč so tudi odvisne od vrste atomov. Tako ima določeni material tipično različen rekombinacijski koeficient za atome različnih plinov.

Vrednost rekombinacijskega koeficienta pa ni odvisna samo od sestave snovi, ampak tudi od njene strukture oz. morfologije. Ker je rekombinacija površinski proces, bo hrapava površina določene snovi boljši katalizator kot gladka površina iste snovi, saj bo učinkovita površina bistveno večja. Seveda se takoj pojavi vprašanje, kako je sploh definiran rekombinacijski koeficient, kajti verjetnost za rekombinacijo se na enoto površine pravzaprav ne spremeni. Vendar pa bi morali pri opisu učinkovite površine kaj kmalu poseči po mikroskopskem merilu, medtem ko so vzorci skoraj izključno makroskopskih dimenzij. Poleg tega je učinkovito površino najbrž težko vedno dovolj dobro oceniti, zato se držimo definicije rekombinacijskega koeficienta za makroskopsko površino.

Čeprav nekateri avtorji opisujejo rekombinacijo tudi kot reakcijo drugega reda ⁽²⁾, pa meritve kažejo, da je rekombinacijski koeficient parameter reakcije prvega reda, torej takšne, katere hitrost je premo sorazmerna z gostoto atomov in ne z njenim kvadratom. Tako rekombinacijski koeficient ni odvisen od tlaka oz. gostote atomov. Opis rekombinacije kot reakcije drugega reda bi nemara prišel v poštev pri nizkih tlakih ali visokih temperaturah, ko površina ni več popolnoma pokrita z adsorbiranimi atomi.

Na žalost ni dobro znano, kako temperatura snovi vpliva na njen rekombinacijski koeficient. Ugodno bi bilo, če bi se izkazalo, da temperatura ne vpliva na njegovo vrednost, vendar na podlagi dosedanjih meritev tega ni mogoče trditi. Nekatere od teh to potrjujejo, druge ne, predvsem pa temu do sedaj ni bila namenjena pretirana pozornost. Vsekakor je to primerna snov za nadaljnje raziskave, ki sicer ne bodo niti enostavne niti kratkotrajne, vendar pa bodo ugotovitve, kakršne koli že bodo, toliko bolj pomembne.

3 KALORIMETRIČNI NAČIN

Kalorimetrični način je edini, če uporabimo ta izraz, neposredni način merjenja rekombinacijskega koeficienta. Izvaja se s t. i. katalitičnimi sondami. Temelj delovanja katalitičnih sond je eksotermna narava rekombinacijske reakcije. Katalitična sonda je v grobem kos snovi, ki ga potopimo v plazmo. Zaradi rekombinacij na njeni površini se sonda greje in iz opazovanja njene temperature lahko določimo bodisi gostoto atomov bodisi rekombinacijski koeficient snovi, iz katere je sonda izdelana.

V atmosferi z gostoto prostih atomov n , ki se gibljejo s povprečno hitrostjo \bar{v} , bo vsak par atomov, ki se bo rekombiniral na površini, pustil količino toplote, ki ustreza disociacijski energiji vodikove molekule. To opazimo kot gretje sonde z močjo:

$$P = \frac{1}{4} \gamma \bar{v} n \frac{W_{\text{dis}}}{2} \quad (1)$$

Moč gretja lahko ocenimo na dva načina. Na enostavnejši (pasivni) način to storimo zgolj skozi opazovanje temperature sonde. Ta v svojo okolico oddaja toploto na več načinov, od katerih velja poudariti prevajanje toplote skozi obdajajoči plin in skozi ohišje sonde ter sevanje:

$$P^- = \Lambda_p S (T - T_0) + \Lambda_0 (T - T_0) + a \sigma S (T^4 - T_0^4) \quad (2)$$

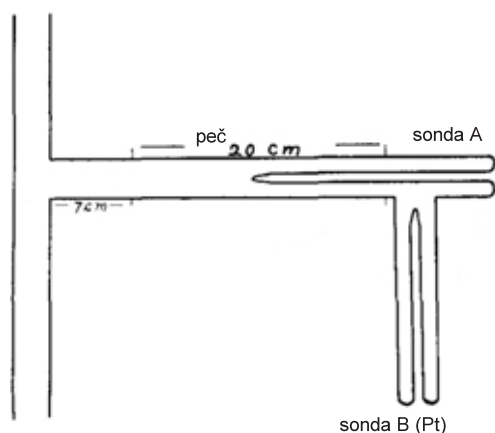
kjer smo s T označili temperaturo sonde, s T_0 temperaturo okolice, S je ploščina sonde, Λ_p toplotna prevodnost plina, Λ_0 kontaktna toplotna prevodnost ohišja sonde, a albedo oz. odbojnost površine sonde, σ pa Stefanova konstanta.

Sonda se tipično segreje za nekaj 100 °C, kar pomeni, da je prispevek sevanja zanemarljiv, o čemer se lahko prepričamo s kratkim izračunom. Toplotno prevodnost plina lahko zapišemo približno kot:

$$\Phi_{\text{plin}} = \frac{3}{8} \frac{p}{T_0} \bar{v} (T - T_0) \quad (3)$$

in je pri tlaku 100 Pa v mešanici molekul in atomov plina, v kateri je povprečna hitrost delca približno $2 \cdot 10^3$ m/s ter temperaturi sonde 100 °C nad temperaturo plina, ki je pri sobni temperaturi, moč ohlajanja sonde okrog $2,5 \cdot 10^4$ W/m². Sevanje v enakih razmerah prispeva največ 10^3 W/m². Pri temperaturi sonde 300 °C nad sobno temperaturo je moč ohlajanja skozi plin $7,5 \cdot 10^4$ W/m², s sevanjem pa $7 \cdot 10^3$ W/m².

Tako lahko sklepamo, da je sevanje v primerjavi z ohlajanjem sonde skozi plin (in drugimi linearnimi procesi) zanemarljiv proces, kar pomeni, da lahko obravnavamo temperaturo sonde kot količino, ki je sorazmerna z gostoto atomov oz. rekombinacijskim koeficientom.



Slika 1: Postavitev eksperimenta W. V. Smitha. Območje sonde z materialom, katerega γ so določali (sonda A), je v peči, s katero so nastavljali temperaturo sonde A. S platinasto sondo (sondo B) so določali gostoto atomov v plazmi.

Tovrstno pasivno sondo je v članku opisal W. V. Smith leta 1942⁽³⁾. Katalitična površina je bila nanesena na tanek sloj stekla, pod katerim je bil spoj termočlena, s katerim so merili temperaturo sonde oz. katalitičnega sloja. Pri merjenju so uporabili dve sondi, eno s platinastim nanosom ter drugo z nanosom materiala, katerega rekombinacijski koeficient so določali s primerjanjem signalov obeh sond. Okrog prve sonde je bila postavljena peč in s to sondo so merili odvisnost rekombinacijskega koeficienta od temperature.

Tabela 1: Nekateri od rezultatov, ki jih je izmeril W. V. Smith s sodelavci

Površina	Temperatura peči $T/^\circ\text{C}$	$\gamma/\gamma(\text{Pt})$
Al_2O_3	15	$3,3 \cdot 10^{-1}$
	200	$2,7 \cdot 10^{-1}$
	400	$2,2 \cdot 10^{-1}$
$\text{ZnO-Ce}_2\text{O}_3$	15	$5,3 \cdot 10^{-1}$
	200	$5,3 \cdot 10^{-1}$
	400	$5,6 \cdot 10^{-1}$
Pt	15	1
	200	1,1
	400	1,1

Podoben način merjenja γ je opisal M. Mozetič⁽⁴⁾. Katalitična sonda, ki jo opisuje v članku, je tanka okrogla kovinska ploščica, na katero je pritrjen spoj termočlena. Za določanje rekombinacijskega koeficienta nerjavnega jekla, podobno kot W. V. Smith, je uporabil dve sondi, eno iz nerjavnega jekla ter drugo iz niklja. Za vrednost rekombinacijskega koeficienta za nerjavno jeklo je izmeril 0,10.

Drugi način določanja moči gretja sonde zaradi rekombinacij je, da sondo vzdržujemo pri stalni temperaturi in merimo moč, ki je potrebna za to. Prednost te metode je, da ni pomembno, na kakšen način oddaja sonda toploto v okolico. Iz razlike moči,

ki je potrebna za vzdrževanje sonde pri isti temperaturi pred in po tem, ko začnemo vzbujati plazmo, razberemo moč, ki se na sondi sprošča zaradi rekombinacij na površini.

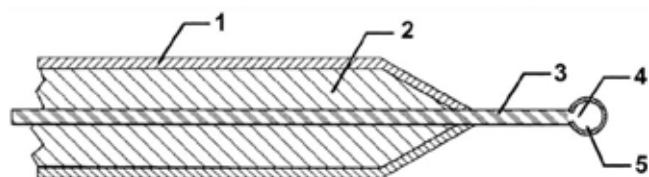
Wood in Wise opisujeta primer take sonde kot kovinsko vlakno, ki ga vpnete v Wheatstonov most⁽⁵⁾. Vendar pa avtorja omenjata, da se utegne zaradi delovanja vodikovih atomov na površini vlakna spremeniti temperaturna karakteristika upornosti, kar pomeni, da meritev ne more biti zelo natančna.

Bistveno izboljšavo prinese optična katalitična sonda, *Fiber Optic Catalytic Probe*, katere glavni del je na optično vlakno pritrjena majhna steklena kroglica (premera približno 0,3 mm), okrog katere je ovita tanka kovinska folija. Ob delovanju se ta folija segreje na nekaj sto stopinj kelvina in seva kot sivo telo. Del tega sevanja z optičnim vlaknom prenesemo do polprevodniškega detektorja, občutljivega za bližnjo (do 1,5 μm) IR-svetlobo (InGaAs). Ta izvedenka je boljša od prejšnje, ker so njene karakteristične dimenzije manjše in tako povzroči manjše motnje v gostoti okoliškega atomskega plina, hkrati pa njen signal, ker je optičen, ni občutljiv za elektromagnetne motnje^(6,7). Optična katalitična sonda je prikazana na sliki 2.

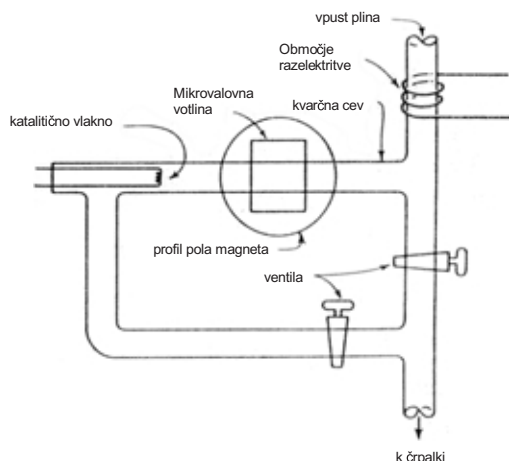
Težava kalorimetričnega načina merjenja rekombinacijskega koeficienta je, da ne merimo neposredno verjetnosti za rekombinacijo, ampak je meritev dodatno obtežena z deležem energije, ki ga je od sprostitvi disociacijske energije trdna snov spodobna absorbirati. Ta delež je opisan z akomodacijskim koeficientom α . Tako ne merimo rekombinacijskega koeficienta, temveč produkt rekombinacijskega in akomodacijskega koeficienta.

Wood in Wise sta leta 1963 izmerila α ob hkratni uporabi katalitične sonde in elektronske paramagnetne resonance⁽⁸⁾. Z EPR-spektrometrom sta določila gostoto vodikovih atomov v reaktorju, s katalitično sondo pa sta izmerila produkt $\gamma\alpha$, nato sta za določitev α uporabila že od prej znane vrednosti γ . Akomodacijski koeficient sta opisala kot količino, ki je odvisna od temperature (kar povrne upanje v γ , ki bi bil neodvisen od temperature).

Poleg težav z nejasnostjo izmerjene količine je katalitična metoda za določanje γ uporabna zgolj, če



Slika 2: Prezerna optična katalitična sonda: 1 - ohišje sonde, 2 - optično vlakno, 3 - steklena kroglica ($\Phi = 0,3 \text{ mm}$), 4 - kovinska folija



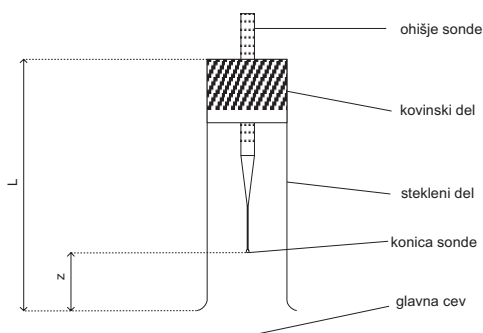
Slika 3: Shema postavitve eksperimenta za določanje gostote atomov z EPR. V mikrovalovni votlini z elektronsko paramagnetno resonanco določijo gostoto vodikovih atomov, ki se nato rekombinirajo na katalitičnem vlaknu

že poznamo gostoto prostih atomov. To različni avtorji določajo na različne načine, npr. z EPR-spektroskopijo⁽⁸⁾, merjenjem z drugo sondo z znanim γ ^(3,4), z razliko v tlaku pred vzbujanjem plazme in po njem⁽⁹⁾. Večji pomen imajo katalitične sonde pri difuzijski metodi določanja γ , kjer se opazuje krajevne spremembe gostote atomov, absolutna vrednost pa nima tako velikega pomena. Preden si ogledamo omenjeno metodo, pa z nekaj besedami omenimo eksperiment, ki ga je leta 1976 izvedel A. Schutte s sodelavci⁽⁹⁾.

Tabela 2: Akomodacijski koeficient v odvisnosti od temperature, kot sta ga izmerila Wood in Wise

Površina	Temperatura T/K	γ	α
Nikelj	423	0,20	$0,60 \pm 0,11$
Volfram	443	0,07	$0,79 \pm 0,08$
	480	0,07	$0,81 \pm 0,05$
	773	0,07	$0,85 \pm 0,1$
Platina	376	0,040	$0,49 \pm 0,07$
	378	0,040	$0,57 \pm 0,07$
	558	0,079	$0,25 \pm 0,03$
	813	0,10	$0,19 \pm 0,02$

Opazovali so rekombinacijo vodikovih atomov pri nizkih temperaturah (temperature blizu vrelišča helija) kot funkcijo temperature in prisotnosti adsorbiranih vodikovih molekul na površini. Za opazovanje dogajanja na površini so uporabili dva bolometra, germanijevega in silicijevega. Ugotovili so, da je precej bolj učinkovit katalizator površina, ki je pokrita s plastmi adsorbiranih molekul. Pokritost površine se dvigne na ustrezno raven, ko se temperatura spusti pod deset stopinj kelvina, zato ima eksperiment pomen predvsem za astrofiziko, kjer so take temperaturne razmere običajne. Z rekombinacijo na hladnih



Slika 4: Primer postavitve sonde v stransko cev plazemskega reaktorja pri difuzijskem določanju rekombinacijskega koeficienta

površinah je mogoče pojasniti nastanek vodikovih molekul v vesolju.

4 DIFUZIJSKI NAČIN

Ko govorimo o difuzijskih načinih, skoraj izključno mislimo na difuzijo po stranski cevi. V tem primeru se opazuje gostoto, natančneje, manjšanje gostote atomov v stranski cevi reaktorja z oddaljevanjem od stika z glavnim delom. Iz poteka gostote določimo katalitično dejavnost sten, od tod rekombinacijski koeficient snovi, iz katere je narejena stena. Stena je lahko tudi tulec, vstavljen v stransko cev, ali pa premaz, s katerim premažemo notranjost cevi. V obeh primerih katalitično dejavnost stene določajo lastnosti vstavljenega materiala.

Takšen način merjenja je prvi opisal W. V. Smith⁽³⁾, bolj podroben izračun sta prispevala Wise in Ablow⁽⁸⁾ ter Motz in Wise⁽¹¹⁾.

Model obravnava difuzijo prostih atomov po stranski veji reaktorja, pri čemer obravnava steno cevi kot ponor atomov. Pri tem velja omeniti dve stvari:

V robnem pogoju, ki upošteva steno kot ponor, se pojavlja difuzijska konstanta, ki se spreminja z gostoto (tudi zaradi spremembe proste poti atomov), zato je ta način določanja γ uporaben le pri majhnih stopnjah disociacije (npr. do 10 %).

Izginjanje atomov v steni je skupno delovanje rekombinacije, adsorpcije in še morebitnih drugih procesov (absorpcija, difuzija skozi steno ...), pri tem se predpostavlja, da prevlada rekombinacija, saj pri drugih hitro pride do nasičenja.

Glavna pomanjkljivost takšnega načina določanja γ je, da je sama meritev dolgotrajna, prav tako pa obdelava podatkov zahteva precejšnjo računsko moč, zaradi česar gre tovrstne rezultate pred pojavom razmeroma zmogljivih in poceni računalnikov jemati s "ščepecem soli".

Prednost difuzijskega načina je v tem, da se nasprotno od kalorimetričnega dejansko določa rekombinacijski koeficient, torej verjetnost, da se bo

atom na površini rekombiniral. Dodatna prednost je tudi, da natančno poznanje gostote atomov ni nujno potrebno, vsaj dokler znamo dovolj dobro oceniti prosto pot atomov. Poznati je treba le potek gostote po stranski cevi v razmerju z gostoto atomov v glavnem delu plazemskega reaktorja, kar lahko dosežemo npr. z uporabo dveh sond, pri čemer eno pomikamo vzdolž stranske cevi, druga pa je ves čas na istem mestu. Tako lahko spremljamo razmerje gostot v glavnem delu in stranski cevi reaktorja.

5 ČASOVNI NAČIN

Pri t. i. časovnem načinu se opazuje gostoto atomov takoj po prenehanju vzbujanja plazme. Tik po izklopu generatorja je v reaktorju $N = nv$ prostih atomov. Ob predpostavki, da je gostota atomov v reaktorju homogena, vsako sekundo ob steno udari $J = \frac{1}{4} n\bar{v}S$ delcev, kjer je S notranja ploščina reaktorja.

Verjetnost za rekombinacijo je γ , tako lahko izrazimo spremembo števila atomov s časom:

$$\frac{dN}{dt} = -\gamma J = -\frac{1}{4} \gamma \bar{v} S \quad (4)$$

Nadalje lahko opišemo časovno spreminjanje gostote atomov v reaktorju:

$$\frac{dn}{dt} = \frac{1}{V} \frac{dN}{dt} = -\frac{1}{V} \frac{1}{4} \gamma \bar{v} S \quad (5)$$

In končno rešitev:

$$n(t) = n(t=0)e^{-t/\tau} \quad (6)$$

kjer je časovna konstanta $\frac{1}{\tau} = \frac{\gamma}{4} \bar{v} \frac{S}{V}$.

Tipične vrednosti časovne konstante so reda velikosti 10 ms, zato je pri tem potrebna tehnika, ki omogoči dovolj hitro merjenje gostote atomov. Doslej znane kalorimetrične metode so pri tem očitno neuporabne, saj je tudi pri doslej najhitrejši tehniki (optična katalitična sonda) tipični čas meritve za nekaj redov velikosti prevelik.

Dovolj hitro merjenje gostote atomov omogočajo spektroskopske metode. A. Bouchoule & P. Ranson sta pri svojem eksperimentu uporabila pulzno ekscitacijsko metodo merjenja gostote atomov in molekul⁽¹²⁾.

Merjenje gostote se izvede z zaporedjem dveh radiofrekvenčnih sunkov. Prvi sunek je dolg tipično 10 ms. V tem času se vzpostavi ravnovesno stanje v plazmi, torej dosežejo gostote ionov in atomov ravnovesne vrednosti. Temu sunku sledi krajši sunek dolžine med 5 μ s in 50 μ s. V tem času se z ionizacijo molekul vzpostavi ravnovesna populacija prostih elektronov, hkrati pa je prekratek, da bi lahko ti elektroni znatno ali vsaj nezanemarljivo prispevali k

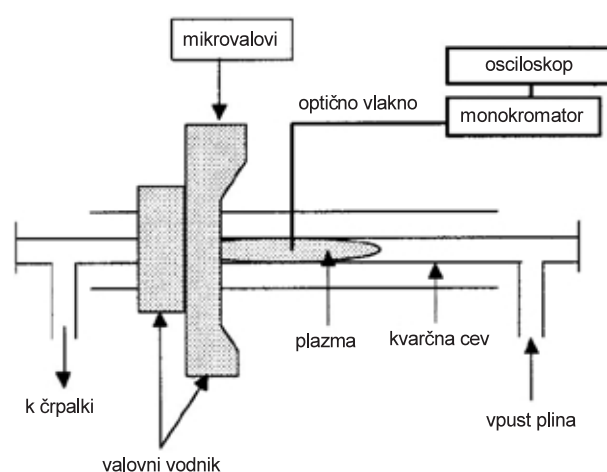
disociaciji molekul vodika. Tako je edini učinek elektronov, da vzbudijo druge plazemske delce, ki sevajo z zase značilnimi spektri. Ker je med enim in drugim sunkom po navadi med 10 ms do 20 ms, je gostota ionov v času drugega sunka že nič, tako ostanejo le še vodikove molekule in atomi. Tako je mogoče oceniti gostoto atomov in molekul.

S spreminjanjem časa med sunkoma izmerijo gostoto vodikovih atomov po izključitvi razelektritve v odvisnosti od časa.

Avtorja v članku navajata, da sta opazovala predvsem intenziteto vrha, ki pripada vzbujeni molekuli H_2 . Iz razmerja intenzitet molekul v nedisociiranem plinu in v plazmi določita stopnjo disociiranosti.

Na enak način je meril rekombinacijski koeficient A. Rousseau s sodelavci⁽¹³⁾, ki so opisali določene izboljšave metode za merjenje gostot delcev iz prejšnjega primera, vendar je glavna težava ostala – intenziteta izsevanih črt ni odvisna zgolj od gostote opazovanih delcev, temveč tudi od izdatnosti vzbujanja, le-to pa je odvisno predvsem od gostote in temperature elektronov ter tako posledično od tlaka plina. Poleg tega vzbujenje atoma oz. molekule v stanje, katerega sevanje se opazuje, ni enostaven proces, ki bi bil posledica enega trka, temveč v to stanje pride po vrsti več trkov, seveda pri pogoju, da med tem ne preide v osnovno stanje prezgodaj. Kakorkoli, na tem mestu velja omeniti, da sta oba avtorja dobila razmeroma smiselne oz. vsaj v velikostnem redu ujemajoče se rezultate (Bouchoule $\gamma = 2,8 \cdot 10^{-3}$ in Rousseau $\gamma = 2,3 \cdot 10^{-3}$ za kremenovo steklo). To pojasnimo s tem, da za določanje rekombinacijskega koeficienta sama gostota atomov ni pomembna, pomembno je le, da je intenziteta izsevanih črt sorazmerna z gostoto atomov oz. da se razmerje med intenziteto in gostoto s spreminjanjem gostote ne spreminja premočno.

Težavam emisijske spektroskopije se je ognil Seigou Takashima, ki je namesto emisijske uporabil



Slika 5: Skica postavitve opreme iz eksperimenta A. Rousseauja

absorpcijsko spektroskopijo⁽¹⁴⁾. V svojem članku je opisal eksperiment, kjer so opazovali absorpcijo Lymanove črte alfa (121,6 nm).

A. Rousseau je za opazovanje časovnega spreminjanja gostote vodikovih atomov uporabil tudi aktinometrijo⁽¹⁵⁾. Aktinometriji bi lahko po slovensko rekli primerjalna emisijska spektroskopija – glavna ideja te metode je, da v plazmo vpeljemo znano koncentracijo argona, nato pa iz primerjanja intenzitet izsevanih črt atomov argona in vodika določimo gostoto vodikovih atomov. Ta metoda je sicer videti elegantna, vendar ima kar nekaj šibkih točk – poleg navadnih omejitev emisijskih spektroskopskih metod, ki temeljijo na vzbujanju plazemskih delcev s trki z elektroni, je treba poznati tudi razmerje med intenzitetama vodikove in argonove črte pri danih koncentracijah.

Posebej zanimiva je tudi metoda TALIF (Two-photon laser-induced fluorescence), ki sta jo pri svojem eksperimentu uporabila A. D. Tserepi in T. A. Miller⁽¹⁶⁾. Gre za emisijsko spektroskopijo, pri kateri pa se plazemskih delcev ne vzbujajo z elektroni, temveč z svetlobo iz laserja. Pri merjenju gostote vodikovih atomov se atom v osnovnem stanju $1s^2S$ vzbudi bodisi v stanje $3s^2S$ ali v stanje $3d^2D$ z absorpcijo dveh fotonov z valovno dolžino 307 nm. Zaradi narave laserskih žarkov – ti so zbrani v razmeroma majhni točki – omogoča metoda tudi prostorsko informacijo oz. dobro krajevno ločljivost merjenja gostote atomov.

Tako je mogoče rekombinacijski koeficient oceniti iz dveh meritev, tj. iz gostotnega profila v ravnovesnem stanju plazme in iz padanja gostote po izključitvi generatorja. Čeprav si rezultati, dobljeni na omenjena načina, ne nasprotujejo in tako potrjujejo usklajenost časovnega modela s krajevnim, pa so vrednosti rekombinacijskih koeficientov vsaj za aluminij in nerjavno jeklo nižje kot pri drugih avtorjih.

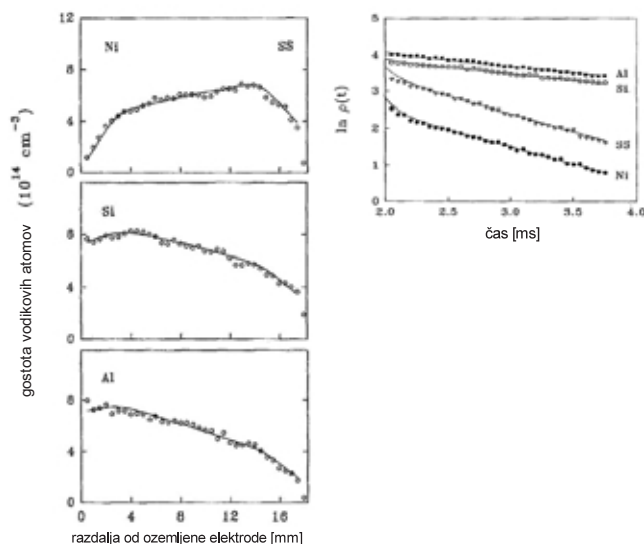
Tabela 3: Prostorsko in časovno določeni rekombinacijski koeficienti iz eksperimenta Tserepija in Millerja

Površina	Prostorsko določeni γ	Časovno določeni γ
Aluminij	0,18 % \pm 0,03 %	0,20 % \pm 0,01 %
Silicij	0,30 % \pm 0,03 %	0,25 % \pm 0,02 %
Nerjavno jeklo	3,0 % \pm 1,4 %	4,5 % \pm 0,2 %
Nikelj	18 % \pm 3 %	20 % \pm 9 %

Z opazovanjem vzdolžnega profila gostote atomov je določil rekombinacijski koeficient tudi Rousseau z aktinometrijo, vendar je računski model, ki ga je uporabil, neprimerno bolj preprost.

6 KRITIČNA OCENA

V tabelah 1–3 so navedene nekatere od vrednosti rekombinacijskih koeficientov, ki so jih zbrali



Slika 6: Rezultati meritev pri eksperimentu Tserepija in Millerja. Na levi je prikazan krajevni potek gostote, na desni pa časovni

omenjeni avtorji. Za posamezne materiale se vrednosti glede na avtorja razlikujejo tudi za nekaj velikostnih redov, tako da je edina splošna lastnost, ki jo lahko iz zbranih podatkov izpeljemo, ta, da je rekombinacijski koeficient za kovine reda velikosti 0,1, za druge materiale, predvsem steklo, pa je rekombinacijski koeficient reda velikosti 10^{-3} . Pri člankih zgodnejšega izvora (Smith, Wood in Wise) lahko nenatančnost morda pripišemo težavam z računskim modelom, pri katerem bi morali upoštevati tudi sondo kot ponor atomov, pri kalorimetričnem načinu pa nenatančnemu določanju gostote prostih atomov. Poleg tega noben avtor ne opisuje, v kakšnem stanju je bila površina preiskovanega materiala, torej nič ne povedo o njeni hrapavosti ali gladkosti.

Zanimivo je, da sta avtorja Tserepi in Miller, kljub sodobnosti metode, dobivala bistveno nižje vrednosti kot njuni sodobniki (Mozetič, Takashima).

Resno se z odvisnostjo rekombinacijskega koeficienta ukvarjata zgolj Wood in Wise, kar jima na zelo preprost način omogoča aktivna katalitična sonda. Pri tem pa je treba upoštevati, da je signal katalitične sonde odvisen od deleža disociacijske energije, ki se absorbira v trdni snovi. Pri prvih tovrstnih meritvah sta poročala o temperaturni odvisnosti rekombinacijskega koeficienta, vendar sta kasneje opravila meritve akomodacijskega koeficienta in vsaj za platino ugotovila, da se rekombinacijski koeficient s temperaturo ne spreminja oz. vsaj ne v razponu, ki je bil naveden v prejšnjem članku.

Več zaupanja vzbujajo kasnejše meritve s časovnim načinom določanja rekombinacijskega koeficienta, ki ga omogočajo spektroskopske metode, vendar pa pride tudi tu do odmikov. Kot je že bilo omenjeno, poročata avtorja Tserepi in Miller o

bistveno nižjih vrednostih. Možno je, da do tega pride, ker površina, ki sta jo uporabila pri eksperimentu, ni bila aktivirana. Aktivacija površine po navadi pomeni, da je površina nekaj časa izpostavljena šibko ionizirani kisikovi plazmi, ki s površine očisti nekaj monoplasti organskih nečistoč in tako omogoči interakcijo atomov iz plazme neposredno z atomi oz. molekulami materiala. Tako obdelana površina ima bistveno večji rekombinacijski koeficient od neaktivirane. Vsekakor pa moramo ob omembi spektroskopskih metod omeniti, da so vse prej kot idealne, saj je določanje gostote atomov iz intenzitete spektralnih črt dvomljivo. Nazoren primer za to je aktinometrija, kjer so dobljene vrednosti kar za velikostne rede manjše od vrednosti, ki se jih dobi s katalitično sondo.

7 SKLEP

Rekombinacijski koeficient snovi je pomemben podatek pri načrtovanju plazemskih reaktorjev za šibko ionizirano plazmo, kjer želimo čim večjo gostoto prostih atomov oz. radikalov ter čim manjšo gostoto nabitih delcev. Vendar pa pomen rekombinacijskega koeficienta ni vezan zgolj na industrijske aplikacije, ki temeljijo na šibko ionizirani plazmi. Pri projektu ITER se pozornost namenja tudi širjenju nevtralnih vodikovih atomov po reaktorju, kjer odločilno vlogo zopet igrajo rekombinacijski koeficienti materialov, ki so v stiku s plazmo.

V zadnjih dveh desetletjih je prišlo do pojava novih metod merjenja gostote atomov v plazmi (spektroskopija, optične katalitične sonde), ki omogočajo nove načine merjenja rekombinacijskega koeficienta, vendar pa delo na tem področju še zdaleč ni končano. Predvsem je treba raziskati rekombinacijske koeficiente t. i. fuzijsko relevantnih materialov, k širšim raziskavam pa kličejo tudi luknje v poznanju odvisnosti rekombinacijskega koeficienta od učinkovite površine in temperature snovi. Dela je torej še več kot dovolj.

LITERATURA

¹A. Gelb, Shoon K. Kim, The Journal of Chemical Physics, Vol. 55, No 10, 4935–4939

²Bernard J. Wood, Henry Wise: Journal of Chemical Physics, Vol. 66 (1962), 1049–1053

³W. V. Smith, Journal of Chemical Physics, Vol. 11, March 1943, 110–125

⁴Miran Mozetič, Matija Drobnič, Anton Zalar, Applied Surface Science 144–145 (1999) 399–403

⁵Bernard J. Wood, Henry Wise, Journal of Physical Chemistry, Vol. 65 (1961), 1976–1983

⁶D. Babič, I. Poberaj, M. Mozetič, Review of Scientific Instruments 72 (2001) 11, 4110–4114

⁷D. Babič, I. Poberaj, M. Mozetič, Journal of Vacuum Science & Technology A 20 (2002) 1

⁸Bernard J. Wood, James S. Mills, Henry Wise, Journal of Physical Chemistry, Vol. 67 (1963) 1462–1465

⁹Schutte, D. Bassi, F. Tommassini, A. Turelli, The Journal of Chemical Physics, Vol. 64, No. 10, 15 May 1976, 4135–4142

¹⁰Henry Wise, Clarence Ablow, The Journal of Chemical Physics, Vol. 29, No. 3, September 1958, 634–639

¹¹Hans Motz, Henry Wise, The Journal of Chemical Physics, Vol. 32 (1960), 1893–1894

¹²André Bouchoule, Pierre Ranson, J. Vac. Sci. Technol. A 9 (2), Mar/apr 1991, 317–326

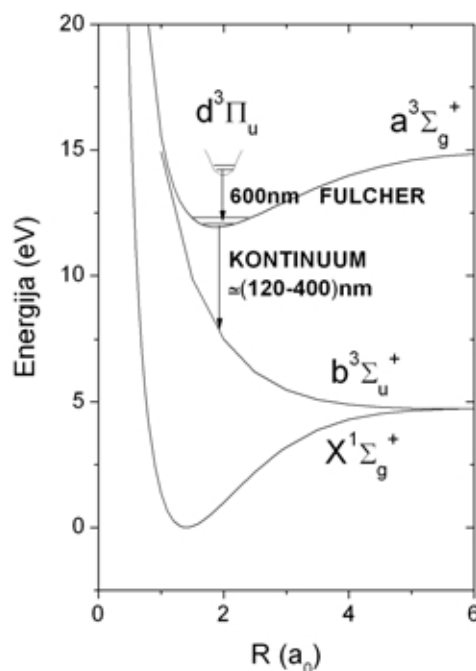
¹³A. Rousseau, G. Cartry, X. Duten, Journal of Applied Physics, Vol. 89, No. 4, 15 February 2001, 2074–2078

¹⁴Segiou Takashima, Masau Hori, Toshio Goto, Akihiro Kono, Katsumi Yoneda, Journal of Applied Physics, Vol. 90, No. 11, 1 December 2001, 5497–5503

¹⁵A. Rousseau, A. Granuer, G. Gousset, P. Leprince, J. Phys. D: Appl. Phys. 27 (1994) 1412–1422

¹⁶Angeliki D. Tserepi, Terry A. Miller, Journal of Applied Physics, Vol. 75, 1 June 1994, 7231–7236

Dodatek A: Energijska stanja vodikove molekule



TRDE PVD-PREVLEKE ZA ZAŠČITO ORODIJ ZA OBLIKOVANJE PLASTIKE

Peter Panjan

Institut "Jožef Stefan", Jamova 39, 1000 Ljubljana

POVZETEK

Vse hujše zahteve po povečanju produktivnosti in kvaliteti izdelkov so razlog, da so trde PVD-prevleke našle pot tudi v industrijo plastike. Tribološki problemi, s katerimi se srečujejo pri oblikovanju plastike, so: adhezijska obraba orodnih delov, ki so v medsebojnem stiku, abrazija zaradi učinka toka taline plastičnega materiala, korozija, ki jo povzročajo izhodni plini, poškodbe, ki nastanejo med izbijanjem izdelka iz orodja, in težave pri polnjenju gravure orodja s talino plastičnega materiala. Vse te težave lahko odpravimo ali vsaj zmanjšamo, če orodje zaščitimo z ustreznim postopkom inženirstva površin. V tem prispevku je poudarek na uporabi trdih PVD-prevlek za zaščito orodij za oblikovanje plastike.

PVD coatings for protection of tools for plastic moulding

ABSTRACT

Heavy demands for increased productivity and product quality are forcing the application of PVD hard coatings also in plastics industry. Tribological problems in tools for moulding of plastics are mainly adhesive wear of tool part surfaces which are in contact with each other, abrasion from the flow of molten plastic materials, corrosion of tool surfaces subjected to corrosive exhaust gases, release problems on surfaces in contact with the plastics and filling problems. All these problems can be solved or reduced by protection of tools with an appropriate surface treatment. In this paper the use of PVD hard coating for protection of plastic moulding tools is described.

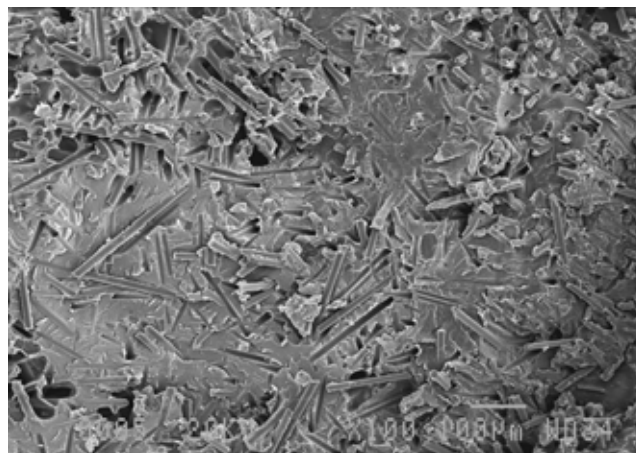
1 UVOD

V industrijski proizvodnji se uporabljajo različni postopki oblikovanja plastike: tlačno litje, tlačno brizganje in stiskanje v kalupe, pihanje in ekstruzija. Plastike, ki jih oblikujemo, pa so bodisi termoplasti (npr. polialkeni, polistireni, polivinilklorid, fluorirani polimeri, poliamidi, poliakrilat, linearni poliuretani), duroplasti (npr. fenolne in epoksi smole, aminoplasti, zamreženi poliuretani) ali elastomeri (npr. sintetični kaučuk, fluorirani elastomeri). Proizvodnja izdelkov iz plastike je eno od industrijskih področij z največjo rastjo. Zahtevajo se vse večje serije izdelkov, vse krajši časi izdelave, čim nižje cene in konstantna kakovost izdelkov. S plastikami na osnovi poli-acetatov, polikarbonatov, bakelita itd. se zamenjuje najrazličnejše materiale, npr. tekstil, les, papir, steklo in kovine.

Orodja za oblikovanje plastike so draga in v splošnem zelo zahtevna, saj vsebujejo veliko delov, ki so v medsebojnem gibanju. Da bi se zadostilo vsem tehničnim zahtevam uporabnikov glede mehanskih, obrabnih in drugih lastnosti izdelka, se plastiki dodaja najrazličnejša polnila (steklena vlakna, Al_2O_3 -vlakna

in pigmente (npr. TiO_2 , Cr_2O_3), ki so trši od orodnega jekla, zato razijo delovno površino orodja (slika 1). Večja kot je koncentracija polnil, manjša je obstojnost kalupov za oblikovanje plastike. Oblikovanje plastike poteka pri velikih pritiskih, visokih temperaturah (do $400\text{ }^{\circ}C$) in hitrostih ter pri intenzivnem hlajenju. Hitrosti brizganja morajo biti čim večje, da talina zalije kalup, preden se strdi. To je še zlasti pomembno, če je talina zelo viskozna. Posledica velikih termičnih, mehanskih in korozijskih obremenitev je obraba orodja. Težave v proizvodnji izdelkov iz plastike pogosto nastanejo tudi pri snemanju oz. izmetavanju izdelka. Zaradi izredno hitrega ohlajanja in sprijemanja se izdelek lahko v kalup zagozdi.

Od orodnega materiala za oblikovanje plastike zato zahtevamo, da je odporen proti abrazijski obrabi, veliki tlačni napetosti in koroziji, imeti mora veliko toplotno prevodnost in majhno kemijsko afiniteto do taline. Še posebej pomembno je dobro tečenje snovi v modelu in lahko ločevanje izdelka od orodja. Ključni mehanizmi obrabe orodij za oblikovanje plastike so torej abrazija, adhezija, korozija, sprijemanje in utrujanje. Tovrstne tribološke probleme najpogosteje rešujemo z ustreznim postopkom površinske zaščite⁽¹⁻⁵⁾. V praksi se uporabljajo postopki, kot so plazemsko nitriranje, nanos trdih PVD-prevlek (fizikalni postopki nanašanja), dupleksni postopki (kombinacija plazemskega nitriranja in nanosa PVD-prevleke), kemijski postopek nanašanja iz parne faze v plazmi (PACVD) in ionska implantacija.



Slika 1: Steklena vlakna v plastični snovi na osnovi polifenil sulfida (PPS), ki jo v podjetju Metallflex uporabljajo za izdelavo mikrostikal

2 MEHANIZMI OBRABE ORODIJ

V nadaljevanju so opisani tribološki problemi, s katerimi se srečujemo pri brizganju plastike. Vzroki za obrabo orodja so naslednji:

1. korozija, ki jo povzročajo reakcijski plini ali razgradnja produktov. Korozijo orodja za oblikovanje plastike povzroča vlaga iz granulata, sredstvo za ločevanje in plini, ki izhajajo iz taline plastike. V nekaterih primerih, npr. PVC, deluje površina jekla kot katalizator za njegov razpad. Pri tem nastaja klorovodik, ki reagira s parami vode in tvori solno kislino. Na površini orodja se zato pojavi jamičasta korozija. Korozijski produkti se odlagajo na površini orodja in se pogosto prenašajo na izdelek. Koroziji so izpostavljeni vsi deli orodja, ki so v neposrednem stiku s plastiko, najbolj intenzivna pa je na mestu odzračevanja.

2. abrazija zaradi pretoka materiala v stiku z delovno površino gravure. Abrazijsko obrabo povzročajo delci polnil in barvil v staljeni snovi. Do abrazijske obrabe pride na vseh tistih delih orodja, ki so neposredno izpostavljeni curku staljene snovi. Orodja za oblikovanje plastike so toliko bolj občutljiva za abrazijsko obrabo, ker mora biti njihova površina visoko polirana. V industrijski proizvodnji je zato potrebno pogosto poliranje takšnega orodja.

3. adhezija, ki jo povzroča ciklično medsebojno gibanje nekaterih delov orodja (npr. drsenje različnih trnov in ejektorjev po kanalnih matrice). Pri tem nastanejo mikrosprimki, še zlasti, če ne uporabljamo mazanja. Drugi vzrok za adhezijsko obrabo je kemijska afiniteta med talino in jeklom, ki vodi do nastanka oblog.

4. toplotno-mehanske obremenitve; zaradi cikličnih termičnih in mehanskih obremenitev nastane termično in mehansko utrujanje orodnega jekla.

Obraba površine orodja nastane tudi med izbijaanjem oz. snemanjem izdelka iz kalupa. Vzrok za sprijemanje je bodisi neustrezna geometrija orodja ali pa velika kemijska afiniteta obeh materialov. Po brizganju in hitri ohladitvi se izdelek zagozdi v kalup oz. sprime z njegovo površino. Pri izbijaanju izdelka iz kalupa je odločilen parameter koeficient trenja, ki ga določata hrapavost površine in temperatura. Kadar temperatura orodja preseže neko mejno vrednost, ki je odvisna od vrste plastike, koeficient trenja skokovito naraste. Sile izbijaanja izdelka morajo biti zato zelo velike, zato se izdelki pri tem deformirajo. Orodja za brizganje plastike morajo biti zato visoko polirana. Problem sprijemanja se zmanjša z uporabo ustreznega ločilnega sredstva. Poseben problem je lokalno sprijemanje plastike na tiste dele orodja, kjer je temperatura največja (npr. področje tankih sten).

Mehanske lastnosti, dimenzijska natančnost in kakovost površine izdelka so zelo odvisni od tečenja taline v kalup. Če so poti tečenja dolge, lahko zaradi trenja nastanejo zaostanki, izguba pritiska in temperaturne razlike. Vse to vpliva na krčenje izdelka in potek kristalizacije taline. V nekaterih primerih staljena snov ne zapolni vseh delov orodja, preden se strdi, tedaj so končni izdelki neuporabni. Vzrok za takšne težave je lahko v geometriji orodja, neustrezno izbranih parametrih brizganja ali veliko trenje med staljeno snovjo in površino orodja.

Naslednji problem pri orodjih za oblikovanje plastike so obloge. Nastanejo iz hlapov, ki izhajajo iz taline in se kondenzirajo v gnezdih orodja. Obloge ovirajo polnjenje kalupov s talino, poslabšajo kakovost površine izdelka in ovirajo izbijaanje izdelka. Odstranjevanje oblog je zamudno in drago opravilo. Hkrati obstaja nevarnost, da poškodujemo površino orodja. Neizbežno je ponovno poliranje ali zamenjava delov orodja.

Posledice obrabe orodja so: nezadovoljiva kakovost površine brizganih delov, sprijemanje izdelkov na gravuro orodij, zastoji v proizvodnji, majhne proizvodne serije in majhna produktivnost.

3 ZAŠČITA ORODIJ ZA OBLIKOVANJE PLASTIKE

Mehanske lastnosti plastike izboljšamo z dodatkom polnil, kot so npr. steklena vlakna ali vlakna Al_2O_3 . Trdota *HV* steklenih vlaken je 1200, vlaken Al_2O_3 pa 2300. Tudi trdota pigmentov, ki se dodajajo plastiki, je večja od trdote orodnega jekla. Tako je npr. trdota *HV* pigmentov TiO_2 1200, trdota pigmentov Cr_2O_3 pa 2300. Zato ni presenetljivo, da so orodja za oblikovanje plastike izpostavljena veliki abrazijski obrabi. Nitiranje orodnega jekla ne rešuje tega problema, saj je trdota *HV* površine jekla po nitiranju okrog 1200, kar je manj od trdote večine polnil in pigmentov.

Abrazijsko obrabo lahko preprečimo le z nanosom nekaj mikrometrov debele trde PVD-prevleke, ki mora imeti trdoto *HV* večjo kot 2000. Zaščita pred abrazijsko obrabo je še zlasti pomembna pri orodjih za brizganje plastike, kjer je treba preprečiti topografske spremembe in nastanek luknjic. Abrazijsko obrabo lahko v veliki meri preprečimo z nanosom TiN- ali TiAlN-prevleke ali pa z nanosom mehkejše, vendar debelejše (5–10 μm) CrN-prevleke. Prvi dve prevleki sta primerni zlasti v primeru, kadar vsebuje plastika pigment Cr_2O_3 in vlakna Al_2O_3 za ojačitev. V tem primeru mehkejša CrN-prevleka (*HV* 1850) ni primerna za zaščito. Obstočnost orodja za brizganje plastike, ki ga zaščitimo s trdimi PVD-prevlekami, se poveča tudi za desetkrat. Drugi primer uporabe trdih



Slika 2: Polž za ekstruzijo PVC, zaščiten z dupleksnim postopkom: kombinacija plazemskega nitriranja in nanosa PVD-prevleke (v tem primeru je bila to večplastna struktura na osnovi CrN. Vir: Metaplas, Nemčija)

PVD-prevlek za zaščito pred močno abrazijsko obrabo so noži za peletizacijo in polž plastifikatorja (slika 2).

Z adhezijsko obrabo se srečujemo pri tistih delih orodja, ki so v medsebojnem gibanju. Za zaščito takšnih delov zadostuje nekaj mikrometrov debela trda prevleka. Za zaščito jeklenih delov orodja se praviloma uporablja TiAlN-prevleka, CrN-prevleka pa za zaščito delov iz bakrovih zlitin, medtem ko je plazemsko nitriranje najprimernejše za zaščito cilindrov z majhnim premerom.

Kot smo že omenili, so mehanske lastnosti, dimenzijska natančnost in kakovost površine izdelka zelo odvisni od tečenja taline v kalup. V veliko primerih se problem slabega tečenja taline in nepopolne zapolnitve kalupa lahko zmanjša z nanosom trde prevleke, ki mora imeti majhen koeficient trenja. Trda prevleka omogoča lažji tok taline v orodje s kompleksno konturo (dolgi kanali in tankimi stenami) pri manjših pritiskih brizganja.

Oblikovanje plastike poteka pri relativno visokih temperaturah. Če pride takšno orodje v kontakt z vodo (npr. med mokro peletizacijo), lahko nastane elektrokemijska korozija. Tudi plastika ali njeni razpadni produkti lahko povzročijo korozijo. Omenili smo že, da deluje površina jekla kot katalizator za razpad PVC-polimerov. Pri tem se zaradi vodne pare tvori solna kislina. Vpliv korozije lahko zmanjšamo tako, da uporabimo visokolegirana jekla. Ta so po eni strani precej dražja, po drugi strani pa so korozijsko odporna jekla manj trda in zato obrabno manj obstojna. Nitriranje jekel z veliko vsebnostjo kroma ni rešitev tega problema, ker hkrati izgubimo korozijsko obstojnost.

Eden od načinov korozijske zaščite orodij je nanos nekaj mikrometrov debele trde PVD-prevleke. Ker imajo boljše elektrokemijske lastnosti, so korozijsko zelo obstojne. Nanos trde PVD-prevleke lahko prepreči korozijo ali pa jo vsaj zakasni, saj zmanjša dostop elektrolita do jeklene podlage in ovira odstranjevanje korozijskih reakcijskih produktov.

Drug pomen trde prevleke je v tem, da ustavi nastajanje agresivnega medija. Zaščita pred korozijo s PVD-prevlekami je tem bolj učinkovita, čim večja je njena gostota. V nekaterih primerih imajo trde prevleke stebričasto mikrostrukturo. V njih je tudi relativno veliko mikroskopsko majhnih por. Pore in meje med stebričastimi zrni pa omogočijo dostop elektrolita do podlage, zato korozije ne moremo preprečiti, če brizgamo močno korozivno plastiko. Trda prevleka zato sama po sebi torej ne zagotavlja zadostne korozijske obstojnosti. Zato je v takih primerih smiselno nanesti trdo prevleko na predhodno kemijsko poniklano površino orodja.

Večina neželenih (elektro)kemijskih reakcij, ki vodijo do korozije in nastanka oblog, steče pospešeno na trdni površini, zato mora biti stična površina orodja za oblikovanje plastike čim manjša. Zato poliranje površine izboljša korozijsko obstojnost. Polirana površina omogoči rast bolj goste plasti. Omočljivost takšne površine je manjša. Manjša je tudi gostota por.

Problem korozije se najbolj uspešno rešuje z ionsko implantacijo kroma v površinsko plast orodja. Tako lahko pri sobni temperaturi v vrhno plast orodja implantiramo do 30 % kroma. Na površini se med delovanjem orodja tvori pasivacijska oksidna plast, ki preprečuje korozijo. Postopek ionske implantacije je drag in ne omogoča obdelave večje površine orodja. Uporablja se v primerih, ko je korozija lokalizirana na relativno majhno površino (npr. ventili za odzračevanje).

Polirane površine tudi zmanjšajo silo, ki je potrebna za izbijanje izdelka. To silo dodatno zmanjšamo, če uporabimo sredstva za ločevanje, predvsem pa z nanosom trde prevleke. Problem sprijemanja se lahko zmanjša z ionsko implantacijo dušika ali z nanosom trde PVD-prevleke.

V nekaterih primerih uporaba maziv in sredstev za ločevanje ni dovoljena (npr. izdelki za farmacevtsko ali prehransko industrijo). V takih primerih lahko dele orodja, ki med obratovanjem drsijo, zaščitimo s tanko plastjo trdega maziva (npr. WC/C). WC/C-prevleka ima odlične drsne lastnosti, je relativno trda (HV 1100), odporna proti freting-koroziji in omogoča suho delovanje gibljivih delov (kot so npr. trni za izbijanje, vodila).

Naslednja težava je nastajanje oblog na površini orodja. Obloge nastanejo na mikroskopsko majhnih razpokah. Ker so kemijsko dokaj inertne, trde prevleke onemogočajo nastanek oblog. Čiščenje je manj pogosto in lažje. Orodje naredi zato večje serije, stroški vzdrževanja pa so manjši. Če ni oblog, je tok taline manj oviran.

Opozoriti moramo na še na eno težavo, s katero se srečujemo pri ekstruziji polietilenske (PE) plastike brez polnil – to je kosmičenje. Pigmenti na osnovi

Tabela 1: Zaščita orodij za oblikovanje plastike

Vrsta problema	Najprimernejši postopek zaščite
adhezijska obraba	trde TiAlN- in CrN-prevleke
abrazijska obraba	majhna in srednje velika abrazijska obraba: implantacija dušika močna obraba: trde PVD- in PACVD-prevleke
korozijska obraba	za zaščito ventila za odzračevanje: ionska implantacija kroma za luknje in jedra: trda CrN-prevleka
obraba sestavnih delov orodja iz mehkih kovin	trda CrN-prevleka
problem izbijanja izdelkov	Kemijsko afiniteto plastike do jekla zmanjšamo z nanosom PVD-prevleke ali z ionsko implantacijo dušika.
problem oblog	Nastajanje oblog preprečimo z nanosom PVD-prevleke ali z ionsko implantacijo dušika.
problem polnjenja	prevleka z majhnim trenjem (vrsta prevleke je odvisna od vrste plastike)

Tabela 2: Primerjava različnih postopkov zaščite orodij za oblikovanje plastike

	Postopek površinske zaščite			
	PVD	PACVD	Plazemsko nitriranje	Ionska implantacija
Delovna temperatura	180–450 °C	500–520 °C	480–580 °C	<200 °C
Debelina prevleke, difuzijske cone, globine implantacije	2–5 µm	2–5 µm	20–300 µm	<0,4 µm
Vpliv površinske obdelave, oblike orodja in dimenzije	zanemarljiv	manjše dimenzijske spremembe, zaobljenje ostrih robov	manjše dimenzijske spremembe	ni vpliva
Optimalne lastnosti	preprečuje adhezijsko in abrazijsko obrabo in v manjši meri korozijsko	preprečuje adhezijsko in abrazijsko obrabo	Preprečuje adhezijsko obrabo, v manjši meri tudi abrazijsko in korozijsko	preprečuje adhezijsko in korozijsko obrabo
Področje uporabe	zaščita vseh sestavnih delov orodja z izjemo delov z ozkimi režami ali luknjami	zaščita orodij s komplicirano geometrijo (luknje, utori)	najpogostje se uporablja v kombinaciji s PVD-prevlekami	manjši deli orodja (npr. deli ventila za odzračevanje)

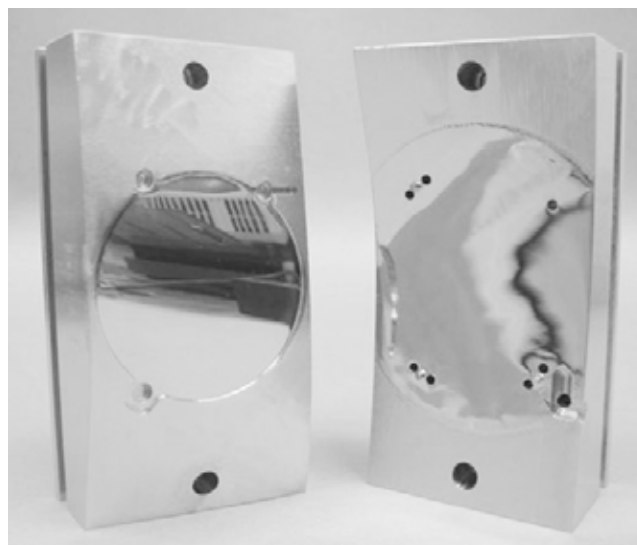
bakrovih, železovih in titanovih oksidov so polarne spojine, zato nastane v nepolarnem mediju, kot je PE, kosmičenje. Posledica je nehomogena barva izdelka. Tudi kosmičenje pigmentov se v veliki meri prepreči, če ekstruzijski polž zaščitimo s trdo TiN- ali TiAlN-prevleko. Pojav makrodelcev opazimo tudi pri

oblikovanju polikarbonatov (PC). V tem primeru nastanejo razpadni produkti na osnovi ogljika, ki se združujejo v makrodelce. TiN-prevleka prepreči razpadanje PC.

V nekaterih primerih dosežemo zadovoljivo zaščito orodij za oblikovanje plastike le s kombinacijo



Slika 3: Matrice iz elektrolitskega niklja, ki smo jih zaščitili z nizkotemperaturno CrN-prevleko, v proizvodnji zob iz polimetilmetakrilata (PMM) v podjetju Polident (Volčja Draga pri Novi Gorici)



Slika 4: Orodje za brizganje plastike v proizvodnji podjetja Hella (Ljubljana), ki smo ga zaščitili s TiN-prevleko

plazemskega nitriranja in trde PVD-prevleke. Tak primer so orodja za oblikovanje plastike z veliko vsebnostjo steklenih vlaken. Konkreten primer je orodje za izdelavo plastičnih ohišij iz poliamida s 35-odstotno vsebnostjo steklenih vlaken. Zahtevana globina nitriranja je od 0,15 mm do 0,3 mm in je odvisna od vsebnosti kroma v jeklu. Trda CrN-prevleka debeline 6 μm v obliki večplastne strukture zagotovi ne samo ustrezno abrazijsko, ampak tudi korozijsko odpornost. Tudi orodja za izdelavo zelo gladkih površin (npr. reflektorji za žaromete) se pogosto zaščitijo s kombinacijo plazemskega nitriranja in nanosa PVD-prevleke. Tako zaščiteno orodje, narejeno iz jekla za delo v toplem, obdrži majhno hrapavost in sijaj tudi po veliki seriji brizgov. Dupleksni postopek zaščite je v primerjavi z nanosom PVD-prevlek precej dražji.

Trde prevleke ne zagotavljajo samo zaščite orodja pred obrabo, ampak so zaradi izrazite barve tudi indikator obrabe. Uporabnik orodja lahko dovolj zgodaj (ko so poškodbe še dovolj plitve) opazi začetek obrabe orodja in pravočasno ukrepa.

4 SKLEP

Trde PVD-prevleke lahko znatno povečajo obstojnost orodja za oblikovanje plastike (tudi deset- in večkrat). Če so orodja prekrita s trdo PVD-prevleko (slika 3, 4), je potrebno manj pogosto čiščenje orodja, izmetavanje izdelkov je lažje, tok taline je lažji, kakovost površine izdelkov pa boljša. Najbolj univerzalna prevleka je CrN, ki je primerna za zaščito orodij za oblikovanje termoplastov, duroplastov in elastomerov. TiN-prevleka je uspešna predvsem pri zaščiti orodij za oblikovanje nekaterih termoplastov. Kadar oblikujemo plastiko z veliko koncentracijo polnil, je najbolj primerna zaščitna prevleka na osnovi TiAlN.

LITERATURA

- ¹B. Navinšek, Trde zaščitne prevleke, Institut "Jožef Stefan", 1993
- ²O. Kayser, Vacuum in Forschung und Praxis 14 (2002) 3, 156–160
- ³E. J. Bienk, N. J. Mikkelsen, Wear 207 (1997), 6–9
- ⁴O. Kayser, Kunststoffe plast Europe, July 1995, 11–13
- ⁵http://www.tribo.dk/plastics_moulds.html
- ⁶P. Panjan, M. Čekada, Zaščita orodij s trdimi PVD-prevlekami, Institut "Jožef Stefan", 2005

VRSTIČNA TUNELSKA MIKROSKOPIJA IN ŠTUDIJ POVRŠIN

Marko Viršek, Maja Remškar

Institut "Jožef Stefan", Jamova 39, 1000 Ljubljana

POVZETEK

Vrstična tunnelska mikroskopija izkorišča tunnelski tok med vzorcem in ostro konico za študij površin z atomsko ločljivostjo. Topografska slika površine je zapletena konvolucija geometrijskih in elektronskih lastnosti površine. Pri *I-V*-spektroskopiji merimo lokalno tunnelsko prevodnost, ki je povezana z lokalno gostoto elektronskih stanj v vzorcu. *I-z*-spektroskopijo uporabljamo pri določanju lokalne vrednosti izstopnega dela. S tokovno tunnelskospektroskopskim slikanjem lahko po energijah mapiramo elektronsko zgradbo površine.

Scanning tunneling microscopy and surface study

ABSTRACT

Scanning tunneling microscopy uses tunneling current between a sample and a sharp tip for the atomic resolution surface studies. Topographic image of the surface is a complicated convolution of geometric and electronic properties of the surface. At *I-V* spectroscopy local tunneling conductance is measured, which is connected with local density of electronic states of the sample. *I-z* spectroscopy is used for determining of the work function local value. With current imaging tunneling spectroscopy electronic structure of the surface can be mapped by energies.

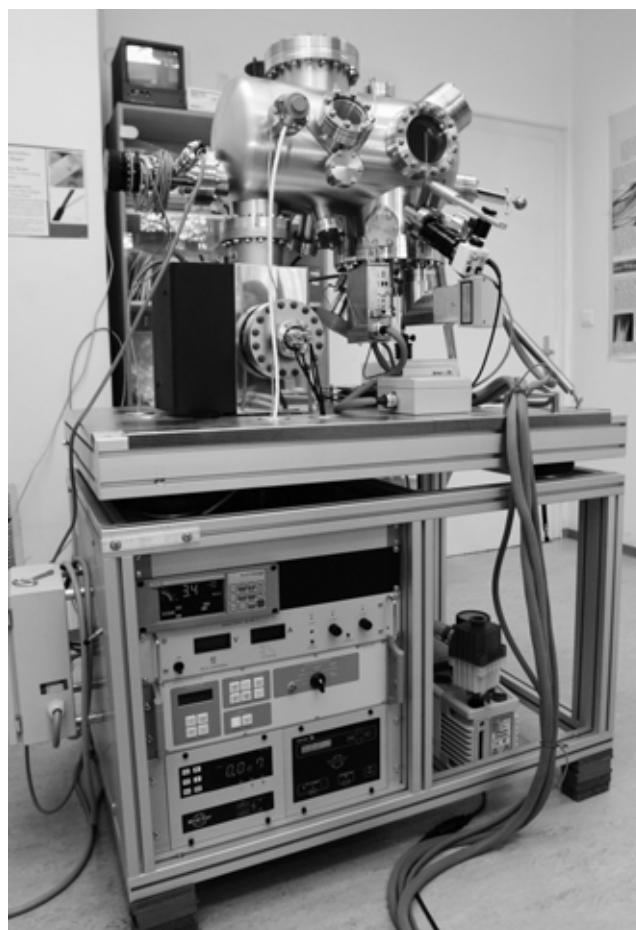
1 UVOD

Ta prispevek se sklada z novo pridobitvijo na Institutu "Jožef Stefan", in sicer v Laboratoriju za sintezo anorganskih nanocevk in nanovrvic v Odseku za fiziko trdne snovi (F5). Gre za kombiniran inštrument (slika 1), ki združuje vrstični tunnelski mikroskop in mikroskop na atomsko silo. Mikroskop deluje pri sobni temperaturi v območju ultravisokega vakuumu in z obema načinoma delovanja omogoča slikanje z atomsko ločljivostjo. V tem prispevku se bomo omejili na osnovne načine delovanja vrstičnega tunnelskega mikroskopa.

Pri študiju površin nas zanimata njihova kristalna in elektronska zgradba. Zaradi prekinitve tridimenzionalne periodičnosti na površini kristala so te lastnosti v splošnem drugačne kot v njegovi notranjosti. Vrstična tunnelska mikroskopija (STM, scanning tunneling microscopy) je edina metoda, ki omogoča hkratni študij geometrijskih in elektronskih struktur na površini, čeprav ločevanje med temi informacijami ni enostavno. Z STM lahko raziskujemo prevodniška in polprevodniška površinska stanja z atomsko ločljivostjo. Z drugimi metodami lahko določamo bodisi kristalografsko zgradbo (uklonske metode, npr. uklon nizkoenergijskih elektronov, LEED) bodisi elektronsko strukturo (spektroskopske metode, npr. spektroskopija rentgensko vzbujenih fotoelektronov, XPS). Vse te metode pa merijo pov-

prečja velikega števila atomov na površini (reda 10^9), medtem ko STM omogoča meritve na posamičnih atomih.

Prvi vrstični tunnelski mikroskop sta v zgodnjih osemdesetih letih sestavila Gerd Binnig in Heinrich Rohrer ⁽¹⁾, ki sta za ta dosežek prejela Nobelovo nagrado za fiziko leta 1986. Princip delovanja mikroskopa je enostaven: ostro konico približamo tako blizu vzorca, da se začnejo valovne funkcije atoma na konici in atomov vzorca prekrivati. Ko med konico in vzorec pritisnemo majhno napetost, steče med njima tunnelski tok, ki je močno odvisen tako od razdalje med vzorcem in konico kot tudi od elektronskih stanj na konici oziroma vzorcu. S spreminjanjem razdalje ter napetosti med vzorcem in konico dobimo različne slike površine, ki so odvisne od topografije površine, lokalne gostote elektronskih



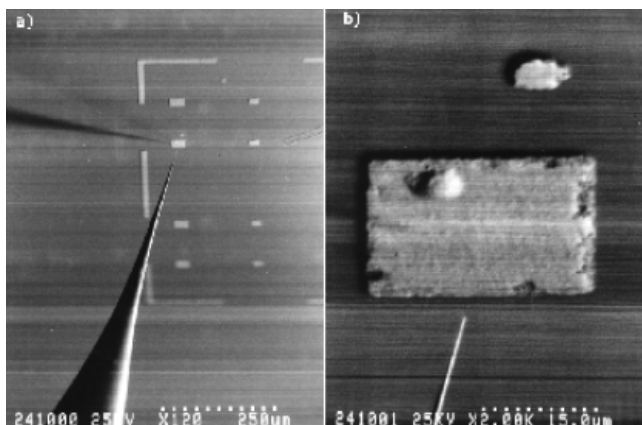
Slika 1: Omicronov kombiniran inštrument, ki združuje vrstični elektronski mikroskop in mikroskop na atomsko silo. Je nova pridobitev v Laboratoriju za sintezo anorganskih nanocevk in nanovrvic, v Odseku za fiziko trdne snovi (F5) Instituta "Jožef Stefan".

stanj na površini, elektronskega stanja konice in velikosti izstopnega dela na obeh straneh. Slika, ki jo dobimo z vrstično elektronsko mikroskopijo, vsebuje veliko medsebojno prepletenih informacij, zato je najtežji del mikroskopije interpretacija rezultatov.

2 ZGRADBA VRSTIČNEGA TUNELSKEGA MIKROSKOPA

Bistveni element STM-a je ostra **konica** (kovinska, po navadi iz W, slika 2, ali Pt/Ir, lahko pa je tudi polprevodniška) s krivinskim radijem nekaj nanometrov. Idealna konica ima na koncu en sam atom, v naslednji vrsti tri, potem sedem itd. Konica je najbolj problematičen del mikroskopa, saj je fizikalno in kemijsko relativno nestabilna. Sama konica določa lateralno ločljivost mikroskopa (reda 0,2 nm, če tunelski tok teče po prerezu enega samega atoma na konici, slika 5) in preko elektronskega stanja (ki pa ga ne poznamo natančno) vpliva tudi na obliko topološke slike in na rezultat spektroskopije. Konice pripravljajo iz tankih žic z rezanjem, lomljenjem, brušenjem itd. ⁽²⁾ Standardna metoda za izdelavo volframovih konic je elektrokemijsko jedkanje v NaOH ⁽³⁾. Dodatno se konico lahko obdeluje s kontroliranim zaletavanjem konice v površino (npr. zlata), z emisijo elektronov v električnem polju, s pregrevanjem, z obstreljevanjem z ioni itd. ⁽²⁾ Pomaga tudi vrstičenje konice nad površino, saj napetost v reži pomaga oblikovati konico. Atomi na površini konice imajo zaradi nepopolnega senčenja elektronov po navadi pribitek pozitivnega naboja. Če pritismo negativno napetost na vzorec, lahko ta povzroči migracijo atomov proti vrhu konice, kar ponavadi povzroči nastanek zelo ostre konice. Pri topi konici pa se lahko dva ali več atomov nahaja na isti razdalji, tako da dobimo tuneliranje na več mestih naenkrat in s tem večkratno sliko.

Pri mikroskopiranju premikamo bodisi vzorec bodisi konico. Na začetku eksperimenta moramo



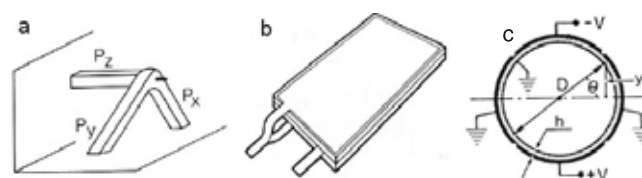
Slika 2: Slika volframove konice za STM, posneta z vrstičnim elektronskim mikroskopom (SEM) v bližini mikroelektronskega vezja pri 120-kratni povečavi (a), 2000-kratni povečavi (b) ⁽⁴⁾

konico pripeljati na razdaljo, ko začne teči tunelski tok. Grobo premikanje lahko dosežemo na različne načine, npr. s koračnim motorjem, z ročnim privijanjem vijakov ali pa z vztrajnostnim drsenjem piezoelektrika ⁽⁵⁾. Pri zadnjem z uporabo žagaste napetosti primerne oblike piezocevko najprej premaknemo počasi, tako da nosilna ploščica sledi, nato pa cevko vrnemo v začetno lego tako hitro, da ploščica zaradi vztrajnosti zdrsne. Pri finih premikih vedno uporabljamo piezoelektrične skenerje. V piezoelektriku (npr. kremen, cirkonijev titanat) se pri spremembi zunanje električnega polja spremeni razdalja med atomi, kar na zgornji meji omogoča premike do nekaj mikrometrov pri napetostih nekaj sto voltov in na spodnji meji premike reda 0,001 nm pri napetostih pod stotinko volta. Zaradi histereze in relativno nizke Curiejeve temperature piezoelektrik ne smemo preveč segreti, da ne pride do depolarizacije.

Skener je lahko trinožni (slika 3), sestavljen iz treh podolgovatih, medsebojno pravokotnih (x , y , z) piezo kosov, s tipično občutljivostjo 0,5 nm/V. Bimorfni skener je iz dveh zlepljenih trakov in omogoča večje premike. Cevni skener je najbolj tog, napetosti med štirimi pari elektrod na zunanji strani in elektrodo na notranji strani omogočajo premike prostega konca v vseh treh smereh, tipična občutljivost je 4 nm/V v smeri z . V ravnini se tak skener pomika po obodu krogle, to napako pa se da kompenzirati z dodatnim pomikom v smeri z .

Pri eksperimentu sta konica in površina tipično odmaknjeni za 0,3–0,6 nm, pri tem pa je tunelski tok eksponentno odvisen od medsebojne razdalje in se pri premiku za 0,1 nm spremeni za približno en red velikosti. S tem je določena vertikalna ločljivost, ki je reda 0,01 nm ali še boljše. Zato je zelo pomembna mehanska stabilnost špranje, ki je odvisna od zunanjih ter notranjih vibracij. Zunanjih vibracij se znebimo z izolacijo z vzmetmi ali z dušenjem z vrtinčnimi tokovi, vibracij pri skeniranju pa s togo izdelanimi komponentami (najboljši je cevni skener) in omejitvijo hitrosti skeniranja pod najnižjo mehansko lastno frekvenco (reda 1 kHz).

Različne izvedbe vrstičnih tunelskih mikroskopov delujejo v različnih temperaturnih območjih, od nizkih



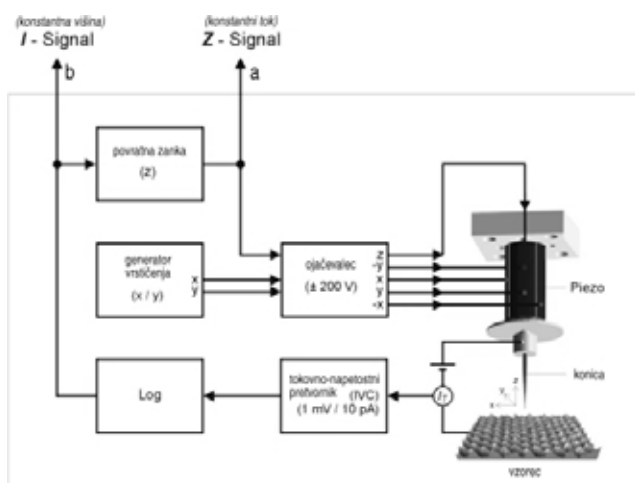
Slika 3: Različne izvedbe piezoskennerjev: a) trinožni skener; b) bimorfni skener; c) cevni skener. V zadnjem primeru dosežemo z nasprotno napetostjo na nasprotnih parih elektrod premik vrha cevi ⁽⁵⁾.

temperatur (tekoči helij) do visokih. Pri nizkih temperaturah je sistem bolj stabilen, močno je zmanjšana difuzija, tako da je nizkotemperaturna izvedba (LT-STM) učinkovito orodje predvsem pri manipulaciji s posamičnimi molekulami ⁽⁶⁾, kar je v primeru večjih organskih molekul sicer možno tudi pri sobni temperaturi ⁽⁷⁾. Tunelski mikroskopi lahko delujejo na zraku, vendar se po navadi dela v območju ultravisokega vakuumu (reda 10^{-10} mbar), kar prepreči oksidacijo, adsorpcijsko kontaminacijo površin in poveča ločljivost zaradi zmanjšanja interakcije med konico in molekulami plina v okolici.

3 TOPOGRAFSKO SLIKANJE

Z STM merimo tunelski tok med konico in površino vzorca v odvisnosti od lege konice in tunelske napetosti: $I = I(x, y, z, V)$. Poleg tega pri samem eksperimentu spreminjamo še parametre, ki prav tako vplivajo na rezultat (število točk, hitrost skeniranja, odzivnost povratne zanke ...). Na tunelski tok in s tem na sliko vplivajo napetost, širina tunelske špranje, izstopno delo Φ , gostota elektronskih površinskih stanj na vzorcu in konici ter interakcija med vzorcem in konico.

Najbolj pogost je način slikanja pri **konstantnem tunelskem toku** (slika 4), ki ga nastavimo na željeno vrednost, po navadi od nekaj pikoamperov do nekaj nanoamperov. Poleg tega tudi napetost nastavimo na pametno izbrano vrednost. Konico najprej približamo na razdaljo, pri kateri je ta tok dosežen. Dokler še ni nevarnosti trčenja konice v vzorec, približevanje



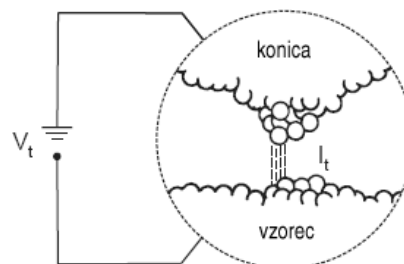
Slika 4: Princip topografskega slikanja z vrstičnim tunelskim mikroskopom: a) slikanje pri konstantnem toku: Ko s konico vrstičimo po površini, povratna zanka kontrolira višino konice, tako da tunelski tok ostaja konstanten. Višino konice (signal z iz piezo skenerja) na računalniku predstavimo kot dvodimenzionalno sliko $z(x, y)$. b) slikanje pri konstantni višini: Položaj piezo skenerja v z -smeri je konstanten. Dvodimenzionalno sliko dobimo iz podatka za tunelski tok, torej $I(x, y)$. V obeh primerih je tunelska napetost V konstantna.

poteka z ročno kontrolo mehanizma, približevanje pri tem opazujemo z optičnim mikroskopom ali CCD-kamero. Na primerni razdalji pa vključimo avtomatsko približevanje, ki ga uravnava elektronika.

Potem začnemo skenirati v ravnini x - y , pri tem razlika med dejansko in nastavljenno vrednostjo tunelskega toka krmili napetost na pomiku skenerja v z -smeri (V_z) tako, da ostane tunelski tok nespremenjen. To v primeru kemijsko homogenega vzorca z nelokaliziranimi elektronskimi stanji pomeni konstantno razdaljo med vzorcem in konico. Tako konica sledi topografiji površine in dobimo tridimenzionalno sliko površine na podlagi $V_z = V_z(x, y, z)$. Zapisujemo lahko tudi razliko med dejanskim in nastavljenim tunelskim tokom, saj popolnoma konstantnega toka zaradi končne hitrosti skeniranja ne moremo doseči. Kot bomo navedli v nadaljevanju, je tunelski tok sorazmeren lokalni gostoti površinskih stanj ⁽⁸⁾.

Za površine kovin je značilna precej konstantna gostota stanj pri $E \approx E_f$ in neusmerjenost vezi, tako da je rezultat dejanska slika atomske strukture površine. Zato je oblika topografske slike kovinske površine praktično neodvisna od tunelske napetosti. Interpretacija tunelskih slik polprevodniških kristalov ni tako preprosta, ker se gostota stanj okoli E_f precej spreminja in tako pri različnih napetostih dobimo različne slike.

Drugi način je slikanje **pri konstantni višini** (slika 4), pri katerem je konstanten položaj skenerja v smeri z . Pri tem merimo $I = I(x, y)$, ki je mera za velikost tunelske špranje in s tem topografske slike površine. Napetost je spet stalna. Metoda je uporabna le pri atomsko gladkih podlagah, kjer ni nevarnosti za trčenje konice ob površino. Hitrost skeniranja pa je lahko do tisočkrat večja kot pri konstantnem toku, saj se izognemo prilagajanju višine preko povratne zanke. Velike hitrosti slikanja omogočajo tudi študij procesov na površinah v realnem času, pa tudi popačenje slike zaradi piezoelektričnega in termičnega lezenja vzorca so manjša.



Slika 5: Shematska ilustracija tunelske reže med konico in vzorcem. Zmožnost slikanja z atomsko ločljivostjo je posledica eksponentne odvisnosti tunelskega toka od razdalje med konico in vzorcem. Tako praktično ves tunelski tok teče iz najbolj zunanjega atoma na konici oz. nanj, kar določa lateralno ločljivost reda 0,2 nm.

Osnovne poskusov s tuneliranjem elektronov nam razloži že obravnava enodimenzionalnega primera tuneliranja iz kovine v kovino preko vakuumske špranje ⁽⁹⁾, torej s potencialno plastjo. Z osnovno kvantno mehaniko pridemo do približnega rezultata, da tok med dvema elektrodama (konico in vzorcem) eksponentno pada z velikostjo vakuumske špranje med njima, razpadna konstanta k v eksponentu pa je odvisna predvsem od lokalne vrednosti izstopnega dela elektrod. Značilna vrednost izstopnega dela je nekaj elektronvoltov, razpadna konstanta k pa je reda $0,1 \text{ nm}^{-1}$. Tako se tunelski tok pri spremembi vakuumske špranje za $0,1 \text{ nm}$ spremeni za približno en red velikosti.

V primeru kovinskih elektrod je tok približno sorazmeren tunelski napetosti in lokalni gostoti površinskih elektronskih stanj (LDOS). Pri tem tok vedno izvira iz stanj v okolici Fermijeve energije, pri čemer ključno vlogo igra predznak tunelske napetosti. V primeru ozemljenega vzorca dobimo pri pozitivni napetosti na konici tuneliranje iz zasedenih stanj vzorca v nezasedena stanja konice, medtem ko pri negativni napetosti elektroni tunelirajo iz konice v nezasedena stanja vzorca. Glede na predznak napetosti lahko torej slikamo bodisi zasedena bodisi nezasedena površinska elektronska stanja vzorca v okolici Fermijeve energije. V primeru polprevodnikov je položaj nekoliko drugačen, saj v okolici Fermijeve energije ni elektronskih stanj. Zato tunelski tok steče šele pri napetosti, ki usteza energijski špranji polprevodnika.

Nadaljnje teorije poskušajo rešiti problem tuneliranja v treh dimenzijah z realističnimi potenciali, kar pa je zelo zapleten problem. Drugačen način omogoča Bardeenova perturbacijska teorija ⁽⁵⁾, pri kateri se poišče ločeni rešitvi Schrödingerjeve enačbe za konico oziroma vzorec, tunelski tok pa je odvisen od prekrivanja valovnih funkcij vzorca in konice. Po tej teoriji lahko s t. i. pravilom odvodov iz rezultatov izvednotimo valovno funkcijo konice, če jo približno poznamo. To je podlaga za simuliranje STM-eksperimentov.

5 STM IN SPEKTROSKOPSKE METODE

Lokalno vrednost izstopnega dela lahko določimo z I - z -spektroskopijo, pri kateri na danem mestu (x, y) konice nad vzorcem spreminjamo razdaljo z med konico in vzorcem pri konstantni napetosti, merimo pa spremembo tunelskega toka. Razdaljo z se po navadi spreminja z izmenično napetostjo, npr. tako da na piezoelektriku povzročimo modulacijo reda $0,005 \text{ nm}$ pri frekvenci $\approx 2 \text{ kHz}$. Rezultat predstavimo v obliki $d \ln I/dz$, saj je ta izraz sorazmeren lokalni vrednosti izstopnega dela. Vzemimo, da ima majhno področje

na vzorcu zaradi drugačne kemijske sestave nižje izstopno delo kot okolica. Tako bo gostota tunelskega toka na tem področju večja kot v okolici. Pri slikanju topografije z metodo konstantnega toka bomo zato na izbranem področju dobili navidezno grbo, saj se bo konica odmaknila na večjo razdaljo, da bo tunelski tok ostal nespremenjen. Obe vrsti podatkov $z = z(x, y)$ in $d \ln I/dz(x, y)$ je mogoče zbrati istočasno. S primerjavo obeh topografskih slik je potem mogoče razlikovati prave topografske spremembe na površini od navideznih, ki jih povzročajo spremembe izstopnega dela zaradi lokalnih razlik v kemijski sestavi površine ⁽¹¹⁾.

Še pomembnejša tunelska spektroskopska tehnika je I - V -spektroskopija, ki pomaga pri razlikovanju med stukturinimi in elektronskimi komponentami kontrasta na sliki. Rezultat spektroskopije lahko podamo kot karakteristiko I/V ali kot $(dI/dV)/(I/V)$ v odvisnosti od e_0V , torej energije glede na Fermijev nivo. Pri meritvi I - V -karakteristike se konica nahaja na stalni oddaljenosti od vzorca, torej je povratna zanka izključena, napetost pa po korakih spreminjamo in merimo tok. Z meritvami gostote stanj na izbranih lokacijah $r(r = r_0, E)$ je mogoče določiti energijske nivoje površinskih stanj in prikazati prostorsko porazdelitev lokaliziranih stanj $r(r, E \approx E_0)$ na tunelsko spektroskopskih slikah.

Za slikanje takih spektroskopskih slik je najustrenejša metoda CITS (current imaging tunneling spectroscopy) ⁽¹¹⁾. Pri tej je povratna zanka vključena le približno 25 % časa zadrževanja na posamezni točki (x, y) med vodenjem konice nad vzorcem. V tem času sta tunelski tok in napetost konstantna (I_0, V_0), signal V_z pa je uporabljen za navadno topografsko sliko površine $z(x, y)$. Med preostalim časom, ko je povratna zanka izključena, pa instrument v nekaj milisekundah izmeri karakteristiko $I-V$ pri več vrednostih napetosti v primernem intervalu okoli V_0 . S takim postopkom dobimo med vodenjem konice nad površino vzorca poleg topografske slike pri I_0 še po eno spektroskopsko sliko $I_i(x, y)$ za vsako izbrano vrednost V_i . V I - V -karakteristiki se pojavijo skoki pri tistih energijah, kjer se nahajajo površinska stanja. Ta stanja lahko z metodo CITS prikažemo kot diferenčne tokovne slike $\Delta I_{V_i, V_j}(x, y)$, pri čemer sta V_i in V_j tunelski napetosti tik nad opaženim skokom prevodnosti oziroma pod njim.

6 FIZIKA POVRŠIN IN STM NA POVRŠINI SILICIJA

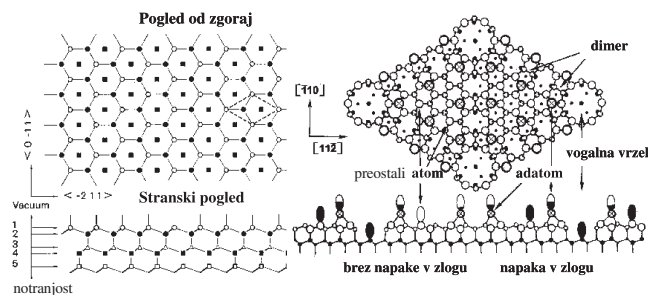
Fizika površin raziskuje strukture na veliki in majhni skali, ki ju ločujemo, saj nekaterih pomembnih makroskopskih pojavov, kot sta npr. kataliza in trenje, na mikroskopski skali še ne razumemo. STM je tehnika, ki preučuje površine na atomski skali. Površina, ki jo opazujemo z STM, mora biti prevodnik

ali polprevodnik. V primeru večjih napetosti in predvsem višjih temperatur je možno eksperimentiranje tudi na nekaterih (slabih) izolatorjih ⁽¹²⁾. Pri tem pa se moramo zavedati, da se površina kristala praviloma razlikuje od njegove notranjosti.

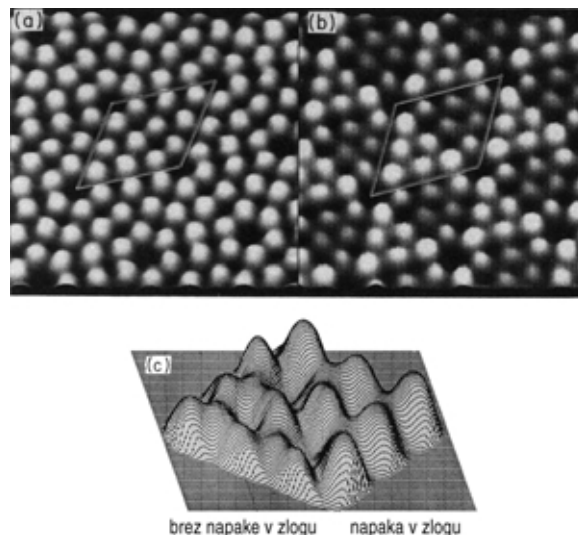
Idealno površino si predstavljamo tako, da popolno translacijsko simetrijo kristala prekinemo z neko ravnino. Taka idealna površina zaradi prostih vezi velikokrat ni stabilna in se po navadi rekonstruira. Atomi se v eni ali več atomskih plasteh na površini kristala preuredijo v konfiguracijo z manjšim številom prostih vezi in zaradi tega z manjšo površinsko energijo glede na nerekonstruirano površino. V večini primerov so parametri osnovnih celic takih površinskih rekonstrukcij mnogokratniki parametrov osnovnih celic kristalne podlage, pogosto pa so celice tudi zasukane za neki kot θ glede na podlago. Zato jih v splošnem označujemo kot rekonstrukcije ($n \times m$, θ). Rekonstrukcija je najbolj značilna za polprevodnike, katerih vezi so močno lokalizirane in usmerjene, kar povzroči nastanek prostih vezi na površini. Pri večini kovin do rekonstrukcije zaradi prevladujočih s -orbital ne pride, medtem ko poznamo rekonstrukcije v primerih kovin z lokaliziranimi d - ali f -elektroni. Na površini potekajo tudi drugi pojavi kot so relaksacija, procesi adsorpcije in desorpcije itd.

STM-slike na površinah polprevodnikov so zelo odvisne od napetosti med konico in vzorcem. Topografski maksimumi so po navadi povezani s prostimi vezmi na površini. Za prikaz metod, ki do neke mere razlikujejo prispevek geometrijske in elektronske strukture k sliki in za razumevanje informacij, ki jih pri tem dobimo, so najprimernejše rekonstruirane površine polprevodnikov.

Površina Si (111) se po kratkem pregrevanju nad 1200 K in nato počasnem ohlajanju v ultravisokem vakuumu rekonstruira v površinsko superstrukturo 7×7 , ki ima 49-krat večjo osnovno celico kot notranjost Si. Na sliki 6 sta prikazana idealna in rekonstruirana površina Si (111). Pri tej površinski rekonstrukciji se število prostih vezi glede na osnovno celico rekonstruirane površine zmanjša iz 49 na 19. Prva topografska STM-slika z atomsko ločljivostjo je

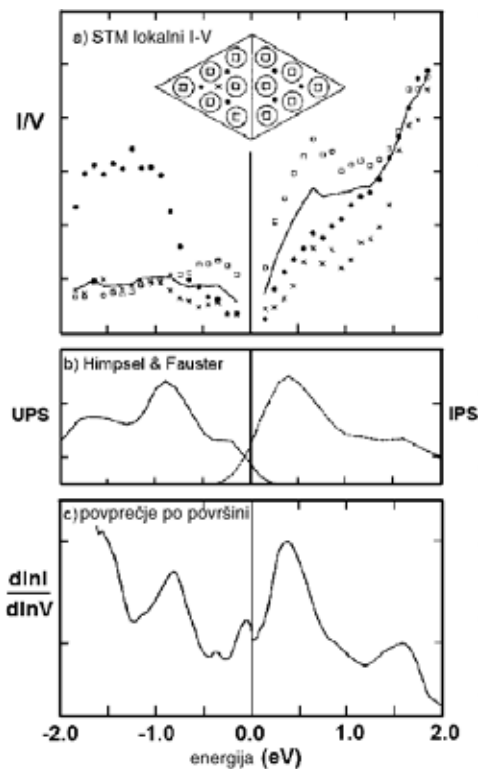


Slika 6: Levo: Idealna površina silicija (1×1). Desno: model DAS ⁽⁵⁾, ki opisuje 7×7 rekonstrukcijo silicija v ravnini (111).

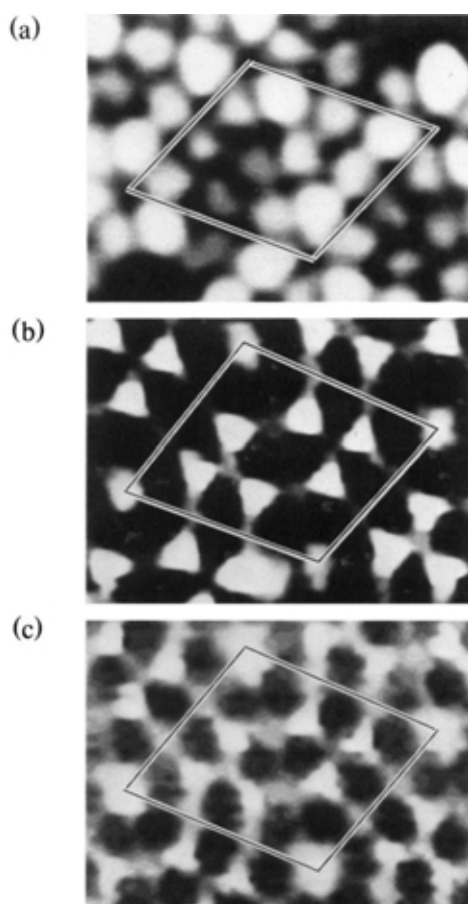


Slika 7: Pri STM-slikah na Si (111) 7×7 , posnetih pri (a) pozitivni napetosti na vzorcu je kontrast vseh 12 dodanih atomov enak. Pri slikah z (b) negativno napetostjo na vzorcu pa so dodani atomi iz polovice osnovne celice z napako zloga videti višje kot tisti, kjer ni napake zloga. S povečanjem napetosti (c) na vzorcu na -3 V, postanejo vidni tudi preostali atomi ⁽¹³⁾.

bila dobljena na taki površini Si(111) 7×7 .⁽¹⁴⁾ Taka topografska slika (slika 7) razkriva 12 maksimumov na osnovno celico, ki jih lahko pripišemo prostim vezem na 12 t. i. dodanih atomih na površini strukture (7×7). Vsak dodan atom je povezan s tremi vezmi na



Slika 8 (levo): a) Tunelska spektroskopija na posameznih lokacijah znotraj osnovne celice Si (111) 7×7 . b) Rezultat ultravijolične fotoemijske spektroskopije v primerjavi z c) rezultatom tunelske spektroskopije, izpovprečenim čez večje območje



Slika 9 (desno): CITS-slika na Si (111) 7×7 , prispevki površinskih stanj so iz energijskih okolice pri a) $-0,35$ eV, b) $-0,8$ eV in c) $-1,7$ eV ⁽¹⁵⁾.

spodaj ležečo plast, ena vez od štirih pa tako ostane prosta. Proste vezi na dodanih atomih vsebujejo po en elektron, torej so polzasedene in lahko prispevajo k toku tako zasedenih kot nezasedenih stanj. V tem primeru se opaženi maksimum ne spremeni pri nasprotno predznačeni napetosti, kar je poseben primer, pri katerem maksimum dejansko pomeni pozicijo atoma na površini. Tako lahko premik maksimuma direktno interpretiramo kot točkovni defekt v razporeditvi dodanih atomov.

STM-raziskave so pokazale, da med strukturnimi modeli, postavljenimi na osnovi rezultatov nizko-energijskega elektronskega uklona (LEED), ustreza dejanski strukturi le model DAS (dimer-atom-stacking fault)⁽⁷⁾. Po tem modelu tvorijo atomi Si vzdolž robov rekonstruirane osnovne celice in njene krajše diagonale 9 dimer oz. dvojic (D). V vrhni plasti celice je 12 t. i. dodanih atomov (A), v eni od obeh trikotnih polovic celice pa je tudi napaka v zlogu (S) Si-plasti. Oglišča celice so značilna po tem, da na njih ni dodanih atomov. Na topografski STM-sliki osnovno celico zlahka razpoznamo po manjkajočih dodanih atomih na ogliščih. 19 prostih vezi v osnovni celici se nahaja na 12 dodanih atomih, na 6 t. i. preostalih atomih in na enem atomu na dnu vogalne vrzeli.

Čeprav je glavni prispevek k topografski STM-sliki izvira od dodanih atomov, obstaja še znaten elektronski prispevek h kontrastu iz drugih mest na površini. Pri STM-slikah, posnetih pri pozitivni napetosti na vzorcu (slika 7 a), je kontrast vseh 12 dodanih atomov enak. Pri slikah z negativno napetostjo na vzorcu (slika 7 b) pa so dodani atomi iz polovice z napako zloga videti višje kot tisti, kjer napake zloga ni. Poleg tega so dodani atomi v bližini vogalnih vrzeli videti rahlo višji kot tisti bližje centra celice. S povečanjem napetosti na vzorcu na -3 V, postanejo vidni tudi preostali atomi (slika 7 c).

Te napetostno odvisne topografske STM-slike lahko bolje razumemo z lokalnimi tunnelskimi meritvami. Meritve prevodnosti (I/U v odvisnosti od U), napravljene na različnih točkah znotraj specifičnih lokacij v Si (111) 7×7 osnovni celici (slika 8 a), kažejo maksimume pri določenih vrednostih napetosti, ki ustrezajo določenim površinskim energijskim stanjem. Dobro ujemanje med ultravijolično fotoemisijno spektroskopijo (UPS) in STM-spektroskopijo, povprečeno preko večjega področja, je prikazano na slikah 8 b in 8 c. Pri energijah površinskih stanj se pojavijo dodatni prispevki k toku, kar spremeni slike.

Te informacije najzornije prikaže slikanje s tokovno tunnelsko spektroskopijo (CITS). Ugotavljamo, da stanja blizu $-0,35$ eV (slika 9 a) in blizu $0,5$ eV pripadajo 12 dodanim atomom, medtem ko stanje pri $-0,8$ eV (slika 9 b) pripada šestim preostalim atomom. Stanje pri $-1,7$ eV (slika 9 c) pa so pripisali stanjem na plasti silicijevih atomov pod preostalimi atomi. K stanju blizu $-0,35$ eV očitno tudi prispeva spodaj ležeča plast, ker slika prikazuje asimetrijo med polovicami z napako in brez napake v zlogu.

Zmožnost slikanja elektronskih stanj z atomsko ločljivostjo je edinstvena za STM. Poleg tega je metoda uporabna za karakterizacijo neperiodičnih površinskih struktur, kot so defekti, in njihovo povezavo z lokalno površinsko elektronsko strukturo. Defekti imajo pomemben vpliv na procese na površini, kot so kemične reakcije, naprševanje itd.

9 SKLEP

Glede na opisane mikroskopske in spektroskopske zmogljivosti je razumljivo, da je tunnelski mikroskop postal nepogrešljiv pripomoček za študij strukture in elektronskih lastnosti površin. V tem prispevku so opisane samo osnovne funkcije, ki jih lahko opravlja STM pri sobni temperaturi. Z vidika nanoznanosti je pomemben tudi razvoj nizkotemperaturnih tunnelskih mikroskopov ⁽⁶⁾, hlajenih s tekočim dušikom, katerih delovne temperature so manjše od 10 K. Pri nizkih temperaturah se difuzija molekul močno upočasnjuje, zato ti inštrumenti omogočajo načrtno premikanje

atomov in molekul ter druge manipulacije z nanoskopskimi delci. V primeru dovolj velikih molekul je kontrolirano premikanje možno tudi pri sobni temperaturi ⁽⁷⁾. Možno je tudi dodajanje molekul/ionov na površino in hkratno opazovanje procesov rasti in difuzije na površinah. Nekateri raziskovalne skupine delajo na križanju femtosekundne optične spektroskopije s tunelsko mikroskopijo. Zanimivo je tudi sočasno izvajanje tunelske mikroskopije in mikroskopije na atomsko silo ali pa presevne elektronske mikroskopije. Taki eksperimenti so pomembni za nadaljnji razvoj karakterizacije materialov z visoko ločljivostjo.

10 LITERATURA

¹G. Binnig, H. Rohrer, *Helv. Phys. Acta* 55 (1982), 726–735

²Ian H. Wilson, *Vacuum* 45, 6/7 (1994), 805

³R. M. Tromp, R. J. Hamers, J. E. Demuth, *Phys. Rev.* B34 (1986), 1388

⁴Domača stran raziskovalne skupine prof. U. Hartmanna, Universität des Saarlandes: <http://www.uni-saarland.de/fak7/hartmann/group.html>

⁵C. Julian Chen: *Introduction to Scanning Tunneling Microscopy*, Oxford University Press, New York, (1993)

⁶R. Žitko, I. Muševič, *Obzornik za matematiko in fiziko*, (16. 2. 2005)

⁶T. A. Jung, R. R. Schlittler, J. K. Gimzewski, H. Tang, C. Joachim *Science* 271 (5246) (1996), 181–184

⁷J. Tersoff, D. R. Hamann, *Phys. Rev.* B31, (1985) 805

⁸K. Takayanagi, Y. Tanishiro, M. Takahashi, S. Takahashi, *Surf. Sci.* 164 (1985), 367

⁹J. S. Villarubia, J. J. Boland, *Phys. Rev. Lett.* 63 (1989), 306

¹⁰R. M. Tromp, R. J. Hamers, J. E. Demuth, *Science* 3234, (1986), 404

¹¹M. R. Castell, P. L. Wincott, N. G. Condon, C. Muggelberg, G. Thornton, S. L. Dudarev, A. P. Sutton, G. A. D. Briggs, *Phys. Rev. B* 55 (1997), 7859

¹²Ph. Avouris, R. Wolkow *Phys. Rev. B* 39, (1989) 5091–5100

¹³G. Binnig, H. Rohrer, C. Gerber, E. Weibel, *Phys. Rev. Lett.* 50 (1983), 120

¹⁴R. J. Hamers, R. M. Tromp, J. E. Demuth *Phys. Rev. Lett.* 56 (1986), 1972–1975

TEHNIKE PRIPRAVE VZORCEV ZA PREISKAVE NA TEM (1. del) – Mehanska predpriprava vzorca

Medeja Gec, Miran Čeh

Institut "Jožef Stefan", Jamova 39, 1000 Ljubljana

POVZETEK

Preiskave s presevnim oziroma transmisijskim elektronskim mikroskopom (TEM) omogočajo določevanje in karakterizacijo strukture in kemijske sestave materialov (kovin, zlitin, keramike, kompozitov itd.) na mikrometrskem, nanometrskem in celo atomskem nivoju. Tovrstne preiskave zahtevajo pripravo kvalitetnega vzorca za TEM, saj je le-ta pogoj za uspešno mikroskopiranje. Danes uporabljamo za pripravo TEM-vzorcev številne tehnike, s katerimi lahko izboljšamo pripravo transparentnega dela vzorca, skrajšamo čas priprave, zmanjšamo artefakte, lokaliziramo področje tanjšanja in drugo. Prispevek opisuje konvencionalne tehnike mehanske predpriprave vzorca do ionskega jedkanja. Ta metoda kot tudi alternativne tehnike priprave vzorcev bodo opisane v naslednjih prispevkih.

TEM Specimen Preparation Techniques

ABSTRACT

Investigations using transmission electron microscopy (TEM) enable the chemical composition and crystal structure of materials (metals, alloys, composites, ceramics, etc.) to be determined in the micro, nano and atomic ranges. Preparing high-quality (TEM) specimens is of paramount importance in TEM studies. Today, various TEM specimen preparation techniques are used to improve large thin areas with thick rims, reduce preparation times and artefacts, locating the region of interest to be thin, etc. In this paper, the conventional TEM specimen preparation techniques are reviewed, up to ion milling. The method of ion milling and the other alternative techniques for specimen preparation will be reported in the next papers.

1 UVOD

Osnovni cilj priprave vzorca za preiskave s presevnim elektronskim mikroskopom (TEM) je priprava materiala v obliki tanke plasti (debelina do nekaj deset nanometrov), ki je prepusten za elektrone z visoko energijo (od 100 keV do 200 keV). Pri tem je željeno, da je preseвна (transparentna) čim večja površina vzorca, da ima vzorec enakomerno debelino ter da s pripravo ne povzročamo artefaktov, kot so spremembe v strukturi, amorfizacija in kristalizacija materiala oziroma spremembe v kemijski sestavi. Pomembno je tudi, da na vzorec med pripravo ne naneseimo nečistoč, ki pozneje v mikroskopu povzročajo njegovo kontaminacijo. Konvencionalna tehnika priprave vzorca za TEM obsega predvsem dva postopka, in sicer mehansko predpripravo ter kasnejše jedkanje s plazmo argonovih ionov do perforacije. Mehanska predpriprava obsega mehansko brušenje, dodatno jamičasto brušenje ter poliranje, s katerim odstranimo poškodbe, ki so posledica brušenja.

Priprava vzorca za TEM je v zadnjem času še posebej pomembna, saj so raziskave vse bolj usmerje-

ne na področje nanostrukturnih materialov, tj. na nanodelce, nanocevice, nanopalčke, tanke plasti, heteroplasti in različne nanoplastne strukture. Za ustrezno pripravo vzorca za TEM je torej pomembno, kakšen način oziroma tehniko priprave bomo izbrali ter seveda tudi naše izkušnje in spretnosti. Samo kvalitetno pripravljene vzorce za TEM nam namreč omogoča korektno karakterizacijo strukture in kemijskih značilnosti preiskovanega materiala.

2 KONVENCIONALNE TEHNIKE PRIPRAVE VZORCA ZA TEM

Osnovna konvencionalna tehnika priprave vzorca za TEM obsega mehansko predpripravo in kasnejše ionsko jedkanje. Po tej tehniki pripravljamo vzorce v poljubnem, prečnem ali vzdolžnem prerezu. Možne težave pri takšnem načinu priprave vzorcev so, da se pri obstreljevanju z visokoenergijskimi ioni na njegovi površini pojavi amorfna plast oziroma da se vzorci v mikroskopu kontaminirajo. V prispevku je opisan tipičen postopek mehanske priprave vzorca, saj je le-ta osnova za nadaljnjo pripravo, tj. ionsko jedkanje⁽¹⁾.

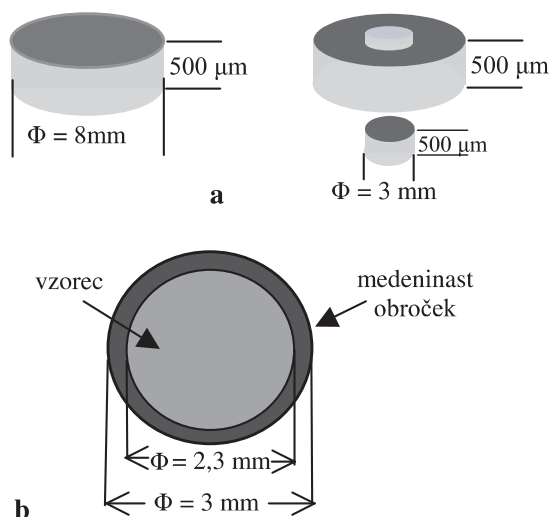
Med konvencionalne postopke priprave vzorcev lahko uvrstimo tudi tiste s kemijskim tanjšanjem in elektropoliranjem. Pri obeh postopkih pa je transparentnost površine težko nadzorovana, obe metodi pa se prvenstveno uporabljata za kovinske materiale.

2.1 Priprava vzorcev v poljubnem prerezu

Vzorce večjih koscev keramičnih materialov pripravljamo kot vzorce v poljubnem prerezu. Prednost tako pripravljenih vzorcev je, da imamo na voljo večjo preiskovano transparentno površino kot pri drugih postopkih priprave. Tako pripravljene vzorci se uporabljajo za preiskave velikosti in morfologije delcev, določevanje kristalografskih relacij med posameznimi zrni oziroma fazami, za preiskave strukture in kemijske sestave mej med zrni ter notranjih mej v materialih, planarnih napak in drugo.

2.1.1 Izvrtavanje vzorca

Za izvrtavanje vzorcev uporabljamo ultrazvočni vrtalnik. Začetni material za pripravo vzorca v poljubnem prerezu mora imeti debelino do 500 μm , da lahko iz njega izvrtamo valjček premera 2,3 mm ali 3 mm. Vzorce, kot so monokristali ali lomljivi mate-



Slika 1: a) Vzorec pred izvrtavanjem in po njem; b) lomljiv vzorec premera 2,3 mm ojačen z medeninastim obročkom

riali⁽²⁾, dodatno vstavimo v medeninasti obroček premera 3 mm z dodanim epoksi-lepilom, kot prikazuje slika 1. S tem vzorec ojačimo, da nam pri obdelovanju v kasnejših korakih priprave ne razpade.

2.1.2 Mehansko brušenje vzorca

Pri mehanskem brušenju vzorcev uporabljamo brusilnik (ročni ali strojni) za planparalelno brušenje. Z njim pripravljamo vzorce tako v poljubnem kot tudi tiste v prečnem in vzdolžnem prerezu. S kovinskim nosilcem vzorca določimo ničlo. Nosilec vzorca in velika polirna površina (podnožje) morata biti v isti ravnini. Če črna črtica na prozornem plastičnem obroču ni poravnana z ničlo, umerimo brusilnik tako, da zavrtimo spodnji črni umeritveni obroč in skalo nad obročem ($0\text{--}250 \mu\text{m}$) poravnamo s črtico. Nato iz ležišča odstranimo nosilec vzorca.

Izvrtan vzorec premera 3 mm z začetno debelino, npr. $500 \mu\text{m}$, prilepimo z voskom na kovinski nosilec pri $130 \text{ }^\circ\text{C}$. Nosilec z vzorcem postavimo v ležišče brusilnika. Na začetku odbrusimo na SiC-papirju gradacije 800 približno $200 \mu\text{m}$ materiala. Na papirjih gradacije 1000, 1200 in 2400 odbrusimo še nadaljnjih $50 \mu\text{m}$. Brusno površino omakamo z vodo, če pa je vzorec občutljiv nanjo, uporabimo drug primeren medij. Nosilec z vzorcem odstranimo iz ležišča, ga segrejemo na grelni plošči in previdno potisnemo z nosilca. Očistimo vosek na njem in nanesimo novega. Ker mora biti vzorec po mehanskem brušenju planparalelen, ga po istem postopku odbrusimo še na drugi strani do zelene debeline, tj. $70\text{--}120 \mu\text{m}$.

Vzorec mora biti po mehanskem brušenju na eni strani poliran. Tako odstranimo vse poškodbe, ki smo jih naredili pri brušenju. Poliramo na tkanini, ki ji dodamo 3-mikrometrsko diamantno pasto in polirno tekočino. Vzorec nato previdno odstranimo z nosilca, tako da ga segrejemo na $130 \text{ }^\circ\text{C}$ in očistimo v acetonu.

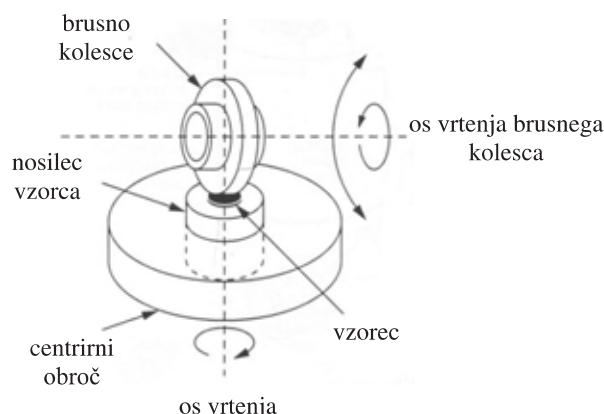
2.1.3 Jamičasto tanjšanje vzorca

Preden začnemo jamičasto tanjšati vzorec, ki smo ga pripravili z mehanskim brušenjem, z mikrometrskim vijakom izmerimo njegovo debelino. Za jamičasto tanjšanje uporabljamo poseben brusilnik, ki omogoča jamičasto brušenje vzorca z uporabo kolesca določenega premera (slika 2). Pred začetkom jamičaste tanjšanja določimo:

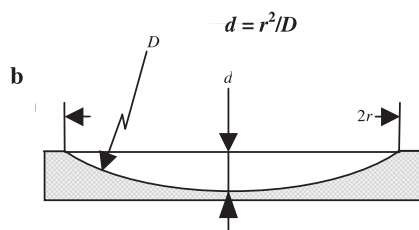
- velikost abrazivnega sredstva in medij
- velikost kolesca
- pritisk kolesca na vzorec
- hitrost vrtenja kolesca

Na sredino nosilca iz umetne snovi prilepimo z voskom vzorec pri $130 \text{ }^\circ\text{C}$. Rahlo ga pritisnemo, da je plast voska med nosilcem in vzorcem čim tanjša. Izpodrinjeni vosek okoli vzorca odstranimo z vatirano palčko z acetonom. Vzorec postavimo v centrini obroč na mizico, ki je magnetna. Le-ta prepreči premikanje centrirnega obroča z vstavljenim vzorcem med tanjšanjem. S križem v okularju stereomikroskopa določimo center na vzorcju. Ko spustimo kontrolno ploščo, se s kolescem dotaknemo vzorca in na analognem številčnem kazalcu odčitamo njegovo debelino v mikrometrih. Z mikrometrom nastavimo želeno končno debelino v središču vzorca, ki naj bi bila okoli $20 \mu\text{m}$. Nastavimo hitrost vrtenja in obtežitev kolesca na površino vzorca, ki je 250 mN . Pri občutljivih materialih delamo z manjšo obremenitvijo kolesca na vzorec, npr. 100 mN .

Vzorec brusimo z medeninastim kolescem z dodajanjem 6-mikrometrsko diamantne paste, razredčene z vodo ali drugim medijem. Paziti moramo, da je kolesce vedno omočeno. Med brušenjem vzorec večkrat pogledamo tako v odbiti kot v presevalni svetlobi. Ko zmanjšamo debelino vzorca na želeno debelino, tj. $20 \mu\text{m}$, zamenjamo brusno kolesce z drugim iz filca, s katerim vzorec poliramo, njegova obremenitev pa je enaka. Pri poliranju dodajamo 1-mikrometrsko diamantno pasto, razredčeno z vodo. S poliranjem dodatno odstranimo napake na vzorcju.



Slika 2: Prikaz delovanja jamičastega brušenja vzorca



Slika 3: Shematični prikaz delovanja brusnega kolesca pri jamičastem brušenju vzorca. D -premer brusnega kolesca, $2r$ -premer jamice in d -odbrušena globina

Postopek poliranja izboljša končno kvaliteto vzorca, ki pa jo še dodatno izboljšamo pri ionskem jedkanju.

Slika 3 prikazuje geometrijo globine vzorca po jamičastem brušenju in poliranju. Po končanem poliranju vzorec previdno odstranimo z nosilca, da ga na tanjšani – polirani strani ne poškodujemo. Vzorec z nosilca odtopimo v acetonu, saj je to najenostavnejši način in pri tem vzorec ostane nepoškodovan. Po opisanem postopku je vzorec pripravljen za ionsko jedkanje.

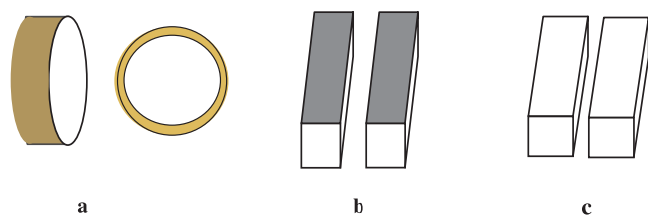
2.2 Priprava vzorcev v prečnem prerezu

Vzorci za TEM, pripravljeni v prečnem prerezu, se predvsem uporabljajo za preiskave strukture in kemijske sestave tankih plasti na podlagah oziroma plastnih heterostruktur. Po tem postopku lahko pripravljamo tudi vlakna, kadar nas zanima prečni prerez. Postopek priprave vzorca v prečnem prerezu poteka ločeno v petih stopnjah⁽³⁾.

2.3.1 Priprava tankih ploščic izreza vzorca

Ko začnemo prvo stopnjo priprave vzorca, moramo paziti, da je material raven (planparalelen), da nimamo težav pri kasnejših stopnjah priprave. Vzorec prilepimo s specialnim voskom na stekleno ploščico, tako da je stran vzorca s tankimi plastmi obrnjena navzdol. S tem plasti zaščitimo, da jih pri rezanju ne poškodujemo. Za rezanje ploščic uporabljamo žago z diamanto žico. Zelo lomljive vzorce, folijo ali vlakna lahko razrežemo s skalpelom.

Za pripravo vzorca sta dovolj dve ploščici velikosti (2×1) mm s tanko plastjo ali površinsko plastjo na poljubnem vzorcu. Pripravimo še manjše kosce materiala (npr. silicij), da zapolnimo prazen prostor



Slika 4: a) Izrezan medeninasti obroček dolžine ≈ 5 mm in premera 3 mm; b) izrezani ploščici, na katerih je na eni strani tanka plast; c) kosci materiala, npr. Si, za zapolnitev praznega prostora

med vzorcem in medeninastim obročkom. Medeninasto cevko – zunanji premer je 3 mm, notranji pa 2,3 mm – narežemo na obročke debeline ≈ 2 mm. Shematsko je postopek prikazan na sliki 4. Vzorec, material za zapolnjevanje in medeninasti obroček po možnosti očistimo v ultrazvočni banjici v acetonu ali alkoholu. Površina tanke plasti ali površinske plasti na poljubnem vzorcu mora biti čista, da je po lepljenju zagotovljena sprjemnost ploščic.

2.3.2 Lepljenje ploščic pod pritiskom

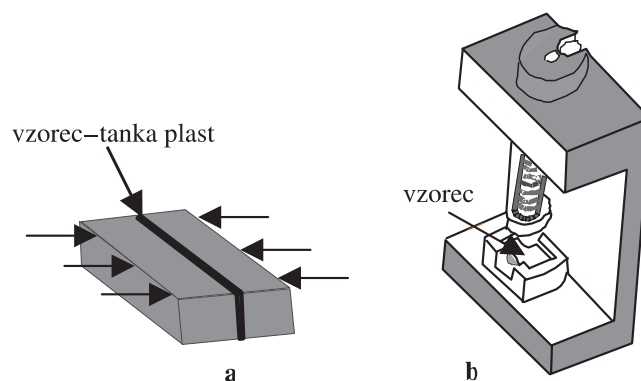
Na teflonski podstavek položimo očiščeni ploščici vzorca s tanko plastjo in eno ploščico premažemo z epoksi-smolo. Epoksi uporabljamo v tem primeru za vezavo ploščic. Med seboj zlepljeni ploščici postavimo v primež, vendar pazimo, da ne pride do deformacije – premaknitve ploščic, ko jih z vzmetnim "batkom" stisnemo skupaj. S tem obremenimo vzorec in dosežemo enakomerno porazdelitev smole med ploščicama pri strjevanju, kot prikazuje slika 5.

Po obremenitvi vzorca primež postavimo na ploščo, segreto na $130\text{ }^{\circ}\text{C}$, za 30 min, da se epoksi strdi. Med segrevanjem se pod pritiskom iztisne presežek smole. Ploščice med strjevanjem dosežejo zelo dober stik. Ko je strjevanje končano, dvignemo vzmetni "batek", sprijeti ploščici pa vzamemo iz teflona. Če imamo materiale, kot so folije, ki so občutljivi za segrevanje pri višji temperaturi, je v tem primeru temperatura segrevanja nižja (npr. $70\text{ }^{\circ}\text{C}$), čas segrevanja pa je daljši (npr. 6 h).

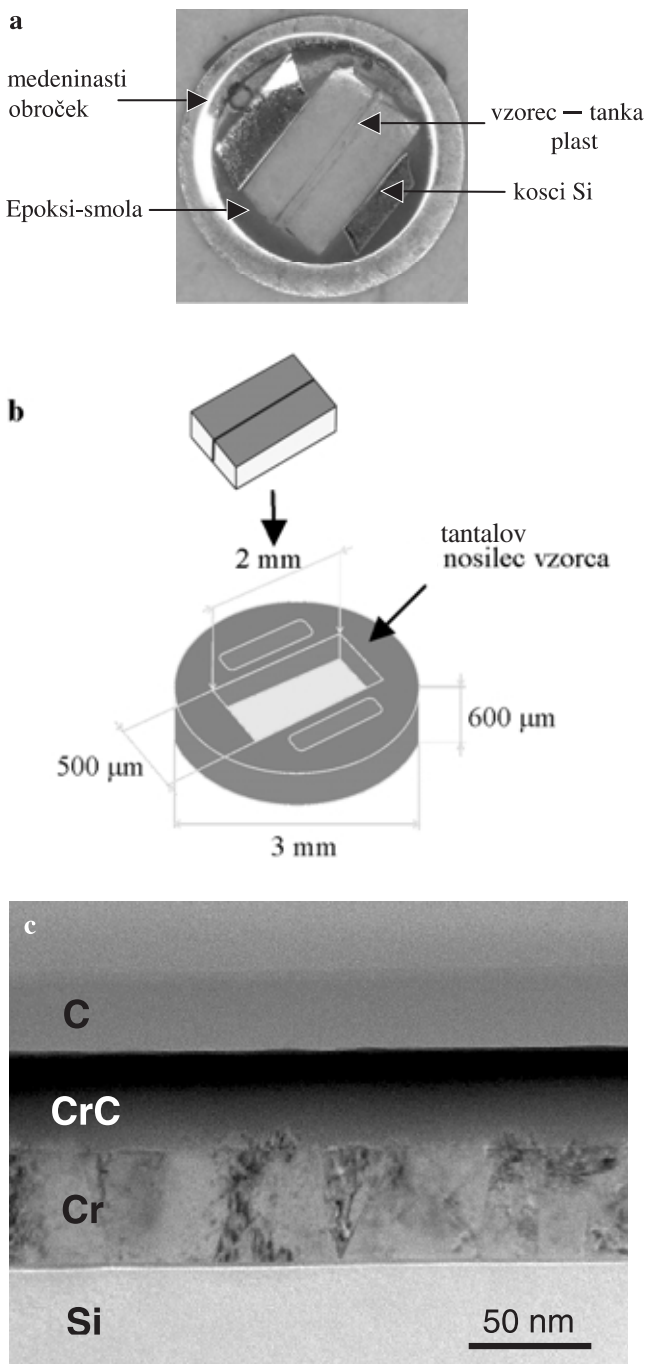
2.3.3 Ojačitev zlepljenih ploščic

Zlepljen vzorec vstavimo v medeninasti obroček z manjšimi kosci materiala ali brez njih, čim bližje obročku, da ne bi ostal prostor med vzorcem in obročkom zapolnjen samo s smolo. Če pustimo vmesni prostor zapolnjen samo s smolo, lahko pri ionskem jedkanju vzorec pade iz obročka, saj se smola hitreje jedka kot vzorec.

Na teflonsko ploščico postavimo medeninasti obroček, v katerega vstavimo vzorec, prazen prostor



Slika 5: a) Shematski prikaz lepljenja vzorca; b) strjevanje epoksi-smole pod obremenitvijo pri $130\text{ }^{\circ}\text{C}$ 30 minut



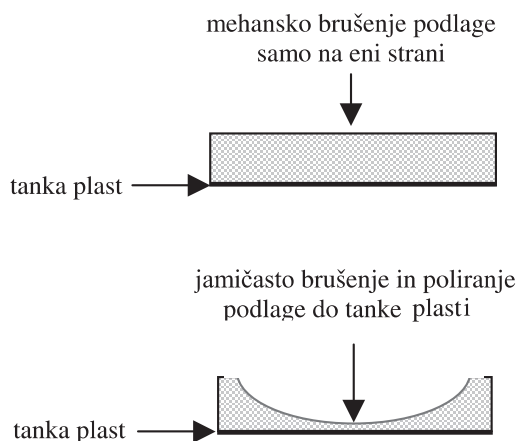
Slika 6: a) Shema vzorca tanke plasti na podlagi, vstavljenega v medeninasti obroček; b) vzorec, vstavljen v poseben Ta-obroček; c) TEM-posnetek vzorca, pripravljenega v prečnem prerezu

pa zapolnimo z majhnimi kosci silicija ali drugega materiala z dodatkom epoksi-smole, kot prikazuje slika 6. Teflonsko ploščico z vzorcem postavimo na grelni ploščo, segreto na 130 °C za 30 min, da se epoksi strdi.

Ko vzorec vstavimo v obroček, se začeta četrta in peta stopnja: to sta mehansko brušenje in jamičasto tanjšanje vzorca, nato je le-ta pripravljen za ionsko jedkanje.

2.3 Priprava vzorcev v vzdolžnem prerezu

Vzorci, pripravljeni po temu postopku, so navadno tanke plasti na različnih podlagah ali vlakna, prerezana vzdolžno. Če želimo dobiti o tanki plasti informacijo o strukturi oziroma o kemijski sestavi v vzdolžnem prerezu, vzorec mehansko brusimo in poliramo samo z ene strani. Z ene strani ga tudi ionsko jedkamo. Tako pripravimo tanko folijo samo iz tanke plasti, saj podlago predhodno odjedkamo, kot je prikazano na sliki 7. Tako pripravljamo tudi vlakna, kadar nas zanima njihov vzdolžni prerez.

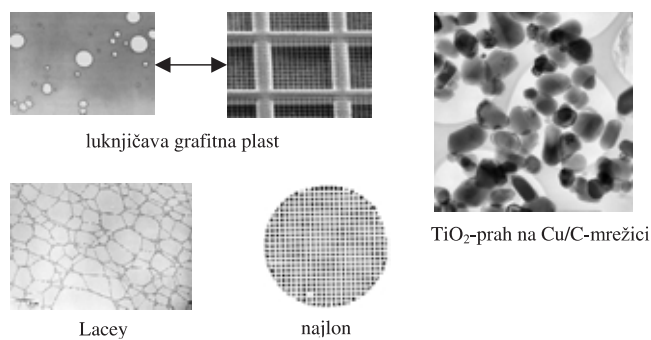


Slika 7. Shematski prikaz priprave vzorca v vzdolžnem prerezu

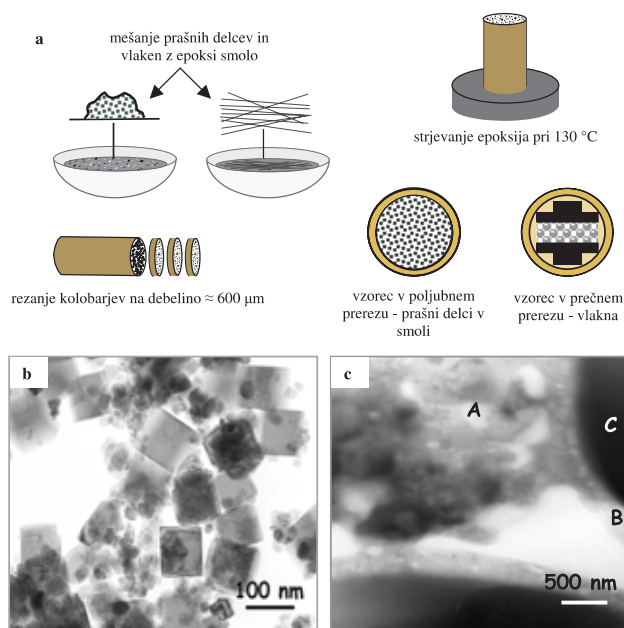
2.4 Vzorec prašnih delcev in vlaken

Z analizo na TEM lahko pri prašnih delcih ugotovimo morfologijo, kristalno strukturo in kemijsko sestavo. Za pripravo vzorca prašnih delcev in vlaken lahko uporabimo naslednje postopke:

- prašne delce ali vlakna naneseemo na kovinsko mrežico, prekrito z ogljikovo folijo neposredno iz suspenzije;
- prašne delce oziroma vlakna vgradimo v ustrezno smolo in vzorec obdelamo mehansko in nato z ionskim jedkanjem;



Slika 8: Različne vrste mrežic in nanos TiO_2 -prahu na Cu/C-mrežico



Slika 9: a) Postopek priprave vzorca prašnih delcev in vlaken do ionskega jedkanja; b) TEM-posnetek vzorca prašnih delcev Mn-Zn-ferita⁽⁴⁾; c) TEM-posnetek SiC-vlaken v keramični matrici (A – keramična matrica, B – reakcijska plast in C – SiC-vlakno)

- prašne delce oziroma vlakna vgradimo v ustrezno smolo in vzorec obdelujemo samo mehansko do transparentnosti (tripod metoda);
- z mikrotomijo.

Od vseh naštetih postopkov je najbolj pogosto in najbolj enostavno direktno nanašanje prašnih delcev oziroma vlaken na kovinsko mrežico, prekrito z ogljikovo folijo oziroma s polimernimi folijami (slika 8). Vgrajevanje prašnih delcev oziroma vlaken v smolo pa po navadi uporabljamo, če so delci večji (slika 9).

3 OPIS NAPRAV ZA PRIPRAVO VZORCEV ZA TEM

Da bi pripravili vzorce za TEM, potrebujemo ustrezno opremo. V nadaljevanju je opisana oprema za pripravo vzorcev, ki je zbrana v Centru za elektronsko mikroskopijo (CEM) IJS in jo uporabniki CEM uporabljajo pri različnih postopkih priprave vzorcev.

3.1 Žična žaga in ultrazvočni vrtalnik

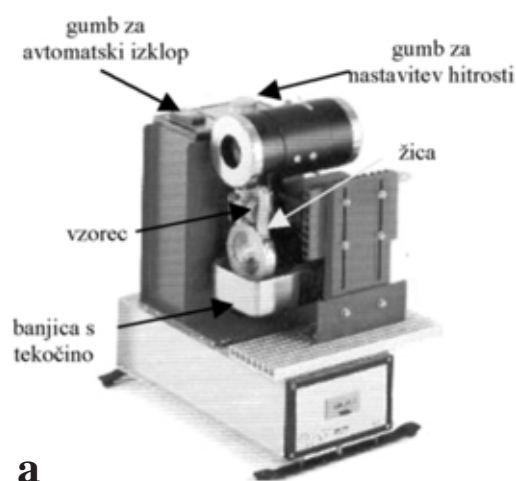
Žična žaga in ultrazvočni vrtalnik sta napravi, ki ju uporabljamo v prvem koraku priprave vzorcev za TEM. Material za preiskave oziroma vzorec začnemo najprej rezati ali izvrtavati na primerno velikost, odvisno od tega, katere vrste vzorec bomo pripravljali. Pri določenih vrstah vzorcev (npr. monokristalih) moramo pred tem določiti kristalno ravnino in šele nato lahko začnemo rezanje. Ploščice z nanosom tanke plasti režemo na kosce primernih dimenzij, ki so

potrebni pri pripravi vzorca v prečnem prerezu, kosce vzorcev poljubnega prereza pa pogosto izvrtavamo s svedrji različnih oblik in dimenzij.

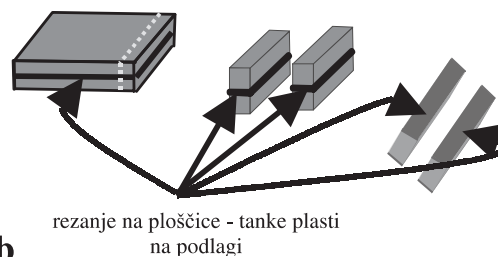
3.1.1 Rezanje vzorca

Za rezanje vzorca uporabimo žično žago (WELL Model 3242), ki je prikazana na sliki 10. Premeri žice so lahko različni, in sicer od 173 μm do 300 μm. Vrtljiva delovna mizica ima držalo z gumbom in nanjo postavimo keramično ploščico s prilepljenim vzorcem. Z dotikom žice s keramično ploščico določimo globino reza tako, da z mikrometrskim vijakom naravnamo avtomatski izklop. To pomeni, da se žaga ob dotiku žice s keramično ploščico avtomatsko izklopi, vendar šele takrat, ko je rez narejen skozi celoten vzorec, saj je žica pri dotiku z njim rahlo ukrivljena. Z mikrometrskim vijakom horizontalno premikamo nosilec z vzorcem do mesta, kjer ga želimo rezati. Vzorec je na takšni višini, da ga med rezanjem lahko opazujemo s stereomikroskopom, ki je na ohišju žage.

Hitrost žice pri rezanju vzorca poljubno nastavimo. Pri tanjši žici in majhnih vzorcih nastavimo hitrost rezanja na nižjo stopnjo. Pritisk žice na vzorec nastavimo na optimalno stopnjo. S tem omogočimo normalno delovanje žice in zmanjšamo možnost, da se le-ta pretrga. Spodnje kolo z utorom, v katerem je napeljana žica, je med rezanjem potopljeno v banjico z vodo in dodano tekočino proti rjavenju, da se ne



a



b

Slika 10: a) Žaga z diamantno žico WELL Model 3242; b) shema narezanih vzorcev

ogreva in da se žica pri tem sproti čisti. Po končanem rezanju previdno odvijemo z mizice keramično ploščico z vzorcem, jo postavimo na grelno ploščo ter vzorec odstranimo in očistimo v acetonu.

3.1.2 Izvrtavanje vzorca

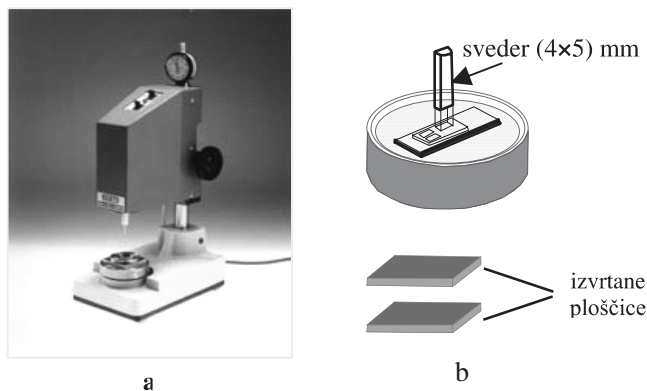
Začetni postopek priprave vzorca je enak kot pri rezanju z žično žago. Če imamo površinsko plast na žgani tableti, mora biti ta obrnjena proti vosku, da je med izvrtavanjem ne poškodujemo. Vzorec izvrtavamo z ultrazvočnim rezalnikom (SBT Sonicut 380), na katerega pritrdimo sveder, ki ima lahko različne oblike in dimenzije. Vrtalnik deluje pri resonančni frekvenci 26 kHz. Na sliki 11 je prikazan ultrazvočni rezalnik in shema izvrtanih vzorcev za TEM. Z njim lahko izvrtamo vzorce premera 2,3 mm in 3 mm ter ploščice velikosti (4 × 5) mm.

Sveder želenega premera in podložko vstavimo v ležišče in privijemo matico (ne premočno). Podlaga na mizici vrtalnika je magnetna, da se vzorec med vrtanjem ne premika. Na vrhno ploščico podlage prilepimo (uporabimo dvostranski samolepilni trak) objektno stekelce z našim vzorcem. Kazalec mikrometra, ki je na vrhu vrtalnika, nastavimo na pozicijo 0, nato spustimo glavo vrtalnika, da se sveder dotakne vzorca. Pripravimo SiC-prah v vodni suspenziji in ga premešamo. Sveder odmaknemo od vzorca, nanj nanesimo suspenzijo in začnemo vrtati. Vrtanje vzorca se ustavi avtomatsko, ko prevrtamo nastavljeno globino.

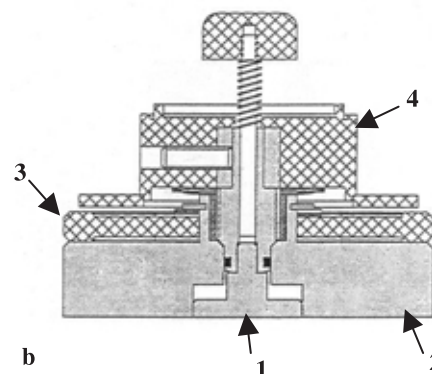
Po končanem vrtanju dvignemo glavo s svedrom in preverimo, ali je vzorec prevrtan v celoti. Objektno stekelce z vzorcem odlepimo z magnetnega nosilca, ga postavimo na grelno ploščo in previdno odstranimo. Vosek z vzorca odtopimo v acetonu. Tako je pripravljen za mehansko tanjšanje.

3.2 Brusilnik za izravnavo vzorca

Vzorci za TEM lahko zelo izboljšamo, če je a) na začetku vzorec vnaprej mehansko predhodno tanjšan



Slika 11: a) Ultrazvočni rezalnik (SBT Sonicut 380); b) shema izvrtanega vzorca pravokotne oblike



Slika 12: a) Brusilnik – GATAN Disc Grinder Model 623, b) shematski prikaz brusilnika: (1) nosilec z vzorcem v ležišču, (2) polirna površina (podnožje), (3) umeritveni obroč in (4) kontrolni gumb

in poliran, b) začetna debelina vzorca tanjša, c) končna transparentna površina za elektrone večja in č) skupen čas priprave vzorca krajši. Pri poskusih, da bi dosegli čim tanjšo začetno debelino vzorca, največkrat naletimo na težave, kot so:

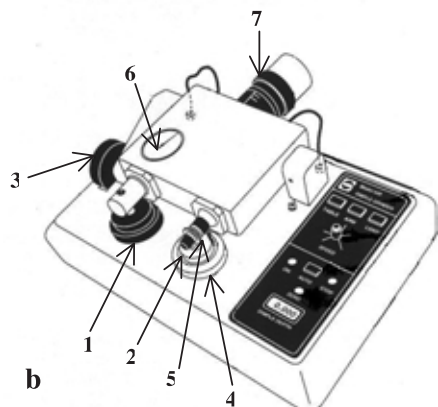
- klinast vzorec prečnega prereza
- podpovršinske poškodbe vzorca
- nezadostna kontrola končne debeline vzorca

Vse našteje težave lahko premagamo z uporabo brusilnika za planparalelno brušenje (GATAN Disc Grinder Model 623). Brusilnik je prikazan na sliki 12. Velik premer polirne površine (podnožje) in natančna namestitve nosilca vzorca v ležišče zagotavljata, da je vzorec med brušenjem in poliranjem paralelen s polirno površino. Tako obdržimo enakomerno debelino vzorca. Operater lahko poškodbe na vzorcu zmanjša tako, da ob upoštevanju mase brusilnika pri brušenju in poliranju zmanjša pritisk na vzorec. Z brusilnikom pripravimo planparalelni vzorec hitro in brez težav.

3.3 Jamičasto tanjšanje

Naprava za jamičasto brušenje in poliranje (GATAN Dimple Grinder Model 656) je prikazana na sliki 13. Naprava omogoča:

- radialno tanjšanje centralnega dela vzorca do ≈ 20 μm debeline;



Slika 13: a) Naprava za jamičasto brušenje in poliranje vzorca (GATAN Dimple Grinder Model 656); b) pogled od zgoraj: (1) mikrometer za nastavev globine jamice, (2) magnetna vrtljiva plošča, (3) gumb za dvigovanje in spuščanje pokrova, (4) nastavek za stereomikroskop, (5) kolesce, (6) analogni številčni kazalec, (7) gumb za obtežitev vzorca

- natančno postavitve vzorca;
- možnost jamičastega tanjšanja z obeh strani vzorca;
- kontrolo odzemanja materiala z analognim številčnim kazalcem;
- opazovanje vzorca v odbiti in presewni svetlobi;
- povečanje transparentnega dela vzorca;
- minimaliziranje gostote napak na vzorcu;
- krajši čas jedkanja v napravi za ionsko jedkanje.

Osnovni del naprave je kontrolna plošča, na kateri so mikrometer za nastavev globine jamice, magnetna

vrtljiva plošča, gumb za dvigovanje in spuščanje pokrova in stereomikroskop za opazovanje vzorca. Na desni strani kontrolne plošče so tipke za vrtenje mizice z vzorcem, vrtenje kolesca in lučka, s katero vzorec lahko osvetlamo tudi od spodaj, gumb za nastavev hitrosti vrtenja kolesca in tipka za avtomatski izklop vzorca po končanem tanjšanju. Na vrhu pokrova je na osi kolesce, analogni številčni kazalec in gumb za obtežitev vzorca. Ko ploščo dvignemo, lahko postavimo na magnetni obroč stereomikroskop.

4 SKLEP

V tem prispevku so opisane konvencionalne tehnike mehanske predpriprave vzorcev za TEM. Opisane tehnike so primerne za pripravo različnih anorganskih materialov v poljubnih prerezi. Posebno zahtevna je priprava vzorcev prečnega prereza, saj imajo po navadi tanke plasti mehansko drugačne lastnosti od podlage. Mehansko stabilnost vzorcev v tem primeru zagotovimo z uporabo medeninastega obročka ali Ti-nosilca. Po mehanski predpripravi vzorcev so le-ti pripravljene za ionsko jedkanje, pri čemer dosežemo transparentnost vzorca za elektrone. Postopki ionskega jedkanja pri visokih in nizkih energijah bodo opisani v drugem delu prispevka. Zadnji del prispevka bo obravnaval druge tehnike priprave vzorcev, in sicer Focused Ion Beam (FIB), tripod in mikrotomijo.

LITERATURA

- ¹R. M. Anderson, S. D. Walck, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 480 (1997)
- ²V. Šrot, M. Rogers, M. Gec, Multinational Congress on Microscopy, Proceedings (2006), 381–382
- ³H. J. Klaar, F. Y. Hsu, Materials Characterization 36 (1996), 365–369
- ⁴M. Gec, G. Dražić, Multinational Congress on Electron Microscopy, Proceedings (1999), 319–320

FULERENOM PODOBNE TANKE PLASTI CN_x

Andrej Furlan

Linköping University, Department of Physics, Chemistry and Biology (IFM), Linköping, Švedska

POVZETEK

Fulerenom podobni karbonitridi (FL- CN_x) so bili prvič sintetizirani pred petnajstimi leti kot rezultat raziskav hipotetičnega $\beta-C_3N_4$. Razen nenavadne strukture je bil zaradi svojih izjemnih mehanskih lastnosti takoj zanimiv za raziskovalce. Večina raziskav je potekala na preučevanju njegovih mehanskih lastnosti. Zaradi svoje anizotropne strukture se je material pokazal kot precej nepredvidljiv. To dejstvo in tudi njegova slaba adhezija na železne podlage sta omejevala njegovo praktično uporabnost. Kljub temu so se fulerenom podobne tanke plasti pokazale kot izjemno uporabne, zato jih intenzivno raziskujejo.

Fullerene-like CN_x Thin Solid Films

ABSTRACT

Fullerene-like carbonitrides (FL- CN_x) have been synthesized for the first time some fifteen years ago, as a result of the efforts to synthesize the hypothetical $\beta-C_3N_4$. Because of its exceptional mechanical characteristics, as well as its unusual structure, this material became immediately interesting for the researchers. The research on this material has mostly been concentrated on its mechanical properties, but because of its anisotropic structure the material proved to be very unpredictable. This fact together with its weak adhesion to iron and steel substrates limit its practical utilisability. Despite these limitations, fullerene-like structures proved to be very useful and are subject to intensive research.

1 UVOD

Ko je bila leta 1990 teoretično predvidena faza $\beta-C_3N_4$ ⁽¹⁾, je bilo pričakovano, da bo ta, predvidoma izjemno trda kristalna faza tudi idealna zaščitna prevleka. Teoretično je bilo predvideno, da bi bila celo trša od diamanta. Številni poskusi sinteze te faze niso dali nobenega dobrega rezultata in do danes je $\beta-C_3N_4$ ostal nedosegljiv. Ena glavnih težav pri sintezi $\beta-C_3N_4$ je, da pri deležu dušika nad 30 % prihaja do njegove disociacije v plasti⁽²⁾, posledica tega pa je, da je praktično nemogoče vgraditi 57 % dušika, kolikor je potrebno za oblikovanje kristalnega C_3N_4 .

Čeprav sinteza kristalinične faze C_3N_4 do danes ni uspela, je kot nepričakovani rezultat teh poizkusov prišlo do sinteze nekristaliničnega karbonitrida CN_x ($0 \leq x \leq 0,3$). CN_x se pojavlja v dveh oblikah: kot amorfna faza ali v fulerenom¹ podobni strukturi CN_x (FL- CN_x). Struktura te faze je v osnovi zelo podobna grafitni. Grafitne ravnine so lepo vidne z uklonskih slik, posnetih s TEM. Zaradi substitucijske vgradnje dušika na položaje ogljikovih atomov so te ravnine zvite, vendar se nasprotno od pravih fulerenov nikoli ne zapirajo same vase. FL- CN_x je nasprotno od grafita zelo elastičen in obrabno odporen material, ki se lahko uporabi kot zaščitna prevleka, posebej pri trdih diskih za računalnike, kjer je že precej razširjen. V zadnjem času potekajo tudi raziskave za

možno uporabo kot trdo mazivo, saj se odlikuje z nizkim koeficientom trenja⁽³⁾.

Težava pri uporabi FL- CN_x je njegova slaba oprijemljivost na železne podlage. Dodatna težava je v tem, da se fulerenom podobne tanke plasti vedno nanašajo pri temperaturah podlage, ki so precej višje od sobne. Zaradi različnih koeficientov termičnega raztezka med plastjo in podlago to neizogibno povzroča nastanek notranjih napetosti v plasti, kar poslabša adhezijo plasti na podlago.

2 SPLOŠNE KARAKTERISTIKE TANKIH PLASTI FL- CN_x

Osnova za pripravo fulerenom podobnih plasti je grafit. Pri magnetronskega nanašanju v dušikovi atmosferi se del ogljikovih atomov v grafitnih obročih nadomesti z dušikovimi. Dušik in ogljik imata visoko elektronegativnost – pri čemer je elektronegativnost dušikovega atoma nekoliko višja, nizko stopnjo polarizabilnosti in podobno porazdelitev valenčnih elektronov. Štirje ogljikovi valenčni elektroni (eden 2s in trije 2p-elektroni) lahko ustvarijo tri različne vezi C–C (hibridizacija sp , sp^2 in sp^3). Hibridizacija sp^2 je odgovorna za močne vezi v grafitnih obročih, medtem ko hibridizacija sp^3 omogoča močne vezi v treh dimenzijah oz. med posameznimi grafitnimi obročmi.

Ena najpomembnejših posledic vgradnje dušikovih atomov na substitucijske položaje v grafitnih obročih je, da postanejo razen šesterokotnikov energijsko ugodni tudi peterokotniki⁽⁴⁻⁶⁾. Iz geometrijskih razlogov peterokotniki vedno povzročajo ukrivljenost grafitnih obročev. Ukrivljeni in popačeni grafitni obroči prehajajo eden v drugega, ne da bi se medsebojno presekali in se sklenejo v fulerenu podobnih strukturah, kar daje takšnemu materialu izjemno trdoto. V navadnem grafitu, kjer ploskve lahko drsijo ena po drugi, je takšno drsenje onemogočeno. Struktura je dodatno ojačana s prejšnjimi vezmi med grafitnimi obročmi zaradi hibridizacije sp^3 .

Prav zaradi zvityh grafitnih obročev so ta material poimenovali "fulerenom podoben". Pomembno je omeniti, da fulerenom podoben material ni nikakor enak pravim fulerenom. Ti so vedno zaprte strukture v obliki žoge, v katerih je ogljik dominantni element. Pri fulerenom podobnih molekulah se ogljik lahko zamenja z drugimi elementi, ogljik pa ni vedno dominantni element.

Samo reaktivno naprševanje ogljika v dušikovi atmosferi ne bo nujno omogočilo rasti tanke plasti s strukturo, podobno fulerenom. Za rast tankih plasti FL je nujno potrebno, da je temperatura podlage najmanj okoli 300 °C⁽⁷⁾. Plasti FL je uspelo raziskovalcem pripraviti

¹ FL prihaja iz angleškega izraza "fullerene-like".

tudi pri nižjih temperaturah, vendar samo pri visokih delnih tlakih dušika. V grafitne obroče je možno na substitucijsko mesto vgraditi največ okoli 30 % dušika. Pri deležih dušika v delovnem plinu, višjih od 30 %, se lahko zgodi, da ostane nekaj dušika ujetega v plast v obliki mehurčkov. Rezultat je porozna plast s slabšimi mehanskimi lastnostmi.

Čeprav je FL-CN_x zelo trd material, je hkrati ekstremno elastičen. To je posledica zelo trdnih vezi v grafitnih obročih. Za prekinitev teh vezi oz. plastično deformacijo potrebujemo veliko energije.

Lastnost fulerenom podobnih tankih plasti, da so hkrati trde in elastične, je nekaj izjemnega. Zaradi teh nenavadnih karakteristik ga je dnevni tisk na Švedskem poimenoval "gumijasti diamant", čeprav njegova struktura nima prav nič skupnega z diamantno.

Zaradi teh izjemnih lastnosti je FL-CN_x seveda postal zanimiv za industrijo. Danes se zelo pogosto uporablja kot zaščitna prevleka za trde diske pri računalnikih, kjer se je pokazal kot izjemno uporaben, čeprav še ni popolnoma odpravljen problem absorpcije vlage. Če se računalnik nahaja v preveč vlažnem prostoru, se prevleka "napije", kar lahko povzroči, da glava diska, namesto da bi "lebdela" nad diskom, dejansko plava po njem. Raziskave, ki naj bi našle pot do rešitve tega problema, intenzivno potekajo⁽⁸⁾.

Še ena zelo zanimiva in potencialno uporabna lastnost fulerenom podobnih snovi je njihov relativno majhen koeficient trenja, ki je okoli 0,2. Pravzaprav je njegova vrednost odvisna od količine dušika v plasti. Navedena vrednost velja za vsebnost dušika okoli 15 %, to je pri tisti koncentraciji dušika, pri kateri ima FL-CN_x najboljše mehanske lastnosti. Zaradi tega je FL-CN_x potencialno uporaben kot trdo mazivo, zato raziskave na tem področju intenzivno potekajo.

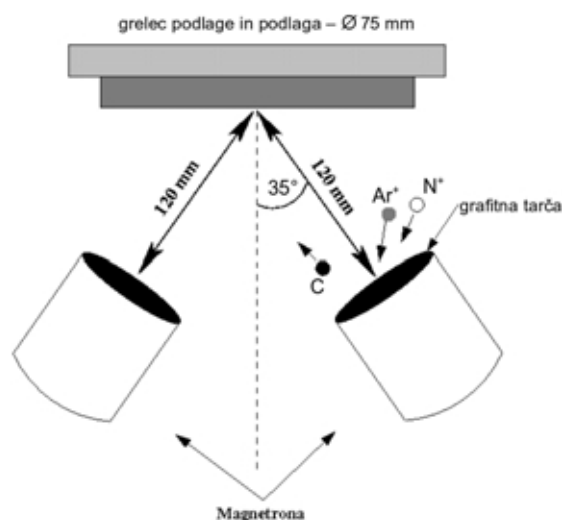
3 NANAŠANJE TANKIH PLASTI CN_x

Fulerenom podobne tanke plasti CN_x se nanašajo z reaktivnim magnetronskim naprševanjem v ultravisokem vakuumu (UHV) pri tlaku, nižjem od 10⁻⁷ Pa. Magnetronsko naprševanje je postopek nanašanja tankih plasti, pri katerem se delci snovi – večinoma posamezni atomi, uparijo iz trde tarče z obstreljevanjem le-te z ioni⁽⁹⁾. Delovni plin je najpogosteje argon ali mešanica argona in kriptonu, delovni tlak pa je nekaj milibarov. Pri t. i. enosmernem (DC) naprševanju nastane ionizacija delovnega plina z razelektritvijo med anodo – tarčo in katodo – stenami vakuumske posode. Te ione proti tarči pospeši stalni potencial tarče, ki je odgovoren za vzdrževanje razelektritve. Elektroni se v bližini tarče "ujamejo" v magnetno polje in se zgostijo. Magnetno polje zgosti plazmo v obliki zaključene zanke. Posledica tega je, da je obraba tarče najmočnejša na mestu te zanke in ima obliko meandra, kar povzroča, da večji del tarče ostaja neizrabljen.

Fulerenom podobne plasti nanašamo s postopkom reaktivnega naprševanja. Bistvo postopka je, da se v vakuumsko posodo razen delovnega plina uvaja tudi

reaktivni plin, ki kemijsko reagira z razpršenimi atomi tarče. Pri velikih tokovih reaktivnega plina že med preletom razpršenih atomov nastanejo molekule oz. gruče. Ti t. i. prekursorji se na podlagi med seboj povezujejo in ustvarjajo tanko plast. Da bi ioni imeli večjo kinetično energijo, jih na podlago pospešimo z dodatno negativno prednapetostjo na podlagah (t. i. *bias*). Uporaba negativne prednapetosti na podlagah seveda pride v poštev samo, če je podlaga prevodnik ali polprevodnik. V primeru, ko je podlaga izolator, se prevodnost podlage zagotovi tako, da se nanjo nanese tanka prevodna plast. Tudi v primeru, ko na podlagi ni negativne prednapetosti, je njen potencial nekoliko drugačen od potenciala vakuumske posode. To je t. i. plavajoči potencial, ki je približno -5 V. Če imamo samo plavajoči potencial, je energija delcev, ki prispejo na podlago, bistveno manjša. Zaradi tega so delci na podlagi manj gibljivi in v tem primeru je zgradba plasti bolj trdna ali celo bistveno drugačna, kot če bi bila uporabljena prednapetost. Shematsko je sistem za nanašanje prikazan na sliki 1.

Tanke plasti FL-CN_x smo naprševali iz grafitne tarče s premerom treh inčev (76 mm), v večini primerov pri napetosti na podlagah -25 V. Razdalja med podlago in tarčo je bila 12 cm. Kot delovni plin smo uporabljali argon, kot reaktivni plin pa dušik pri delnem tlaku od 16 % do 100 % celotnega tlaka, ki je bil okoli 3 mbar. Četudi sta v sistemu dva magnetrona, smo za naprševanje večinoma uporabljali le enega. Drugi pa je s svojim magnetnim poljem dodatno vplival na del plazme, ki jo je prvi magnetron s svojim magnetnim poljem projiciral proti podlagi in jo pri temu še bolj zgoščeval v bližini podlage. Ioni iz plazme, ki pridejo do podlage, vplivajo na gibljivost atomov na njeni površini oziroma na naraščajoči plasti, kar seveda vpliva na rast same plasti. Kot podlago za nanos FL-CN_x se najpogosteje uporablja silicij, ker je oprijemljivost CN_x na njem dobra. Silicij je relativno poceni in ker je polprevodnik, nimamo težav glede napetosti na podlagah.



Slika 1: Shematski prikaz sistema za nanašanje, ki smo ga uporabljali za nanos tankih plasti FL-CN_x.

Pri nanašanju na safir ali železne podlage je bilo zaradi slabe oprijemljivosti nujno na podlago najprej nanesti vmesno plast čistega titana ali volframa ali pa njihovih karbidov.

Atomi ogljika, ki so izbiti iz tarče, reagirajo z atomi dušika, še preden prispejo do podlage. Rezultat teh reakcij so gruče C_xN_y oz. prekursorji, ki se, ko prispejo do podlage, razgradijo in vgradijo v tanko plast. Pri FL-CN_x imajo prekursorji obliko C_xN_y ($x \leq 0, y \leq 2$), najpogostejši so C₂, CN, C₂N in C₂N₂⁽¹⁰⁾. Prisoten je seveda tudi N₂, ki pa za rast FL-CN_x ni relevanten, ker je energija, potrebna za vgradnjo vezi N–N v grafitne ploskve, precej velika⁽¹¹⁾. Zaradi tega se dva atoma dušika na sosednjih substitucijskih položajih v grafitnih ravninah ne pojavljata.

4 KARAKTERIZACIJA MEHANSKIH LASTNOSTI PLASTI FL-CN_x

V središču pozornosti naših novejših raziskav plasti FL-CN_x so bile mehanske lastnosti in oprijemljivost na podlago, kar je pomembno z vidika industrijske uporabe. Zato se bomo v nadaljevanju omejili na opis metod za karakterizacijo teh lastnosti. To sta metodi neposredne meritve notranjih napetosti in vtiskovanje v nano-metrskem področju (nanoindentacija).

4.1 Meritev notranjih napetosti *in-situ*

Napetosti v tankih plasteh delimo v dve glavni skupini, odvisno od tega, kaj jih povzroča. Prva skupina so t. i. intrinzične (notranje) napetosti, ki nastajajo med rastjo plasti in jih povzroča neenakomerna porazdelitev atomov na njeni površini. Te napetosti so lokalnega značaja, kar pomeni, da so uravnotežene v posameznem sloju tanke plasti in večinoma nimajo nikakršnega vpliva na podlago, na kateri plast raste.

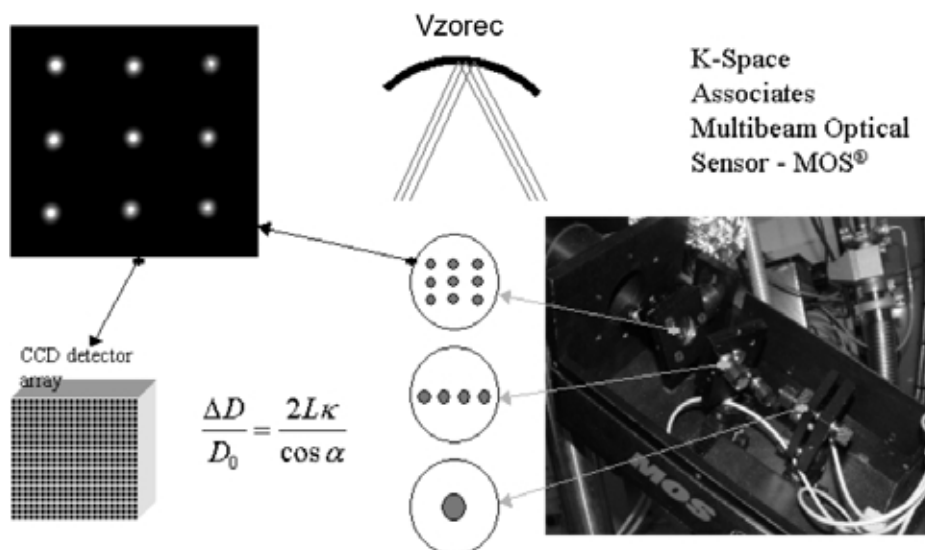
Druga skupina so t. i. ekstrinzične (zunanje) napetosti. Te nastanejo zaradi interakcije plasti s podlago. To so napetosti, ki nastajajo na stični površini med podlago in plastjo zaradi različne kristalne strukture plasti in podlage, in termične napetosti, ki nastanejo zaradi različnih koeficientov termičnega raztezka plasti in podlage.

Pri plasteh FL-CN_x so posebej pomembne termične napetosti. Visoka temperatura podlage, ki je potrebna pri nanašanju plasti FL-CN_x, je vzrok za nastanek termičnih napetosti pri sobni temperaturi. Zaradi slabe oprijemljivosti plasti FL-CN_x na nekatere podlage, ki so pomembne za industrijsko uporabo, zlasti železni materiali, je vpliv zunanjih napetosti še bolj pomemben.

Napetosti v tankih plasteh se lahko neposredno (*in-situ*) merijo z metodo merjenja upogiba podlage (*bending beam*). Naprava, ki se uporablja v ta namen, je t. i. večžarkovno optično tipalo (*multi-beam optical sensor*, MOS) podjetja K-Space⁽¹²⁾. Vpadni laserski žarek se najprej razdeli na pramen vzporednih žarkov, ki se potem odbijejo od podlage (slika 2). Odbite laserske žarke zazna kamera, v kateri je CCD-tipalo. Program na osnovi števila pik tipala določa medsebojno oddaljenost med žarki. Ker sprememba v topografiji podlage vpliva na spremembo kota med vpadnimi in odbitimi žarki, se medsebojna oddaljenost žarkov na kameri spreminja. Program določa polmer ukrivljenosti podlage na osnovi spremembe medsebojne oddaljenosti laserskih žarkov in geometrije sistema iz enačbe:

$$\frac{\Delta D}{D_0} = \frac{2L\kappa}{\cos \alpha} \quad (1)$$

kjer je $\Delta D/D_0$ relativna sprememba medsebojne oddaljenosti med laserskimi žarkimi na CCD-tipalu, L oddaljenost podlage od CCD-tipala, α je vpadni kot laserskih žarkov na ravno podlago in κ krivinski radij podlage. Napetosti se določajo neposredno iz ukrivljenosti podlage z uporabo Stoneyjeve enačbe:



Slika 2: Shematski prikaz delovanja večžarkovnega optičnega tipala (*multi-beam optical sensor*, MOS) podjetja K-Space; D – oddaljenost med posameznimi laserskimi žarki, L – oddaljenost podlaga–CCD, κ – ukrivljenost, α – kot vpada laserskih žarkov na podlago

$$\sigma_f = \frac{E_s d_s^2}{6R(1-\nu_s)d_f} \quad (2)$$

kjer so E_s , ν_s in d_s Youngov modul, Poissonovo razmerje in debelina podlage, d_f pa je debelina plasti.

4.2 Vtiskovanje

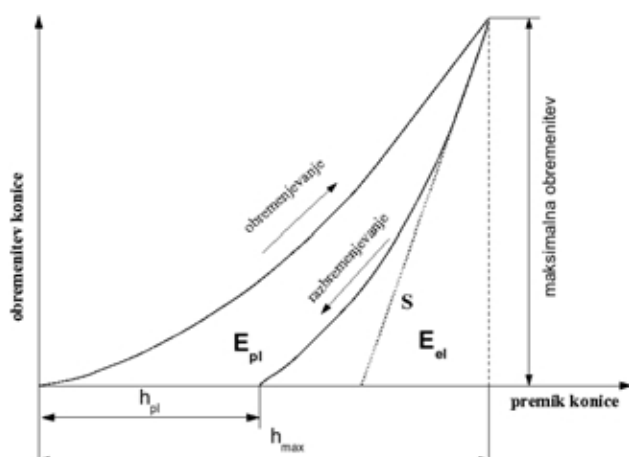
Za karakterizacijo mehanskih lastnosti materiala, kot sta trdota in elastičnost, je zelo uporabna metoda vtiskovanja. Pri tej metodi konico znane oblike obremenimo z določeno silo in merimo, kako globoko se je konica vdrla v material. Rezultat takšne meritve je krivulja obremenitev–globina odtisa, ki je shematsko prikazana na sliki 3. Iz takšne krivulje je mogoče določiti niz parametrov. h_{pl} določa, za kolikšen premik se je konica pri razbremenitvi gibala, ne da bi nanjo vplivala površina vzorca. To pa neposredno določa, prek razmerja h_{pl}/h_{max} , koliko se je vzorec plastično deformiral pod vplivom konice. Ploščina, ki jo oklepata obremenitvena in razbremenitvena krivulja, določa plastično energijo vtiskovanja (E_{pl}), ploščina med krivuljo razbremenitve in navpičnico na os za premik konice pa določa elastično energijo vtiskovanja (E_{el}). Togost (S) je določena z nagibom linearne prilagoditve začetnega dela razbremenitvenega dela krivulje. Togost lahko neposredno izračunamo s Sneddonovo enačbo ⁽¹³⁾:

$$S = \frac{dP}{dh} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} E_r \sqrt{A} \quad (3)$$

kjer je E_r reducirani modul, ki je po analitični metodi Oliverja in Pharra ⁽¹⁴⁾ podan z enačbo:

$$E_r^{-1} = \frac{1-\nu^2}{E} + \frac{1-\nu_i^2}{E_i} \quad (4)$$

kjer sta E in ν Youngov modul in Poissonovo razmerje za vzorec ter E_i in ν_i za konico. Parameter A v enačbi (3) je t. i. funkcija površine (*area function*) in opisuje stično površino med konico in površino vzorca. Ker je ta



Slika 3: Krivulja vtiskovanja obremenitev konice – premik konice; h_{pl}/h_{max} – plastična deformacija vzorca, E_{pl} – plastična energija vtiskovanja; E_{el} – elastična energija vtiskovanja; S – togost vzorca

parameter odvisen od oblike konice, je pomembno, da jo natančno poznamo. Stvar je dodatno zapletena, ker se z uporabo konica s časom obrabi, to pa pomeni spremembo njene oblike. Funkcija površine se določa tako, da naredimo vtis pri nekoliko različnih obremenitvah v material, za katerega je Youngov modul znan, da bi dobili krivulje vtiskovanja pri nekoliko različnih globinah odtisa. Za kalibracijski material smo uporabljali kremenovo steklo. Sile na konico morajo biti takšne, da so globine odtisa v kremenovemu steklu primerljive z globinami odtisa v materialu, na katerega vtiskujemo, ker je stična površina med konico in površino vzorca odvisna od globine odtisa. Potem iz enačbe (3) pri različnih obremenitvah in ustreznih h_{max} izračunamo S in prilagodimo A razbremenitveni krivulji v obliki polinoma:

$$A_{hc} = C_1 h_c^2 + C_2 h_c + C_3 h_c^{1/2} + \dots + C_6 h_c^{1/16} \quad (5)$$

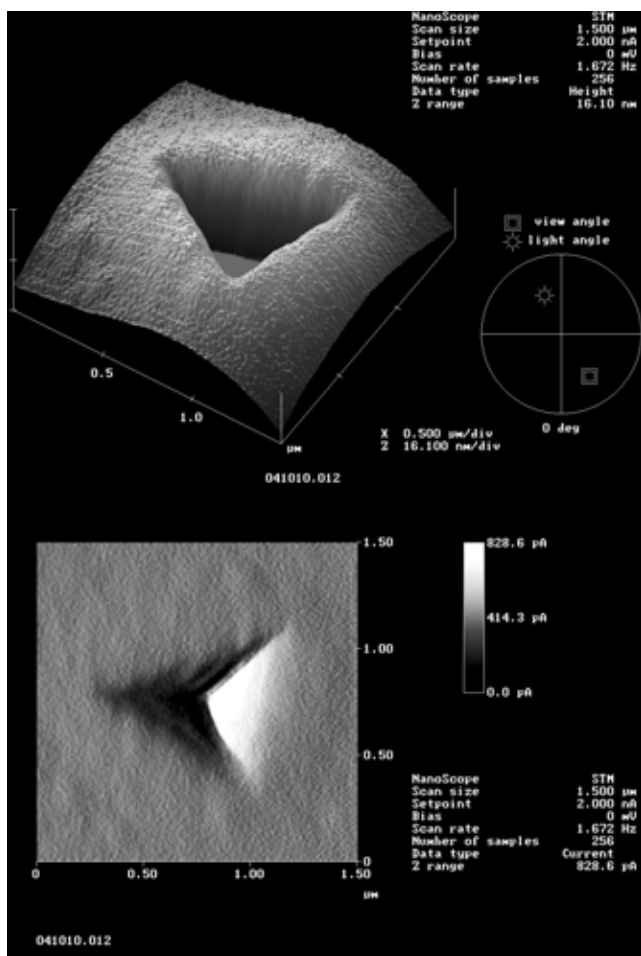
kjer so C_i prilagoditvene konstante. Trdoto definiramo kot povprečni pritisk pod obremenitvijo in jo izračunamo iz:

$$H = \frac{P_{max}}{A} \quad (6)$$

kjer je P_{max} največja obremenitev.

Karakterizacija mehanskih lastnosti tankih plasti FL-CN_x je bila narejena z eksperimenti vtiskovanja z uporabo konice (slika 4) v obliki tristrane piramide, podobne Berkovichevi konici, s to razliko, da je kot na vrhu konice 90° v primerjavi s kotom 142,3° Berkovicheve konice. Tristrana konica je izbrana namesto Berkovicheve, ker je področje napetosti pod tristrano konico manjše, saj je ostrejša. Ker smo v večini primerov uporabili vzorce z debelino manjšo od 1 μm, je bila velika nevarnost, da se področje napetosti pod konico razširi do podlage. Če se to zgodi, začne tudi podlaga vplivati na premik konice, posledica pa so napačne vrednosti za trdoto in modul. Na sliki 5 je prikazana značilna krivulja vtiskovanja za tanke plasti FL-CN_x. Značilno je, da se konec razbremenitvene krivulje skoraj popolnoma prekriva z začetkom obremenitvene krivulje, da torej h_{pl} skoraj ne obstaja. To pomeni, da plastične deformacije skoraj ni. To velja pri vzorcih, ki vsebujejo 16 % dušika in so bili naneseni pri temperaturi podlage okrog 450 °C vse do obremenitev približno 800 μN. Pri takšnih obremenitvah in s tristrano konico material, kot je diamantu podoben ogljik (DLC), kaže precejšnjo plastično deformacijo. Poleg tega je maksimalni premik konice pri določeni obremenitvi manjši kot za DLC, kar seveda pomeni večjo trdoto.

Trdota in reducirani modul za plasti FL-CN_x sta precej odvisna od deleža dušika v plasti in od temperature podlage. Za prej omenjene parametre nanašanja je bila trdota okoli 10 GPa, reducirani modul pa okrog 75 GPa. Pri teh parametrih nanašanja zagotovo vedno dobimo fulerenom podobno strukturo in plasti imajo najboljše mehanske lastnosti. Za določanje Youngovega modula iz reduciranega modula moramo

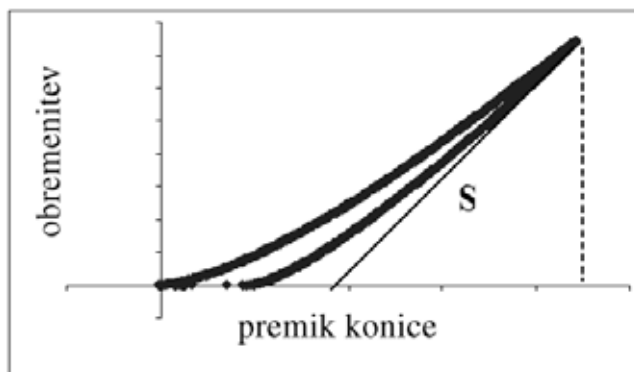


Slika 4: Slika z mikroskopom na atomsko silo odtisa tristrane konice na vzorcu tanke plasti FL-CN_x pri največji obremenitvi konice 4000 μN

poznati Poissonovo razmerje. Zaradi anizotropne strukture FL-CN_x je določitev le-tega precej težavna. Raziskave na tem področju so v teku. Iz istega razloga se je FL-CN_x pokazal kot zelo nepredvidljiv material, zato je njegova uporabna vrednost precej manjša, vendar je kljub temu kot zaščitna prevleka in trdo mazivo še vedno zelo zanimiv.

5 SKLEP

Fulerenom podobne karbonitridne tanke plasti, ki so jih prvič sintetizirali skoraj naključno, imajo izjemno strukturo in mehanske lastnosti. Zamenjava razmeroma majhnega deleža ogljikovih atomov v grafitnem obroču z atomi dušika povzroči izrazite spremembe v strukturi in še izrazitejše spremembe mehanskih lastnosti. Te izjemne mehanske lastnosti imajo velik pomen za industrijsko uporabo, kjer se je FL-CN_x že uveljavil kot prevleka za računalniške trde diske. Možna širša uporaba FL-CN_x za industrijske namene je sedaj še nekoliko omenjena zaradi slabe adhezije na železne podlage, ki se v industriji zelo pogosto uporabljajo.



Slika 5: Krivulja vtiskovanja za tanke plasti FL-CN_x pri največji obremenitvi konice 1000 μN. Značilno je, da je področje plastične deformacije (h_{pl}) zelo kratko. Pri podobnih obremenitvah je za materiale, kot sta kremenovo steklo ali TiN, h_{pl} neprimerno večji

Razen neposredne uporabe FL-CN_x kot zaščitne prevleke ali trdega maziva se je ta material pokazal kot obetavna izhodiščna točka za nadaljnje raziskave. Za izboljšave mehanskih lastnosti obstaja možnost zamenjave dušika z nekaterimi drugimi elementi. Na to kažejo rezultati teoretičnih raziskav, ki so že zdaj zelo obetavni^(15, 16), eksperimentalne raziskave pa se bodo verjetno kmalu začele.

6 LITERATURA

- ¹A. Y. Liu, M. L. Cohen, Phys. Rev. B 41 (1990) 10727
- ²J. Neidhardt, H. Högborg, L. Hultman, Thin Solid Films 478 (2005) 34–41.
- ³E. Broitman, N. Hellgren, O. Wänstrand, M. P. Johansson, T. Berlind, H. Sjöström, J.-E. Sundgren, M. Larsson, L. Hultman, Wear 248 (2001) 55–64
- ⁴H. Sjöström, S. Stafström, M. Boman, J.-E. Sundgren, Phys. Rev. Lett. 75 (1995), 1336–1339
- ⁵H. Sjöström, L. Hultman, J.-E. Sundgren, S. V. Hainsworth, T. F. Page, G. S. A. M. Theunissen, J. Vac. Sci. Technol. A 14 (1996) 56–62
- ⁶N. Hellgren, M. P. Johansson, E. Broitman, L. Hultman, J.-E. Sundgren, Phys. Rev. B 59 (1999), 5162–5169
- ⁷J. Neidhardt, L. Hultman, E. Broitman, T. W. Scharf, I. L. Singer, Diamond. Relat. Mater. 13 (2004), 1882–1888
- ⁸E. Broitman, V. V. Pushkarev, A. J. Gellman, J. Neidhardt, A. Furlan, L. Hultman, Water Adsorption on Lubricated Fullerene-like CN_x Films; sprejeto v objavo v Thin Solid Films
- ⁹M. Ohring: Materials Science of Thin Films, Academic Press, 2002
- ¹⁰J. Neidhardt, L. Hultman, B. Abendroth, R. Gago, W. Möller, J. Appl. Phys. 94 (2003), 7059–7066
- ¹¹G. K. Gueorguiev, J. Neidhardt, S. Stafström, L. Hultman, Chem. Phys. Lett. 401 (2005), 288
- ¹²http://www.k-space.com
- ¹³I. N. Sneddon, Int. J. Eng. Sci. 3 (1967), 47–57
- ¹⁴W. C. Oliver, G. M. Pharr, J. Mater. Res. 7 (1992), 1564–1583
- ¹⁵A. Furlan, G. K. Gueorguiev, H. Högborg, S. Stafström, L. Hultman, Fullerene-like CP_x: a first-principles study of the relative stability of precursors and defect energetics during synthetic growth; sprejeto v objavo v Thin Solid Films
- ¹⁶G. K. Gueorguiev, A. Furlan, H. Högborg, S. Stafström, L. Hultman, First-principles calculations on the structural evolution of solid fullerene-like CP_x; sprejeto v objavo v Chemical Physics Letters

KOPERNIK O VAKUUMU

Stanislav Južnič

Inštitut za matematiko, fiziko in mehaniko, Jadranska 19, 1000 Ljubljana

POVZETEK

Ob odkritju Kopernikove (1566) knjige v Ljubljani opisujemo raziskovanje vakuuma in vakuumskih tehnik v njegovem času. Razmišljamo o knjigah in napravah, ki so bile v tisti dobi dosegljive Kranjcem.

Copernicus on vacuum

ABSTRACT

In connection with the discovery of Copernicus' book (1566) in Ljubljana we described the vacuum research of his time. We discussed the books and instruments available to our ancestors in Copernicus' time Carniola.

1 UVOD

Pred nekaj tedni smo v Ljubljani odkrili pomotoma pozabljeno Kopernikovo delo iz leta 1566. Odkritje potrjuje izjemna znanstvena hotenja naših prednikov. Kaj pa ima povedati o začetkih vakuumskih tehnik na

Slovenskem, glede na to, da imamo prav Kopernika upravičeno za začetnika moderne nove znanosti v Evropi?

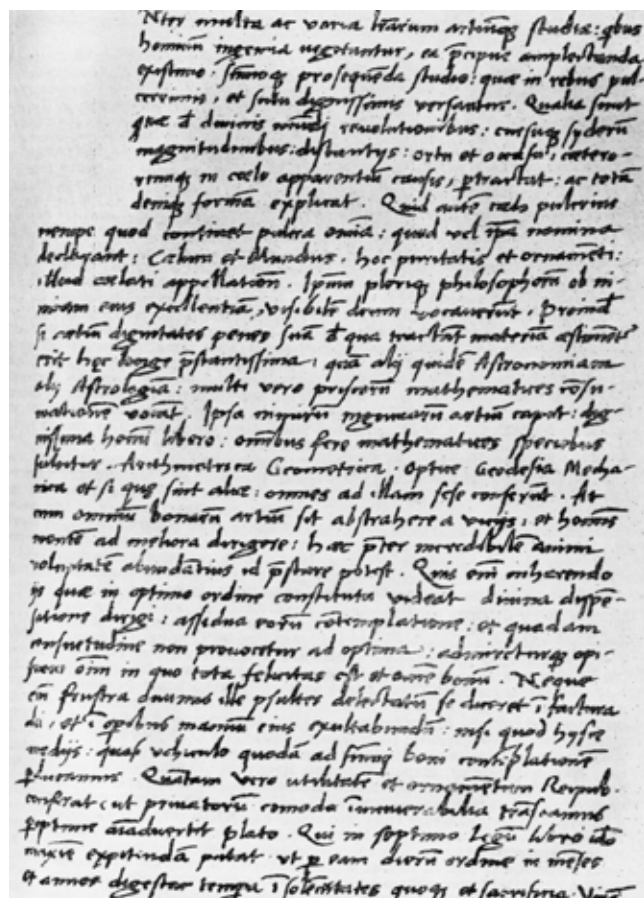
Kopernik je umrl dobro stoletje pred Torricellijevim poskusom. Tako po eksperimentalni plati seveda še ni mogel razmišljati o vakuumski tehniki na sodoben način. Gotovo pa mimo vprašanja vakuuma ni mogel, saj so se nad njim že začeli zbirati poznejši Galileijevi oblaki. Kakšno je bilo Kopernikovo mnenje o praznem?

2 KOPERNIKOVI ATOMI IN VAKUUM MED NJIMI

Kopernik je imel vesolje oziroma Sončev sistem za neskončno velik v primerjavi z Zemljo. Razmišljal je tudi o nevidnih atomih, ki dosežejo opazljivo velikost šele, ko jih je dovolj veliko skupaj.¹



Slika 1: Naslovnica ljubljanskega izvida druge izdaje Kopernikovega dela iz leta 1566



Slika 2: Prva stran Kopernikovega rokopisa De Revolutionibus (212 listov, z dovoljenjem Javne knjižnice v Krakovu)

¹ Kopernik, 1998, 58–59



Slika 3: Torun (Torno, Thorn) v tedanji Prusiji na meji z Veliko Poljsko, kjer se je 19. 2. 1473 rodil Kopernik



Slika 4: Frombork (Frauenburg) ob Baltiškem morju v tedanji Prusiji, današnji Poljski, kjer je 24. 5. 1543 umrl Kopernik

Atomi Demokrita, Epikurja in Leukipa so seveda predpostavljali obstoj vakuuma med delci snovi. Čeprav ni izrecno omenil vakuuma, je Kopernik z razpravo o atomih predpostavil njegov obstoj na Zemlji. Vprašanja o načinu gibanja planetov okoli Sonca brez trenja si še ni postavil, čeprav so tedanji raziskovalci o njem že pisali.

Ob Kopernikovi knjigi so imeli ljubljanski jezuiti še dela njegovih sodobnikov, kjer so prav tako razmišljali o vakuumu. Med njimi je bil Benedetti,² učenec Tartaglia.³ Objavil je nekaj dokazov Kopernikovih domnev in s svojimi idejami utrl pot Galilejevi dinamiki. Kopernikanec Benedetti je bil matematik na dvoru vojvode Ottavia Farnese v Parmii (1558–1566) in pozneje na dvoru velikega vojvode Savoje v letos olimpijskem Torinu. Knjigo je napisal v obliki pisem različnim znanstvenikom, med drugimi

Nuñezu,⁴ prvemu profesorju višje matematike na univerzi v Coimabri na Portugalskem.⁵ Benedetti je pisal o številnih vprašanjih, med drugim o kvadraturi kroga,⁶ temperaturnih razlikah na Soncu,⁷ zanimivimi v povezavi s pozneje leta 1610 odkritimi Sončevimi pegami, vakuumu v Heronovi posodi, teži zraka in olja.⁸ Benedetti je uporabil argumente Giovannija Filiponoja iz 6. stoletja, da je spodbijal Aristotelovo domnevo o nemogoči neskončni hitrosti izstrelkov v vakuumu. To se mu je zdelo še posebej pomembno kot nadaljevanje raziskav Benedettijevega učitelja Tartaglia o gibanju topovskih izstrelkov.⁹ Seveda pa je raziskovanje vakuuma postalo posebno zanimivo po Torricellijevih, Guerickejevih in Turjačanovih poskusih pol stoletja po Benedettijevi smrti.

Benedettijeva pisma (1599) so bila bržkone prvo matematično delo, nabavljeno za jezuitski kolegij v Ljubljani. Kopernik, Galilei in vprašanja vakuuma torej nikakor niso bila tuja našim jezuitom celo v času, ko so bile razprave o teh idejah uradno omejene v katoliških deželah.

Kranjci smo zelo zgodaj nabavljali tudi knjige Tartaglioovega zapriseženega nasprotnika Cardanoja,¹⁰ ki je v Kopernikovem času razpravljal o postopkih za izdelavo vakuuma ob kondenzaciji pare. Jezuit Porta¹¹ je Cardanove ideje razvil v predloge za dvigovanje vode v vakuumski cevi, kar je leta 1663 privzel markiz Worcester in končno še Boylov pomočnik Denis Papin.¹² Porta je razmišljal tako o vakuumu v vesolju kot na Zemlji po vzoru na Pitagorejce in Heronove poskuse v Aleksandriji.¹³ Ljubljanci so imeli šte-

² Giambattista Benedetti (Benedictis, * 1530 Benetke; † 1590 Torino).

³ Bogoljubov, 1983, str. 39; Cantor, 1900, 2: str. 388, 565–566; Benedetti, 1599, str. 241, 241, 261. Niccolo Fontana imenovan Tartaglia (* 1499; † 1557)

⁴ Pedro Nuñez (Nonius, * 1492 Alcazar del Sol; † 1577 Coimbra)

⁵ Cantor, 1900, 2: 388; Benedetti, 1595, 214

⁶ Benedetti, 1595, 303

⁷ Benedetti, 1595, 358

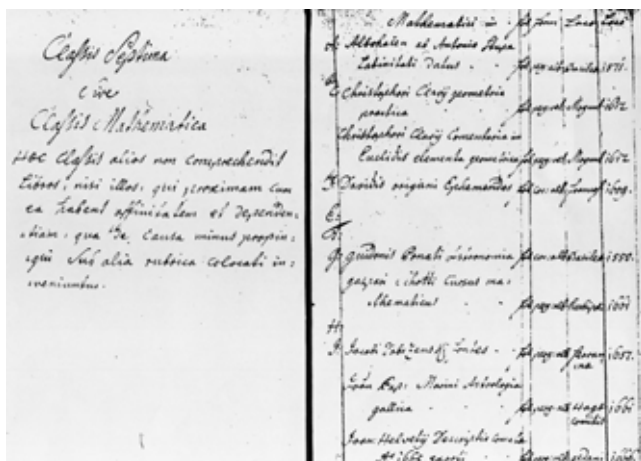
⁸ Benedetti, 1595, 225–227

⁹ Crombie, 1970, 324–325

¹⁰ Girolamo Cardano (* 1500; † 1576)

¹¹ Giovanni Battista della Porta (* 1534/35; † 1615)

¹² Crombie, 1970, 436



Slika 5: Prva stran popisa matematičnega dela turjaške knjižnice, ki so ga sestavili v Ljubljani 14 let po sodelovanju turjaškega kneza pri Guerickejevih poskusih v Regensburgu. Popis navaja Dobrzenskyjevo knjigo na predpredzadnjem mestu desno (Z dovoljenjem: Haus-, Hof- und Staats-archiv, Dep. Fürstlich Auerspergsches Archiv, VII Laibach, A 14/4 conv. 1 Laibach-Fürstenhof 1729–1895, Dunaj, Minoritenplatz 1, Catalogus, Classis Septima Sive Classis Mathematica, 1668, 324–325)



Slika 6: Predzadnja stran popisa matematičnega dela knjižnice prvga kranjskega vakuumista, kneza Turjaškega, in njegovega brata. Na drugem mestu levo navaja Kobavovo knjigo (ibid., 334–335)

vilna Portajeva dela, njegovo Magijo je imela kranjska družina Rechbach celo v dveh različnih natisih.

Knez Turjaški¹⁴ je slabo stoletje po natisu Kopernikove knjige leta 1654 pomagal Ottu Guerickeju pri vakuumskih poskusih v Regensburgu. Vsekakor je že kot mladenič v Ljubljani veliko zvedel o vakuumu, še več pa si je o njem prebiral v svoji bogati ljubljanski knjižnici v zrelih letih. Pomembna vloga, ki jo je odigral ob Guericcku ob začetkih vakuumske tehnike,

tako niti ni popolno presenečenje: Ljubljana tedanjih dni je bila eno središč pretokov idej sodobne nove znanosti med renesančno in baročno Italijo ter humanisti na cesarskem Dunaju. Med drugim je Turjačan v svoji ljubljanski knjižnici hranil knjigo o hidrotehniki in vakuumskih poskusih praškega profesorja in rektorja Dobrzenskyja¹⁵ iz znane praške zdravniške družine, ki ga je ostro kritiziral plemič Rain¹⁶ z gradu Strmol pri Cerkljah blizu Kranja. Seveda danes težko ocenimo, katero od sprtih strani je tedaj podprl turjaški knez, vsekakor pa so njegove izkušnje z vakuumskimi poskusi vplivale na Dobrzenskyjeva raziskovanja.

Naš prvi vakuunist, Turjačan, v svoji knjižnici, ki je bila najboljša v tedanji baročni Evropi, ni hranil le dela tujih avtorjev. Na vidnem mestu je imel tudi knjigo našega profesorja matematike Kobava.¹⁷

3 SKLEP

Presenetljiva najdba Kopernikove knjige v Ljubljani se kaže v bolj pričakovani luči, če jo povežemo z izjemno pomembno vlogo, ki jo je stoletje po Koperniku odigral prvi turjaški knez pri postavitvi zgodnjih Guerickejevih vakuumskih poskusov. Dognanja te vrste vsekakor vlivajo novo samozavest slovenskim vakuunistom, naslednikom slovitih prednikov.

LITERATURA

Benedetti, Giambattista. 1599. *Io. Baptistae Benedicti Partii Veneti philosophi praestantissima speculationem libri in quo mira subtilitate haec tractatu continentur theoremata arithmetica de rationibus operationem perspectiva de mechanicis disputat de quibuspan placitis Arist. In quintum Euclidis libra Physica & Mathematica responsa per epistolas.* Venetis: Baretium Baretium & Socios.

Bogoljubov, A. N. 1983. *Matematiki mehaniki. Biografičeskii spravocnik.* Naukova dumka, Kiev.

Cantor, Moritz Benedict. 1900. *Vorlesungen über Geschichte der Mathematik.* Knjiga 2. Leipzig, B.G. Teubner.

Cardano, Girolamo. 1550. *De subtilitate libri XXI.* Privezано: 1557. *De rerum veritate libri XVII.* Basel. Nemški prevod: 1591. Basel. (Pokrajinski muzej Kočevje-II/107)

Crombie, A.C. 1970. *Da S. Agostino a Galileo.* Milano: Feltrinelli

Dobrzensky, Jakob Joannes Wenceslaus de Nigro Ponte. 1657. *Nova, et amaenior de admirando fontium genio (ex abditas naturae clausstus, in orbis lucem emanante) philosophia...* Ferrariae: Apud Alphonsum, & Io. Baptistam de Marestis

Kobav, Andrej. 1643. *Vindicae Astronomiae et ethicae pro Dionysio Exiguo, abbate Romano, contra eximios chronographos praeterpropter summos imos aeram vulgarem usurpantes seu nato, motuo redivivoque Iesu homini Deo de incarnationis passionisque*

¹³ Porta, 1561, 1: 282^v, 2: 125^v, 127^r

¹⁴ Knez Janez Vajkard Turjaški (* 11. 3. 1615 grad Žužemberk; † 13. 11. 1677 Ljubljana)

¹⁵ Jakob Joannes Wenceslaus Dobrzensky de Nigro Ponte (Jakub Jan Vaclav (Venčeslav) iz Črneho Mostu (Schwarzbrug), * 1623; † 1697)

¹⁶ Janez Friderik (Joannes Frideric) pl. Rain

¹⁷ Andrej Kobav (* 7. 11. 1591 Cerknica; SJ 22. 10. 1610 Brno na Moravskem; † 12. 2. 1654 Trst)

anno MDCXXXIII Mense Die vota dissertatio. Viennae: Greg. Gelbhaar

Kopernik, Nikolaj. 1566. Nicolai Copernici Torinensis de revolutionibus orbium coelestium, Libri VI. In quibus stellarum et fixarum et erraticarum motus, ex veteribus atque recentibus observationibus, restituit hic autor. Praeterea tabulas expeditas loculentasque addidit, ex quibus eosdem motus ad quoduis tempus mathematicum studiosus facillime calculare poterit. Item de libris

revolutionis Nicolai Copernico narratio prima, per M. Georgium Rheticum ad D. Ioan. Schonerum Scripta. Cum Gratia & Privilegio Caes. Maiest. ex officina Henricpetrina, Basileae. Prevod: 1998. Des révolutions des orbes célestes. Pariz: Diderot.

Porta, Giovanni Battista. 1561. Magiae naturalis, sive: De miraculis rerum naturalium Libri III. Joanne Baptista Porta Neapolitano Auctore. Apud Guilielm. Roullium, Lugduni. (NUK-8284; NUK-24483).

TESLA VAKUUMIST (ob 150-letnici rojstva)

Stanislav Južnič

Inštitut za matematiko, fiziko in mehaniko, Jadranska 19, 1000 Ljubljana

POVZETEK

Pred poldrugim stoletjem je bil rojen Nikola Tesla, morda eden najbolj domiselnih raziskovalcev vakuumskih razelektritev do sedaj. Teslov spor z slovitim J. J. Thomsonom je opisan z različnih stališč. Povzete so pogloblitve značilnosti Teslovih vakuumskih poskusov in povezave s slovenskimi deželami. Njegovim predhodnikom in sodobnikom v slovenskem prostoru smo posvetili še posebno pozornost.

Tesla's vacuum technique (150th anniversary of his birth)

ABSTRACT

Nikola Tesla was born 150 years ago as one of the best researchers of vacuum discharges. Tesla's quarrel with the famous J.J. Thomson was described in some detail. His scientific and other connections with Slovene lands were put in the limelight. The claim was forwarded about the high quality of Tesla's predecessors and contemporaries from Slovene lands.

1 UVOD

Nikola Tesla, potomec dalmatinskih Srbov, presejlenih v hrvaško Liko, kaže plodnost te versko in narodnostno mešane in težko preskušane pokrajine. Maturiral je na višji realki v Rakovcu pri Šubičevem prijatelju, fiziku Martinu Sekuliću, ki mu je zibka prav tako rekla v kamniti Liki. Prav v času Teslove mature je Poljanec Šubic objavil Telegrafijo, pred njo pa vrsto člankov v Radu Jugoslovanske akademije znanosti in umetnosti v Zagrebu, katere člana sta bila skupaj s Sekulićem.

Tesla je med študijem dveh letnikov (1877/1878) politehnike v Gradcu pri fiziku Pöschlu in matematiku Alléju srečeval univerzitetnega profesorja fizike Šubica in Dolenjca Klemenčiča. Klemenčič je meril za Teslo zelo zanimivo hitrost elektromagnetnih valov kot študent med letoma 1871/72 in 1875/76 ter kot demonstrator pri Boltzmannu leta 1877/78. Boltzmann se je ob začetku Teslovih študijev vrnil na graško univerzo; bil je najznamenitejši srednjeevropski strokovnjak za novo Maxwelllovo teorijo. Med najslavnejšimi prebivalci Gradca je bil med Teslovim študijem od leta 1871 upokojeni matematik in šolski nadzornik Franc Vitez Močnik; Tesla ni mogel mimo njegovih vplivov, ko se je po koncu svojih študijev nekaj časa udinjal kot gimnazijski predavatelj v domačem Gospiću. Tesla je med študijem bral dela Williama Crookesa o sevanju v elektronki in o domnevnem četrtem agregatnem stanju snovi. Ostarelega Crookesa

je tri desetletja pozneje obiskal v Londonu in se z njim pogovarjal predvsem o Williamovemu vnetemu raziskovanju spiritizma.

Leta 1878/79 je Tesla odšel za leto dni v Maribor; za delo v tehniški pisarni industrijskega inženirja je ob 60 gld mesečne plače služil še dodatke za uspešno delo. Tako je postal najprej strojni in šele pozneje onstran morja – elektroinženir. Zna biti, da se je mladi Nikola v svojem mariborskem času celo čezmerno vdajal igram na srečo ali drugim nečednostim. Zato tega obdobja svojega življenja ni nikoli posebno obešal na veliki zvon; morda je med Štajerkami našel kar svojo mladostno ljubezen, ki mu je pozneje do konca dni domala priskutila romantična doživetja. Malo po Teslovem odhodu je Maribor leta 1883 kot prvi v tem delu Evrope z žarnicami opremil svojo javno cestno razsvetljavo.¹ Dne 24. 5. 1892 je Tesla osebno dajal nasvete zagrebškemu županu in njegovim pomočnikom glede javne električne razsvetljave žarnic v Zagrebu² in je tako gotovo dobro preučil položaj v sosednjem Mariboru. Kljub zanimanju in naprednosti tedanjih mariborskih elektrotehnikov pa Tesla službe pri nas ni znal obdržati. Seveda nam je lahko samo žal.

V Mariboru si je Tesla prihranil dovolj denarja za študij v Pragi, ki pa se ga ni resneje lotil. Pozneje je



Slika 1: Portret Teslovega srednješolskega profesorja in rojaka Martina Sekulića z lastnoročnim podpisom

¹ Informacija Andreja Simona Lunežnika, prodekana za študentske zadeve Pedagoške fakultete Univerze v Mariboru

² Dadić, 2004, 12

postal častni doktor v Zagrebu; podobno je tudi Edison brez vsakih šol prišel do častnih doktoratov. Edison je pisanje novinarjev bolj obvladal, vendar je bila njegova metoda vsaj spočetka le poskus in popravek napake, medtem ko je Tesla bolj stavil na miselne eksperimente.

Leta 1882 je Tesla v Parizu pri podružnici Edisonvega podjetja CCE (*Compagnie Continentale Edison*) sodeloval z Edisonvim prijateljem Charlesom Batchelorjem (Batchellor). Pet let prej je Edison naročil Batchelorju, naj vtakne kos oglja v elektronko, izčrpano z navadno zračno črpalko. Zaradi slabega vakuuma je razžarjeni ogljik zgorel skoraj prav tako hitro kot na zraku;³ vsekakor pa se je pod Batchelorjevim pokroviteljstvom Tesla prvič seznanil z resnimi vakuumskimi poskusi.

CCE je v začetku leta 1883 poslala Teslo v Strasbourg; nadobudni mladenič pa je naslednje leto po priporočilu pariških prijateljev in Batchelorja odplul – k Edisonu v sanjski New York. Tako se mu je mudilo v Novi svet, da bi se malodane vkrcal kar brez hlač. V deželi nekoč divjih Indijancev je delal v Edisonov prid do pomladi 1885; nato je raje ustanovil Teslovo družbo za cestno razsvetljavo, le dobro leto po njeni vpeljavi v Mariboru. Naslednje leto je dokončal lasten domiseln sistem razsvetljave z obločnicami; o njem so naši predniki le desetletje po izumu lahko brali kar v domačem jeziku:

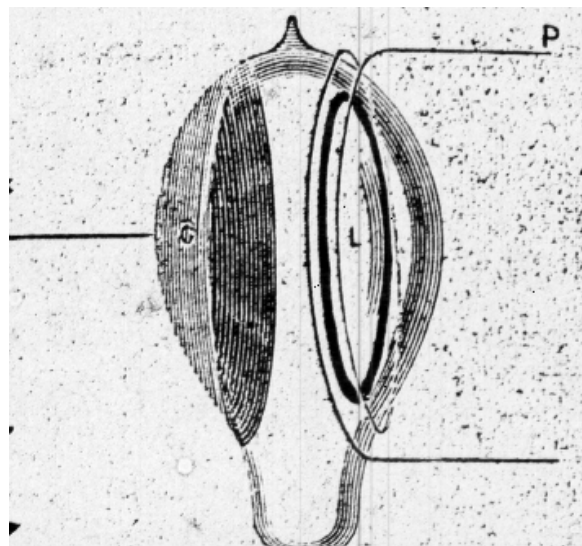
"Ako zvežemo dve kovinski plošči, ki stojita druga drugi nasproti, s Teslinimi toki, potem bivajo v vsem prostoru med njima zelo jake električne sile. Geisslerjeve cevi, katere prinesemo v tak prostor, se takoj bliščeče zasvetijo. To obnašanje Geisslerjevih cevij je rodilo v Tesli upanje, da mu bode mogoče upeljati novo, vse druge nadkriljujočo električno razsvetljavo. V prostoru, katerega bi hoteli na ta način razsvetliti, bi vzdali v dve nasprotni steni velike kovinske plošče ter jih zvezali s Teslinimi toki. Potem bi se na vsakem kraju tega prostora svetila Geisslerjeva cev, katero bi prosto, brez žice prenašali in postavljali na poljubna mesta. Žal, da smo še precej oddaljeni od te idealne razsvetljave".⁴ 110 let pozneje je oddaljenost še vedno tu ... Kako dolgo še?

2 TESLOVI ELEKTRONI IN RENTGENSKI ŽARKI V CROOKESOVI VAKUUMSKI CEVI

Tesla je seveda »predhodnik« številnih odkritij, pripisanih drugim: rentgenskih žarkov, laserja, Marconijevega radia, elektronskega mikroskopa, inducirane radioaktivnosti, pospeševalnika nabitih delcev ...

Oglejmo si predvsem poučno zgodbo o njegovem "odkritju" elektrona v polemiki z veljavnim odkriteljem, J. J. Thomsonom.

Teslov prijatelj in poznejši hud nasprotnik T. K. Martin,⁵ urednik newyorškega *The Electrical Engineer*, je junija 1891 objavil povzetek pisanja londonske revije *Electrician* o J. J. Thomsonovem opisu električnega praznjenja v vakuumu pred Fizikalnim društvom. Dva tedna pozneje je Martin objavil še podobna razmišljanja ameriškega profesorja Elihuja Thomsona.⁶ Naslednji teden je svoj lonček v isti reviji pristavil še Tesla, ki je tisti čas v svojem newyorškem laboratoriju raziskoval vzpostavitev elektromotorne sile in svetlikanja v vakuumski elektronki, najraje brez elektrod s krepko indukcijo v močnem elektromagnetnem polju. Tesla je svoje domislice izmenjeval z Alfredom G. Braunom iz *Western Union Telegraph Company*. Z ene strani zataljeno cev je podaljšal v obliko navadne vakuumske žarnice, vanjo vtaknil bakreno ali celo pozlačeno pločevino ter opazoval svetlobni krog med bakrom in steklenim ogrodjem. Vidni učinki so bili veliko večji, ko je bil baker bližje steklu, gretje stekla pa je kazalo, da ga **delci** bombardirajo v pravokotni smeri. Pri poskusih z izmeničnimi tokovi nizkih frekvenc je pojave pripisoval elektrostatičnim vplivom, medtem ko se J. J. Thomsonu delitev elektrike na statično in dinamično v tem spletu okoliščin sploh ni zdela smiselna. Thomson se je celo premalo prepričljivo izgovarjal Tesli, da pisanja



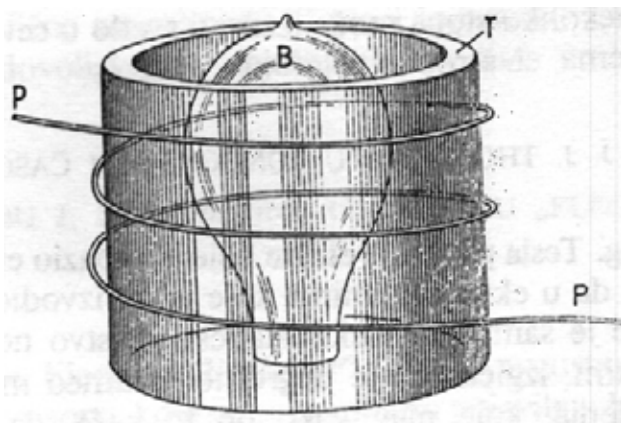
Slika 2: Teslova steklena kroglava navadne žarnice, obkrožena z enim ali dvema bakrenima zavojema vodnika P, in svetlobni krog L, nastal zaradi praznjenja (Tesla, Nikola. 1. 7. 1891. Electric Discharge in Vacuum Tubes. *The Electrical Engineer* (New York). A-16)

³ Edison, 1994, XXXVI, 540–547

⁴ Dadić, 1982, 305; Šubic, 1897, LXIV

⁵ Jovanović, 1998, 11

⁶ Horvat, 1988, 265, 271; Paar, 2004, 38–39



Slika 3: Teslova steklena cev T okoli vakuumske posode B za povečanje specifične indukcije (Tesla. 1. 7. 1891)

Electriciana o svojem lastnem govoru pred Fizikalnim društvom ni niti prebral.

Seveda mu Tesla kot dober sin našega nedavno še bratskega naroda nikakor ni ostal dolžan; odgovoril je takoj, čim je Thomsonovo londonsko obrambo Martin ponatisnil v svojem newyorškem glasilu. Tesla je svoj zapis končal z domala preroško trditvijo, da je "opaženi pojav posledica gibanja majhnih **nabitih delcev**, ki z veliko hitrostjo trkajo ob molekule plina." Thomson se seveda tisti čas še ni strinjal s Teslo, čez slabih 6 let pa toliko bolj, saj je tedaj nenadoma razglasil svoje odkritje elektrona. Kdor zna, pač zna. Ubogi Tesla pa je spet enkrat ostal z dolgim nosom.

Leta 1894 sta Tesla in asistent Alley opazila počrnitev fotografskih plošč ob praznjenju Crookesovih elektronk. V začetku naslednjega leta jima je newyorški laboratorij zgorel do tal, morda z majhno pomočjo ali celo zaslugom tekmecev; vseeno je Tesla takoj po Röntgenovem odkritju nadaljeval poskuse z

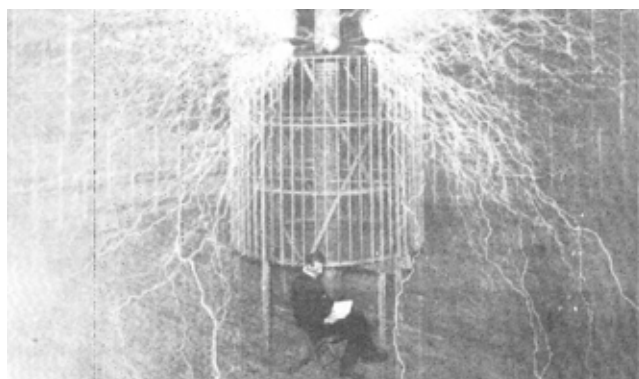


Slika 4: Tesla z žarnico za zaznavanje polja v newyorškem laboratoriju v času polemike z J. J. Thomsonom in Röntgenom (Muzej Nikole Tesle, Beograd)

⁷ Paar, 2004, 42-44

⁸ Tesla, 1999, 18, 67-68

⁹ Bokšan, 1932, 243, 264; Tesla, 1981, 75, 97



Slika 5: Nič hudega sluteči Tesla pod strelami svojega laboratorija v Coloradu

odbojem in drugimi lastnostmi novih žarkov.⁷ Dne 1. 8. 1896 in znova še 29. 8. 1896 si je žarke X narobe zamišljal kot drobne majhne delce za izbijanje naboja iz atomov.

V sporu s Thomsonom in Röntgenom je Tesla ostal bolj kratkih rokavov; raje se je lotil raziskovanja visokofrekvenčnega praznjenja v razredčenih plinih, kjer konkurentov tako rekoč ni bilo. Od maja 1899 do februarja 1900 je v Colorado Springsu preizkušal brezžični prenos visokih energij, svojo drugo veličastno iznajdbo po motorju v vrtljivem magnetnem polju izmeničnega večfaznega toka. Zemljo in zgornje plasti ozračja si je zamislil kot plošči ogromnega kondenzatorja s spodnjimi plastmi zraka kot izolatorjem. Domislica je bila nadvse podobna poznejšemu vesoljnemu modelu z Zemljo kot elektrodo vakuumske elektronke za zbiranje delcev severnega sija. Zdi se, da je Tesla v svojih miselnih poskusih pripisoval Zemlji previsoko električno prevodnost; rad se je prepogosto zanašal na občutek, ki pa ga je tu vendarle pustil na cedilu.

Tesla si je izbral Colorado, ker so tam strele kar najbolj pogoste, morebiti z izjemo znamenitih poletnih tornadov na ravninah Oklahome. Tesla je raziskoval pri 120 mm Hg do 150 mm Hg (1/6 do 1/5 bar) ob napetostih med dve in štiri milijonov voltov. Vmes je dne 4. 7. 1899 nadaljeval raziskovanja lastnosti Lenardovih in Röntgenovih žarkov.⁸

V Coloradu, kjer je poleti pogosto tako vroče, da dež kar izpari, preden pade na tla, je Tesla predvsem načrtoval prenos visokih električnih energij na velike razdalje. Večina raziskovalcev je po Ircu Georgu Francisu FitzGeraldenu menila, da uklon valov ob oblini Zemlje omogoča elektriki pot čez Atlantik. Tesla je podobno domnevo branil v patentnem spisu 24. 6. 1899 in še čez slabo leto v poljudni reviji *The Century Magazine* junija 1900.⁹

3 VISOKONAPETOSTNE RAZELEKTRITVE TESLOVIH SLOVENSKIH PREDHODNIKOV

Med predhodniki Teslovega raziskovanja strel so bili številni listi z naših gora, med njimi Jurij Vega in njegovi učitelji. Avgusta 1775 je Vega končal študij filozofije v Ljubljani skupaj s Kranjčanom Fideliusom Poglajnom. Matematični in fizikalni del izpita sta vodila profesorja Jožef Jakob Maffei iz Gorice oziroma Šempetra in Gregor Schöttl.

Vegove izpitne teze so bile natisnjene v latinščini, privezali pa so jih pred nemški prevod Makove knjige. Maffei je Madžara Mako spoznal že med skupnim službovanjem na Terezijanišču, latinsko inačico Makove knjige pa so objavili tudi v Maffeievi domači Gorici. Tako si lahko mislimo, da je prav Maffei odločilno pripomogel k izbiri knjige, v katero so Vega in sošolci privezali svoje izpitne teze.

Objavo so, domiselno, posvetili Raabu;¹⁰ prav njemu je cesarica marca 1771 zaupala gradbena dela na vodah, po prepovedi jezuitskega reda leta 1773 pa ga je postavila za dvornega svetnika. Raab se je veliko ukvarjal z urejevanjem reke Mure; tako izbira posvetila ni mogla biti bolj posrečena. Raab je Vego in sošolca Poglajna kmalu po izpitu dal zaposliti prav pri Gruberjevih delih na Muri.

K izbiri knjige za privez Maffeievih izpitnih vprašanj so vplivale predvsem tesne povezave s prevajalcem, Maffeievim in Makovim dunajskim študentom Retzerjem. Retzer je dne 24. 5. 1782 stopil v novo ložo Resnična sloga. Istega leta je postal mojster; njegov vpliv pa je zaostajal kvečjemu za voditeljema lože, Bornom in Sonnenfelsom. Pripadal je celo najvišjim krogom reda iluminatov, ki ga je 1. 5. 1776 na Bavarskem ustanovil nekdanji jezuit Adam Weishaupt, profesor prava v Ingolstadt. Retzer je bil skupaj s Tobijo Gruberjem eden poglavitnih piscev Bornovega dunajskega prostozidarskega glasila. Objavil je manj odmevne raziskave o elektriki. Z Vego se je pogosto srečaval v loži, vendar ni prisostvoval njegovemu sprejemu med prostozidarje. Leta 1800 je Retzer postal baron,¹¹ sočasno z dva meseca starejšim Vego.

Prevod Makove knjige je bil skupaj z originalom prvič objavljen na Dunaju leta 1772. Po rimski šegi oštevilčenemu uvodu je sledilo 125 strani glavnega teksta. Mako ni priložil slik razen skice neurja pred naslovnico, pod katero se je postavil s stihom iz Ovidovih Metamorfoz.

V uvodu je Mako opisal raziskovanja električne iskre. V prvem delu je poročal o naravi strele,¹² v drugem pa o blisku.¹³ Odobral je Franklinovo teorijo o višku s pozitivno in o primanjkljaju z negativno

¹⁰ Maffei, Tschokl, Schöttl, 1775, 1

¹¹ Sporočilo dr. Matevža Koširja, 3. 11. 2003

¹² Mako, 1775, 1–57

¹³ Mako, 1775, 59–125



Slika 6: Naslovnica Retzerjevega prevoda Makove knjige v prvi izdaji iz leta 1772



Slika 7: Strela ob morski obali, odtisnjena pred naslovnico prevoda Makove knjige, vezane ob izpitne teze profesorjev Maffeia, Schöttla in Tschokla, ki so jih zagovarjali Vega in sošolci avgusta 1775

elektriko.¹⁴ Benjamin Franklin je bil vpliven prostozidar in obenem dober prijatelj jezuita Boškovića ob prepletanju obeh družb, ki si očitno nista bili ravno vedno v laseh.

Vega in Maffei sta bila gotovo ponosna, ko sta videla, kako je Mako citiral celo Valvasorjevo Slavo¹⁵ z opisom dveh vodometov v Cerkljiškem jezeru. Ko je z neba bliskalo in streljalo, je stari dovtipnež Valvasor slišal donenje, kot da bi obenem tolkli ob različne pavke. Cerkljiška vodometna sta se mu zdela podobna votlinama. V enem je opazil svetlobo, iz drugega pa se je vzdigovala megla, nabrana ob neurju. Valvasor ni dvomil, da pojav povzroča elektrika, čeravno bi mu danes le težko verjeli na besedo. Boškovićeve prijatelj, izdelovalec prvih strelovodov v Torinu, piarist Giacomo Battista Beccaria, je poročal o podobnih vodnih vrtincih v Modeni.¹⁶ Gotovo je prav opis raziskovanj rojaka Valvasorja dokončno prepričal Maffeia, Vego in njegove sošolce, da so dali teze za svoj končni izpit vezati ravno v Makovo knjigo.

Na zadnjih dvajsetih straneh prvega dela je Mako povzel opazovanja strel po vsej Evropi. Leta 1761 je strela udarila v njegov domači dunajski akademski kolegij. Z bakrene strehe je strela navzdol, ne da bi poškodovala leseno ohišje; nato je glasno udarila ob zvon. Od tam je po vodniku med trdnim ohišjem in streho prodrla v kapelo Sv. Ksaverja ter končno udarila v posrebreni in pozlačeni kip Matere Božje. Strela je leta 1770 ponovno zadela majhen stolp istega kolegija; potovala je po bakreni strehi, se spustila po železnih vratih in prodrla v sobe.¹⁷ Leta 1770 je spet nevarno počilo, tokrat v vrata dunajskega kolegija.¹⁸ Mako je opisal še bliskanje v Benetkah 26. 5. 1752 in 18. 6. 1764,¹⁹ neurje v Temišvarju 1. 2. 1772²⁰ ter nedavno strela, ki je stopila pozlačeno kroglo v Berlinu 20. 7. 1772.²¹ O dogodkih v Temišvarju mu je bržkone poročal tamkajšnji navigacijski ravnatelj, jezuit Tobija Gruber.

Nekdanji ljubljanski jezuit Biwald je postavil prvi strelovod na Štajerskem. Kranjci seveda niso zaostajali za sosedi; v nadaljevanju Maffeievega matematičnega dela izpita je ljubljanski profesor G. Schöttl v svoji zadnji, 38. fizikalni tezi obravnaval železni strelovod na drogu.²²

Maffeiev ljubljanski rektor Anton Ambschell je opisal strela v samostanski cerkvi Sv. Martina: "... leta

1782 je udarila strela tri milje južno od Ljubljane na Kranjskem v križ stolpa cerkve redovnic (...), od koder je skozi samostan stekla v zemljo." Dogodek je sprožil splošno zanimanje. Zato je Ambschell strelovod iz žice postavil na stolp visoke stavbe v bližini svojega ljubljanskega stanovanja in s tem postal pionir sodobne obrambe pred strela med Kranjci. V strelovodih so tedanji neuki opazovalci pogosto videli novost dvomljivega slovesa. Tako je leta 1783 bodoči revolucionar, odvetnik Maximilian Robespierre, na sodišču v Arrasu branil francoskega plemiča, ki naj bi z nastavitvijo strelovoda vznemirjal sosede in celo samega gospoda župana. Dobrohotni Robespierre je bil tedaj obetajoč možak; njegovo usode polno prijateljevanje z giljotino se je razvilo komaj dobro desetletje pozneje.

V drugem delu knjige je Mako sprejel Franklinov pogled na naravo strele in številnih vremenskih pojavov.²³ Opisal je Bianchinijevo pismo (16. 12. 1758) o poskusih s strela pri devinskem gradu "ob mejah Kranjske".²⁴ Celo stoletje pozneje se je za Bianchinijeva raziskovanja zanimal ljubljanski gimnazijski profesor fizike in poznejši ravnatelj Mitteis; v gimnazijskem šolskem poročilu je opisal še spor med Nolletom in Franklinom, kar pa se njegovim dunajskim kritikom ni zdelo ravno posrečeno. Dunajsko kritiko je objavil Grailich, predhodnik Jožefa Stefana, ki je malo pred tem kritiziral tudi Robido. Na slovenskem narodnostnem ozemlju so se začeli že zelo zgodaj zanimati za razelektritve. Naprave fizikalnih kabinetov niso bile namenjene zgolj dijakom. Zanimivejše nabave je gimnazijski profesor fizike med letoma 1853 in 1866, ravnatelj gimnazije in nekaj časa tudi realke, češki Nemeč Mitteis, preizkušal tudi pred izbrano družbo izobraženih someščanov na predavanjih pred Društvom kranjskega muzeja v Ljubljani. Zanimivosti so v Deželnem muzeju predstavljali tudi drugi. Tako je fizik Thomas Schrey, Mitteisov namestnik, 10. 12. 1856 dopolnil Mitteisovo predavanje o razvoju stereoskopa s prikazom najnovejših metod za merjenje jakosti električne iskre. Schrey je bil rojen leta 1830 v Logatcu, med letoma 1862 in 1870 je bil direktor ljubljanske realke, nato pa je odšel na realko v Celovec.

Mako je povzel Bianchinijev²⁵ poskus iz leta 1750, ko je zapičil v tla kot sveča ravno helebardo in jo

¹⁴ Mako 1775, 4

¹⁵ Valvasor, 1689, 50/4: 49; Mako, 1775, 41

¹⁶ Mako, 1775, 17, 42

¹⁷ Mako, 1775, 49

¹⁸ Mako, 1775, 72

¹⁹ Mako, 1775, 46, 47

²⁰ Mako, 1775, 77

²¹ Mako, 1775, 50

²² Maffei, Tschokl, Schöttl, 1775, 52

²³ Mako, 1775, 85

²⁴ Mako, 1775, 93–95

²⁵ Mako, 1775, 93

povezal z verigo. Opazil je svetlikanje, znano pod imenom "ogenj Sv. Helene" oziroma Sv. Erazma. Bianchini je ugotavljal, da je električna materija iz ozračja vstopila v helebardo. Poskus je trajal le četrt ure, nato pa so se nadobudni raziskovalci pred nevihto kar urno skrili pod streho devinskega gradu. Suha glava je še vedno več vredna od obetajočega znanstvenega odkritja. Grajski kastelan je bil Maffeiev boter Jožef Thurn-Hoffer, dokler ni Devina leta 1774 skupaj z gradovoma Sagredo in Vipulziano po njem prevzel mlajši brat, grof Janez Krstnik. Tako je Maffei dobro poznal delo Bianchinija, ki je leta 1754 opisal še izvir in tok ponikalnice Timav v pismu Goričanu Gvidu Kobencu.

Mako je vedel, da zvok ne premika zračnih gmot na večje razdalje. Zato je pravilno domneval, da se z zvonjenjem ne da učinkovito preganjati oblakov, ki grozijo s strelo.²⁶ Podobna stališča je leta 1778 zagovarjal tudi Korošec Joseph Herbert, dunajski profesor fizike in sodelavec ljubljanskega rektorja Ambschlla.

Mako je obravnaval razmeroma nove električne poskuse, denimo razprave, objavljene v Hannoveru leta 1761;²⁷ opisal pa je le malo lastnih odkritij. Boškovića ni omenjal, saj le-ta o elektriki ni veliko objavljaj. Mako je bil eden najpomembnejših Boškovičevih zagovornikov, še posebno glede problemov vakuuma in neskončno majhnih količin, ki so se jih jezuiti naučili reševati šele z Boškovičevo fiziko. Ker so bili tudi ljubljanski jezuiti naklonjeni Boškovičevim idejam, je G. Schöttl njegovim »slavni krivulji sil« posvetili kar dve izpitni vprašanji;²⁸ izbira Makove knjige za privez izpitnih tez je bila tudi po tej plati povsem pričakovana.

4 TESLOVI SODOBNIKI RAZISKUJEJO RAZELEKTRITVE NA SLOVENSKEM

4.1 Vlacovich

Nicolò Vlacovich je bil slovanske gore list z otoka Brača. Med študijem na dunajski univerzi je ob Jožefu Stefanu raziskoval na Ettingshausnovem fizikalnem institutu. Ettingshausnov sin Albert se je pozneje leta 1893 v nastopnem rektorskem govoru na graški politehniko ponosno spominjal Teslovega nekdanjega šolanja v njihovi ustanovi.

V prvih letih v Kopru in Trstu je profesor Vlacovich razvil bogato znanstveno dejavnost; še posebej so ga veselili poskusi z elektriko, saj se je tržaško pristanišče razvijalo v pomembno središče fizikalnih in matematičnih ved. Med najpomembnejše

Sulla scarica istantanea della bottiglia di Leyda.

Memoria di Nicolò Vlacovich,

già allievo ordinario dell'Istituto di Fisica di Vienna, ora Professore di Matematica e Fisica al Ginnasio superiore di Capodistria.

(Vorgelegt in der Sitzung am 10. Juli 1862.)

Le scariche della bottiglia di Leyda, come ad ognuno è noto, sono di due specie: la lenta cioè e l'istantanea. Ne' trattati di Fisica come pure nel trattato speciale sull'elettricità del De la Rive, mentre si dà una chiara spiegazione della scarica lenta, non si fa lo stesso dell'istantanea, della quale viene semplicemente asserito, che, quando le due armature vengono congiunte con un buon conduttore, le due elettricità contrarie si riuniscono attraverso l'aria producendo una scintilla accompagnata da forte scoppio. Il solo Matteucci v'aggiunge qualche considerazione e dice doversi dalle esperienze del Riess e del Beccaria concludere, che la scarica istantanea succede gradualmente. Questa appunto era la mia idea e per provarla io avea già scritta gran parte della presente memoria, allorchando mi fu dato di consultare il trattato del Riess sull'elettricità per strofinamento, il quale parimenti sostiene non potersi considerare la scarica come totale - istantanea, ma come successiva. Ne viene naturale la domanda, perchè i Fisici nei loro trattati posteriori ad ora che non sapessero dare alcuna precisa spiegazione su questo punto, pure non abbiano adottata l'opinione di questo Fisico, il quale specialmente in simili fenomeni è molto autorevole? — La poca importanza data all'opinione del Riess mi sembra che derivi da ciò, che da lui non venne dimostrata direttamente la necessità di considerare come successiva la scarica della bottiglia, ma si limitò a sostenere doversi assolutamente ammettere una successione nella scarica, perchè altrimenti alcuni effetti prodotti da essa sarebbero inesplicabili. Ecco infatti come egli si esprime: „Questo successivo annichilamento della carica viene dedotto dall'esperienza, in cui, se una parte del circuito viene

Slika 8: Prva stran dunajske izdaje Vlacovicheve razprave o iskrenju, kjer so ga predstavili kot nekdanjega rednega študenta Dunajskega fizikalnega instituta in sedanjega profesorja v Kopru (Vlacovich, Nicolò. 1862. Sulla scarica istantanea della bottiglia di Leyda. *Wien.Ber.* 46: 531)

dosežke pri raziskovanju visokofrekvenčnih razelektritev na naših tleh spada Vlacovicheva razprava o trajanju električne iskre, objavljena v Kopru leta 1863. Nadaljeval je poskuse, ki jih je leto pred tem objavil v Italiji in na Dunaju. Vlacovicheva²⁹ iskra se le navidez naenkrat sproži; v resnici gre za vrsto zaporednih razelektritev, kot je vedel povedati tudi Tesla.

K novim razmišljanjem so Vlacovicha spodbudili poskusi o trajanju električne iskre, neodvisnem od tokokroga, v katerem nastane iskrenje, določenem le s preskočeno razdaljo.³⁰ Prav v času Vlacovichevih raziskav je Maxwell objavil prve razprave o sorodnosti svetlobnih in elektromagnetnih valov, ki jih ni več omejeval na območje vodnika in z njimi utemeljil poznejši Teslov uspeh.

Vlacovich je seveda posegal daleč čez tedanje eksperimentalne možnosti s trditvijo, da iskro ob razelektritvi sestavlja hitro sosledje sunkov; domislicno je pozneje sprejel tudi Tesla. Med sunki naj bi bil prvi najmočnejši. Kljub majhnemu celotnemu času iskrenja naj bi bili presledki med posameznimi udari

²⁶ Mako, 1775; Dadić, 1982, 1: 355

²⁷ Mako, 1775, 91

²⁸ Maffei, Tschokl, Schöttl, 1775, 40 (tezi XV in XVI)

²⁹ Vlacovich, 1862, 531

³⁰ Vlacovich, 1863, 10

še vedno mnogo daljši od časa, ki ga električna motnja potrebuje za pot skozi tokokrog, s katerim povzročamo iskrenje. Vlacovich ni meril te hitrosti, ki jo je prvič prepričljivo določil Anglež Wheatstone leta 1834 in 1835 in po njem Klemenčič leta 1884 v Gradcu. Vlacovicheva³¹ upornost tokokroga ne vpliva na dolžino iskrenja; problem poteka razelektritve je še danes zanimiv, saj kljub Teslovim prizadevanjem še nimamo prevladujoče teorije atmosferske razelektritve med bliskanjem in grmenjem.

4.2 Robida in Šubic

Stefanov profesor Robida je v svojih raziskavah resda posegal med prve meritve razprševanja kovin in širjenja elektromagnetnih valov; vendar je bil način mlajšega Vlacovicha sodobnejši. Robida se sprva ni lotil tehtnejših poskusov brez primernih črpalk in tesnil; kljub temu pa je tri desetletja pred Hertzom objavil meritve elektromagnetnega valovanja.³² Prvi med Slovenci je razpršil koničasto platinasto elektrodo v "bel, okrogel madež iz velikanskega števila zrn platine, ki so se pri visoki temperaturi prijela plošče ..." ³³ François Napoleon Marie Moigno je za poskus priporočal Ruhmkorffa v sodelovanju s Cauchyjem, ki je v času Robidove mladosti delal v "naši" Gorici. Moigno naj bi, po Robidovem mnenju, spregledal segrevanja pozitivne elektrode in odletavanje delcev proti negativni elektrodi.³⁴

Robidov prijatelj Poljanec Simon Šubic je nabavil več Geisslerjevih cevi med elektromagnetnimi instrumenti za zbirko fizikalnega kabineta v Pešti dve desetletji preden so Teslo zaposlili pri sosednjem telefonskem podjetju. Tako Šubic kot Tesla sta upoštevala Crookesova dognanja iz leta 1869. Vendar Šubic ni naravnost opisal sorazmernosti dolžine temnega "Crookesovega" področja ob katodi s povprečno prosto potjo molekul v plinu.

Leta 1875 je Šubic objavil prvo slovensko knjižico o telegrafiji in Tesla se je seveda podvziral med njene prve bralce. Tiste dni je telegraf že skoraj 30 let deloval v avstrijskih deželah in tudi v njenih slovenskih delih. Leta 1846 je prevladoval Bainov telegraf, pozneje ga je izrinil Morsejev izum; podobno je Teslov izmenični tok pri nekaterih ključnih uporabah nadomestil Edisonovega enosmernega.

Šubic je v Telegrafiji do 17. strani obravnaval razvoj in teorijo elektrike, kot je prišla prav telegrafistom. Nato se je lotil posameznih izvedb telegrafa in sorodnih, tedaj modnih naprav.

Preglednica 1: Poglavja Šubičeve Telegrafije, ki so usmerjala prve elektrotehniške zamisli mladega Tesle

Uvod	
Pota, po katerih so se spoznavale na terne moči, ki se rabijo pri električni telegrafiji	1
Nekaj glavnih pravil o galvanizmu	8
Nekaj posebnih del galvanskega toka, ki se rabijo pri telegrafiji	10
Steinheilov telegraf s pisajočima iglama	17
Wheatstonov telegraf na magnetične igle	18
Bainov telegraf z zvonci in brez njih	21
Morseov elektromagnetični telegraf	22
Aparat za pripravljanje močnega domačega električnega toka	24
Telegrafne vezi med oddaljenimi telegrafnimi postajami	25
Morseov telegraf z barvo piščoč	26
O rabi Morseovega telegrafa v primeri z drugimi	26
Casellijevi vsakere oblike posnemajoči telegraf t.j. pantele	28
Hughes-ovi telegraf tiska telegrame s tiskarskimi črkami	31
Telefon ali telegraf, po katerem se sliši petje v tuje kraje	36
Kako in kodni se je razširjal električni telegraf	37
Podmorski telegraf	38
Telegrafija po hišah	41
Električni popki s katerimi se pozvonuje	43
Naprave s katerimi se opazujejo telegrafska znamenja	44
Berguet-ova naprava z elektromagnetičnim mačkom in plohom	45
Cela osnova hišnega telegrafa	47
Hišni telegrafi v podobi električne ure	48
Rémondov telegraf s tiskarskim vodom	49
Hagendorffev hišni telegraf z uro, ki kaže črke	53
Ozir po občnih telegrafnih osnovah	55-57

4.3 Codelli

Čeprav je idrijski in ljubljanski profesor Nardin veliko patentiral v Teslovi smeri, je ljubljanski baron Anton Codelli, edini med slovenskimi izumitelji, vsaj do neke mere primerljiv s Teslo. Ob bok Teslovim 170 patentom jih je znal tudi Codelli spraviti skupaj kar lepo število, čeravno se v ZDA ni dovolj uveljavil. Codelli je bil domala dve desetletji mlajši od Tesle med hitrim razvojem elektrotehnike, ko so novi izumi kar vreli drug iz drugega. Codelli je katodne elektronke raziskoval predvsem kot pripomoček za uveljavitev svojega modela spiralnega predvajanja televizijske slike na ameriškem trgu; manj pozornosti je posvetil Teslovim strelam.

Ker sta se gibala v istem elektrotehniškem okolju, sta imela Tesla in Codelli številne skupne znance in prijatelje. Tesla si je leta 1901 in 1903 dopisoval z

³¹ Vlacovich, 1862, 531; 1863, 11

³² Robida, 1857, 4; Robida, 1858, 59

³³ Robida, 1857, 4, 31, 33; Grailich, 1858, 426

³⁴ Robida, 1857, 31-33

Numero Inventario	Quantità	Descrizione
		<i>Oggetto</i>
		I. Oggetti acquistati per Decreto del Reale Luogotenente 12 Dec. 1855 N. 2006 e approvati dal 21 mag. 1856 N. 1922
		<i>A) Proprietà variabile.</i>
1	1	<i>Monometro</i>
2	2	<i>Apparato di Savart per le figure sonore.</i>
3	3	<i>App. di inclinazione</i>
4	4	<i>App. di inclinazione</i>
5	5	<i>Tre elementi, uno alla Daniell, uno alla Grove, uno alla Daniell</i>
6	7	<i>Apparato per la decomposizione dell'acqua della Volta con anello</i>
7	9	<i>Terchio per mercurio</i>
8	14	<i>Terchio per mercurio</i>
9	26	<i>Macchina elettrica di Volta</i>
10	37	<i>Campana elettrica</i>
11	28	<i>Luota elettrica</i>

Slika 9: Prva stran napaginiranega popisa koprškega fizikalnega kabineta z napravami, ki so jih začeli nabavljati leta 1850. Naprave 5–11 je Vlacovich uporabljal pri raziskovanju iskrenja (Vlacovich, Nicolò in drugi. 1850–1871 (1885). Inventario del Gabinetto di Fisica. I. R. Ginnasio Superiore di Capodistria. Mestni Arhiv Koper, škatla 10/3).

Adolfom Slabyjem,³⁵ le-ta je že kot profesor elektrotehnike na visoki tehniški šoli v Charlottenburgu uporabljal nemški prevod Teslovega dela kot temelj tehnik visokih frekvenc. Po njem je poučeval tudi Georga grofa Arcoja. Arco si je kmalu še sam dopisoval s Teslo,³⁶ obenem je postal prijatelj in glavna Codellijeva zveza pri berlinskem Telefunknu. Tako je bil vrli Codelli vsaj posredno povezan s Teslo, ki mu je bil po svojem izumiteljskem načinu močno podoben. Seveda je bil Codelli bogataški sin, vendar je grunt na Kodeljevem zapravljal na oltarju znanosti; dobro desetletje po Tesli je tudi sam dovolj siromašno preminil v daljni tujini.

5 SKLEP

Tesla je celo leto delal med vrlimi Mariborčani. To pa ni vse, kar ga veže na naše prednike. Mnoge med njegovimi raziskavami so bile povezane z znanstveniki našega rodu. Resda si zaenkrat niti nočemo prisvojiti Tesle, kot to zaporedoma in vsevpred počno Američani, Srbi ali Hrvatje. V bodoče pa – kdo ve?

LITERATURA

Amschell, Anton. 1792. Anfangsgründe der allgemeinen auf Erscheinungen und Versuche gebauten Naturlehre. IV. Knjiga. Wien

- Bokšan, Slavko. 1932. *Nikola Tesla*. Wien
- Dadić, Žarko. 1982. Povijest egzaktnih znanosti u Hrvata. Zagreb: SNL
- Dadić, Žarko. 2004. Nikola Tesla – Akademijin počasni član. *Zbornik radova posvećenih 60. obljetnici smrti Nikole Tesle 1856.-1943*. Zagreb: HAZU. 11–18
- Edison, Thomas Alva. 1994. The papers of Thomas A. Edison. Volume 3. Menlo Park: the early years, April 1876–December 1877 (ur. R. A. Rosenberg in drugi), The Johns Hopkins University Press
- Horvat, Radoslav (ur.). Tesla, Nikola. 1988. *Radovi iz oblasti elektrotehnike*. Beograd: Naučna knjiga
- Jovanović, Branimir. 1998. Nikola Tesla – Sto godina daljinskog upravljanja. 8–19
- Mitteis, Heinrich. 1856. Abbé Nollet in seiner Stellung gegen Benjamin Franklin. Programm und Jahresbericht des kaiserl.königl. Obergymnasiums zu Laibach, Schuljahr 1856 (Laibach : Druck von Ign. V. Kleinmayr & Fedor Bamberg). 3–12
- Mitteis, Heinrich. 1858. Predavanje o strelji pri Muzejskem društvu v Ljubljani 2. 1. 1856. *Jahresheft des Vereins des Krainischen Landes-Museums*. 2: 88–89
- Grailich, Joseph Wilhelm. 1959. Vibrationstheorie der Elektrizität von Prof. K. Robida, Z. f. österreich. Gymn. 9: 425–427
- Mako, Paul von Kerek-Gede: *Dissertatio physica de natura et radiis Fulguris; de proprietatis Tonitru et mediis contra ictum fulminis*. Vienna : Job. Thomas Edlen von Trattner, 1772. - Ponatis: Goritiae : Valerii de Vakeriis, 1773. - Prevod: *Physikalische Abhandlung von den Eigenschaften des Donners und den Mitteln wider das Einschlagen*. Verfasst von Paul Mako, der S. J. Lehrer der Mathematik und Experimentalphysik in dem k.k. Theresianum und Joseph Edlen von Retler, seiner Zuhörer in das Deutsche übersetzt, *Physikalische Abhandlung von den Eigenschaften des Donners und den Mitteln wider das Einschlagen*. Wien : Job. Thomas Edlen von Trattner, 1772. - Ponatis prevoda: *Physikalische Abhandlung von den Eigenschaften des Donners und den Mitteln wider das Einschlagen*. Hr. Mako von Kerek-Gede Prof. Apost. und Lehrer der Mathematischen Wissenschaften in... Ljubljana : Typis Joannis Friderici Eger, 1775 (privezano: Maffei, Tschokl, Schöttl: *Tentamen Philosophicum...*)
- Paar, Vladimir. 2004. Nikola Tesla u fizici. Zbornik radova posvećenih 60. obljetnici smrti Nikole Tesle 1856.-1943. Zagreb: HAZU. 35–48
- Pertot, Milan. 1962. *Nikola Tesla pionir elektriške dobe*. Ljubljana: Elektrogospodarska skupnost Slovenije
- Robida, Karel Lucas. 1857. Vibrations-Theorie der Elektrizität. *Izvestja gimnazije Celovec*. str. 1–37
- Robida, Karel Lucas. 1858. Magnetismus, Fortsetzung und Schluss der Vibrations-theorie der Elektrizität. *Izvestja gimnazije Celovec*. str. 1–60
- Šubic, Ivan. 1897. Električna, nje proizvodnja in uporaba. Ljubljana
- Šubic, Simon. 1875. Telegrafija, zgodovina njena in današnji stan. *Letopis slovenske matice*. 1–57
- Tesla, Nikola. 1. 7. 1891. Electric Discharge in Vacuum Tubes. *The Electrical Engineer (New York)*. A-16
- Tesla, Nikola. 26. 8. 1891. Reply to J. J. Thomson's Note in the *Electrician* of July 24, 1891 *The Electrical Engineer (New York)*
- Tesla, Nikola. 1999. *Colorado Springs Notes 1899–1900* (ur. Aleksandar Marinčić in Vojin Popović). Beograd: Zavod za učbenike i nastavna sredstva
- Thomson, J. J. 1891. *Electrician* (London). Ponatis: 10. 6. 1891. *The Electrical Engineer (New York)*.
- Thomson, J. J. 24. 7. 1891. Note by Prof. J. J. Thomson. *Electrician (London)*. Ponatis: 12. 8. 1891. *The Electrical Engineer (New York)*
- Valvasor, Janez Vajkard. 1689. *Die Ehre dess Hertzogthums Crain*. Laybach/Nürnberg : Wolfgang Moritz Endter
- Vlacovich, Nicolò. 1862. Sulla scarica istantanea della bottiglia di Leyda. *Il Nuovo Cimento* 16. Ponatis: 1862. *Wien. Ber.* 46: 531–571
- Vlacovich, Nicolò. 1863. Sulla durata Della scintilla elettrica. *Izvestja Gimnazije Koper*. 3–11

³⁵ Jovanović, 1998, 13, slika 20

³⁶ Pertot, 1962, 103

MERJENJE TEMPERATURE V VAKUUMSKIH SISTEMIH MED PVD-PROCESI NANAŠANJA TANKIH PLASTI

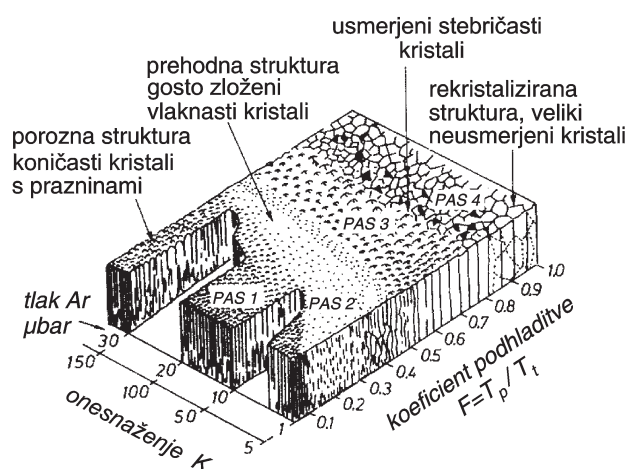
Peter Panjan

Institut "Jožef Stefan", Jamova 39, 1000 Ljubljana

1 UVOD

Natačno merjenje temperature podlag med nanašanjem vakuumskih tankih plasti je, ne glede na to, ali jih segrevamo namenoma ali nenamenoma (npr. segrevanje zaradi visoke temperature lončka za napajanje), zelo pomembno z vidika nadzora procesov, ki potekajo med PVD-postopki nanašanja tankih plasti. Za kinetiko kondenzacije vakuumskih tankih plasti je temperatura kondenzacija eden od najpomembnejših parametrov nanašanja. Z njo je določena podhladitev kondenzata. Vakuumske tanke plasti lahko nastajajo le pri občutni podhladitvi, to je pri razliki med tališčem snovi, ki jo nanašamo, in temperaturo kondenzacije. V veliki večini primerov nanašamo vakuumske tanke plasti pri podhladitvi več sto stopinj Celzija.

Medsebojno primerjavo pogojev za kondenzacijo snovi, ki imajo različne temperature tališča, nam omogoča faktor podhladitve, ki ga določa razmerje temperatur kondenzacije in tališča. Od njega so odvisne številne morfološke podrobnosti rasti snovi z različnimi tališči kakor tudi njihove lastnosti. Zato je faktor podhladitve eden tistih parametrov nanašanja vakuumskih tankih plasti, ki jih mora tehnolog poznati. Vakuumske tanke plasti nastajajo največkrat pri faktorju podhladitve med 0,3 in 0,7.



Slika 1: Vpliv onesnaženja (K) in faktorja podhladitve (F) na mikrostrukturo napršanih tankih plasti bakra. Značilne so štiri strukture, ležeče v pasovih 1, 2, 3 in 4 med koordinatama K in F

Temperatura podlage pa ne vpliva le na lastnosti plasti, ampak tudi na lastnosti materiala podlage. Tako je npr. temperatura nanašanja klasičnih trdih PVD-prevlek okrog $450\text{ }^{\circ}\text{C}$, to je pod temperaturo popuščanja večine orodnih jekel, zato le-ta po nanašanju ohranijo dimenzijske tolerance in trdoto. Pri tej temperaturi tudi dosežemo optimalno adhezijo prevlek, ustrezno mikrostrukturo in druge funkcionalne lastnosti. Ta temperatura nanašanja pa je previsoka za preostala orodna jekla in jekla za strojogradnjo, ki so popuščana pri temperaturi okrog $200\text{ }^{\circ}\text{C}$. Zato se med nanašanjem trdih zaščitnih prevlek razkalijo.

Vsak postopek nanašanja vakuumskih tankih plasti poteka v štirih korakih: segrevanje, jedkanje, nanašanje in ohlajanje. Med temi procesi je veliko različnih dejavnikov, ki vplivajo na temperaturo podlage. To so lahko: energija kondenzacije, reakcijska entalpija pri reaktivnem procesu nanašanja, segrevanje zaradi plazme (obstreljevanje z ioni, elektroni, visokoenergijskimi nevtralnimi delci, obsevanje z UV-svetlobo), segrevanje zaradi sevanja taline v lončku za napajanje, obstreljevanje z elektroni pri naprševanju z "neuravnoveženimi" (unballanced) magnetroni ali obstreljevanje s kovinskimi ioni (pri vseh postopkih nanašanja s plazemskim lokom). Kadar poteka postopek nanašanja vakuumskih tankih plasti v plazmi, je torej temperatura podlag v glavnem odvisna od parametrov plazme. Pri ionskem prekrivanju (nanašanje tankih plasti z negativno ("bias") prednapetostjo na podlagah) je temperatura podlage zelo odvisna od gostote toka visokoenergijskih ionov. Segrevanje podlag zaradi ionskega obstreljevanja pa je zelo težko nadzorovati.

Pri celotnem procesu nanašanja vakuumskih tankih plasti in na vseh pozicijah podlag je torej neizogibno potrebno kontrolirati temperaturo. Ker se v vakuumskih sistemih toplota prenaša v glavnem s sevanjem, obstajajo veliki temperaturni gradienti. Obstreljevanje rastoče plasti z ioni (ionsko prekrivanje) je dodatna nevarnost za pregretje podlag z majhnim geometrijskim prerezom. Pogosto zadostuje, da vemo, da določena mejna temperatura, ki bi pomenila poškodbo materiala podlage, ni bila presežena. Tako je npr. pri

nanosu trdih prevlek na jeklo 100Cr6 (jeklo za kroglične ležaje) najvišja dovoljena temperatura 170 °C. Struktura in trdota takšnega jekla se lahko spremeni tudi, če je dolgo časa izpostavljeno temperaturi 160 °C.

2 MERJENJE TEMPERATURE PODLAG V VAKUUMSKIH SISTEMIH

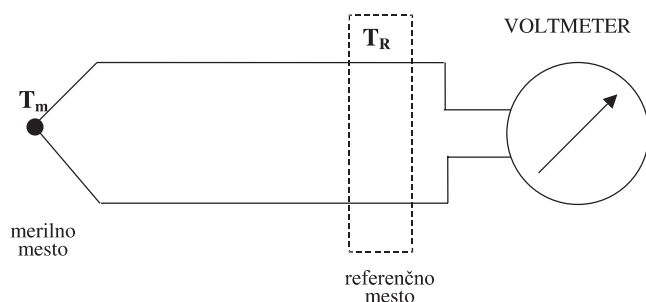
Najpogosteje se za merjenje temperature uporabljajo naslednje metode:

- merjenje s termočlenom, ki je v kontaktu s podlago;
- merjenje s termočlenom, ki ni v kontaktu s podlago;
- nekontaktno merjenje s pirometrom;
- merjenje z mehanskim termometrom (bimetalom), ki je v kontaktu s podlago
- kontrola maksimalne temperature z merjenjem zmanjšanja trdote referenčnega vzorca.

Vsaka od teh metod ima svoje prednosti in slabosti, ki jih bomo v nadaljevanju opisali.

2.1 Merjenje s termočlenom

Delovanje termočlena temelji na Seebeckovem efektu. Le-ta se pojavi med dvema različnima kovinama, ki sta na enem koncu (topli spoj) v stiku, na drugem (hladni spoj) pa sta priključeni na voltmeter. Če sta konca (spoja) na različnih temperaturah, se pojavi na kovinah razlika potencialov, ki jo lahko merimo. Merimo v bistvu samo temperaturno razliko vročega spoja (merilno mesto) in hladnega spoja (referenčno mesto, ki je praviloma na sobni temperaturi). Če je referenčna točka preblizu izvira za nanašanje plasti, obstaja nevarnost, da se segreje. Izmerjena temperatura bo v tem primeru nižja od realne. Vpliv temperature hladnega spoja lahko kompenziramo tako, da imamo dodatni termočlen na konstantni temperaturi (termostat) in oba povežemo, tako da se sprememba temperature hladnega spoja prišteje k merjeni temperaturi. Drugi način je kompenzacija z uporovnim mostičem, ki je sestavljen iz



Slika 2: Shema merilnega sistema za merjenje temperature s termočlenom

treh temperaturno neobčutljivih in enega temperaturno občutljivega upora. Napetost, ki se pojavi na temperaturno občutljivem uporu, se prišteje k merjeni in na ta način kompenzira merilno napako.

Na meritev temperature s termočlenom lahko moteče vplivajo tudi priključni kabli na izvire za nanašanje tankih plasti. To napajanje je pogosto pulzno, priključne moči pa so zelo velike. Če žice termočlena niso dobro zaščitene s kovinskim oklepom, se lahko v njih inducira napetost, ki je lahko veliko večja od sicer majhne termoelektrične napetosti. Priključitev termočlena z zaščitnim oklepom na vakuumsko posodo zahteva posebno izvedbo prirobnice, ki mora biti izdelana iz takšnega materiala, da se izognemo dodatnemu Seebeckovemu pojavu. Termočlen je najpogosteje vstavljen v tanko cevko iz nerjavečega jekla, ki je privarjena na prirobnico iz istega materiala. Pogosto pregibanje termočlena, ki je neizogibno pri priključitvi le-tega na podlage v vakuumskem sistemu, je lahko vzrok za nastanek zelo majhnih netesnosti, ki jih je težko lokalizirati. Če je termočlen vstavljen v tanko cevko iz nerjavečega jekla, lahko njegovo konico pripeljemo do katerekoli točke v vakuumskem sistemu. Problem, s katerim se pogosto srečujemo, je večkratna rotacija podlag ali če je nosilec podlag izmenljiv.

Če je termočlen pravilno vgrajen, je to zelo natančna in poceni metoda merjenja temperature podlag med nanašanjem vakuumskih tankih plasti. Odzivni čas termočlena je kratek, električni signal, ki ga daje, pa omogoča procesno kontrolo.

2.2 Merjenje s pirometrom

Pirometer preko optičnega sistema zajema toploto, ki jo izseva površina podlage, in jo primerja s sevanjem, ki ga oddaja vgrajena vroča nitka. Pirometer omogoča merjenje temperature na večje razdalje in brez kontakta s podlago. Merjenje temperature s preprostim pirometrom zahteva podatek o koeficientu emisije površine podlage. Le-ta pa se lahko med procesom nanašanja spreminja. Temu problemu se izognemo, če uporabimo pirometer, ki meri sevanje pri dveh različnih valovnih dolžinah in ki avtomatsko izračuna koeficient emisije. Pri merjenju temperature podlag v vakuumski posodi med nanašanjem tankih plasti je dodaten problem okno, skozi katerega prihaja sevanje. To okno, ki mora biti seveda presojno za svetlobo, ne sme biti izpostavljeno nanašanju tankih plasti. Zaščitimo ga s premično loputo, ki jo odpremo samo za kratek čas, ko traja meritev. Fokus optičnega sistema moramo nastaviti na podlago, katere temperaturo želimo izmeriti. Če se podlage vrtijo, lahko pirometer izmeri temperaturo stene vakuumske posode. Na izmerjeno vrednost temperature podlag s



Slika 3: Bimetalni površinski termometer (levo) in temperaturno občutljiva nalepka (desno)

pirometrom vpliva tudi temperatura okna in sevanje iz plazme, še zlasti pri nizkih temperaturah podlag.

2.3 Merjenje s površinskim termometrom

Če moramo samo preveriti, ali je v našem primeru najvišja procesna temperatura pod dovoljeno mejo, in nas ne zanima, kako se je le-ta med nanašanjem tanke plasti spreminjala, potem lahko uporabimo bimetralni površinski termometer ali temperaturno občutljivo nalepko. Takšen termometer lahko namestimo na poljubno mesto in ne potrebujemo nobenih povezav z žicami. Bimetralni površinski termometer je v bistvu vzmet, navita v spiralo. Bimetalna vzmet med segrevanjem odmakne kazalec, ki obstane na mestu, ki ustreza najvišji temperaturi med procesom nanašanja tanke plasti. Ker je takšen termometer majhen, ga lahko postavimo praktično na katerokoli pozicijo.

Temperaturno občutljiva nalepka ima vrsto kanalov, ki so napolnjeni s termokromnimi kemikalijami.

Če temperatura preseže določeno vrednost, pride do ireverzibilne spremembe barve v izbranem kanalu merilnika.

2.4 Merjenje spremembe trdote

V nekaterih primerih lahko kontroliramo temperaturo podlag tako, da pripravimo vzorce iz ustreznega jekla, ki je bilo kaljeno in popuščano pri željeni temperaturi. Tak način kontrole procesne temperature ima to prednost, da lahko pripravimo vzorec, ki ima enako geometrijo kot obdelovanec oz. podlaga, na katero nanašamo tanko plast. Med ionskim obstreljevanjem podlag se pogosto zgodi, da vsi deli orodja nimajo enake temperature. Z merjenjem trdote preskusnega vzorca po profilu lahko iz izmerjene trdote ugotovimo, kateri deli orodja so bili najbolj segreti. Sprememba trdote zaradi pregretja je v splošnem majhna, zato ta način kontrole temperature ni najbolj natančen.

3 SKLEP

Vse opisane metode merjenja temperature podlag med nanašanjem vakuumskih tankih plasti imajo svoje prednosti in omejitve. Če nas zanima zgolj najvišja temperatura med nanašanjem, potem so vse metode primerne za uporabo. Če pa želimo med nanašanjem temperaturo podlag natančno nadzorovati ali jo spreminjati preko močnostnih napajalnikov za izvire za nanašanje, potem so omejitve pri uporabi zgoraj opisanih merilnih metod precejšnje.

DRUŠTVENE NOVICE

VAKUUMIST NA INTERNETU

Miha Čekada

Institut "Jožef Stefan", Jamova 39, 1000 Ljubljana

Pri mednarodnih znanstvenih revijah je danes že kar samoumevno, da jih lahko "listamo" po internetu. Takšna možnost pa je precej manj razširjena med domačimi revijami. To je v precejšnji meri povezano z omejenimi kapacitetami izdajatelja in uredniškega odbora. Vzdrževanje elektronske verzije revije niti ni taka težava, pač pa je predvsem skeniranje ogromnega števila starih števil. Prednosti elektronske oblike verjetno ni treba posebej naštevati. Poleg mnogo lažjega iskanja gre tudi za arhiviranje, saj so stare številke večinoma težko dostopne oz. ima le redko kdo še na voljo popolno zbirko.

Vse to velja tudi za Vakuumista. Problem iskanja smo do neke mere rešili leta 2002, ko smo v številki 22/1 (str. 29–33) objavili seznam vseh do tedaj izdanih člankov. Seznam je na voljo na domači strani društva http://www2.arnes.si/~ljdvts/slo/vsebina_vakuumista.htm in jo občasno osvežujemo. Še vedno pa je bilo treba vsak posamezni članek fizično poiskati v zbirki papirnih izdaj. S strokovnega stališča manj aktualno, a iz arhivskega toliko bolj

pomembno pa je stanje prvih izdaj Vakuumista (št. 1 je iz leta 1981). Na Institutu "Jožef Stefan" imamo le eno popolno zbirko, od tega je nekaj števil poškodovanih.

V začetku leta je zato vznikla ideja, da bi sistematično poskenirali vse stare številke Vakuumista in datoteke uredili v primerno obliko. Odkar je mesto tehničnega urednika prevzel Miro Pečar (2003) so datoteke še na voljo in skeniranje ni bilo potrebno, temveč zgolj generiranje pdf-datotek in ureditev po člankih. Obdobje 1981–2002 pa obsega 65 števil s skupaj 2021 stranmi. Današnji skenerji sicer omogočajo avtomatsko izdelavo pdf-datoteke, vendar smo se odločili za nekoliko daljšo pot, ki pa nam omogoča več svobode pri nadaljnjem delu:

1. Skeniranje z resolucijo 600 dpi, 8-bitne sivine, in shranjevanje vsake strani posebej v formatu tif. Povprečna velikost datotek je 7 MB, na eno številko pride okoli 300–400 MB, celoten korpus 65 števil pa nanese skoraj 20 GB.
2. Obdelava skenogramov: odstranjevanje senc in robov, korekcija rastrov itd. To je treba narediti za vsako stran posebej, celo za vsako sliko na strani posebej. Rezultat tega koraka je prečiščena datoteka formata tif in je namenjena arhiviranju.
3. Generiranje pdf-datoteke z visoko (600 dpi) in nizko resolucijo (100 dpi). Treba je poudariti, da gre izključno za slikovni format (čeprav je v osnovi tekst), zato zaradi velikih datotek ne bi bilo smiselno delati z višjo resolucijo.
4. Razdelitev pdf-datoteke na posamezne članke. V primerih, kjer se en članek konča na sredi strani, naslednji pa na istem mestu začne, smo oboje združili v eno datoteko.

Skeniranje je opravil Jožko Fišer, za obdelavo datotek (točki 2 in 3) skrbi Miro Pečar, za zadnjo točko pa podpisani. Jožko Fišer je tudi napisal program v formatu html, ki omogoča enostavno brskanje po številkah.

Delo še ni končano. Zaenkrat smo dokončali le letnike 2003–2005, kjer skeniranje ni bilo potrebno. Ker so bile pdf-datoteke generirane neposredno iz teksta in ne preko skenograma, je bila njihova velikost bistveno manjša. V povprečju je velikost datoteke pri večji resoluciji (600 dpi) 300 kB/stran, pri manjši resoluciji (72 dpi) pa 50 kB/stran. Sedaj so na internetu na voljo le pdf-datoteke z manjšo resolucijo.

Sčasoma bomo na stran <http://www2.arnes.si/~ljdvts/slo/arhiv.htm> dodajali nove datoteke in počasi zapolnili zbirko. Zaradi omejenega prostora na internetu bodo verjetno dostopne le datoteke z manjšo resolucijo. Datoteke z večjo resolucijo bodo na voljo na DVD-ju.

Leto 2005, letnik 25, številka 4, december

Naslovnica

str. 1

Vsebina

str. 3

Optični profilometer

Santo Zarnik Marina, Holec Janez
str. 4–7

Merjenje mikrotrdot trdih PVD-prevlek z nanoindenterjem (2. del)

Panjan Matjaž, Čekada Miha
str. 8–17

Magnetronsko naprševanje tankih plasti

Panjan Peter, Čekada Miha
str. 18–22

Preiskava značilnosti nizkotlačne plazme vodne pare z optično emisijsko spektroskopijo

Glavan Nataša, Krstulović Nikša, Čutič Nino, Milošević Slobodan, Cvelbar Uroš, Vessel Alenka, Drenik Aleksander, Mozetič Miran

Fotoefekt kot elektromagnetni pojav

Paulin Alojz
str. 23–27

Slovenke raziskujejo z vakuumskimi tehnikami

Južnič Stanislav, Remškar Maja
str. 28–33

Elektropoliranje

Kek Merl Darja
str. 34

Strokovna ekskurzija DVTS v Nuklearno elektrarno Krško

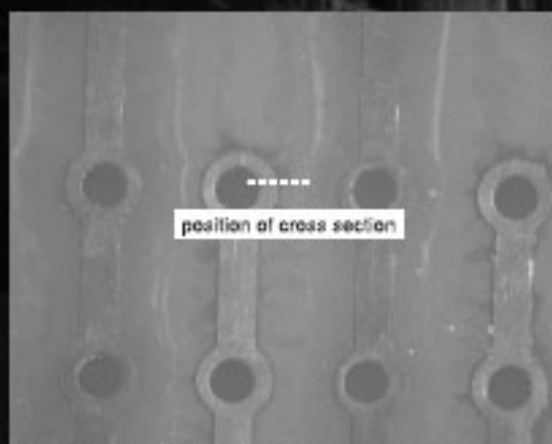
str. 35

Oglasi

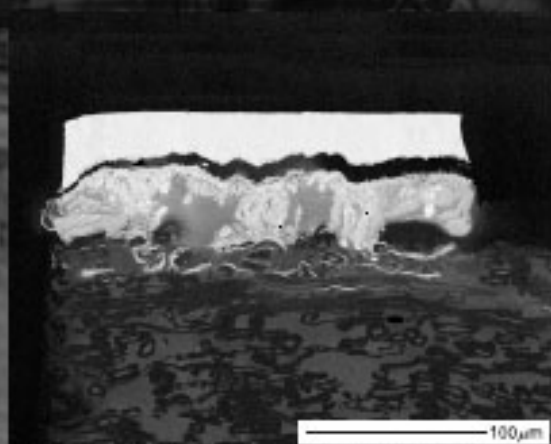
str. 2, 36

Slika 1: Kazalo zadnje številke Vakuumista na internetu. S klikom na naslov dobimo pdf-datoteko tega članka.

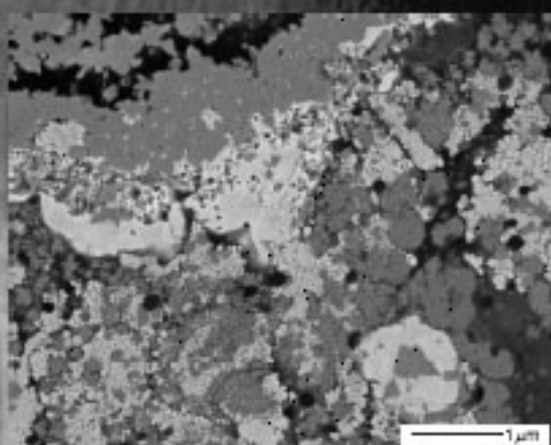
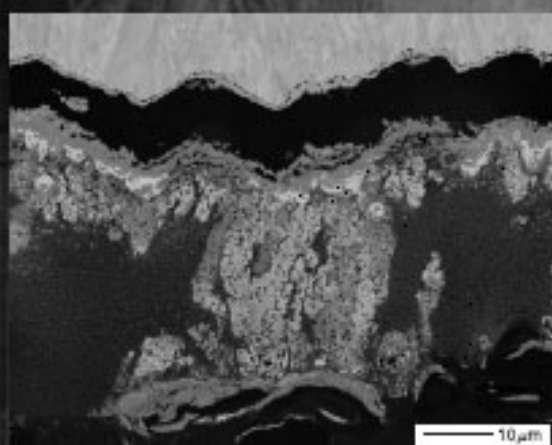
JEOL Clean cross-section-preparation tool



Comb shape copper electrode



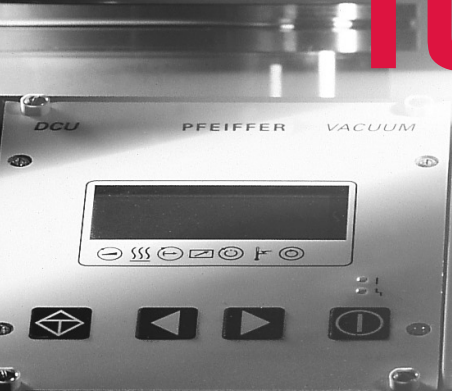
Specimen: Copper electrode after ion migration test



Model SM-09010

*used only
preparation tool*

TurboCube™



The modular pumping station
will fit your application



- ▶ Easy adaptation to your vacuum process
- ▶ No additional control necessary
- ▶ Integration in Profibus control

PFEIFFER  **VACUUM**

Pfeiffer Vacuum Austria GmbH

Diefenbachgasse 35 · A-1150 Wien · Telefon: +43-1-8941-704 · Fax: +43-1-8941-707 · office@pfeiffer-vacuum.at

SCAN d.o.o Slovenija

Breg ob Kokri 7 · SI-4205 Preddvor · Phone +386-0-42750200 · Fax +386-0-42750240 · scan@siol.net

www.pfeiffer-vacuum.net