

ICONISMUS XI



# VAKUUMIST

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

43 let  
DVTS



LJUBLJANA, AVGUST 2002

ISSN 0351-9716

LETNIK 22, ŠT. 2-3 2002

UDK 533.5.62:539.2:669-982



SCAN d.o.o. zastopniško servisno podjetje  
Breg ob Kokri 7, 4205 Preddvor, Slovenija  
Tel.: 04 27 50 200, Fax: 04 27 50 240

## Vacuum is nothing, but everything to us



Leak detection  
made easy

### QualityTest™

- ▶ On-Screen prompts for easy operation
- ▶ Push-button self-calibration
- ▶ Highest sensitivity  $5 \cdot 10^{-12}$  mbar l/s

Set the standard in  
benchtop gas analysis

### OmniStar™

- ▶ Turnkey operation
- ▶ Compact mass spec system
- ▶ PPB detection limits



**PFEIFFER**  **VACUUM**

Pfeiffer Vacuum Austria GmbH

Phone +43 (0) 1 8941 704 · Fax +43 (0) 1 8941 707 · office@pfeiffer-vacuum.at · www.pfeiffer-vacuum.at

SCAN d.o.o. Slovenija

Phone +386 (0) 4-27 50 200 Fax +386 (0) 4-27 50 540 · scan@siol.net · www.scan.si

## VSEBINA

- Termična analiza tankih plasti (1. del) (Romana Cerc Korošec)

---

- Razvoj plinskega odvodnika (A. Pregelj, A. Pirih, Ž. Hribar, Aleš Štagoj, France Brecej, Martin Bizjak)

---

- Mehanizmi rasti vakuumskih tankih plasti (Nina Jug)

---

- Elektrokromni sklop s trdnim redoks-elektrolitom  $I^-/I_3^-$ , pripravljenim po postopku sol-gel (A. Šurca, J. Vince, B. Orel)

---

- Nanašanje trdih zaščitnih prevlek s katodnim lokom (Peter Panjan)

---

- Zgodovina raziskovanja tekočih kristalov (4. del) (S. Južnič)

---

- NASVETI: Uporaba profilometra pri analizi površin in tankih plasti (Miha Čekada)

---

- Varnost pri delu v vakuumski tehniki (Jože Gasperič)

---

- DRUŠTVENE NOVICE

---

### Obvestilo

Naročnike Vakuumista prosimo, da čim prej poravnate naročnino za leto 2002.

Cena štirih števil, kolikor jih bo izšlo v letu, je 3000,00 tolarjev.

### SPONZORJI VAKUUMISTA:

- **Ministrstvo za šolstvo, znanost in šport, Urad za znanost**
- **Ministrstvo za šolstvo, znanost in šport, Urad za šolstvo**
- **PFEIFFER Vacuum Austria GmbH**

- VAKUUMIST
- Izdaja Društvo za vakuumsko tehniko Slovenije
- Glavni in odgovorni urednik: dr. Peter Panjan
- Uredniški odbor: mag. Andrej Demšar, dr. Jože Gasperič (urednik za področje vakuumске tehnike in sistemov), dr. Bojan Jenko, dr. Monika Jenko (urednica za področje vakuumске metalurgije), dr. Stanislav Južnič, dr. Janez Kovač, dr. Ingrid Milošev, dr. Miran Mozetič, dr. Vinko Nemanič, mag. Miha Čekada, dr. Boris Orel, mag. Andrej Pregelj, mag. Janez Šetina in dr. Anton Zalar
- Lektor: dr. Jože Gasperič
- Korektor: mag. 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/guest/ljdvts/index.htm>
- Številka žiro računa: Društvo za vakuumsko tehniko Slovenije, 50101-678-52240
- Oblikovanje naslovne strani: Ignac Kofol
- Grafična obdelava teksta: Jana Strušnik
- Tisk: Littera picta, d.o.o., Rožna dolina, c. IV/32-36, 1000 Ljubljana
- Naklada: 400 izvodov

# TERMIČNA ANALIZA TANKIH PLASTI (1. del)

Romana Cerc Korošec, Fakulteta za kemijo in kemijsko tehnologijo,  
Aškerčeva 5, 1000 Ljubljana, Slovenija

## Thermal analysis of thin films (Part 1)

### ABSTRACT

A review of different ways of thermal analysis of thin films, especially on the field of thermogravimetry and dynamic scanning calorimetry is reported. The basic principle of thermomagnetochemistry, emanation thermal analysis and high temperature XRD is also described. The application of thermal analysis of thin films for optimization of electrochromic effect of nickel oxide thin films, prepared by sol-gel route, will be presented in part 2.

### POVZETEK

V prispevku je podan pregled različnih načinov termične analize tankih plasti, predvsem na področju termogravimetrije in diferenčne dinamične kalorimetrije. Opisan je tudi princip termomagnetometrije, emanacijske termične analize in visokotemperaturne rentgenske difrakcije. Uporaba termične analize tankih plasti za optimiziranje elektrokromnega odziva nikelj-oksidnih tankih plasti, pripravljenih po sol-gel postopku, bo opisana v drugem delu prispevka.

## 1 UVOD

Tankoplastni materiali so zaradi svojih lastnosti postali nepogrešljivi na mnogih področjih moderne tehnologije. Primeri uporabe na nekaterih tehnoloških področjih so podani v tabeli 1.

Predvsem v elektronski in optoelektronski industriji se termična analiza vse pogosteje uporablja za študij tehnik nanosa in karakterizacijo tankoplastnih materia-

Tabela 1: Primeri uporabe tankih plasti [1]

Trde zaščitne prevleke za zaščito orodij pred obrabo in korozijo	TiN, TiC, CrN
Presojne optično aktivne prevleke	ZnSe, ZnS
Antirefleksijske prevleke	CeO <sub>2</sub> , SiO <sub>2</sub>
Tanke plasti polprevodnikov v raznovrstnih elektronskih komponentah	GaAs
Superprevodne tanke plasti v napravah za merjenje majhnih sprememb magnetnega polja	YBa <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>7-x</sub>
Fotoprevodne tanke plasti v sončnih celicah	CdTe
Izolacijske tanke plasti	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , SiO <sub>2</sub>
Luminiscenčne tanke plasti v prikazovalnikih	ZnS:Mn, SnO <sub>2</sub> :Eu
Prozorne prevodne plasti	In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SnO <sub>2</sub> (ITO)
Kontakti	Različne kovine, npr. W, Pt, Ag, Au, Cu, Al
Plinski senzorji	SnO <sub>2</sub>
Tankoplastni kondenzatorji	BaTiO <sub>3</sub> , PbTiO <sub>3</sub>
Elektrokromne tanke plasti v »inteligentnih« oknih	WO <sub>3</sub> , NiO

lov. Iz rezultatov je razvidno, pri kateri temperaturi (oz. v kolikšnem času pri izotermnem merjenju) pride v tanki plasti do kemijskih (kemijska reakcija, termični razpad) oz. fizikalnih sprememb (fazni prehod). Rezultati termične analize tankih plasti so torej pomembni tako za pripravo in karakterizacijo plasti kot tudi za optimizacijo postopka priprave [2]. Zaradi masivne podlage, na katero je nanosena tanka plast, naletimo pri termični analizi tankih plasti tudi na nekatere težave. Pri termogravimetriji opazujemo spremembe v območju vzgonskega in aerodinamičnega efekta. Občutljivost tehtnic, ki so vgrajene v TG-aparature, je okoli 1 µg, kar je dovolj za spremljanje izgube mase tanke plasti, vendar lahko omenjena dva efekta merjeni signal prekrijeta. Pri diferenčni dinamični kalorimetriji dostikrat ne dosežemo zadostne občutljivosti, ker se toplota, ki jo je vzorec pri termični spremembi porabil oz. sprostil, absorbira in prehaja v podlago. Masa podlage in njena toplotna kapaciteta torej presežeta majhen prispevek tanke plasti, katerega termično inducirane spremembe bi radi preučevali [2]. Zaradi nenehnega izpopolnjevanja merilnih tehnik in instrumentov pa je v sedanjem času mogoče opazovati toplotno inducirane spremembe tudi v tanki plasti, čeprav je količina preučevanega materiala majhna, ponavadi pod 1 mg/cm<sup>2</sup> [1].

## 2 VZGONSKI IN AERODINAMIČNI EFEKT

Na lonček deluje sila teže navzdol in v nasprotni smeri sila vzgona, ki je enaka teži izpodrinjenega plina (slika 1). Sili se v vsakem trenutku seštevata. S termotehniko merimo rezultanto obeh sil F, ki je enaka razliki med silo teže in silo vzgona (enačba 1). Sila teže lončka je enaka produktu mase lončka in zemeljskega pospeška, sila vzgona pa produktu gostote plina, ki je odvisna od temperature, volumna lončka in zemeljskega pospeška. Ker je sila vzgona temperaturno odvisna, se s temperaturo spreminja tudi rezultanta. Ko v peči začnemo segrevanje, se gostota plina v okolici

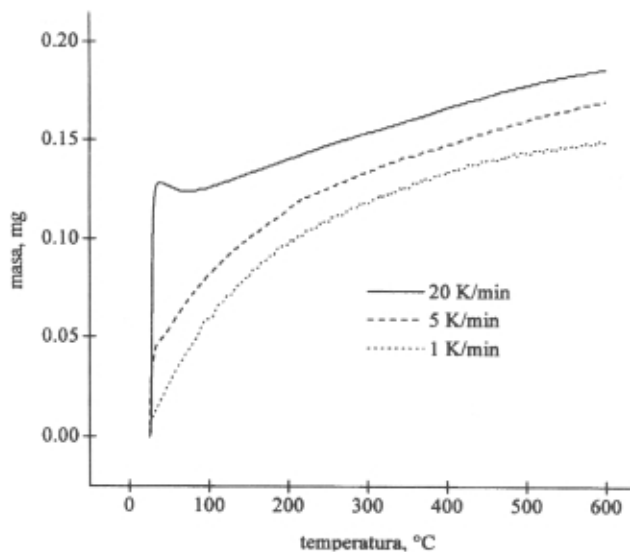


Slika 1: Sili, ki delujeta na lonček v statični atmosferi

$$\begin{aligned}
 F &= F(\text{teža}) - F(\text{vzgon}) = \\
 &= m(\text{lonček}) \cdot g - \rho(T) \cdot V(\text{lonček}) \cdot g = \\
 &= g[m(\text{lonček}) - \rho(T) \cdot V(\text{lonček})] \quad (1)
 \end{aligned}$$

g ..... težni pospešek  
 ρ(T) ..... gostota plina

lončka zmanjša, zato prazen lonček postane navidezno težji. Posledica tega je vzgonski efekt. Velikost »povečanja« mase lončka v statični atmosferi (to pomeni, da instrumenta ne prepihujemo) bi načeloma lahko izračunali iz splošne plinske enačbe (enačba 2). Vendar tudi v primeru statične atmosfere vzgonski efekt ni samo funkcija temperature, temveč tudi hitrosti segrevanja /3/. Obliko bazne linije za tri različne hitrosti segrevanja v statični atmosferi prikazuje slika 2.

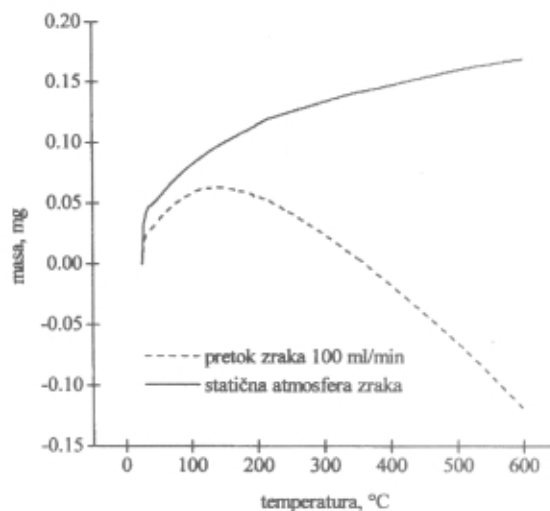


Slika 2: Oblika bazne linije v statični atmosferi, če je hitrost segrevanja 1,5 oziroma 20 K/min

V statični atmosferi se zaradi vzgonskega efekta lončku s prostornino 200 μl v območju od 25 do 600 °C masa navidezno poveča za 0,150 mg pri hitrosti segrevanja 1 K/min, za 0,170 mg, če je le-ta 5 K/min, oziroma za 0,186 mg, če je hitrost segrevanja 20 K/min. Izračunana vrednost pri tlaku 100 kPa je 0,153 mg. Zato moramo za natančno delo pred snemanjem TG-krivulje vzorca vedno posneti bazno linijo (tj. prazen lonček pri istih pogojih, kot bomo kasneje vzorec) in jo nato odšteti od tiste za vzorec. Tako odštejemo vzgonski efekt. Slika 3 prikazuje obliko bazne linije za primer statične (instrumenta ne prepihujemo) in dinamične atmosfere pri hitrosti segrevanja 5 K/min.

$$\frac{\Delta m}{V} = \frac{p\bar{M}}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad (2)$$

V.....volumen lončka  
 p.....tlak  
 R.....splošna plinska konstanta  
 M.....povprečna molska masa plina  
 T<sub>1</sub>, T<sub>2</sub>...začetna oz. končna temperatura



Slika 3: Oblika bazne linije za primer statične in dinamične atmosfere pri hitrosti segrevanja 5 K/min

V dinamični atmosferi do okoli 150 °C prevladuje vzgonski efekt (masa se navidezno poveča), v višjem temperaturnem območju pa začne prevladovati aerodinamični efekt in masa začne navidezno padati. Aerodinamični efekt je posledica nastanka konvekcijskih toplotnih tokov v peči zaradi ne povsem enakomerne porazdelitve temperature. Velikost tega efekta je odvisna predvsem od velikosti in oblike lončka /3/. Pri drugačnih izvedbah peči lahko aerodinamični efekt povzroči navidezno povečanje mase, tako da se vzgonski in aerodinamični efekt seštejeta. Izvajanje meritev v vakuumu zniža vzgonski (enačba 2) in aerodinamični efekt, visok tlak pa oba stopnjuje.

### 3 KAJ JE TANKA PLAST?

#### 3. 1 Definicija tanke plasti

Zaenkrat še ni splošno sprejete definicije za pojem **tanka plast**. Po nekaterih razlagah naj bi se izraz nanašal na plast debeline manj od 1 μm, po drugi definiciji pa je pomembnejša od debeline plasti, ki je lahko tudi nekaj μm, tehnika samega nanašanja /1/.

#### 3. 2 Tehnike nanašanja tankih plasti

Glede na naravo tehnike nanašanja tankih plasti delimo v dve skupini, in sicer na fizikalne in kemijske /1/. Fizikalne metode vključujejo naparevanje, naprševanje, lasersko odnašanje (*laser ablation*) in epitaksijo z molekularnimi curki; kemijske pa delimo naprej na nanos iz parne faze ali iz raztopine. Tehniki nanosa iz parne faze sta kemijsko nanašanje iz parne faze (*chemical vapor deposition - CVD*) in njena novejša različica - epitaksija atomske plasti (*atomic layer epitaxy - ALE*). Pri CVD- in ALE-procesu trden ali tekoč prekursor najprej uplinimo, ga nato vodimo do podlage, kjer na njeni površini potečejo reakcije preko zaporedja agregatnih stanj *trdno/tekoče* → plin → trdno.

Tehnike nanašanja iz raztopine so: sol-gel, nanašanje s tehniko potapljanja podlage oziroma vrtenja le-te (*dip- in spin-coating*) ter pršenje, ki mu sledi piroliza (*spray pyrolysis*). Pri tehnikah nanašanja iz raztopine končni produkt v obliki trdne tanke plasti (*solid thin film*) dobimo preko zaporedja *tekočina* → trdno.

### 3. 3 Načini termične analize tankih plasti

Pri termični analizi tankih plasti je ena najtežjih stopenj priprava ustreznega vzorca /4/. Ker termično analizo lahko izvedemo bodisi za tanko plast, ki jo pred meritvijo odstranimo s podlage, ali za tanko plast, ki je med meritvijo še vedno na podlagi, v grobem delimo vzorce tankih plasti za termično analizo v dve skupini /5/:

**1. samostojne tanke plasti** – to so plasti brez podlage (*separated films*), pri čemer je

- material že sam po sebi v obliki tanke plasti (*self-supporting films, substrate-free* oz. *free-standing films*) ali pa
- tanko plast pred merjenjem odstranimo s podlage;

**2. tanke plasti na podlagi** (*supported films*) so lahko nanesene na

- planarno podlago
- uprašeno podlago.

#### 3. 3. 1 Klasične metode termične analize tankih plasti

- V primeru samostojnih tankih plasti vzorec pripravimo v praškasti obliki in termično analizo izvedemo na klasičen način. V to skupino spadajo kovinske folije (lističi zlata, aluminijeva folija), tanke plasti amorfnih zlitin, ki nastanejo s hitrim ohlajanjem iz tekoče faze, tanke plasti polimerov, v tanki plasti posušeni geli idr.
- Tanke plasti, katerih debelina je večja od mikrometra, mehansko odstranimo s podlage /6/. Zadostno količino vzorca (nekaj mg) dobimo že z majhne površine.

#### 3. 3. 2 Načini ločevanja tanke plasti od podlage

- Kadar je plast zelo tanka (< 100 nm) oziroma je adhezija na podlago močna, je s strganjem le-te težko dobiti dovolj vzorca za analizo. V takih primerih skušamo tanko plast ločiti od podlage z enim od naslednjih načinov:
  - če imata tanka plast in podlaga zelo različen termični razteznostni koeficient (npr. tanka plast keramike na kovini ali nasprotno) in nanašamo plast na podlago iz plinaste faze, jo lahko po končanem nanašanju odstranimo tako, da oboje skupaj na hitro ohladimo. Na plasti nastanejo razpoke, zato se začne luščiti /7/.
  - tanko plast ločimo od podlage z raztapljanjem podlage, npr. aluminijevo folijo raztopimo s HCl /8/. Pri takem načinu tvegamo, da preučevana plast s topilom reagira oziroma da majhna količina topila ostane v tanki plasti.
- Vzorci tankih plasti na uprašeni podlagi preučujemo kot navaden praškast vzorec, saj je zaradi velike specifične površine podlage zagotovljeno dovolj vzorca za klasično termično analizo /9/.

#### 3. 3. 3 Preučevanje tankih plasti na podlagi

Rezultati termične analize tankih plasti in pripadajočih praškastih vzorcev se lahko razlikujejo zaradi sprememb v mikrostrukturi vzorcev, kot so stopnja kris-

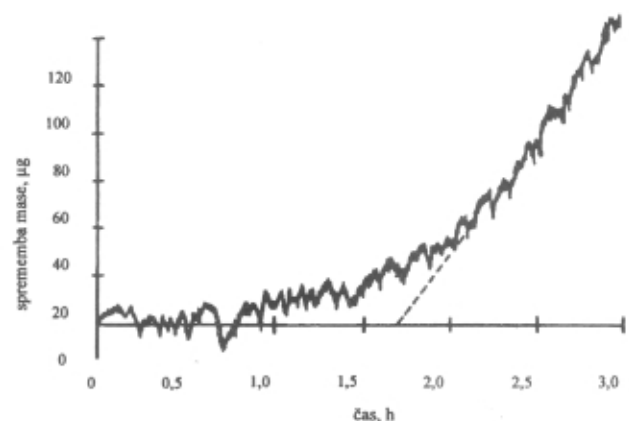
taliničnosti oz. amorfnosti, velikost in orientacija kristalnih zrn, vsebnost točkastih napak, dislokacij in makroskopskih defektov /5, 10/. Temperatura kristalizacije amorfnega selena je npr. zelo odvisna od priprave vzorca. Przuluski /15/ je na stekleno podlago velikosti 27 x 30 mm neparil 0,01 - 0,05  $\mu\text{m}$  debel termočlen Ni-Cu in ga zaščitil s plastjo  $\text{SiO}_2$ , da je preprečil reakcijo niklja oz. bakra s selenom (shema vezave termočlenov je ponazorjena na sliki 5a). Nato je na eno stran parov termoelementov nanesel še selen. Temperatura kristalizacije, ki jo je izmeril v tem primeru, je bila 90 °C. Če pa je isti vzorec postrgal s podlage in termično analizo izvedel na klasičen način, je določil temperaturo kristalizacije 115 °C. Temperatura kristalizacije za praškasti vzorec je bila 135 °C.

Prav tako je s strganjem tanke plasti s podlage večkrat težko dobiti dovolj vzorca za klasično analizo, zato je zeleno, da se termična analiza tankih plasti izvaja tudi alternativno, tako da vzorec ostane na podlagi.

- Večja površina vzorca zagotavlja večjo količino preiskovanega materiala. Klasične TG-aparature so prirejene za analizo majhne količine vzorca (od 10 do 50 mg), zato je premer peči pri teh aparataturah majhen (2 - 3 cm), mikrotehnica omejuje območje mase in termočlen meri temperaturo peči blizu lončka. Za analizo večjih vzorcev je potrebno izdelati primeren instrument. Lieb s sodelavci /11/ je preučeval učinkovitost oksidativne inhibicije nitridnih plasti z *in-situ* termogravimetričnimi meritvami. Nitridna plast preprečuje oksidacijo spodnje plasti silicija, tako da otežuje difuzijo oksidanta. Zakasnitev oksidacije ustreza času, ki je potreben, da se vrhnja plast nitrida spremeni v prepustnejši oksid.

Termogravimetrična krivulja, ki prikazuje naraščanje mase ploščice v odvisnosti od časa zaradi oksidacije pri temperaturi 1000 °C, je pri preučevanju tankih plasti zaradi digitalnega in instrumentalnega šuma nazobčana (slika 4).

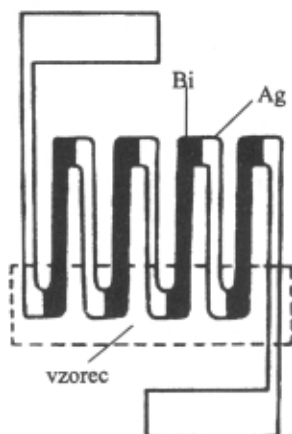
- Termične lastnosti tankih plasti lahko opazujemo s skrbno izvedbo meritev. Če sta vzgonski in aerodinamični efekt velikostno primerljiva z izgubo mase, to onemogoča natančno delo. V nekaterih primerih lahko oba efekta odštejemo tako, da posnamemo ustrezno bazno linijo (tj. prazen lonček oz. lonček, napolnjen s podlago /2/.



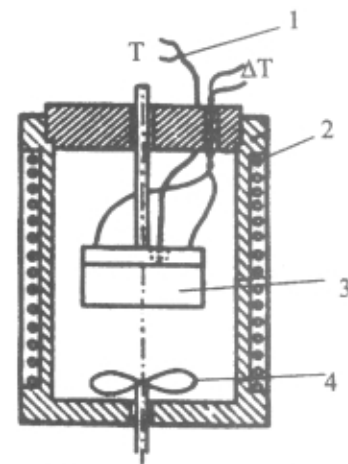
Slika 4: *In-situ* merjenje spremembe mase ploščice silicijevega nitrida v kisikovi atmosferi v odvisnosti od časa /11/.

- Uporaba visokoločljivega TG-instrumenta lahko izboljša ločljivost TG-krivulje do te mere, da dobimo dobre rezultate za tanke plasti na podlagi /12/. Metoda je analogna kvaziizotermni, kar pomeni, da se segrevanje v peči upočasni takoj, ko tehtnica zazna izgubo mase. Ko proces poteče do konca, se segrevanje nadaljuje do naslednje spremembe mase. Pri izotermnem snemanju je potreben temperaturni regulator, ki zagotavlja stabilno temperaturo /13/.
- Za študij kristalizacije amorfni materialov, kjer nas zanima tako temperatura kristalizacije kot njen potek v odvisnosti od časa, uporabljamo več različnih tehnik /14/. Najprimernejša je kalorimetrija, pri kateri merimo sproščen toplotni tok pri pretvorbi iz amornega v kristalinično stanje med procesom kristalizacije. Vendar je pri tanki plasti količina preučevanega materiala zelo majhna in DSC-metoda večkrat ni dovolj občutljiva, da bi zaznala spremembo. Zadostno občutljivost DSC-tehnike lahko v nekaterih primerih dosežemo tako, da podlago, na kateri je nanosena tanka plast, položimo neposredno na termočlen, tako da se plast dotika termočlena. Zadošča že majhna površina ( $15 \text{ mm}^2$ ) in majhna debelina ( $150 \text{ nm}$ ) vzorca, za referenco pa uporabimo vzorec, ki je bil predhodno staran pri taki temperaturi, da je kristalizacija že potekla. Namesto DSC-metode so včasih dobrodošle meritve električne upornosti (*electrical resistivity measurements* - ERM).
- Standardni DTA- oz. DSC-instrument je prirejen analizi praškastih vzorcev. Kot je bilo že večkrat poudarjeno, so toplotno inducirane spremembe lahko zelo odvisne od oblike vzorca, pri čemer mislimo predvsem na razliko med prahovi (kserogeli) in tankimi plastmi. Uporaba amorfni halkogenidnih polprevodnikov je vezana izključno na tankoplastni nanos, zato je DTA - analizo smiselno izvesti prav za tak tip vzorca. Przulski /15/ je izdelal merilno ploščo v velikosti  $\sim 2 \times 2 \text{ cm}^2$ , ki zagotavlja večjo površino merjenega vzorca. Na borosilikatni stekleni substrat je najprej napolnil termočlene in jih zaščitil s plastjo  $\text{SiO}_2$ . Shema vezave osmih zaporedno vezanih termočlenov podaja slika 5.

Termonapetost na tako pripravljene merilne plošči je bila za par termočlenov  $0,068 \text{ mV/K}$ . Na eno stran



Slika 5: Shema vezave osmih zaporedno vezanih Ag - Bi termočlenov, katerih debelina je približno  $0,5 \mu\text{m}$  /15/.



Slika 6: Merilno ploščo namestimo v peč in merimo generirano termonapetost, ki je posledica porabe oziroma sproščanja toplote v vzorcu.

- 1 - kontrolni termočlen
- 2 - ohišje peči
- 3 - nosilec vzorca
- 4 - mešalo

termočlenov je nato napolnil še preučevani vzorec selena, katerega debelina je bila  $\sim 1,9 \mu\text{m}$ . Merilno ploščo je vstavil v peč (slika 6), ki jo je grel s konstantno hitrostjo. Med segrevanjem je meril nastalo termonapetost v odvisnosti od temperature peči. Iz podatkov je določil temperaturo steklastega prehoda in temperaturo kristalizacije. Opisana metoda ima pred drugimi nekatere prednosti, saj je priprava merilne plošče preprosta in relativno poceni, za izvedbo meritve pa je potreboval majhno količino vzorca ( $\sim 20 \mu\text{g}$ ).

- Večjo površino preiskovanega vzorca lahko dobimo tudi tako, da za podlago izberemo folijo, ki z vzorcem med gretjem ne reagira in se jo lahko zvije. Nanjo nanosimo vzorec in jo nato narežemo ali zvijemo v lonček /16/.

### 3. 3. 4 Posebne tehnike termične analize

- Tanko plast in njene morebitne interakcije s podlago lahko preučujemo tudi z občutljivimi in selektivnimi tehnikami, med katere spada termomagnetometrija /2/. Pri tej tehniki merimo »navidezno« maso, ki je posledica interakcije med vzorcem v peči in zunanjim magnetnim poljem, ki smo ga ustvarili okoli peči. Merjenje »navidezne« mase vključuje tako privlačno kot odbojno silo. Pri praktičnem delu lahko opazujemo le magnetne spremembe feromagnetnih materialov, ker je njihova interakcija z zunanjim magnetnim poljem močna. Tako so s termomagnetometrijo študirali oksidacijo  $75 \text{ nm}$  debele plasti kobalta /2/. Kobalt je feromagnetna kovina. Pri segrevanju v kisikovi atmosferi nastajajo kobaltovi oksidi in feromagnetna kovina se porablja. Majhno povečanje mase tanke plasti, ki je posledica oksidacije kobalta in je s termotehtico ne bi zaznali, lahko ojačimo z močnim zunanjim magnetnim poljem. Na začetku meritve tanka plast kobalta skupaj s podlago tehta  $33,05 \text{ mg}$ . Ko okrog peči ustvarimo magnetno polje, se masa zaradi magnetne interakcije poveča na  $33,80 \text{ mg}$ . Med gretjem vzorca v kisikovi atmosferi se zaradi oksidacije kobalta magnetna interakcija manjša, kar instrument zazna kot spre-

membo mase. Po končani oksidaciji je masa vzorca praktično enaka, kot je bila na začetku brez magnetnega polja, ker je masa tanke plasti kobaltovih oksidov nemerljivo večja od mase kobalta. Občutljivost termomagnetometrije z uporabo močnega magnetnega polja je taka, da lahko spremljamo oksidacijo ene atomske plasti.

- Emanacijska termična analiza je posebej uporabna za študij sprememb v nanostrukturi tankih plasti in prahov. Temelji na sproščanju atomov radioaktivnih inertnih plinov iz trdnega vzorca, ko temperatura vzorca narašča. Pred meritvijo trden vzorec implantiramo z radioaktivnim plinom, tako da med samo sintezo vključimo v trden vzorec  $^{228}\text{Th}$  ali  $^{224}\text{Ra}$  /17/. Plin, ki se med termično obdelavo sprošča, lahko povežemo z razpadom, zgoščevanjem strukture ali faznimi prehodi.
- Visokotemperaturna rentgenska difrakcija (HTXRD) *In-situ* visokotemperaturna rentgenska difrakcija je termoanalitična metoda, pri kateri spremljamo spremembe v kristalni strukturi vzorca, medtem ko ga segrevamo po vnaprej določenem temperaturnem programu /18/. S to metodo direktno merimo difraktograme tankih plasti debeline nekaj deset nm /1/ in opazujemo strukturne spremembe, ki se pojavijo med segrevanjem:
  - izginjanje, nastanek ali spremembo kristalne strukture
  - določitev trdnih kristaliziranih snovi, ki so produkti reakcij
  - iz sprememb parametrov osnovne celice sklepamo na nastanek termičnih raztezkov oz. napetosti
  - razlikujemo med kristalizirano trdno snovjo in talino (opazujemo proces taljenja)
  - opazujemo visokotemperaturne metastabilne faze, ki jih pri *ex-situ* analizi ne moremo detektirati, ker se vzorec že prej ohladi.

Zgornja temperaturna meja teh instrumentov je  $1500^{\circ}\text{C}$ . Slabost te metode je na eni strani dolgotrajnost meritev, na drugi pa nezmožnost opazovanja (in s tem razlikovanja) amorfne snovi in talin.

### 3.3.5 Termično analizo dopolnimo z *in-situ* meritvami

Velika občutljivost masnega spektrometra omogoča določitev izjemno majhne množine hlapnih produktov, ki nastanejo pri termičnem razpadu (EGA - analiza tankih plasti). Ta metoda omogoča detekcijo ne le plinov, kot so  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{NH}_3$ , ampak tudi elementov (As, Zn, Li,...), kar je posebej uporabno pri raziskavah v industriji polprevodnikov. Komponente, ki rade kon-

denzirajo in jih pri masnem spektrometru z ogreto kapilaro izgubimo, detektiramo tako, da vzorec termično razpade v vakuumu v neposredni bližini ionizacijskega elementa /19/. Pri procesiranju GaAs-polprevodniških naprav so pogosto opazili, da kontakti, ki so jih naparili kot tanke plasti zlata na polprevodno površino galijevega arzenida, ne delujejo. Raziskava MS-EGA (*mass spectroscopy-evolved gas analysis* - detekcija sproščenih plinov z masnim spektrometrom) je pokazala, da je izguba kontakta posledica reakcije polprevodnika z zlatom /20/.

## 4 SKLEP

V prispevku je zbran literaturni pregled termične analize tankih plasti, ki jo lahko izvajamo bodisi za samostojne tanke plasti (tanko plast ločimo od podlage) ali pa za tanke plasti, nanasene na podlago. Ker je slednja tehnika zahtevnejša, je članek osredotočen na to tematiko, predstavljene pa so tudi posebne tehnike termične analize.

## 5 LITERATURA

- /1/ L. Niinistö, J. Thermal Anal. Cal., 56(1999), 7 - 15
- /2/ P. K. Gallagher, J. Thermal. Anal., 38(1992), 17 - 26
- /3/ W. W. Wendlandt: Thermal methods of analysis, Interscience publishers, New York (1964), 20 - 21.
- /4/ M. Leskelä, T. Leskelä, L. Niinistö, J. Thermal. Anal. Cal., 40(1993), 1077 - 1088
- /5/ Y. Sawada, N. Mizutani, Netsu Sokutei 16(1989), 185 - 194, prevod I. Godler
- /6/ P. K. Gallagher, W. R. Sinclair, R. A. Fastnacht, J. P. Luongo, Thermochim. Acta, 8(1974), 141 - 148
- /7/ N. Tohge, A. Matsuda, T. Minami, J. Am. Ceram. Soc., 70(1987), C13 - C15
- /8/ M. Kumeda, H. Komatsu, T. Shimizu, Thin Solid Films, 129(1985), 227 - 230
- /9/ M. Leskelä, P. Eskelinen, M. Ritala, Thermochim. Acta, 214(1993), 19 - 26
- /10/ M. Kawarada, Y. Nishina, Japan. J. Appl. Phys., 16(1977), 1531 - 1539
- /11/ S. Lieb, R. K. MacCrone, J. Theimer, E. W. Maby, J. Mater. Res., 1(1986), 792 - 796
- /12/ P. S. Gill, S. R. Sauerbrunn, B. S. Crowe, J. Thermal. Anal. 38(1992), 255 - 266
- /13/ P. K. Gallagher, W. R. Sinclair, D. D. Bacon, G. W. Kammlott, J. Electrochem. Soc., 130(1983), 2054 - 2056
- /14/ F. Nava, G. Ottaviani, G. Riontino, Materials Letters, 3(1985), 311 - 313
- /15/ J. Przulski, J. Plochanski, W. Bujwan, J. Thermal. Anal., 21(1981), 235 - 238
- /16/ S. Hackwood, G. Beni, P. K. Gallagher, Solid State Ionics, 2(1981), 297 - 299
- /17/ V. Balek, Thermochim. Acta, 22(1978), 1 - 156
- /18/ T. Leskelä, Thermoanalytical techniques in the study of inorganic materials, Dissertation, Helsinki (1996), 22 - 40
- /19/ P. K. Gallagher, Thermochim. Acta, 82(1984), 325 - 334
- /20/ E. Kinsbron, P. K. Gallagher, A. T. English, Solid State Electron., 22(1979), 517



## RAZVOJ PLINSKEGA ODVODNIKA

Andrej Pregelj, Andrej Pirih, Žiga Hribar, Aleš Štagoj, France Breclj, \*Martin Bizjak  
Iskra Zaščite, Stegne 35, 1000 Ljubljana; \*Iskra Stikala, Savska Loka 4, 4000 Kranj

### Development of a new gas arrester

#### ABSTRACT

Each overvoltage stroke in electric network can cause damage in the surrounding highly sensitive electronic devices. To protect these devices several overvoltage arresters are used (mounted in connecting electric lockers in buildings) and among them the gas filled arresters are the most important. These are hermetically closed cells in which argon or its mixture with another noble gas is captured between housing and isolated electrode. At defined conditions (tension stroke etc.) it becomes ionised - i. e. capable to conduct the electric current. The gas arrester for higher powers which is developed in our laboratory, is connected with other electro-elements in a special device which acts protectively in such a manner that it leads off the lightning surge into the ground. Construction of the cell is relatively simple; eight or nine components are joined together by advanced technological procedure. The manufacturing receipt has to assure the demanded properties such as vacuum tightness, sparkover voltage, insulation resistance energy fitness, repetiveness etc. Besides measurements of mentioned characteristics a short description of technology development until present state and some experiments are presented.

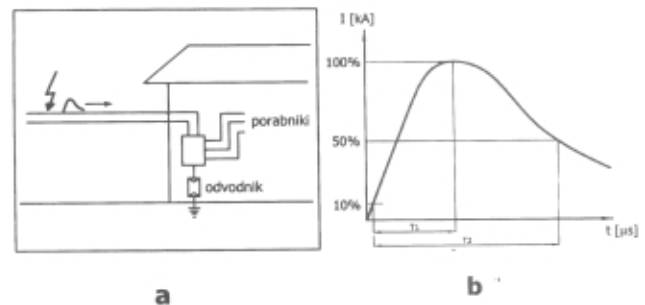
#### POVZETEK

Ob vsakem prenapetostnem udaru v omrežje lahko napetostni val povzroča poškodbe na bližnjih šibkotokovnih aparaturoh. Za zaščito se uporabljajo prenapetostni odvodniki, med katerimi zavzemajo posebno mesto plinski odvodniki. To so hermetično zaprte celice, v katerih se plin med izolirano elektrodo in ohišjem ob udaru ionizira. Plin ali plinska mešanica postane v tem trenutku prevodna in omogoči prevajanje električnega toka. Plinski odvodnik, kakršnega razvijamo, je s še drugimi električnimi elementi vezan v sklop, ki deluje zaščitno tako, da omogoči takojšen odvod energije - npr. udara strele - v zemljo. Sestavljen je iz osmih ali devetih delov, ki so med seboj spojeni z zahtevnimi tehnološkimi postopki. Pri izdelavi je treba doseči zahtevane karakteristike na naslednjih področjih: tesnost celice, vžigna napetost, energijska vzdržljivost, električna upornost izolacije, ponovljivost itd. Prispevek predstavi sedanje stanje razvoja, problematiko preskušanja v posameznih izdelavnih fazah in merjenje lastnosti odvodnika.

## 1 UVOD

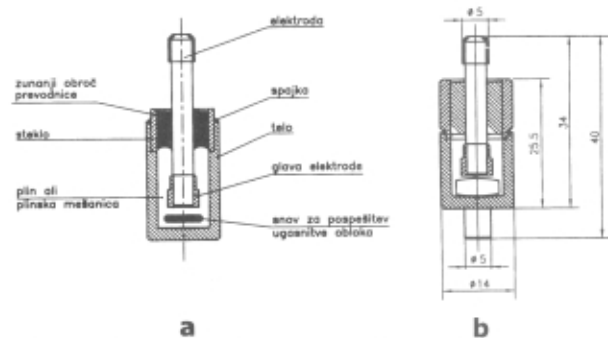
Naravni pojav strele deluje na človeške dobrine na dva načina: direktno z udari v zgradbe in s tem povzroča mehanska razdejanja ali požare, pa tudi indirektno, tj. z udari (slika 1a) v električno omrežje (nadzemno ali podzemno). Pri tem električni sunek (slika 1b) potuje do porabnikov in tam deluje škodljivo v aparaturoh (TV, PC, radio, telefoni,...). Za zmanjšanje oz. preprečitev škode indirektnega udara obstajajo zaščitni elementi - odvodniki, ki so v normalnem stanju neprevodni, ob udaru pa v trenutku odprejo pot toku in ga odvedejo v zemljo. Med različnimi tipi deluje plinski odvodnik tako, da se plin, zaprt v primerni celici, zaradi prenapetostnega sunka ionizira in s tem postane prostor med elektrodama prevoden. Pri proizvodnji zaščitnih naprav proti streli želimo tuji plinski odvodnik nadomestiti z domačim. Od tod izvira odločitev o vrsti in velikosti celice, ki jo razvijamo (sliki 2a in 2b). Prikazani plinski odvodnik je med mnogimi različnimi, ki se uporabljajo v sodobni elektrotehniko, eden večjih; namenjen je za prevajanje velikih tokovnih sunkov, pri katerih kratkotrajna (100-400  $\mu$ s) tokovna konica doseže 30-50 kA, in ga zato imenujemo energijski.

Po splošnem seznanjanju s problematiko in planiranjem razvoja smo izdelali konstrukcijo, prešli na izdelavo vzorcev, na razvoj pomožnega modela ter na postavljanje merilnih metod.



Slika 1: Indirektni udar strele je udar v električno omrežje:

- a) napetostni sunek, ki potuje do stavbe, varovane s plinskim odvodnikom, povzroči ionizacijo plina v njem in po prevodni plazmi omogoči tokovnemu valu odtok v zemljo  
b) udar strele je podan z največjim tokom v špici in potekom toka v odvisnosti od časa. Obliko vala opišemo z razmerjem značilnih časov  $T1/T2$ . Časi čela in hrba vala so zelo kratki (mikrosekunde), vendar ne vedno enaki. Zato je npr. pri isti »višini špice« sunek oblike 10/350 veliko močnejši od sunka oblike 8/20



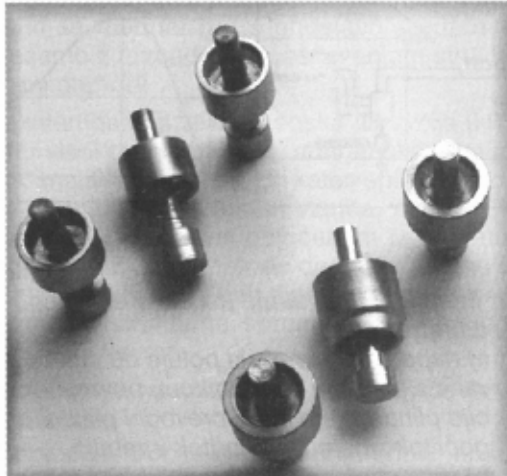
Slika 2: Shema plinskega odvodnika (a) in ena od konstrukcijskih izvedb (b)

## 2 ZAČETNI KORAKI RAZVOJA

Konstrukcija v dveh izvedbah je predstavljena na sliki 2. Na sliki 2a je bolj poudarjeno delovanje elementa, na sliki 2b pa bolj dimenzije. Izvedbi se med seboj razlikujeta v kovini, iz katere je izdelan zunanji obroč prevodnice (spoj s steklom), sicer pa sta zelo podobni in delujeta po istem principu ionizacije. Navajamo osnovne podatke celice, ki jo razvijamo.

**Sestavni deli** plinskega odvodnika po tehnološko že obdelani konstrukcijski risbi so:

- elektroda iz molibdena (premer 4 mm) s priključno kapico iz bakra
- steklo (kovarsko, npr. SCHOTT 8250, ali podobno steklo), po možnosti z malo višjim tališčem
- zunanji obroč prevodnice iz zlitine kovar (Fe, Ni, Co), ali iz jekla pri izvedbi s kompresijskim spojem
- glava elektrode iz železa in nato ponikljana
- telo odvodnika iz železa in nato ponikljano ali pobakreno (zunanji premer 14 mm)
- snov za upravljanje obloka: barijev klorid ( $\text{BaCl}_2$ )
- plin (npr. Ar) ali plinska mešanica
- spajka srebrna (s tališčem  $710^\circ\text{C}$  oz.  $780^\circ\text{C}$ ).

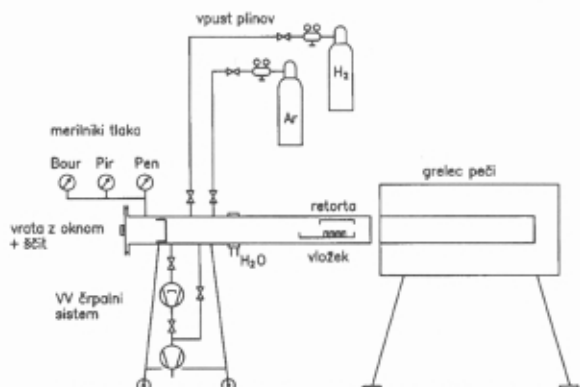


Slika 3: Glavni sestavni deli odvodnika so vtalki oz. prevodnice z molibdensko elektrodo; vzorci na levi so izvedeni z usklajenim spojem, na desni pa z neusklajenim kompresijskim spojem

**Tehnologija izdelave** je zastavljena v dveh glavnih korakih. To sta: izdelava vtalka (slika 3) in nato končno zapiranje celice ali inkapsulacija plina. S slike 3 je razvidno, da prvi korak in s tem ves razvoj peljemo po dveh vzporednih poteh:

- a) z vtalkom, ki temelji na usklajenem spoju steklo-kovina in
- b) z vtalkom, ki temelji na kompresijskem spoju.

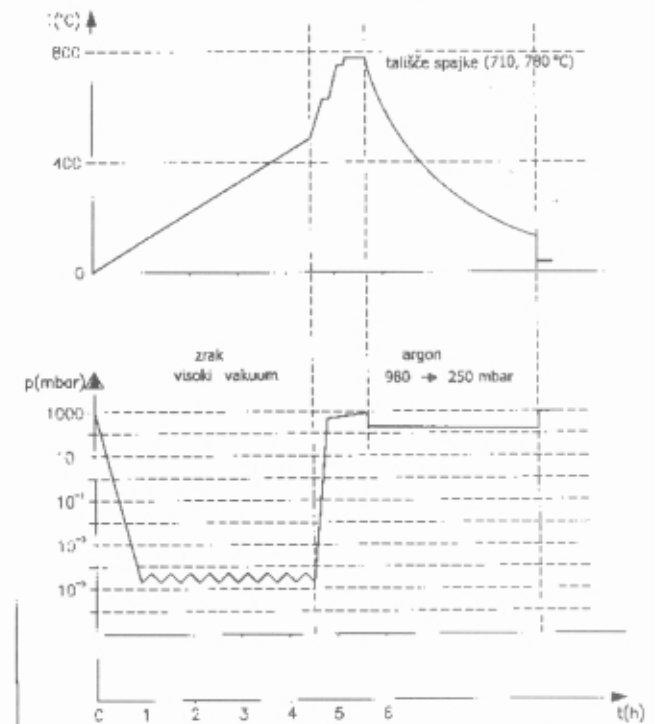
Vtalke izdelujemo v peči z inertno atmosfero s segrevanjem na  $1050^\circ\text{C}$ . Pri tej temperaturi se steklo stali ter omoči površine obeh kovin (nameščenih v grafitnem orodju) tako, da sta po strditvi oba spoja hermetično tesna.



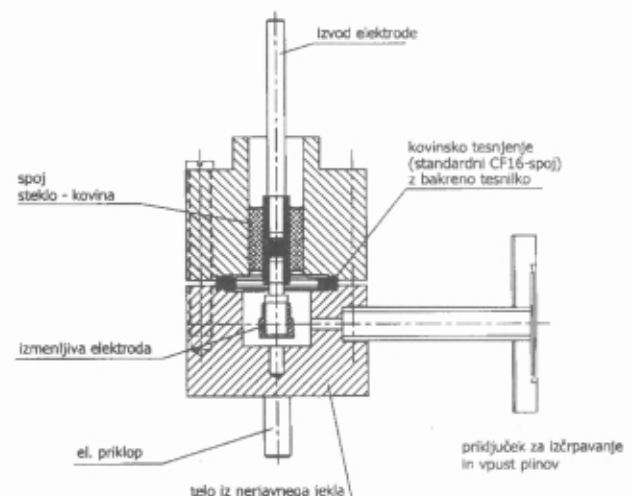
Slika 4: Vakuumska in hkrati plinska peč, v kateri inkapsuliramo plin v celico odvodnika

Inkapsulacijo plina izvedemo pri končnem zapiranju celice v vakuumski peči. Izdelan vtalek z drugimi deli sestavimo v celoto in na pladnju porinemo v retorto vakuumske peči (sl. 4). V njej segrevamo vložek do  $T=500^\circ\text{C}$  tako, da med naraščanjem temperature tlak ne naraste nad  $8 \cdot 10^{-5}$  mbar, šele potem pa vpustimo plinsko mešanico. Zadnji dvig temperature je nekaj nad tališče spajke. Režim poteka tlaka in temperature je prikazan na sliki 5.

**Lastne raziskave** predvsem za določitev vrste in tlaka plina smo izvajali na posebni razstavljivi celici (slika 6). Pokazalo se je namreč, da pri individualno izdelovanih preskusnih kosih ni možno spreminjati posameznih parametrov in spremljati njihovih vplivov na zahtevane



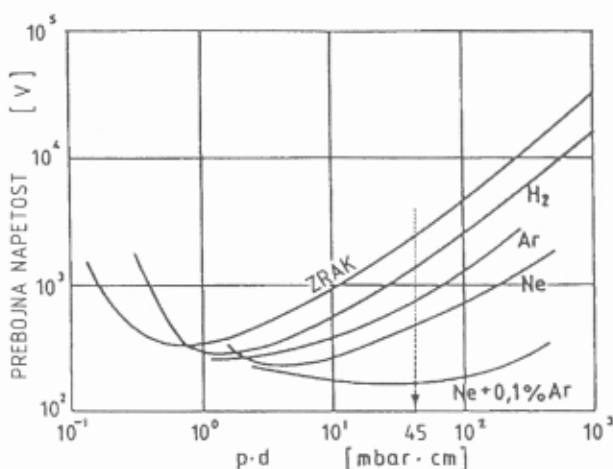
Slika 5: Potek tlaka in temperature pri postopku zataljevanja celice



Slika 6: Razstavljivi odvodnik omogoča preskus električnih lastnosti odvodnika pri različnih plinskih polnitvah ter pri različnih oblikah in materialih notranje elektrode

lastnosti odvodnika. Zato smo si izdelali omenjeni preskusni model (tj. razstavljivi odvodnik), ki omogoča ponovno uporabo pri enakih ali spremenjenih razmerah, poleg tega pa še pregled notranjih površin po vžiganju obloka, zamenjavo centralne elektrode, polnjenje z različnimi plini, pregrevanje do 400 °C itd.

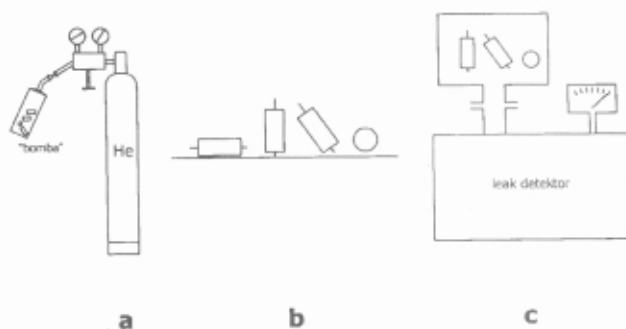
Tozadevna teoretična znanja v preprosti obliki združuje t. i. Paschenov zakon, ki je predstavljen s diagramom na sliki 7. Paschenove krivulje so navadno podane za dve vzporedni ploščati elektrodi enake oblike; le-ti seveda ne ustvarjata enakih razmer za vžig kot okrogla centralna elektroda proti okoliški steni celice odvodnika. Vendar so nam Paschenova dognanja osnova za razmišljanja in za načrtovanje nadaljnjih poskusov pri razvoju. Cilj vseh omenjenih raziskav je postaviti natančen recept za tehnologijo izdelave komercialnega odvodnika, ki bo, narejen v serijski proizvodnji, imel določene, vnaprej izbrane lastnosti.



Slika 7: Napetost preboja v celici je odvisna od tlaka plinov in od razdalje med elektrodama. Iz Paschenovih krivulj lahko ugotovimo ujemanje s situacijo v naši celici: nastopata namreč plina Ar in Ne (tlak cca. 300 mbar), razdalja med elektrodama je 0,15 cm in prebojne napetosti se sučejo med 350 in 700 V.

### 3 RAZVOJ TEHNOLOGIJE

Doslej smo izdelali že nad 200 odvodnikov; z izkušnjami, pridobljenimi pri prvih, smo izboljševali vse naslednje; tako smo z namenom izboljšati spajkljivost vpeljali nikljanje in bakrenje ter naknadno še razplinjanje osnovnih materialov. Vtalke smo v začetku izdelovali z VF-segrevanjem, sedaj pa to izvajamo v peči z inertno atmosfero, podobno kot tudi inkapsulacijo plina. S slike 5 je razvidno, da je sedanji postopek inkapsulacije zelo dolgotrajen (cca. 6 h), zato smo za proizvodnjo pripravili študijo izdelave peči z grafitnim grelcem, ki bo omogočala čas ene šarže skrajšati za več kot 10-krat. Pri sedanjem razvoju je vpeljana 100-odstotna kontrola tesnosti vtalkov s helijevim masnim spektrometrom in kontrola tesnosti izdelane celice z »bombing« helijevim preskusom (sl. 8). Smo na stopnji razvoja, ko nam uspe izdelovati tesne celice in že merimo nekatere električne lastnosti. Naš sedanji cilj je izboljševati tehnologijo tako, da bodo odvodniki imeli zelene lastnosti čim bolj ponovljive; seveda pa bomo morali prej osvojiti meritve vseh električnih karakteristik.



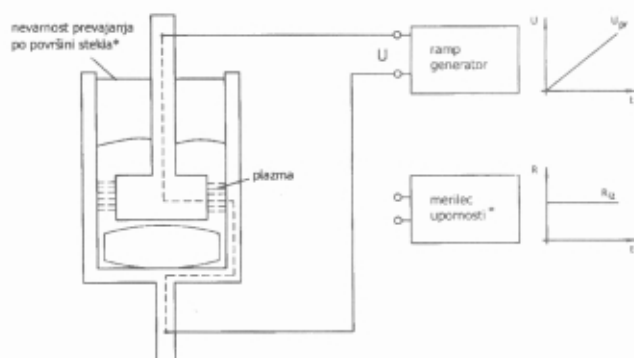
Slika 8: Preskušanje tesnosti izdelanih odvodnikov s t.i. »bombing testom«:  
 a) prva faza – vzorci so v bombi pod tlakom helija (npr. 6 bar, 2 h)  
 b) druga faza – preskusni vzorci prosto na zraku (1 h), da se He odstrani z zunanjih površin  
 c) tretja faza – preskus s helijevim iskralnikom netesnosti; če tu ugotovimo izhajanje helija, to pomeni, da eden od preskušancev pušča

### 4 ELEKTRIČNI PRESKUSI

Glavne karakteristike, pomembne za delovanje oz. za opis sposobnosti odvodnika, so naslednje:

- A upornost med elektrodama 2 GΩ
- B vžigna napetost (preboj pri 350 in 600 V)
- C tokovna vzdržljivost (preskus z udari do 30 kA oblike 10/350 μs)
- Č tokovna vzdržljivost (test z udari do 90 kA oblike 8/20 μs)
- D vzdržljivost pri »trajnem« sinusnem toku (npr. 5-krat po 1 s pri 100 A)
- E določitev »follow-on« toka.

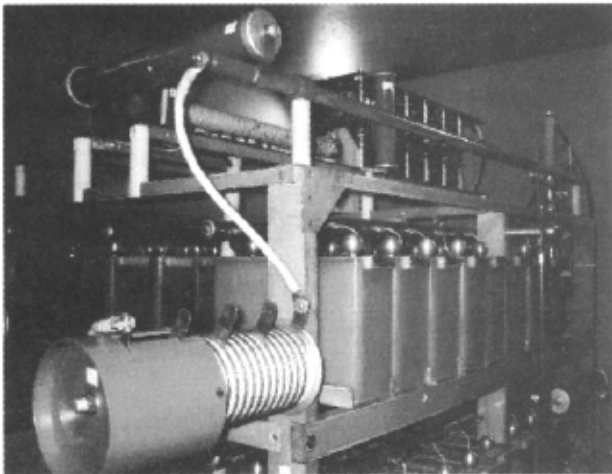
Proizvajalci včasih podajajo še nekatere druge lastnosti, ali pa tudi ne navedejo vseh. Verjetno je to odvisno tudi od njihove merilne opreme. Pri nas se doslej v tujini kupljenih odvodnikov ni posebej preskušalo in šele začenjamo s tozadevnimi poskusi predvsem na naših vzorcih. Prav zato del razvojne aktivnosti usmerjamo v postavitev merilnih metod, v usklajevanje le-teh z obstoječimi standardi ter v iskanje potrebnih naprav oz. instrumentov (doma, v Sloveniji in v tujini).



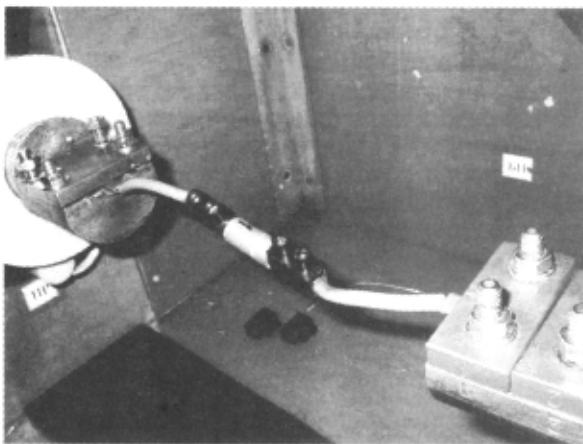
Slika 9: Meritev prebojne napetosti in izolacijske upornosti; standardne vrednosti pri tovrstnih odvodnikih so:  
 $U_{preboj} = 350 \text{ in } 600 \text{ V}$ ,  $R_{izolacije} \geq 2 \text{ G}\Omega$

Nekako obvladujemo preskušanje prvih dveh karakteristik (sl. 9). Upornost med elektrodama v nevzbujenem stanju merimo z gigaohmmetrom, vžigno napetost pa ugotavljamo z domačima »ramp«-generatorjema, ki zagotavljata linearno naraščanje napetosti (100 ali 500 V/s) in pokažeta na prikazalniku točko preboja.

Pričeli smo meritve močnostne vzdržljivosti, in sicer z dvema napravama, ki sta sposobni ustvariti močne tokovne sunke. To sta: Hilotest, ki zmore oddati tokovni udarni val do 50 kA oblike 8/20 in tokovni udarni generator (TUG-200, sl. 10), eden najzmogljivejših v Evropi, ki zmore oddati tokovne sunke do 200 kA oblike 8/20, 8/80 in 10/350  $\mu$ s.



Slika 10: Udarni generator TUG-200 v VN-laboratoriju Iskre Zaščite

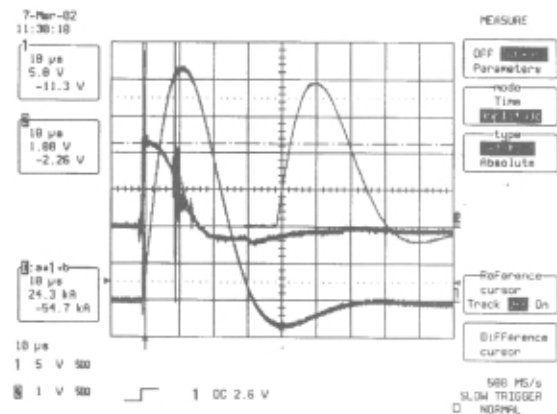


Slika 11: Vzorčni odvodnik, vpet v priključne sponke generatorja TUG-200

Študiramo možnosti za izvedbo preskusov D in E, tj. problem izvedbe obremenitve na trajnejši tok in pa ugotavljanje »follow-on« toka. Oba omenjena preskusa sta vezana na naprave z velikimi tokovnimi zmogljivostmi in na težave zaradi morebitnih nihanj v energetskem omrežju. Potrebne aparature morajo zagotoviti nastavljanje velikosti toka (zahteva za D) in tudi sproženje napetostnega sunka ob poljubnem časovnem trenutku v polperiodi omrežnega izmeničnega toka (zahteva za E). Zato navezujemo stike s tujimi laboratoriji, poleg tega pa iščemo možnosti sodelovanja v domačem okolju, in sicer z naslednjimi inšti-

tucijami: napetostni laboratorij FE v Ljubljani, VN-laboratorij Iskra Zaščite in združenje ICEM (kjer sodelujejo še Dravske elektrarne in mariborska fakulteta FERl).

Naše preskušanje plinskih odvodnikov je zaenkrat sestavljeno predvsem iz preverjanja upornosti in preskusa preboja. Vžigne napetosti, ki jih izmerimo na »ramp«-generatorju (ki zagotavlja linearno naraščanje napetosti od 0 do 1500 V), imajo v primerjavi s tujimi vzorci še precej velik raztros (400-600 V). Občasno že izvajamo tudi preskuse s tokovnimi impulzi, ki posnemajo potek udara strele. Večina izdelanih vzorcev že dobro prenaša udare do 60 kA pri impulzih oblike 8/20 in do 25 kA pri impulzih 10/350. Slika 11 prikazuje vpetje odvodnika na tokovnem udarnem generatorju pri izvajanju poskusa.



Slika 12: Oscilogram, dobljen pri preskusu vzorca št. 173 na TUG-200, daje informacijo o toku in preostali napetosti

## 5 SKLEP

Prikazane so glavne aktivnosti dosedanjega razvoja energijskega plinskega odvodnika. Kljub na prvi pogled enostavnemu izdelku postanejo - sicer zanimive - posebne tehnologije dokaj trd oreh, kadar jih je treba osvojiti za nivo kvalitetne industrijske proizvodnje. Seveda je nujno, da znamo in smo sposobni izmeriti lastnosti novega izdelka. To je potrebno vedeti zaradi primerjave z drugimi proizvajalci, in to zahtevajo kupci. Pri razvoju opisanega odvodnika sta že postavljeni osnovna konstrukcija in tehnologija, sedaj pa se vlagajo naporji za postavitve preskusnih metod, za pridobitev merilne opreme ter za zagotovitev doseganja ponovljivosti pri izdelovanju.

## 6 LITERATURA

- E. Hering: Trennfunkstrecken für den Blitzschutz-Potentialausgleich, Elektropraktiker, Berlin 55(2001), 5
- A. Benson, P.M. Chalmers: Effects of argon content on the characteristics of neon-argon glow-discharge reference tubes, The Institution of Electrical Engineers, Monograph No 321 R, dec 1958
- D. Bernat: Prenapetostna zaščita z uporabo odvodnikov prenapetosti razreda B, Delo+varnost 46 (2001), 4
- J. Meppelink, C. Drilling, M. Droidner, E.G. Jordan, J. Trinkwald: Lightning arresters with spark gaps. Requirements and future trends of development and application, Proceedings of ICPL 2000, Rhodes, Grčija
- J. Birkl, P. Hasse, P. Zahlmann: Test procedures for surge protection systems to be installed in low voltage power systems, Proceedings of ICPL 2000, Rhodes, Grčija
- M.P. Reece: Properties of the vacuum arc (part 1 of »The vacuum arc«), Proceedings IEE, 110 (1963), 4

## MEHANIZMI RASTI VAKUUMSKIH TANKIH PLASTI

Nina Jug, Institut »Jožef Stefan«, Jamova 39, Ljubljana, Zdravstveni inšpektorat Republike Slovenije, Parmova 33, 1000 Ljubljana

### Growth mechanisms of PVD films

#### ABSTRACT

In the present paper the basis for the thermodynamic model of thin film growth is introduced. The evaporated material is treated as small droplet on substrate surface and the growth type depends on equilibrium between substrate, evaporated material, and intermediate layer surface tension. Further, the diffusion of evaporated atoms in the surface potential is described giving the basis for the microscopic model for thin film growth. Due to different mobility and absorption energy at nucleation sites such as surface steps and island edges, different growth modes can be distinguished. Finally, few examples of amorphous, polycrystal and monocrystal thin films are given.

#### POVZETEK

V članku je kratko predstavljena osnova za termodinamski model rasti tankih plasti, ki temelji na ravnovesju površinskih napetosti med naparevanjem, podlago in mejno plastjo, pri čemer naparevanec obravnava kot majhno kapljico na površini podlage. V nadaljevanju je opisana difuzija atomov naparevanca v potencialu na površini podlage, ki je osnova mikroskopskega modela rasti tankih plasti. Različni načini rasti so posledica različne gibljivosti atomov naparevanca in različnih vezavnih energij na nukleacijskih mestih, kot so površinske stopnice in robovi že obstoječih otočkov. Za konec je navedenih nekaj primerov amorfni, polikristalnih in monokristalnih tankih plasti.

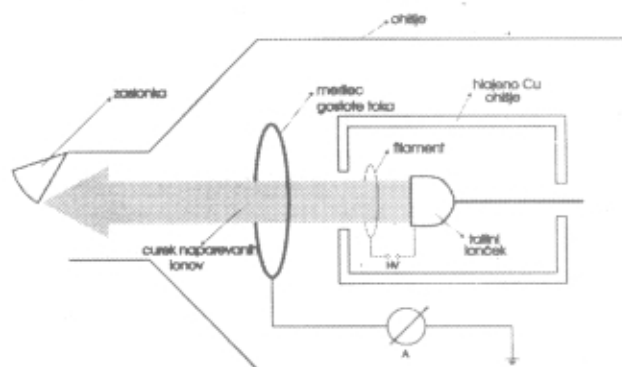
### 1 Uvod

Tanke plasti lahko pripravimo na veliko načinov, predvsem z naprevanjem v vakuumu. Uporovni čolniček, napolnjen z materialom, ki ga želimo naporiti na podlago, segrevamo z električnim tokom. Manj kot eno monoatomska plast (ML) debele nanose lahko naparevamo s Knudstvenovim izvirom. Shema naprave je na sliki 1. Majhen talilni lonček iz molibdena, v katerem je naparevanec, segrevamo s curkom elektronov. Nad temperaturo tališča začno iz lončka odparevati ioni naparevanca, ki jih visoka napetost pospeši proti izhodni cevi naprave. Del jih prestreže merilna zanka in gostota toka naparevanih ionov je sorazmerna z električnim tokom  $I_{flux}$  skozi njo. V principu je takšno napravo mogoče umeriti na desetiko monoatomske plasti (ML) natančno. Običajno izberejo homoepitaksialen sistem (npr. Au na Au(111)) in in-situ analizirajo odbiti curek elektronov ali žarek laserske svetlobe. Ko je ena epitaksialna plast popolnoma zaključena, ima odbojnost vzorca močan maksimum. Krivulja intenzitete odbitega elektronskega curka ali žarka laserske svetlobe v odvisnosti od časa da torej zaporedne maksimume, od katerih vsak ustreza zaključeni monoatomski plasti.

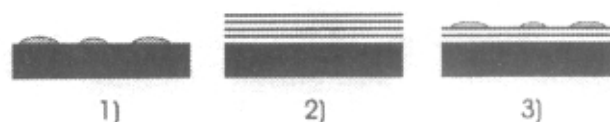
### 2 Mehanizmi rasti

Atome ali molekule, ki izhlapevajo iz čolnička ali Knudstvenovega izvira in naletavajo na podlago, lahko obravnavamo kot dvodimenzionalni plin. Naparevana snov se na površini kondenzira v tanko plast, zato mora biti tlak v curku večji, kot je ravnovesni tlak naparevane snovi pri temperaturi podlage. Naparevanje mora potekati v čim boljšem vakuumu, če hočemo, da bo tanka

plast čista. Plini, ki ostanejo v vakuumski posodi, se tudi kondenzirajo na podlagi in vgrajujejo v tanko plast. Ko atom prileti na podlago, lahko takoj spet desorbira nazaj v vakuum, lahko nekaj časa difundira po podlagi in potem desorbira, lahko pa ostane na podlagi in prispeva k rasti tanke plasti. Atomi, ki ostanejo na podlagi, se ujamejo na nukleacijska mesta, ki so za atome naparevane snovi energijsko najbolj ugodna. To so navadno defekti na podlagi, kot so stopnice, napake v skladu, vijačne dislokacije in podobno. Na takih nukleacijskih mestih se potem začne nabirati naporjena snov. Dokler otočki naparevanca niso dovolj veliki, lahko spet razpadejo, ko pa presežejo neko kritično velikost, so stabilni.



Slika 1: Shema Knudstvenovega izvira



Slika 2: 1) otočna rast, 2) plastna rast, 3) način rasti Stanski-Krastanov

Razlikujemo tri načine rasti tankih plasti, ki so prikazani na sliki 2. Način rasti je odvisen od razmerja površinskih napetosti podlage  $\sigma_p$ , naparevanca  $\sigma_n$  in mejne površine  $\sigma_i$ . Te količine povezuje enačba /1/:

$$\sigma_p = \sigma_i + \sigma_n \cos \varphi \quad (1)$$

pri čemer je  $\varphi$  kot omočitve, ki je definiran na sliki 3. Upoštevati moramo še koherentno napetost, zaradi elastične prilagoditve medatomske razdalje naparevanca in podlage.

#### 2.1 Otočna rast

Otočki okoli nukleacijskih mest rastejo tridimenzionalno. Majhni otočki se med nadaljnjo rastjo združujejo v večje predvsem z zlivanjem in deloma s prehlapeva-

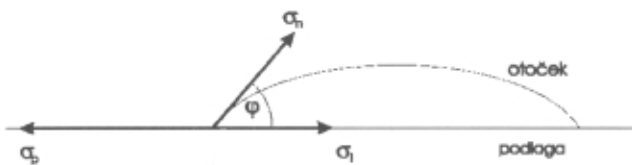
njem ali s premikanjem otočkov. Velja, da je  $\varphi > 0$  in  $\sigma_p > \sigma_i + \sigma_n$ .

## 2.2 Plastna rast

Tanka plast raste v plasteh. Šele ko je ena monoatomska plast naparevanca popolnoma zaključena, začne rasti naslednja. Velja, da je  $\varphi = 0$  in  $\sigma_p \geq \sigma_i + \sigma_n$ , pri čemer mora biti energija zaradi koherentnih napetosti v plasti majhna v primerjavi s  $\sigma_n$ .

## 2.3 Način rasti Stranski-Krastanov

Najprej nastaneta ena ali dve monoatomske plasti naparevanca, nadaljnja rast pa je otočkasta. Velja  $\varphi = 0$  in  $\sigma_p \geq \sigma_i + \sigma_n$ , pri čemer mora biti energija zaradi koherentnih napetosti v plasti velika v primerjavi s  $\sigma_n$ .



Slika 3: Definicija kota omočitve  $\varphi$ ;  $\sigma_p$  je površinska napetost podlage,  $\sigma_n$  je površinska napetost naparevanca,  $\sigma_i$  je površinska napetost mejne površine

Zgornji termodinamski opis velja strogo le za termodinamično ravnovesje. Rast tankih plasti je večinoma močno neravnotežen pojav, zato je ustrežnejši mikroskopski opis [2].

Gostoto toka naparevanih atomov ali ionov, ki padajo na podlago lahko zapišemo kot\*:

$$j = \frac{Cp}{\sqrt{2\pi m T_i}} \quad (2)$$

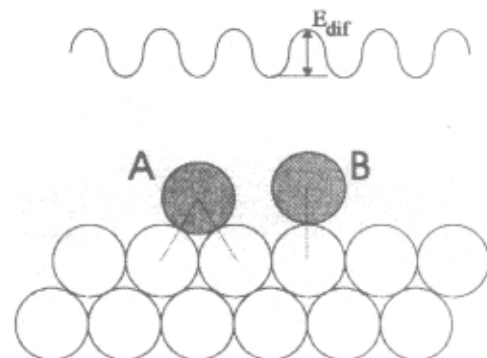
C je konstanta, odvisna od geometrije naparevanja, p je tlak atomov v curku, m je masa atoma in  $T_i$  je temperatura izvira. Ker je temperatura izvira navadno dosti višja od temperature vzorca, imajo atomi naparevanca presežek energije. Atomi lahko desorbirajo nazaj v vakuum, ali pa difundirajo po površini, dokler se ne ujamejo na absorpcijsko mesto ali na že obstoječi otoček. Desorbirajo lahko samo tisti atomi, ki imajo za to dovolj energije in verjetnost za to je sorazmerna z vibracijsko frekvenco podlage. Verjetnost za desorpcijo na enoto časa je torej podana z:

$$P_{des} = \nu e^{-\beta E_{des}} = \frac{1}{\tau} \quad (3)$$

kjer je  $\nu$  vibracijska frekvenca kristalne mreže (značilno velikosti  $10^{13} \text{ s}^{-1}$ ),  $E_{des}$  energija, potrebna za desorpcijo, in  $\beta = 1/kT$ .  $kT$  je energija atoma, termaliziranega na temperaturo T, ki je med temperaturo izvira in temperaturo vzorca.  $\tau$  je povprečni čas, ki ga atom preživi

na podlagi.  $E_{des}$  med 1 - 4 eV ustreza  $10^4 \text{ K}$ . Ker je temperatura izvira navadno dosti nižja, je verjetnost za desorpcijo majhna.

Atomi, ki se ne desorbirajo in difundirajo po površini, se gibljejo v potencialu kristala na njegovi površini. Pri tem preskakujejo med potencialnimi minimumi, ki so navadno razmaknjeni kot atomi podlage. Situacija je prikazana na sliki 4. Atom, ki tvori dve vezi s podlago, je v energijsko najugodnejšem položaju med dvema atomoma podlage (bridge site), kar ustreza minimumu v učinkovitem potencialu na površini podlage (A na sliki 4). Pri difuziji mora tak atom preiti skozi vmesno stanje s samo eno vezjo (B na sliki 4), ki ima za  $E_{dif}$  višjo energijo kot stanje med dvema atomoma podlage in ustreza maksimumu v učinkovitem potencialu.



Slika 4: Potencial, v katerem se gibljejo atomi, naparejeni na površino kristala. Atom, ki tvori dve vezi s podlago, mora pri difuziji priti v vmesno stanje z eno vezjo (B), ki je energijsko manj ugodno kot stanje A.

Interakcije med atomi naparevanca in podlago so lahko več vrst. Najšibkejša je dipolna Van der Waalsova (VdW) interakcija zaradi induciranih dipolnih momentov, sicer nevtralnih atomov naparevanca in podlage. Taka interakcija je privlačna, šibka in ima dolg doseg. V primeru šibko vezanih atomov naparevanca na podlago govorimo o fizisorpciji. Kadar so atomi naparevanca močno vezani na podlago, govorimo o kemisorpciji. Pri tem se tvorijo kemijske vezi med naparevancom in podlago, ki so lahko kovalentne ali ionske. Interakcija je močnejša in ima krajši doseg. Med obema vrstama adsorpcije ni ostre meje, v splošnem pa rečemo, da gre za fizisorpcijo, če je  $E_{des} < 0,5 \text{ eV}$  in za kemisorpcijo, če je  $E_{des} > 0,5 \text{ eV}$ .

Skok med dvema potencialnima minimumoma na površini podlage zmorejo le tisti atomi naparevanca, ki imajo za to dovolj energije. Verjetnost za difuzijo je:

$$P_{dif} = \nu e^{-\beta E_{dif}} \quad (4)$$

kjer je  $E_{dif}$  energija, potrebna za preskok med dvema potencialnima minimumoma. Atomi difundirajo popolnoma naključno kot molekule pri Brownovem gibanju, zato je verjetnostna porazdelitev v odvisnosti od koordinate in časa podana z Gaussovo krivuljo:

\*  $j = \frac{1}{4} n \langle v \rangle$ ;  $n = \frac{3p}{m \langle v^2 \rangle}$ , kjer sta  $\langle v \rangle$  in  $\langle v^2 \rangle$  povprečji Maxwellске porazdelitve  $\langle v \rangle = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}}$ ;  $\langle v^2 \rangle = \frac{3kT}{m}$

$$w(r,t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi Dt}} e^{-r^2/2Dt} \quad (5)$$

pri čemer je:

$$\sigma^2 = Dt \quad (6)$$

$\sigma$  je disperzija v Gaussovi porazdelitvi,  $D$  je difuzijski koeficient in  $r$  je razdalja od izhodišča na površini. Po času  $t$  se atom v povprečju oddalji od izhodišča za:

$$\sqrt{r^2} = \sqrt{Dt} \quad (7)$$

V času  $1/P_{dif}$  se atom oddalji za  $a$  od izhodišča, tako da velja:

$$D = a^2 P_{dif} = a^2 v e^{-\beta E_{dif}} \quad (8)$$

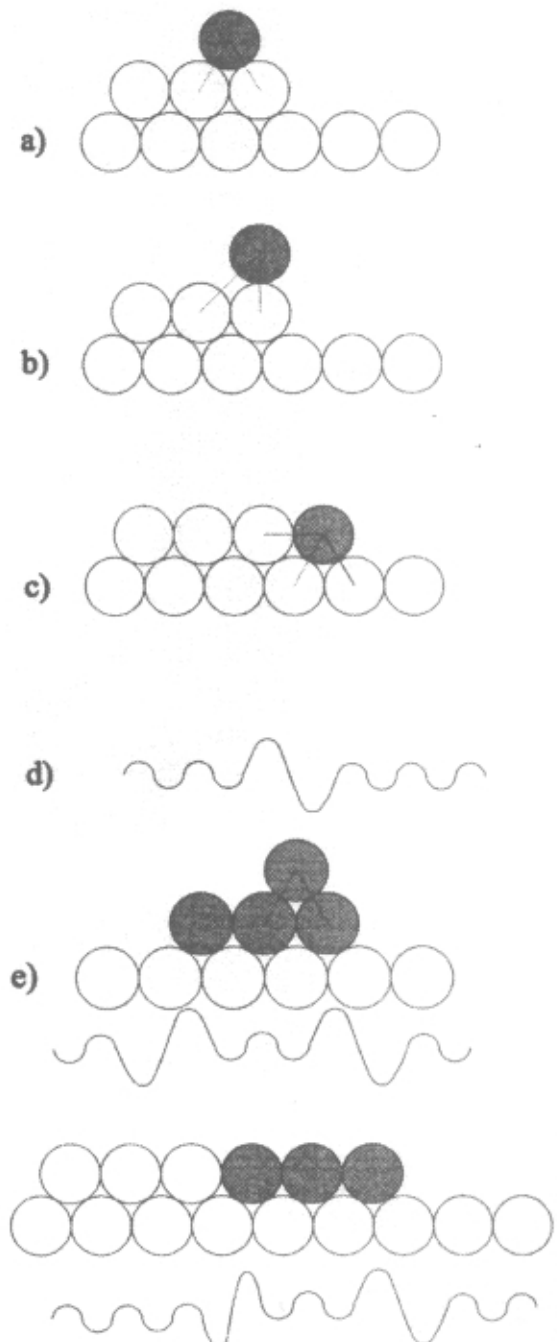
Na neizotropnih površinah je lahko  $E_{dif}$  in s tem difuzijski koeficient  $D$  odvisen od smeri. V tem primeru difuzija poteka preferenčno. Primer takšnih površin so nagubani diteluridi prehodnih kovin /3/, nekateri trihalkogenidi prehodnih kovin /4/ in površine polprevodnikov ali kovin z višjimi indeksi.

Razdaljo, ki jo atomi povprečno prepotujejo med difundiranjem po podlagi, imenujemo povprečna prosta pot. Na razdalji povprečne proste poti od že obstoječega otočka ni drugih zametkov, ker otoček posrka atome, ki se znajdejo na razdalji, krajši od povprečne proste poti. Atomi se lahko ujamejo tudi na površinski stopnici. Pojav razložimo s spremembo potenciala v bližini stopnice in otočka /2/, kot je prikazano na sliki 5.

Atomi, ki se stopnici približujejo z zgornje strani, naletijo na potencialno oviro, ki jo imenujemo Schwoeblova pregrada /5, 6/. Atom naparevanca se na samem robu ne more vezati na manjkajoči atom podlage (slika 5b), kar se kaže kot dodatni maksimum v efektivnem potencialu ob stopnici. Nasprotno pa se atomi, ki se stopnici približujejo s spodnje strani, ujamejo v potencialni minimum, ker so atomi na tem mestu močnejše vezani na podlago kot atomi na ravni površini (slika 5c). Tako tik ob spodnjem robu stopnice ni zametkov, ker vse atome posrka rob stopnice. Pas brez zametkov je širok približno eno povprečno prosto pot. Na vrhnjem robu stopnice je potencialni maksimum. Če je dovolj nizek, da atomi zdrsnejo čez stopnico, je tudi na vrhni strani stopnice pas brez zametkov. Če pa je potencialna ovira dovolj visoka, da atomi ne morejo čez stopnico, najdemo otočke tudi tik ob njenem vrhnjem robu.

Na podoben način je efektivni potencial spremenjen tudi ob robu že obstoječega otočka (slika 5e). Atomi na površini podlage čutijo potencialni minimum ob otočku. Atom, ki difundira po podlagi, se prej ali slej ujame v potencialni minimum na robu otočka ali stopnice. Za atom, ki je pri naparevanju priletel na otoček, ima potencial maksimum na robu otočka. Če je potencialna ovira dovolj velika, ostane atom ujet na platoju. Posledica tega je otočna rast. Kadar pa je potencialna ovira dovolj nizka, da jo atom z lahkoto premaga, zdrknejo atomi čez rob platoja in se ujamejo v potencialni minimum na robu otočka. To pomeni, da otoček raste dvodimenzionalno. Tanka plast torej raste po plasteh. Oblika otočkov je odvisna od gibljivosti atomov ob robu otočka. Pri velikih gibljivostih nastanejo kompaktni otočki, katerih robovi se navadno ujamejo z geometrijo podlage. Kadar pa je gibljivost atomov ob robu otočka majhna ali celo enaka nič, rastejo otočki v obliki drevesastih struktur /2/.

Tudi kadar je spodnji rob že zapolnjen z naparevancem, ima lahko potencial ob stopnici minimum na njenem zgornjem robu (slika 5f). V tem primeru se material nabira tudi na vrhnjem robu. Vpliv stopnice se pozna tudi pri tvorbi naslednjih nekaj plasti.



Slika 5: Efektivni potencial na površini podlage: a) atom naparevanca na podlagi tik ob stopnici; b) atom naparevanca na mestu, kjer naleti na potencialno oviro, ker se ne more vezati na manjkajoči atom podlage; c) atom naparevanca ob spodnjem robu stopnice, kjer je močnejše vezan na podlago kot na ravni podlagi; d) odgovarjajoči efektivni potencial, prečno čez površinsko stopnico; e) efektivni potencial v bližini otočka; f) efektivni potencial v primeru, ko je spodnji rob stopnice zapolnjen z naparevancem.

Struktura tankih plasti je odvisna od pogojev, pri katerih je bila pripravljena. V grobem razlikujemo tri oblike tankih plasti: amorfne, polikristalne in monokristalne.

Amorfne strukture pri sobni temperaturi dobimo, kadar je gibljivost neparjenih atomov na površini podlage majhna. Tako atomi »primrznejo« na površini, še preden prispejo na energijsko najbolj ugodno mesto. Takšne plasti so metastabilne in pri povišani temperaturi rekristalizirajo v navadno kristalno strukturo naparevanca. Takšne plasti dobimo na primer pri naparevanju C, Si, Ge, Se, Te, nekaterih spojin Se in Te in nekaterih oksidov /1/.

Amorfna plast je lahko tudi posledica primesi. Če naparevamo snov, ki zlahka oksidira v atmosferi, kjer je tlak kisika večji od  $10^{-5}$  mbar, potem oksid, ki se tvori, prepreči zlivanje otočkov in plast ostane neurejena.

Čiste kovine kristalizirajo pri naparevanju v zelo majhne kristalčke ( $\approx 5$  nm) celo pri temperaturi tekočega helija /1/. Če so kristalčki manjši od 2 nm, se uklonska slika takšne plasti ne razlikuje od tiste, ki jo da amorfna plast. Kovinska plast je amorfna tudi, če naparevamo dva primerno izbrana materiala v pravih razmerjih (na primer kositer z 10 % bakra /1/). Takšna plast rekristalizira pri približno  $0,3 T_t$ , kjer je  $T_t$  povprečna temperatura tališča obeh snovi.

Če snov kristalizira, imajo lahko kristalčki različne orientacije. V primeru, ko so orientirani popolnoma naključno, je uklonska slika takšne plasti enaka kot pri praškastem vzorcu. Primer polikristalne tanke plasti je nanos srebra na grafitu pri sobni temperaturi /7/. Če je pri rasti ena smer preferenčna, je ta navadno pravokotna na ravnino podlage. Kadar imajo vsi kristalčki enako orientacijo, je uklonska slika enaka kot pri monokristalni snovi.

Kadar se medatomska razdalja naparevanca in podlage približno ujemata (razlika 0,2 % ali manj), naparevanec posnema podlago. To pomeni, da se medatomska razdalja naparevanca prilagodi medatomska razdalja podlage do debeline nekaj nm. Tak primer je rast Au na (111) na površini Ag /8/. Če je razlika med medmrežnima razdaljama večja, se prilagodi samo prvih nekaj plasti. Kadar postanejo napetosti v plasti prevelike, pride do tvorbe dislokacij in defektov v kristalni zgradbi plasti.

V začetni fazi naparevanja lahko nastanejo površinske zlitine materialov, ki se sicer ne mešajo. Atomi naparevanca zamenjajo atome podlage v prvi plasti in tvorijo zlitino.

Nekatere kovine, ki sicer kristalizirajo kot kubični telesno centrirani kristali, kristalizirajo v tanki plasti kot ploskovno centrirani. Takšne strukture so relativno stabilne, vendar rekristalizirajo pri višjih temperaturah. Najdemo tudi kovine, ki kristalizirajo najprej kot fcc (ploskovno centrirana kocka), po nekaj plasteh pa kot bcc (telesno centrirana kocka). Takšen primer je rast Fe na Cu(100) /9/.

Orientirani rasti tankih plasti pravimo epitaksija. Če gre za naparevanje materiala na isto podlago, je to homoepitaksija (na primer Au na Au), sicer pa heteroepitaksija (na primer Ag na NaCl). Pogoji za epitaksijsko

rast so drugačni za vsak par materialov, vendar obstaja neka temperatura, nad katero je rast epitaksijska, pod njo pa je epitaksija nepopolna, ali pa je sploh ni. Temperatura prehoda je za različne materiale zelo različna in je odvisna od mnogih dejavnikov, kot so tlak, pri katerem naparevamo, prenasičenje in podobno. Pri večini primerov se pojavi prehodna plast, ki je debela najmanj dve atomski plasti in je lahko celo amorfna /1/. Prehodna plast lahko sprva oponaša podlago in se z debelino počasi približuje mrežnemu parametru naparevanca. Nekatere prehodne plasti izravnavajo napetosti, ki nastanejo zaradi neujemanja mrežnih parametrov naparevanca in podlage z dislokacijami in drugimi defekti, najdemo pa tudi primere, ko je prehodna plast zlitina obeh.

Tako na primer srebro epitaksijsko raste na NbSe<sub>2</sub>, pri čemer so ravnine (111) srebra vzporedne ravninam (001) NbSe<sub>2</sub> in je smer [110] srebra vzporedna smeri [110] NbSe<sub>2</sub> /7/.

Ker je površinska napetost najmanjša za ravnine z nizkimi indeksi, rastejo kovine na gladkih površinah najčešče z ravninami (111) ali (110) vzporedno s podlago. Včasih pa naparevanec izbere orientacijo, za katero je sicer površinska energija večja, vendar je energija zaradi napetosti v plasti bistveno manjša. Tak primer je rast zlata na kristalih  $\beta$ -MoTe<sub>2</sub> /3/. Telurjevi atomi na površini  $\beta$ -MoTe<sub>2</sub> tvorijo grebene in jarke. (111) orientacija zlata, vzporedno s podlago, ni več ugodna, zato nanos raste z ravnino (112), vzporedno ravnini (001)  $\beta$ -MoTe<sub>2</sub> in s smerjo [110] vzporedno smeri [010]  $\beta$ -MoTe<sub>2</sub>.

### 3 Sklepi

Tanke plasti pripravimo največkrat z naparevanjem v vakuumu. Poznamo tri tipe rasti: rast po plasteh, način rasti Stranski-Krastanov in otočno rast. Morfologija tanke plasti je odvisna od mnogih parametrov, kot so temperatura podlage, površinska napetost naparevanca, podlage in vmesne plasti, razmerje mrežnih parametrov podlage in naparevanca, gostota površinskih defektov podlage, mobilnost neparjenih skupkov na izbrani podlagi in njena nagubanost, močno pa vplivata tudi čistoča izvira in kvaliteta vakuumu. Tako v grobem ločimo amorfne, polikristalne in monokristalne plasti.

### Literatura

1. L. Eckertová: Physics of thin films, Plenum press, New York, London, 1986
2. C. Günther, S. Günther, E. Kopatzki, R. Q. Hwang, J. Schröder, J. Vrijmoeth, R. J. Behm, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 97 (1993), 522
3. S. W. Hla, Doktorska disertacija, Fakulteta za matematiko in fiziko, Univerza v Ljubljani (1997)
4. N. Ramšak, A. Prodan, V. Marinković, Surf. Sci. 377-379 (1997), 975.
5. R. L. Schwoebel, E. J. Shipsey, J. Appl. Phys. 37 (1966), 3682
6. R. L. Schwoebel, J. Appl. Phys. 40 (1968), 614
7. N. Ramšak, Diplomsko delo, Oddelek za fiziko Fakultete za naravoslovje in tehnologijo, Univerza v Ljubljani (1994)
8. K. Meinel, M. Klaua, H. Bethge, Phys. Stat. Sol. A 110 (1988), 189
9. J. Giergiel, J. Kirschner, J. Landgraf, J. Shen, J. Woltersdorf, Surf. Sci. 310(1994), 1



# ELEKTROKROMNI SKLOP S TRDNIM REDOKS-ELEKTROLITOM I<sup>3+</sup>/I<sup>3-</sup>, PRIPRAVLJENIM PO POSTOPKU SOL-GEL

A. Šurca, J. Vince, B. Orel, Kemijski inštitut, Hajdrihova 19, 1000 Ljubljana, Slovenija

EC device with the solid redox electrolyte I<sup>3+</sup>/I<sup>3-</sup> prepared by sol-gel

## ABSTRACT

We report on the construction of a hybrid EC device without the counter-electrode with the intercalation properties as in usual battery type of EC devices. This is replaced by the redox pair I<sup>3+</sup>/I<sup>3-</sup> in the solid sol-gel electrolyte and Pt electrode. The sol-gel electrolyte was prepared from an organic-inorganic ICS-PPG precursor, ethanol, KI and I<sub>2</sub> and acetic or valeric acids as catalysts for the hydrolysis/condensation reactions. The hybrid EC devices color in 10-20 s, while their coloration efficiencies are between 6 and 10 cm<sup>2</sup>C<sup>-1</sup>. Device functioning was studied with the resonance Raman spectroscopy, focusing the laser with the excitation line of 647 nm on the redox electrolyte encapsulated in the hybrid EC cell. The increase in the relative integral intensity of the symmetric stretching of I<sub>3</sub><sup>-</sup> ions on the Pt-side of the device was accompanied by the drop in the absolute background intensity. We explained this phenomenon with the dissociation of the KI microcrystallites, which formed immediately after the application of the redox electrolyte in the device, because of the intercalation of K<sup>+</sup> ions in WO<sub>3</sub> film.

## POVZETEK

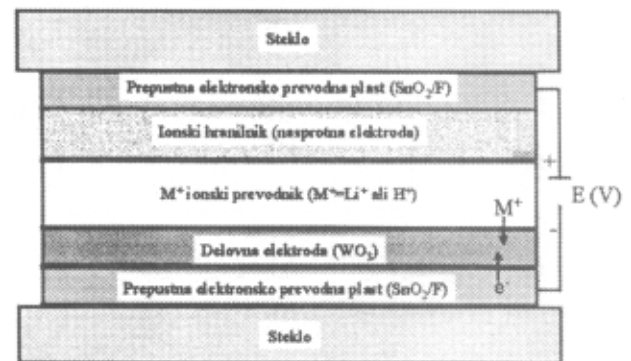
V tem članku poročamo o pripravi hibridnega EC-sklopa, v katerem kot aktivna elektrokromna plast ostaja WO<sub>3</sub>, medtem ko nasprotno elektrodo z interkalacijskimi lastnostmi, ki jo najdemo v standardnem baterijskem EC-sklopu, nadomeščata redoks par I<sub>3</sub><sup>+</sup>/I<sup>3-</sup> v trdnem sol-gel elektrolitu in Pt-elektroda. Sol-gel elektrolit smo pripravili iz organsko-anorganskega prekurzorja ICS-PPG, etanola kot topila, KI in I<sub>2</sub> ter očetne ali valerinske kisline kot katalizatorja reakcij hidrolize in kondenzacije. Hibridni EC-sklopi se obarvajo v 10–20 s, barvne učinkovitosti pa so med 6 in 10 cm<sup>2</sup>C<sup>-1</sup>. Delovanje sklopov smo preiskovali z resonančno ramansko spektroskopijo »in-situ« z vzbujevalno linijo 647 nm, tako da smo žarek laserja usmerili na redoks-elektrolit v hibridnem EC-sklopu. Porast relativne integralne intenzitete simetričnega valenčnega nihanja ionov I<sub>3</sub><sup>-</sup> na Pt-strani EC-sklopa je spremljal padec absolutne intenzitete ozadja. Ta pojav smo razložili z disociacijo mikrokristalitov KI, ki nastanejo takoj po uporabi elektrolita v sklopu zaradi interkalacije ionov K<sup>+</sup> v plast WO<sub>3</sub>.

## 1 Uvod

O pripravi elektrokromnih (EC) preklonih sklopov v našem laboratoriju smo že večkrat poročali /1-3/. Pojav elektrokromizma se lahko izrablja za pripravo EC- oz. »pametnih« oken, za vzvratna ogledala v avtomobilih ali za informacijske zaslone. EC-okna z navadno petplastno (baterijsko) strukturo /4,5/ so na primer že komercialno dosegljiva uporabnikom (Pilkington, Velika Britanija), vendar njihova visoka cena omejuje širjenje. Glede na optično modulacijo EC-oken, do katere pride pod vplivom električne napetosti, lahko z vgradnjo teh oken v poslovne ali stanovanjske prostore znatno vplivamo na bivalne razmere. Z EC-okni lahko zmanjšamo pregrevanje prostorov, toplotne izgube in bleščanje. Primerna hitrost obarvanja in razbarvanja EC-oken za praktično uporabo je nekaj 10 s, vzvratna ogledala se morajo obarvati v 20 s, informacijski zaslone pa pod desetinko sekunde /4,5/.

Standardno EC-okno (baterijska konfiguracija) sestavlja pet plasti (slika 1). Med dvema stekloma, na katerih je nanosena tanka elektronsko prevodna in

optično prepustna plast SnO<sub>2</sub>:F, se nahajajo optično aktivna elektrokromna plast (navadno WO<sub>3</sub>), trden elektrolit (ionski prevodnik) in ionski hranilnik (nasprotna elektroda) /1-5/. Ionski prevodnik vsebuje ione H<sup>+</sup>, Li<sup>+</sup>, K<sup>+</sup> itd. v raztopini (tekočinski sklop), polimerni ali gelski matriki (»laminated design«) ali tanki plasti (»all-thin-film design«) /5/. Pod vplivom katodne napetosti, ioni Li<sup>+</sup> iz elektrolita in elektroni iz elektrode SnO<sub>2</sub>:F pridejo v aktivno elektrokromno plast WO<sub>3</sub>, ki se modro obarva zaradi redukcije wolframa iz oksidacijskega stanja 6+ v 5+. Nasprotni pulz vodi do razbarvanja (oksidacija W<sup>5+</sup> → W<sup>6+</sup>), ioni Li<sup>+</sup> pa preidejo prek elektrolita v ionski hranilnik, ki tudi spada med interkalacijske materiale. Sprememba prepustnosti in odbojnosti EC-sklopa z opisano konfiguracijo je posledica spremembe oksidacijskega stanja kovinskih ionov, na primer volframa.



Slika 1: Shema standardnega EC-sklopa

Opisani EC-sklopi ostanejo obarvani tudi, če prekinemo električni krog (»open-circuit memory«) /5/, saj je ionski prevodnik elektronsko neprevoden. Dovolj veliko optično modulacijo pa dosežemo le v primeru, ko interkalirani kationi prodrejo daleč v globino interkalacijske plasti WO<sub>3</sub> /4/. Hitrost obarvanja in razbarvanja je zato omejena s hitrostjo transporta ionov preko aktivne elektrokromne elektrode, ionskega hranilnika ter elektrolita na nekaj 10 s. Kljub temu pa takšna hitrost obarvanja/razbarvanja zadošča za praktično uporabo za »pametna« EC-okna.

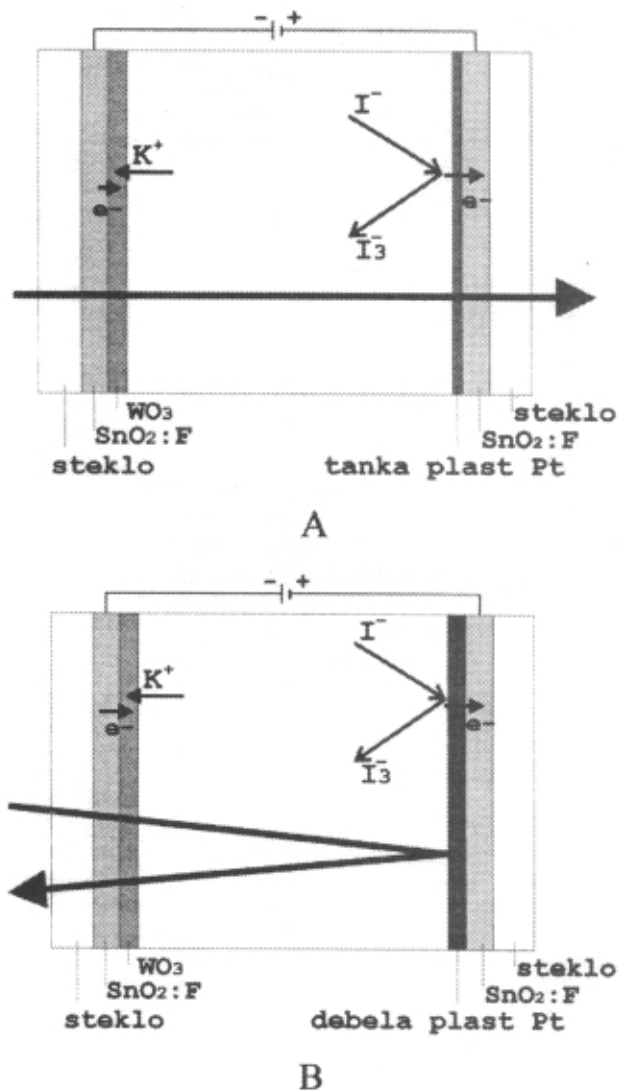
Kljub številnim raziskavam in novim materialom so tanke plasti WO<sub>3</sub> še vedno najboljši optično aktivni EC-material z veliko stabilnostjo na interakcijo/deinterakcijo ionov Li<sup>+</sup> in elektrokromno učinkovitostjo η(λ) nad 40 cm<sup>2</sup>C<sup>-1</sup> /4/. Elektrokromna učinkovitost mora biti pri aktivnih EC-plasteh čim višja, pove pa, kolikšna je optična modulacija plasti glede na velikost interkaliranega naboja:

$$\eta(\lambda) = \frac{\Delta OD(\lambda)}{\Delta Q} = \frac{-\log(T_{col} / T_{bl})}{\Delta Q}$$

Izraz ΔOD pomeni spremembo optične gostote pri določeni valovni dolžini λ, T<sub>bl</sub> in T<sub>col</sub> prepustnost tanke

plasti v razbarvanem in obarvanem stanju ter  $\Delta Q$  velikost interkaliranega naboja v  $Ccm^{-2}$ . Barvna učinkovitost EC-materialov s katodnim elektrokromizmom ( $WO_3$ ,  $InVO_4$ ,...) je po definiciji pozitivna, saj pride do obarvanja pri interkalaciji kationov /4/. Za anodne elektrokromne materiale ( $Ni(OH)_2$ ,...) je  $\eta(\lambda)$  negativna, saj se absorpcija plasti zmanjšuje z interkalacijo kationov. Visoka vrednost barvne učinkovitosti pomeni, da se optične lastnosti plasti močno spremenijo že pri majhnih interkaliranih oz. deinterkaliranih nabojih, kar je zaželeno pri aktivnih EC-materialih. Za nasprotno elektrodo (ionske hranilnike), ki padajo med katodne EC-materiale, pa velja, da naj imajo čim manjšo elektrokromno učinkovitost, torej da se pri velikem interkaliranem naboju tanka plast čim manj obarva. V primeru ko kot ionski hranilnik uporabimo material z anodnim elektrokromizmom, obarvanje nasprotno elektrodo doprinese k celotnemu obarvanju EC-sklopa.

Glede na dobre interkalacijske lastnosti plasti  $WO_3$  (do  $40 mC cm^{-2}$ ) je težko pripraviti dovolj dobro plast za nasprotno elektrodo. Danes so poznani številni materiali, ki se lahko uporabljajo kot nasprotno elektrodo ( $V_2O_5$  /6/,  $V/Ti$ -oksid /7/,  $MVO_4$  ( $M = In, Fe, Ce, \dots$ ))

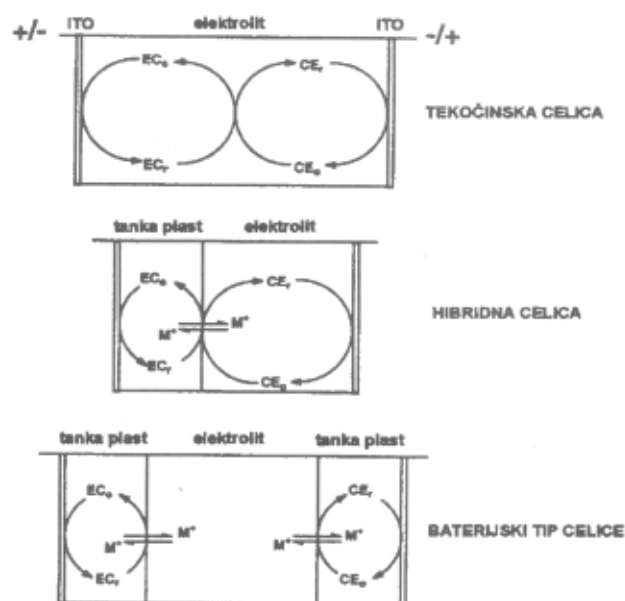


Slika 2: Shemi EC-sklopov s trdnim gelskim elektrolitom z redoks-parom  $I_3^-/I^-$ :  
A) transmisijski in B) refleksijski

/8-10/,  $Li_xCoO$ ,  $Li_xNiO$ ,.../4/), vendar pa njihove interkalacijske lastnosti kot tudi stabilnost ne dosegajo lastnosti  $WO_3$ . Poleg tega večina nasprotnih elektrod ni popolnoma optično pasivnih pri interkalaciji ionov  $Li^+$ , do katere pride v razbarvanem stanju celotnega sklopa, kar neugodno vpliva na prepustnost celotnega EC-sklopa v razbarvanem stanju.

Zaradi pomanjkanja dobrih nasprotnih elektrod in počasnega obarvanja EC-sklopov z opisano konfiguracijo smo se v našem laboratoriju odločili za drugačen način dela. Pripravili smo sklop (slika 2A), v katerem je aktivna EC-plast še vedno plast  $WO_3$ , medtem ko druga redoks-reakcija poteče v elektrolitu (hibridna konfiguracija). Tako smo se izognili uporabi nasprotno elektrodo z interkalacijskimi lastnostmi. V novem sklopu se plast  $WO_3$  še vedno obarva pod vplivom katodne napetosti z interkalacijo kationov in elektronov, tj. po redukciji  $W^{6+} + e^- \rightarrow W^{5+}$ . Elektroni pridejo v plast  $WO_3$  z elektrode  $SnO_2:F$ , do te pa po zunanjem tokokrogu s Pt, na kateri med obarvanjem sklopa poteka redoks-reakcija  $3I^- \rightarrow I_3^- + 2e^-$ . Pri razbarvanju sklopa kationi preidejo nazaj v trden elektrolit, elektroni pa po zunanjem tokokrogu do plasti Pt, ob kateri poteče redukcija redoks-para  $I_3^-/I^-$  iz elektrolita. Opisani transmisijski EC-sklop (slika 2A) lahko moduliramo v refleksijski sklop (slika 2B), primeren za praktično uporabo za vzvratna ogledala v avtomobilih, s povečanjem debeline Pt.

O treh možnih konfiguracijah EC-sklopov je pisal že Rauh /5/, in sicer jih je klasificiral kot baterijske, tekočinske in hibridne (slika 3). V tekočinskih in hibridnih EC-sklopih sta ena ali obe optično aktivni elektrokromni substanci raztopljeni v tekočini ali gelu, tako da lahko prosto difundirajo preko te matrice. Intenziteta obarvanja tekočinskih in hibridnih celic je odvisna od gostote toka. Ti sklopi nimajo spomina in ostanejo obarvani le, dokler preko njih teče konstanten tok ( $\rightarrow$ self-erasing type of devices«). Prednost tekočinskih sklopov je enostavna zgradba in nizka cena proizvodnje, slabost pa tesnjenje in tudi možnost zmrzovanja tekočega elektrolita in stabilnost organskih sestavin.



Slika 3: Shematski prikaz možnih konfiguracij EC-oken

O pripravi hibridnega EC-sklopa je nedavno poročal Lin s sodelavci /11/, ki je kot elektrokromno aktivno plast uporabil prusko modro (železov (III) heksacianoferrat (II)), ki v brezbarvnem stanju preide v obliko Everittove soli. Raztopina heptil viologena v mešanici vode in izopropanola s KCl je rabila kot elektrolit. Ta hibridni sklop ima komplementaren EC-odziv, saj se sistem ES/PB obarva pri anodnih potencialih,  $V^{2+}/V^{+}$  pa pri katodnih. Z namenom, da bi se izognili težavam s puščanjem tekočega elektrolita, smo v našem laboratoriju v hibridnem EC-sklopu uporabili gel, v katerem smo raztopili KI in  $I_2$  in tako tvorili redoks-par  $I_3^-/I^-$ . Omenjeni gel (redoks-elektrolit) smo najprej uporabljali v sončnih celicah Grätzlovega tipa (DS PEC) /12/ in z njim dosegli učinkovitost 4–5 %, to je najvišjo vrednost, ki je bila do sedaj določena za DS PEC s poltrdnim ali gelskim elektrolitom. Gel smo pripravili iz organsko-anorganskega hibridnega prekursorja ICS-PPG, ki ga s strukturnega stališča uvrščamo v razred II /13/, saj sta organski in anorganski del hibrida med seboj povezana s kovalentnimi vezmi. Organsko-anorganski hibridi so boljše osnova za pripravo gelov kot navadni alkoksilani, saj zaradi svoje hibridne narave omogočajo večjo izbiro topil, molekul in ionskih zvrsti, ki jih želimo inkorporirati v njihovo strukturo. Redoks-elektroliti morajo za uporabo v EC-sklopih ali Grätzlovih celicah imeti naslednje lastnosti:

- topila, katalizatorji in reakcijski produkti hidrolize in kondenzacije morajo ostati inkorporirani v gelih tudi po dolgotrajni rabi celic
- temperaturna stabilnost gelov mora biti vsaj 80 °C
- ionska prevodnost redoks elektrolitov mora biti med  $10^{-4}$  in  $10^{-3}$  S  $cm^{-1}$
- geli morajo biti optično neoporečni; pri delovanju celic ne sme priti do izločanja komponent ali do aglomeracije elektrolita ter s tem do zmanjševanja njihove optične prepustnosti
- mehansko trdnost
- kemijsko inertnost
- fotokemično stabilnost
- adhezijo na elektrode.

Delovanje hibridnih EC-sklopov z redoks-elektroliti  $I_3^-/I^-$  smo preverili z različnimi eksperimentalnimi tehnikami. Optični odziv sklopov smo spremljali z UV-vidno spektroskopijo in-situ, koncentracijske spremembe ionov  $I_3^-$  pa z ramansko spektroskopijo in-situ. Z ramanskimi meritvami, ki smo jih nedavno opravili v našem laboratoriju /14/, smo namreč spremljali koncentracijske razlike ionov  $I_3^-$  pri odprtem in sklenjenem tokokrogu celic DS PEC, ki smo jih neprestano obsevali z laserjem. Pri sklenjenem tokokrogu smo opazili tudi tvorbo kompleksov  $I_2$  z mrežo gela. Z optično mikroskopijo smo dokazali, da se v celicah DS PEC tvorijo kristaliti KI, kar smo nato neodvisno potrdili z EDX-spektroskopijo. Ti rezultati so pokazali, kako pomembna je opredelitev interakcij med mobilnimi ioni in sol-gel matriko. Nastajanje ionov  $I_3^-$  in  $I^-$  v gelih lahko neodvisno študiramo tudi z UV-vidno spektroskopijo, saj se absorpcijska vrhova ionov  $I_3^-$  pojavljata okoli 290 in 360 nm, absorpcija  $I^-$  pa pri 220 nm /15/.

## 2 Eksperimentalni del

Organsko-anorganski hibridni prekursor (ICS-PPG) smo pripravili iz 3-izocianatopropiltrioksi silana (ICS)

in poli(propilen glikola)-bis-(2-amino-propil)etra (PPG) z molsko maso 4000 g  $mol^{-1}$  /16/. Oba prekursorja smo zmešali s tetrahidrofuranom v refluxu (64 °C, 6 ur), po zaključku reakcije acilacije pa smo tetrahidrofuran odstranili z rotavaporjem (80 °C, 6 ur). Po koncu sinteze z IR-spektroskopijo v vzorcu nismo več opazili nihanj  $N=C=O$  nezreaganega ICS. Redoks-elektrolite smo nato pripravili z raztapljanjem KI v mešanici ICS-PPG in etanola, naslednji dan pa smo dodali še  $I_2$  v molskem razmerju KI: $I_2$  = 101. Kot katalizator reakcij hidrolize in kondenzacije smo uporabili očetno (AcOH) ali valerinsko (VaOH) kislino in elektrolit pred uporabo v EC-sklopih mešali vsaj 1,5 ure.

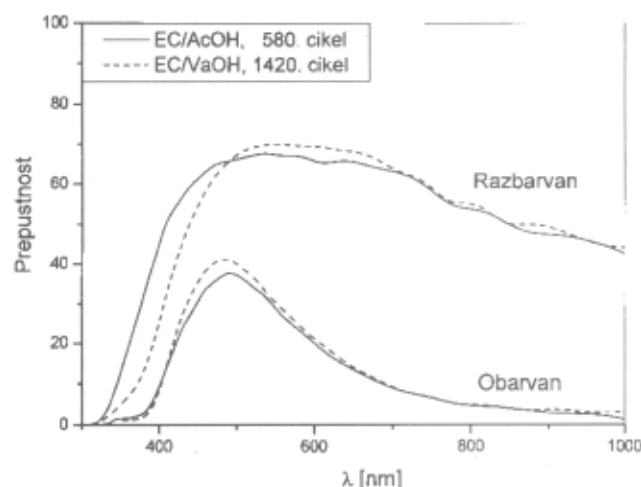
Plasti  $WO_3$  smo pripravili s perokso postopkom iz  $H_2O_2$  in kovinskega W /17/. ICS-PPG smo uporabili kot templat, da so plasti postale nanokristalinične. Plasti  $WO_3$  smo pred pripravo sklopov sprali z etanolom in posušili pri 100 °C (1 uro). Na plast smo nato dali kapljico redoks-elektrolita in takoj pokrili s Pt-elektrodo. Soli -elektroliti, katalizirani z AcOH, so v sklopih gelirali 5–7 ur, soli, katalizirane z VaOH, pa 24 ur. Sklopov po robovih nismo zaščitili pred izhlapevanjem organskih komponent.

UV-vidne spektroskopske meritve smo izvedli in-situ na HP 8452A Diode Array spektrofotometru skupaj s potenciostatom-galvanostatom EG&G PAR Model 273. Ciklovoltametrične (CV) meritve EC-sklopov smo izvajali od začetnega potenciala 0 V do -2 V, nato do 2 V in nazaj do 0 V s hitrostjo preleta potenciala 5 in 20 mV  $s^{-1}$ . Potenciali so podani kot potencial plasti  $WO_3$  v EC-sklopu glede na Pt-elektrodo. Vse meritve smo izvajali pri sobni temperaturi. Ramanske spektre smo posneli z vzbujevalno linijo 647,089 nm z Dilor XY spektrofotomom.

## 3 Rezultati

### 3.1 UV-vidna spektroskopija in-situ

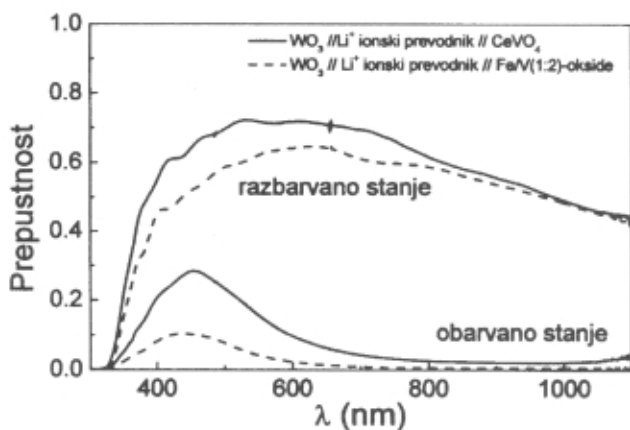
UV-vidni spektri in-situ prepustnosti EC-sklopov, kataliziranih z očetno (EC/AcOH) in valerinsko (EC/VaOH) kislino, v obarvanem in razbarvanem stanju, so prikazani na sliki 4. Oba EC-sklopa smo po ciklovolt-



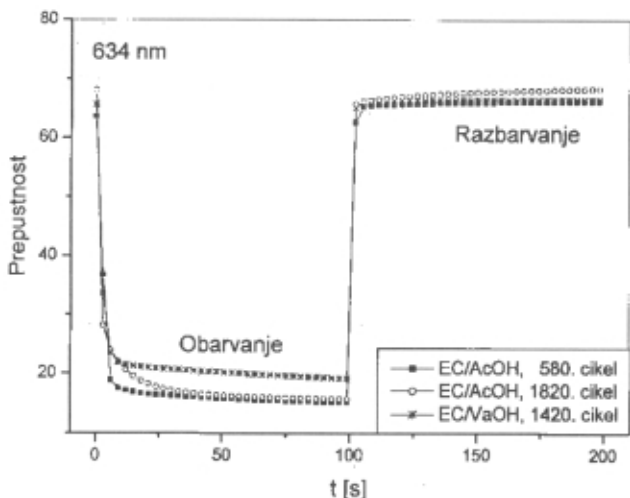
Slika 4: UV-vidni spektri EC/AcOH in EC/VaOH-sklopov in-situ. EC sklope smo obarvali kronokulometrično pri -2 V (100 s) in razbarvali pri 2 V (100 s).

metričnem ciklanju s hitrostjo preleta potenciala 20 mV s<sup>-1</sup> obarvali kronokulometrično (CC) pri -2 V (100 s) in razbarvali pri 2 V (100 s). Spektri obeh sklopov so podobni pri valovnih dolžinah nad 500 nm, pri krajših valovnih dolžinah pa so prepustnosti v razbarvanem stanju nekoliko nižje za sklop EC/VaOH.

Za primerjavo podajamo na sliki 5 UV-vidne spektre prepustnosti tudi za dva različna standardna EC-sklopa z baterijsko konfiguracijo. V obeh sklopih je aktivna elektrokromna plast WO<sub>3</sub>, elektrolit je Li<sup>+</sup>-ionski prevodnik, razlikujeta pa se po nasprotni elektrodi z interkalacijskimi lastnostmi: CeVO<sub>4</sub> /18/ in Fe/V(1:2)-oksidu /19/. Opazimo, da je optična modulacija sklopa z ionskim hranilnikom CeVO<sub>4</sub> precej podobna odzivom hibridnih EC/AcOH in sklopov EC/VaOH, le absorpcija v obarvanem stanju je nekoliko večja (T < 30 %). Za EC-sklop z ionskim hranilnikom Fe/V(1:2)-oksidom pa je kljub močnemu obarvanju značilna predvsem nizka prepustnost v razbarvanem stanju, kar močno zmanjšuje možnost praktične uporabe kot »pametna« okna.



Slika 5: UV-vidni spektri standardnih EC-sklopov in-situ z baterijsko konfiguracijo: WO<sub>3</sub> // Li<sup>+</sup>-ionski prevodnik // CeVO<sub>4</sub> in WO<sub>3</sub> // Li<sup>+</sup>-ionski prevodnik // Fe/V(1:2)-oksid



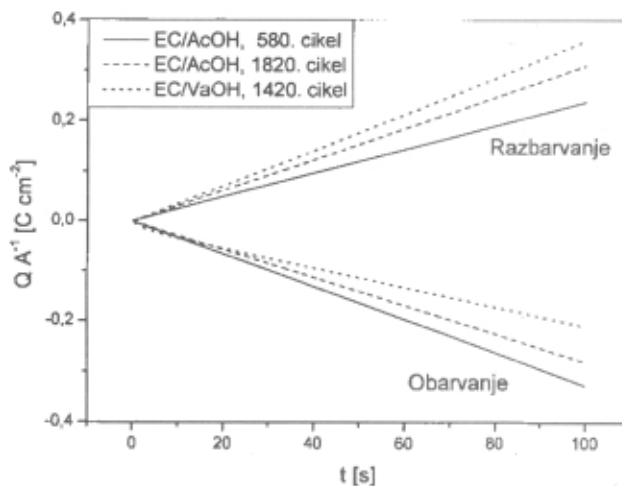
Slika 6: UV-vidni monokromatski (λ = 634 nm) odziv in-situ EC/AcOH in EC/VaOH sklopa, kronokulometrično obarvanega pri -2 V (100 s) in razbarvanega pri 2 V (100 s)

UV-vidni monokromatski (λ = 634 nm) odzivi in-situ obeh vrst hibridnih sklopov se nekoliko razlikujejo (slika 6). V primeru EC/AcOH-sklopa je obarvanje praktično končano po 10 s, medtem ko se EC/VaOH počasneje obarva. Razbarvanje je hitrejše in pri obeh vrstah sklopov skorajda končano po 5 sekundah. To pomeni, da je deinterkalacija ionov K<sup>+</sup>, ki jo spremlja redukcija I<sub>3</sub><sup>-</sup> + 2e<sup>-</sup> → 3I<sup>-</sup> na Pt-elektrodi, hitrejša kot njihova interkalacija v plast WO<sub>3</sub>.

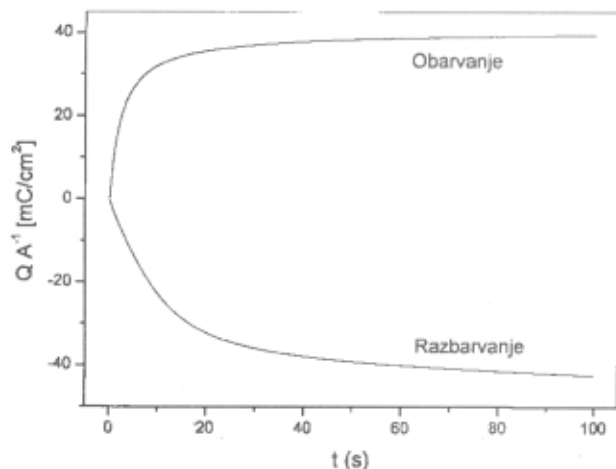
Optično modulacijo sklopov v vidnem delu spektra lahko opišemo kot spremembo prepustnosti pri eni valovni dolžini ali pa s fotopično prepustnostjo /10,19/:

$$T_{\text{vis}} = \frac{\int_{\lambda=380\text{nm}}^{780\text{nm}} D_{\lambda} \tau(\lambda) V(\lambda) \Delta\lambda}{\int_{\lambda=380\text{nm}}^{780\text{nm}} D_{\lambda} V(\lambda) \Delta\lambda}$$

Izraz λ pomeni valovno dolžino, τ(λ) spektralno prepustnost vzorca, D<sub>λ</sub> spektralno porazdelitev energije



Slika 7: Gostota naboja EC/AcOH- in EC/VaOH-sklopov med kronokulometričnim obarvanjem pri -2 V (100 s) in razbarvanjem pri 2 V (100 s)



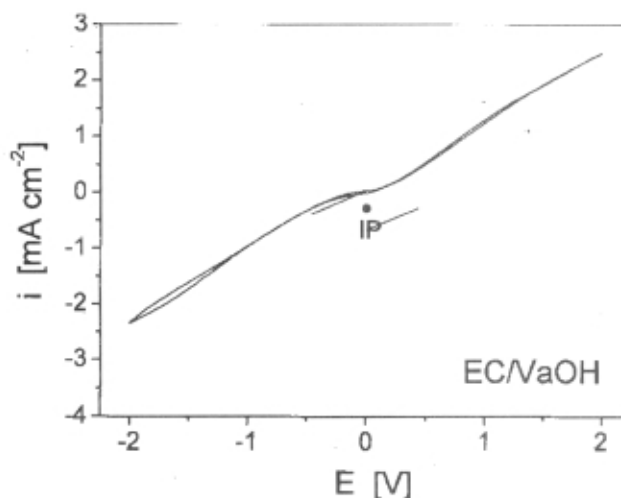
Slika 8: Gostota naboja tanke plasti InVO<sub>4</sub> med kronokulometričnim obarvanjem pri -1,6 V (100 s) in razbarvanjem pri 1,6 V proti Ag/AgCl (100 s) v 1 M LiClO<sub>4</sub>

sončnega sevanja in  $V(\lambda)$  občutljivost človeškega očesa za vidno svetlobo. Fotopična prepustnost je za sklopa EC/AcOH in EC/VaOH v razbarvanem stanju med 66 in 69 %, v obarvanem pa med 27 in 31 % (tabela 1). Na osnovi fotopičnih prepustnosti in interkaliranih nabojev izračunamo učinkovitost obarvanja  $\eta_{vis}$ , ki je osnovna karakteristika EC-sklopov. Ker pa v primeru opisanih hibridnih EC-sklopov (EC/AcOH in EC/VaOH) gostote nabojev naraščajo praktično linearno s časom (slika 7), tudi ko se optična modu-lacija sklopov ne spreminja več (slika 6), je očitno, da gostota naboja ne izraža le redukcije  $W^{6+} + e^- \rightarrow W^{5+}$  in s tem interkalacije ionov  $K^+$ , ampak tudi redoks-reakcijo  $3I^- \leftrightarrow I_3^- + 2e^-$ , ki lahko poteka na obeh elektrodah, tj. Pt in  $WO_3$ . Za primerjavo podajamo značilno kronokulometrično (CC) krivuljo interkalacije/deinterkalacije ionov  $Li^+$  iz tekočega elektrolita (1M  $LiClO_4$  v propilen karbonatu) v tanko plast (slika 8). Tanka plast je v tem primeru  $InVO_4$  s pretežno monoklinsko strukturo, plast pa je bila termično obdelana pri 500 °C (1 uro). Oblika te CC-krivulje (slika 8) je podobna obliki spremembe prepustnosti med meritvijo CC hibridnih EC-sklopov (slika 6) in izraža le interkalacijo ionov  $Li^+$  iz tekočega elektrolita v tanko plast  $InVO_4$  (slika 8). Ugotavljamo, da se naboj po 20 s ustali, kar nakazuje, da je interkalacija ionov  $Li^+$  praktično končana v tem času. Deinterkalacija ionov  $Li^+$  iz tanke plasti  $InVO_4$  je počasnejša od interkalacije.

Glede na dodaten proces ( $3I^- \leftrightarrow I_3^- + 2e^-$ ), ki poleg interkalacije/deinterkalacije poteka v hibridnih EC-sklopih, smo fotopične prepustnosti izračunali iz UV-vidnih spektrov, ki smo jih izmerili po 10, 20 in 100 sekundah posameznih CC-meritev (slika 7). Pokazalo se je, da je za EC/AcOH oz. EC/VaOH približno 88 oz. 92 % končne  $T_{vis(ob)}$  dosežene po 10 s, 95 oz. 92 % pa po 20 s, torej so prave vrednosti barvnih učinkovitosti nekje med vrednostmi  $\eta_{vis}$  pri 10 – 20 s. Velikosti fotopičnih barvnih učinkovitosti obeh sklopov so si podobne, in sicer dosežejo 10,1 (10 s) / 5,6 (20 s)  $cm^{-2}C^{-1}$  za EC/AcOH oz. 8,6 (10 s) / 6,3 (20 s)  $cm^{-2}C^{-1}$  za EC/VaOH (tabela 1).

Tudi barvne koordinate (x, y) obeh vrst sklopov so podobne (tabela 1). Vrednost koordinate x, ki je relevantna za obarvanje, se v primeru obeh sklopov nahaja v območju, v katerem bela barva preide v modro z dominantno valovno dolžino 490 nm. Ta vrednost je nekoliko večja kot v primeru  $WO_3$  (488 nm). Razlog za porast dominantne valovne dolžine EC-sklopov je rumenkasta barva elektrolita, ki vnese v sklop v obarvanem stanju zelenkasto nianso.

Ciklovoltametrične krivulje obeh sklopov so na sliki 9 prikazane skupaj z monokromatskim odzivom pri 634 nm. CV-krivulje smo posneli s hitrostjo preleta potenciala 20 mV s<sup>-1</sup>, vendar tokovni vrhovi, ki bi nakazovali redukcijo/oksidacijo W in interkalacijo/deinterkalacijo  $K^+$  niso vidni. Pri obeh vrstah sklopov pa monokromatska prepustnost začne padati, ko v CV-krivulji dose-



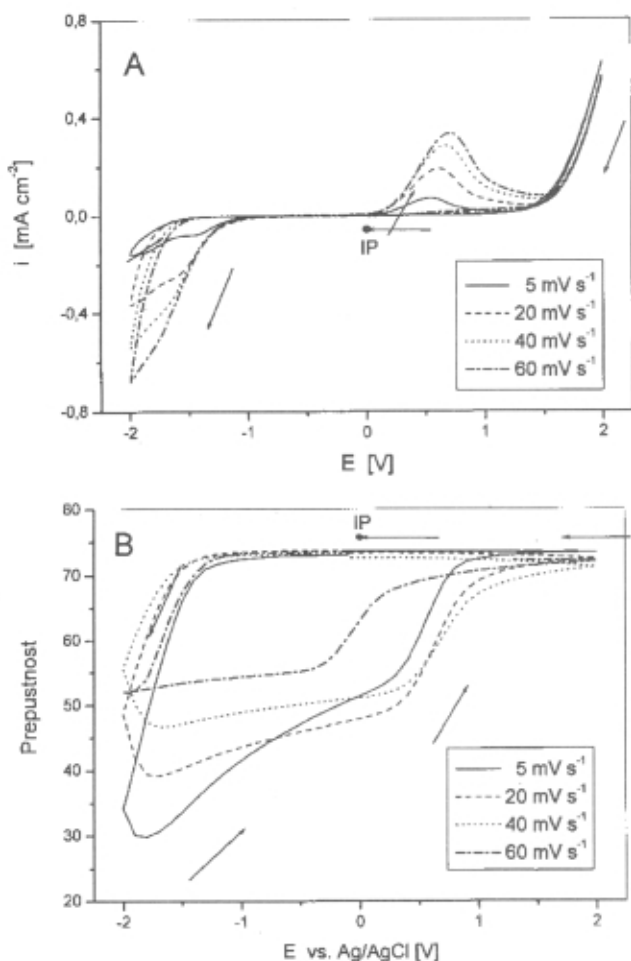
Slika 9: UV-vidne meritve in-situ: monokromatski ( $\lambda = 634 \text{ nm}$ ) odziv EC/AcOH- in EC/VaOH-sklopov med ciklovoltametričnimi meritvami. Hitrost preleta potenciala je 20 mV s<sup>-1</sup>.

Tabela 1: Fotopična prepustnost in barvna učinkovitost hibridnega EC-sklopa, kataliziranega z očetno (AcOH) in valerinsko (VaOH) kislino

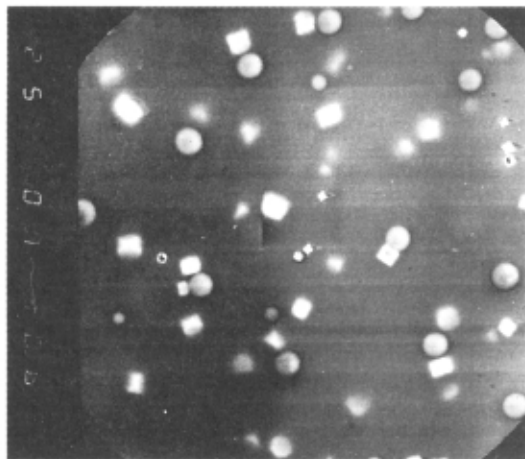
EC-sklop	n	t <sub>col</sub> [s]	t <sub>bl</sub> [s]	T <sub>vis(col)</sub> [%]	T <sub>vis(bl)</sub> [%]	x	y	Q [C cm <sup>-2</sup> ]	ΔOD <sub>vis</sub>	η <sub>vis</sub> [cm <sup>-2</sup> C <sup>-1</sup> ]
Kataliziran z AcOH	580	10		30,37		0,266	0,321	-0,0337	0,341	10,1
		20		28,51		0,266	0,330	-0,0658	0,369	5,6
		100		27,24		0,263	0,331	-0,3274	0,389	1,2
		100		66,73	0,316	0,341				
Kataliziran z AcOH	1820	10		33,12		0,276	0,333	-0,0297	0,311	10,5
		20		32,30		0,276	0,335	-0,0574	0,322	5,6
		100		30,78		0,271	0,331	-0,2817	0,343	1,2
		100		67,75	0,318	0,343				
Kataliziran z VaOH	1420	10		34,95		0,273	0,334	-0,0344	0,296	8,6
		20		31,24		0,265	0,326	-0,0550	0,344	6,3
		1000		28,93		0,259	0,321	-0,2112	0,378	1,8
		100		69,05	0,327	0,358				

n - število ciklov; t<sub>col</sub>, t<sub>bl</sub> - čas barvanja oz. razbarvanja; T<sub>vis(col)</sub>, T<sub>vis(bl)</sub> - fotopična prepustnost med barvanjem in po razbarvanju; x, y - barvne koordinate; Q - interkaliran naboj; ΔOD<sub>vis</sub> - fotopična optična gostota, η<sub>vis</sub> - fotopična barvna učinkovitost

žemo potencial okoli  $-0,5$  V, kar nakazuje, da redukcija  $W^{6+} + e^- \rightarrow W^{5+}$  in interkalacija ionov  $K^+$  dejansko pretečeta. Prepustnost pada monotono do 16,7 % za EC/AcOH oz. do 26,6 % za EC/VaOH. Razbarvanje je praktično končano pri 0,5 V. Opazimo pa lahko, da je odziv EC/AcOH-sklopa hitrejši in omejen na ožje potencialno območje kot pri EC/VaOH.



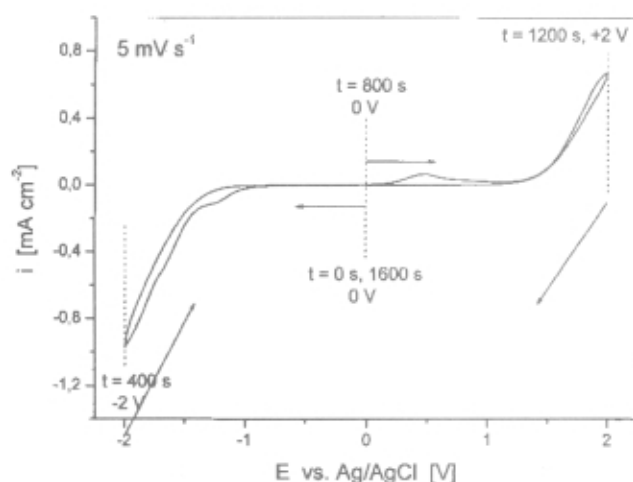
Slika 10: UV-vidna spektroelektrokemija in-situ: A) CV-krivulje in B) spreminjanje monokromatske ( $\lambda = 634$  nm) prepustnosti. CV smo snemali s hitrostjo preleta potenciala 5, 20, 40 in 60  $mV s^{-1}$



Slika 11: SEM-posnetek kristalitev, ki nastanejo v redoks-elektrolitu v EC/AcOH-sklopu med preskusom s ciklično voltametrijo.

Tokovni vrhovi v CV-krivuljah se pojavijo, če pripravimo sklop z debelejšo plastjo redoks-elektrolita (slika 12 v poglavju 3.2) ali če CV posnamemo z večjo hitrostjo preleta potenciala. Na sliki 10A so tako predstavljene CV-krivulje EC/AcOH-sklopa z nekoliko debelejšo plastjo redoks-elektrolita ( $\sim 20 \mu m$  proti navadnim  $10 \mu m$ ), ki smo jih posneli s hitrostjo preleta potenciala 5, 20, 40 in 60  $mV s^{-1}$ . Ugotavljamo, da se absolutne vrednosti katodnega in anodnega toka povečujeta s povečevanjem hitrosti preleta potenciala. Hkrati se katodni tokovni vrhovi počasi pomikajo proti nižjim potencialom, anodni pa proti višjim potencialom, kar nakazuje, da elektrokemijski procesi, ki potekajo v celici, niso popolnoma reverzibilni [20]. Vendar pa je to premikanje tokovnih vrhov v hibridnih EC-celicah precej manj izraženo kot v standardnih baterijskih EC-celicah. Sočasno s CV-krivuljami smo spremljali tudi spremembo monokromatske ( $\lambda = 634$  nm) prepustnosti EC/AcOH-sklopa (slika 10B). Obarvanje sklopa je odvisno od hitrosti preleta potenciala v, saj se pri velikih v manj ionov  $K^+$  interkalira v tanko plast  $WO_3$ , preostali naboj pa se prenese z redoks-reakcijo  $I_3^- + 2e^- \leftrightarrow 3I^-$ . Če si ogledamo spreminjanje prepustnosti med CV, ki smo ga posneli s 5  $mV s^{-1}$ , ugotovimo, da se prepustnost sklopa začne počasi zmanjševati, ko potencial doseže  $-1$  V, kar se ujema s pojavom katodnega tokovnega vrha v CV-krivulji. Prepustnost začne po  $-1,4$  V hitro padati in se nadaljuje še, ko začnemo potencial zviševati od  $-2$  V proti 0 V, do najmanjše vrednosti 29,9 % pri približno  $-1,8$  V. V tej točki gostota toka doseže velikost okoli  $-0,06$   $mA cm^{-2}$ . Čeprav katodni tok še vedno teče v EC-celici, se prepustnost pri nadaljnjem povečevanju potenciala zmanjšuje. Očitno je, da že prihaja do deinterkalacije ionov  $K^+$ , redukcija  $I_3^- + 2e^- \leftrightarrow 3I^-$  pa poteka ob plasti  $WO_3$ . Razbarvanje EC/AcOH-sklopa poteka v dveh stopnjah. Druga stopnja razbarvanja se ujema z anodnim tokovnim vrhom pri okoli 0,7 V. Večja ko je hitrost preleta potenciala, manj je izraženo razbarvanje EC/AcOH-sklopa v dveh stopnjah.

Opazili smo, da se propustnost sklopov poslabša z naraščanjem števila ciklov. Vendar pa redoks-elektrolit,

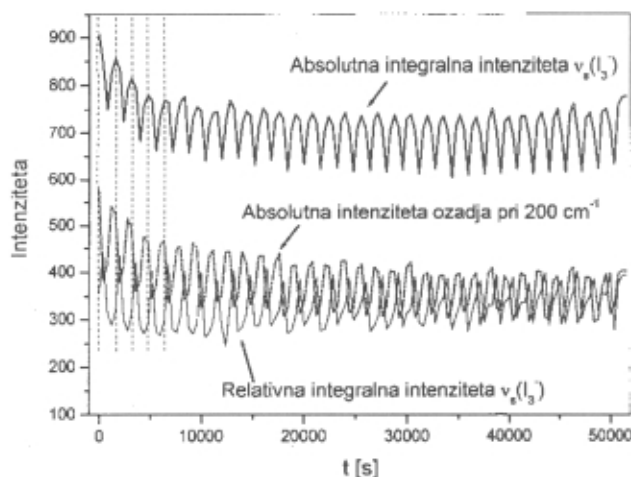


Slika 12: Ciklovoltametrični odziv EC/AcOH-sklopa med meritvami in-situ resonančnih ramanskih spektrov. Hitrost preleta potenciala je 5  $mV s^{-1}$ . Pikčaste črte označujejo potenciala, pri katerih smo začeli snemanje RR-spektrov. Vsak RR-spekter smo snemali 120 s.

kataliziran z oetno kislino, ne razpada enako kot elektrolit, kataliziran z valerinsko kislino. V EC/AcOH-sklopu je gelski elektrolit postal moten in v strukturi gela so nastali majhni kvadratni in okrogli kristaliti. EC/VaOH-sklop pa je z naraščanjem števila ciklov ostal lepo prepusten, praktično brez optičnih napak, kvadratni kristaliti v gelu pa so vseeno nastali. Sklop EC/AcOH smo po dolgotrajnem preskušanju s ciklovoltametrično tehniko (>1800 ciklov) razdrli in elektrode pogledali pod SEM-mikroskopom. Opazili smo kvadratne in okrogle kristalite (slika 11) z velikostjo okoli 10  $\mu\text{m}$ . EDX-analiza je pokazala, da sestava kvadratnih kristalitov 50 at. % K in 50 at. % I ustreza KI. V okroglih kristalilih je bilo 87 at. % K in 13 at. % I, kar nas je napeljalo k sklepu, da pri tvorbi teh kristalitov sodelujejo acetatni anioni. V področju okoli kristalitov je EDX pokazal 35 at. % K in 64 at. % I.

### 3.2 Resonančni ramanski spektri EC-sklopov in-situ

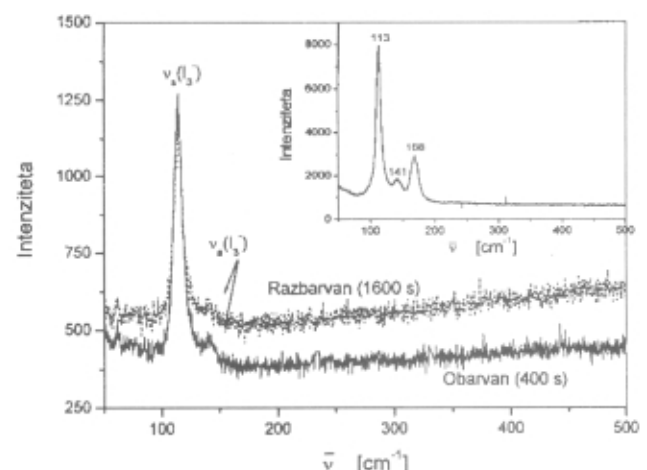
Resonančne ramanske (RR) spektre sklopov smo izmerili tako, da smo sevanje laserja fokusirali v redoks-elektrolit v EC-sklopu. Premer obsevane točke je bil do 10  $\mu\text{m}$ , snemali pa smo vzdolž 120 nm dolge linije. Za ramanske meritve smo pripravili sklope z večjo debelino plasti redoks-elektrolita (~30  $\mu\text{m}$ ) kot navadno (~10  $\mu\text{m}$ ), da bi lahko posneli RR-spektre bližje Pt-elektrodi. RR-spektre EC/AcOH-sklopa smo izmerili med ciklovoltametričnim elektrokemijskim merjenjem s hitrostjo preleta potenciala 5  $\text{mV s}^{-1}$ . Vsak ciklovoltamogram smo začeli pri 0 V, nadaljevali do -2 V, do 2 V in nazaj do 0 V (slika 12). RR-spekter smo snemali vsakih 400 s po 120 s, kot je prikazano na sliki 12, tako da je vsak CV predstavljen s štirimi spektri – točkami na sliki 13. V značilnem RR-spekttru redoks-elektrolita (slika 14) najdemo simetrično valenčno nihanje ionov  $\text{I}_3^-$  ( $\nu_s(\text{I}_3^-)$ ) pri 111  $\text{cm}^{-1}$  z majhno ramo pri 141  $\text{cm}^{-1}$ , ki smo jo med našimi študijami DS PEC-celic /14/ že označili kot asimetrično valenčno nihanje ionov  $\text{I}_3^-$  ( $\nu_a(\text{I}_3^-)$ ).



Slika 13: Meritve in-situ resonančnih ramanskih spektrov EC/AcOH-sklopov med ciklovoltametričnim preskusom s hitrostjo preleta potenciala 5  $\text{mV s}^{-1}$ : absolutna integralna intenziteta  $\nu_s(\text{I}_3^-)$  pri 111  $\text{cm}^{-1}$ , absolutna intenziteta ozadja pri 200  $\text{cm}^{-1}$  in relativna integralna intenziteta  $\nu_s(\text{I}_3^-)$  pri 111  $\text{cm}^{-1}$ . Črtkane linije označujejo posamezne CV-cikle. Vzbujevalna linija je bila pri 647,089 nm in moč laserja pod 5 mW.

Med ponavljanjem CV-meritev smo opazili majhne, vendar razločne spremembe v RR-spektrih. Na sliki 13 so prikazane absolutna integralna intenziteta traku  $\nu_s(\text{I}_3^-)$  pri 111  $\text{cm}^{-1}$ , absolutna intenziteta ozadja pri 200  $\text{cm}^{-1}$  in relativna integralna intenziteta traku  $\nu_s(\text{I}_3^-)$  EC/AcOH-sklopa. Med katodnim delom CV od 0 do -2 V (prvi dve točki na sliki 13) je absolutna integralna intenziteta traku 111  $\text{cm}^{-1}$ , intenziteta ozadja pa pada. V tem delu CV je absolutna intenziteta ozadja precej velika (>300; slika 14), če jo primerjamo s spremembami v intenziteti traku 111  $\text{cm}^{-1}$ . Zato smo izračunali relativno integralno intenziteto traku 111  $\text{cm}^{-1}$  in le-ta se je v katodnem delu ciklovoltograma povečala, kar nakazuje tudi porast v koncentraciji ionov  $\text{I}_3^-$  v bližini Pt-elektrode. To se sklada z dejstvom, da je prišlo do interkalacije ionov  $\text{K}^+$  od elektrolita in elektronov od optično prepustne elektrode v plast  $\text{WO}_3$ , medtem ko so se na Pt-elektrodi presežni  $\text{I}^-$  pretvorili v  $\text{I}_3^-$  po reakciji  $3\text{I}^- \rightarrow \text{I}_3^- + 2\text{e}^-$ . Med razbarvanjem EC-sklopa (od 0 V do 2 V in nazaj do 0 V, slika 12; točke 3-5 na sliki 13; spekter razbarvanega stanja na sliki 14) je padla relativna integralna intenziteta traku 111  $\text{cm}^{-1}$ , kar nakaže znižanje koncentracije ionov  $\text{I}_3^-$  v bližini Pt-elektrode. Opisane spremembe so se ponavljale med celotnim snemanjem RR-spektrov (slika 13).

Zvečanje intenzitete ozadja RR-spektrov je povezano z Rayleighovim sipanjem, ki nastane zaradi povečane nehomogenosti merjenega vzorca in spremenjenega lomnega količnika. Že med našimi študijami DS PEC-celic /14/ smo ugotovili, da v redoks-elektrolitu pride do reverzibilnega obarjanja kristalitov KI s submikrometrijskimi dimenzijami. Večje kristale KI (tudi do velikosti 150 x 150  $\mu\text{m}$ ) smo opazili v tistih delih DS PEC-celic, kjer je bil redoks-elektrolit po dolgotrajni rabi celic uničen. Intenziteta ozadja v RR-spektrih je v primeru DS PEC-celic narasla, ko smo sklenili zunanji tokokrog celice. V spektrih se je poleg povečane intenzitete ozadja v širokem območju frekvenc in traku pri 111  $\text{cm}^{-1}$  pojavil še trak pri 167  $\text{cm}^{-1}$ , ki smo ga pripisali valenčnemu nihanju kompleksa  $\text{I}_2$  z matriko gelskega elektrolita ( $\nu_1(\text{I}_2\text{-ICS-PPG})$ ). Ko smo zunanji tokokrog prekinili, je intenziteta ozadja v RR-spektrih spet padla,



Slika 14: Resonančni ramanski spektri EC/AcOH-sklopa in-situ, izmerjeni med ciklovoltametričnim preskusom s hitrostjo preleta potenciala 5  $\text{mV s}^{-1}$ . Prikazana sta RR-spektra, ki smo ju izmerili po 400 s (obarvan) in 1600 s (razbarvan). Na vrisani sliki je RR-spekter gela v istem sklopu, ki smo ga namenoma pokvarili s kronokulometrično interkalacijo pri -4 V, 60 s.

trak pri  $167\text{ cm}^{-1}$  pa ni bil več viden. Sklepali smo, da je v DS PEC-celicah prišlo do reverzibilnega nastajanja kristalitev KI po reakciji  $\text{K}^+ + \text{I}_3^- \leftrightarrow \text{KI} + \text{I}_2\text{-ICS-PPG}$ .

Tudi v primeru hibridnega EC/AcOH-sklopa zmanjšanje absolutne intenzitete ozadja na začetku vsakega ciklovoltamograma (sliki 13, 14) nakazuje, da se koncentracija mikrokristalitev KI s submikrometskimi dimenzijami (slika 11), ki se tvorijo v gelskem elektrolitu, v tem delu CV zmanjša. Ioni  $\text{K}^+$  se namreč interkalirajo v aktivno elektrokromno plast  $\text{WO}_3$ . V drugem delu CV (slika 12), v katerem poteka razbarvanje EC-sklopa, se mikrokristaliti KI ponovno tvorijo, kar lahko ugotovimo na osnovi zviševanja intenzitete ozadja in zmanjševanja relativne intenzitete traku  $111\text{ cm}^{-1}$  (sliki 13, 14). Tudi EC/VaOH-sklop kaže enake spremembe ozadja in simetričnega valenčnega nihanja ionov  $\text{I}_3^-$ .

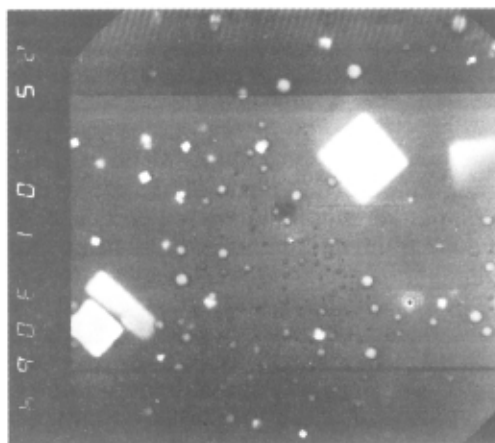
Obstoj mikrokristalitev KI v EC/AcOH- oz. EC/VaOH-sklopu, ki še ni bil izpostavljen električnemu toku, ni kontradiktoren, saj zaradi nekoliko prevelike ionofobnosti PPG-verige v obeh redoks-elektrolitih mikrokristaliti nastanejo tudi v primeru, ko redoks sol sušimo na zraku, v EC-sklopu pa potekajo enake reakcije hidrolize in kondenzacije sola, ki se spreminja v gel. EC-sklopov namreč nismo zalepili in s tem zaščitili pred izhlapevanjem hlapnih organskih komponent.

Trak valenčnega nihanja  $\text{I}_2\text{-ICS-PPG}$  kompleksa pri  $167\text{ cm}^{-1}$  v RR-spektrih EC/AcOH-sklopov (slika 14) nismo opazili. Pojavil pa se je v RR-spektrom redoks elektrolita v EC/AcOH sklopu, ki smo ga namenoma, da bi ga uničili, izpostavili prevelikemu potencialu (vstavek na sliki 14). Izvedli smo kronokulometrično obarvanje pri  $-4\text{ V}$  ( $> 60\text{ s}$ ), pri čemer je elektrolit razpokal, pa tudi obarvanje ni bilo več enakomerno in močno. V tem elektrolitu so se pojavili veliki kristali KI (slika 15) z dimenzijami med  $25$  in  $40\ \mu\text{m}$ , nastal je kompleks  $\text{I}_2\text{-ICS-PPG}$ , intenziteta ozadja RR-spektra pa je tudi močno zrasla.

## 4 Sklep

Hibridni EC-sklopi ( $\text{WO}_3$ /gelski redoks-elektrolit/Pt) brez nasprotne elektrode z interkalacijskimi lastnostmi so korak naprej glede na njihovo enostavnost v primerjavi s standardno konfiguracijo baterijskih EC-sklopov. Zmanjšano je število aktivnih plasti, hitrost obarvanja/razbarvanja se poveča, uporabljen je redoks-elektrolit. Barvna učinkovitost hibridnih EC-sklopov je odvisna predvsem od lastnosti  $\text{WO}_3$ , saj je redoks elektrolit  $\text{I}_3^-/\text{I}^-$  le rahlo rumenkasto obarvan v vidnem delu spektra. Stabilnost opisanih hibridnih EC-sklopov lahko izboljšamo le z izboljšanjem stabilnosti redoks-elektrolitov, iz katerih pri geliranju v EC-sklopih počasi izhajajo hlapni reakcijski produkti hidrolize in kondenzacije.

Resonančna ramanska spektroskopija in-situ je zelo primerna tehnika za zaznavanje sprememb v koncentraciji ionov  $\text{I}_3^-$ . Porast relativne integralne intenzitete traku  $\nu_3(\text{I}_3^-)$  pri  $111\text{ cm}^{-1}$  ob Pt-elektrodi EC-sklopa smo povezali z reakcijo  $3\text{I}^- \rightarrow \text{I}_3^- + 2\text{e}^-$ , ki poteka ob Pt-elektrodi med interkalacijo ionov  $\text{K}^+$  od redoks-elektrolita in elektronov od optično prepustne  $\text{SnO}_2\text{:F}$ -elektrode v optično aktivno tanko plast  $\text{WO}_3$  pri katodnih potencialih. Ob tem intenziteta ozadja, ki je posledica Rayleighovega sipanja, pade. Predvidevamo, da mikrokristaliti KI, ki nastanejo v EC-sklopu, oddajo ione  $\text{K}^+$ , ki se interkalirajo v plast  $\text{WO}_3$ .



Slika 15: SEM-posnetek kristalita KI pri 300-kratni povečavi. Veliki kristaliti nastanejo v redoks-elektrolitu po dolgotrajnem elektrokemijskem preskušanju ali po namernem uničenju sklopa.

## Zahvala

Za skrbno pripravo redoks elektrolitov in hibridnih elektrokromnih sklopov se zahvaljujemo Heleni Spreizer. Dr. Andreasu Georgu lepa hvala za Pt-nanose na steklu. Delo je bilo opravljeno s finančno pomočjo Ministrstva za šolstvo, znanost in šport, Ljubljana (Projekt J1-2125-0104-00).

## 5 Literatura

- /1/ B. Orel, A. Šurca, U. Opara Krašovec, Acta Chim. Slov. 45 (1998), 487
- /2/ U. Opara Krašovec, A. Šurca Vuk, B. Orel, Sol. Energy Mater. & Sol. Cells, 73 (2002), 21
- /3/ A. Šurca, Vakuumist 19/1 (1999), 12
- /4/ C. G. Granqvist, Handbook of Inorganic Electrochromic Materials, Elsevier Science, Amsterdam, 1995
- /5/ R. D. Rauh, Electrochim. Acta 44 (1999), 3165
- /6/ A. Šurca, B. Orel, G. Dražič, B. Pihlar, J. Electrochem. Soc. 146 (1999), 232
- /7/ A. Šurca, S. Benčič, B. Orel, B. Pihlar, Electrochim. Acta 44 (1999), 3075
- /8/ A. Šurca Vuk, B. Orel, G. Dražič, Ph. Colomban, Monatshefte für Chemie 133 (2002), 889
- /9/ A. Šurca Vuk, B. Orel, G. Dražič, J. Solid State Electrochem. 5 (2001), 437
- /10/ A. Šurca Vuk, U. Opara Krašovec, B. Orel, Ph. Colomban, J. Electrochem. Soc. 148 (2001), H49
- /11/ C. F. Lin, C. L. Lin, L. C. Chen, K. C. Ho, 3<sup>rd</sup> ABA International Conference, June 16 – 20, 2002. Abstracts, Advanced Batteries and Accumulators – 3<sup>rd</sup>, University of Technology Brno, Faculty of Electrical Engineering and Communication, Brno, 2002
- /12/ B. O'Reagan, M. Grätzel, Nature 357 (1991), 732
- /13/ P. Judeinstein, C. Sanchez, J. Mater. Chem. 6 (1996), 511
- /14/ U. Lavrenčič Štangar, B. Orel, A. Šurca Vuk, G. Sagon, Ph. Colomban, E. Stathatos, P. Lianos, sprejeto v J. Electrochem. Soc.
- /15/ Z. Kebede, S. E. Lindquist, Sol. Energy Mater. & Sol. Cells 57 (1999), 259
- /16/ U. Lavrenčič Štangar, N. Grošelj, B. Orel, Ph. Colomban, Chem. Mater. 12 (2000), 3745
- /17/ U. Opara Krašovec, A. Šurca Vuk, B. Orel, Electrochim. Acta 46 (2001), 1921
- /18/ U. Opara Krašovec, B. Orel, A. Šurca, N. Bukovec, R. Reinfeld, Solid State Ionics 118 (1999), 195
- /19/ S. Benčič, B. Orel, A. Šurca, U. Lavrenčič Štangar, Sol. Energy 68 (2000), 499
- /20/ R. Greef, R. Peat, L. M. Peter, D. Pletcher, J. Robinson, Instrumental Methods in Electrochemistry. Ellis Horwood, New York, 1990



# NANAŠANJE TRDIH ZAŠČITNIH PREVLEK S KATODNIM LOKOM

Peter Panjan, Institut »Jožef Stefan«, Jamova 39, 1000 Ljubljana

## Cathodic arc plasma deposition of hard protective coatings

### ABSTRACT

The cathodic arc evaporation process is based upon the vacuum arc, the physics of which is still under investigation. This method is using almost exclusively for the deposition of wear-resistant coatings onto cutting and forming tools. The method is fast, effective, and relatively cost efficient. This paper reviews the arc evaporation process.

### POVZETEK

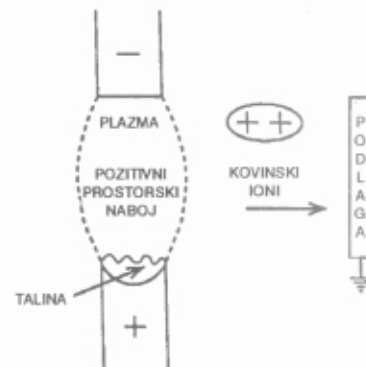
Naparevanje s katodnim lokom temelji na plazemskem loku, ki ga prižgemo v vakuumu. Postopek se uporablja skoraj izključno za pripravo trdih zaščitnih prevlek na rezalna orodja in orodja za preoblikovanje. Metoda je hitra, učinkovita in relativno poceni. V članku podajamo opis postopka naparevanja s katodnim lokom.

## 1 Uvod

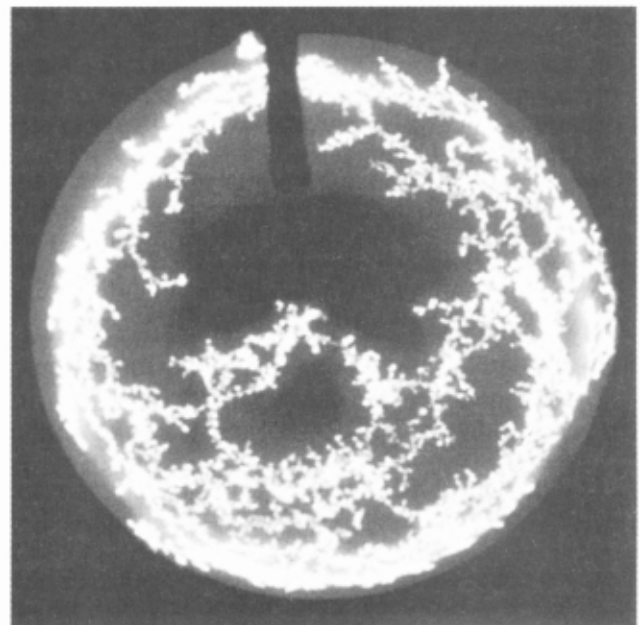
Pojav, da električni lok intezivno upari površino katode, je znan že več kot 150 let. O obločnem naparevanju tankih plasti je prvi poročal Američan Robert Hare že leta 1839. Fizikalno ozadje za nastanek takšnega plazemskega loka pa še danes ni popolnoma pojasnjeno. Prvi uporaben sistem za nanašanje trdih prevlek na osnovi TiN so razvili v bivši Sovjetski zvezi konec sedemdesetih let /1/. Čeprav se postopek odlikuje z veliko hitrostjo nanašanja (največjo med vsemi PVD-izvirji), z izjemno visoko stopnjo ionizacije izparjenih atomov in veliko energijo ionov, se v industrijski proizvodnji zaradi težav s kontrolo samega procesa in kapljičasto mikrostrukturo prevlek dolgo časa ni uveljavil. S številnimi izboljšavami je raziskovalcem uspelo odpraviti naštetе pomanjkljivosti naparevanja prevlek s katodnim lokom. Danes se ta postopek najpogosteje uporablja v komercialnih napravah priprave trdih zaščitnih prevlek, saj zagotavlja izjemno dobro adhezijo le-teh, veliko gostoto prevlek in veliko produktivnost. Še zlasti je postopek uporaben za pripravo dekorativnih trdih prevlek.

## 2 Fizikalne osnove postopka naparevanja s katodnim lokom /2-13/

Postopek naparevanja tankih plasti s katodnim lokom temelji na intezivnem segrevanju majhne površine tarče s plazemskim lokom, ki ga prižgemo med pomožno anodo in tarčo-katodo (slika 1). Plazemski lok pri atmosferskem tlaku med katodo in anodo (značilna napetost je 20 V, tok pa 100 A) je v splošnem dobro poznan pojav. Kadar pa prižgemo plazemski lok v vakuumu, le-ta ne pokrije celotne površine katode, ampak le zelo majhen del le-te (katodna pega). Zanimivo je, da se katodna pega, ki ima v premeru nekaj mikrometrov do največ desetinke milimetra, premika po njeni površini. V času 5 do 40 ns katodna pega izgine in se pojavi ena ali več novih v neposredni bližini (slika 2). Največja gostota električnega toka v takšni pegi je  $10^9$  W/cm<sup>2</sup>. Nastanek katodnega loka pri razelektritvi v vakuumu še ni popolnoma pojasnjen. V diagramu, ki prikazuje odvisnost razelektritvenega toka od napetosti med elektrodama, je področje, kjer nas-

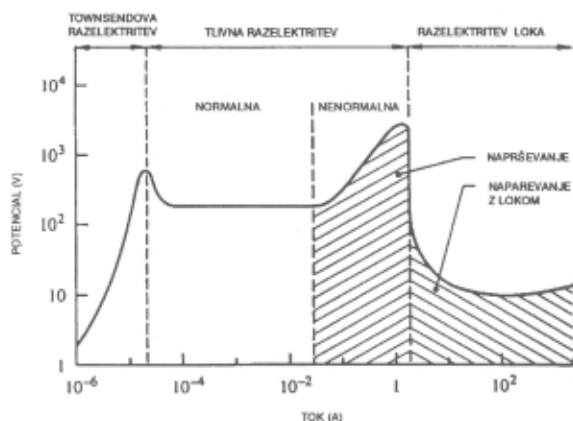


Slika 1: Nizkotlačni plazemski lok /5/



Slika 2: Sledi naključnega gibanja katodne pege /5/

tane lok, označeno šrafirano (slika 3). Če je tok manjši od  $10^{-5}$  A, govorimo o t. i. **Townsendovi razelektritvi**, ki jo vzdržujemo npr. z zunanjim izvirom elektronov /2/. Ko je ta tok presežen oz. kadar je potencial med elektrodama dovolj velik, da pride do ionizacije plina, potem se razelektritev vzdržuje sama. O t. i. **normalni razelektritvi** govorimo, če je tok razelektritve približno 0,1 A. Pri višjih tokovih, ko se katoda intezivno razpršuje zaradi obstreljevanja z ioni plina, nastopi t. i. **abnormalna razelektritev**. Ko tok preseže vrednost približno 1 A, nastane razelektritveni lok, ki ga vzdržujejo sekundarni elektroni iz tarče. Sekundarni elektroni nastanejo med obstreljevanjem katode (tarče) z ioni. Zaradi velike gostote toka se material katode lokalno zelo segreje in dobesedno izbruhne. Med izparjenimi delci so elektroni, ioni, nevtralni atomi in mikrokapljice (slika 4). Izparjeni material se ionizira pri trkih z elektroni. Katodni lok lahko vzdržujemo z materialom, ki izvira iz katode, zato v sistemu ne potrebujemo delovnega plina. Če se uparitev dogaja pretežno na površini katode, govorimo



Slika 3: Tokovno-napetostna karakteristika pri nizkotlačni razelektritvi [5]

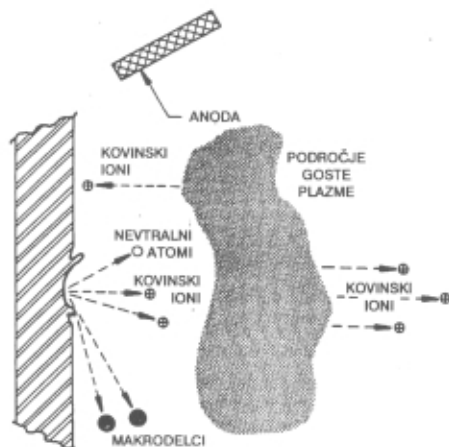
o nanašanju s katodnim lokom. Katoda je lahko staljena ali v obliki trdne snovi, če jo hladimo z vodo. Glavne značilnosti takšne razelektritve so [3-6]:

- razelektritvena napetost mora biti blizu ionizacijskega potenciala za material katode ali delovnega plina
- zelo velika gostota toka na površino tarče, kamor prispe plazemski lok (do  $10^8$ - $10^{11}$  A/m<sup>2</sup>)
- velika gostota delcev pred katodo (gostota elektronov do  $10^{20}$  /m<sup>3</sup>).

Razelektritev s katodnim lokom lahko nastane v zelo širokem področju tlakov, od grobega vakuuma do nekaj barov. Površina katode, kjer se prižge lok, zasveti. Velikost svetleče pege na katodi je relativno majhno (premer je  $10^{-8}$ - $10^{-4}$  m), vendar je zelo močan izvir plazme z gostoto toka  $10^6$ - $10^{12}$  A/m<sup>2</sup>.

Meritve so pokazale naslednje značilnosti [3]:

- v plazmi je majhno število nevtrálnih delcev
- velik odstotek (30-100 %) materiala, ki izpari iz katode, je ioniziran
- v plazmi poleg ionov z osnovnim nabojem tudi veliko ionov z večkratnim nabojem (npr.  $Ti^{2+}$ ,  $Ti^{3+}$ )
- kinetična energija ionov je relativno velika (50-150 eV) in veliko večja od termične energije, pa tudi od energije  $eU_0$ , kjer je  $U_0$  napetost loka
- delež ionov v toku razelektritvenega loka je približno 8 %
- električno polje v plazmi je šibko



Slika 4: Področje katodne pege in emisija delcev tarče [7]

#### g) elektroni imajo termično energijo

Ker je gibljivost ionov manjša od gibljivosti elektronov, se v plazmi pred katodo oblikuje prostorski naboj. Pozitivni ioni se zato pospešijo proč od tarče do energije 50-150 eV, ki je veliko večja od termične. Velika energija teh ionov bistveno izboljša adhezijo tankih plasti. Dobro adhezijo prevlek lahko zato dosežemo tudi pri nizki temperaturi podlag (pod 200 °C), kar bistveno razširi spekter podlag, na katere lahko nanašamo kvalitetne tanke plasti.

Energija katodnega loka se porabi za naslednje procese: a) segrevanje tarče (34%), b) kinetično energijo ionov (23%), c) emisijo elektronov (21%), d) kinetično energijo elektronov (10%), e) ionizacijske procese (7%) in f) uparitev (atomov in makroskopskih delcev) (3%).

Elektronski tok z veliko gostoto toka na površini katode povzroči nastanek svetleče pege, ki se v splošnem premika po površini, dokler ne izgine. Tok elektronov v pegi je 30-300 A, njegova gostota pa večja od  $10^4$  A/cm<sup>2</sup>. Če je gostota toka zelo velika, se lok razcepi na dva ali več manjših.

Lok se lahko po površini tarče premika naključno (slika 2) ali pa po določeni poti, ki jo oblikujemo z magnetnim poljem, vzporednim z ravnino tarče. Če pot loka nadzorujemo, nastane manj makroskopskih delcev kot v primeru naključnega gibanja. Gibanje loka po površini katode je odvisno od sestave in tlaka plina, materiala katode in nečistoč v njej ter od prisotnosti magnetnega polja.

Če magnetnega polja ni, lok potuje naključno, če pa je, se svetleča pega premika v nasprotni smeri sile  $\mathbf{j} \times \mathbf{B}$ . Plazma se iz svetleče pege seš smereh proti anodi in stenam vakuumske posode. Če ima katoda obliko diska, potem je lok, statistično gledano, večino časa v centru diska, kjer je tudi najmočnejša erozija. Ob prisotnosti šibkega magnetnega polja, ki je pravokotno na površino katode, potem potuje lok sicer naključno, vendar v obliki spirale. Če je magnetno polje močnejše, potem je gibanje loka določeno s kotom med magnetnim poljem in površino katode. Med naključnim gibanjem se lok na površini katode lahko »prilepi« na določena mesta (npr. oksidni vključki), vse dokler se to področje ne upari.

Oblak goste plazme ( $10^{17}$ - $10^{18}$ /m<sup>3</sup>), v kateri so elektroni, ioni, atomi in makrodelci v obliki kapljic (0,1-100 μm), se razširja proč od tarče. Sestava izparjenega materiala tarče je odvisna od različnih parametrov nanašanja (temperatura površine katode, tok plazemskega loka, sestava in tlak delovnega plina) ter od vrste materiala

Tabela 1: Značilni parametri razelektritve in plazme pri naprešanju s katodnim lokom [12]

Parametri razelektritve	
Značilni tok loka	30-300 A
Povprečni tok loka na izvir	30-300 A
Maksimalna hitrost nanašanja	20 μm/h
Parametri plazme	
Energija elektronov	1,5 eV
Stopnja ionizacije	95 %
Energija ionov	20 eV

Tabela 2: Primerjava PVD-postopkov nanašanja tankih plasti /8/

	Naparevanje z nizkonapetostnim elektronskim curkom	Magnetronsko naprševanje	Naparevanje s katodnim lokom
Stanje materiala v izviru	talina	trdna snov	trdna snov
Vrsta materiala v izviru	kovine	kovine, zlitine, izolatorji	kovine, zlitine, spojine
Smer nanašanja	navzgor	poljubna	poljubna
Tlak delovnega plina (mbar)	–	$7\text{-}50\cdot 10^{-3}$ (Ar)	–
Delni tlak reaktivnega plina (mbar)	$5\cdot 10^{-3}$ (N <sub>2</sub> )	$2\cdot 10\cdot 10^{-4}$ (N <sub>2</sub> )	$5\text{-}500\cdot 10^{-4}$ (N <sub>2</sub> )
Vrsta izparjenih delcev	atomi, ioni	atomi, ioni	ioni, atomi, gruče atomov (kapljice)
Napetost na izviru (V)	70-100	300-800	10-40
Tok na tarčo (A)	140	<10	40-400
Povprečna energija delcev (eV)	<50	10-40	50-150
Napetost na podlagah (V)	100	100-2000	50-1000
Gostota toka na podlage (mA/cm <sup>2</sup> )	<5	2-6	<7,5
Ionizacija (%)	10-50	<20	č95

katode in njegove čistote. Koncentracija posameznih delcev, njihova prostorska porazdelitev in energija so različne. Meritve so pokazale, da makrodelci izhajajo v glavnem v smeri ravnine katode, ioni pa v glavnem pravokotno na površino tarče. Kotna porazdelitev delcev je zelo pomembna, saj določa stopnjo homogenosti prevleke na velikih podlagah.

Pri naparevanju s katodnim lokom izhajajo iz katodne pege makrodelci katodnega materiala, ki imajo značilen premer med 0,1 in 100  $\mu\text{m}$ . Ti makrodelci so nezaželeni, ker bistveno povečajo hrapavost površine. V zadnjih letih je raziskovalcem z različnimi izboljšavami postopka uspelo bistveno zmanjšati njihovo gostoto. Makrodelci nastanejo z odnašanjem taline in trdnih delcev zaradi termičnih šokov in hidrodinamičnih efektov. Ne opazimo jih v primeru, ko sta anodni ali katodni površini staljeni. Njihova koncentracija in velikost sta odvisni od temperature tališča in parnega tlaka materiala katode ter od gibanja loka po površini katode. Veliki delci (s premerom več deset mikrometrov) nastanejo v primeru materialov z nizkim tališčem in ko se lok počasi premika, medtem ko je velikost delcev v primeru materialov z visokim tališčem precej manjša (mikrometer). Delež teh delcev v uparjenem materialu je nekaj odstotkov. Pri nanašanju plasti ZrN iz tarče Zr se približno 1 % cirkonija upari v obliki makrodelcev. Njihova porazdelitev ni izotropna. Kotna porazdelitev ima vrh pri kotu, ki je večji od 60° od normale na površino.

Makrodelci izhajajo iz tarče pod majhnim kotom glede na ravnino katode. Kotna porazdelitev ima vrh pri 20°. Porazdelitev kapljic po velikosti je eksponentno padajoča funkcija. Število kapljic narašča, če temperatura tališča materiala katode pada. V primeru refraktornih materialov je delež kapljic manj kot 1 % celotne emisije delcev. Emisijo makrodelcev iz katode lahko zmanjšamo z naslednjimi metodami:

- z nizko temperaturo katode, s čistoto materiala katode, ki naj bo brez plinov in s čim manjšim tokom loka
- s kontaminacijo površine katode z reakcijskimi produkti (npr. TiN pri naparevanju Ti)

- z večjo hitrostjo premikanja katodne pege (npr. z uporabo magnetnega polja v smeri, vzporedni s površino katode)

Makrodelcem se lahko v veliki meri izognemo, če gre do pare materiala tarče čez področje z veliko gostoto plazme, kjer makrodelci izparijo. Pojav je posledica rekombinacije ionov in elektronov na površini delcev, pri čemer nastane znatna količina toplote. Segrevanje z rekombinacijo je tudi mehanizem taljenja delcev pri pršilnem plazemskem postopku.

Koncentracija in velikost makrodelcev je večja pri materialih z nizko temperaturo tališča, če je tok na katodo velik in temperatura katode velika. Njihovo število lahko torej zmanjšamo, če zmanjšamo tok loka, če povečamo razdaljo med izviro in podlagami, če povečamo tlak delovnega plina in s koaksialnim magnetnim poljem, ki poveča gostoto plazme.

V nekaterih primerih uporabe tankih plasti je pojav makrodelcev celo zaželen. Tak primer je nanos zaščitnih in trdnih samomazivnih prevlek na rezalna orodja za obdelavo na suho. Na površino rezalnega orodja nanesemo s postopkom naparevanja s katodnim lokom najprej trdo keramično zaščitno prevleko (npr. TiAlN). Čez to prevleko, ki je relativno hrapava in ima veliko drobnih por, nanesemo z magnetronskim naprševanjem tanko prevleko na osnovi WC/C ali MoS<sub>2</sub>, ki se rabi kot trdo mazivo. Ta vrhnja plast zapolni vse neravnine na površini orodja. Med obratovanjem se vrhnja plast trdega maziva delno odrgne, delno pa zapolni neravnine. Ko pride med nadaljnjim obratovanjem do obrabe zaščitne plasti na najbolj izpostavljenih mestih orodja, ostaja trdo mazivo v porah in ostalih neravninah na površini orodja. Tega efekta ne moremo doseči, če je površina trde prevleke gladka.

### 3 Prednosti postopka nanašanja vakuumskih tankih plasti s katodnim lokom

Zaradi opisanih posebnosti je proces nanašanja tankih plasti s katodnim lokom drugačen od drugih PVD-postopkov. Prednost nanašanja tankih plasti s katodnim

lokom je velika stopnja ionizacije izparjenih atomov in njihova velika energija (povprečna energija ionov je okrog 40 eV, kar je seveda veliko več kot pri konvencionalnem naprejanju (0,1 eV) ali pri naprešanju (5-10 eV)). Visoka stopnja ionizacije spodbudi reaktivnost kovinskih in plinskih delcev oz. nastajanje spojin, kot so nitridi, oksidi ali karbidi. Velika energija ionov izboljša adhezijo plasti na podlago, odstrani slabo vezane atome in molekule s površine rastoče plasti, zgosti plast in onemogoči rast stebričaste strukture.

Tanke plasti, ki jih pripravimo na tak način, so v splošnem kvalitetnejše od tistih, ki jih pripravimo z drugimi PVD-postopki. Odlikujejo se z:

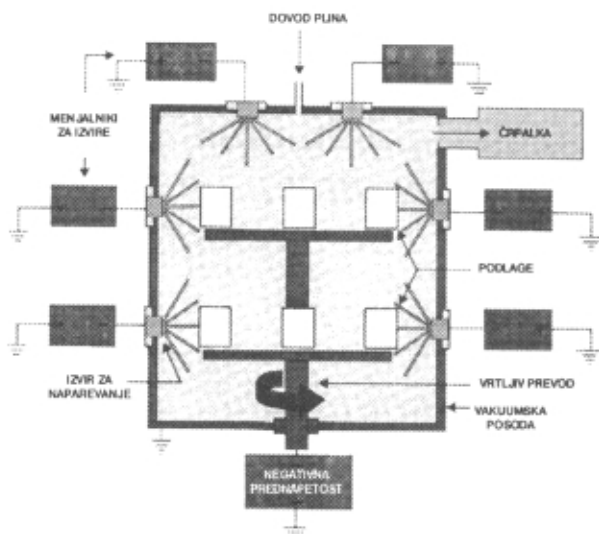
- dobro oprijemljivostjo (tudi pri nanašanju pri nizki temperaturi podlag)
- veliko gostoto
- veliko hitrostjo nanašanja kovin, zlitin in spojin
- odlično uniformnostjo v sestavi in debelini prevleke

Z vidika uporabe je pomembno tudi, da je sestava plasti enaka sestavi katode in je možen enostaven nanos spojinških plasti.

Energijo ionov lahko povečamo z negativno napetostjo (bias) na podlagah, seveda če so le-te električno prevodne. Pri dovolj visoki negativni prednapetosti se lahko zgodi, da je hitrost razprševanja plasti enaka hitrosti nanašanja. Efekt ionskega obstreljevanja lahko uporabimo za čiščenje površine podlage pred nanašanjem plasti. Efekt negativne prednapetosti ionskega obstreljevanja lahko uporabimo tudi za segrevanje površine podlag.

#### 4 Naprave za nanos PVD-prevlek s katodnim lokom

V napravah za nanašanje tankih plasti s katodnim lokom material uparimo z lokom, ki ga prižgemo v vakuumu. Bistveni sestavni deli naprave so: vakuumna posoda, katoda, močnostni napajalnik za razelektritveni lok, mehanizem za prižiganje loka, anoda in napajalnik za negativno prednapetost na podlagah (slika 5). Za nastanek loka je potrebna napetost 15-50 V, odvisno od materiala katode. Značilen tok loka je 30-400 A. Mini-



Slika 5: Shema naprave za napajanje s katodnim lokom

malen tok je 10-50 A za kovine z nizkim tališčem (npr. baker) in 300-400 A za refraktorne kovine (npr. volfram). Razelektritveni lok nastane, ko na elektrodo, ki je nameščena v bližini katode, pripeljemo pulz visoke napetosti. Lok lahko prižgemo tudi tako, da elektrodo približamo katodi na dovolj kratko razdaljo, da pride do preboja. Izparevanje je posledica segrevanja površine z lokom, ki se naključno premika po površini katode z značilno hitrostjo 100 m/s. Gibanje loka po površini katode lahko kontroliramo z ustreznimi zaporami ali z magnetnim poljem. Plazemski lok se vzdržuje z materialom katode, ki je lahko kovina, polprevodnik ali izolator.

Z velikim številom manjših izvirov, ki jih postavimo na poljubno mesto na steni vakuumne posode, lahko pripravimo trde prevleke na velikih orodjih. V nemškem podjetju Metaplas ponujajo napravo za nanos trdih prevlek na orodja, ki imajo premer 1200 mm in višino 1200 mm. Naprava je opremljena s 24 krožnimi izviri. Tarče so lahko iz enega ali več različnih materialov. Če izvire z tarčami različnih materialov namestimo na nasprotni strani vakuumne posode, lahko nanašamo različne večplastne prevleke. Debelino posameznih plasti lahko nastavimo s hitrostjo vrtenja nosilca podlag.

#### 5 Sklepi

Postopek nanašanja vakuumskih tankih plasti z napajanjem s katodnim lokom je znan že več kot 150 let. Konec šestdesetih let so ga v bivši Sovjetski zvezi uspešno uporabili za nanos trdih zaščitnih prevlek TiN. Vendar se ta postopek v industrijski proizvodnji trdih zaščitnih prevlek dolgo časa ni uveljavil zaradi težav, ki so bile povezane s kapljičasto mikrostrukuro prevlek in zaradi nezadovoljive kontrole izvirov za napajanje (hitrosti izparevanja, »zastupitve« tarče z reaktivnim plinom, stabilnostjo loka, temperature podlag). V zadnjih desetih letih pa so raziskovalci večino pomanjkljivosti odpravili, zato se danes ta postopek zaradi svoje enostavnosti in fleksibilnosti najpogosteje uporablja. Postopek nanašanja vakuumskih tankih plasti s katodnim lokom se odlikuje z veliko stopnjo ionizacije izparjenih atomov, z veliko energijo le-teh (dobra adhezija), veliko hitrostjo nanašanja in odlično uniformnostjo v sestavi in debelini plasti.

#### 6 Literatura

- 1/ L. P. Sablev, P. N. Atamansky, V. N. Gorbunov, I. J. Dolotov, U. S. Patent N° 3.797.179, 1974
- 2/ Handbook of Thin Film Process Technology, ur. D. A. Glocker, S. I. Shah, Institute of Physics Publ. Bristol, 1995
- 3/ H. Randhawa, P. C. Johnson, Surf. Coat. Technol., 31 (1987), 303-318
- 4/ J. Musil, J. Vyskočil, S. Kadlec, Physics of Thin Films, Academic Press, Boston, 17 (1993), 80-139
- 5/ D. Mattox, Handbook of Physical Vapor Deposition (PVD) Processing, Noyes Publications, Westwood, New Jersey, 1998, 378-397
- 6/ H. Curtins, Surf. Coat. Technol. 76-77 (1995), 632-639
- 7/ P. C. Johnson, Physics of Thin Films, Academic Press, Boston, 15 (1991), 209-279
- 8/ Advanced Surface Engineering, ur. W. D. Sproul, K. O. Legg, Technomic Pub. Comp., Lancaster, 1995, 51-64
- 9/ B. Schutlich, P. Siemroth, H. J. Scheibe, Surf. Coat. Technol. 93 (1997), 64-68
- 10/ P. J. Martin, A. Bendavid, Thin Solid Films 394 (2001), 1-15
- 11/ J. Vetter, A. J. Perry, Surf. Coat. Technol. 61 (1993) 305-309
- 12/ T. Schuelke, T. Witke, H. J. Scheibe, P. Siemroth, B. Schultrich, O. Zimmer, J. Vetter, Surf. Coat. Technol. 120-121 (1999), 226-232
- 13/ J. Vetter, Surf. Coat. Technol. 76-77 (1995), 719-724

## ZGODOVINA RAZISKOVANJA TEKOČIH KRISTALOV (4. del)

Stanislav Južnič\*

### The history of liquid crystals research (Part 4)

#### ABSTRACT

The changes in the description of the liquid crystals was investigated that followed the research with physical methods in the beginning of the 20<sup>th</sup> century. The other sort of changes followed the use of the (thermotropic) liquid crystals as one of the most sophisticated technologies in the second part of the 20<sup>th</sup> century. Finally, the next stage of changes would be caused by the research of (lyotropic) liquid crystals in biochemistry, into which they are returning nowadays after more than a century of research in the solid state physics.

A special concern was put on the research done in the Habsburg monarchy and in Ljubljana as a part of it. It is claimed that exceptionally quick acceptance of the early scientific research of the crystallography in Habsburg monarchy and in Carniola was connected with the mining industry in those areas. Some main researches leading to the discovery of the liquid crystals were performed in Habsburg monarchy. That research tradition was connected with the success of the contemporary research in Ljubljana of the phase transitions, especially with NMR, that influenced the modern description of liquid crystals.

#### POVZETEK

Raziskoval sem spremembe v opisu tekočih kristalov po raziskovanjih s fizikalnimi metodami na začetku 20. stoletja. Druga vrsta sprememb je sledila uporabi (termotropnih) tekočih kristalov kot eni najbolj naprednih tehnologij v drugi polovici 20. stoletja. Predvidevam, da bo naslednja stopnja sprememb sledila z raziskovanjem (liotropnih) tekočih kristalov znotraj biokemije, kamor se danes vrača po stoletju raziskovanj v fiziki trdne snovi.

Posebno pozornost posvečamo začetkom raziskovanja kristalov v habsburški monarhiji in v Ljubljani. Dokazujemo, da je bil hiter sprejem zgodnjega znanstvenega raziskovanja kristalov v habsburški monarhiji in na Kranjskem povezan z rudarjenjem v teh krajih. Pokazali smo, da so bile prav v habsburški monarhiji opravljene nekatere poglobljene raziskave, ki so pripeljale do odkritja tekočih kristalov. Prvič v zgodovini pisju smo dokazali, da je takšno raziskovalno tradicijo mogoče povezati z uspehi sodobnega raziskovanja faznih prehodov v Ljubljani, še posebno z NMR, ki so veliko prispevali k sodobnemu poznavanju tekočih kristalov.

### 7 Tretje obdobje raziskovanja tekočih kristalov (1922-1933)

Tretje obdobje raziskovanja tekočih kristalov je bilo morda najbolj plodno pred vzponom v šestdesetih letih. Razvili so kvantitativno teorijo in raziskali vplive zunanjih sil in polj na tekoče kristale.<sup>1</sup>

Izkazalo se je, da sicer prepričljiva Bornova teorija napoveduje napačne rezultate, saj je napovedovala feroelektričnost vseh tekočih kristalov, fazni prehodi pa bi morali biti drugega reda. Vendar feroelektričnih tekočih kristalov niso odkrili pred letom 1963, tako da so bili raziskovalci leta 1933 prepričani, da so vse mezomorfne faze organske in diamagnetne.<sup>2</sup> Zocherjeva sodelavca iz Berlina-Dahlema, L. Ebert in H. von Hartel, sta s poskusi zavrnila Bornovo domnevo o temeljni vlogi dipolov pri anizotropiji tekočih kristalov. Kvalitativno sta potrdila Oseenovo teorijo anizotropnih kapljev, po kateri je potencialna energija molekule odvisna od njene orientacije.<sup>3</sup>

Leta 1926 sta Frederiks in Aleksandra Nikolajevna Repeva v Sankt Petersburgu opisala štiri vrste sil, ki delujejo na nematik:

- površinske sile, ki omogočajo premikanje na steklu in se manjšajo od središča nematika proti obodu
- kontaktne sile notranjih polj, ki jih povzročajo dipoli ali multipoli
- sile magnetnega polja
- sile trenja.

Jeseni 1927 je Frederiks začel sodelovati z Valentino Vasiljevno Zolino. V začetku leta 1929 sta bila povabljeni na 54. kongres ameriške elektrokemijske družbe v Torontu, vendar sta tja poslala le svojo razpravo v objavo. V tem času so jima zmanjkali tekoči kristali za poskuse, ki sta jih nabavila v Nemčiji, tako da se je s pomočjo Tehnološkega instituta v Sankt Petersburgu Zolina morala sama priučiti sinteze. Sprva sta Frederiks in Zolina menila, da njune meritve potrjujejo Bosovo teorijo rojev s Kastovimi in Oseenovimi popravki, ki jo je kritiziral Zocher.<sup>4</sup> Oseen je dopolnil Bosovo teorijo po letu 1921 in še posebej leta 1929 s prvim opisom tekočih kristalov kot zvezne snovi (kontinuov), tudi ob upoštevanju vpliva zunanega polja.<sup>5</sup>

Leta 1931 sta Frederiks in Zolina zavrnila Bornovo in prav tako Bosovo teorijo, pri čemer je že imel na razpolago tudi koncept disperzijske interakcije, ki ga je F. London izdelal leta 1929 na osnovi Van der Waalsovih sil. Trdila sta, da imamo pri zelo majhnih predlaganih

\* Dr. Stanislav Južnič je profesor fizike in računalništva na srednji šoli v Kočevju. Leta 1980 je diplomiral iz tehniške fizike na Fakulteti za naravoslovje in tehnologijo, magistriral leta 1984 iz zgodovine fizike na Filozofski fakulteti v Ljubljani, kjer je leta 1999 tudi doktoriral.

1 Kelker, 1973, 1

2 Föigt, 1933, 959

3 Saupé, 1998, 408; Ebert, Hartel, 1927, 788, 790; Zocher, 1927, 293

4 Sonin, 1995, 65-77

5 Šved Carl Wilhelm Oseen (1878-1944) je bil rojen v mestu Lund na jugu Švedske v družini ravnatelja gimnazije. Leta 1900 je diplomiral v domačem mestu iz vprašanj mehanike in hidrodinamike. Nato je odšel za leto dni v Göttingen, kjer je poslušal predavanja Kleina in Hilberta. Po vrnitvi v Lund je doktoriral in leta 1907 postal profesor matematike in mehanike v Uppsali, kjer je anizotropne kapljevine in orientacijo nematikov v električnih poljih raziskoval tudi Ingve (Yngve) Björnstahl (Kelker, 1973, 33, 39; Sonin, 1988, 203; Blinov, Chigrinov, 1996, XIII). Leta 1921 je Oseen postal član Nobelove komisije za fiziko, leta 1933 pa se je zaposlil na Nobelovem inštitutu v Stockholmu. Oseenove rezultate je pozneje uporabil Anglež F. C. Frank v svoji teoriji kontinuov, ki je danes eden temeljev opisa tekočih kristalov. Frank je leta 1958 nezveznost v orientaciji, ki jo je opazil že Grandjean in za njim Friedel leta 1922, imenoval disklinacijo po starogrški besedi *kline* za nagib (Blinč, Žekš, 1974, 127, 130; De Gennes, 1974, 124; Slavinec, 1999, 18).

prostorninah rojev opraviti že kar z molekulami samimi.<sup>6</sup> Frederiks se je zavzel za teorijo tekočega kristala kot zvezne snovi, podobno kot pozneje Zocher. Leta 1933 je Frederiks objavil teorijo po njem imenovanega prehoda, ki je postal temelj delovanja tekočih kristalov v sodobnih elektronskih prikazovalnikih.<sup>7</sup> Po Bernalovem mnenju na kongresu Faradayeve družbe leta 1933 je Frederiksov referat o tekočih kristalih v polju vseboval odločilne poskuse za razumevanje tekočih kristalov, saj je dotlej prevladovalo mnenje, da električno polje sploh ne deluje na smektike.<sup>8</sup> Frederiks je po Lehmannu tudi prvi raziskoval deformacije tekočih kristalov.<sup>9</sup>

Tudi nasprotniki tekočih kristalov so »brusili« svoje argumente. Tako je Tammann ugotavljal, da je opis narave s tremi agregatnimi stanji nezadovoljiv, saj mnoge snovi, med njimi steklo, lahko obstajajo v več trdnih agregatnih stanjih. S termodinamskega in atomističnega stališča ni tako bistvena zmožnost upiranja deformaciji, temveč predvsem dejstvo, da so v kristalih vsaj nekatere lastnosti odvisne od smeri. Tako so izotropna stanja med seboj zvezno prehodna in se delijo na pline, kapljevine in stekla (podhlajene kapljevine), anizotropna pa so različne vrste kristalov z značilnimi prostorskimi mrežami. Antično razdelitev snovi glede na človeška čutila vida in otipa je prilagodil odkritjem procesov termodinamike in delovanju atomov, ki niso neposredno dostopni človeškemu čutilom. Nasprotoval je Lehmannovim kapljicam molekul v koncentričnih plasteh z medsebojno vzporednimi longitudinalnimi osmi in tudi Bosovi teoriji rojev. Ponujal je klasično teorijo, v kateri anizotropijo povzroča dvokomponentnost snovi, ko ena komponenta že kristalizira, druga pa ostane še kapljevina. Poleg stroge definicije kristala se je Tammann zavzemal tudi za strogo definicijo kapljevine, ki tvori površino in jih je mogoče deformirati z zelo majhnimi silami. Tammannovo in tudi

Ostwaldovo definicijo kristalov je Lehmann seveda zavračal.<sup>10</sup>

Kritike obstoja tekočih kristalov je omejilo uveljavljanje liotropnih tekočih kristalov kot termotropnim enakovrednih faz po Ambronnovem predlogu kmalu po Reinitzerjevem odkritju leta 1888. Liotropni tekoči kristali nastanejo, ko se organski trdni kristal raztopi v vodi ali v drugih polarnih ali nepolarnih topilih in je koncentracija raztopine dovolj visoka. Pri termotropnih fazah se začetna ureditev kristalov delno uniči z naraščajočo temperaturo, pri liotropnih pa do tega pride pri navadni temperaturi zaradi interakcij med topilom in kristalom. Medtem ko so termotropni tekoči kristali trdno pakirane molekule, palice ali diski, imajo liotropni različne oblike, večinoma opredeljene z njihovo kemijsko strukturo. Liotropni tekoči kristali vsebujejo najmanj dve različni vrsti molekul,<sup>11</sup> kar pa ni izključujoča lastnost za obstoj tekočih kristalov, kot se je zdelo Tammannu<sup>12</sup> in raziskovalcu liotropnih faz Quinckeu.

### 7.1 Friedel v Parizu in Strasbourgu

Leta 1922 je Friedel objavil zapletenejšo, bolj dinamično zasnovano razvrstitev tekočih kristalov, ki je temeljila na faznih prehodih. Iz amorfne ali izotropne oblike nastane z ostrim prehodom vmesna mezomorfna faza brez urejenosti dolgega dosega. V tej fazi snov teče kot tekočina. Imenoval jo je nematsko<sup>13</sup> in jo razdelil na navadni nematski in holesterični tip. Po ponovnem ostrem prehodu snov preide v smektično<sup>14</sup> mezomorfno fazo, ki izgubi sposobnost sukanja polarizacijske ravnine svetlobe. Z naslednjim ostrim prehodom snov preide v eno ali več kristalnih oblik. Med tremi osnovnimi vrstami tekočih kristalov je nematska najmanj, smektična pa najbolj urejena.<sup>15</sup>

Friedel je kot fizik objavil veliko računov za opis optike mezomorfne faze, medtem ko je, denimo, Reinitzer 34

6 Kelker, 1973 25; Sonin, 1995, 86. Fritz London (1900-1954) je bil rojen v Wrocławu. Bil je starejši brat Heintza Londona (1907-1970), rojenega v Bonnu. Fritz je študiral v Münchnu in je med letoma 1928-1933 raziskoval na berlinski univerzi. Leta 1933 je odšel v Anglijo, kjer se mu je tri leta pozneje pridružil tudi brat Heintz.

7 Sonin, 1988, 172, 204-205. Vsevolod Konstantinovič Frederiks (Freedricksz, 1885-1943) je bil rojen v Varšavi v družini visokega uradnika. Njegov polstric baron V. B. Frederiks (1838-1927) je bil dvorni minister zadnjega ruskega carja. Oče Konstantin Pavlovič (1857-1918), ki je sodeloval v turških vojnah, je bil kmalu po Vsevolodovem rojstvu postavljen za namestnika gubernatorja Nižjega Novogoroda, od koder je bil zaradi političnih spletk odstranjen leta 1907. Vsevolod je študiral na univerzi v Ženevi in leta 1909 doktoriral z raziskavo temperature odvisnosti upogiba kovin pri Švicarju Charlesu Eugenu Guyu (1866-1942), profesorju na politehniku v Zürichu od leta 1894 in na univerzi v Ženevi med letoma 1900-1930. Bil je član pariške akademije od leta 1929, sodeloval pa je tudi na Solvayevih kongresih. Guy je raziskoval polarizacijo kristalov že pri svojem doktoratu na univerzi v Ženevi, vendar pozneje ni več raziskoval trdne snovi. Frederiks je bil med letoma 1910-1914 Voigtov asistent v Göttingenu. V tem času je Voigt že objavil nekaj del v podporo tekočim kristalom. Leta 1914 je Frederiks postal Hilbertov asistent za fiziko namesto Alfreda Landeja. Zaradi vojnih razmer je Hilbert plačeval Frederiksovo delo z lastnim denarjem. Po vojni se je leta 1918 Frederiks vrnil v Moskvo. Leta 1917 se je poročil s sestro slovitega skladatelja Dmitrija Šostakoviča. Po letu 1924 je Frederiks vodil raziskovanja tekočih kristalov na univerzi v Sankt Petersburgu, dokler ni bil 20.10.1936 zaprt med Stalinovimi čistkami. V zaporu sta skupaj z L. S. Polakom sestavil tudi razpravo o tekočih kristalih, ki pa je bila objavljena komaj pol stoletja pozneje. Kljub Frederiksovi tragediji je leningrajska šola raziskovanja tekočih kristalov konec 1930-ih in v začetku 1940-ih let znova prodrla z deli Frederiksovega študenta Viktorja Nikolajeviča Cvetkova, ki je bil rojen v Sankt Petersburgu leta 1910. Cvetkov je svoja dela objavljaj celo med nemškimi obleganjem Leningrada leta 1942 (Sonin, 1988, 195; Sonin, 1995, 5-9, 13, 27-28, 40-41, 60, 121, 128; Servos, 1996, 332; [http://www.itri.loyola.edu/displays/c2\\_s3.html](http://www.itri.loyola.edu/displays/c2_s3.html), 1).

8 Sonin, 1995, 84

9 Vill, 11; Lehmann, 1900, 680

10 Tammann, 1925, 1, 288-292; Lehmann, 1900, 698, 701

11 Petrov, 1999, XXI; Hendrix, Lavelut, 1988, 233

12 Tammann, 1925, 292; Kelker, 1988, 31

13 Starogrški izraz »nema« pomeni nit. Naziv je povezan s številnimi črnimi nitmi, ki so jih Friedel in drugi zgodnji raziskovalci opazili pod mikroskopom zaradi napak v zgradbi tekočega kristala. Friedlova raziskovanja defektov v tekočih kristalih iz leta 1922 so nadaljevali šele pol stoletja pozneje (Blinc, Žekš, 1974, 260; De Gennes, 1974, 7; Brinkman, Cladis, 1982, 48; Vilfan, 1984, 180; Plach, Breddels, Rieger, 1992, 186). Namesto nazivov »nematični« in »holesterični« (Vilfan, 1984) danes uporabljamo imena »nematski« in »holesterični«. »Holesterični« tekoči kristali so dobili ime po spojinah holesterola, v katerih so jih najprej opazili.

14 Starogrški izraz »smegma« pomeni milo. Izraz smektik uporabljamo še danes, čeprav tudi za spojine, ki so zelo različne od tradicionalnih mil (Skoulios, Guillon, 1988, 318).

15 Kahn, 1982, 71; Friedel, 1922, 276-277

let pred njim računal le kote med ploskvami kristala. Friedel je na konec svoje razprave priložil še 32 fotografij, podobno kot je to v svojih delih počel Lehmann, ne pa Reinitzer.

Leta 1931 je Vorländer ostro kritiziral Friedlove predloge. Vorländer ni hotel sprejeti razlik med nematsko in smektično fazo. Podobno kot pred njim Lehmann je trdil, da obstaja še veliko »vmesnih stanj«. <sup>16</sup> Smektično fazo je Vorländer imenoval »Bz« (*fließende, schleimig, flüssige Krystalle* pri Lehmannu), nematsko pa »Pl« (*tropfbar flüssige* pri Lehmannu). <sup>17</sup> Tako kot Friedel v svojih kritikah Lehmannu tudi Vorländer ni znal ločiti znanstvene razprave od narodnostne nestrpnosti. Vorländer je menil, da povsem zadostuje Lehmannova delitev tekočih kristalov na tekoče in na židke kapljevine. Kljub njegovi kritiki je Friedlov model ostal v veljavi štiri desetletja, Friedlove nazive za različne faze tekočih kristalov pa uporabljamo še danes. <sup>18</sup> Friedel je razrešil tudi zmedo zaradi podobnosti med smektično in holesterično fazo. Dokazal je, da je podobnost omejena le na posamezne makroskopske pojave, medtem ko je na molekularni ravni holesterična faza veliko bolj podobna nematski kot smektični. <sup>19</sup>

V tretjem obdobju raziskovanja so fiziki začeli tekoče kristale raziskovati predvsem s sipanjem rentgenskih žarkov. Obdobje se je tudi končalo s preglednimi deli vodilnih raziskovalcev kristalov z rentgenskimi žarki. Ewald <sup>20</sup> je v posebni številki vodilne kristalografske revije *Zeitschrift für Kristallographie* še pred nacističnim prevzemom oblasti leta 1931 organiziral pisno razpravo s sodelovanjem vodilnih raziskovalcev tekočih kristalov, med njimi tudi Ornsteina. Izmenjava mnenj se je nadaljevala tri leta pozneje, <sup>21</sup> ko je sir W. H. Bragg vodil srečanje Faradayevega društva, posvečenega tekočim kristalom in anizotropnim raztopinam z uvodnim referatom Oseena. <sup>22</sup> Za uspeh srečanja je v veliki meri poskrbel Bernal, <sup>23</sup> ki je nekaj mesecev prej obiskal Frederiksov laboratorij v Sankt Petersburgu in ga povabil k sodelovanju. <sup>24</sup> Čeprav se Frederiks in sodelavci niso

osebno odpravili v London, so poslali svojo razpravo in tako nadaljevali plodno sodelovanje med vzhodom in zahodom pri raziskovanju tekočih kristalov. Srečanja so se udeležili predvsem Britanci in Nemci, sorazmerno malo pa je bilo Francozov. Oseen je menil, da večina fizikov verjame, da tekočih kristalov ne tvorijo kemijske valenčne sile, temveč molekulske sile, ki niso elektrostatske narave. Podprl je Vorländerjevo trditev, da vsebujejo nematske molekule vsaj po en nesimetričen atom ogljika, ki povzroča optično rotacijo po tridimenzionalnem tetraedrskem modelu vezave, ki sta ga Van't Hoff in Le Bel izdelala leta 1874. <sup>25</sup>

Vorländer je pojasnil svoj pojem »mešana dimenzija«, ki se je uredniku *Z. Kristallographie* zdel dovolj nenavaden, da mu je dodal velik klicaj. Vorländer je trdil, da gre za bistveno lastnost tekočih kristalov, pri katerih prevlada vsaj ena dimenzija in tvori ustrezen tip molekule. <sup>26</sup> Bernal je v razpravi po Vorländerjevem predavanju menil, da do razlike v številu mezofaz po Friedlovem in Vorländerjevem opazovanju prihaja zaradi nenatančne opredelitve pojma mezofaza. <sup>27</sup>

Ornstein je menil, da vsebuje roj okoli  $10^5$  molekul. <sup>28</sup> Roje je opisal po vzoru na Langevinovo teorijo feromagnetizma, medtem ko je Zocher v Pragi razvil teorijo distorzije. <sup>29</sup> Roji so bili videti kot kristali s to razliko, da niso bili konstantni, temveč so si molekule izmenjevali z okoljem. Obenem so bili roji podobni tudi molekulam, čeprav jih zaradi njihove velikosti ni bilo mogoče opisati s statistiko Brownovega gibanja. Roji so dobro opisovali motnost tekočega kristala pri sipanju svetlobe, nepričakovano velike vplive električnih in magnetnih polj ter orientacijo do globine nekaj stotink mm ob stiku s podlago (steklom). Z roji je bilo mogoče pojasniti tudi dvojni lom, diamagnetizem in dielektrično anizotropnost tekočih kristalov. Vendar ne teorija rojev ne distorzijska hipoteza nista opisovali smektikov. <sup>30</sup>

Bernal je menil, da je teorija rojev le učinkovita delovna hipoteza, ki ni utemeljena na lastnostih molekul in ni

16 Vorländer, 1933, 912, 914

17 Kelker, 1973, 28; Kelker, 1988, 27

18 Sonin, 1988, 130-131; [http://www.lci.kent.edu/lc\\_history.html](http://www.lci.kent.edu/lc_history.html), 2

19 Friedel, 1922, 273; Blinc, Žekš, 1974, 260-261

20 Paul Ewald je bil rojen v Berlinu leta 1888. Študiral je na univerzah v Cambridgeu, Göttingenu in Münchnu. Med letoma 1921-1937 je poučeval na politehnični šoli v Stuttgartu. Nato je Nemčijo zapustil in med letoma 1937-1939 raziskoval v Cambridgeu, med letoma 1939-1949 na Kraljevem kolidžu v Belfastu, kjer je leto prej učil Andrews, in nato do leta 1957 na politehničnem inštitutu v Brooklinu. Med letoma 1960-1963 je bil predsednik Mednarodne zveze kristalografov.

21 Rinne, 1933, 1016

22 Kelker, 1973, 1. William Henry Bragg (1862-1942) je študiral v Cambridgeu pri J. J. Thomsonu, kjer je bil leta 1884 tretji *wrangler* pri matematičnem izpitu. Med letoma 1885-1908 je bil profesor matematike in fizike na univerzi Adelaidi v Avstraliji, kjer je sodeloval tudi z Rutherfordom in je šele leta 1905 objavil prve rezultate poskusov. Nato se je vrnil v Anglijo in predaval med letoma 1909-1915 na univerzi v Leedsu in do leta 1923 na Londonski univerzi, dokler ni prevzel položaja profesorja in direktorja RI, kot so bili pred njim grof Rumford, Davy, Faraday, Tyndall in Dewar. Leta 1915 je za raziskovanje strukture kristalov z rentgenskimi žarki dobil Nobelovo nagrado skupaj s sinom W. L. Braggom. Leta 1920 je bil povzdignjen v viteški stan, leta 1935 pa je postal predsednik RS.

23 John Desmond Bernal (1901-1971) je bil rojen na Irskem. Leta 1922 je končal univerzo v Cambridgeu in nato med letoma 1923-1927 raziskoval v RI v Londonu, do leta 1937 na univerzi Cambridge, pozneje pa je bil profesor na londonski univerzi. Med letoma 1963-1966 je bil predsednik Mednarodne zveze kristalografov. Zavzemal se je za mir in je s knjigo *Socialna vloga znanosti* leta 1939 zasnoval »znanost o znanosti«.

24 Sonin, 1995, 75

25 Oseen, 1933, 883; Eckert, Schubert, Torkar, 1992, 21. Joseph Achille le Bel (1847-1930) je bil nečak mineraloga Jeana Baptista Boussingaulta (1802-1887) in dedič velikega premoženja. Van't Hoffa je srečal že kot študenta med njegovim obiskom v Parizu, do odkritja zveze med optično aktivnostjo in strukturo molekul pa je prišel neodvisno dva meseca pred njim.

26 Vorländer, 1933, 899

27 Bernal, 1933, 1064

28 Ornstein, Kast, 1933, 931

29 Zocher, 1933, 945

30 Brown, Show, 1957, 1053-1054

boljša od kakšne druge hipoteze.<sup>31</sup> Še ostreje pa je teorijo rojev zavračal Zocher, ki je že na IV. nemških fizikalnih dnevih v Kissingenu med 18. in 24. 9. 1927 v rojih videl le statistično verjetnost in ne fizikalne realnosti.<sup>32</sup>

Rinne<sup>33</sup> je podal poročilo o stoletju dotedanjih poimenovanj »tekočih kristalov« od Fuchsovih amorfnih snovi iz leta 1833 dalje. Amorfnost kot odsotnost oblike se mu ni zdela primerna, saj so tekoči kristali geometrično kar najbolj kompletni. Zato je Rinne predložil naziv »parakristal«, ki pa se ni prijel.<sup>34</sup> Bolj sprejemljiv je bil izraz »liotropni mezomorfizem«, ki ga je utrdil Lawrence iz Cambridgea v svoji razpravi o sistemih milo-voda.<sup>35</sup>

Bernal se je zavzemal za sistematično in mednarodno usklajeno eksperimentalno raziskovanje tekočih kristalov. Sam je nadaljeval raziskovanja tekočih kristalov s sipanjem rentgenskih žarkov, ki so jih začeli objavljati G. Friedel (1922), M. de Broglie in E. Friedel (1923) ter McBain (1923) desetletje po Lauejevem odkritju. F. Friedel je dokazal plasti v nekaterih milih in smektikih.<sup>36</sup> De Broglie in Friedel sta ugotovila, da so molekule smektikov na vzporednih enako oddaljenih ploskvah, ki so jih po Grandjeanovem odkritju imenovali terase.<sup>37</sup> Bernal je objavil kristalografske meritve trdnih kristalnih faz mezomorfne snovi, ki so bile dotlej presenetljivo zanemarjane.<sup>38</sup> Menil je, da notranjo strukturo tekočih kristalov povzročajo površinske sile.<sup>39</sup> Podal je tudi izjavi, ki staj se pozneje izkazali za še posebno presenetljivi: »Čim bolj študiramo vodo, tem bolj posebne so videti njene fizikalne lastnosti.«<sup>40</sup> in: »Tekoči kristali v celici s svojo lastno strukturo postanejo proto-organi za mehansko in električno delovanje, ki nato tvorijo resnične organe, mišice in živce.«<sup>41</sup>

## 7.2 Vorländer, oče tekočokristalnih polimerov

Naziv »polimer« je prvi uporabil stalni tajnik švedske akademije Jöns Jakob Berzelius (1779-1848) v analitičnem povzetku tedanje literature leta 1833.<sup>42</sup> Leta 1920 je Staudinger objavil,<sup>43</sup> da zelo dolge polimerne molekule z več deset tisoči atomi res obsta-

jajo in tako polimeri niso posebno koloidno agregatno stanje, kot je domneval Skot Thomas Graham (1805-1869) 60 let pred njim. Graham je koloide imenoval za posebno vrsto snovi, ki jih v njegovem času niso poznali v kristalnih oblikah in jih z difuzijo ni mogel spraviti skozi list pergamenta.<sup>44</sup> Medtem ko si je Lehmann prizadeval za priznanje tekočih kristalov kot novega agregatnega stanja snovi, si je dve leti pred njegovo smrtjo Staudinger začel prizadevati za ukinitev koloidnega agregatnega stanja, ki ga je proglasil za posebno dolge molekule. Oba sta se, vsak v svoji generaciji fizikalnih kemikov, prebila skozi dolgoletne kritike do končnega uspeha.

Vorländer je že naslednje leto po Staudingerjevi objavi poskušal sintetizirati tekoče kristalne polimere. Sestavil je palice z eno, dvema ali tremi benzenovimi obroči in opazil naraščajoče temperature njihovih faznih prehodov. Poskušal je pridobiti tekočokristalne polimere, ki bi bili stabilni brez dodajanja topila. Vendar je naletel na težave, saj tališče trdnega, verižnega kristala hitro narašča s povečevanjem dolžine verige. Postopek se je posrečil šele pol stoletja pozneje W. R. Jacksonu in sodelavcem do konca leta 1971 pri Estman Kodakovih laboratorijih v Kingsportu, Tennessee.

Vorländerja lahko upravičeno imenujemo tudi očeta tekočokristalnih polimerov. Raziskovanja te vrste so sicer z njegovo smrtjo deloma zamrla, dokler se ni podjetju Du Pont posrečila prva uspešna prodaja tekočokristalnih polimerov z aromatičnimi amidnimi vlakni, ki so jih razvili v 1960-ih letih. Tekočokristalni polimeri so danes eno najbolj razvijajočih se področij znanosti materialov, saj združujejo dve področji, stoletno raziskovanje tekočih kristalov in raziskovanje polimerov, ki jih kot take bržkone niso definirali pred 1930-imi leti.<sup>45</sup>

## 8 Četrto obdobje raziskovanja tekočih kristalov (1933-1945)

Četrto obdobje je prineslo nove poskuse in razvoj temeljnih teorij. Na koncu tega obdobja je prišlo do

31 Bernal, 1933, 1067, 1069

32 Zocher, 1933, 1079; Zocher, 1927, 791

33 Friderich Rinne, profesor na univerzi v Freiburgu, je umrl leta 1933

34 Rinne, 1933, 1032; Brown, Shaw, 1957, 1052; Kelker, 1988, 7

35 Petrov, 1999, 7. A. S. C. Lawrence je raziskoval leta 1933 v oddelku za raziskovanje koloidov v Cambridgeu, leta 1958 pa v oddelku za kemijo univerze Sheffield

36 Petrov, 1999, 7

37 Brown, Shaw, 1957, 1048, 1107. Maurice de Broglie je bil sedem let starejši brat pozneje slavnejšega Luisa Victorja de Broglia (1892-1987), prejemnika Nobelove nagrade za fiziko leta 1929.

38 Bernal, 1933, 1032

39 Bernal, 1933, 1047

40 Bernal, 1933, 1049

41 Bernal, 1933, 1082

42 Pritikin, 1991, 15

43 Hermann Staudinger (1881-1965) je študiral pri Bayerju v Münchnu in v Halleju, kjer je leta 1903 doktoriral pri Vorländerju (Kelker, 1988, 7). Med letoma 1907-1912 je bil izredni profesor na Visoki tehnični šoli v Karlsruheju, kjer je poučeval tudi Lehmann. Med letoma 1912-1926 je Staudinger postal vodja oddelka za splošno kemijo na Politehniku v Zürichu (ETH), leta 1920 tudi profesor organske kemije (Chayut, 1993, 200; Servos, 1996, 306). Zaradi številnih nasprotnikov obstoja makromolekul je Staudinger dobil Nobelovo nagrado iz kemije za odkritja v kemiji makromolekulskih snovi šele leta 1953, ko je bil star že 72 let. Staudinger se je branil tudi z legendarno Luthrovo: »Tukaj stojim in ne morem drugače«. Vendar je Staudinger leta 1932 polimere primerjal s trdnim steklenim vlaknom in ni sprejel ideje o sukanju polimera (Pritikin, 1991, 20-22), podobno kot je tudi Lehmann ob svojem času nasprotoval teoriji rojev, čeprav je izhajala iz njegovih idej. Najpomembnejši slovenski raziskovalec polimerov je bil Anton Peterlin (1908-1993).

44 Chayut, 1993, 200; Pritikin, 1991, 16; Daniel, Audelbert, 1999, 87. Graham je naziv »koloid« skoval iz starogrške besede *kolla*, ki pomeni lepilo.

45 Donald, Windle, 1992, 2-3, 235; Jackson, 1989, 24-26



skoraj popolne prekinitve mednarodnega sodelovanja, ki je trajalo do konca vojne.<sup>46</sup> Zastoj po letu 1933 je morda povzročilo prepričanje po zborovanju Faradayeve družbe, da je večina raziskovalnih problemov že rešena. Raziskovanje se je deloma nadaljevalo le v Nemčiji in Sovjetski zvezi. Predvsem pa je zastalo preučevanje liotropnih tekočih kristalov, ki si je opomoglo šele v novejšem času z uporabo postopkov, že razvitih pri raziskovanju tehnološko uporabnejših terotropnih tekočih kristalov.<sup>47</sup>

Četrto obdobje raziskovanja tekočih kristalov je prineslo tudi prve uporabe. Lilienfeld je leta 1925 opisal prvi tankoplastni tranzistor (TFT) ki so ga v 1980-ih in 1990-ih letih uporabljali v povezavi s prikazovalnikom iz zasukane nematske površine, ki jo je prvi opisal Mauguin poldrugo desetletje pred Lilienfeldom.<sup>48</sup> Deset let za Lilienfeldom je Marconijeva Wireles Telegraph Company v Veliki Britaniji prva patentirala uporabo tekočega kristala kot svetlobnega senzorja.<sup>49</sup>

Čeprav je Vorländerjev model podolgovatih molekul tekočih kristalov že v preteklem obdobju izgubil fizikalni pomen,<sup>50</sup> je Weygand še leta 1941 skušal določiti posebne lastnosti molekul, potrebne za tvorbo faze tekočega kristala.<sup>51</sup> Iz Vorländerjevih idej izpeljano Bosovo teorijo so sprejeli večinoma fiziki, večina kemikov in fizikalnih kemikov pa je opisovala tekoči kristal kot zvezno snov (kontinuum). Med Bosovimi kritiki je bil tudi Zocher, ki je tekoče kristale začel raziskovati leta 1927. Do konca 2. svetovne vojne je z upoštevanjem makroskopskih lastnosti tekočih kristalov razvil teorijo kontinuum na nemški Tehnični visoki šoli v Pragi, kjer so bili pol stoletja pred tem tekoči kristali tudi odkriti.<sup>52</sup> Vendar sta leta 1937 na sosednji nemški univerzi v Pragi Kurt Sitte in Reinhold Fürth dokazovala, da je razlika med Zocherjevo teorijo kontinuum in splošneje sprejeto Bosovo teorijo rojev le terminološka in da se zato obe teoriji skladata pri velikih

dimenzijah rojev. Sam Zocher je menil, da obe teoriji nimata enakega fizikalnega pomena.<sup>53</sup>

Fizik Peierls je leta 1935 opozoril na možnost prenehanja pozicijske in orientacijske urejenosti trdnih snovi pri določenih temperaturah. Pojav danes imenujemo Landau-Peierlsovo nestabilnost.<sup>54</sup> Peierls je pričakoval, da bodo termična nihanja lažje porušila periodičnost pri manjšem številu dimenzij, kot ga kažejo dvodimenzionalni tekoči kristali. Vendar kot raziskovalec trdne snovi ni dovolj dobro poznal dela Friedla in drugih zgodnjih raziskovalcev tekočih kristalov. Do stika med eksperimentalnimi raziskavami tekočih kristalov in teorijskimi raziskavami faznih prehodov je prišlo šele pol stoletja pozneje, ko so povezali Friedlova raziskovanja smektične faze tekočih kristalov s Peierlsovimi konceptom translacijske in orientacijske urejenosti z dolgim dosegom.<sup>55</sup>

## 9 Peto obdobje raziskovanja tekočih kristalov (1945-1974)

Po 2. svetovni vojni je bilo raziskovanje tekočih kristalov več kot desetletje povsem zapostavljeno. Zdelo se je, da je področje že povsem raziskano, zato ga večinoma niso omenjali niti v učbenikih. Izjeme so bili pomembnejši teorijski prispevki, predvsem Onsagerjeva prva teorija tekočokristalnih polimerov in nematskih palic iz leta 1949, v kateri je izločil vpliv prostornine, da bi dobil orientacijsko ureditev liotropnih tekočih kristalov.<sup>56</sup> Onsager je domneval, da bodo odbojne sile trdnih sredic molekul povsem zadosti za prehod iz izotropne v nematsko fazo.<sup>57</sup>

Do ponovnega zanimanja za tekoče kristale je prišlo na različnih ravneh leta 1957 in 1958: Brown<sup>58</sup> in Shaw sta objavila opis tekočih kristalov z obsežnim popisom dotlej objavljenih raziskav v prestižnem glasilu Ameriškega kemijskega združenja *Chemical Reviews*

46 Kelker, 1973, 1

47 Chandrasekhar, 1977, IX; Frank, 1958; Petrov, 1999, 7-8

48 Poljak Julius Edgar Lilienfeld (1882-1963) je bil med letoma 1910-1926 profesor fizike na univerzi v Leipzigu in leta 1920 tam objavil raziskavo o elektronski emisiji v vakuumu. Raziskovanje vakuumske elektronke je nadaljeval z raziskovanjem trdne snovi. Po emigraciji v ZDA je bil direktor raziskovanja v Ergon Research Laboratory v Maldenu. Med 8.10.1926 in letom 1932 je vložil in dobil 3 patente za osnove tranzistorja s poljskim efektom kovinski oksid - polprevodnik (MOSFET). Predložil je uporabo CuS, vendar ni znano, da bi kdaj sestavil delujoč tranzistorski ojačevalnik. Leta 1935 je postal državlján ZDA (Sah, 1988 1282).

49 Vill, 14; Castellano, 1988, 389; British Patent 441,274 iz leta 1936

50 Ebert, Hartel, 1927, 787

51 Brown, Shaw, 1957, 1051. Conrad Weygand (1890-1945) je poleg Vorländerja sintetiziral največ tekočih kristalov. Po Hitlerjevem prevzemu oblasti je zapustil univerzo v Leipzigu in predaval v Ankari (Brown, Shaw, 1957, 1114; Kelker, 1977, 33)

52 Hans Zocher (1893-1965) je bil rojen v Baden-Liebensteinu. Doktoriral je leta 1920 na Institutu za fizikalno kemijo in elektrokemijo cesarja Wilhelma v Berlinu-Dahlem, kjer je leta 1930 postal profesor. Med letoma 1905-1922 je bil vodilni elektrokemik Nernst profesor na 2. kemijskem institutu v Berlinu, vendar se Zocher ni strinjal z njegovo podporo teorije rojev. Zocher je raziskoval predvsem koloidno kemijo. Med letoma 1937-1945 je bil profesor nemške Tehnične visoke šole v Pragi, kjer je nekoč poučeval tudi Reinitzer. Po vojni je vodil laboratorij za mineralogijo v Riu de Janeiru, kjer še danes ohranjajo tradicijo raziskovanja tekočih kristalov (Sonin, 1988, 108, 113, 161, 164).

53 Sonin, 1988, 164-165; Brown, Shaw, 1957, 1053

54 Slavinec, 1999. Rudolf Ernst Peierls je bil rojen leta 1907 v Berlinu. Po študiju v Berlinu, Münchnu in Leipzigu je med letoma 1929-1932 delal na Politehniku v Zürichu, med letoma 1933-1935 na univerzi v Manchesteru, med letoma 1935-1937 pa v Cambridgeu. Med letoma 1937-1963 je poučeval na univerzi v Birminghamu, med letoma 1963-1974 pa v Oxfordu. Med 2. svetovno vojno je raziskoval jedrske reakcije v Birminghamu, New Yorku in Los Alamosu. Bil je tudi pridružen član Instituta »Jožef Stefan« v Ljubljani.

55 Pindak, Moncton, 1982, 57; Brock, Birgenau, Litster, Aharony, 1989, 52.

56 Donald, Windle, 1992, 3; Saupe, 1998, XV, 6, 14. Lars Onsager je bil rojen v Oslu leta 1903. Na Norveškem je leta 1925 končal višjo tehnično šolo in začel leta 1928 poučevati na Johns Hopkins v ZDA. Leta 1935 je doktoriral na Yalu, kjer je postal leta 1945 redni profesor na Gibbsovi katedri za teorijsko kemijo in si pridobil tudi ameriško državljanstvo. Med vojno je razvil plinsko difuzno metodo za ločevanje uranovih izotopov. Med letoma 1945-1972 je bil profesor teorijske kemije na univerzi v Miamiu. Leta 1968 je dobil Nobelovo nagrado iz kemije za izpeljavo po njem imenovane enačbe medsebojnih odvisnosti veličin v nepovratnih procesih.

57 Vill, 13; Demus, 1988, 53

58 Kemik Glenn H. Brown je po raziskovanju v oddelku za kemijo univerze Cincinnati, Ohio, prešel na univerzo Kent, kjer je vodil institut za tekoče kristale med letoma 1965-1983. Umril je leta 1995.

v Washingtonu; raziskovalci so se sestali na prvem povojnem mednarodnem Faradayevem srečanju o tekočih kristalih; Frank je objavil dopolnjeno Oseenovo teorijo kontinuov;<sup>59</sup> Saupe<sup>60</sup> in Maier sta razvila molekularno teorijo nematskih tekočih kristalov brez Bornovih permanentnih dipolov. Iz zveze med strukturo molekul in točko razbistritve sta ugotovila, da so sile disperzije med močno anizotropnimi molekulami odločilni faktor za nastanek nematika. V prvem približku sta zanemarila vpliv odbojnih sil, povezan z obliko molekul,<sup>61</sup> kar je bilo povsem nasprotno kot v desetletje starejši Onsagerjevi teoriji, ki je upoštevala le odbojne sile. Šele M. A. Cotter in W. M. Gebart sta leta 1977 objavila teorijo, ki je upoštevala sili obeh predznakov.<sup>62</sup>

Razprave Faradayeve družbe o oblikah in medsebojnem delovanju makromolekul in tekočih kristalov leta 1958 so sledile četrto stoletje po podobnih razpravah iste družbe o tekočih kristalih in anizotropnih raztopinah iz leta 1933. Med tem ko naj bi prve razprave in še posebej Oseenov referat s svojo dokončnostjo zavrli nadaljnje raziskovanje, so razprave leta 1958 in Frankova dopolnitev Oseena ponovno vzbudile zanimanje za tekoče kristale, vzporedno z njihovo uporabo v gospodarstvu. Na srečanju na univerzi v Leedsu med 15. in 17. 4. 1958 so sodelovali raziskovalci iz Sovjetske zveze, Nizozemske, Francije, ZDA, Nemčije in Belgije. Nekaj raziskovalcev, ki so poročali že leta 1933, je ponovno nastopilo z referati leta 1958, med njimi Bernal in Lawrence, ki sta nekaj časa oba raziskovala na univerzi Cambridge v Angliji.

Sredi 1960-ih let je Brown organiziral celo vrsto znanstvenih konferenc. Ustanovil je tudi Institut za tekoče kristale pri državni univerzi v Kentu, ki ga je vodil od leta 1965 do upokojitve leta 1983. Leta 1965 je ustanovil Mednarodno združenje za tekoče kristale, katerega prvo srečanje naslednje leto je privabilo 50 raziskovalcev. Danes ima združenje več kot 1000 članov iz okoli 50 držav in organizira srečanja vsako drugo leto.<sup>63</sup>

Leta 1962 je Gray izdal prvo monografijo o tekočih kristalih v angleškem jeziku. S tem je zapolnil vrzel, zaradi katere v preteklih obdobjih študentje v ZDA niso zvedeli niti za obstoj tekočih kristalov.<sup>64</sup> Gray je v prvem delu svoje raziskovalne poti od leta 1953 do začetkov industrijskih raziskav leta 1968 sintetiziral še več tekočih kristalov kot sam Vorländer, ki mu pripisujejo nad 2000 sintez.<sup>65</sup>

## 10 Šesto obdobje raziskovanja tekočih kristalov po letu 1974

### 10.1 Feroelektrični smektiki

Šesto obdobje zaznamuje industrijska uporaba tekočih kristalov, ki se ponujajo tudi kot nadomestilo za katodne elektronke stoletje in četrto po njihovem izumu. Če prejšnja obdobja raziskovanja elektrooptičnih lastnosti tekočih kristalov imenujemo »preizkušanje moči«, potem so 1970-a leta po objavi poročil Heilmeyerjeve skupine časa »neurja« s študijem nematikov za tehnološko uporabo.

Zadnje obdobje, ki smo mu priča še danes, je doba »kolonizacije« s široko zastavljenim raziskovanjem novih elektrooptičnih pojavov v feroelektričnih tekočih kristalih.<sup>66</sup> Pojav spontane polarizacije, ki so ga pozneje imenovali feroelektričnost, in prehod, ki so ga pozneje imenovali »reentranten«, je kmalu po prvi svetovni vojni odkril Valasek v rochellski (ali Seignettovi) soli pri doktorskem delu na univerzi Minnesota. Sol se imenuje po farmacevtu Pierru Seignettu iz francoskega mesta La Rochelle, ki jo je odkril med letoma 1655-1675. Spojina se je dolgo uporabljala v zdravilne namene. Leta 1880 sta brata Curie odkrila njene piezoelektrične lastnosti za uporabo v industriji. Nenavadne lastnosti rochellske soli je opisal tudi Pockels leta 1894. Fazni prehod v rochellski soli ter v mešanici nikotina in vode so leta 1969 poimenovali »reentrantni« po raziskavah Patricije E. Cladis in so o njem objavili že več kot 1000 razprav.<sup>67</sup>

Vendar je v dobi recesije ameriška industrija potrebovala kar nekaj desetletij, da je ugotovila uporabnost Valasekovega odkritja. Medtem je sam Valasek že zdavnaj zapustil to raziskovalno področje. O feroelektričnih smektiki je poročal Williams z RCA v Princetonu leta 1963. Odkrila bi jih lahko že Vorländerjeva skupina v Halleju leta 1909 ali 1911, vendar tedaj še niso poznali koncepta feroelektričnosti. M. E. Huth je v svojem doktoratu pri Vorländerju v Halleju leta 1909 sicer opazoval fazni prehod med smektikom C\* in smektikom A in opisal mikroskopsko sestavo feroelektrika. Vendar tedaj še niso poznali porazdelitev molekul v smektiku in tako nihče ni opazil njegovih feroelektričnih lastnosti.<sup>68</sup> Če bi do odkritja prišlo, bi nekaj let pozneje dodatno podprlo Bornovo teorijo.

59 Vill, 13; Crawford, Žumer, 1996, 1. Anglež F. C. Frank je bil leta 1958 profesor na univerzi v Bristolu.

60 Wilhelm Maier je bil svetovalec Alfreda Saupeja pri njegovi disertaciji (*Diplomarbeit*) na univerzi v Karlsruheju leta 1958. Oba sta bila študenta Wilhelma Kasta v Halleju in v Freiburgu. Kast je do leta 1933 kot Rockefeller fellow delal v Ornsteinovem inštitutu. Med letoma 1937-1945 je Kast raziskoval v Halleju, kjer je leta 1944 pri njem habilitiral Maier. Saupe je bil rojen leta 1925 v Badenweilerju, kjer je bil njegov oče lastnik hotela z zdravilnimi toplimi vreli. Po mobilizaciji v nemških letalskih enotah je med letoma 1945-1948 delal v Angliji kot vojni ujetnik. Med letoma 1949-1955 je študiral na Albert-Ludwigovi univerzi v Freiburgu. Kemijo ga je učil Staudinger. Saupe je doktoriral leta 1958 in nato nekaj let raziskoval tekoče kristale in meril konstante elastičnosti. Leta 1961 se je zaposlil na Institut für Electrowerkstoffe, kjer je sodeloval tudi z Maierjem in postal njegov asistent na univerzi v Freiburgu. Tam je uporabljal NMR za analizo spektrov nematikov. Maier se je leta 1965 ponesrečil v morju, ko se je, čeprav neplavalec, ob vrnitvi s predavanja v Pisi poskušal osvežiti v morju. Saupe je leta 1967 habilitiral iz kemijske fizike v Freiburgu. Leta 1968 je raziskoval pri Brownu na državni univerzi v Kentu in tam odkril čisti smektik C, kar mu je prineslo stalno zaposlitev na univerzi, kjer je predaval o tekočih kristalih. Leta 1992 se je upokojil ([http://www.lci.kent.edu/lc\\_history.html](http://www.lci.kent.edu/lc_history.html), 2; [http://www.itri.loyola.edu/dsply\\_jp/c2\\_s2.html](http://www.itri.loyola.edu/dsply_jp/c2_s2.html), 2; Kelker, 1973, 31, 35, 41-42; Gray, 1996, XI; Saupe, 1998, XI-XIII).

61 Saupe, 1998, 394, 409; Demus, 1988, 53

62 Demus, 1988, 53

63 Vill, 15

64 Castellano, 1988, 390

65 Voll, 1998, 23; Geelhaar, 1998, 91, 96. Anglež George W. Gray, FRS, je bil rojen leta 1926

66 Vill, 12; Blinov, Chigrinov, 1996, XIII, XV

67 Cladis, 1988, 85, 108, 110

O domnevno feroelektričnih tekočih kristalih je razpravljajal tudi Saupe leta 1969 in je pri tem napovedal tudi »modro« fazno strukturo, ne da bi poznal 80 let starejša Reinitzerjeva opazovanja. Istega leta sta G. W. Gray na univerzi Hull v Angliji ter Robert B. Meyer na Harvardu sintetizirala napovedano snov. Leta 1975 sta Robert Meyer in W. MacMillan predložila teorijo povprečnega polja za smektike. Robert Meyer je napovedal možnost feroelektričnih tekočih kristalov leta 1974 in naslednje leto sintetiziral DOBAMBC skupaj z L. Liebertom, L. Strzeleckim in Petrom Kellerjem. Do leta 1990 so odkrili že 250 feroelektrikov, med njimi 50 tekočih kristalov po letu 1984.<sup>69</sup>

Do zgodnjih 1970-ih let ni bilo poročil o uporabnih stabilnih tekočih kristalih pri navadnih temperaturah.<sup>70</sup> Položaj se je hitro spremenil po prvih poročilih Heilmeyerjeve raziskovalne skupine za tekoče kristale pri RCA, ki je vzpodbudila razvoj v drugih laboratorijih. Skupina je raziskovala že dolgo znano snov PAA, ki je bila nematski tekoči kristal le pri temperaturah nad 118 °C. PAA ni bila obstojna na vplive UV-žarkov in ni bila stabilna pri navadnih temperaturah. Pri njej pa so odkrili za prikazovalnike uporabne elektrooptične efekte pri zelo majhnih napetostih, kar je spodbudilo velika pričakovanja in raziskovanja. Odkrili so predvsem dinamično sipanje svetlobe ob toku elektrike skozi tekoči kristal.<sup>71</sup> Prvi uporabni in stabilni nematski tekoči kristal 5CB so pridobili leta 1973 na univerzi v Hullu.<sup>72</sup> Naslednje leto so napovedali in nato odkrili feroelektrične smektike, ki so mnogo bolj uporabni za prikazovalnike zaradi veliko krajših relaksacijskih časov in boljše kotne ločljivosti.<sup>73</sup> Sledil je pomemben prispevek ljubljanskih raziskovalcev, ki so analizirali dinamiko parametra reda v okolici prehoda med smektičnima fazama tekočih kristalov po teoriji faznih prehodov drugega reda Landaua po de Gennesovem zgledu.<sup>74</sup> Teorija je bila podluga desetletje pozneje potrjena z analizo spektrov kolektivnih ekscitacij v okolici faznega prehoda.<sup>75</sup>

## 10.2 Uporava tekočih kristalov v zadnji polovici 20. stoletja

Tekoče kristale so prvič uporabili v 1940-ih letih za polarizatorje svetlobe. Nato so v 1950-ih letih razvili tekoče kristale za temperaturne senzorje v Westinghousovih laboratorijih.<sup>76</sup> Šele tretja večja uporaba so bili prikazovalniki, ki pa obetajo največ. Tekoče kristale uporabljamo tudi za polimerska in grafitna vlakna ter za »redčenje« svetlobe.<sup>77</sup>

Prve primere ravnih prikazovalnikov (FPD) so kazali v laboratorijih že v zgodnjih 1950-ih letih. Leta 1963 je Williams opazil nastajanje zelo pravilnih struktur ali področij v nematskem tekočem kristalu, ki ga je postavil v električno polje nizke napetosti. S tem je sprožil novo obdobje raziskovanja elektrooptičnih lastnosti tekočih kristalov, ki je bilo zapostavljeno skoraj tri desetletja. Heilmeyer je pojav imenoval »dinamično sipanje«. Tako sta Williams in Heilmeyer v raziskovalnem središču Davida Sarnoffa pri RCA v Princetonu, New Jersey, začela izpolnjevati vizijo pionirja televizije Sarnoffa o »televiziji na steni«.<sup>78</sup>

Prikazovalniki iz tekočih kristalov so postali komercialno dosegljivi v 1960-ih letih, vendar so jih uporabljali le za indikatorje in alfanumerične prikazovalnike. Weimer<sup>79</sup> je opisal tankoplastne tranzistorje (TFT) z aktivno matriko tekočega kristala kot stikala prikazovalnikov (AMLCD) že leta 1962. Vendar so bili komercialno uporabljeni komaj pozneje, ko je izboljšana kvaliteta omogočila izdelavo velikih prikazovalnikov.<sup>80</sup> Leta 1969 je James Ferguson z državne univerze v Kentu patentiral prikazovalnik z učinkom polja z zasukanim nematikom, ki ga je skoraj pol stoletja prej opisal Mauguin. V 1970-ih letih so postali prikazovalniki iz tekočih kristalov zelo pomembni, saj so zadovoljili velike potrebe v elektroniki po kompaktnih prikazovalnikih, občutljivih za sprejeto moč reda  $10^{-6}$  W/cm<sup>2</sup> površine. Tako občutljive prikazovalnike so potrebovali za ure od leta 1968 dalje, pa tudi za žepne računalnike,

68 Voll, 1998, 21

69 Vill, 13; Lagerwall, 1999, 1-5, 405. Robert B. Meyer je doktoriral leta 1969 na univerzi Harvard (Blinc, Žekš, 1974, 150; Čepič, 1998, 14)

70 Med Reinitzerjevim odkritjem tekočega kristala leta 1888 in razvojem prvega uporabnega tekočega kristala pri navadnih temperaturah leta 1973 je poteklo le malo več časa kot med odkritjem superprevodnosti Heika Kamerlingh-Onnesa (1853-1926) leta 1911 in odkritjem visokotemperaturne superprevodnosti Nemca J. Georga Bednorza in Švicarja K. Alexa Müllerja leta 1986. Vendar pa so vsem trem raziskovalcem superprevodnosti že dve oziroma le leto dni po odkritjih podelili tudi Nobelove nagrade.

71 Heilmeyer, Zanoni, Barton, 1968; Blinc, Žekš, 1974, 186; Kahn, 1982, 67; Castellano, 1988, 406

72 Gray, 1975

73 Mušević, 1993, 9; Slavinec, 1999, 6

74 Pierre-Gille de Gennes je bil rojen leta 1932 v družini pariškega zdravnika. Leta 1954 je diplomiral na *École Normale*. Med letoma 1955-1959 je raziskoval kot inženir v Centre d'Étude Atomique v Sallay in leta 1958 zagovarjal disertacijo o nevtronskem sipanju in magnetizmu pri A. Abragamu in J. Friedlu. Leta 1959 je raziskoval na univerzi Berkeley, nato pa 27 mesecev pri francoski mornarici. Leta 1961 je postal izredni profesor v Orsayju. Raziskoval je superprevodnike, od leta 1968 pa predvsem tekoče kristale. Leta 1971 je postal redni profesor na *Collège de France*. Uporabil je teorijo faznih prehodov Leva Davidoviča Landaua (1908-1968) iz let 1936-1937 za tekoče kristale. Leta 1991 mu je bila dodeljena Nobelova nagrada za fiziko ker je »odkril, da se postopki za študij pojavov urejenosti pri enostavnih sistemih lahko posplošijo na bolj zapletene oblike snovi, posebno na tekoče kristale in polimere«. Junija 1999 je obiskal tudi Institut »Jožef Stefan« v Ljubljani.

75 Mušević, 1993, 14, 109; Blinc, Žekš, 1978; Bessarab, 1971, 47-49

76 Vill, 14

77 Brown, 1980, V

78 Castellano, Harrison, 1980, 263-264; Williams, 1963, 384; Castellano, 1988, 390. Jud David Sarnoff je bil rojen leta 1891 v Belorusiji in je vodil razvoj radia v ZDA. V začetku januarja 1929 je začel sodelovati z Zworykinom in je usmerjal tudi razvoj televizije, posebno potem, ko je 3.1.1930 postal predsednik RCA.

79 Paul Kessler Weimer je bil rojen leta 1914 v Indiani. Leta 1942 je doktoriral na državni univerzi v Ohiju. Med letoma 1936-1937 je bil asistent v Kansasu. Leta 1939 se je znova zaposlil na državni univerzi Ohio, od koder je leta 1942 prešel k RCA. Januarja 1946 je pri RCA sodeloval pri razvoju slikovnega ortikona in je bil istega leta med prejemniki nagrade »Television Broadcasters« (Murašov, 1947, 168).

80 O'Mara, 1991, 65; Holbrook, McKibben, 1992, 166-167

notesnike, televizije, elektronske igrice in podobne prenosne naprave, ki jih napajajo majhne baterije.<sup>81</sup>

Napredek prikazovalnikov na tekoče kristale je bil že od vsega začetka skokovit. Število neodvisnih slikovnih elementov v njih je v 1970-ih letih naraslo za faktor 10 vsake tri leta in pol, čeprav tu ne gre za eksponentno rast kot pri zakonu Gordona E. Moora za tranzistorje.<sup>82</sup>

Do prodora v ameriško gospodarstvo je prišlo leta 1985, ko je General Motors za različne uporabe v avtomobilih kupil tehnologijo polimerično porazdeljenih tekočih kristalov (PDLC) od univerze v Kentu. Dobiček so v Kentu uporabili za razvoj prikazovalnikov.<sup>83</sup> Pobudo pa je že v 1980-ih letih prevzela Japonska. Leta 1994 je bil trg prikazovalnikov na tekoče kristale vreden 5 milijard dolarjev, ob koncu tisočletja pa že štirikrat več.<sup>84</sup> Toshiba danes ni le vodilni proizvajalec notesnikov, temveč si japonski znanstveniki pridobijo tudi trikrat toliko patentov za prikazovalnike na tekoče kristale kot Evropa in ZDA skupaj. Super zasukani nematski kristali so povsem japonska iznajdba in jih proizvaja le japonska industrija.<sup>85</sup> Sodobna industrija prikazovalnikov na tekoče kristale po dobičku zaostaja le še za industrijo katodnih elektronk.

### 10.3 NMR za raziskovanje tekočih kristalov

Študij faznih prehodov in tekočih kristalov je bil ob svojih začetkih konec 19. stoletja podprt z novimi metodami mikroskopiranja in fotografiranja. Prepoznavni pomen novih odkritij je sredi 20. stoletja zahteval tudi nove metode raziskovanja. Te so našli predvsem v NMR, ki je bila odkrita takoj po 2. svetovni vojni.

Že Stern<sup>86</sup> in Rabi<sup>87</sup> sta raziskovala magnetna polja jeder v snopih atomov ali molekul plinov. Bloch<sup>88</sup> je na univerzi Stanford razvil metodo za določanje magnetnega polja jeder v kapljevinah in v trdnah. Nekoliko drugačno metodo je istočasno leta 1946 odkril Purcell na MIT,<sup>89</sup> tako da sta si raziskovalca leta 1952 delila Nobelovo nagrado za razvoj NMR. V 1960-ih so začeli tiskati tudi posebne serijske publikacije, posvečene NMR, med angleško pisanimi predvsem *Advances in Magnetic Resonance* v New Yorku leta 1965 in *NMR Basic Principles and Progress* v Berlinu leta 1969. Kmalu so sledile tudi periodične publikacije in revije, predvsem *Journal of Magnetic Resonance* v New Yorku leta 1969 in *Nuclear Magnetic Resonance Spectrometry Abstracts* v Londonu leta 1971.

Sočasno z uveljavitvijo prvih revij, posvečenih NMR, se je začela tudi uporaba visoko ločljive NMR za študij faznih prehodov, predvsem na Institutu »Jožef Stefan« v Ljubljani (IJS) v začetku 1960-ih let in na državni univerzi v Kentu, kjer se je leta 1965 zaposlil Doane. Doanova raziskovalna skupina je leta 1986 odkrila polimersko porazdeljene tekoče kristale, pri katerih se je NMR izkazala še posebno uporabno za preučevanje dinamike molekul in faznih prehodov, čeprav ne ločimo med termotropnimi in liotropnimi tekočimi kristali.<sup>90</sup>

Uporaba NMR je omogočila zelo natančno spremljanje sprememb magnetnih polj molekul, predvsem vode, ob zveznih in nezveznih spremembah strukture snovi.<sup>91</sup> Posebno uspešna je bila pri študiju neurejenih feroelektričnih in antiferoelektričnih kristalov, predvsem inkomenzurabilnih sistemov, v katerih so na IJS odkrili solitone<sup>92</sup> in dokazali obstoj fazonskih eksitacij. Pri

81 Vill, 14; Castellano, 1988, 389, 406.

82 Kahn, Birecki, 1980, 79, 91

83 Doane, 2. J. William Doane je bil rojen leta 1935 v Sand Hills v severni Nebraski, vendar se je njegova družina kmalu preselila v Missouri. Leta 1956 je diplomiral na univerzi Missouri in leta 1965 doktoriral z NMR raziskavo. Istega leta se je zaposlil na univerzi Kent, kjer ga je Brown vpeljal v raziskovanje tekočih kristalov. Doane je leta 1974 postal profesor, leta 1983 pa je zamenjal obolelega Browna pri vodenju Instituta za tekoče kristale v Kentu. Med drugim je bil tudi gostujoči profesor na Univerzi v Ljubljani (Gray, 1996, XI-XII).

84 West, 1996, 255

85 [http://www.itri.loyola.edu/dsply\\_jp/c2\\_s2.html](http://www.itri.loyola.edu/dsply_jp/c2_s2.html), 2

86 Nemeč Otto Stern (1888-1969) je diplomiral na univerzi Wrocław. Med letoma 1914-1921 je bil Bornov asistent in nato profesor na univerzi v Frankfurtu. Leta 1922 je skupaj z Walterjem Gerlachom (1889-1979) v Frankfurtu dokazal obstoj magnetnega momenta v atomu. Med letoma 1923-1933 je bil Stern profesor na univerzi v Hamburgu, kjer sta skupaj z Ottom Robertom Frischom, rojenim na Dunaju leta 1904, prva izmerila magnetni moment protona v molekuli vodika. Naslednje leto sta oba zapustila Nemčijo. Leta 1943 je Stern dobil Nobelovo nagrado tudi za odkritje magnetnega momenta protona.

87 Američan Isidor Isaac Rabi je bil rojen leta 1898 in je leta 1919 diplomiral na univerzi Cornell. Med letoma 1928 in 1929 se je izpopolnjeval v Nemčiji, Danski in Švici pri Sommerfeldu, Bohru, Pauliju, Heisenbergu in Sternu. Med letoma 1929-1967 je poučeval na univerzi Columbia, kjer je leta 1937 postal profesor. Pod Sternovim vplivom je razvil resonančni postopek za določitev magnetnih momentov jeder, ki ga je dve leti pozneje uporabil na protonih in devteronih. Med letoma 1940-1945 je raziskoval na MIT. Leta 1944 je dobil Nobelovo nagrado za fiziko, leto dni po Sternu.

88 Američan švicarskega rodu Felix Bloch je bil rojen leta 1905 v Zürichu, kjer je diplomiral. Nato se je odpravil v Leipzig, kjer je leta 1928 doktoriral in dobil štiri leta pozneje prvo profesorsko mesto. Vendar je že naslednje leto odšel zaradi Hitlerjevega prevzema oblasti. Leta 1934 se je naselil v ZDA in poučeval na univerzi Stanford, kjer je postal profesor leta 1936. Med letoma 1942-1945 je raziskoval v laboratoriju Los Alamos. Leta 1954 in 1955 je bil prvi generalni direktor CERN-a.

89 Američan Edward Mills Purcell je bil rojen leta 1912 v državi Illinois. Diplomiral je na univerzi Purdue leta 1933. Po izpopolnjevanju v Nemčiji je leta 1938 doktoriral na Harvardu, kjer je postal profesor leta 1948. Med letoma 1940-1946 je raziskoval v laboratoriju za sevanje na MIT. Raziskoval je tudi spektroskopijo radijskih valov v astronomiji.

90 Vilfan, Vrbančič-Kopač, 1996, 159; Ding, 1994, VII, 1

91 Blinc, 2000, 143; Doane, 1

92 Škot John Scott Russell (1808-1882) je študiral na univerzah v Edinburghu, Glasgowu in Saint Andrews. Leta 1832/33 je prevzel prirodoslovna predavanja na univerzi v Edinburghu po umrlemu Johnu Lesliju (1766-1832), enemu najvidnejših zagovornikov Boškovičeve fizike. Pozneje je za Union Canal Company raziskoval plovbo parnikov po kanalu med Edinburgom in Glasgowom. Tu je leta 1838 prvič opazil soliton, ki ga je opisal 6 let pozneje. Pojav je imenoval »val translacije«. Opazil je tudi, da solitona po srečanju preideta drug čez drugega brez posebnih sprememb, kar je ob ponovnem odkritju 130 let pozneje navdušilo raziskovalce. Vendar Russell v svojem času prevlade valovne teorije ni mogel videti podobnosti med solitonom in delcem. Svoja opazovanja je pozneje uporabil pri konstrukciji ladij. Na evropski celini Russellovo odkritje ni bilo opaženo. Kritizirala sta ga tudi britanska rojaka, astronom George Biddell Eary (1801-1892) in vodilni britanski hidrodinamik George Gabriel Stokes (1819-1903), ki ni verjel v obstoj solitona (Filippov, 1986, 34, 36-38, 42). Čeprav se je Descartesova teorija vrtincev kljub Newtonovi kritiki močno razvila v 19. stoletju v delih Ampčra, Faradayja, Maxwella in Helmholtza, je bilo na sistematično teorijo nelinearnih nihanj in valov treba počakati na teorijo solitonov v drugi polovici 20. stoletja.

inkomenzurabilnem faznem prehodu lahko na daljšem temperaturnem območju opazujemo spreminjanje velikosti osnovne celice, ki se pri navadnem prehodu zgodi v temperaturni točki. Inkomenzurabilnost raztegne fazni prehod od točke na široko temperaturno območje, široko tudi do 111 °C pri  $\text{Rb}_2\text{ZnCl}_4$ .<sup>93</sup> Raztegnitev faznega prehoda daje občutek o obstoju posebnega vmesnega stanja, podobno kot pri tekočih kristalih. Poskus s širokim faznim prehodom je podoben pogledu skozi mikroskop. Razkrije podrobnosti strukture opazovanega objekta, ki ga pri navadnih prehodih vidimo kot točko, podobno kot mikroskop razkrije sestavine, nevidne s prostim očesom. Na podoben način je Voltovo odkritje pred dvema stoletjema omogočilo daljši čas opazovanja električnih pojavov, ki so se v starejših poskusih s praznjenjem leydenske steklenice zgodili v trenutku.

## 11 Sklep

Zdi se, kot da je sodobni svet nekoliko različen od sveta simetriji naših prednikov. Odtod moderno zanimanje za kvazikristale,<sup>94</sup> neurejene strukture in fraktale, povezano tudi s spoznanji nanotehnologij o zapletenosti struktur, ki se nam pri majhnih povečavah zdijo simetrične. Prve dvome v simetrijo kot osnovno lastnost kristala je postavil Peierls v letu rojstva avtorja te razprave. Ker elektronom v enodimenzionalni kovini pri nizkih temperaturah najbolj ustreza perioda, enaka premeru Fermijeve krogle, z njo pokvarijo nesorazmerno

periodo ionske kristalne mreže.<sup>95</sup> Četrto stoletja pozneje je ideja dobila tudi eksperimentalno oporo pri raziskovanju kondenzacije normalnega nihanja kristala v feroelektrikih in antiferoelektrikih.

Starogrški opis narave s tremi gradniki (zemljo, vodo, zrakom) in ognjem morda ni bil nikoli povsem zavržen. Pred poldrugim stoletjem se je Crookesu in drugim raziskovalcem zdelo, da se četrto agregatno stanje kaže pri razelektritvah v katodnih elektronkah. Ob naraščanju njihovega gospodarskega pomena se morda zdi, da so četrto agregatno stanje ravno tekoči kristali.<sup>96</sup> Sprva so bili raziskovani le kot prehod med agregatnima stanjema, raztegnjen iz točke na temperaturni interval. Zaradi izjemne tehnološke uporabnosti postajajo danes prav tako važni kot obe stanji, na katerih prehodu so bili odkriti.

Liotropni tekoči kristali v človeških možganih so edina snov, sposobna samozavedanja. Tekoči kristali so najbolj primerna stanja za živo snov, saj kombinirajo molekulsko urejenost in neurejenost med povsem neurejenim izotropnim fluidnim stanjem, ki je mrtvo, in povsem urejenim trdnim stanjem, ki je znova mrtvo. Tekoči kristali v industriji in v živi snovi so pravzaprav različnih tipov, vendar enakih zvrsti, kar omogoča uporabo enakih fizikalnih postopkov.<sup>97</sup> Sodobna pozornost, posvečena liotropnim snovem ob tehnološko uporabnejših termotropnih tekočih kristalih, zato obeta številna nova spoznanja.

## 12. Važnejši dogodki pri raziskovanju tekočih kristalov

Čas	Kraj	Raziskovalec	Odkritje
1846	Edinburgh	Forbes	Prva uporaba naziva »tekoči kristal« za ledenike
1854	Berlin	Virchow	Prvi opis liotropnega tekočega kristala v mielinu
1879	Dunaj	Brücke	Opazovanje mielina pod polarizacijskim mikroskopom
1888	Praga	Reinitzer	Odkritje termotropnega tekočega kristala holesterilbenzoata
1888-1908	Karlsruhe	Lehmann	Tekoči kristali kot posebna stanja snovi
1901-1902	Tartu	Tammann	Kritika Lehmannovega opisa tekočih kristalov kot posebne faze
1904	Karlsruhe	Lehmann	Prva monografija o tekočih kristalih
1909	Amsterdam	Prins	Prvi doktorat o faznih diagramih tekočih kristalov
1908-1938	Halle	Vorländer	Oblika molekul vpliva na pojavljanje tekoče kristalne faze
1907-1929	Pariz	Friedel	Proti tekočim kristalom kot samostojnim enotam
1906-1909	Gdansk	Bose	»Kinetična« teorija rojev molekul v obliki elipsoidov
1908-1938	Aachen	Schenck	Podpora Lehmannu proti Tammannu
1916	Berlin	Born	Permanentni električni dipoli v tekočem kristalu
1921-1937	Uppsala	Oseen	»Kinetični« opis tekočih kristalov kot kontinuov
1924-1936	Sankt Petersburg	Frederiks	Sovjetska šola raziskovalcev tekočih kristalov, teorija kontinuov
1927-1945	Berlin, Praga	Zocher	Teorija kontinuov, kritika Bosove teorije
1931	Utrecht	Ornstein	Podpora Bosovi teoriji tekočih kristalov
1935	Anglija	Peierls	Izginotje pozicijske in orientacijske urejenosti trdnih snovi
1961-	Ljubljana	Blinc	Uporaba NMR za študij tekočih kristalov
1965	Kent	Brown	Ustanovitev Instituta za tekoče kristale pri univerzi Kent
1968	ZDA	RCA	Tekoči kristal PAA
1973	Hull	Gray	Prvi uporabni in stabilni tekoči kristal 5CB
1974-1975	ZDA	Meyer	Napoved in odkritje feroelektričnih tekočih kristalov
1991	Paris	De Gennes	Nobelova nagrada za raziskovanje zgradbe tekočih kristalov in polimerov
1993	Ljubljana	Muševič	Potrditve napovedanih lastnosti prehoda med smektičnima fazama

93 Južnič, 1980, 29

94 Neperiodične strukture z ikozaedrično simetrijo, ki imajo orientacijsko urejenost dolgega dosega, so pa brez translacijske simetrije. Takšne »nekristalne kristale« so odkrili leta 1984 v nasprotju s pričakovanji dotedanje kristalografije. Pozneje se je izkazalo, da so v naravi zelo pogosti (Senechal, 1995, XI, XXI).

95 Južnič, 1980, 1

96 Kahn, 1982, 66; Urbančič, 1992, 56

97 Petrov, 1999, 2, 68, 509

## 150-letnica napršnih vakuumskih tankih plasti \*

**Dr. Stanislav Južnič**

Letos mineva 150 let od prvega objavljenega opisa naprševanja tankih plasti. V počastitev pomembne obletnice opisujemo razvoj raziskovanja tankih plasti v svetu in pri nas.

Sodobni naziv za specializirano tehnologijo tankih plasti se uporablja le za plasti, ki jih zgradimo s procesi nalaganja atoma na atom in ne s tanjšanjem razmeroma velikega kosa snovi. Tanke plasti uporabljamo v optiki kot odbojne plasti, filtre in antirefleksne plasti. V elektroniki jih uporabljamo za uporovne plasti, kondenzatorje in številne komponente v mikroelektroniki. V strojništvu jih uporabljamo za zaščito orodij in strojnih delov pred obrabo. Tanke plasti nam med drugim pridejo prav tudi kot funkcionalne in dekorativne plasti, kot elektrokromne plasti na pametnih oknih, ki prepuščajo infrardečo svetlobo samo v eno smer.

Tanke plasti lahko pripravimo z elektrokemijskimi postopki (galvanski nanos, kemijski nanos, anodna oksidacija), termičnimi in plazemskimi pršilnimi (sprej) postopki, kemijskimi postopki iz parne faze (CVD) ter fizikalnimi (vakuumskimi) postopki (PVD, naparevanje, naprševanje). Zaradi slabih vakuumskih materialov in sistemov so fizikalni postopki ostali predvsem laboratorijska posebnost vse do srede tridesetih let 20. stoletja.

Omejili se bomo na odkritje naprševanja. Ta netermični način uparitve snovi so prvič opazili pred poldrugim stoletjem po obstreljevanju kovinske katode z ioni visokih energij. Sprva je motilo raziskovalce katodnih elektronk. Danes je razmerje povsem obrnjeno, kot se v življenju rado zgodi. Tivna razelektritev je le še zanimiv svetlobni pojav. Raziskovanje nekoč motečega pojava naprševanja tankih plasti se je razvilo v eno najbolj donosnih sodobnih tehnologij.

### Odkritje ionskega naprševanja v Londonu

Leta 1848 sta pravnik William Robert Grove (1811-1896) in bogati trgovec z vinom John Peter Gassiot (1798-1877) skupaj raziskovala taljenje platinastih elektrod. Pariški akademik in profesor na Sorbonni César Mansuète Despretz (1792-1863) je Groveja opozoril na močne induktorje, ki jih je Henrich Daniel Ruhmkorff (1803-1877) iz Hannovera začel prodajati v svoji pariški delavnici. Z izpopolnjeno opremo se je Groveju 27. 12. 1851 v Londonu posrečil znameniti poskus, o katerem je deset dni pozneje pisal Kraljevi družbi. Poročilo so prebrali, brez šale, na prvega aprila dan leta 1852.

Grove je prvi opazil in opisal nabiranje kovine na stenah izpraznjene cevi po razelektritvi Ruhmkorffovega induktorja. Madež kovinskega oksida je bil podobne barve kot pri fotografskem postopku pravkar umrlega Francoza Louisa Daguerreja (1789-1851). Ko je Grove elektrodi zamenjal, je lahko madež povsem odstranil.

V zaprti cevi ni bilo drugih kovin. Zato je domneval, da katodni žarki razpršujejo delce kovine iz elektrode, ki

se potem nabirajo na steklu ob strani. Madež je opazoval tudi z mikroskopom pri dvestokratni povečavi. Temperatura v elektronki je bila prenizka za izparevanje kovine, zato ga je pripisal razprševanju po trkih ionov. Vedel je, da je odkril novo vrsto pojavov in pomembno podobnost med razelektritvami v vakuumu in elektrolizo.

V dodatku k razpravi je ponudil razlago podobno opisu tankih plasti pri elektrolizi, ki ga je objavil Leopold Nobili (1784-1835), profesor fizike v florentinskem Nadvojvodovem muzeju. Grove je preroško napovedal, da bodo nadaljnje raziskave prinesle številna zanimiva odkritja. Dokazoval je, da gre pri njegovemu poskusu za dejanski prenos snovi platine med električnim praznjenjem.

S podobnimi poskusi se je dve leti pozneje ukvarjal Michael Faraday (1791-1867), ki je leta 1857 dobil tanko plast po eksploziji kovinske žice v vakuumu. Prve raziskave so dajale predvsem kvalitativne ugotovitve o časovnem poteku nalaganja tanke plasti in o njeni legi glede na elektrodi.

Naslednje leto je Faraday nagovoril Gassiota naj razišče vplive »katodnih žarkov« na kovine. Gassiot je dokazal, da razprševanja katode iz platine ne morejo povzročati svetlobni pojavi pri razelektritvi, ki potekajo v drugi smeri. Preprečil je nastajanje kovinske usedline na stekleni steni okrog katode izpraznjene cevi, pred katero je postavil dodatno odprto cev z manjšim premerom. Katoda je ostala mrzla in nepoškodovana.

Omeniti velja, da so ionsko naprševanje odkrili v londonski visoki družbi, kjer so se s poskusi ukvarjali ljubiteljsko. Podobno kot dve desetletji mlajši pivovarnar James Prescott Joule (1818-1889) v termodinamiki, je trgovec z vinom John Peter Gassiot (1798-1877) opravil pomembna raziskovanja po odkritju naprševanja tankih plasti. Tako se je tisti čas razvila neka vrsta tesnega sodelovanja med proizvajalci dobre kapljice in eksperimentalne fizike, ki jo seveda ne gre zavreči tudi v sodobnem času. Znameniti londonski gentleman-znanstvenik je bil tudi poznejši raziskovalec tankih plasti William Crookes (1832-1919).

### Plücker v Bonnu

Pomembnejše razprave londonskih raziskovalcev so Nemci sproti prevajali, kmalu pa so začeli objavljati tudi svoja odkritja. Matematik Julius Plücker (1801-1868) je po smrti sodelavca na univerzi v Bonnu prevzel tudi pouk eksperimentalne fizike. Ob hkratnem eksperimentiranju in raziskovanju v matematiki je Plückerja postal ena najzanimivejših oseb v zgodovini znanosti. V eksperimentalna raziskovanja je vnesel matematičnega duha, saj je opisoval vakuum kot nedosegljivo limbo. Leta 1848 je obiskal Faradaya in začel z njim tesno sodelovati. V prvih razpravah o razelektritvah v razredčenih plinih je deset let pozneje opisal, kako je med razelektritvijo »pozlatil, posrebril ali pobakril steklene stene izpraznjene cevi«.

\* Predavanje na 9. mednarodnem srečanju »Vakuumsko znanost in tehnika«, ki je bilo 15.5.2002 v Trakoščanu

## Robida v Celovcu

Najpomembnejše raziskave katodnega razprševanja je med slovenskimi znanstveniki objavil Stefanov gimnazijski profesor in razrednik Karel Lucas Robida (1804-1877) v Celovcu. V času Robidove objave je Stefan ravno dobil prvo plačano namestitev na dunajski zasebni realki.

Robida je razpršil priostreno elektrodo iz platine in »napravil bel okrogli madež iz ogromnega števila zrn platine, ki so se pri visokih temperaturah nalagale na ploščo... Madež je tem bolj bel, čim tesneje ležijo delci platine drug na drugem in tem bolj vijoličen, čim bolj se razmahne svetlobno nihanje...« Robida je objavil svojo razpravo le pet let po Grovejevem odkritju razprševanja kovin in nekaj mesecev pred Plückerjevimi opisi. Robida je bil prvi slovenski raziskovalec ionskega naprševanja in predhodnik cele veje uporabne znanosti v sodobni Ljubljani, ki se je medtem razširila tudi na njegovo rojstno Malo vas pri Ježici.

Med prvimi raziskovalci tankih plasti na Hrvaškem moramo gotovo omeniti Johanna Puluja (1845-1918), ki je bil asistent na pomorski akademiji na Reki. Reška pomorska šola je tedaj že imela stoletno tradicijo, saj je tam med letoma 1773 in 1784 matematiko poučeval domačin Franc Ksaver Orlando (1723-1784), sodelavec ljubljanskega profesorja Gabrijela Gruberja. Puluj je pozneje habilitiral na Dunaju in na Stefanovem fizikalnem inštitutu raziskoval tanke plasti. V eksperimentiranju z vakuumom se je izpopolnil pri Kundtu u Strassburgu, ki je leta 1886 objavil prvo razpravo v celoti posvečeno tankim plastem. Puluj je končno odšel v Prago in sodeloval z Ernstom Machom. Tudi Mach je sodeloval z Rečani, ki so po njegovih navodilih fotografirali in merili gibanje hitrih izstrelkov v morju. Še tesneje je bil povezan s Kranjsko, kjer so živeli njegovi starši.

## Uporaba tankih plasti v Sloveniji

Sredi tridesetih let 20. stoletja so pri nemškem podjetju Leybold razvili prve naprševalnike za uporabo v indu-

striji. Dve desetletji pozneje smo novosti začeli uporabljati tudi v Sloveniji. Naparevanje tankih plasti so začeli uporabljati v Ljubljani nekaj let pred naprševanjem. Leta 1955 so v tovarni Saturnus pričeli s proizvodnjo parabol za avtomobilske žaromete, ki so jih naredili s postopkom vakuumskega naparevanja. Prvo napravo za naparevanje aluminija, po lepi slovenski navadi preimenovano v »Janeza«, so kupili pri angleškemu podjetju Edwards iz Crawleyja. Leta 1960 ustanovljena Iskra-Elektrooptika je začela proizvajati optične naprave in tankoplastne komponente. Med letoma 1974 in 1977 so na Inštitutu za elektroniko in vakuumsko tehniko pod vodstvom dr. Evgena Kanskega (1926-1987) razvili tehnologijo izdelave miniaturnega potenciometra. Proizvodnjo so prenesli v zamejsko tovarno Mipot v Krmini pri Gorici.

Tankoplastne tehnologije uporabljajo v Iskrini tovarni kondenzatorjev v Semiču, Iskri polprevodniki (danes Semicon) v Trbovljah, pri proizvodnji kovinoplastnih uporov in tekočerkristalnih prikazalnikov v bivši Iskrini tovarni Upori v Šentjerneju in seveda v nekdanji Iskrini tovarni Mikroelektronika. V Laboratoriju za mikroelektroniko na Fakulteti za elektrotehniko že tri desetletja razvijajo mikroelektronske tehnologije in sončne celice.

S temeljnimi in aplikativnimi raziskavami tankih plasti se že več kot štirideset let ukvarjajo tudi na Odseku za tanke plasti in površine Inštituta »Jožef Stefan«.

## Sklep

V desetletjih po Grovejevem odkritju so Robida, Puluj in drugi raziskovalci, povezani s slovenskimi in hrvaškimi deželami, veliko prispevali k pravilnemu opisu naprševanja tankih plasti. Zato ni presenetljivo, da so danes tanke plasti prestižno področje slovenske in hrvaške uporabne znanosti. Razprševanje kovin z ioni ni več le škodljiv pojav, ki uničuje katode in onesnažuje plazmo. Poldrugo stoletje po odkritju ga znamo med drugim uporabiti tudi za čiščenje in jedkanje površin trdnih snovi, za nanašanje tankih plasti in za analize površin, kot bomo na tem srečanju še slišali.

# NASVETI

## UPORABA PROFILOMETRA PRI ANALIZI POVRŠIN IN TANKIH PLASTI

Miha Čekada, Institut »Jožef Stefan«, Jamova 39, 1000 Ljubljana

### 1 Uvod

Pri mnogih procesih površinske obdelave, pa naj bo to znanstvenoraziskovalno delo ali industrijska praksa, se srečamo z vprašanjem hrapavosti površine. Pogosto se zadostimo že z enim podatkom, neredko pa nas zanimajo še razni defekti na površini, njihova oblika in porazdelitev.

Najprimernejše orodje za takšno analizo je profilometer. Tipalo naprave je igla (ponavadi diamantna), ki drsi po površini. Meritev je rutinska in ne zahteva nobene priprave vzorca, rezultat pa je profil površine, tj. odmik v odvisnosti od lege. Sila, s katero igla pritiska na vzorec, mora biti čim manjša, da se površina ne poškoduje med meritvijo. Pri standardnih profilometrih je ta sila reda velikosti nekaj mN, tako da so primerni za analizo večine trdnih snovi.

### 2 Osnovni parametri hrapavosti

Za karakterizacijo profila je definirana vrsta parametrov, ki se uporabljajo kot merilo površinske obdelave. Prvi korak analize je izračun sredinske črte profila z metodo najmanjših kvadratov. Vsa nadaljnja analiza sloni na odklilih od sredinske črte. Najpogosteje uporabljen parameter je srednja hrapavost  $R_a$ , ki je definirana kot povprečje absolutne vrednosti odklila:

$$R_a = \frac{1}{L} \int_0^L |y(x)| dx$$

kjer je  $L$  referenčna razdalja, na kateri smo izvedli meritev. Pogosto je že ta vrednost dovolj za primerjanje vpliva različnih postopkov obdelave na stanje površine.

Za natančnejšo analizo pa to ne zadostuje, zato se uporablja še vrsta drugih parametrov. Omenimo le najbolj znane. Namesto povprečja absolutne vrednosti se uporablja tudi povprečni kvadrat odklila:

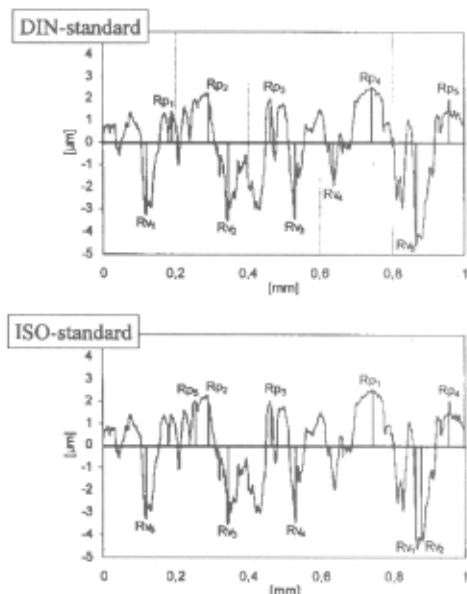
$$R_q = \sqrt{\frac{1}{L} \int_0^L y^2(x) dx}$$

Srečamo še največji odmik nad sredinsko črto  $R_p$  (»najvišji hrib«) in največji odmik pod njo  $R_v$  (»najgloblja dolina«), večkrat naletimo tudi na njuno vsoto  $R_t = R_p + R_v$ .

Omenimo še parameter  $R_z$ , definiran je kot:

$$R_z = \frac{1}{5} \left[ \sum_{i=1}^5 R_{p_i} - \sum_{i=1}^5 R_{v_i} \right]$$

Gre torej za razliko med petimi najvišjimi in petimi najnižjimi točkami profila. Pri tem pa je treba biti previden, katerih pet točk je najvišjih oz. najnižjih. Parameter  $R_z$  je namreč malo drugače definiran v DIN- kot v ISO-standardu (glej sliko 1). Pri DIN-standardu profil razdelimo na 5 enakih delov in v vsakem vzamemo najvišjo ter najnižjo točko. Pri ISO-standardu pa izberemo pet najvišjih/najnižjih točk v celotnem profilu. Pomembno vprašanje je tudi, kako izraziti mora biti vrh, da ga priznamo. V uporabi je merilo, da mora biti njegova relativna višina vsaj 1 % najvišjega/najnižjega vrha v profilu.



Slika 1: Izbera petih najvišjih in najnižjih odklilov za izračun parametra  $R_z$ : DIN-standard (zgoraj) in ISO-standard (spodaj)

### 3 Uporaba filtrov

Vsi parametri hrapavosti so definirani glede na sredinsko črto. Pogosto, še posebej pri merjenju daljših profilov, pa vzorec ni več raven. Takrat ne bomo več merili hrapavosti vzorca, temveč njegovo obliko. Potrebujemo torej metodo, ki bo izločila vpliv oblike vzorca in izluščila le hrapavost.

Poglejmo si obliko vzorca nekoliko podrobneje. Glede na značilno širino neravnin (imenujemo jo tudi »valovna dolžina«) razlikujemo tri prispevke k celotni hrapavosti vzorca /1/:

- 1) hrapavost: »valovna dolžina« je velikostnega reda nekaj mikrometrov, amplituda pa je odvisna od stopnje končne površinske obdelave (npr. gradacija polirnega sredstva)



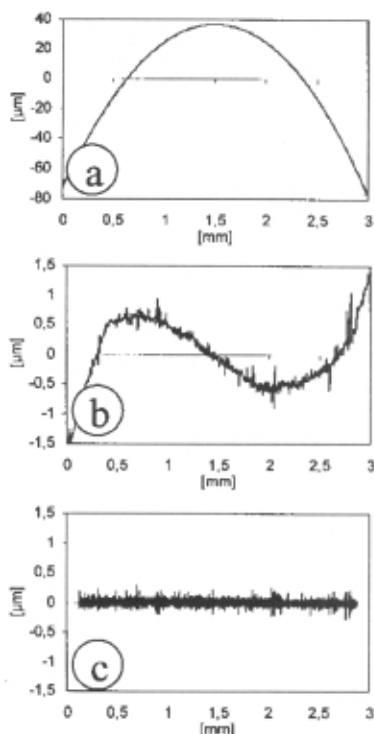
- 2) valovitost je posledica neenakomernosti obdelave; značilna »valovna dolžina« je nekaj desetink milimetra
- 3) oblika: v tem primeru gre za obliko vzorca kot celote; »valovna dolžina« je v centimetrskem področju.

Če je vzorec raven, obliko izločimo z že omenjenim izračunom sredinske črte. Če je vzorec okrogel (ali kakšne druge enostavne oblike), lahko z nelinearno regresijo vzorec »poravnamo«. Takšno prilagajanje pa odpove pri valovitosti, saj je v splošnem ne poznamo in bi potrebovali množico parametrov (npr. polinom visokega reda).

Rešitev je v uporabi filtrov. V osnovi gre za podoben problem kot pri frekvenčnem filtriranju signalov. S Fourierovo transformacijo dobimo frekvenčni spekter signala. Le-tega množimo s filtrom, ki pobere npr. le visoke frekvence, prepusti pa nizke. Tako popravljeni spekter transformiramo nazaj in dobimo v tem primeru zglajeni signal.

Na enak način lahko filtriramo profil površine. Če uporabimo filter, ki prepušča nizke frekvence (low-pass filter), pobere hrapavost in obdržimo valovitost. Nasprotno, če filter prepušča visoke frekvence (high-pass filter), pobere valovitost in obliko, obdržimo pa hrapavost. Slednji način je torej primeren za izračun hrapavosti nagubanih vzorcev.

Na sliki 2a je primer profila okroglega vzorca. Ker je hrapavost bistveno manjša od oblike, je iz takega profila izračunan parameter  $R_a$  popolnoma napačen, pa še močno je odvisen od dolžine meritve. Ker je vzorec okrogel, poskusimo s prilagajanjem na obliko krožnice, rezultat je na sliki 2b. Čeprav je hrapavost že lepo razvidna, profil še vedno ni gladek. Gre za prej omenjeno valovitost - vzorec ni popolnoma okrogel. Odmiki od krožnice so dovolj veliki, da še vedno ne moremo



Slika 2: Primer profila realnega okroglega vzorca: a) izmerjeni profil, b) profil, prilagojen na obliko krožnice, c) filtrirani profil

izračunati hrapavosti ( $R_a$ ). Šele uporaba filtra (slika 2c) odpravi to valovitost kakor tudi krožno obliko. Pomembna prednost filtra je tudi ta, da nam oblike niti ni treba poznati.

Posebej je treba opozoriti na to, da filtriranje delno vpliva tudi na hrapavost. Zato ne smemo nikoli primerjati filtriranih rezultatov z nefiltriranimi. Še več. Obstaja več vrst filtrov, pa tudi mejno frekvenco lahko spreminjamo. Večina meritev hrapavosti je primerjalne narave, npr. s spreminjanjem parametrov obdelave želimo hrapavost zmanjšati na minimum. Pri tem je ključno, da smo naredili vse meritve pri enakih pogojih (enaka referenčna razdalja, enak tip filtra, enaka mejna frekvenca), sicer rezultati med seboj niso primerljivi.

### 4 Posredne meritve s profilometrom

Na kratko si pogledjmo še nekaj drugih možnosti uporabe, ki nam jih daje profilometer.

Za merjenje debeline tankih plasti ni univerzalne metode /2/. Eden od načinov je ta, da pred nanosom tanke plasti del podlage zastremo z masko. Med nanosom tako nastane stopnica, ki jo s profilometrom zlahka izmerimo. Metoda je sicer enostavna, slaba stran pa je v tem, da moramo vzorec predhodno pripraviti. Dodatne težave se lahko pojavijo zaradi neostre stopnice. Kombinacija preveč oddaljene maske, neenakomerne rasti plasti in ukrivljenosti vzorca lahko privede do tega, da je stopnica zelo neizrazita, kar onemogoča ponovljivo meritev debeline. To pride še posebej do izraza pri tanjših plasteh (pod  $1 \mu m$ ).

Prej omenjeno težavo – ukrivljenost vzorca pa lahko s pridom uporabimo za merjenje notranjih napetosti v plasti /3/. V tankih plasteh so pogosto visoke notranje napetosti, kar lahko privede do pokanja ali celo luščenja plasti. Vzrok za to je razlika v temperaturnih koeficientih raztezka plasti in podlage (če poteka nanos pri višjih temperaturah) in veliko število točkovnih napak (velja predvsem za vakuumске postopke nanašanja). Zaradi notranjih napetosti še vzorec ukrivi, kar lahko izmerimo s profilometrom. Če je plast veliko tanjša od podlage (kar pri tankih plasteh skoraj vedno drži), za izračun notranjih napetosti ( $\sigma$ ) uporabimo Stoneyjevo enačbo:

$$\sigma = \frac{1}{6R} \frac{d_s^2}{d_f} \frac{E_s}{1 - \nu_s}$$

$E_s$ ,  $\nu_s$  in  $d_s$  so elastični modul, Poissonovo število in debelina podlage,  $d_f$  debelina plasti,  $R$  pa radij ukrivljenosti. Zelo ugodno je, da ne potrebujemo elastičnih konstant plasti, ki jih pogosto ne poznamo.

Na koncu omenimo še možnost snemanja 3D-topografije površine. Standardni profilometri merijo le v eni smeri, toda če naredimo niz vzporednih meritev in jih zložimo skupaj, dobimo približno 3D-sliko površine. Zmogljivejši profilometri to naredijo avtomatsko, kar je že nekakšna »konkurenca« mikroskopu na atomsko silo (AFM).

### Literatura

/1/ H. Dagnall M.A., Prüfung von Oberflächen, Rank Taylor Hobson, Leicester, 1996  
 /2/ M. Čekada, Vakuumbist 20 (2000) 1, 16-19  
 /3/ M. Čekada, P. Panjan, I. Urankar, B. Navinšek, Materiali in tehnologije (v tisku)

## VARNOST PRI DELU V VAKUUMSKI TEHNIKI

Tudi v vakuumski tehniki moramo skrbeti za varnost, saj je kar nekaj nevarnosti za poškodbe, moramo pa vedeti zanje in se jih izogibati oz. se moramo pred njimi primerno zaščititi.

Vakuum ni okolje za bivanje živih organizmov, z izjemo sporogenih mikroorganizmov. Pri človeku nastopijo težave, če se tlak, na katerega je organizem navajen, spremeni (zniža). Slabo počutje nastane že pri nekoliko nižjem tlaku, *višinska bolezen* pa že pri tlakih pod 700 mbar, vendar o tem v tem sestavku ne bomo pisali.

Resna nevarnost je **implozija** steklenih vakuumskih posod, poveznikov, elektronk (tudi katodne TV-elektronke!). Implozija je podoben pojav kot eksplozija, ki je vsem nam bolj poznana, učinek pa je skoraj enak. Crepinje letijo na vse strani in lahko hudo poškodujejo osebe in stvari, ki so v bližini.

Evakuirana posoda mora prenašati velike obremenitve. Pri notranjem tlaku 1 mbar ali nižjem je sila okoliške atmosfere zraka na kvadratni centimeter njene površine 10 N (to je sila, ki bi jo povzročila utež z maso 1 kg na cm<sup>2</sup>). Sami si lahko izračunate, kolikšna je sila na katodno TV-elektronko vašega televizijskega aparata ali vsaj na njegov zaslon (ekran).

Steklene vakuumске posode so sicer dimenzionirane tako, da prenesejo obremenitev atmosferskega zraka, vendar se zgodi, da kdaj trd predmet udari vanje, in že je nesreča tu. Da bi se izognili takim »slučajnostim«, moramo vse vakuumске steklene posode (npr. poveznike) obdati s kovinsko varovalno mrežo. Pri delu s steklenimi sistemi pa moramo nositi zaščitna očala ali obrazne (presojne) ščite iz pleksija. Ionizacijske steklene elektronke, ki so merilniki tlaka za področje od 10<sup>-3</sup> do 10<sup>-12</sup> mbar, moramo zavarovati pred udarci (ali implozijo v njeni bližini) na podoben način, tj. s kovinskim oklopom. Stekleni vakuumски sistemi se najbolj uporabljajo v laboratorijih, v industriji so navadno kovinski in zato ni bojazni, da bi prišlo do implozije. Tudi steklene Dewarjeve posode (termovke) so glede tega nevarne, če implodirajo. Tiste, ki jih uporabljamo za shranjevanje toplih ali ohlajenih pijač, ali drugih živil, v vakuumski tehniki pa za shranjevanje tekočega dušika, so navadno dobro zaščitene, vendar se tudi zgodi, da že zaradi »rahlega« udarca (po steklu) implodirajo.

Vakuumски sistemi, tako stekleni kot kovinski, niso grajeni za nadtlake. Tudi veliki shranjevalniki za tekoči dušik ne, zato pa morajo imeti varnostne izpustne ventile. *Tekoči dušik (in helij)*, ki se v vakuumski tehniki (pa tudi drugje) uporablja kar pogosto za hlajenje adsorpcijskih materialov, pasti in lovilnikov par, je potencialno nevaren, če izpareva v slabo prezračenem prostoru, ker izriva zrak in ustvarja atmosfero, ki je »revna« s kisikom. En liter tekočega dušika proizvede 650 l plina (pri standardni temperaturi in tlaku). Bolj pogoste pa so opekline na koži, ki nastanejo, če nespretno nalivamo tekoči dušik in nam pade kapljica na kožo na tako mesto, da tam tudi izhlapi. Takrat odvzame toliko toplote s kože, da le-ta na tistem delu zmrzne. Posledica je znana: koža se vname. Posebno hudo bi bilo, če bi kapljice tekočega dušika zašle v čevelj.

Tisti, ki smo kdaj delali s tekočim dušikom, dobro vemo, da je to zelo »živahna« tekočina, ki rada pljuska iz Dewarjeve posode, posebno ko jo polnimo, tj. ohlajamo pri nalivanju. Tu velja preskušeno pravilo: Kadar delamo s tekočim dušikom ali ga transportiramo, moramo imeti na rokah usnjene rokavice, nositi

moramo varnostna očala ali obrazni ščit, dobro pa se je zavarovati z usnjenim predpasnikom.

Za plin *kisik*, ki se uporablja za reaktivno čiščenje v plazmi ali pri reaktivnem naparevanju in naprševanju v visokovakuumskih napravah, je treba vedeti, da lahko povzroči **eksplozijo** v rotacijski črpalki, ko pride v stik s črpalnim oljem, tj. z ogljikovodiki, ker nastane t. i. *dizelski pojav* eksplozije v kompresijskem prostoru črpalke. Ta problem rešimo z uvajanjem čistega zraka (ali dušika), da nastane mešanica, ki je manj eksplozivna. Boljše je v takih primerih (reaktivni nanos plasti ali čiščenje v plazmi) v črpalkah uporabljati sintetična olja.

Pri črpanju čistega kisika s kriočrpalko, ki mu sledi črpanje vodika, ki nastane npr. pri razpadu ogljikovodikov oz. njihovih par pri reaktivnem nanašanju karbidnih tankih plasti, lahko nastali *pokalni plin* povzroči eksplozijo pri regeneraciji te kriočrpalke. Ne glede na vrsto plinov, ki so v kriočrpalakah, pa pri regeneraciji (ogretju črpalke) nastane velik notranji pritisk, zato mora imeti vsaka taka črpalka varnostni izpustni ventil (katerega delovanje moramo občasno preveriti).

*Jeklenke s komprimiranimi inertnimi plini*, ki jih uporabljamo ob vakuumskih napravah, morajo biti postavljene in pritrjene po predpisih, da ne bi prišlo do padca, kajti pri tem se lahko odlomi glavni ventil in jeklenka se začne vesti kot projektil »na raketni pogon«.

V vakuumski tehniki imamo opravka tudi s *toksičnimi (strupenimi), eksplozivnimi, vnetljivimi, korozivnimi in kancerogenimi plini* pod visokim pritiskom, kot je npr. silan v polprevodniški industriji. Jeklenke s temi plini moramo hraniti v posebnem prostoru, ki je prezračevan, opremljen z alarmno napravo, detektorjem plina, avtomatsko gasilno napravo ter vakuumsko črpalko. Jeklenk ne smemo izprazniti do konca. V njej mora vedno ostati nadtlak, da tudi pri povišanju atmosferskega (okoljskega) tlaka ne bi prišlo do uhajanja zraka v jeklenko (onesnaženje). Pri menjavi jeklenk je treba posebej paziti, da ne onesnažimo cevovodov, zato moramo pred odprtjem ventila nove, polne jeklenke cevovode evakuirati z vakuumsko črpalko.

Pri jeklenkah s komprimiranim kisikom je treba tudi paziti, da kisik ne pride v stik z ogljikovodiki (mazivna olja, masti), ker se le-ti vnamejo.

Če črpamo vnetljive, korozivne, toksične... pline z rotacijskimi črpalkami, se le-ti akumulirajo v olju in so glavna nevarnost tako za črpalko (korozija, zamašitev ventilov itd.) kot za tiste, ki pridejo v stik s tako onesnaženim oljem (serviserji, vzdrževalci). Proizvajalci navadno opozorijo uporabnike (v navodilih za uporabo), kaj se sme črpati s črpalko, da je ne bi poškodovali ali uničili.

Ker smo že pri rotacijskih črpalakah, je vredno omeniti, da morajo biti vsi vrteči se deli tako zaščiteni, da ni mogoče priti do njih z roko, ali da bi vanje potegnili dele oblačila. (Aktualno pri starejših črpalakah, ki imajo pogon z elektromotorjem preko jermenice in klinastih jermenov. Ta prenosni del mora biti vedno pokrit s pokrovom.)

Našteli smo le glavne in najbolj pogoste nevarnosti, ki nam pretijo v vakuumski tehniki, ter nekaj načinov, kako se zavarujemo pred njimi. Na vse te in še druge nevarnosti pa nas morajo opozoriti strokovnjaki, odgovorni za varstvo pri delu v podjetju oz. ustanovi

Dr. Jože Gasperič

## DRUŠTVENE NOVICE

### Prof. dr. Boris Navinšek – sedemdesetletnik

Pred kratkim je dogoletni vodja Odseka za tanke plasti in površine ter ustanovitelj in vodja Centra za trde prevleke na Institutu »Jožef Stefan« prof. dr. Boris Navinšek praznoval sedemdesetletnico. Prof. Navinšek je že več kot štirideset let vodilni strokovnjak za vakuumsko tanke plasti v Sloveniji. Njegovo pionirsko delo so zlasti trde keramične prevleke za zaščito orodij in strojnih delov pred obrabo, saj je trde titan-nitridne prevleke vpeljal v slovensko industrijsko proizvodnjo približno ob istem času kot vodilna podjetja na tem področju v svetu (okrog leta 1982). Keramične zaščitne prevleke so še danes glavno področje raziskav našega odseka.



Prof. dr. Boris Navinšek

Prof. Boris Navinšek se je rodil 5. maja 1932 v Ljubljani, kjer je obiskoval tudi osnovno šolo in gimnazijo. Po maturi v letu 1950 je študiral elektrotehniko na Univerzi v Ljubljani in diplomiral leta 1957 pri prof. Alešu Strojniku, očetu prvega slovenskega elektronskega mikroskopa. Na isti fakulteti je tudi magistriral in doktoriral. Takoj po diplomi se je zaposlil na Institutu »Jožef Stefan« v Ljubljani v takratnem Odseku za elektronsko mikroskopijo. Od leta 1980 do leta 1984 je bil tudi vodja tega odseka, od leta 1984 do leta 1999 pa je bil vodja Odseka za tanke plasti in površine, ki je nastal z razdelitvijo prejšnjega odseka na dva dela.

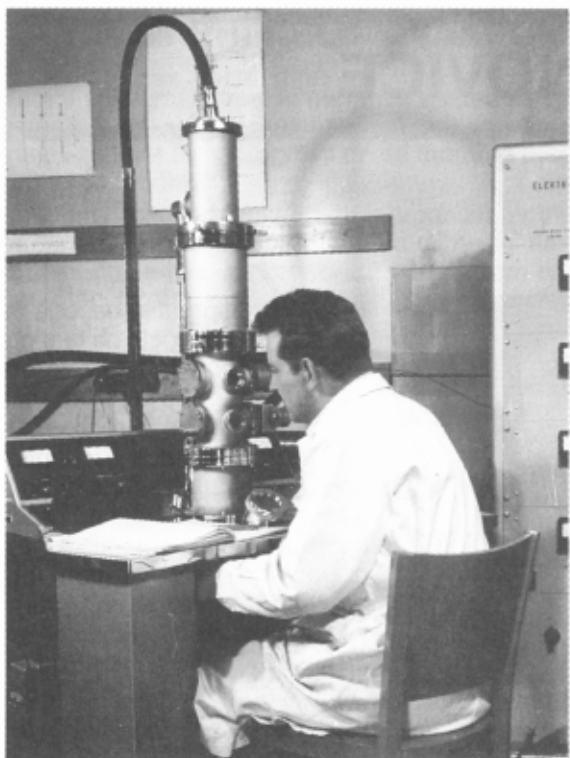
Prof. Navinšek je svojo znanstveno kariero začel konec petdesetih let z razvojem in izdelavo elektronskega difraktometra in mikrofotometra za analizo difraktogramov. Na področju elektronske mikroskopije se je v naslednjih letih izpopolnjeval med krajšimi bivanji na univerzah v Hamburgu, Varšavi in Utrechtu. Prav v Hamburgu, pri prof. Raetherju, se je leta 1961 seznanil s področjem temeljnih raziskav naprševanja tankih plasti, ki je kasneje postalo njegovo osrednje raziskovalno področje. Takoj po vrnitvi domov se je lotil izdelave manjše naprave za diodno naprševanje tankih plasti. Istočasno je zgradil tudi napravo za ionsko obstrjeljevanje površin trdnih snovi. V ta namen je uporabil radiofrekvenčni (RF) ionski izvir, ki so ga na IJS uporabljali v Van der Graaffovem pospeševalniku. S to napravo je izmeril razpršitvene koeficiente različnih kristalov alkalnih halogenidov, ki so še danes referenca v vseh datotekah s tega področja. Področje ionskega obstrjeljevanja je bilo tudi tema njegove doktorske naloge, ki jo je pripravil pod mentorstvom prof. Carterja z Univerze v Liverpoolu. Na isti univerzi je bil eno leto

(1965/66) štipendist našega instituta. Njegovo delo na tem področju raziskav je bilo zelo odmevno. Leta 1976 je na povabilo uredništva revije Progress in Surface Science napisal pregledni članek »Sputtering – surface changes induced by ion bombardment«, ki je bil kasneje pogosto citiran. S tem področjem raziskav se je ukvarjal vse do sredine osemdesetih let. Za knjigo »Sputtering by Particle Bombardment II«, ki jo je uredil prof. R. Berisch, izdala pa založba Springer-Verlag leta 1983, je skupaj s prof. G. Carterjem in J. L. Whittonom napisal poglavje »Heavy Ion Sputtering Induced Surface Topography Development«. Leta 1970 je prof. Navinšek skupaj s sodelavci v Hercegovnem organiziral takrat zelo odmevno mednarodno poletno šolo »Physics of Ionized Gases« in uredil

zbornik predstavljenih del. Enako konferenco je ponovno organiziral leta 1976 v Dubrovniku. Na začetku osemdesetih let se je v okviru mednarodnih projektov, ki sta jih financirala Mednarodna agencija za atomsko energijo z Dunaja in National Science Foundation iz Washingtona ukvarjal s študijem erozije in ujetja lahkih ionov v površine materialov prve stene fuzijskih reaktorjev. Za te raziskave smo zgradili v našem odseku pospeševalnik za lahke ione z energijami do 30 keV.

Raziskave ionskega obstrjeljevanja so imele predvsem velik tehnološki pomen, saj so osnova za sintezo novih materialov (naprševanje, ionsko mešanje, ionska implantacija) in skoraj vseh sodobnih metod za analizo površin (AES, ESCA, SIMS, RBS itd.). Prof. Navinšek se je ukvarjal tudi z uvajanjem vakuumskih tankih plasti v industrijsko proizvodnjo. Razvoj tankoplastnih tehnologij v optiki, elektroniki in mikroelektroniki je bil v tistem času zelo inteziven. Konec sedemdesetih let mu je tudi z nekaj sreče uspelo kupiti novo profesionalno napravo za naprševanje tankih plasti SPUTRON, ki jo uspešno uporabljamo še danes. V tej napravi je pripravil in v industrijski proizvodnji preizkusil najrazličnejše tanke plasti za elektroniko (presojne električno prevodne plasti ITO, uporovne plasti na osnovi Ta<sub>2</sub>N, zlitine NiCr in NiCrAl).

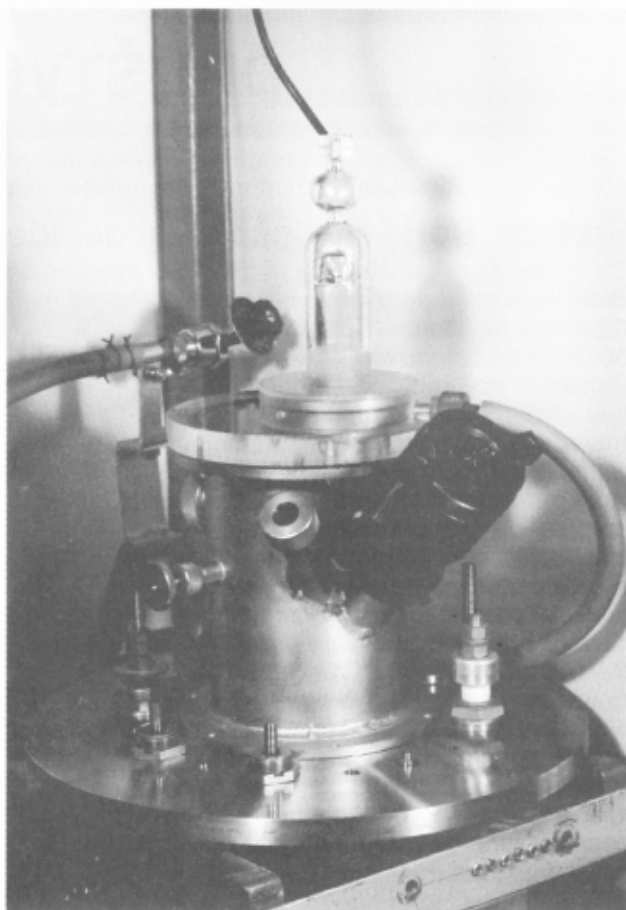
Na začetku osemdesetih let je v tej napravi in v manjši doma zgrajeni eksperimentalni napravi pričel razvoj keramičnih tankih plasti na osnovi TiN. Ko je takrat



*Prof. Navinšek je konec petdesetih let sodeloval pri izgradnji prvega domačega elektronskega mikroskopa*

prišel z idejo, da bomo poskusili zaščititi svedre in drugo orodje pred obrabo, tako da bomo na površino le-teh nanесли zelo tanko plast keramičnega materiala, sva se z zdaj že pokojnim sodelavcem Žabkarjem spogledala in nasmehnila. Dve stvari nama nista šli skupaj. Prvič, kako je mogoče z nekaj mikrometrov debelo plastjo učinkovito zaščititi orodje, ki je izpostavljeno velikim mehanskim in drugim obremenitvam. Še bolj pa naju je begalo vprašanje, kako bomo prenesli prehod iz »visoke znanosti« (med študijem fizike so nas namreč indoktrinirali s kvantno mehaniko, relativnostno fiziko, teorijo grup, funkcionalno analizo itd.) v orodjarstvo. Pozneje, ko smo se zavedli tehnološkega in gospodarskega pomena tega področja raziskav, sva se kaj hitro »spreobrnila«.

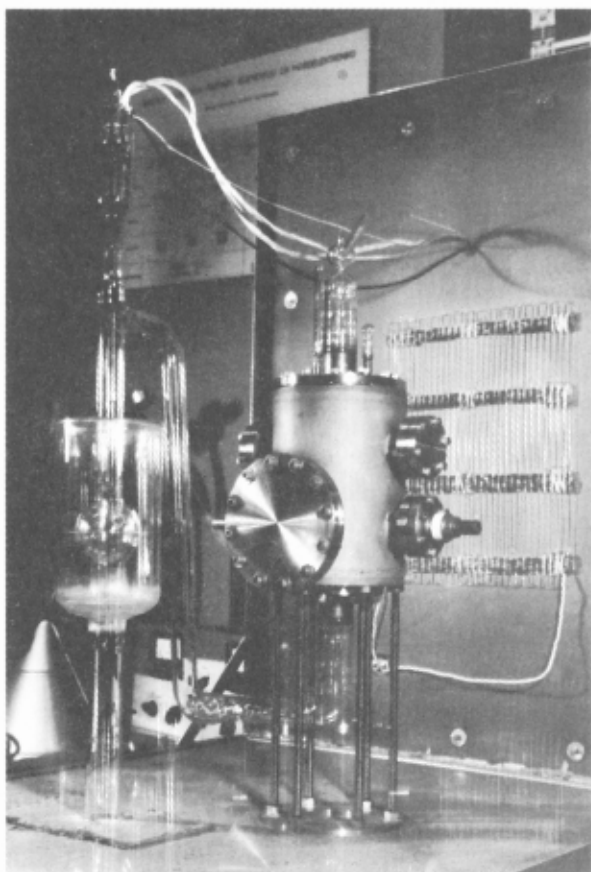
Raziskave keramičnih prevlek, ki se jih je lotil prof. Navinšek, so kmalu dale otipljive rezultate. Že prvi preizkusi prekritih orodij v industrijski proizvodnji leta 1982 so bili uspešni. To je prof. Navinšku dalo poleta, da se je lotil zelo ambiciozne naloge – postavitve Centra za trde prevleke, kjer naj bi keramične prevleke nanašali za potrebe industrije. S pomočjo prof. Osredkarja in takratnega institutskega vodstva je prof. Navinšku uspelo prepričati vodilne ljudi iz podjetja SMELT, da so finančno podprli ta projekt. Na osnovi dobrega večletnega sodelovanja s podjetjem Balzers iz Liechtensteina mu je uspel nakup profesionalne naprave BAI 730 brez »knowhova«, kar je investicijo precej pocenilo. Center je bil slavnostno odprt 18. 12. 1985. Sledilo je večletno trdo delo pri uvajanju te tehnologije v slovensko in jugoslovansko industrijo. Upam si trditi, da je bil v tistem času prof. Navinšek eden najboljših poznavalcev jugoslovanske industrije,



*Naprava za ionsko obstreljevanje, ki jo je leta 1962 skonstruiral prof. Navinšek*

saj je nekajkrat obiskal vse večje tovarne od Ljubljane do Niša in imel številne izobraževalne seminarje. Ker je šlo za popolnoma novo tehnologijo zaščite orodij, je bilo uvajanje »zlatih orodij« v industrijsko proizvodnjo vse prej kot lahko. Prof. Navinšek si je tudi zelo prizadeval, da bi dejavnost Centra razširil v prostor sosednjih držav (Italija, Avstrija). Že po nekaj letih je imel Center več kot 600 industrijskih partnerjev, letni prihodek pa je bil več kot milijon nemških mark. Razpad bivše Jugoslavije in gospodarska recesija v letih po osamosvojitvi sta povzročila Centru veliko težav, saj se je obseg dela več kot prepolovil. Razmere so se normalizirale šele po letu 1995. Danes, po sedemnajstih letih, deluje Center zelo uspešno. Na račun dobrega sodelovanja s podjetjem Balzers, ki je vodilno podjetje na področju zaščite orodij s PVD-postopki v svetu, mu je leta 1991 uspelo pridobiti rabljeno profesionalno napravo za nanos trdih zaščitnih prevlek BAI 730 M, ki jo uporabljamo za eksperimentalno delo. Balzers je bilo edino tuje podjetje, ki se je odzvalo na poziv takratnega ministra za znanost prof. Petra Tanciga za pomoč in sodelovanje s slovensko znanostjo v času po osamosvojitvi. Napravo smo odslužili z delom pri raziskovalni nalogi, ki so jo predložili pri Balzersu. Z raziskovalnim delom smo odplačali tudi planarni magnetron, ki smo ga po prizadevanjih dr. Navinška dobili od istega podjetja.

Za uporabnike v industriji je prof. Navinšek napisal dve knjigi s področja trdih zaščitnih prevlek. Prvo z naslovom »Trde zaščitne prevleke in povečanje življenjske dobe orodij« je objavil leta 1984 in drugo z naslovom



*Naprava za naprševanje tankih plasti, ki jo je leta 1967 skonstruiral prof. Navinšek*

»Trde zaščitne prevleke« leta 1993. Obe je izdal in založil Institut »Jožef Stefan«. S tega področja je uredil še dva zbornika posvetovanj, ki sta bili leta 1984 in 1985 na Bledu. Na temo trdih zaščitnih prevlek je napisal več kot petdeset člankov za različne strokovne revije s področja strojništva, lesne in druge industrije. Dr. Navinšek je tudi soavtor knjige »Corrosion properties of hard PVD nitride coatings«, ki jo je izdal Forschungs-



*Pionirsko delo prof. Navinška je bila postavitve Centra za trde prevleke*

zentrum Jülich leta 1995. V svoji znanstveni karieri je objavil okrog 90 znanstvenih člankov ter več kot 150 referatov. Velik pomen in odmevnost teh publikacij v svetu dokazuje tudi več kot 600 citatov po metodologiji SCI, kar ga po analizi prof. Zupana uvršča na drugo mesto v Sloveniji na področju tehniških znanosti. Prof. Navinšek je avtor oz. soavtor podeljenih petih slovenskih patentov za razvoj novih tehnologij, ki so se uveljavile v slovenski industriji. Prof. Navinšek je tudi avtor bla-govne znamke JOSTiN<sup>®</sup>, ki je od leta 1983 zaščiten v 23 državah Evrope.

Omeniti moramo tudi njegovo raziskovalno delo na področju razvoja standardnih referenčnih materialov za površinske analize trdnih snovi. Za NBS iz Washingtona je skupaj s sodelavci leta 1985 izdelal več kot 1200 standardov v obliki večplastne strukture na osnovi Ni in Cr, ki ima oznako NBS-SRM N<sup>o</sup> 2135. Leta 1993 pa smo na željo podjetja Perkin-Elmer iz Nemčije naredili in opredelili standard v obliki večplastne strukture Ni-Cr-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Ni-Cr.

Posebej zanimivo je, da se je strokovno udeleževal tudi na področju regulatorjev za scensko razsvetljavo, saj je na tem področju vrsto let sodeloval z Odsekom za profesionalno elektroniko. Kot poznavalec te problematike je bil tudi vodja ekspertne skupine, ki je v letih 1973-76 v času gradnje Cankarjevega doma v Ljubljani vodila projektiranje in izvedbo celotne odrske tehnike, osvetljave in akustike za vse štiri dvorane.

Leta 1986 je bil prof. Navinšek na Fakulteti za elektrotehniko Univerze v Ljubljani izvoljen za rednega profesorja za področje »Mikroelektronika«.

Leta 1987 je sodeloval kot predstavnik Slovenije pri ustanovitvi Evropskega komiteja za plazemsko površinsko inženirstvo (EJC – PISE), ki od leta 1988 vsaki dve leti organizira v Garmisch-Partenkirchenu (Nemčija) mednarodno konferenco »Plasma Surface Engineering«.

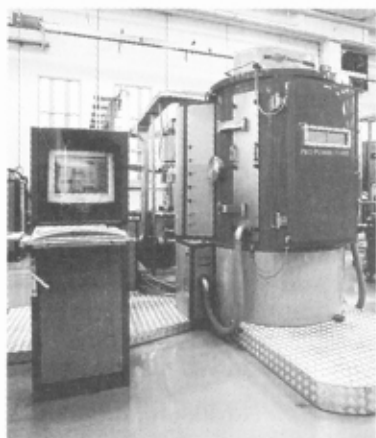
Za uspešno znanstveno in strokovno delo je prof. Navinšek prejel leta 1977 in 1986 kot soavtor nagrado Sklada Borisa Kidriča za področje fizike ter leta 1973 in 1986 kot soavtor nagrado Sklada Borisa Kidriča za izume. Leta 1987 pa je prejel najvišje jugoslovansko odlikovanje za raziskovalno delo »Red dela z zlatim vencem«.

Prof. Navinšku ob visokem jubileju čestitamo in želimo še veliko zdravih in uspešnih let.

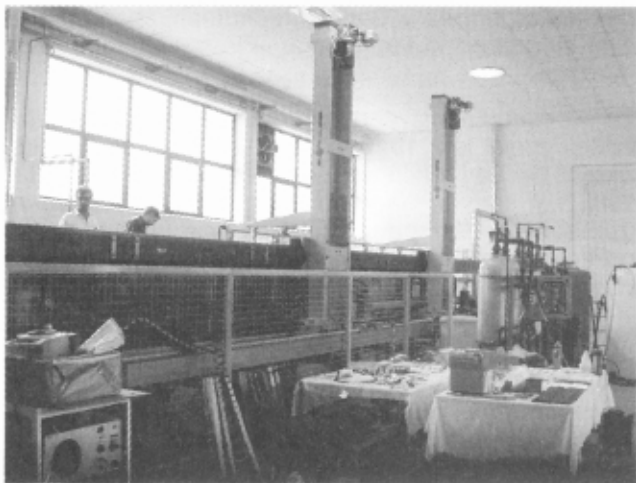
Dr. Peter Panjan

## Nov center za nanos vakuumskih dekorativnih tankih plasti VACUUMTECH, s.r.l.

V začetku tega leta je bil v predmestju italijanske Gorice, v neposredni bližini Vrtojbe, ustanovljen center za nanos vakuumskih (PVD) dekorativnih tankih plasti Vacuumtech, s.r.l. Ustanovitelji podjetja so Slovenci z obeh strani državne meje, vodita pa ga g. Rafko Butkovič in g. Miloš Nemeč, ki sta tudi solastnika. Lokacijo blizu meje so ustanovitelji centra namerno izbrali zato, da bi s svojo dejavnostjo pokrivali tako trg v severnovzhodni Italiji, kakor tudi v Sloveniji in državah bivše Jugoslavije.



Slika 1: Naprava ProPower 1100 D italijanskega podjetja Protec, ki je postavljena v podjetju Vacuumtech, s.r.l.

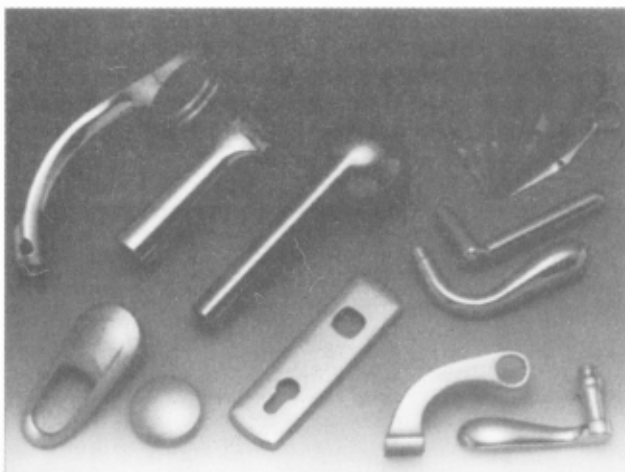


Slika 2: Ultrazvočna čistilna naprava za čiščenje podlag pred nanosom vakuumskih dekorativnih prevlek

0,5-1  $\mu\text{m}$  debele keramične dekorativne PVD-prevleke se uporabljajo za dekoracijo in zaščito različnih kovinskih izdelkov pred obrabo in korozijo. Zato se uporabljajo keramične prevleke na osnovi nitridov, karbidov in oksidov prehodnih kovin (TiN, ZrN, CrN, TiAlN itd.). Podlage, ki jih lahko prekrivajo, so nerjavno jeklo ter titanove, nikljeve, aluminijeve in bakrove zlitine. Načeloma lahko naredijo prevleke poljubne barve, tj. od kovinsko svetle do zlate, vijolične, zlatorjave ali sivočrne. Tovrstna zaščita se uporablja za ohišja ur, pisalne pripomočke, okvirje očal, dele kopalniške opreme, kljuko vrat, za kirurški in zobozdravstveni pribor, kuhinjski pribor itd. Keramične prevleke so zelo trde, zato so abrazivsko odporne. Odporne so tudi proti korozijskim medijem, zato je njihova uporabnost tehnično skoraj neomejena. Ker je postopek njihove priprave ekološko neoporečen, lahko s PVD-prevlekami nadomestimo elektrokemijske (npr. trdi krom, trdo zlato itd.), ki so ekološko vse manj sprejemljive.

Naprava za nanos trdih PVD-prevlek, ki so jo postavili v omenjenem centru, je bila razvita v italijanskem podjetju Protec. Ima 10 izvirov za napajanje s katodnim lokom s premerom 100 mm in dva planarna magnetrona s površino tarč 100x1000 mm. Premer vakuumske posode je 1200 mm, višina 1500 mm, zato je v njej možno prekrivati podlage do višine 1200 mm. V centru je postavljena tudi velika ultrazvočna čistilna naprava za čiščenje podlag pred nanosom v ustreznih detergentih. Naprava je opremljena s kolonami za proizvodnjo deionizirane vode in s kolonami za čiščenje vode iz ultrazvočnekopeli.

Peter Panjan



Slika 3: Nekaj značilnih kovinskih izdelkov, ki so primerni za nanos trdih dekorativnih prevlek

## Strokovna ekskurzija v ACRONI

Po dolgotrajnem dogovarjanju nam je 23. maja 2002 končno uspelo organizirati ogled jeseniške jeklarne ACRONI. Ekskurzije se je udeležilo 20 članov Društva za vakuumsko tehniko Slovenije. Naš gostitelj, mag. Mihael Tolar, ki je namestnik direktorja, nam je najprej na kratko predstavil zgodovino podjetja, reorganizacijo le-tega v zadnjem desetletju, proizvodni program in tržno uspešnost. Nato smo se sprehodili po proizvodnih halah, kjer smo si ogledali proizvodnjo elektro- in nerjaveče pločevine ter specialnih jekel. Neorientirana elektropločevina se uporablja v proizvodnji električnih strojev in naprav z vrtečim se magnetnim poljem. Brez uporabe elektropločevin bi bila proizvodnja, pretvorba, distribucija in uporaba električne energije negospodarna. Nerjavna jekla so skupina korozijsko obstojnih jekel, ki vsebujejo najmanj 10,5 at. % kroma. Poleg tega so takšna jekla legirana z različnimi dodatki niklja, molibdena, titana, niobija in drugih elementov. Specialna jekla se od drugih vrst razlikujejo po zelo dobri čistoči, to pomeni, da imajo zelo majhen delež nekovinskih vključkov. Imajo visoko napetost tečenja in trdnost ob istočasno dobri žilavosti.

Zaradi remonta je proizvodnja v tem delu tovarne stala. Pač pa smo si lahko v živo ogledali indukcijsko peč za taljenje starega železa, katere delovanje je res nekaj veličastnega, saj je priključna moč peči okrog 50 MW. Ko se med grafitnimi elektrodami s premerom okrog 35 cm in železom v ponvi prižge električni lok, se strese in zažari ves prostor. Za nas vakuumiste je bil še posebej zanimivo vakuumsko odplinjevanje jeklene taline. Ponvo z več kot 50 tonami jekla postavijo v vakuumsko posodo, poveznejo pokrov in izčrpajo s črpalko z vodnim obročem do tlaka nekaj deset mbar. Delovanje takšne črpalke temelji na vrtenju vode (ali druge tekočine), ki se pod vplivom hitro vrtečega se rotorja z radialnimi lopaticami postavi v obroč, centričen z ohišjem črpalke. Rotor je v ohišju postavljen ekscentrično, zato tekočina popolnoma zapolni prostor med lopaticami v predelu, kjer je rotor primaknjen k ohišju, in izprani v prostoru, kjer je rotor najbolj oddaljen od

ohišja. Črpalka torej deluje kot skupek batnih črpalk, ki jih poganja »plimovanje« tekočine v vsakem posameznem prekatu. Potrebna obodna hitrost rotorja je okrog 16 m/s. Končni tlak je odvisen od temperature vode in ne more biti nižji od nasičenega parnega tlaka vode pri doseženi temperaturi. Za vodo pri 25 °C je to 30 mbar.

Vakuumsko razplinjevanje jeklene taline ima naslednje prednosti:

- zmanjša se koncentracija atomarnega vodika in kisika
- razogljichenje poteka po reakciji s kisikom, ki se ga vpihuje na površino taline; pri tem kisik reagira z ogljikom v CO<sub>2</sub>, ki se ga odčrpa
- razžvepljanje z intezivnim mešanjem jekla in žindre (z vpihovanjem argona v talino)
- zmanjšanje vsebnosti vključkov v jeklu zaradi vakuumске dezoksidacije in intenzivnega mešanja
- legiranje in dolegiranje
- kontrola temperature
- homogenizacija in zagotavljanje natančne kemične sestave jekla zaradi intezivnega mešanja v vakuumu.

Z vakuumskimi postopki obdelave lahko zagotovijo izdelavo zelo čistega jekla z zelo majhno vsebnostjo kisika (do 8 ppm), žvepla (do 10 ppm), vodika (pod 2 ppm) in ogljika (na 20 do 30 ppm). Z razvojem vakuumskih tehnologij je prišlo do dramatičnih sprememb različnih lastnosti nerjavnih jekel (žilavost, korozijska obstojnost).

Strokovni pogovor smo po ogledu tovarne nadaljevali v bližnjem gostišču, kamor nas je naš gostitelj mag. Mihael Tolar povabil na večerjo. V imenu udeležencev ekskurzije se mu zahvaljujem za izkazano gostoljubnost.

Peter Panjan



Slika 1: Udeleženci ekskurzije



Slika 2: Naprava za vakuumsko razplinjevanje jeklene taline

## DEVETO SLOVENSKO-HRVAŠKO SREČANJE, 15. MAJ 2002

Začetek sedaj že tradicionalnih srečanj s hrvaškimi kolegi sega v obdobje nastanka novih držav po letu 1992. Delovni enodnevni strokovni sestanki, na katerih eni in drugi udeleženci preprosto in na kratko predstavimo svoje ukvarjanje z vakuumom ali z nanj vezanimi postopki in problemi, vedno potekajo v prijetnem razpoloženju medsebojnega razumevanja in spodbujanja. Spoznavamo, da smo lahko eden drugemu v oporo in da smo skupaj močnejši. Dosedanja srečanja smo organizirali (načeloma izmenično) takole: prvič 1993 v Zagrebu, drugič 1994 v Ljubljani, tretjič 1995 na Bledu (v okviru JVC5), četrtič 1996 na Institutu R. Boškovič v Zagrebu, 1997 smo se delno sestali v Debrecenu v okviru JVC6 (a tega nismo uradno registrirali kot pravo srečanje), petič 1998 na Institutu za fiziko v Zagrebu, šestič 1999 na Kemijskem inštitutu v Ljubljani, sedmič leta 2000 le bolj načelno v Puli (v okviru JVC7), osmič 2001 na Brdu pri Kranju in devetič letos na gradu Trakoščan v Hrvaškem Zagorju.

Prvo in glavno obvestilo je bilo objavljeno v začetku marca s podatki, kot so:

**programski odbor** (Uroš Desnica, Milko Jakšič, Milorad Milun, Nikola Radić, Monika Jenko, Jože Gasperič, Anton Zalar, Peter Panjan), **organizacijski odbor** (Željko Andreić, Božidar Etlinger, Ivana Kovačević, Marko Kralj, Mirko Stubičar, Andrej Pregelj, Janez Šetina, Janez Kovač, Lidija Belič), **navodila za povzetke** (do 300 besed, jezik: slovenski, hrvaški ali angleški, oblikovanje, rok oddaje: 15. april) in drugi podatki (prijava za udeležbo in za predavanja, možnost razstave, objava prispevkov, kotizacija itd).

Srečanje je potekalo v hotelu Coning (sreda, 15. 5. 2002, od 9.30 do 19.00) v prelepem okolju ob sliko-



Slika 1: Udeleženci srečanja med predavanjem mag. M. Čekade

vitem srednjeveškem dvorcu rodbine Trakoščanov. Po kratkih pozdravnih nagovorih zastopnikov obeh društev se je pričela sekcija predavanj; skupaj je bilo napovedanih 21 nastopajočih (po 15 min). Vabljeni predavaji sta imela S. Južnič o zgodovini naprševanja tankih plasti in E. Matijević o sorodnostih med nanometrsko in mikrometrsko skalo majhnih delcev snovi. Tudi druge zanimive teme, predvsem s področij vakuumistike, tankih plasti, materialov za elektroniko, nanotehnologij, fizike plazme in znanosti o površinah, so ves dan vzdrževale v dvorani med 50 in 60 poslušalcev, kar je največ doslej. Intenziven potek programa so prekinili le kratki odmori s kavo in pecivom ter kosilo v prijetni senci na travniku pod gradom. Tu smo imeli udeleženci priložnost pogovarjanja in pobilžjega seznanjanja. Po zaključku predavanj je sledila sekcija z 22 postri, že preko dneva pa si je bilo možno ogledati tudi priložnostno razstavo proizvajalcev vakuumske opreme (Pfeiffer-SCAN, J. K. Lesker in Varian-MEREL).

O organizaciji in izvedbi srečanja je bilo slišati same dobre ocene - z edino pripombo, da je zmanjkalo časa za ogled lepega gradu.

Andrej Pregelj



Slika 2: Udeleženci konference med kratkim sprehodom pod znamenitim gradom Trakoščan



## 9. združena vakuumška konferenca (9th Joint Vacuum Conference)

V gradu Seggau pri Lipnici na avstrijskem Štajerskem je bila od 16. do 20. junija 2002 združena vakuumška konferenca, ki jo izmenično organizirajo vakuumška društva Avstrije, Hrvaške, Madžarske in Slovenije. Prva iz niza konferenc je bila leta 1979 v Gyoru, sledila so srečanja v naslednjih krajih: Brun am Gebirge (1981), Debrecen (1985), Portorož (1988), Dunaj (1991), Bled (1995), Debrecen (1998), Pulj (2000) in Lipnica (2002). Organizacija prihodnje konference je zaupana slovenskemu vakuumškemu društvu in bo predvidoma septembra 2004 na slovenski obali.

Konferenca je potekala v prijetnem okolju srednjeveškega gradu Seggau. Sodelovalo je okoli 130 vakuumistov, pretežno iz srednje Evrope. Iz Slovenije je prispele 22 udeležencev, največ z Inštituta za tehnologijo površin in Inštituta za kovinske materiale in tehnologije.

Na konferenci so bila 4 plenarna predavanja:

- Ultrathin layer systems (H. P. Steinruck, Univerza Erlangen, Nemčija);
- Nanoclusters supported on oxide single crystals (C. R. Henry, CNRS Marseille, Francija);
- Sliding friction (B. N. J. Persson, FZ Julich, Nemčija);

- Ultrathin fullerene films (M. Sancrotti, TASC, Trst, Italija). Vabljeni predavanja (skupaj 12) so predstavili vrhunski srednjeevropski vakuumisti. Slovenski udeleženci so imeli 2 vabljeni predavanja in sicer:

- Inorganic nanotubes: self assembly and geometrical stabilization of new compounds (Maja Remškar, Institut Jožef Stefan);
- Spectromicroscopy study of metal/semiconductor interfaces by synchrotron light (Janez Kovač, Institut za tehnologijo površin)

Na konferenci je bilo predstavljenih okoli 50 predavanj, ki so potekala v dveh vzporednih sekcijah. Poleg predavanj sta bili tudi dve posterski sekciji z več kot 70 prispevkov. Največ prispevkov je bilo s področja uporabe vakuuma kot najprimernejšega medija za pripravo in analizo površin in tankih plasti. Večina prispevkov je bila na visokem znanstvenem nivoju, domala vsi avtorji pa so vsaj nakazovali možnost uporabe eksperimentalnih dosežkov.

Izbrani prispevki s konference bodo objavljeni v priznani reviji Vacuum (Elsevier Science).

Miran Mozetič

Vabilo na

## 22. slovensko vakuumško posvetovanje

Naše vsakoletno enodnevno posvetovanje bomo imeli, kot vsa zadnja leta, v okviru 10. konference o materialih in tehnologijah (KMT-10), in sicer **13.-15. novembra 2002**.

KMT združuje poleg osnovnega metalurškega še področje vseh kovin in zlitin ter druge materiale, med katerimi so predvsem polimeri, keramika in gradbeni materiali. Vsako leto v jeseni je na tem srečanju v Portorožu veliko znanstvenoraziskovalnih sodelavcev z univerz in inštitutov ter razvojno-tehnoloških strokovnjakov iz industrije. Bogat strokovni program s predavanji (tudi tujimi), postri, razstavo in možnostjo navezave novih stikov vabi k večji udeležbi tudi

vakuumško stroko, ki se je lani predstavila z zmanjšano zasedbo.

**Spodbujamo Vas, slovenski strokovnjaki s področij vakuumške znanosti in tehnike, da si vzamete čas in se v prijetni atmosferi 3-dnevnega srečanja informirate in pogovorite o novostih, smereh in možnostih razvoja na posebnih področjih, za katera in od katerih živite.**

Podrobnejše informacije dobite na DVTS in na sekretariatu konference (Sonja Jalševac, IMT, Lepi pot 11, SI-1000 Ljubljana, tel.: 01 470 19 00, faks: 01 470 19 39, e-pošta: [portoroz@imt.si](mailto:portoroz@imt.si)).

Andrej Pregelj

### POVABILO K OBJAVI OGLASOV V VAKUUMISTU

Strokovna področja, ki opredeljujejo dejavnost Društva za vakuumško tehniko Slovenije (DVTS), so predvsem naslednja:

- tanke plasti
- vakuumška znanost in tehnika
- fizika plazme
- materiali za elektroniko
- vakuumška metalurgija
- znanost o površinah
- nanotehnologije

Naše društvo vlaga največ svojih naporov:

- organiziranje znanstvenostrokovnih srečanj (domaćih in mednarodnih)
- izdajanje glasila Vakuumist
- strokovne ekskurzije
- izobraževalno dejavnost (tečajji, brošure, ...)

DVTS pri tem sodeluje z domácimi in tujimi uporabniki omenjenega znanja, z mednarodno zvezo IUVSTA (International Union for Vacuum Science, Technique and Applications) ter s sorodnimi društvi oz. zvezami in inštitucijami (npr v Sloveniji z EZS, ZITS, z inštituti, s tehniškimi fakultetami ljubljanske in mariborske univerze itd).

Večina društvene dejavnosti sloni na zavzetosti manjših skupin članov in posameznikov, ki so strokovnjaki z naštetih področij. Pri izdajanju revije Vakuumist dobivamo delno podporo od urada za šolstvo in od urada za znanost pri MŠZŠ. Z omenjeno podporo pokrivamo le približno polovico stroškov, drugo pa moramo »pridelati« s prostovoljnimi delom in z dohodkom od tečajev in sponzorstev oz. reklam. Kljub nevspešnostim na tem finančnem področju v zadnjem času vztrajamo pri nadaljevanju naše dejavnosti; društvo namreč želi s sprotnim obveščanjem o dogajanjih in dosežkih prispevati k povečevanju znanja ter s tem vzdrževati in razširjati živo vez med zainteresiranimi strokovnjaki.

Zato vljudno vabimo podjetja, da z objavo oglasov in s sponzoriranjem podprejo publicistično dejavnost DVTS ja. Tekste bomo po dogovoru objavili na zelenih straneh revije, spisek sponzorjev pa bo natisnjen na vidnem mestu v vsaki številki.

Svojo ponudbo oz. naročilo nam sporočite na naslov:

- Uredništvo Vakuumista, IJS, Jamova 39, 1000 Ljubljana ali
- DVTS, Teslova 30, 1000 Ljubljana

Uredniški odbor

## IZOBRAŽEVALNI PROGRAM DRUŠTVA ZA VAKUUMSKO TEHNIKO SLOVENIJE - 2002

Vse uporabnike vakuumske tehnike in druge interesente obveščamo, da so v letu 2002 predvideni naslednji strokovnoizobraževalni tečaji (predvidoma v jesenskem obdobju):

### 1. OSNOVE VAKUUMSKE TEHNIKE

(tridnevni, 22.-24. oktobra)

Na tem tečaju je predstavljena celotna vakuumska tehnika ter vsa njena področja (merjenje in ustvarjanje vakuuma, tanke plasti, pomen površin, plazma, vakuumska metalurgija, elektronski materiali in nanotehnologije). Kot prvo slušatelji spoznajo fizikalne osnove vakuumske tehnike, potem povezavne elemente (spojke, ventili, tesnila,...) ter črpalke in merilnike za grobi, srednji, visoki in ultrasvisoki vakuum. Podane so osnove konstruiranja, pomembnost materialov in čistoče. Poleg pomena in razvoja vakuumske tehnike so predstavljene še tankoplastne in druge vakuumske tehnologije, iskanje netesnih mest (leak detekcija), analize površin ter doziranje, čiščenje in preiskave plinov. Skupaj z vajami ter ogledom vakuumskih laboratorijev okoliških inštitutov (IJS, ITPO in IMT) je to 28 šolskih ur programa.

Cena tečaja je 45.000 SIT. Udeleženci prejmejo zbornik predavanj o vakuumski tehniki in potrdilo o opravljenem tečaju. Topli obrok hrane ter kava in sok med glavnim odmorom so tudi šteti v ceno.

### 2. VZDRŽEVANJE VAKUUMSKIH NAPRAV

(dvodnevni 8.-9. oktobra)

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

Vsi tečaji se pričnejo ob 8.00 uri in potekajo v prostorih inštitutov IMT, ITPO, IJS in Tehnološkega parka, ki se vsi nahajajo v bližini Teslove 30, kjer je sedež društva. Podrobnosti o tečajih so objavljene tudi na internetu <http://www2.arnes.si/~ljdvts/slo/dvts3a.htm>.

Prosimo vse, ki jih vsebina zanima, da se informativno javijo čim prej (za dokončno potrdilo udeležbe pa velja kopija položnice o plačilu, najkasneje tri dni pred pričetkom tečaja) na naslov:

Društvo za vakuumsko tehniko Slovenije, Teslova 30, 1111 Ljubljana, (št. transakcijskega računa: 02083-0014712647).

Prijave sprejema organizacijski odbor (Vesel, Pregelj), ki daje tudi vsa dodatna pojasnila (tel. 477-66-00, fax. 426 45 78). Tečaj bo organiziran takoj, ko bo zanj zbrano minimalno število (cca. 10) prijav. V primeru prevelikega števila (30) kandidatov bo v najkrajšem času ponovitev.

Glede na poseben interes določenih inštitucij lahko društvo pripravi poseben tečaj z njim primerno vsebino in primeri.

Cena tečaja je 38.000 SIT. Vsak tečajnik prejme brošuro »Osnove vakuumske tehnike za vzdrževalce naprav« in potrdilo o opravljenem tečaju. Prejmejo tudi topli obrok hrane ter kavo in sok med odmorom.

### 3. NETESNOST SISTEMOV IN NAPRAV

(enodnevni; 12. novembra)

Vse več je izdelkov in tehnologij, kjer tesnost posod in cevni sistemov igra pomembno vlogo. V tehniški praksi se pri vzdrževanju nadtlaka oz. podtlaka vedno pogosteje srečujemo z odpravljanjem netesnosti in s predpisi o preverjanju tesnosti (zahteve po kakovosti proizvodov, ISO 9000 itd.). S tečajem želimo te postopke predstaviti in približati uporabniku. Vsebina predstavitve, ki obsega 9 ur predavanj in demonstracij, je naslednja: teorija črpanja, osnove vakuumskih merilnikov in opredelitev velikosti netesnosti; materiali, vrste spojev in tehnologije spajanja; metode iskanja netesnih mest; iskanje netesnosti s helijevim iskalnikom netesnosti; vrste netesnosti in njih odpravljanje oz. preventiva; kontrola tesnosti kot osnova za kvaliteto proizvodov, standardi s področja netesnosti ter primeri iz domače in tuje prakse.

Cena tečaja je 25.000 SIT. Udeleženci prejmejo zbornik predavanj »Netesnost sistemov in naprav« in potrdilo o opravljenem tečaju. Prejmejo tudi topli obrok hrane ter kavo in sok med odmorom.

**4. Tečaji »Osnove vakuumske tehnike za srednješolske predavatelje«** (tridnevni, namenjeni za popopreteritev pouka fizike in tehničnih znanj na srednjih in višjih šolah) bodo ob četrkih, petkih in sobotah, predvidoma v septembru. Podroben razpis zanje bo verjetno objavljen v Katalogu izobraževalnih programov MŠZŠ.

### PRIJAVNICA

Podpisani ..... zaposlen v .....  
 na del. mestu ..... naslov .....  
 tel. .... faks. ....  
 e-pošta .....

se zanimam za izobraževalni tečaj: 1 2 3 4

Pripombe .....

Datum ..... Podpis .....

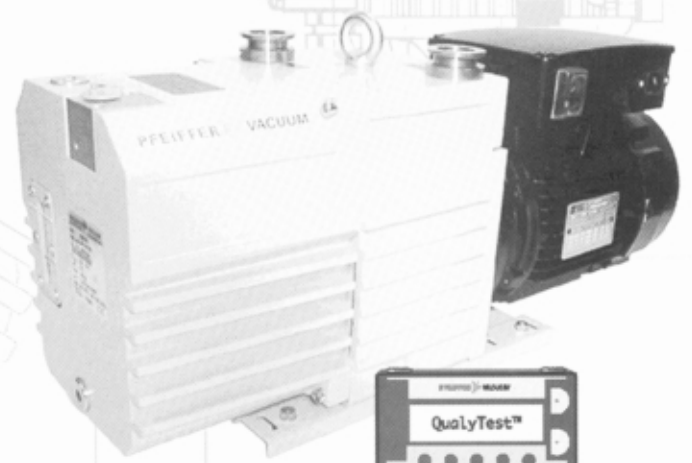
# scan

in  
**PFEIFFER VACUUM**

**VSE ZA VAKUUM**

tel.: 04-27 50 200 fax.: 04-27 50 240

[www.scan.si](http://www.scan.si)  
[scan@siol.net](mailto:scan@siol.net)



[www.pfeiffer-vacuum.de](http://www.pfeiffer-vacuum.de)

MVP03SohnePos

## Podtlačni zgoščevalnik



Prvi ročni detektor  
nevarnih kemijskih snovi  
CHEMPRO 100



CHEMPRO  
100



MILESTONE



MICROWAVE  
LABORATORY SYSTEMS

Analizator živega srebra (DMA-80) omogoča kvantitativno analizo vseh vrst vzorcev v 5 minutah brez predhodne kemijske priprave (meritev je v skladu z normami US EPA 7470A, 7471A in 7472)

1989



2002

Podrobnejše informacije dobite v podjetju

**DR. NEMO, d.o.o.**

proizvodnja, zastopstvo, tehnična podpora  
in svetovanje

Štrekljeva 3, 1000 Ljubljana

tel.: 01/241 03 00

fax: 01/241 03 10

elektronska pošta: [dr-nemo@dr-nemo.si](mailto:dr-nemo@dr-nemo.si)