

ICONSISXUS XI



Fig. IV.

# VAKUUMIST

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



Fig. II.

44 let  
DVTS

LJUBLJANA, OKTOBER 2005

ISSN 0351-9716

LETNIK 25, ŠT. 3 2005

UDK 533.5.62:539.2:669-982

*Characterization of Nano Structures*

**JSM-7401F**

*Field Emission Scanning Electron Microscope*

**JEOL**

*Serving Advanced Technology*

# VSEBINA

## ČLANKI

- \* Analiza kemijske sestave in sevalnih lastnosti aluminizirane polimerne folije (Marta Klanjšek Gunde, Alenka Vesel, Urša Opara Krašovec, Matjaž Kunaver, Miran Mozetič) . . . . . 4
- \* Merjenje mikrotrdote trdih PVD-prevlek z nanoindenterjem (1. del) – Fizikalna opredelitev trdote (Matjaž Panjan, Miha Čekada) . . . . . 10
- \* Analiza desorpcije bakra z metodo termične desorpcijske spektroskopije (Darja Steiner Petrovič, Monika Jenko, Milorad Milun) . . . . . 17
- \* Zmogljivosti rentgenskega fotoelektronskega spektrometra (XPS) na Institutu "Jožef Stefan" (Janez Kovač, Anton Zalar) . . . . . 21
- \* Nanocevpke (ob desetletnici sinteze nanocevk MoS<sub>2</sub> v Ljubljani) (Stanislav Južnič) . . . . . 27

## DRUŠTVENE NOVICE

- \* Prvi delovni sestanek med institutom "Jožef Stefan" in raziskovalnim centrom v Jülichu v Nemčiji (Alenka Vesel, Miran Mozetič) . . . . . 36

Obvestilo  
Naročnike Vakuumista prosimo,  
da čim prej poravnate naročnino  
za leto 2005.  
Cena števil, kolikor jih bo izšlo  
v letu, je 3000,00 tolarjev.

### SPONZORJI VAKUUMISTA:

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

### VAKUUMIST

Izdaja Društvo za vakuumsko tehniko Slovenije

**Glavni in odgovorni urednik:** dr. Peter Panjan

**Uredniški odbor:** dr. Miha Čekada, mag. Andrej Demšar, dr. Jože Gasperič (urednik za področje 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, dr. Boris Orel, mag. Andrej Pregelj, dr. Janez Šetina, dr. Alenka Vesel in dr. Anton Zalar

**Tehnični urednik:** Miro Pečar

**Lektor:** dr. Jože Gasperič

**Korektor:** dr. Miha Čekada

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

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

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

**Številka transakcijskega računa pri NLB:** 02083-0014712647

**Oblikovanje naslovne strani:** Ignac Kofol

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

**Naklada:** 400 izvodov

# ANALIZA KEMIJSKE SESTAVE IN SEVALNIH LASTNOSTI ALUMINIZIRANE POLIMERNE FOLIJE

Marta Klanjšek Gunde<sup>2</sup>, Alenka Vesel<sup>1</sup>, Urša Opara Krašovec<sup>3</sup>, Matjaž Kunaver<sup>2</sup>, Miran Mozetič<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Institut "Jožef Stefan", Jamova 39, Ljubljana, <sup>2</sup>Kemijski inštitut, Hajdrihova 19, Ljubljana, <sup>3</sup>Fakulteta za elektrotehniko, Tržaška 25, Ljubljana

## POVZETEK

Analizirali smo kemijsko sestavo in sevalne lastnosti t. i. astrofolije, ki se uporablja kot izolacijska folija v primeru, ko je treba preprečiti ohlajanje telesa. Ugotovili smo, da je osnovni material, iz katerega je narejena folija, polimer PET, na katerem se nahaja plast aluminija (srebrna stran folije). Ker je folija prozorna, ji dodajo dodatek (najverjetneje organsko barvilo), ki jo obarva rumeno. Zato je na eni strani zlate, na drugi pa srebrne barve. Rumena barva sicer nima posebne funkcije pri termičnem delovanju folije, pač pa ima pomembno vlogo pri razlikovanju obeh strani zaradi različnega videza. Kadar je telo ovito s folijo, se toplota v glavnem prenaša le s sevanjem. Prehod sevalnega toka telesa skozi folijo je zanemarljiv, ker je folija praktično neprepustna. Drugače je s sevalnim tokom, ki ga izseva telo, in se odbije od folije. Odbojnost folije pa je odvisna od strani, na kateri pride do odboja. Na "srebrni" strani se sevanje telesa odbije skoraj v celoti, na "zlati" strani pa le manjši delež.

## Chemical composition and radiation properties of aluminized polymer foil

### ABSTRACT

Chemical composition and radiation properties of Astro-foil were analyzed. Astro-foil is usually used as a rescue sheet to protect the victim's body from cooling. It is made of a polymer foil, most likely PET. One side of the foil is covered with thin layer of aluminium. Since the foil is transparent some additives (e.g. organic dyes) are added in order to distinguish visually between both sides. Therefore one side is silver-coloured (Al) and on the other side is gold-coloured (dye). When the body is wrapped into the foil the heat is transferred mostly by radiation. The radiation transfer through the foil is negligible since the foil is almost impermeable. The reflectivity of the foil depends on the side where the reflection occurs. On the silver-coloured side the radiation is almost completely reflected, while on the gold-coloured side only small portion of the radiation is reflected.

## 1 UVOD

Astrofolija se uporablja kot izolacijska folija, ker odbija sevanje in zmanjšuje toplotno ohlajanje ali segrevanje telesa. Telo, ki ni v toplotnem ravnovesju z okolico, lahko izmenjuje toploto na tri načine: s kondukcijo, konvekcijo ali s sevanjem. Kondukcija je prevajanje toplote skozi snov (npr. skozi zidove hiše), od mesta z višjo temperaturo na mesto z nižjo temperaturo. Kako hitro snov pri danih pogojih prevaja toploto, je odvisno od njene toplotne prevodnosti. Zelo veliko toplotno prevodnost imajo kovine, majhno pa npr. stiropor. Konvekcija je prenos toplote s pretakanjem tekočine (tudi plinov). Pri tem se toplejše plasti dvigajo, hladnejše pa spuščajo. Tipičen primer take konvekcije je cirkulacija ozračja zaradi neenakomernega segrevanja tal<sup>(1)</sup>. Sevanje pa je prenos toplote skozi prostor z elektromagnetnim valovanjem

različnih valovnih dolžin, ki jih oddajajo segreta telesa. Kolikšen je izsevan energijski tok in kakšen je njegov spekter, je odvisno predvsem od temperature telesa ter od velikosti in vrste sevalne površine. Najmočnejše seva t. i. črno telo, ki vse vpadlo sevanje absorbira in nato odda v okolico v obliki sevanja<sup>(2)</sup>. Za kondukcijo in konvekcijo je potreben medij, v katerem potekata prenos toplote, medtem ko telo lahko izmenjuje toploto s sevanjem tudi v vakuumu (npr. Sonce in zvezde).

Vsa segreta telesa sevajo – tudi stanovanjski objekti in človeško telo. Eden izmed možnih načinov, kako zmanjšati sevanje in s tem energijske izgube, je z odbojem sevanja nazaj proti telesu, ki ga je oddalo. V te namene se uporablja zaščitna astrofolija, ki po navadi ne manjka v kompletu prve pomoči pri ljudeh, ki se radi veliko gibljejo v naravi. Kaj hitro se lahko pripeti, da nas ujame noč ali vremenski obrat in takrat je zelo pomembno, da čim bolj zmanjšamo izgubljanje toplote in s tem preprečimo podhladitev telesa. Folija je zelo tanka in lahka, a kljub temu zelo trpežna. Je tudi vodoodporna, tako da pride prav tudi v primeru dežja ali vetra.

Folija se uporablja tako, da se vanjo zavijemo. To je mogoče napraviti na dva načina:

- s "srebrno" stranjo proti telesu
- z "zlato" stranjo proti telesu

Glede na navodila za uporabo folije se prva možnost uporabi takrat, ko nas zebe, druga pa takrat, ko nam je vroče. Sklepamo, da je prenos toplote v teh dveh smereh različno velik. Folija ne prepušča tekočine, zato ne omogoča prenosa toplote s konvektivskimi tokovi. Prenos toplote s sevanjem prevladuje, če zagotovimo, da je prevajanje toplote skozi folijo (kondukcija) zanemarljivo. Zato mora biti folija toplotno izolirana od telesa. To lahko dosežemo z ustrežno obleko ali pa tako, da se folija ne dotika telesa. V takih okoliščinah je prenos s sevanjem prevladujoč oz. edini način izmenjave toplote med telesom, ovitim v folijo, in okolico. Prenos s sevanjem določajo optične lastnosti sevalca (telesa) in okolice ter folije, skozi katero gre prenos toplote.

Podoben princip zaščite se uporablja tudi v gradbeništvu<sup>(3)</sup>. Posebna astrofolija, ki je narejena iz večplastnega polietilena z mehurčki zraka, se uporablja za zaščito objektov. Tu plast zraka med plastmi folije še dodatno deluje kot izolator, saj je zrak slab toplotni prevodnik. Ta folija je precej debelejša od navadne astrofolije in ima obe strani "srebrni" (pre-

kriti s plastjo Al). Pozimi folija zadržuje toploto v stanovanju zaradi velike odbojnosti za toplotno sevanje, poleti pa aluminijasta površina odbija topolo od zunaj in tako ohranja hladno notranjost objekta.

## 2 TEORETIČNI DEL

### 2.1 Sevanje črnega telesa

Da bi bolje razumeli, kako deluje astrofolija, si najprej pogledjmo, kakšno je sevanje telesa npr. človeškega telesa s temperaturo  $T$ . Zaradi enostavnosti privzamemo, da človeško telo seva kot črno telo s temperaturo  $T = 37\text{ °C} = 310\text{ K}$ . Spektralno gostoto sevalnega toka črnega telesa določa Planckova funkcija:

$$P(\lambda, T) = \frac{c_1}{\lambda^5 (e^{c_2/\lambda T} - 1)} \quad (1)$$

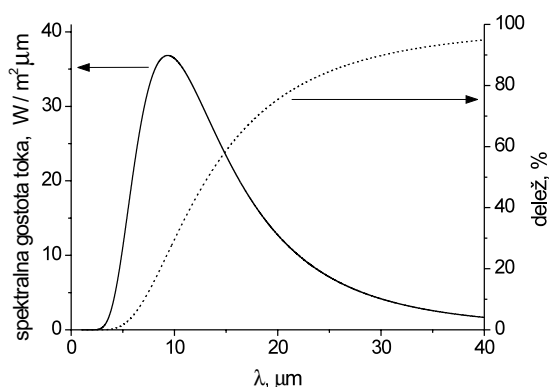
kjer nastopata konstanti  $c_1 = 3,7415 \cdot 10^{-16}\text{ W}\cdot\text{m}^2$  in  $c_2 = 1,4388 \cdot 10^4\text{ }\mu\text{m K}$  <sup>(4)</sup>. Planckova funkcija za  $T = 310\text{ K}$  je prikazana na sliki 1. Funkcija ima pri  $\lambda < 3\text{ }\mu\text{m}$  zanemarljivo vrednost (pod  $0,3\text{ W/m}^2\mu\text{m}$ ). Z večanjem  $\lambda$  hitro narašča do vrha pri  $\lambda_{\text{max}}$ . Zanj velja Wienov zakon:

$$\lambda_{\text{max}} T = k_w \quad (2)$$

kjer je  $k_w = 2.8978 \cdot 10^{-3}\text{ mK}$ . To je Wienova konstanta in spada med osnovne fizikalne konstante. Za  $T = 310\text{ K}$  dobimo  $\lambda_{\text{max}} = 9,348\text{ }\mu\text{m}$ . Pri večjih  $\lambda$  spektralna gostota izsevanega toka počasi pada. Celotno gostoto sevalnega toka za črno telo dobimo po integraciji čez vse  $\lambda$ . Tako dobimo Stefanov zakon:

$$j_{bb}(T) = \int_0^\infty d\lambda \cdot P(\lambda, T) = \sigma T^4 \quad (3)$$

kjer je  $\sigma = 5,670 \cdot 10^{-8}\text{ W/m}^2\text{ K}^4$ . To je Stefanova konstanta (osnovna fizikalna konstanta). Z integracijo Planckove funkcije do končne valovne dolžine  $\lambda$  dobimo delni sevalni tok črnega telesa s temperaturo  $T$ :



**Slika 1:** Spektralna gostota sevalnega toka za črno telo pri  $T = 310\text{ K} = 37\text{ °C}$  (polna črta) in delež tega sevalnega toka v celotnem izsevanem toku pri integraciji do valovne dolžine  $\lambda$  (pikčasta črta). Pri izračunu deleža smo uporabili enačbi (3) in (4).

$$j_{bb}^{(\lambda)}(T) = \int_0^\lambda P(\lambda, T) \cdot d\lambda \quad (4)$$

Če ta delni tok delimo s celotnim (enačba (3)), dobimo delež tega delnega sevalnega toka v celotnem toku. Ta je prikazan na sliki 1.

### 2.2 Sevanje telesa, ki je ovito v folijo

Kaj se zgodi, če sedaj telo ovijemo v folijo? Toplotni tok, ki ga izseva v folijo ovito telo, je:

$$j_{iz}(T) = \int_0^\infty d\lambda \cdot P(\lambda, T) \cdot \tau(\lambda) \quad (5)$$

kjer je  $\tau(\lambda)$  prepustnost folije. Toplotni tok, ki ga izseva telo, in se odbija od folije nazaj k telesu, je:

$$j_{odb}(T) = \int_0^\infty d\lambda \cdot P(\lambda, T) \cdot \rho(\lambda) \quad (6)$$

kjer je  $\rho(\lambda)$  odbojnost folije. Oba sevalna tokova,  $j_{iz}$  in  $j_{odb}$ , dobimo z integracijo preko celotnega spektralnega območja, <sup>(5)</sup>  $0 < \lambda < \infty$ . Pri merjenju spektrov  $\tau(\lambda)$  in  $\rho(\lambda)$  smo omejeni s spektralnim obsegom spektrofotometra. Oceno ustreznosti merilnega območja naredimo grafično z uporabo obeh funkcij na sliki 1. Lahko pa izračunamo tudi delni sevalni tok, ki preide skozi folijo:

$$j_{iz}^{(\lambda)}(T) = \int_0^\lambda d\lambda \cdot P(\lambda, T) \cdot \tau(\lambda) \quad (7a)$$

ali pa delni tok, ki se odbije od folije:

$$j_{odb}^{(\lambda)}(T) = \int_0^\lambda d\lambda \cdot P(\lambda, T) \cdot \rho(\lambda) \quad (7b)$$

## 3 EKSPERIMENTALNI DEL

### 3.1 Meritve kemijske sestave folije

Kemijsko sestavo folije smo analizirali z metodo profilne analize AES in infrardeče analize. Spektroskopija Augerjevih elektronov – AES (ang. Auger Electron Spectroscopy) temelji na emisiji Augerjevega elektrona s površine preiskovane snovi, ki je izpostavljena curku vpadnih elektronov. Emitiran Augerjev elektron ima karakteristično energijo, ki je določena z lego energijskih nivojev elektronov v atomu, ki so vključeni v prehod in je značilna za posamezni element. To nam omogoča kemijsko identifikacijo elementa. Metoda AES je pogosto uporabljena v kombinaciji z ionskim jedkanjem. Z odstranjevanjem atomskih plasti s površine in snemanjem Augerjevih spektrov dobimo globinski profil – informacijo o globinski porazdelitvi posameznih elementov v vzorcu.

AES-meritve so bile opravljene z vrstičnim spektrometrom Augerjevih elektronov (Scanning

Auger Microprobe – Physical Electronics Ind. SAM 545 A). Vzorec je bil preiskovan s curkom elektronov s kinetično energijo 3 keV, tokom 0,5  $\mu$ A in premerom 40  $\mu$ m, ki je padal pod kotom 30° glede na normalo na površino vzorca. Vzorce smo pri vpadnem kotu ionov 47° jedkali s curkom Ar<sup>+</sup>-ionov z energijo 1 keV na površini 5 mm  $\times$  5 mm. Hitrost jedkanja je bila 1 nm/min. Višine Augerjevih konic so bile merjene pri energijah C (272 eV), O (511 eV), Al (1392 eV). Koncentracija elementov je bila izračunana z uporabo faktorjev občutljivosti za Augerjev prehod, vzetih iz priročnika proizvajalca <sup>(6)</sup>. Uporabljeni so bili naslednji faktorji občutljivosti: O (0,50), C(0,18), Al (0,386).

Infrardeče (IR) spektre smo izmerili na FT-IR spektrofotometru IFS 66/S (Bruker). Uporabili smo merilno celico Golden Gate Mk II ATR (Specac), ki omogoča merjenje oslabiljene totalne odbojnosti (attenuated total reflectance, ATR). Kristal, ki omogoča način merjenja ATR, je germanij ( $n = 4,00$  pri  $\lambda = 10 \mu\text{m}$ ). Vzorec z lomnim količnikom  $n = 1,5$  (kar velja za večino plastičnih materialov) postavimo v idealno tesen stik z ATR-kristalom. IR-svetlobo usmerimo skozi ATR-kristal na površino vzorca. Vpadni kot svetlobe mora biti tako velik, da je izpolnjen optični pogoj za totalni odboj. V takih okoliščinah se v vzorcu širi evanescentni val z vdorno globino 0,6–0,7  $\mu\text{m}$ <sup>(7)</sup>. To je globinski doseg ATR-meritve v opisanih merskih razmerah. Ker se evanescentni val v snovi selektivno absorbira, je totalno odbiti žarek oslabiljen pri frekvencah nihanj v snovi. Izmerjeni ATR-spekter je zelo podoben spektru prepustnosti, ki bi ga izmerili na materialu z debelino, ki ustreza vdorni globini ATR-meritve. Take spektre lahko uporabimo v analitske namene tudi brez ustreznih korekcij.

### 3.2 Meritve optičnih lastnosti folije, ki so pomembne za njeno delovanje

Optične lastnosti folije smo merili v širokem spektralnem območju od ultravijoličnega (UV,  $\lambda < 0,4 \mu\text{m}$ ), vidnega (VIS,  $0,4 < \lambda < 0,7 \mu\text{m}$ ), bližnjega (NIR,  $0,7 < \lambda < 2,5 \mu\text{m}$ ) in srednjega (MIR,  $2 < \lambda < 25 \mu\text{m}$ ) infrardečega področja. Spektralno tako obsežno meritev smo napravili na dveh spektrofotometrih:

- UV-VIS-NIR: med 0,2  $\mu\text{m}$  in 2,5  $\mu\text{m}$  s spektrofotometrom Lambda 950 (Perkin-Elmer),
- MIR: med 2  $\mu\text{m}$  in 16,6  $\mu\text{m}$  pa s spektrofotometrom IFS 66/S FT-IR (Bruker).

V spektralnem območju med 0,2  $\mu\text{m}$  in 16,6  $\mu\text{m}$  zajamemo 65 % celotnega sevalnega toka črnega telesa s  $T = 310 \text{ K}$ .

Prepustnost  $\tau(\lambda)$  smo merili v obeh spektrofotometrih pri pravokotnem vpadu vzporednega pramena svetlobe. To je najpreprostejša meritev in jo omogoča osnovna konfiguracija vsakega spektrofotometra. V

spektralnem območju UV-VIS-NIR smo merili tudi  $\tau(\lambda)$  pri večjih vpadnih kotih (20°, 40°, in 60°). Za meritev smo uporabili nastavek za merjenje usmerjene prepustnosti (Variable-angle-transmittance sample holder kit, Perkin Elmer).

Spektre odbojnosti  $\rho(\lambda)$  smo v obeh instrumentih merili z integracijsko kroglo. Pri taki meritvi vzorec namestimo na obod krogle. Vzporeden pramen svetlobe pade v notranjost krogle in na vzorec pod kotom 8°, kjer se odbije v poljubne smeri. Odbita svetloba se odbija v notranjosti krogle in pade na detektor, ki ja na vrhu krogle. Tako izmerjene spektre pogosto imenujemo tudi totalna hemisferična odbojnost. Geometrija meritve je prikazana na sliki 2.

Uporabili smo dve integracijski krogli:

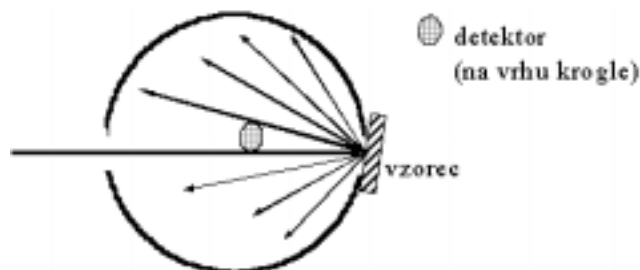
- Za spektralno področje UV-VIS-NIR smo uporabili kroglo z notranjim premerom 150 mm (PELA 1000, Perkin-Elmer). Ta krogla je v notranjosti prekrita s plastjo Spectralona®. To je material z najvišjo znano difuzno odbojnostjo v UV-VIS-NIR-območju. Ima dve kemijski komponenti, politetrafluoroetilen (PTFE) in barijev sulfat. Merska odprtina ima premer 25 mm.
- Za spektralno območje MIR smo uporabili integracijsko kroglo z notranjim premerom 200 mm, ki je v notranjosti prekrita z difuznoodbojno plastjo zlata (Optosol GmbH, Nemčija). Merska odprtina ima premer 35 mm.

Vse spektre smo merili na obeh straneh folije. Poimenovali smo jih glede na barvo strani, ki je bila pri meritvi obrnjena proti detektorju – "zlata" in "srebrna" stran.

## 4 REZULTATI IN DISKUSIJA

### 4.1 Analiza kemijske sestave folije

Profilni diagram AES folije je prikazan na sliki 3. Ugotovili smo, da se na foliji iz polimernega materiala nahaja plast aluminija debeline okoli 15 nm, na površini te pa je naravna oksidna plast debeline okoli 1 nm. Aluminijeva plast se nahaja samo na eni strani



**Slika 2:** Shema merske geometrije pri merjenju v integracijski krogli. Svetloba vstopa v kroglo kot kolimiran žarek in pade na vzorec pod kotom 8°. Detektor je nameščen na vrhu krogle in meri svetlobo, ki se odbije od vzorca, nato se odbija v notranjosti krogle in v katerikoli smeri pade na detektor.

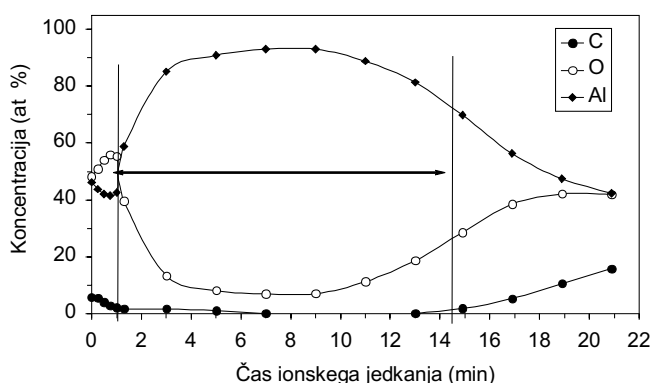
folije – na tisti, ki je videti srebrna. Na drugi, zlati strani folije smo opazili samo elementa kisik in ogljik iz polimera. Zlata barva je zato verjetno posledica organskega barvila, ki ga dodajo sicer prozornemu polimeru, zato da lahko ločimo eno stran od druge. Celotna debelina folije, izmerjena z mikrometrskim vijakom, je 14  $\mu\text{m}$ . Čeprav je folija zelo tanka, pa je zelo trpežna. Če jo poskušate raztrgati, ne bo šlo kar zlepa.

IR-ATR-spektra obeh strani folije sta prikazana na sliki 4. Na "zlati strani" smo dobili tipični spekter polimernega materiala. Po iskanju v bazi IR-spektrov smo ugotovili, da gre za spekter preoblikovanega PET (polietilen-tereftalat) <sup>(8)</sup>. Na "srebrni" strani opazimo nekaj šibko izraženih absorpcij. Sklepamo, da se evanescentni val širi skozi tanko plast aluminija, kjer "oplazi" neko drugo snov. Ta snov ima drugačen IR-spekter kot polimerni material na "zlati" strani (slika 4b). Spekter je prešibak, da bi lahko ugotovili, kateri snovi pripada.

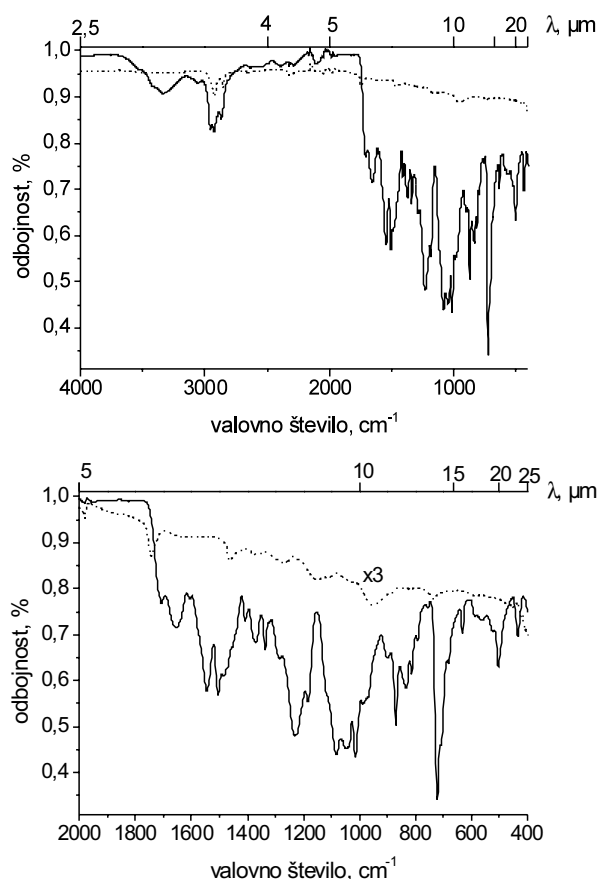
#### 4.2 Delovanje folije

Pri danem vpadnem kotu vzporednega pramena svetlobe je prepustnost kateregakoli vzorca simetrična funkcija. Zato izmerimo popolnoma enak spekter prepustnosti, ne glede na to, katero stran vzorca obrnemo proti izviru. Prepustnost folije je v obeh spektralnih področjih nižja od 0,5 %, razen okoli 1000 nm, kjer se približa 1 %. Prepustnost vzporednega pramena svetlobe z vpadnim kotom narašča, vendar ostaja zanemarljivo majhna. Toplotni tok, ki ga izseva telo in preide folijo ( $j_{iz}$ , enačba (1)), je torej zanemarljiv. To pomeni, da folija ne prepušča toplote, ne glede na to, kako jo obrnemo, ko se ovijemo vanjo.

Spekter hemisferične odbojnosti  $\rho(\lambda)$  je odvisen od strani folije, ki je pri meritvi obrnjena proti izviru sevanja oziroma v notranjost integracijske kroglice. Preko enačbe (7b) ta dva spektra določata delež toplotnega toka  $j_{odb}$ , ki se odbije na foliji, kadar je proti telesu obrnjena "srebrna" oz. "zlata" stran folije. Na



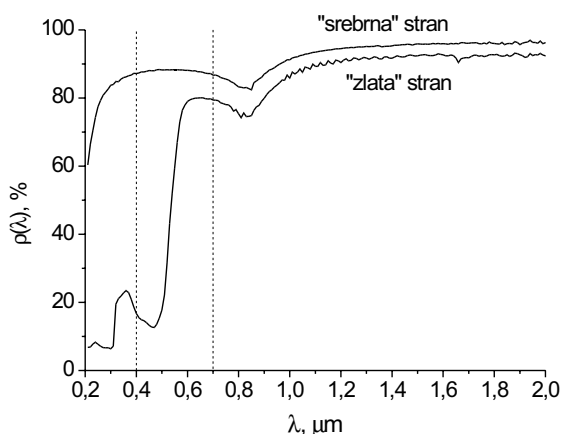
**Slika 3:** Profilni diagram AES astrofolije, ki prikazuje plast aluminija (Al) z naravno oksidno plastjo (~1 nm) na površini. Plast aluminija je debela ~15 nm in se nahaja na polimerni podlagi (C, O).



**Slika 4:** IR-ATR-spektra folije na "zlati" (polna črta) in "srebrni" strani (črtkana) v celotnem območju (a) in v "fingerprint" območju (b). Tu je spekter "srebrne" strani folije navpično raztegnjen s faktorjem 3.

sliki 5 sta prikazana spektra obeh strani folije v spektralnem območju UV-VIS-NIR. Ugotavljamo, da je razlika med njima največja v UV-VIS-območju, pri večjih valovnih dolžinah (NIR) pa je razlika zelo majhna. V področju vidne svetlobe dobimo značilna spektra srebrno-sive barve za "srebrno" stran folije in zlato-rumene barve za "zlato" stran folije. Na sliki 6 sta prikazana spektra totalne hemisferične odbojnosti obeh strani folije v celotnem območju merjenja. Merilni območji obeh spektrofotometrov smo združili pri 2,2  $\mu\text{m}$ , kjer smo dosegli skoraj idealno ujemanje odbojnosti v obeh spektrofotometrih. Večji šum na tem območju je posledica majhne razpoložljive energije pri merjenju.

Na sliki 6 je prikazana tudi spektralna gostota sevalnega toka, ki ga seva črno telo pri 310 K. Ugotavljamo, da tako telo seva najizdatneje pri valovnih dolžinah, kjer sta odbojnosti folije najbolj različni: odbojnost "zlate" strani je najmanjša, odbojnost "srebrne" pa največja. Za kvantifikacijo efekta izračunamo delne sevalne tokove v celotnem merilnem območju za tri primere: delni tok, ki ga izseva telo (enačba (4)) ter delna tokova, ki se odbijeta od folije na obeh straneh (enačba (7b)). Rezultati so zbrani v tabeli 1. Na "srebrni" strani folije se odbije 98 % delnega sevalnega toka, ki ga izseva telo, na



**Slika 5:** Totalna hemisferična odbojnost folije na "srebrni" in "zlata" strani. Označeni sta meji vidnega (VIS) spektralnega območja. Pri manjših  $\lambda$  je UV, pri večjih pa NIR spektralno območje.

"zlata" strani pa le 39 %. Razlika odbitih delnih tokov pri enakih pogojih je  $203 \text{ W/m}^2$ .

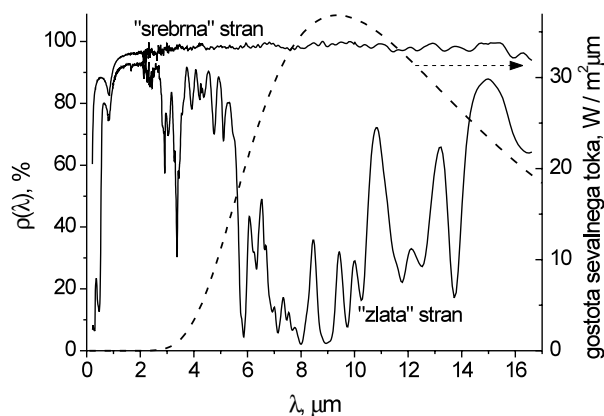
**Tabela 1:** Delni sevalni tok  $j^{(\lambda)}$ , ki ga izseva človeško telo (črno telo pri  $T = 37 \text{ }^\circ\text{C} = 310 \text{ K}$ ) in delna sevalna tokova, ki se odbijeta na "zlata" in "srebrni" strani folije. Delni tokovi so računani po enačbah (4) in (7b) preko celotnega merilnega območja (do  $\lambda = 16,6 \text{ } \mu\text{m}$ ). V tem spektralnem območju zajamemo 65 % celotnega sevanja črnega telesa s temperaturo 310 K (glej tudi sliko 1).

Sevalni tok – opis	$j^{(\lambda)} / (\text{W/m}^2)$
črno telo pri $T = 310 \text{ K}$	341,6
odboj na "zlata" strani folije	132,4
odboj na "srebrni" strani folije	335,7

Zaradi omejenih eksperimentalnih možnosti ne moremo v celoti kvantificirati sevalnih tokov. Z uporabo funkcij na sliki 1 ugotovimo, da zajamemo 65 % celotnega sevalnega toka črnega telesa. Preostali sevalni tok se razteza v daljnje IR-področje (glej sliko 1). Ker poznamo približno kemijsko sestavo folije, lahko ocenimo njene optične lastnosti v tem spektralnem področju. Zaradi zelo majhne prepustnosti plasti aluminija je prepustnost folije zanemarljivo majhna tudi pri bistveno večjih  $\lambda$  <sup>(9)</sup>. Večina absorpcijskih trakov materialov na "zlata" strani folije je v merjenem spektralnem območju (glej tudi IR-ATR-spektre na sliki 3). Zato lahko sklepamo, da smo z dobljeno razliko delnih odbitih tokov ( $203 \text{ W/m}^2$ , tabela 1) zajeli večji del absorpcije.

## 5 SKLEP

Na podlagi opravljenih analiz lahko sklepamo na kemijsko sestavo folije. Osnovni material je PET-polimer, ki ga modificirajo z ustreznimi dodatki. Pomemben je predvsem dodatek, ki rumeno obarva folijo. Ker v AES-analizah ni bilo najti neorganskih materialov, sklepamo, da barvilna snov ni pigment, ampak neko organsko barvilo. Na modificirano in



**Slika 6:** Totalna hemisferična odbojnost folije na "srebrni" in "zlata" strani (polna črta) ter spektralna gostota sevalnega toka, ki ga izseva črno telo s  $T = 310 \text{ K}$  (črtkana).

obarvano PET-folijo nanesejo tanko plast aluminija. Ker je plast aluminija dovolj debela, da ne prepušča vidne svetlobe, je celotna folija videti zlato-rumena le na eni strani, na drugi pa je srebrno-sive barve. Rumena barva sicer nima posebne funkcije pri termičnem delovanju folije, pač pa ima pomembno vlogo pri razlikovanju obeh strani zaradi različnega videza.

Kadar je telo ovito s folijo in je od nje izolirano tako, da je mogoče zanemariti prevajanje toplote telesa direktno skozi folijo, se toplota prenaša le s sevanjem. Prehod sevalnega toka telesa skozi folijo je zanemarljiv, ker je folija praktično neprepustna. Drugače je s sevalnim tokom, ki ga izseva telo, in se odbije od folije. Odbojnost folije je odvisna od strani, na kateri pride do odboja. Na "srebrni" strani se sevanje telesa odbije skoraj v celoti, na "zlata" strani pa le manjši delež. Preostanek sevanja absorbira folija. Zaradi tega se folija segreje, to toploto pa nato izseva v okolico. To poteče enakomerno na obeh straneh folije, torej proti telesu in v okolico ovitega telesa. Ker se zmanjšano toplotno sevanje s tem še prepolovi, je v veliki meri preprečeno pregrevanje telesa.

## LITERATURA

- <sup>1</sup>Kladnik R., *Visokošolska fizika*, Mehanski in toplotni pojavi, DZS, Ljubljana, 1991
- <sup>2</sup>Kladnik R., *Visokošolska fizika*, Valovni pojavi, DZS, Ljubljana, 1991
- <sup>3</sup><http://www.videcomp.com/reflectech/astrofoil.html>, september 2005
- <sup>4</sup>American Institute of Physics Handbook, 3<sup>th</sup> edition, McGraw-Hill, 1982
- <sup>5</sup>Sala A., *Radiant Properties of Materials*, Elsevier, Oxford, 1986
- <sup>6</sup>Davis L. E., MacDonald N. C., Palmberg P. W., Riach G. E., Weber R. E., *Handbook of Auger Electron Spectroscopy*, 2nd ed., Physical Electronics Ind., Minnesota, 1976
- <sup>7</sup>Suētaka W., Yates J. T., jr. *Surface Infrared and Raman Spectroscopy*, Methods and Applications, Plenum Press, New York, 1995
- <sup>8</sup>*FDM ATR Spectra of Drugs*, Fiveash Data Management, Inc., 2002–2003
- <sup>9</sup>Smith D. Y., Shiles E., Inokuti M., The optical properties of metallic aluminum, *Handbook of Optical Constants of Solids*, Ed. Palik D., Academic press, Inc., 1985, 369–406



# MERJENJE MIKROTRDOTE TRDIH PVD-PREVLEK Z NANOINDENTERJEM (1. del) – Fizikalna opredelitev trdote

Matjaž Panjan, Miha Čekada

Institut "Jožef Stefan", Jamova 39, 1000 Ljubljana

## POVZETEK

Članek opisuje pojem trdote s fizikalnega vidika. Opisana je povezava trdote z drugimi fizikalnimi količinami. Opisano je, kako mikrostruktura vpliva na trdoto trdih prevlek, zaradi česar se ta razlikuje od trdote masivnih materialov. Predstavljeni so različni modeli, ki poskušajo podati natančno fizikalno definicijo trdote. V zadnjem poglavju pa so opisani različni načini, s katerimi lahko utrdimo material.

## Measurement of PVD hard coating microhardness by Nanoindeter (Part 1) – Physical description of hardness

### ABSTRACT

The article describes hardness from physical point of view. Description of hardness in relation to other physical quantities is given. It is explained how microstructure influences hardness of hard coatings so it differs from hardness of bulk material. Different models that try to give clear physical definition of hardness are described. In the last chapter different ways of hardening the material are introduced.

## 1 FIZIKALNA OPREDELITEV TRDOTE

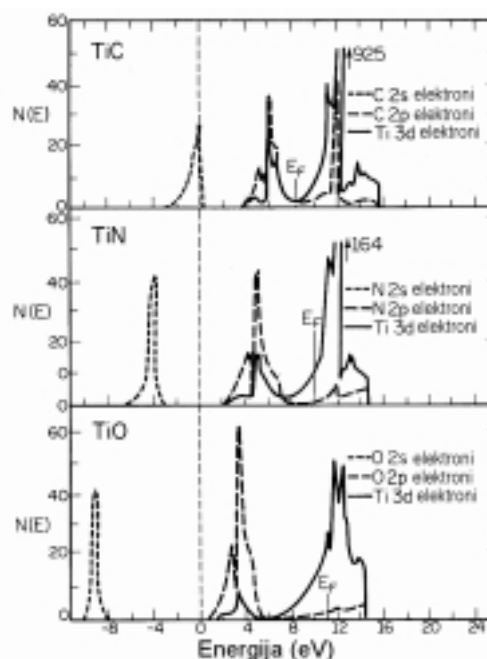
Pojem trdote se nam zdi nekaj samoumevnega in nedvoumnega, vsi znamo razlikovati med trdimi in mehkiimi snovmi, vendar je trdoto s fizikalnega stališča težko natančno definirati. **Trdoto**<sup>1</sup> v splošnem razumemo kot odpornost materiala proti zunanjim mehanskim mehanizmom, ki trajno spremenijo njegovo površino (npr. razenje, vtiskovanje, abrazija). Trdota je kompleksna količina, povezana z različnimi osnovnimi lastnostmi materiala. Na makroskopskem nivoju se trdoto največkrat povezuje s stisljivostnim in strižnim modulom, na atomskem pa z gibanjem dislokacij, močjo kemijskih vezi in togostjo kristalne mreže. Trde snovi imajo veliko mejo plastičnosti in trdnosti ter velik elastični, strižni in stisljivostni modul.

Trdota je eden najpomembnejših parametrov, ki določa odpornost materiala proti mehanskim obremenitvam. Po definiciji je trdota odpornost materiala proti lokalni plastični deformaciji<sup>(1)</sup>. V nekaterih primerih jo definirajo tudi kot odpornost proti elastični in plastični deformaciji. Zaradi načina merjenja (vtiskanje konice v material) trdoto definirajo tudi kot odpornost materiala proti vdoru drugega telesa. Trdota je po eni strani odvisna od elastičnih in plastičnih lastnosti materiala (na plastične lastnosti najbolj

vplivata gibanje dislokacij in nastajanje razpok), po drugi strani pa je odvisna od načina preskušanja. Različni preskusi namreč dajo različne vrednosti trdote, zato je ob podajanju trdote vedno treba navesti tudi postopek merjenja. Pomembno je poudariti, da trdota ni osnovna lastnost materialov, vendar se kljub temu uporablja za njihovo karakterizacijo, saj je pomemben podatek pri izbiri materialov za določeno uporabo.

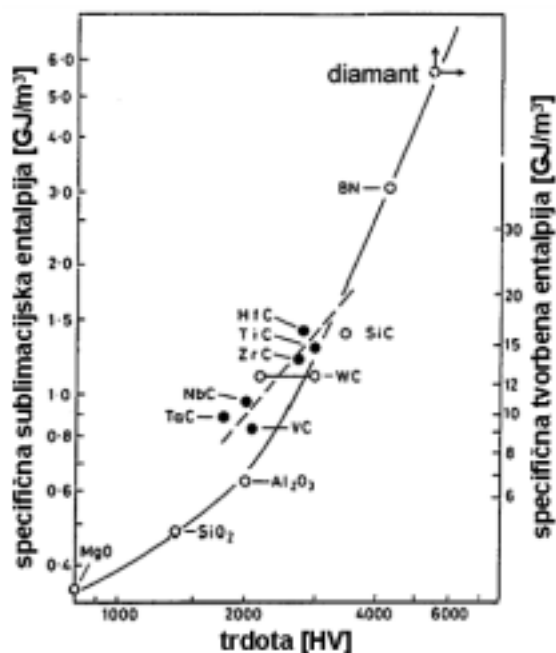
Fizikalni količini, ki ju največkrat povezujemo s trdoto in imata jasno fizikalno definicijo, sta stisljivostni in strižni modul. Vendar sta ti dve količini definirani le za elastično deformacijo, zato ju težko primerjamo s trdoto, ki je odvisna predvsem od plastične deformacije. V splošnem velja, da imajo trši materiali tudi velik stisljivostni in strižni modul. Posebej linearna zveza velja med trdoto in strižnim modulom<sup>(2)</sup>, zato je pri iskanju novih trdih materialov treba preučevati predvsem tiste snovi, ki imajo velik strižni modul, seveda mora hkrati biti velik tudi stisljivostni modul.

Trdota je kompleksna lastnost, povezana z močjo medatomskih vezi, nečistočami v snovi, dislokacijami, razpokami, in je odvisna od več spremenljivk. Snovi z



Slika 1: Izračunane gostote stanj valenčnih elektronov za TiC, TiN in TiO<sup>(3)</sup>.  $E_F$  je Fermijevega energija. Prikazana so stanja C 2p, N 2p, in O 2p, ki vsebujejo tudi prispevke d-stanj titana. 3d-stanja titana so dejansko hibridi stanj p-d<sup>(4)</sup>.

<sup>1</sup>Pojma trdote ne smemo mešati s pojmom trdnosti. Trdnosti je več vrst in določajo mejo, pri kateri se material pretrga (natezna trdnost), prelomi (lomna trdnost)...



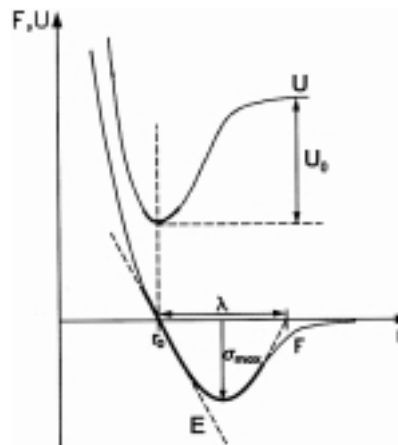
Slika 2: Zveza med trdoto in jakostjo kemičnih vezi (ki je prikazana v obliki tvorbeno entalpije – polni krožci in sublimacijske entalpije – prazni krožci) na molski volumen za različne materiale <sup>(5)</sup>

veliko trdoto imajo v splošnem veliko kohezijsko energijo, majhno dolžino vezi in visoko stopnjo kovalentnosti.

Stopnja kovalentnosti je tem večja, čim bolj se orbitali sosednjih atomov prekrivata in čim bolj sta primerljivi energija in velikost teh orbital. V diamantu, ki je najtrši material, obstajajo čiste kovalentne vezi, medtem ko v kubičnem borovem nitridu (c-BN), ki je drugi najtrši material, obstajajo tudi ionske vezi. Nitridi in karbidi prehodnih kovin imajo že kovinski značaj in glede na diamant sorazmerno nizko trdoto. Torej se trdota snovi zmanjšuje sorazmerno z deležem ionskih in kovinskih vezi.

To lahko prikažemo na primeru treh spojin – TiC, TiN in TiO, ki imajo enako kristalno strukturo (B1-NaCl) in podobne mrežne parametre <sup>(6)</sup>. Na sliki 1 so prikazane gostote stanj valenčnih elektronov za vse tri spojine. Za TiC je delež zasedenih orbital pod Fermijevo energijo, ki izvirajo iz  $p$ -stanj ogljika in  $d$ -stanj titana, približno enaka, medtem ko v je TiN gostota  $d$ -stanj manjša od gostote  $p$ -stanj dušika. V TiO pa je gostota  $d$ -stanj že zelo majhna. To pomeni, da se delež prekrivanja  $p$ - in  $d$ -orbital od TiC do TiO zmanjšuje, torej se kovalentnost vezi zmanjšuje in povečuje ionski delež. Sorazmerno se zmanjšuje tudi trdota snovi, tako ima TiC trdoto okrog 3000 kg/mm<sup>2</sup>, TiN 2000 kg/mm<sup>2</sup> in TiO ~1000 kg/mm<sup>2</sup>.

Vendar pa stopnja kovalentnosti vezi ni edini vzrok, ki vpliva na trdoto. Ker se delež valenčnih elektronov večja od C do N in O, se povečuje tudi delež nevezanih stanj. Pri TiC je vseh osem valenčnih

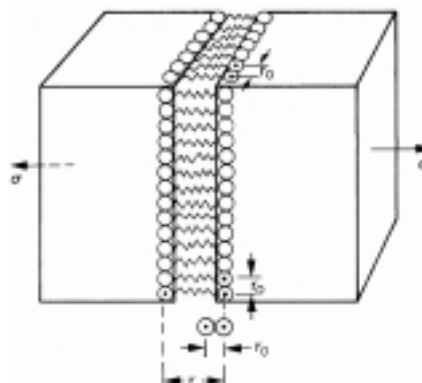


Slika 3: Potencialna energija  $U$  in medatomska sila  $F$  v odvisnosti od razdalje med dvema atomoma <sup>(10)</sup>

elektronov vezanih, zato je Fermijeva energija v minimumu gostote stanj. V TiN, kjer ima dušik en valenčni elektron več od ogljika, pa je Fermijeva energija premaknjena v energijo nevezanih orbital, zato je trdota TiN manjša od trdote TiC.

Trdoto so poskušali preko moči kemijskih vezi povezati s kohezijsko energijo, sublimacijsko entalpijo, površinsko energijo in vibracijsko entropijo <sup>(7-9)</sup>. Vendar ti modeli dajo le grobe napovedi. Na primer, trde materiale lahko modeliramo z globokim atomskim potencialom s strmimi stenami. Merilo globine atomskega potenciala je kohezijska energija, ki pa ne pove nič o obliki potenciala (dosegu vezi). Če dolžino vezi upoštevamo v računu tako, da kohezijsko energijo delimo z molskim volumnom, potem ugotovimo, da obstaja korelacija med to količino in trdoto (slika 2).

Trdota je lastnost površine, vendar je v tesni zvezi z (natezno) trdnostjo, ki pa je lastnost celotne snovi. Za idealen material (material brez površin, dislokacij in razpok) lahko napravimo oceno teoretične trdnosti materiala <sup>(12)</sup>. Na sliki 3 je prikazan atomski potencial med dvema atomoma. Silo v odvisnosti od razdalje med atomoma lahko za  $r > r_0$  aproksimiramo s polovico sinusne funkcije:



Slika 4: Kubični kristal, ki ga modeliramo z vzmetmi <sup>(11)</sup>

$$\sigma = \sigma_{\max} \sin\left(\frac{\pi}{\lambda}(r - r_0)\right) \quad (1.1)$$

Amplituda funkcije  $\sigma_{\max}$  je ekvivalentna sili, ki je potrebna, da ločimo dva atoma. V našem primeru je to napetost, ki je potrebna, da ločimo dve sosednji medatomske ravnini. Iz strmine premice v bližini ravnovesne lege  $r_0$ , ki je po definiciji enaka elastičnemu modulu  $E$ , lahko izračunamo  $\sigma_{\max}$ :

$$E = r_0 \left( \frac{d\sigma}{dr} \right)_{r=r_0} = \sigma_{\max} \frac{\pi r_0}{\lambda} \rightarrow \sigma_{\max} = \frac{E \lambda}{\pi r_0} \quad (1.2)$$

Potrebujemo še parameter  $\lambda$ , ki ga ocenimo iz dela, potrebnega, da ločimo dve sosednji atomski ravnini. Delo je enako površinski energiji  $\gamma_p$  novonastalih ravnin in je integral pod krivuljo sile v odvisnosti medatomske razdalje:

$$\int_{r_0}^{r_0+\lambda} \sigma dr = 2\gamma_p \rightarrow \lambda = \frac{\pi\gamma_p}{\sigma_{\max}} \quad (1.3)$$

Teoretična trdnost materiala je potem:

$$\sigma_{\max} = \sqrt{\frac{E\gamma_p}{r_0}} \quad (1.4)$$

Ugotavljamo, da je trdnost tem večja, čim večja sta elastični modul in površinska energija ter čim manjša je medatomska razdalja. Te količine niso neodvisne, ampak so povezane med seboj. Pri nateznem preskusu idealnega materiala moramo upoštevati tudi drsenje ravnin pod vplivom strižne sile. Kritična strižna napetost, ki je potrebna, da premaknemo atome iz ene ravnovesne lege v drugo, je približno enaka  $\tau_{\max} \approx G/6$ , kjer je  $G$  strižni modul <sup>(13)</sup>. Največja teoretična trdnost materiala je večinoma enaka maksimalni strižni napetosti, saj je ta po navadi manjša od  $\sigma_{\max}$ .

Največje vrednosti  $\sigma_{\max}$  imajo materiali s kovalentno in kovinsko vezjo, v ionskih kristalih pa je, zaradi odbojnih sil dolgega dosega,  $\sigma_{\max}$  manjši. Kritična strižna napetost je velika v snoveh, ki imajo usmerjene vezi, zato imajo materiali s kovalentnimi vezmi velike vrednosti  $\tau_{\max}$ , kovine pa majhne. Največjo trdnost in s tem trdoto imajo torej snovi s kovalentno vezjo, ki imajo velik  $\sigma_{\max}$  kot tudi  $\tau_{\max}$ . Meritve pri vzorcih skoraj brez defektov se dobro ujemajo z zgornjimi ocenami. Vrednosti realnih materialov pa se odmikajo za dva velikostna reda, saj na njihovo deformacijo vplivata veliko število dislokacij in razpok. Torej defekti bistveno zmanjšajo teoretično trdoto in trdnost snovi.

## 2 TRDOTA TRDIH PREVLEK

Trdota je ena najpomembnejših lastnosti trdih zaščitnih prevlek. Trde prevleke uporabljamo pred-

vsem za zaščito orodij in strojnih delov pred obrabo v ekstremnih delovnih razmerah. Obrabo materialov, ki so v kontaktu (npr. orodje med rezanjem ali preobliskovanjem kovine) zmanjšamo, če povečamo njihovo trdoto. Trdota prevleke vpliva tudi na trenje in mazanje. V tabeli 1 so zbrani podatki o Vickersovi trdoti, gostoti in elastičnem modulu nekaterih trdih prevlek.

Trdota trdih prevlek se razlikuje od trdote masivnih materialov. Vzrok je predvsem v mikrostrukturi, ki se lahko bistveno razlikuje od tiste v masivni obliki. Mikrostrukturo plasti lahko (pri PVD) uravnavamo s parametri nanašanja, kot so temperatura in hitrost nanašanja, vrsta podlage, obstreljevanje rastoče plasti z ioni iz plazme... V nadaljevanju si bomo pogledali odvisnost trdote in mikrostrukture plasti, ki jo določajo velikost in orientacija zrn, porazdelitev faz in atomov, koncentracija nečistoč ter tekstura.

**Tabela 1:** Vickersova trdota, gostota in elastični modul nekaterih trdih prevlek <sup>(14)</sup>

Material	Vickersova trdota (kg/mm <sup>2</sup> )	Gostota (g/cm <sup>3</sup> )	Elastični modul (GPa)
<b>Ionske vezi</b>			
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2100	4,0	400
TiO <sub>2</sub>	1100	4,2	200
ZrO <sub>2</sub>	1200	5,8	200
SiO <sub>2</sub>	1100	2,3	151
<b>Kovalentne vezi</b>			
C (diamant)	~ 10000	3,5	1051
B <sub>4</sub> N	~ 4000	2,5	660
BN	~ 5000	3,5	440
SiC	2600	3,2	480
Si <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	1700	3,2	310
AlN	1200	3,3	350
<b>Kovinske spojine</b>			
TiB <sub>2</sub>	3000	4,5	560
TiC	2800	4,9	460
TiN	2100	5,4	590
HfC	2700	12,3	460
TaC	1600	14,5	560
WC	2300	15,7	720
<b>Podlage</b>			
Hitrorežno jeklo	900	7,8	250
WC-6 % Co	1500	8-15	640
Ti	250	4,5	120

### 2.1 Velikost kristalnih zrn in meje med njimi

Za tanke plasti je značilna majhna velikost kristalnih zrn (< 100 nm), v nekaterih primerih celo 5–10 nm. V kovinah in spojinah tankih plasti majhna velikost zrn povzroči utrjevanje, ki se spreminja po Hall-Petchevi zvezi:

$$H = H_0 + \frac{k}{\sqrt{d}} \quad (2.1)$$

kjer je  $H_0$  trdota monokristala,  $d$  povprečna velikost kristalnih zrn in  $k$  konstanta materiala. Majhna kristalna zrna torej povečajo trdoto snovi. Zapisana zveza dobro velja za enofazne kovinske plasti, ne velja pa za enofazne spojine z visokim tališčem (TiN, ZrN, CrN), saj so meritve pokazale, da se kljub majhni velikosti zrn trdota bistveno ne razlikuje od trdote masivnega monokristala.

Več raziskovalcev <sup>(15,16)</sup> je ugotovilo, da je trdota prevlek TiN odvisna od praznin na mejah kristalnih zrn. Več kot jih je, manjša je trdota. Tudi mikro-razpoke in poroznost plasti škodljivo vplivajo na njeno trdoto. Zlasti velika hitrost nanašanja in visok tlak delovnega plina (Ar) povzročita nastanek por v plasti. Povišanje temperature podlage pri nanašanju je najpreprostejši način zmanjša defektov na mejah zrn in s tem povečanja trdote. V tem primeru ne velja več Hall-Petcheva zveza, ker trdota narašča z večanjem zrn. Pri nadaljnjem višanju temperature podlage pa se trdota prevleke zmanjšuje, dokler ne doseže trdote masivnega materiala. V kovinskih prevlekah se trdota s temperaturo podlage vede drugače. Višja temperatura podlag sicer poveča termične napetosti in velikost zrn, vendar se trdota zmanjša.

## 2.2 Metastabilne strukture

Na trdoto prevleke vplivajo tudi metastabilne strukture v plasti. Pojav je posebej izrazit pri PVD-postopkih, kjer poteka nanašanje plasti v razmerah izrazitega termičnega neravnovesja (nizka temperatura nanašanja, prenasičen parni tlak, velika hitrost nanašanja). To povzroči vgrajevanje dušikovih in ogljikovih atomov na intersticijska mesta, zaradi česar nastanejo prenasičene trdne raztopine. Primer take metastabilne strukture je  $Ti + Ti_2N + TiN$ . Vgrajevanje intersticijskih atomov na mrežna mesta povzroči popačenje kristalne strukture, zaradi česar je gibanje dislokacij oteženo in zato se trdota plasti poveča. Metastabilne faze so zamrznjene v plasti vse do ene tretjine tališča, tj. do približno 500–800 °C.

## 2.3 Nečistoče

Čeprav nanašamo trde prevleke v visokem vakuumu, se v plast vgrajujejo atomi argona, ogljika, dušika in kisika, ki se nahajajo v preostali atmosferi, kakor tudi druge nečistoče, ki izhajajo iz stene vakuumske posode. Nečistoče se vgrajujejo na substitucijska ali intersticijska mesta in na meje kristalnih zrn. Čeprav je celotna koncentracija nečistoč le nekaj odstotna, je njihov vpliv na trdoto izrazit. Glavna interakcija med nečistočami in dislokacijami je elektrostatske narave. V kristalih z ionsko oziroma deloma ionsko vezjo se nabite dislokacije odbijajo ali

vežejo na nečistočo (odvisno od valence nečistoče). Pri kovalentnih spojinah pa nečistoče vplivajo na proste vezi dislokacij. Takšne interakcije seveda zmanjšujejo gibljivost dislokacij in povečajo trdoto.

## 2.4 Tekstura plasti

Plasti, ki jih pripravimo s PVD- in CVD-postopki, so pogosto prednostno orientirane. Po navadi ravnine z nizkimi Millerjevimi indeksi ležijo vzporedno s podlago. Na teksturo vpliva veliko parametrov, vendar je najpomembnejša temperatura podlage pri nanašanju. Tekstura lahko zelo vpliva na trdoto, posebej pri materialih, ki imajo omejene drsne sisteme. Tako se na primer trdota prevlek TiC, TiN in ZrC, ki imajo kubično strukturo, razlikuje tudi za faktor dva, glede na to, v kateri ravnini merimo (npr. (111), (100), (110)). Podobna anizotropija velja tudi v materialih s heksagonalno strukturo (WC, SiC).

## 3 POSKUSI FIZIKALNE OPREDELITVE TRDOTE

Kljub mnogim poskusom, da bi našli pravo fizikalno definicijo trdote, je teorija trdote do sedaj ostala le semiempirična. Trdoto so povezali z različnimi lastnostmi materialov, kot so: medatomska razdalja, valenca atomov, vrsta vezi in kristalna struktura, vendar so zveze med trdoto in temi količinami dobljene le iz empiričnih podatkov določene vrste materialov. V nadaljevanju si bomo pogledali nekaj modelov, ki poskušajo fizikalno opredeliti trdoto.

### 3.1 Model Gobla in Scotta

Goble in Scott <sup>(17)</sup> sta preučila izmerjene podatke različnih materialov in ugotovila, da za določene vrste snovi obstaja zveza med trdoto, stisljivostnim modulom in energijo kristalne mreže na enoto volumna. Raziskala sta 81 materialov in jih razdelila v dve skupini: alkalijske halogenide (npr. KBr, InSb) ter sulfide in okside (med te sta uvrstila npr. FeS, ZnO, pa tudi TiN, SiC). Iz primerjave grafov Mohsove trdote ( $H_M$ ) v odvisnosti od stisljivostnega modula ( $K$ ) sta prišla do naslednjih spoznanj:

- ne obstaja jasna povezava med  $H_M$  in  $K$ , ki bi veljala za vse vrste materialov;
- obstaja groba tendenca: večji kot je stisljivostni modul, večja je trdota;
- za določene vrste materialov (alkalijske halogenide, sulfide in okside) pa se zdi, da obstaja zveza med  $H_M$  in  $K$ .

Iz grafov, ki prikazujejo stisljivostni modul  $K$  v odvisnosti od energije kristalne mreže na enoto

volumna enega mola  $U/V_m$ , sta odkrila naslednjo sorazmernost:

$$K \propto \frac{Z_m U}{q V_m} \quad (3.1)$$

kjer je  $q$  število atomov na molekulo,  $m$  število komponent in  $Z$  maksimalna valenca. Nato sta postavila naslednje empirične zveze za trdoto in stisljivostni modul:

$$H_M = 15,38 \frac{Z_e}{V_m^{2/3}}, K = 6,65 \frac{Z_e}{V_m} \text{ za alkalijske halogenide} \quad (3.2)$$

$$H_M = 19,16 \frac{Z_e^{2/3}}{V_m^{2/3}}, K = 10,84 \frac{Z_e^{3/4}}{V_m} \text{ za sulfide in okside}$$

$V_m$  je molski volumen,  $Z_c$  valenca kationov in  $Z_e$  efektivna valenca, ki je enaka  $Z_e = 1 - (T_e - 12)/50,21$  ( $T_e$  je celotno število elektronov v zmesi). Goble in Scott sta iz teh rezultatov prišla do sklepa, da obstaja zveza med trdoto in stisljivostnim modulom, čeprav je zveza posredna in fizikalen pomen ni jasen. Na koncu sta postavila še fizikalno definicijo trdote kot drugi odvod mrežne energije  $U$  po medatomske razdalji  $r$ , kar je podobno definiciji stisljivostnega modula – drugi odvod mrežne energije po volumnu:

$$H = \left( \frac{d^2 U}{dr^2} \right)_{r_0} \text{ in } K = \left( \frac{d^2 U}{dV^2} \right)_{V_0} \quad (3.3)$$

Odvisnost trdote od medatomske razdalje sta Goble in Scott razložila s tem, da naj bi bila trdota (v nasprotju s stisljivostnim modulom) usmerjena količina.

### 3.2 Model Kislyja

Kisly<sup>(18)</sup> je trdoto izračunal iz dela, ki ga opravi konica, ko jo potiskamo v material. Delo naj bi bilo sestavljeno iz naslednjih komponent:

**1. iz elastične deformacije.** Teoretično natezno trdnost, ki je potrebna, da ločimo dve atomski ravnini v idealnem kristalu, smo že izpeljali (enačba (1.4))

$$\sigma_{\max} = \sqrt{\frac{E\gamma}{d}} \quad (3.4)$$

kjer je  $\gamma$  površinska napetost in  $d$  dolžina kemijskih vezi.

**2. iz plastične deformacije.** Plastično deformacijo povzroča gibanje dislokacij pod vplivom zunanje sile. Kritična strižna napetost za pomnoževanje dislokacij po Frank-Readu je enaka<sup>(13)</sup>:

$$\tau_{FR} = \frac{Gb}{d_0} \quad (3.5)$$

kjer je  $b$  velikost Burgersovega vektorja dislokacije,  $d_0$  razdalja med sosednjima drsnima ravninama in  $G$  strižni modul.

**3. iz nastajanja in gibanja razpok.** Energija, ki nastane med širjenjem razpoke, vsebuje sproščeno deformacijsko energijo na enoto volumna  $\sigma^2/2E$  in površinsko energijo novonastale površine. Za razpoko dolžine  $L$  in širine  $l$  je celotna energija enaka:

$$\frac{U}{l} = 2L\gamma - \frac{\pi L^2 \sigma^2}{4E} \quad (3.6)$$

Z minimizacijo celotne energije po  $L$  dobimo kritično napetost za širjenje razpok:

$$\sigma_c = \sqrt{\frac{E\gamma}{\pi l}} \quad (3.7)$$

Nastajanje razpok je značilno predvsem za krhke materiale; plastično deformacijo pa opazimo izključno v raztegljivih materialih. Trdoto krhkih materialov torej določa najdaljša razpoka.

**4. iz nastanka novih površin.** Za ta člen Kisly predpostavlja, da je trdota sorazmerna površinski napetosti  $\gamma$ .

Kisly potem zapiše trdoto kot:

$$H = c_1 \sqrt{\frac{E\gamma}{d}} + c_2 \frac{Gb}{d_0} + c_3 \sqrt{\frac{2E\gamma}{L}} + c_4 \gamma \quad (3.8)$$

Med  $E$ ,  $G$  in  $\gamma$  obstajajo zveze z vezavno energijo  $E_0$ , deležem kovalentnih vezi  $a_c$  in dolžino vezi  $d$

$$E \propto \frac{E_0 a_c}{d^2}, G \propto \frac{E_0 a_c}{d^3}, \gamma \propto \frac{E_0 a_c}{d^2} \quad (3.9)$$

zato lahko enačbo (3.8) zapišemo kot:

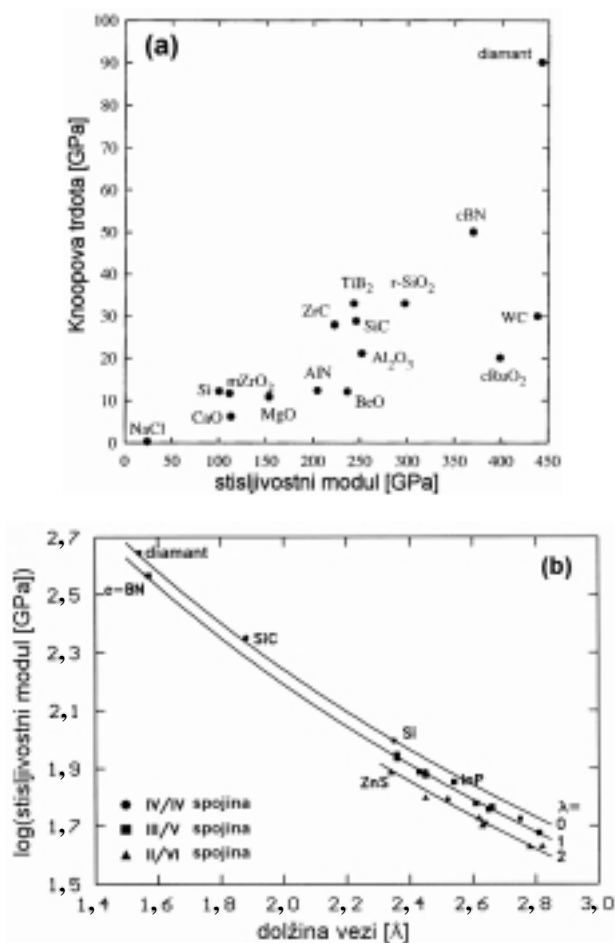
$$H = C_1 \frac{E_0 a_c}{d^{5/2}} + C_2 \frac{E_0 a_c b}{d^3 d_0} + C_3 \frac{E_0 a_c}{d^2 \sqrt{L}} + C_4 \frac{E_0 a_c}{d^2} \quad (3.10)$$

Trdota je torej izražena le z atomskimi parametri ( $E_0$ ,  $a_c$ ,  $d$ ) ter parametri plastične deformacije in lomnosti ( $b$ ,  $d_0$  in  $L$ ). Tudi ta izpeljava velja le za določene vrste snovi: kovalentne spojine ter karbide, nitride in okside z visokim tališčem.

### 3.3 Model Cohena in Liuja

V poglavju 3.1 smo omenili, da sta Goble in Scott ugotovila, da ne obstaja nobena splošna zveza med trdoto in stisljivostnim modulom, ki bi povezovala vse snovi. Vendar pa za skoraj idealne materiale, torej take, ki so izotropni in so skoraj brez defektov, velja, da je trdota približno sorazmerna s stisljivostnim modulom (slika 5a)<sup>(2,19,20)</sup>.

Cohen in Liu<sup>(19)</sup> sta za snovi s kovalentnimi vezmi našla semiempirično formulo za stisljivostni modul, ki je odvisen od dolžine vezi  $d$ , povprečnega koordi-



**Slika 5:** (a) Zveza med Knopovo trdoto in stisljivostnim modulom za izbrane materiale <sup>(21)</sup>, (b) odvisnost stisljivostnega modula od dolžine vezi za nekatere spojine iz IV/IV, III/V in II/VI skupine periodnega sistema. Polne črte predstavljajo  $\lambda = 0, 1, 2$  <sup>(22)</sup>.

nacijskega števila  $N_c$  in vrednosti  $\lambda$ , ki je enaka 0 za elemente iz IV/IV skupine periodnega sistema (npr. SiC), 1 za III/V in 2 za II/VI:

$$K(\text{GPa}) = \frac{\langle N_c \rangle}{4} \cdot \frac{1971 - 220\lambda}{(d[\text{\AA}])^{3,5}} \quad (3.11)$$

Ta enačba je semiempirična in zanjo ne obstaja prava fizikalna razlaga. Na sliki 5b so prikazani stisljivostni moduli nekaterih spojin IV/IV, III/V in II/VI skupine v odvisnosti od dolžine vezi. Iz grafa je razvidno, da diamant in c-BN precej izstopata. Torej imajo materiali z velikim stisljivostnim modulom (oz. trdoto) kratko vez, nižje število  $\lambda$  in veliko koordinacijsko število. Taki materiali so v periodnem sistemu okrog ogljika. Supertrdi materiali naj bi zato bili spojine bora, ogljika in dušika. Liu in Cohen sta po analogiji z relativno trdo snovjo  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> predložila spojino  $\beta$ -C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, ki naj bi po njenih izračunih imela podobno trdoto kot diamant. Kljub mnogim poskusom sinteze obstoj take snovi do danes ni bil dokazan.

## 4 NAČINI UTRJEVANJA SNOVI

Trdoto snovi lahko v splošnem povečamo na dva načina: *zmanjšamo gibanje dislokacij in nastajanje razpok* ali pa naredimo zelo čiste materiale, ki so (skoraj) brez defektov ter imajo močne kemijske vezi in togo mrežno strukturo (imajo velik stisljivostni in strižni modul). Trdota idealnih materialov je teoretično dva velikostna reda večja od realnih materialov. Vendar pa je drugi način, če je sploh mogoč, predrag in zelo težko izvedljiv. Poleg tega pa za veliko aplikacij ni treba utrditi celotnega materiala, ampak samo njegovo površino. Klasični postopki, s katerimi utrdimo snov, so: mehansko utrjevanje, zmanjšanje velikosti zrn, dodajanje primesnih atomov in drugih faz. Novejši postopki pa poleg povečanja trdote izboljšajo tudi druge mehanske lastnosti snovi. Trdoto materialov se tako danes povečuje predvsem z nanašanjem trdih tankih plasti, laserskim utrjevanjem, ionsko implantacijo ter procesi nitriranja. V nadaljevanju bomo na kratko predstavili nekatere načine, s katerimi povečamo trdoto snovi.

**Mehansko utrjevanje.** Ko material mehansko utrujemo, prihaja do plastične deformacije oziroma povečanja števila dislokacij (npr. s Frank-Readovim procesom). Ker se dislokacije lahko gibljejo samo po določenih drsni ravlinah (npr. fcc ima 4 ravnine {111}), prihaja med njimi do interakcije, kar pa otežuje njihovo gibanje. Trdota snovi se torej poveča. Nazoren primer je zvijanje kovinske palice. Če palico, ki smo jo zvilili, želimo spraviti v prvotno obliko, potrebujemo večjo silo, kot smo jo porabili za zvijanje. Kovina se je med zvijanjem plastično deformirala in zato utrdila. Mehansko utrjene snovi zmehčamo tako, da odstranimo nakopičene dislokacije. To naredimo s segrevanjem snovi.

**Primesni atomi.** Primesni atomi povzročijo deformacijo mreže okrog sebe, zato se deformirajo tudi drsne ravnine, torej je gibanje dislokacij oteženo. Primer takega utrjevanja je dodajanje cinka v baker (tej zmesi pravimo medenina). Večja kot je koncentracija cinkovih atomov oz. manjša kot je razdalja med njimi, večja je trdota (trdota narašča s kvadratnim korenem koncentracije). Tako utrdimo mnogo kovinskih zlitin, npr. bron, nerjaveče jeklo in druge. Primesne atome lahko dodamo tudi z ionsko implantacijo in nitriranjem.

**Primesi druge faze.** Prisotnost druge faze tudi ovira gibanje dislokacij. Na trdoto odločilno vpliva razdalja med delci druge faze. Manjša kot je razdalja med njimi, večja je trdota. Tako npr. utrujemo jekla – železu v manjših koncentracijah dodamo ogljik in druge legirne elemente (npr. Cr, Mo, W), ki z ogljikom tvorijo karbidna zrna, kar poveča trdoto jekel.

**Zmanjšanje velikosti kristalnih zrn.** Kovine in zlitine so polikristalne z velikostjo zrn med 25  $\mu\text{m}$  in 150  $\mu\text{m}$ . Plastična deformacija polikristala je znatno bolj komplicirana kot deformacija monokristala. Meje med kristalnimi zrni so ovire za gibanje dislokacij, zato z zmanjšanjem povprečne velikosti zrn (oz. z zvečanjem števila mej na enoto površine) utrdimo material. Problem zrnatosti je, da se dislokacije nakopičijo okoli zrn, zato te snovi (npr. keramika) postanejo zelo krhke.

**Trde enoplastne in večplastne prevleke.** Trdoto osnovnega materiala lahko zelo povečamo, če nanj nanese tanko plast tršega materiala (s tem povečamo trdoto, ne pa trdnosti materiala). V splošnem velja, da so trde snovi tudi krhke, z vidika uporabe pa je pomembna tudi velika žilavost, ki pa je lastnost mehkejših snovi. Eden izmed načinov, kako povečamo žilavost in trdoto hkrati, je priprava prevleke v obliki večplastne strukture. V tem primeru je širjenje mikrorazpok in dislokacij veliko težje kot v homogeni plasti, saj delujejo meje med posameznimi plastmi kot ovire za njihovo napredovanje. Tako ima na primer večplastna struktura  $\text{TiN}/(\text{V}_{0,6}\text{Nb}_{0,4})\text{N}$  z debelino posameznih plasti 8 nm, 2- do 2,5-krat večjo trdoto kot posamezne komponente.

**Z vlakni ojačani kompoziti.** Prednost kompozitov, ojačanih z vlakni (npr. ogljikovimi vlakni), je v njihovi majhni gostoti, veliki togosti, trdoti in trdnosti. Te lastnosti so dobre predvsem zaradi velike lomne žilavosti vlaken. Razpoke, ki nastanejo znotraj matrice, pa se ustavijo na meji matrice in vlakna. Dokler so napetosti vzporedne z vlakni, te razpoke ne zmanjšajo trdote. Sicer pa so lastnosti takih kompozitov precej anizotropne. Primeri z vlakni ojačanih kompozitov so: steklena vlakna v polimerih, ogljikova vlakna v različnih matrikah, kovinska vlakna ...

**Kompoziti z nanokristali.** Kompozitni materiali, sestavljeni iz nanokristalov v amorfni matrici, imajo zelo visoko trdoto in elastični modul<sup>(23)</sup>. Take snovi morajo izpolnjevati dva pogoja: ne sme priti do mešanja posameznih faz, meja med fazama mora biti zelo ostra. Zaradi majhnosti nanokristalov v njih nastane malo dislokacij, ki se ne morejo razširiti v amorfno matrico. Poleg tega je širjenje razpok v amorfni matrici z nanokristali še oteženo, zato so te snovi zelo trde. Kompoziti v nasprotju s polikristali niso krhki, saj je stik med kristali in matrico mnogo boljše kot med samimi kristali. Primer takega nanokompozita je tanka plast  $\text{nc-TiN/a-Si}_3\text{N}_4$  (nc – nanokristalna faza, a – amorfna faza), ki se odlikuje po zelo veliki trdoti (~7000 HV). Najpomembnejši para-

meter, ki vpliva na trdoto, je velikost nanokristalov (optimalna velikost je manjša od 10 nm).

**Kompoziti z nanocevkami.** Namesto navadnih (makroskopskih) vlaken lahko v snov dodamo tudi nanocevke, za katere je znano, da imajo izredne mehanske lastnosti. Ker je lomna žilavost odvisna od premera nanocevk – manjši kot je premer, večja je trdnost – imajo ti materiali izredno trdnost<sup>(24)</sup>. Danes je to področje predmet mnogih raziskav.

## 5 SKLEP

Trdota ni osnovna lastnost materialov. Je kompleksna količina, ki je na eni strani odvisna od načina preizkušanja, po drugi strani pa je odvisna od različnih fizikalnih količin, kot so stisljivostni modul, strižni modul, gostota dislokacij, razpoke v materialu, kristalna struktura, moč medatomskih vezi ... Zaradi omenjenih razlogov ni možno podati preproste fizikalne definicije trdote, ampak jo lahko opišemo le s semiempiričnimi modeli. Kljub nenatančni definiciji je trdota ena najpomembnejših lastnosti materialov, zato se v praksi tudi pogosto uporablja.

## LITERATURA

- <sup>1</sup>D. Tabor, *The Hardness of Metals*, Clarendon Press, Oxford, (1951)
- <sup>2</sup>D. M. Teter, *MRS Bulletin* **23** (1998), 22–27
- <sup>3</sup>A. Neckel, P. Rastl, R. Eibler, P. Weinberg, K. Schwarz, *J. Phys. C* **9** (1976), 579
- <sup>4</sup>J. E. Sundgren, H. T. Hentzell, *J. Vac. Sci. Tech* **A4(5)** (1986), 2259
- <sup>5</sup>E. A. Almond, *Vacuum* **34** (1984), 835–842
- <sup>6</sup>L. E. Toth, *Transition Metal Carbides and Nitrides*, Academic, New York, (1971)
- <sup>7</sup>C. A. Brookes, *Science of Hard Materials*, IOP, Bristol, 61, (1986)
- <sup>8</sup>J. N. Plendle, P. J. Gielisse, *Phys. Rev. B* **125** (1962), 828
- <sup>9</sup>J. J. Gilman, *J. Appl. Phys.* **41** (1970), 1664
- <sup>10</sup>W. Kulisch, *Deposition of Diamond-Like Superhard Materials*, Springer-Verlag, Berlin, (1999)
- <sup>11</sup>M. F. Ashby, D. H. Jones, *Engineering Materials 1*, Butterworth, Oxford, (1980)
- <sup>12</sup>A. Kelly, N. H. MacMillan, *Strong Solids*, Clarendon, Oxford, (1986)
- <sup>13</sup>C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics* John Wiley & Sons, Inc., New York, ed. 6, (1986)
- <sup>14</sup>M. Ohring, *The Materials Science of Thin Films*, Academic Press, (1992)
- <sup>15</sup>W. D. Munz, G. Hessberger, *Vak. Tech.* **30** (1981), 78
- <sup>16</sup>M. K. Hibbs, B. O. Johansson, J. E. Sundgren, U. Helmersson, *Thin Solid Films* **122** (1984), 115
- <sup>17</sup>R. J. Goble, S. D. Scott, *Canadian Mineralogist* **23** (1985), 273
- <sup>18</sup>P. S. Kisly, *Inst. Phys. Conf. Ser.* **75** (1986), 107
- <sup>19</sup>A. Y. Liu, M. L. Cohen, *Science* **245** (1989), 841
- <sup>20</sup>D. M. Teter, R. J. Hemely, *Science* **271** (1996), 53
- <sup>21</sup>J. Haines, J. M. Leger, G. Bocquillon, *Annu. Rev. Mat. Res.* **31** (2001), 1–23
- <sup>22</sup>M. L. Cohen, *Solid-State Commun.* **92** (1994), 45
- <sup>23</sup>S. Veprek, S. Reiprich, L. Shizhi, *Appl. Phys. Lett.* **66** (1995), 2640
- <sup>24</sup>P. Calvert, *Nature* **357** (1992), 365

# ANALIZA DESORPCIJE BAKRA Z METODO TERMIČNE DESORPCIJSKE SPEKTROSKOPIJE

Darja Steiner Petrovič<sup>1</sup>, Monika Jenko<sup>1</sup>, Milorad Milun<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Inštitut za kovinske materiale in tehnologije, Lepi pot 11, 1000 Ljubljana, Slovenija

<sup>2</sup>Institut za fiziku, Bijenička 46, 10000 Zagreb, Hrvaška

## POVZETEK

Preučevali smo desorpcijo bakra s površine zlitin Fe-Si-Al. V prispevku opisujemo metodo termično desorpcijsko spektroskopijo (TDS) in primer uporabe te metode za analizo procesov na površini zlitin Fe-Si-Al med žarjenjem.

## Thermal desorption spectroscopy analysis of copper desorption

### ABSTRACT

The desorption of copper from the surface of Fe-Si-Al alloys was examined. In this paper thermal desorption spectroscopy (TDS) and surface analysis of Fe-Si-Al alloys during annealing using TDS are described.

## 1 UVOD

Termična desorpcijska spektroskopija (TDS) ali temperaturno programirana desorpcija (TPD) je metoda, s katero spremljamo stanje adsorbiranih snovi na površini. Preučujemo lahko stanje kemijskih vezi med delci, red in kinetiko ter aktivacijsko energijo desorpcije <sup>(1)</sup>.

S TDS analiziramo delce, ki se desorbirajo s površine med segrevanjem. Desorpcija snovi se izrazi s povečanjem (parcialnega) tlaka v vakuumski posodi. Tlak naraste do največje vrednosti pri temperaturi  $T_{\max}$ , ko razpade največji del vezi med podlago in adsorbentom(i). Ko je desorpcija končana, se v vakuumski posodi vzpostavi izhodiščni tlak. Med segrevanjem vzorca v vakuumu lahko spremembo parcialnega tlaka spremljamo z masnim spektrometrom, ko merimo določeno razmerje med nabojem in maso elektrona ( $e/m_e$ ). Kot rezultat meritev dobimo TDS-spektre, iz katerih lahko izračunamo adsorpcijsko energijo, red, hitrost, aktivacijsko energijo desorpcije ter površinsko koncentracijo adsorbenta <sup>(1)</sup>.

Desorpcijsko reakcijo delcev A lahko opišemo kot kinetični proces, katerega hitrost lahko izrazimo kot: <sup>(1)</sup>

$$-\frac{d[A]}{dt} = k[A]^n \quad (1)$$

[A] ... površinski delež snovi A

n ... red reakcije

k ... konstanta hitrosti

Konstanta hitrosti  $k$  je temperaturno odvisna:

$$k = k_0 \exp\left(-\frac{\Delta E_{\text{des}}}{RT}\right) \quad (2)$$

Če nadomestimo izraz  $k_0$  s frekvenčnim faktorjem  $\nu$ , dobimo t. i. Polanyi-Wignerjevo enačbo. Velja, da je hitrost desorpcije ob znani stopnji prekritja površine  $\Theta$  <sup>(1,2)</sup>:

$$r_{\text{des}} = \frac{\nu\Theta^n}{\nu} \exp\left(-\frac{\Delta E_{\text{des}}}{RT}\right) \quad (3)$$

$r_{\text{des}}$  ... hitrost desorpcije

$R$  ... splošna plinska konstanta ( $8,314\,510\text{ J mol}^{-1}\text{ K}^{-1}$ )

$\nu$  ... frekvenčni faktor ( $kT/h = 6 \cdot 10^{12}\text{ s}^{-1}$ )

$\nu$  ... hitrost ogrevanja

$\Theta$  ... stopnja prekritja površine

$T$  ... temperatura

Polanyi-Wignerjeva enačba je osnova za vrednotenje spektrov TDS. Iz nje lahko izračunamo red reakcije, aktivacijsko energijo desorpcije in frekvenčni faktor.

Hitrost desorpcije  $r_{\text{des}}$  lahko izrazimo tudi s spreminjanjem prekritosti površine s temperaturo:

$$r_{\text{des}} = \frac{d\Theta^n}{dT} = -\frac{\Theta}{\nu} \quad (4)$$

Če segrevamo z linearnim temperaturnim naklonom, velja:

$$T = T_0 + \nu T \quad \text{in} \quad \frac{dT}{dt} = \text{konst.} \quad (5)$$

Termična desorpcija je torej odvisna od dveh spremenljivk: stopnje prekritja površine  $\Theta$  in temperature  $T$ .

V primeru desorpcije tankih plasti plemenitih kovin s površine drugih kovin se lahko tudi red reakcije spreminja s temperaturo in stopnjo prekritja površine <sup>(2)</sup>.

Glede na red reakcije v splošnem ločimo štiri vrste reakcij:  $n = 0$  (ničelnega reda),  $n = 1/2$  (polovičnega reda),  $n = 1$  (prvega reda) in  $n = 2$  (drugega reda) <sup>(1)</sup>.

*Desorpcija ničelnega reda* je primer, ko količina adsorbirane snovi ni ključna za določanje hitrosti desorpcije. Ko se količina adsorbirane snovi izčrpa, se hitrost desorpcije zmanjša do ničelne vrednosti, kar se v spektru TDS izrazi kot strm padec krivulje po pojavu maksimuma. Kadar npr. adsorbenti na površini tvorijo dvodimenzionalne otočke in poteka desorpcija z roba teh otočkov, lahko govorimo o *desorpciji polovičnega reda*. Značilna lastnost teh spektrov TDS je, da se desorpcijski maksimumi pomaknejo k višjim temperaturam, ko začetna stopnja prekritja z adsorbentom narašča. Pojav so opazili tudi pri desorpciji



kovin s kovinskih podlag, če je bila stopnja prekritja manjša od ene monoplasti. *Desorpcija prvega reda* je značilna za molekulsko ali asociativno desorpcijo, kjer ostane adsorbirana molekula nespremenjena. Oblika desorpcijskega vrha je asimetrična. Desorpcijski maksimum se pojavlja pri konstantnem položaju in je odvisen od hitrosti segrevanja. *Desorpcija drugega reda* je značilna za disociativne adsorpcijske reakcije, ker molekula pri adsorpciji razpade. Adsorpcijska energija je odvisna od energije vezi. Oblika desorpcijskega vrha je tu simetrična. Desorpcijski vrh se z naraščajočo prekritostjo površine pomakne k nižjim temperaturam <sup>(1)</sup>.

## 2 EKSPERIMENTALNI DEL

### 2.1 Vzorci

V vakuumski indukcijski peči smo izdelali osnovno zlitino Fe-Si-Al z okvirno kemijsko sestavo, izraženo v masnih deležih: železo,  $w(\text{Si}) = 1,8 \%$ ,  $w(\text{Al}) = 0,5 \%$ , ki smo jo ulili v ingote. Osnovno zlitino smo nato pretalili in legirali z bakrom.

Hladno valjane vzorce modelnih zlitin debeline 0,1 mm smo primerjali tudi z industrijskimi zlitinami (oznaka vzorcev: EVxx\_yyy).

Kemijska sestava vzorcev izbranih zlitin je podana v tabeli 1.

**Tabela 1:** Kemijska sestava vzorcev zlitin Fe-Si-Al po hladnem valjanju v masnih deležih

	Zlitine Fe-Si-Al				
	Modelne zlitine		Industrijske zlitine		
	VZ1_0,24	VZ8_0,43	EV18_0,33	EV18_0,60	EV12_1,28
$w_{\text{C}}/\%$	0,011	0,009	0,023	0,022	0,016
$w_{\text{Si}}/\%$	1,90	1,86	1,68	1,74	1,13
$w_{\text{Al}}/\%$	0,55	0,46	0,24	0,47	0,08
$w_{\text{Mn}}/\%$	0,24	0,24	0,24	0,26	0,23
$w_{\text{P}}/\%$	0,005	0,005	0,010	0,021	0,014
$w_{\text{S}}/\%$	0,005	0,005	0,002	0,002	0,002
$w_{\text{Cu}}/\%$	0,24	0,43	0,33	0,60	1,28
$w_{\text{Fe}}/\%$	drugo	drugo	drugo	drugo	drugo

### 2.2 Analiza desorpcije bakra v zlitinah Fe-Si-Al

Za študij desorpcije bakra s površine vzorcev zlitin Fe-Si-Al smo izbrali metodo termične desorpcijske spektroskopije (TDS). V vakuumski posodi spektrometra smo žarili vzorce, ki smo jih z grelnimi volframovimi žičkami točkasto privarili na inerten podstavek.

V vakuumski posodi, opremljeni z analizo metodo TDS, smo žarili vzorce s premerom 8 mm. Posamezen vzorec je bil z grelnimi volframovimi žičkami točkasto privarjen na inertni podstavek. Temperaturo smo krmilili s termoelementom NiCr/Ni, ki je bil točkovno privarjen na robu vzorca. Linearno funkcijsko odvisnost temperature od časa smo

nastavili s programatorjem. Vzorce smo segrevali do 1200 °C in merili desorpcijo bakra v odvisnosti od temperature pri konstantni hitrosti segrevanja ( $v = 12,5 \text{ K/min}$ ).

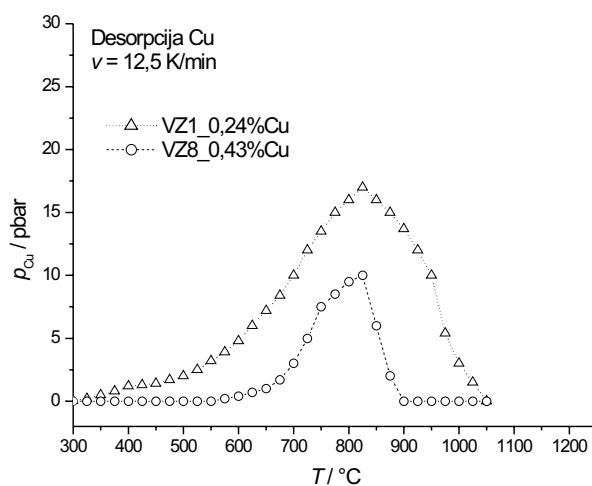
Stopnje prekritja površine z bakrom  $\Theta$ , ki je poleg temperature eden izmed parametrov, ki določajo izhodiščno stanje eksperimenta, v našem primeru ni bilo mogoče določiti, saj baker v zlitini Fe-Si-Al iz trdne raztopine segregira na površino in pri nadaljnjem žarjenju zlitine s površine tudi desorbira. Na možnost desorpcije bakra s površine zlitin smo sklepali iz rezultatov površinske analize z metodo Augerjeve elektronske spektroskopije, ker je površinska obogatitev z bakrom z naraščanjem temperature žarjenja najprej naraščala, nato pa se je začela zmanjševati <sup>(3)</sup>. Zaradi te omejitve smo z masnim spektrometrom merili le povečanje parcialnega tlaka bakra v odvisnosti od časa pri konstantni hitrosti segrevanja  $v$ .

## 3 REZULTATI IN DISKUSIJA

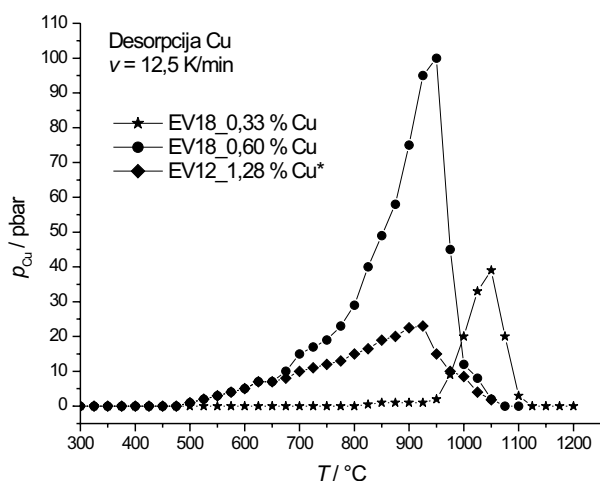
Sliki 1 in 2 prikazujeta spektre TDS, na katerih je prikazano naraščanje parcialnega tlaka bakra v odvisnosti od temperature žarjenja. Spektri jasno izražajo desorpcijo bakra v vseh analiziranih vzorcih zlitin Fe-Si-Al. Desorpcija se je začela pri temperaturah nad 500 °C, spektri vseh vzorcev pa so kazali le en vrh in so bili praviloma asimetrični. Takšna oblika spektra je značilna za desorpcijo ničelnega reda <sup>(1)</sup>.

Spektri TDS za desorpcijo ničelnega reda imajo obliko hiperboličnega naraščanja desorpcije s temperaturo. Ko desorpcija doseže vrh, desorpcijske krivulje strmo padejo, ker se na površini zmanjša količina desorbenta. Takšna desorpcija ničelnega reda je značilna za desorpcijo kovinskih atomov s kovinskih podlag <sup>(2)</sup>.

Za obliko krivulje TDS vzorca modelne zlitine z oznako VZ1 z masnim deležem bakra 0,24 % je



**Slika 1:** Desorpcija bakra s površine modelnih zlitin Fe-Si-Al med žarjenjem



Slika 2: Desorpcija bakra s površine industrijskih zlitin Fe-Si-Al med žarjenjem

značilen odklon od tipične krivulje za desorpcijo ničelnega reda (slika 1). Takšno "kopasto" obliko TDS-spektra so opazili pri desorpciji bakra s površine monokristala rutenija. Če je bilo prekritje površine z bakrom majhno, manjše od monoplasti, so se na površini tvorili dvodimenzionalni otočki bakra, katerih desorpcija je potekala na njihovem obodu. To je značilno za desorpcijo polovičnega reda <sup>(4)</sup>.

Desorpcija bakra s površine zlitin Fe-Si-Al se torej začne pri temperaturah, ki so višje od 500 °C, spektri TDS pa so značilni za desorpcijo ničelnega reda <sup>(2)</sup>. Iz Polanyi-Wignerjeve enačbe (enačba 3) sledi, da hitrost desorpcije torej ni odvisna od stopnje prekritja površine, pač pa narašča eksponentno s temperaturo <sup>(1,2)</sup>. Desorpcijo ničelnega reda so izmerili tudi pri desorpciji bakra s površine monokristala rutenija (0001)<sub>Ru</sub> <sup>(4,6)</sup>, v katerem se na površini tvorijo dvodimenzionalni otočki bakra. Podobno poteka tudi desorpcija bakra z monokristala rodija (100)<sub>Rh</sub> <sup>(7)</sup>, bakra z monokristala molibdena (110)<sub>Mo</sub> <sup>(8)</sup> ter bakra z monokristala volframa (110)<sub>W</sub> pri  $T > 677$  °C <sup>(9)</sup>. Pri desorpciji polovičnega reda poteka desorpcija z oboda otočkov. <sup>(4)</sup> Pri desorpciji ničelnega in polovičnega reda se z naraščanjem stopnje prekritja površine lahko pojavi pomik maksimalne temperature desorpcije k višjim temperaturam <sup>(1)</sup>, kar smo opazili tudi pri naših meritvah (primer zlitine EV18 z 0,33 % Cu).

Ker ima baker višji parni tlak od železa, lahko s površine jekla pri povišanih temperaturah tudi desorbira <sup>(5)</sup>. Največja temperatura desorpcije bakra v modelnih zlitinah je bila 825 °C (slika 1), v industrijskih pa se je spreminjala (slika 2). Maksimalne temperature desorpcije bakra v industrijskih zlitinah smo izmerili pri temperaturah 900 °C oziroma 950 °C ter 1050 °C v zlitini EV18 z masnim deležem bakra 0,33 %. V tej zlitini gre za enak mehanizem desorpcije

kot pri drugih, vendar smo opazili pomik začetka desorpcije bakra k višjim temperaturam. Pomik maksimalne temperature desorpcije k višjim temperaturam se pri desorpciji ničelnega in polovičnega reda pojavi z naraščanjem stopnje prekritja površine <sup>(1)</sup> – v našem primeru s segregandom. Pomik temperature maksimalne desorpcije je povezan tudi z odmiki v kemijski sestavi zlitin, ki se izraža v prisotnosti in vsebnosti drugih elementov v segregirani plasti in v trdni raztopini ter njihovih interakcijah z bakrom.

## 4 SKLEPI

Med žarjenjem zlitin Fe-Si-Al baker segregira na površino <sup>(3)</sup> in z nje tudi desorbira. Desorpcija bakra s površine zlitin Fe-Si-Al se začne pri temperaturah, višjih od 500 °C. Izmerjeni spektri TDS kažejo na desorpcijo ničelnega reda, ki je značilna predvsem za desorpcijo kovinskih atomov s kovinskih podlag. Maksimalna temperatura desorpcije bakra v modelnih zlitinah je bila 825 °C, v industrijskih se je spreminjala. Maksimalne temperature desorpcije bakra v industrijskih zlitinah smo izmerili pri temperaturah 900 °C, 950 °C ter 1050 °C. Ti pomiki temperature maksimalne desorpcije bakra se pri desorpciji ničelnega in polovičnega reda pojavljajo ob naraščanju stopnje prekritja površine, v preučevanih zlitinah Fe-Si-Al pa so zelo verjetno povezani s prisotnostjo drugih elementov v segregirani plasti in v trdni raztopini ter njihovimi interakcijami z bakrom.

## LITERATURA

- <sup>1</sup>K. Christmann, Introduction to Surface Physical Chemistry, Steinkopff Verlag, Darmstadt, 1991
- <sup>2</sup>R. Wagner, K. Christmann, Three-dimensional view of the thermal desorption reaction: copper on rhenium (0001), Surface Science, 469 (2000), 55–64
- <sup>3</sup>D. Steiner Petrovič, M. Jenko, M. Jeram, F. Marinšek, V. Prešern, The surface segregation of impurity elements in non-oriented electrical steels, Strojarsstvo, v tisku
- <sup>4</sup>K. Christmann, G. Ertl, H. Shimizu, Model studies on bimetallic Cu/Ru catalysts I., Cu on Ru(0001), Journal of Catalysis, 61 (1980) 2, 397–411
- <sup>5</sup>Handbook of Chemistry and Physics, 84th Edition, CRC Press, Boca Raton, 2003
- <sup>6</sup>K. Kalki, H. Wang, M. Lohmeier, M. Schick, M. Milun, K. Wandelt, Coadsorption of Cu and O<sub>2</sub> on a Ru(0001) surface, Surface Science, 269/270 (1992), 310–315
- <sup>7</sup>X. D. Jiang, D. W. Goodman, An AES, LEED and CO chemisorption study of copper overlayers on Rh(100), Surface Science, 1–2 (1991), 255–259
- <sup>8</sup>S. H. Payne, H. J. Kreuzer, A. Pavlovskaja, E. Bauer, Multilayer adsorption and desorption: Au and Cu on Mo(110), Surface Science, 345 (1996), L1–L10
- <sup>9</sup>E. Z. Luo, Q. Cai, W. F. Chung, Competing desorption pathways during epitaxial growth: LEEM investigation of Cu/W(110) heteroepitaxy, Physical Review B, 54 (1996) 20, 14673–14678

# ZMOGLJIVOSTI RENTGENSKEGA FOTOELEKTRONSKEGA SPEKTROMETRA (XPS) NA INSTITUTU "JOŽEF STEFAN"

Janez Kovač, Anton Zalar

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

## POVZETEK

Rentgenska fotoelektronska spektroskopija (X-Ray Photoelectron Spectroscopy – XPS ali Electron Spectroscopy for Chemical Analysis – ESCA) je ena najpogosteje uporabljenih metod za preiskavo sestave, kemičnega stanja in elektronskih lastnosti površin. Metoda temelji na pojavu fotoefekta: atome površine vzorca najprej obsevamo z rentgensko svetlobo, nato pa elektronom, izbitim iz notranjih atomskih energijskih nivojev, izmerimo energijo. Na Institutu "Jožef Stefan", na Odseku za tehnologijo površin in optoelektroniko, je od spomladi leta 2005 postavljen novi XPS-spektrometer, ki je optimiziran za preiskave površin in tankih plasti. Spektrometer omogoča točkovno in linijsko analizo vzorcev, dvodimenzionalne XPS-slike sestave površine in profilno analizo tankih plasti. Najmanjše področje, ki ga lahko analiziramo, ima premer 40  $\mu\text{m}$ . Spektrometer ima tri rentgenske izvire, dva standardna ter enega monokromatskega, ki omogoča snemanje spektrov z visoko energijsko ločljivostjo, to je okoli 0,45 eV. Opremljen je s sistemom za hitro zamenjavo vzorcev in z optičnim mikroskopom za njihovo natančno nameščanje. Med preiskavo lahko vzorec hladimo ali segrevamo v temperaturnem območju od  $-140\text{ }^\circ\text{C}$  do  $1000\text{ }^\circ\text{C}$ . V spektrometer je vgrajena elektronska puška za nevtralizacijo električnega naboja pri preiskavi izolatorjev. Nosilec vzorcev je opremljen z rotacijskim mehanizmom za doseganje optimalne globinske ločljivosti pri profilni XPS-analizi tankih plasti, ki poteka v kombinaciji z ionskim jedkanjem vzorcev. Nagibni nosilec vzorcev omogoča še nedestruktivno preiskavo zelo tankih plasti s kotno ločljivo XPS-preiskavo. Zmogljivost novega spektrometra ponazarjajo visokoločljivi spektri Ag 3d, slike sestave površine vzorca Cu/Ag, preiskava ultratanke plasti Si-oksida, profilni diagrami večplastnih struktur Ni/Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Ni/Cr/Si in preiskave izolatorjev, kot so vzorci polimera, teflona in papirja.

## Capabilities of X-ray photoelectron spectrometer (XPS) in Jožef Stefan Institute

### ABSTRACT

X-ray photoelectron spectroscopy (XPS or ESCA) is a method often used to characterize the elemental composition, chemical bonding of elements and electronic properties of surfaces. The method is based on photoelectric effect by the irradiation of the specimen surface by an X-ray beam and analyses of energy of the photoelectrons emitted from the surface. In spring 2005 a new XPS spectrometer was installed at the Jožef Stefan Institute in the Department of Surface Engineering and Optoelectronics. The XPS spectrometer can perform single point analyses, line scan analyses, acquire two-dimensional XPS images and perform depth profile analyses. The smallest size of the analysed spot is about 40  $\mu\text{m}$ . The XPS spectrometer has two standard sources and a special monochromatic source for high-energy resolution spectra with a resolution of about 0,45 eV. The instrument has the facilities for fast exchange of samples, an optical microscope for the precise positioning of samples and in-situ sample cooling and annealing in the temperature range from  $-140\text{ }^\circ\text{C}$  to  $+1000\text{ }^\circ\text{C}$ . A special electron gun on the instrument is used for charge neutralization during the analysis of insulators. XPS depth profiling of thin films can be performed with a high depth resolution obtained by sample rotation during ion sputtering. Non-destructive in-depth analyses of ultra thin films can be performed by angular resolved XPS analyses. Capabilities of the new spectrometer are illustrated by high-energy resolution Ag 3d spectra, photoelectron images of the Cu/Ag sample, by angle-resolved XPS non-destructive depth

profiling of SiO<sub>2</sub> ultra thin film, XPS depth profiles of the Ni/Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Ni/Cr/Si structures and analyses of insulators like polymers, teflon and paper.

## 1 UVOD

Spomladi leta 2005 je bil na Institutu "Jožef Stefan" (IJS), na Odseku za tehnologijo površin in optoelektroniko (F-4), postavljen in umerjen spektrometer za rentgensko fotoelektronsko spektroskopijo (XPS). Prizadevanja za nakup tega instrumenta so potekala več let, že odkar se je v Laboratoriju za analizo površin in tankih plasti na Inštitutu za elektroniko in vakuumsko tehniko (IEVT) in kasneje na Inštitutu za tehnologijo površin in optoelektroniko (ITPO) pokazala potreba po posodobitvi obstoječe raziskovalne opreme. Šele po priključitvi inštituta ITPO k IJS se je pokazala realna možnost za nakup tega zahtevnega instrumenta. Sredstva za nakup XPS-spektrometra je prispevala Agencija za raziskovalno dejavnost Republike Slovenije in osem odsekov IJS. Novi instrument dopolnjuje obstoječo raziskovalno opremo, to sta vrstični spektrometer Augerjevih elektronov (AES) in elektronski mikroskop z mikroanalizatorjem, ter je garancija za nadaljevanje tridesetletne tradicije preiskav površin in tankih plasti v našem laboratoriju.

V prispevku bodo na kratko predstavljene osnove metode XPS, novi instrument in izbrani rezultati preiskav, ki kažejo njegove zmožnosti. Omenjene bodo tudi druge možne uporabe tega instrumenta, ki je sedaj na voljo tudi drugim slovenskim raziskovalcem.

## 2 OSNOVE METODE XPS

Metoda XPS, pogosto imenovana tudi ESCA, je zelo uporabna za preiskavo sestave, kemičnega stanja in elektronskih lastnosti površin trdnih snovi<sup>(1-4)</sup>. Metoda temelji na pojavu fotoefekta. Površino vzorca obsevamo z rentgensko svetlobo energije  $h\nu$ . Foton rentgenske svetlobe izbije elektron z enega od notranjih atomskih energijskih nivojev, kjer je vezan z vezavno energijo  $E_v$ . Med kinetično energijo izbitega fotoelektrona  $E_k$ , energijo fotona  $h\nu$ , vezavno energijo elektrona  $E_v$  in izstopnim delom  $e\Phi$  velja naslednja zveza:

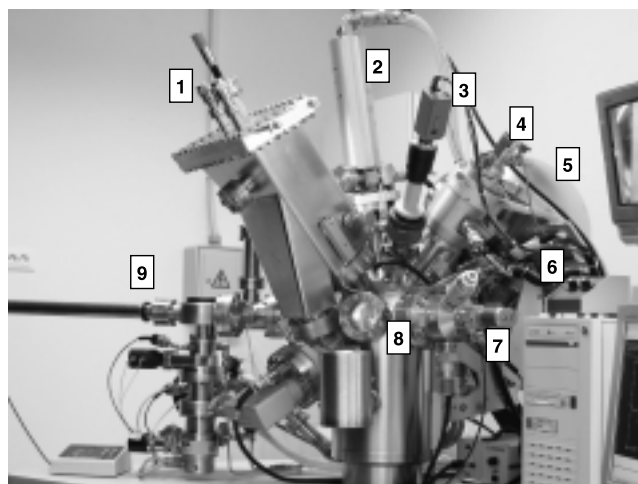
$$E_v = h\nu - E_k - e\Phi$$

Izsevani fotoelektroni, ki imajo kinetično energijo večjo od izstopnega dela, zapustijo površino in jih pri meritvi detektiramo z analizatorjem energije elektronov. Tako dobimo fotoelektronski spekter  $N(E)$ . Vrhovi v spektru so povezani z različnimi atomskimi energijskimi nivoji in jih označimo s simboli teh nivojev, npr.  $2p_{3/2}$  ali  $3d_{5/2}$ . Če je sestava površine vzorca heterogena, so v XPS-spektru vrhovi različnih elementov. Velikost teh vrhov je sorazmerna koncentraciji atomov na površini, zato lahko z metodo XPS določimo sestavo površine z natančnostjo do okoli 1 %. Metoda je občutljiva za vse elemente, razen za vodik in helij. Vrhovi v fotoelektronskem spektru, dobljeni na površinah s heterogeno sestavo, so včasih premaknjeni glede na vezavno energijo, ki jo imajo atomi čistega elementa. Ta premik je povezan z valenčnim stanjem atomov v spojinah, imenujemo ga kemični premik, in kaže na vrsto kemične vezi atomov ter pomaga pri določitvi kemičnih spojin nekega elementa na površini. Pomembne informacije lahko dobimo tudi s področja XPS-spektra med vezavnimi energijami od 0 eV do nekaj elektronvoltov, kjer so vrhovi značilni za hibridizirane orbitale v molekulah spojin ali pa kažejo zasedenost elektronskih nivojev v prevodnem in valenčnem pasu vzorca. Tako lahko iz oblike valenčnega pasu sklepamo tudi na elektronske lastnosti vzorca, kot sta polprevodniški ali kovinski značaj, ter ukrivljenost elektronskih nivojev na površini.

Ena od glavnih značilnosti metode XPS je površinska občutljivost, ki omogoča preiskavo površinskih plasti reda velikosti od 1 nm do 10 nm. Fotoelektroni nastajajo sicer tudi globlje pod površino vzorca, vendar zaradi neelastičnega sipanja jim ne uspe zapustiti vzorca ali pa prispevajo samo k ozadju v XPS-spektru. Druga značilnost metode je, da preiskave potekajo v ultravisokem vakuumu v območju od  $10^{-9}$  do  $10^{-10}$  mbar. Pri višjem tlaku bi se na površini preiskovanega vzorca zelo hitro adsorbirala plast molekul in atomov iz preostale atmosfere v vakuumski posodi, ki bi preprečevala preiskavo čistih površin. Naj omenimo še, da so za preiskavo z metodo XPS primerni samo vzorci v trdnem stanju.

### 3 OPIS XPS SPEKTROMETRA

Novi spektrometer proizvajalca Physical Electronics, Inc., model TFA XPS, je optimiziran za XPS-preiskave površin in tankih plasti. Prikazan je na sliki 1. Sestavljen je iz vakuumske posode, elektronskega energijskega analizatorja, rentgenskih izvirov, ionskega izvira in črpalnega ter kontrolnega sistema. Krogelni kapacitivni analizator energije elektronov premera 280 mm, s posebnimi lečami, omogoča zajemanje spektrov XPS pri točkovni in linijski analizi

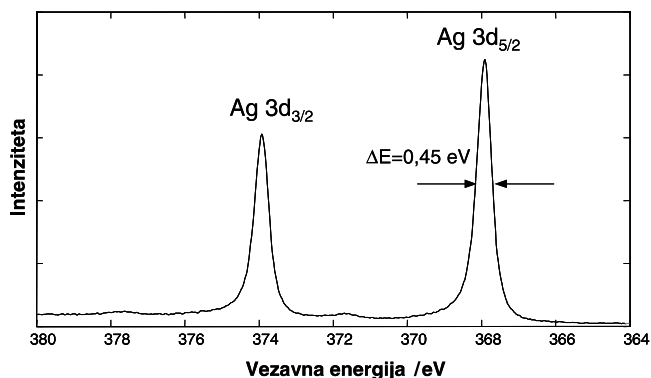


**Slika 1:** Spektrometer za rentgensko fotoelektronsko spektroskopijo (XPS) na Institutu "Jožef Stefan": (1) monokromator (2) standardna rentgenska izvira, (3) optični mikroskop, (4) ionska puška, (5) elektronski analizator, (6) elektronska puška za nevtralizacijo naboja, (7) manipulator, (8) položaj vzorca v spektrometru, (9) sistem za hitro vstavljanje vzorcev.

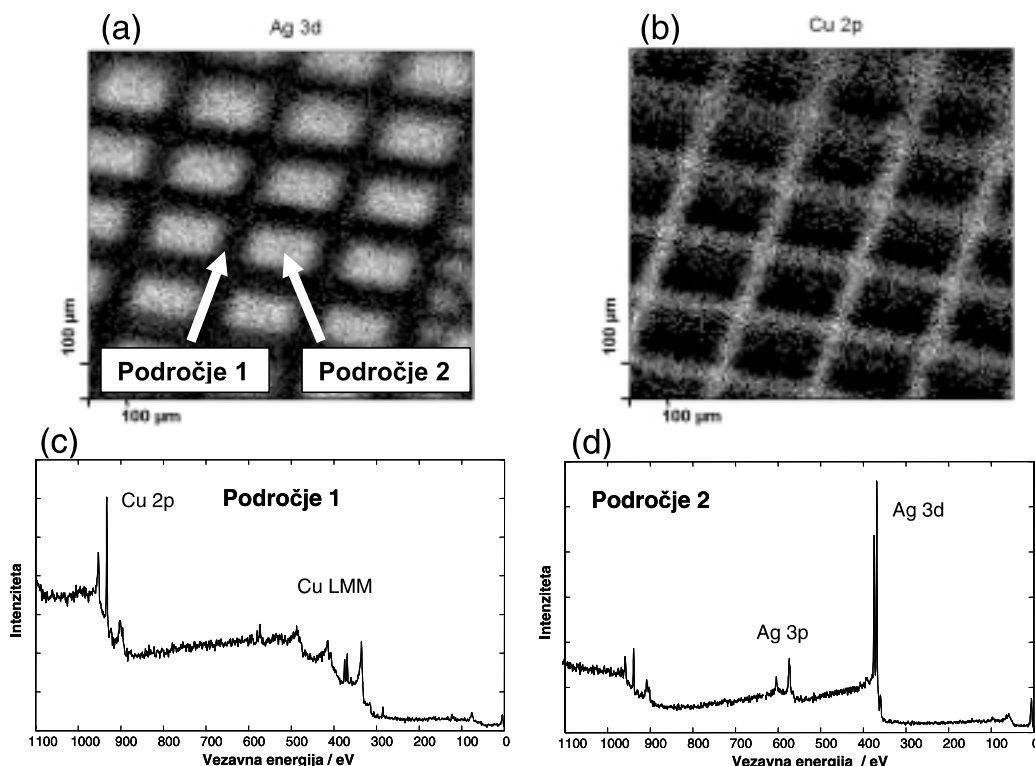
ter izdelavo dvodimenzionalnih XPS-slik sestave površine z lateralno ločljivostjo okoli 40  $\mu\text{m}$ , kar je tudi najmanjše področje, ki ga lahko analiziramo. Analizator je opremljen s 16-kanalnim detektorjem.

Spektrometer ima tri rentgenske izvire. Dva sta standardna, in sicer iz Al- in Mg-anod, tretji izvir pa je opremljen z monokromatorjem, ki na osnovi uklona zmanjša naravno širino rentgenskega žarka iz 0,8 eV na okoli 0,25 eV. Z monokromatorskim izvirom smo posneli spekter Ag 3d, ki je prikazan na sliki 2. Širina vrha Ag  $3d_{5/2}$  na polovični višini (FWHM) je 0,45 eV, kar kaže na visoko energijsko ločljivost spektrometra.

Za ionsko jedkanje med profilno analizo je spektrometer opremljen z diferencialno črpamo ionsko puško, ki zagotavlja ione z energijo od 0,2 keV do 5,0 keV. Sistem za vstavljanje vzorcev omogoča njihovo hitro zamenjavo, saj 20 min po vgradnji vzorec lahko že analiziramo. Vzorec lahko premikamo ročno ali s koračnimi motorji v smereh X, Y, in Z, lahko pa tudi



**Slika 2:** Energijsko visoko ločljiv XPS-spekter Ag 3d, dobljen v novem XPS-spektrometru z monokromatorskim izvirom Al  $K_{\alpha}$ .



**Slika 3:** Slike kemične sestave in XPS-spektri s površine Ag, prekrivane z mrežico iz Cu: (a) slika, dobljena s signalom Ag 3d, (b) slika, dobljena s signalom Cu 2p<sub>3/2</sub>. Velikost preiskovanega področja je bila 1 mm × 1 mm in izstopni kot fotoelektronov 45°. (c) Spekter, posnet na področju 1 (bakrena mrežica), in (d) spekter, posnet na področju 2 (zunaj bakrene mrežice).

spreminjamo njegov nagib. Za doseganje optimalne globinske ločljivosti pri profilni analizi je nosilec vzorcev opremljen z rotacijskim mehanizmom. Med preiskavo lahko vzorec hladimo ali segrevamo v temperaturnem območju od  $-140\text{ }^{\circ}\text{C}$  do  $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Spektrometer je opremljen še z elektronsko puško za nevtralizacijo električnega naboja pri preiskavi izolatorjev. Instrument deluje v ultravisokem vakuumu v območju okoli  $10^{-10}$  mbar.

Povezan je z računalnikom, ki je opremljen z naprednimi orodji za obdelavo podatkov in velikega števila spektrov, ki jih dobimo npr. med profilno analizo. Poleg standardnih orodij, kot so prilagajanje modelnih krivulj izmerjenim podatkom (ang. curve fitting), so na voljo še posebna orodja, kot so faktorska analiza za prepoznavanje spektrov različnih kemičnih spojin in orodje za prepoznavanje spektrov iz standardov v neznanih spektrih z metodo najmanjših kvadratov (LLS fitting). Tretje napredno orodje uporablja signal ozadja v XPS-spektrih in omogoča modeliranje globinske in lateralne porazdelitve struktur na površini po načinu Tougaard, kar omogoča prepoznavanje nanostruktur na površinah.

#### 4 SLIKE KEMIČNE SESTAVE POVRŠIN (ang. XPS MAPPING)

Poleg visoke energijske ločljivosti odlikuje spektrometer tudi dobra lateralna ločljivost, ki je okoli 40

µm. Zaradi težav s fokusiranjem rentgenskega žarkovja, kot je na primer velika absorpcija žarkov na optičnih elementih, je ločljivost tovrstnih laboratorijskih instrumentov bistveno manjša, kot je ločljivost elektronskih in drugih mikroskopov. Kljub temu pa novi instrument omogoča snemanje dvodimenzionalnih slik kemične sestave površine. Namen tega načina zajemanja podatkov je, da se ugotovi lateralna porazdelitev elementov ali spojin na heterogenih površinah, nato pa se izberejo značilna mesta, ki se preiščejo s točkovno analizo, pri čemer dobimo energijsko visokoločljive XPS-spektre. Občutljivost instrumenta, da iz premika vrhov v spektrih razlikuje tudi kemična stanja nekega elementa, omogoča, da posnamemo tudi slike porazdelitve posameznih kemičnih spojin tega elementa. Tega ni mogoče doseči z elektronskim mikroskopom, samo do neke mere je to izvedljivo z vrstičnim AES-spektrometrom.

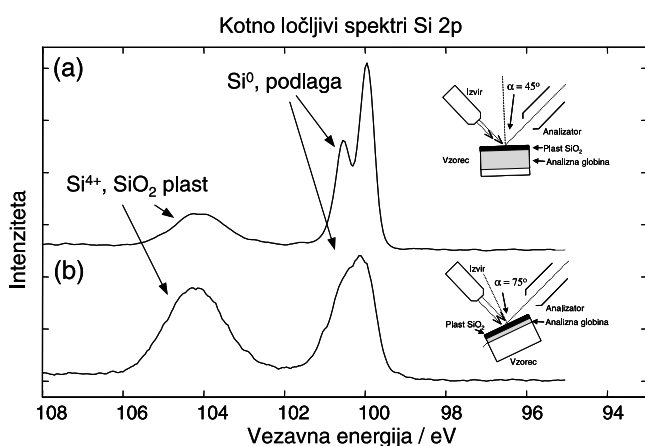
Nekaj slik sestave površine je predstavljenih na sliki 3, kjer je prikazana površina modelne strukture, dobljene s prekritjem površine srebra z bakreno mrežico, ki se uporablja v presevalni elektronski mikroskopiji (TEM) z odprtiniami velikosti 200 µm. Slika 3a je bila dobljena s signalom vrha Ag 3d<sub>5/2</sub> in prikazuje z mrežico nepokriti del srebrove površine. Slika 3b je bila dobljena s signalom vrha Cu 2p<sub>3/2</sub> in prikazuje samo mrežico. Na njej in na nepokriti površini smo nato izbrali dve področji in tam posneli XPS-spektra, ki sta prikazana na slikah 3c in 3d. Po pričakovanju prvi spekter vsebuje vrhove bakra, drugi

pa vrhove srebra. Boljšo lateralno ločljivost, kot jo dosegamo v novem XPS-spektrometru, je mogoče doseči samo s posebnimi izviri rentgenske svetlobe, kot je na primer sinhrotronski pospeševalnik Elettra v Trstu, kjer je dosegljiva ločljivost metode XPS manjša od 100 nm<sup>(5-7)</sup>.

## 5 PREISKAVA SESTAVE IN DEBELINE ZELO TANKE OKSIDNE PLASTI NA Si(111)

Navadno preiskave z metodo XPS niso omejene samo na površino vzorca, to je na nekaj zgornjih atomskih plasti, kolikor je analizna globina metode XPS, ampak sega tudi v območje pod površino, proti notranjosti materiala. To posebej velja za študij tankih plasti in pojavov na notranjih faznih mejah večplastnih struktur. Kemično sestavo v območju pod površino lahko s spektrometrom XPS ugotovimo na dva načina. Prvi je nedestruktivna analiza z nagibanjem vzorca glede na analizator fotoelektronov. Drugi način je profilna analiza z ionskim jedkanjem, s katerim lahko preiščemo plasti do globine okoli 500 nm.

Primer preiskave z nagibanjem vzorca, ki jo imenujejo tudi kotno ločljiva metoda XPS (Angle Resolved XPS – ARXPS), je prikazan na sliki 4. Zanimala nas je sestava, valenčno stanje elementov in debelina ultratanke oksidne plasti na površini Si(111). Na sliki 4a sta prikazana spektra Si 2p, ki smo ju posneli pri dveh različnih izstopnih kotih fotoelektronov, in sicer pri kotu 45° in 75°. V obeh spektrih je mogoče razločiti vrh Si (dublet) pri vezavni energiji 99,9 eV. Ta vrh predstavlja atome Si v elementarnem siliciju (Si<sup>0</sup>), to je iz podlage Si-monokristala. Drugi vrh je pri vezavni energiji 104,0 eV in predstavlja



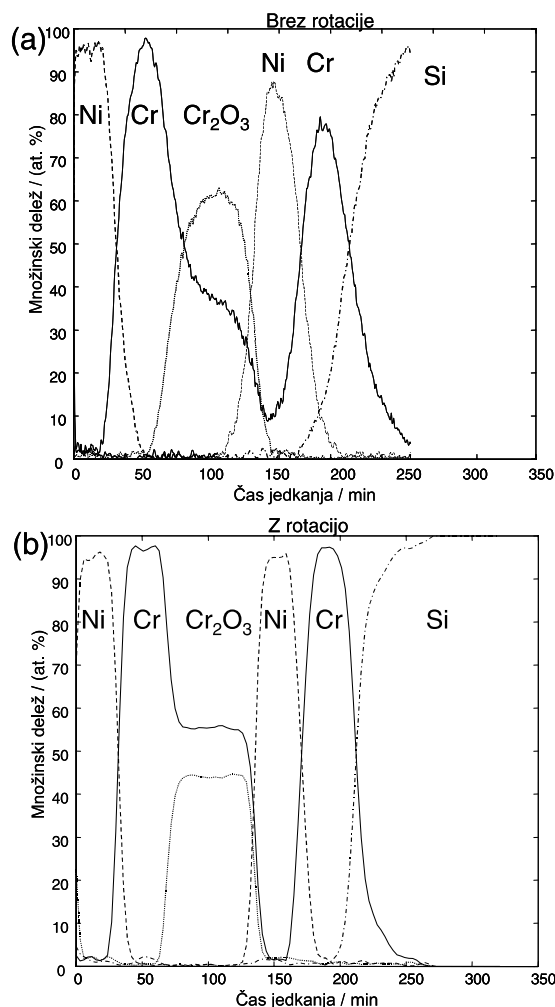
**Slika 4:** Kotno ločljivi spektri Si 2p iz ultratanke oksidne plasti na Si: (a) spekter, posnet pri izstopnem kotu fotoelektronov 45° glede na normalo na površino vzorca in (b) spekter, posnet pri izstopnem kotu 75°. Na sliki sta prikazana tudi položaja vzorca glede na analizator in rentgenski izvir za oba izstopna kota fotoelektronov. V spektrih sta vrhova, povezana z valenčnima stanjema Si<sup>0</sup> in Si<sup>4+</sup>, različno velika, iz česar lahko sklepamo na sestavo, kemijsko stanje in debelino oksidne plasti, ki je bila v tem primeru ocenjena na (0,7 ± 0,2) nm.

atome Si z valenco 4+, kar kaže na spojino SiO<sub>2</sub>, iz katere je tanka oksidna plast na podlagi Si. Razmerje obeh vrhov se spreminja z emisijskim kotom fotoelektronov.

Pri majhnem kotu (slika 3a), ki pomeni večjo analizo globino, prevladuje signal Si iz podlage (Si<sup>0</sup>), pri velikem kotu (slika 3b) pa signal iz vrhnje plasti SiO<sub>2</sub> (Si<sup>4+</sup>). Iz spreminjanja razmerja signalov nam je uspelo izračunati debelino oksidne plasti (0,7 ± 0,2) nm, kar kaže na zmožnost XPS instrumenta, da z njim lahko preiskujemo tudi ultratanke plasti debeline, manjše od 1 nm.

## 6 PROFILNA XPS-ANALIZA VEČPLASTNE STRUKTURE Ni/Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Ni/Cr/Si

S kotno ločljivo metodo XPS ne moremo doseči globljih plasti, ki nas pogosto zanimajo, ker smo

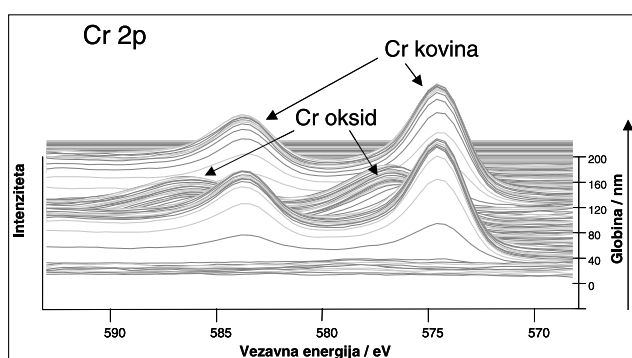


**Slika 5:** Profilni diagram večplastne strukture Ni/Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Ni/Cr/Si, dobljen (a) brez vrtenja vzorca med profilno analizo in (b) z vrtenjem vzorca. Vzorce smo jedkali z ioni Ar z energijo 3 keV pod kotom 45° glede na normalo na površino. Večplastna struktura je bila pred leti izdelana na IJS v Odseku F3, ki ga vodi dr. Peter Panjan, in sicer kot interni referenčni vzorec za Physical Electronics, Inc.

omejeni s končno analizo globino, ki je za nekatere elemente največ okoli 10 nm. Da bi dosegli večjo globino, jedkamo vzorec z ioni  $Ar^+$  in tako s površine material kontrolirano odstranjujemo. S snemanjem spektrov XPS med prekinjenim jedkanjem analiziramo sestavo v globino tanke plasti. V profilnih diagramih prikazemo sestavo preiskovane plasti v odvisnosti od časa ionskega jedkanja (globine). S profilno XPS-analizo navadno preiskujemo plasti debeline do okoli 500 nm. Med ionskim jedkanjem površine nehote povečujemo tudi njeno hrapavost, kar vpliva na globinsko ločljivost, ki je merilo za kvaliteto profilne analize.

Spektrometer je optimiziran za izvajanje profilne analize z visoko globinsko ločljivostjo, tako da je nosilec vzorca opremljen z mehanizmom, ki med jedkanjem omogoča vrtenje vzorca. Tako se zmanjša hrapavost jedkane površine. To je predvsem pomembno pri preiskavah notranjih faznih mej večplastnih struktur, kjer želimo študirati pojave, kot so reakcije na notranjih mejah, difuzija, elektromigracija in druge. Izboljšanje globinske ločljivosti z vrtenjem vzorca je bilo pred dvajsetimi leti razvito v našem laboratoriju<sup>(8)</sup>, od takrat dalje pa so to tehniko uvedli vsi svetovni proizvajalci instrumentov XPS, AES in SIMS.

Na sliki 5a je prikazan profilni diagram večplastne strukture Ni/Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Ni/Cr/Si, izdelane na IJS v Odseku F3, ki smo ga posneli z našim XPS-instrumentom brez vrtenja vzorca. Na sliki 5b je profilni diagram iste strukture, dobljen z vrtenjem vzorca. Posamezne plasti v tej strukturi so debele okoli 30 nm. Vzorce smo jedkali z ioni Ar z energijo 3 keV pod kotom 45° glede na normalo na površino vzorca. Iz primerjave obeh diagramov je razvidno, da je širina notranjih faznih mej precej manjša v primeru vrtenja vzorca med profilno analizo, s katero smo dosegli globinsko ločljivost okoli 5 nm. Iz profilnih diagramov na sliki 5 smo izračunali povprečno hitrost jedkanja, ki je bila okoli 0,7 nm/min.



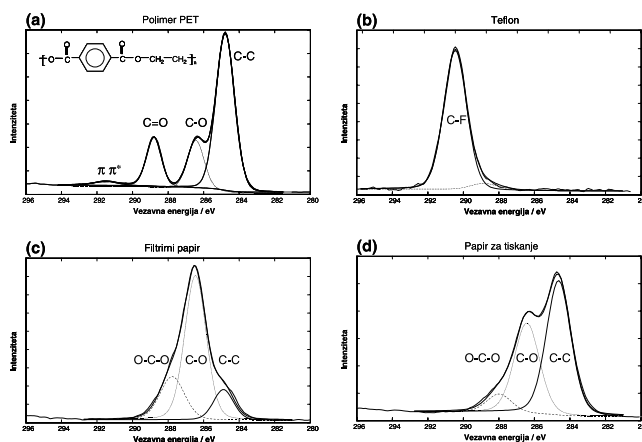
**Slika 6:** XPS-spektri Cr 2p, dobljeni med profilno analizo strukture Ni/Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Ni/Cr/Si, v odvisnosti od globine. Vrhovi Cr, dobljeni v globini okoli 80 nm, so premaknjeni zaradi drugačne kemične vezi atomov Cr v Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> kot v kovinskih kromovih plasteh.

Slika 6 prikazuje XPS-spektre Cr 2p, dobljene med profilno analizo omenjene strukture v odvisnosti od globine plasti. Vrhovi Cr, dobljeni v globini okoli 80 nm, so nekoliko zamaknjeni zaradi drugačne kemične vezi atomov Cr v Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> kot v kovinskih kromovih plasteh. Ta primer kaže zmožnost novega XPS-spektrometra za prikaz porazdelitve elementov in njihovih spojin po globini oziroma profilu tankih plasti.

## 7 PREISKAVA NEPREVODNIH VZORCEV IZ POLIMERA, TEFLONA IN PAPIRJA Z METODO XPS

Preiskava površin slabo prevodnih ali električno neprevodnih vzorcev z elektronskimi spektroskopskimi metodami, kot sta XPS in AES, je navadno težje izvedljiva ali celo nemogoča. Pri preiskavi z metodo XPS vzorec obsevamo z električno nevtralnimi rentgenskimi žarki, pri tem pa se zaradi vzbujanja izsevajo fotoelektroni, ki so bili vezani v vzorcu. Tako na površini nastaja presežek pozitivnega naboja, ki zelo vpliva na energijsko lego in obliko vrhov v XPS-spektrih ter navadno onemogoči verodostojne meritve. Da bi se izognili tej omejitvi, je XPS-spektrometer opremljen s posebno elektronsko puško, ki omogoča obstreljevanje površine neprevodnih vzorcev z nizkoenergijskimi elektroni, ki nevtralizirajo pozitivni naboj na površini.

Tu predstavljamo rezultate XPS-analize, dobljene na polimeru polietilen-tereftalatu (PET), na teflonu in na dveh vrstah papirja. Čeprav so vsi ti materiali izolatorji, nam je uspelo posneti energijsko visokoločljive XPS-spektre ogljika C 1s, iz katerih smo prepoznali vrste kemičnih vezi atomov ogljika, ki so osnovna sestavina teh materialov.



**Slika 7:** Visokoločljivi spektri C 1s neprevodnih vzorcev: (a) polimera PET, (b) teflona, (c) filtrnega papirja in (d) papirja za barvno tiskanje. Spektri, ki prikazujejo vrsto kemične vezi ogljikovih atomov, so bili dobljeni z monokromatorskim izvirom Al K $\alpha$ , med analizo pa je bil vzorec obstreljevan z nizkoenergijskimi elektroni iz puške za nevtralizacijo naboja.

V spektru C 1s iz polimera PET, ki je prikazan na sliki 7a, so štiri vrhovi. Največji vrh pri vezavni energiji 284,5 eV je značilen za vezi C-C in C-H v aromatskem obroču organske molekule PET, katere strukturna formula je prikazana na sliki 7a. Poleg aromatskega obroča sta v eni molekuli PET še dva atoma ogljika, ki tvorita enojno in dva atoma ogljika, ki tvorita dvojno vez z atomi kisika. Enojna in dvojna vez med ogljikovimi in kisikovimi atomi sta vzrok za druga dva vrhova v spektru C 1s na sliki 7a. Vrh pri vezavni energiji 286,5 eV je značilen za enojno vez C-O, vrh pri vezavni energiji 288,9 eV pa je povezan z dvojno vezjo C=O. Poleg tega je v spektru še četrti vrh pri 291,5 eV, ki je povezan s prehodi med zasedenimi  $\pi$ - in  $\pi^*$ -orbitalami ogljikovih atomov v aromatskem obroču. Prepoznavanje kemičnih vezi v polimerih kaže na visoko kemično občutljivost, ki jo lahko dosežemo z našim XPS-instrumentom.

Za primerjavo je na sliki 7b prikazan tudi spekter, dobljen z analizo teflona, v katerem so ogljikovi atomi vezani z atomi fluora. Zaradi vezi atomov ogljika z močno elektronegativnimi atomi fluora je vrh C 1s iz teflona močno zamaknjen, in sicer za okoli 6 eV glede na običajni vrh vezi C-C pri 284,5 eV. V teflonu je opažen največji premik vrha C 1s.

Zanimala nas je tudi možnost uporabe metode XPS pri preiskavi papirja. Želeli smo ugotoviti kvalitativno sestavo površine dveh vrst papirja, in sicer filtrirnega iz čiste celuloze, namenjenega za uporabo v kemijskem laboratoriju, z oznako S&S 589 in papirja za barvno lasersko tiskanje z gostoto 100 g/m<sup>2</sup>. Na slikah 7c in 7d sta prikazana spektra C 1s, dobljena na papirjih. Iz preglednih spektrov smo ugotovili, da sta v filtrirnem papirju, ki vsebuje samo celulozna vlakna, samo C in O, medtem ko je v papirju za tisk še Si. Slednji izvira iz barvila ali polnila. V spektrih C 1s (sliki 7c in 7d) lahko dodatno razlikujemo tudi različno vezane atome C v obeh vrstah papirja. Značilna razlika med spektroma C 1s pokaže, da filterpapir vsebuje večinoma atome z vezmi C-O, in v manjši meri O-C-O ter C-C, kar se ujema s podatki iz literature <sup>(9)</sup>. Papir za tiskanje vsebuje večinoma atome ogljika, ki tvorijo vezi C-C. Visoki delež spojin s C-C-vezmi v papirju za tiskanje izvira iz polnil in barvil, ne pa iz osnovne sestavine papirja, to je celuloznih vlaken.

## 8 UPORABNOST METODE XPS

Predstavili smo samo nekatere naše rezultate preiskav, ki smo jih izvedli z novim XPS-instrumentom. Vendar uporabnost metode XPS ni omejena

samo na navedene primere, ampak sega še na mnoga področja. Omenimo naj samo nekatera. V mikroelektroniki se metoda XPS pogosto uporablja za preiskavo tankih dielektričnih plasti na polprevodniških podlagah, za preiskavo kontaminacije površin in ugotavljanje kvalitete metalizacije. Pri preiskavah nanostrukturiranih materialov lahko z instrumentom XPS med poljsko emisijo izmerimo tudi energijsko porazdelitev izsevanih elektronov iz nanoemiterjev in potek katalitičnih in adsorpcijskih procesov na nanostrukturiranih materialih med izpostavo različnim plinom. Lahko analiziramo tudi sestavo takšnih struktur, čeprav zaradi omejene lateralne ločljivosti dobimo samo povprečno sestavo.

## 9 SKLEP

V prispevku smo predstavili novi XPS-spektrometer, postavljen na IJS, na Odseku za tehnologijo površin in optoelektroniko, ki ga odlikuje visoka energijska ločljivost (0,45 eV), visoka lateralna ločljivost (40  $\mu$ m) in visoka globinska ločljivost med profilno analizo. Instrument je primeren za preiskave kovinskih materialov, polprevodnikov in izolatorjev, kar bo v prihodnje omogočilo preiskavo materialov, pomembnih za področja kemije, elektronike, mikroelektronike, metalurgije, strojništva in povsod tam, kjer je pomembna natančna karakterizacija površine materialov.

## Zahvala

Zahvaljujemo se za finančna sredstva Ministrstvu za visoko šolstvo, znanost in tehnologijo Republike Slovenije, ki je omogočilo nakup XPS-spektrometra in preiskave, opisane v tem delu. Tatjana Filipič se zahvaljujemo za tehnično pomoč pri preiskavah z metodo XPS.

## LITERATURA

- <sup>1</sup>D. Briggs, M.P. Seah, *Practical Surface Analysis*, Vol 1., John Wiley & Sons, Chichester (1990)
- <sup>2</sup>D. Briggs, J. T. Grant, *Surface analysis by Auger and X-Ray Photoelectron Spectroscopy*, IM Publications and Surface Spectra Limited (2003)
- <sup>3</sup>Vakuumska znanost in tehnika, urednik V. Nemanič, Društvo za vakuumsko tehniko Slovenije, Ljubljana, 2003, 135–142
- <sup>4</sup>Ingrid Milošev, *Vakuunist* 14 (1994) 2, 8–12
- <sup>5</sup>J. Kovač, *Vakuunist* 18 (1998), 4–11
- <sup>6</sup>S. Gunther, B. Kaulich, L. Gregoratti, M. Kiskinova, *Progress in Surface Science* 70 (2002), 187–260
- <sup>7</sup>J. Kovač, *Vacuum*, 71 (2003), 3–10
- <sup>8</sup>A. Zalar, *Thin Solid Films* 124 (1985), 223
- <sup>9</sup>L. S. Johansson, J. M. Campbell, *Surf. Interface Anal.* 36 (2004), 1018–1022



# NANOCEVKE (ob desetletnici sinteze nanocevk MoS<sub>2</sub> v Ljubljani)

Stanislav Južnič

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

## POVZETEK

Sodobno ljubljansko odkritje posebne vrste nanocevk MoS<sub>2</sub> povezujemo s starejšimi tradicijami uporabe molibdena in volframa v Ljubljani, predvsem pa s Hacquetovim raziskovanjem cevastih kristalnih struktur pod mikroskopom.

Hacquetovo opazovanje rasti ledenih rož je bilo del množice drobnih naravoslovnih odkritij, ki so v njegovem času vrela iz številnih srednjeevropskih mest. Novosti so v pismih, objavljenih v nemških revijah, urno krožile med raziskovalci v obliki "svetovnega spleta" tedanjih dni.

Hacquet je opazoval kar na oknu delovne sobe. Meril je z barometrom in s termometrom ter med prvimi uporabljal mikroskop pri raziskovanju kristalov. Bogate kristalografske izkušnje je združil z dolgoletnim opazovanjem rastlinskega sveta in na zelo sodoben način opisal rast kristalov ledenih rož. Hacquetovo delo se je skladalo z začetki raziskovanja kristalov v habsburški monarhiji in v Ljubljani znotraj nje; hiter razvoj zgodnje znanosti o kristalih v habsburški monarhiji in še posebej na Kranjskem je bil povezan z rudarjenjem.

Nakazali smo poti, po katerih je Hacquetovo raziskovanje kristalov vplivalo na poznejše nabave eksperimentalnih pripomočkov v Ljubljani, kristalografijo ljubljanskega profesorja Schulza in celo na sodobno odkritje nanocevk v Ljubljani. Ljubljansko odkritje nanocevk doktorice fizike Maje Remškar ob tehnični pomoči Zore Škraba je le stežka prodrlo v javnost; končnemu uspehu Ljubljančanek je deloma botrovala podpora Švicarjev, ki so tradicionalno že stoletje naklonjeni znanstvenicam iz slovanskih dežel. Ljubljančanke so se postavile ob bok japonskim in izraelskim dosežkom.

Opisujemo strukturo nanocevk MoS<sub>2</sub>, in ponujamo možne razlage novosti, ki jih tvorbe te vrste prinašajo v novo geometrijsko pojmovanje kemijskih procesov. Skušamo predvideti prihodnje smeri razvoja te obetavne tehnologije, ko poznamo že nad petdeset anorganskih spojin, ki tvorijo nanocevke.

## Nanotubes (at tenth anniversary of MoS<sub>2</sub> nanotube synthesis in Ljubljana)

### ABSTRACT

The contemporary Ljubljane discovery of the special sort of monocystal MoS<sub>2</sub> nanotubes was connected with the older traditions of the molybdenum and tungsten manufacturing, and most of all with Hacquet's observation of the tube-like crystal structures.

Hacquet's frostwork research was a part of the numerous small advancements in science published from more or less personal letters that connected the central European researchers to a kind of an old world web. Hacquet performed his research simply on the window of his study. He measured with a barometer, thermometer, and microscope. He pioneered the use of microscope in crystallography by combining his crystallographic experiences with many years of the flora observation. The result was quite modern description of the ice-ferns crystal growth.

Hacquet's crystallography influenced later purchases of scientific instruments in Ljubljana and modern research of crystals that eventually lead to the modern anorganic nanotubes discovery in Ljubljana.

The Ljubljane invention of dr. Remškar went through a hard times up to the lime-light, *Per Astera Ad Astra*. The support from Switzerland should be considered decisive as Swiss traditionally for a century and more supported the female scientists from Slavic countries. The success of the Ljubljane researchers could be compared with the achievements of Japanese and Israeli researches in the field of nanotubes.

The structure of MoS<sub>2</sub> nanotubes is described with a possible explanation of the novelty they bring into the new geometrical approach to chemistry. We try to predict the future development of that promising technology.

## 1 UVOD

Vsako veliko odkritje skriva svojo majhno predzgodovino. Enako je s prvimi anorganskimi nanocevkami, ki so jih pred desetletjem sestavili v Ljubljani. Podobno kot so nanocevke rasle 22 dni v laboratorijih Odseka za fiziko trdne snovi Instituta "Jožef Stefan", ki ga vodi akademik prof. dr. Robert Blinc, se je znanje, potrebno za njihov izum, kopičilo na Kranjskem dolgi dve stoletji. Zgodbo začnemo s Hacquetovimi pionirskimi mikroskopirani kristalnih struktur plesni konec leta 1776 na prostorih današnje ljubljanske tržnice na Vodnikovem trgu, kjer je do potresa stalo poslopje liceja.

## 2 KRISTALNE CEVKE LJUBLJANSKEGA PROFESORJA HACQUETA

Naravoslovec Hacquet je v Ljubljani raziskoval plesni. Pozneje je na univerzi v Lvivu (Lvov, Lemberg) prepoznal podobne oblike v očitno neživih ledenih rožah.<sup>1</sup> Rože je opazoval iz svoje delovne sobe poldrugo leto po prihodu iz Ljubljane na univerzo v Lviv. Nabirale so se na dvojnem oknu, širokem 60 cm, ki je gledalo v smer sever-severovzhod.

Hacquet je potožil, da številna opazovanja ledu še niso prepričljivo pojasnila različnih kristalnih oblik. Med prevladujočimi šestkotnimi oblikami je skozi mikroskop opazil še prizme in piramide s štirimi ali šestimi ploskvami. Na Linnéjev način jih je razvrščal po oblikah osnovnih ploskev kristalov. Urejene strukture so se prepletale s kopicami razčlenjenih stebrov in votlih cevi.<sup>2</sup> Te cevi so bile za Hacquetov čas izjemno majhne, čeprav več tisočkrat širše od sodobnih nanocevk. Časi se spreminjajo in z njimi dožemanje in opazljivost najmanjših razdalj.

Hacquet je zavrnil možnost, da bi soli rastlinskih baz lahko vplivale na tvorbo ledu. Ob novem letu

<sup>1</sup> Hacquet, 1790, 27

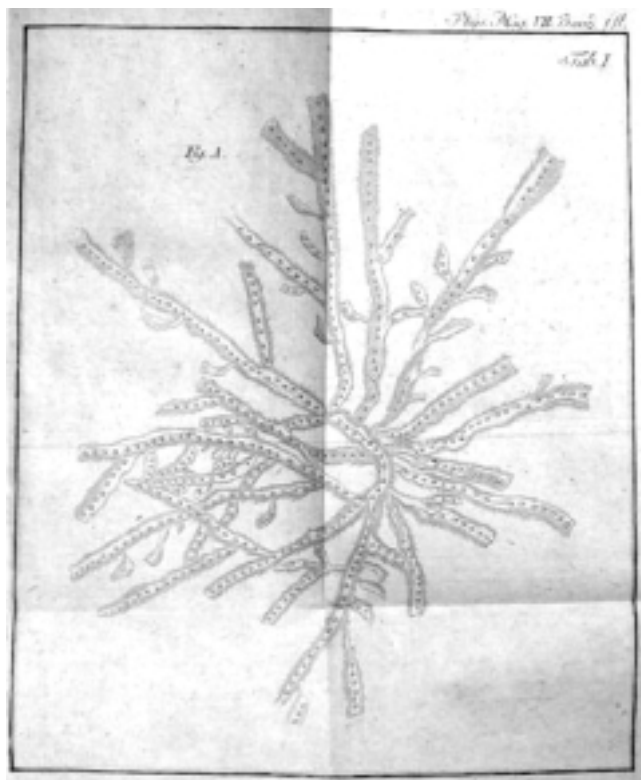
<sup>2</sup> Magazin für das Neueste aus der Physik und Naturgeschichte. 3/3: 34; Hacquet, 1790, 20

1789 se je grel v delovni sobi, zunaj pa je bril severni veter pri temperaturi od  $-19\text{ }^{\circ}\text{C}$  do  $-24\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Z barometrom debeline 4 mm, polnim idrijskega živega srebra, je v zavetrju izmeril tlak 0,94 bar. Dolžine je zapisoval v laktih (vatlih), ki so merili po 114,3 cm. Manjše razdalje je meril v colah ("). Cola je vsebovala 12 linij (""), dolgih po 26,33 mm. Temperaturo je zapisoval v stopinjah Francoza Renéja Antoina Ferchaulta de Réaumurja (\* 1683; † 1757) tako kot večina tedanjih raziskovalcev; med njimi Gregor Schöttl pri meteoroloških meritvah, objavljenih leta 1776 v Ljubljani, in Gabrijel Gruber desetletje pozneje.

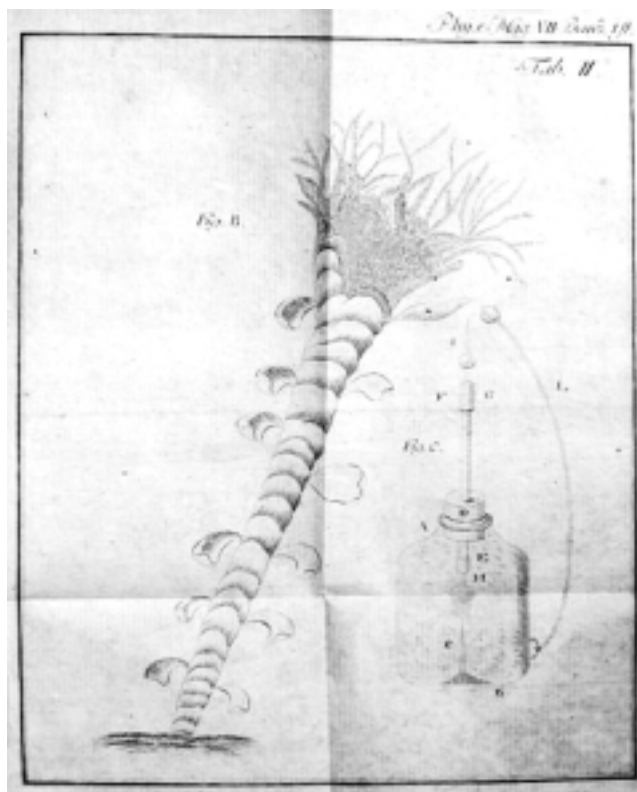
Hacquet je prerisal oblike ledenih rož s svojega okna. Pozorno je opazoval nastajanje dolgih igel iz kristalov ledu. Primerjal jih je s skicami matematika Giovannija Francesca Melchiorja Castellona (\* 1708; † 1791), rektorja univerze v Utrechtu, ki je bil leta 1751 izbran v matematični razred berlinske akademije.

Februarja so se ledene rože na Hacquetovem oknu močno spremenile. Ob straneh so razvile simetrične, živim bitjem podobne oblike. Na podoben način sodobni raziskovalci opisujejo svoja opazovanja rasti nanocevk.

Na zgornjem robu ledene rože je Hacquet opazil odprto cev z obroči, podobnimi vzmeti. Številne pore



**Slika 1:** Hacquetova skica ledenih rož (Hacquet, 1790, fig. A, Tab I)



**Slika 2:** Hacquetova skica razvejenih, v cevi združenih ledenih rož na oknu (Hacquet, 1790, fig. B, Tab II)

v roži so ga spominjala na luknjičaste morske polipe. Dne 7. 6. 1676 so podobne oblike opazili na zrnih toče v Altdorfu.<sup>3</sup>

Hacquet je v ledenih rožah prepoznava vse tri kraljestva narave: živali, rastline in kristale. Razvejeni led ga je spominjal na drevesa. Podobne ideje je že dve desetletji razvijal doktor medicine Friedrich Casimir Medicus (\* 1736; † 1809). Bil je pomemben zagovornik vitalizma, saj je leta 1775 prvi uporabil pojem življenjske sile. Leta 1764 je postal garnizijski zdravnik v Mannheimu in član tamkajšnje akademije znanosti. Štiri leta pozneje je opisal zgradbo kamenega oglja, ki jo je Hacquet primerjal s svojimi ledenimi rožami.

Hacquet je uporabil raziskovanja ledenih rož Johanna Gottlieba Gleditscha (\* 1714; † 1786), grofa Georges-a Louisa Leclerca de Buffona (\* 1707; † 1788), zdravnika Jeana F. Reynierja (\* 1730) iz mesta Lausanne ob Ženevskem jezeru, ki se bo v naši pripovedi pojavilo še večkrat, in Hamburžana Johanna Heinricha Müllerja (\* 1671; † 1731), profesorja matematike in fizike na univerzi Altdorf. Hacquetov prijatelj Andreas Sigismund Marggraf (Marggraff, \* 1709; † 1782) je ledene rože uvrstil v "kraljestvo kamnin z rastlinskimi oblikami". Leta 1738 ga je kralj Friderik Wilhelm I. (\* 1688; † 1740) imenoval za berlinskega akademika. Po šestnajstih letih je napre-

<sup>3</sup> Hacquet, 1790, 25

doval v predstojnika akademskega kemijskega laboratorija in končno leta 1760 postal direktor fizikalnega razreda akademije. Leta 1747 je z uporabo mikroskopa razvil postopek za pridobivanja sladkorja iz sladkorne pese. To je bila verjetno prva kemijska identifikacija z mikroskopom,<sup>4</sup> ki je kmalu postal osnovno orodje Hacquetovih raziskav.

Hacquet je o ledenih rožah pisal uredniku Johanu Heinrichu Voigtu (\* 1751; † 1823), ki je pismo dopolnil s svojimi opazovanji. Leta 1774 je Voigt začel poučevati gimnazijce v Gothi, kjer je izdajal astronomski del dvornega koledarja. Med letoma 1786 in 1799 je prevzel urejevanje Revije za novosti iz fizike in naravoslovja po umrlem Ludwigu Christianu Lichtenbergu (\* 1742; † 1799). Leta 1789 je Voigt doktoriral iz filozofije na univerzi v Jeni in tam prevzel katedro za matematiko, čez trinajst let tudi za fiziko. Po letu 1797 je v Jeni objavil dvanajst zvezkov Revije o najnovejših raziskovanjih narave. Pisal je razprave o matematiki, ognju, zraku, elektriki, magnetizmu, optiki, kometih in zgodovini koledarja. Med svoje prijatelje je štel Hacqueta ter brate Gabrijela in Tobijo Gruberja; zato je objavljaj in ocenjeval njihova dela.

Hacquet je bral zanimive opise ledenih rož v francoskih revijah. Dne 13. 7. 1788 je pozornost vzbudila toča v St. Mauritzu, tri francoske milje vzhodno od Pariza. Zrna stožčastih oblik s premeri 79 mm in višinami 6,6 mm so sestavljali kristali v obliki oktaedrov in piramid.

### 3 MOLIBDEN IN VOLFRAM V LJUBLJANI

V Hacquetovem času so naziv molibden komajda začeli uporabljati za posebno kovino. Molibdena je v naravi malo v čisti obliki, zato ga pred dvesto leti še niso razlikovali od grafitu in podobnih rudnin. Po Scheelovem nasvetu je Peter Jacob Hjelm (\* 1746; † 1813) leta 1781 v Stockholmu uporabil postopek, podoben Gahnovi izolaciji mangana. Tako se mu je posrečilo izločiti dotlej še neznano kovino, molibden, kot je Šved Karl Wilhelm Scheele (\* 1742; † 1786) veselo pisal Hjelmu dne 16. 11. 1781. Seveda prvi molibden ni bil posebno čist, boljšega je dobil šele Berzelius.<sup>5</sup>

Kmalu po Hjelmovem uspehu je leta 1783 Španec Don Fausto d'Elhuyar (1755; † 1833) odkril volfram. Novi kovini molibden in volfram so kmalu nabavili za ljubljansko licejsko zbirko, tako da jo je profesor Kersnik v svojem kabinetu popisal že leta 1811.

### 4 KRISTALNE SIMETRIJE LJUBLJANSKEGA PROFESORJA SCHULZA PL. STRASSNITZKEGA

Schulz pl. Strassnitzki je bil najpomembnejši ljubljanski profesor matematike pred dvajsetim stoletjem. Tik pred prihodom v Ljubljano je leta 1827 na Dunaju objavil knjižico o pravokotnem trikotniku in tristrani piramidi kot uvod v svoje kristalografske študije. Delo je posvetil Andreasu Josephu baronu Stiftu, v razpravi pa se je skliceval predvsem na Lagrangeove Analitične rešitve problemov tristrane piramide (1783). Na prvih 28 straneh je Schulz v prvem delu podal najprej zgodovinsko ozadje preučevanje trikotnikov od Talesa do Eulerja.<sup>6</sup> V drugem delu o tristrani piramidi na straneh 31–100 se je Schulz skliceval na Crellejevo (1821) berlinsko Zbirko matematičnih izrekov in opazk.<sup>7</sup> Schulz je z upoštevanjem dotedanjih ugotovitev o trikotniku preračunaval enačbe za težišče piramide, za piramidi očrtano kroglo in za koordinate težišča piramide.<sup>8</sup> Schulzova knjižica je bila razširjena ponatis dveh razprav, ki ju je istočasno objavil v Baumgartnerjevi in Ettingshausnovi dunajski reviji.

Karol (Leopold) Schulz Edler pl. Strassnitzki (Straszinski, Strasznicki, \* 31. 3. 1803 Krakov; † 9. 6. 1852 Bad Böslau pri Dunaju) je bil profesor matematike v Ljubljani med letoma 1827 in 1834. V času službovanja v Ljubljani je Schulz objavil pet knjig in prav toliko pomembnejših znanstvenih razprav o kristalografiji in matematiki; po odhodu iz Ljubljane je kljub prezgodnji smrti objavil še enajst knjig. Njegova najboljša študenta sta bila Franc Močnik in Mihael Peternel. Pred reformo je Schulz predaval po sedem ur matematike na teden v nemškem jeziku po Appeltauerjevem učbeniku teoretične matematike, ki so ga uporabljali še drugod po monarhiji, med drugim na univerzah v Schulzovi rodni Galiciji in v Olomucu, kjer je pozneje predaval Schulzov učenec Močnik.

Schulzov oče Anton je bil prvi okrožni komisar galicijskih dežel, mati Karolina pa mu je umrla že kot osemletnemu fantiču. Skupaj z bratom Jožefom sta zato odšla na Dunaj, kjer je zanju skrbel očetov oče Leopold Ludwig, profesor političnih ved, politološki pisatelj, okrožni glavar in gubernijski svetnik. Žal je ded umrl po dolgi bolezni že dobri dve leti po sprejemu fantov v oskrbo; vsekakor je na vnuka zapustil krepak vtis. Karl Schulz je končal gimnazijo kot najboljši; v zadnjem letniku je učitelju povedal, da bi rad postal matematik in učitelj po dedovem vzoru. Na dunajski triletni filozofski fakulteti so tedaj imeli kolegij matematike in astronomije s profesorji Ettingshausnom, Littrowom, nekdanjim ljubljanskim

<sup>4</sup> Tišler, 2003, 73

<sup>5</sup> Diogenov, 1960, 169

<sup>6</sup> Schulz, 1827, 5

<sup>7</sup> Schulz, 1827, 52

<sup>8</sup> Schulz, 1827, 100

profesorjem dr. Jožefom Jenkom in filozofom Remboldom. Med Schultzovimi sošolci na visoki šoli sta bila poznejši profesor, ministrski svetnik, filozof in reformator šol dr. Franz Exner (1802–1853) ter pesnik J. B. Seidl. F. Exner je pozneje na praški gimnaziji poučeval tudi Josefa Loschmidta. Loschmidtov naslednik pri vodenju dunajskega fizikalnega instituta je leta 1891 postal Exnerjev sin, kristalograf Franz Serafin Exner (1849–1926).<sup>9</sup>

Schulz je bil seveda najboljši v matematiki med skoraj tristotimi sošolci. Dne 22. 3. 1823 je Jožef Jenko iz Kranja priredil letno disputacijo, kjer je Schulz uspešno branil več matematičnih tez. Jenko je sprva poučeval matematiko na Ljubljanskih centralnih šolah, vendar je dne 14. 6. 1810 podal ostavko v korist Kersnika in odšel na univerzo v Gradec. Tam je po umrlem Jeschowskyju dne 29. 4. 1814 prevzel predavanja matematike, dne 24. 11. 1814 pa še predavanja tehnologije na Joanneumu. 13. 12. 1819 je Jenko odšel na dunajsko univerzo,<sup>10</sup> kjer je postal najboljši prijatelj Jerneja Kopitarja.

Zgodovino je Schulz poslušal pri profesorju Wikoschu. Z dekretom deželne vlade z dne 17. 1. 1823 št. 691 je Schulz dobil matematično štipendijo 300 fl, obenem pa je postal adjunkt pri profesorjih Baumgartnerju, Jenku in Ettingshausnu po aktu št. 43.605, izdanem dne 13. 9. 1824. Dne 9. 11. 1824 je

Schulz postal suplent za matematiko in fiziko, njegov brat Jožef pa je doktoriral iz prava in postal finančni svetnik.

Leta 1827 je dobil Karl Schulz istočasno ponudbo z licejev v Ljubljani in v Salzburgu. Vendar so na katedro v Salzburg raje povabili tamkajšnjega asistenta Adama Burga, Schulz pa je prišel v Ljubljano dne 13. 6. 1827. Profesor Jenko mu je mestece ob Ljubljani gotovo prijazno opisal. Prva tri leta je bil Schulz ljubljanski adjunkt in suplent, nato pa profesor.<sup>11</sup> Littrow je potrdil učni načrt mladega Schulza in ga je zelo pohvalil; tako so Schulzova predavanja odobrili z najvišjim dekretom dne 24. 1. 1829. Schulzova matematična predavanja v Ljubljani je visoko ocenil njegov učenec, poznejši šolski nadzornik Močnik v pismu z dne 28. 10. 1853. Močniku so bile posebej všeč Schulzove šale med predavanji; v poletnih mesecih je Schulz študente vabil celo na domače proslave. Leta 1830 se je Schulz kot ljubljanski profesor poročil s Sofijo Selinger. Starejši sin Johann je postal ministrski tajnik v kmetijskem ministrstvu, mlajši Franz Leopold sekcijski svetovalec na notranjem ministrstvu, tretji sin Friderik pa je bil inženir na zahodni železnici. Kljub razmeroma kratkemu bivanju v beli Ljubljani se je Schulz pl. Strassnitzki povsem prilagodil našim lokalnim razmeram in se celo včlanil v Kranjsko kmetijsko družbo. Stanoval je v Ljubljani na Poljanah (Polan) št. 23.



**Slika 3:** Ljubljanski kristalograf, matematik in astronom Schulz pl. Strassnitzki (Huber, Karl. 1879. *Schulz pl. Strassnitzki. Ein Lehrerleben aus österreichs Sturm-und-Drang Zeit*. Wien und Leipzig: Julius Klinkhardt (NUK-36951))

<sup>9</sup> Stiller, 1989, 48, 67

<sup>10</sup> Krones, 1886, 137, 290

<sup>11</sup> Schematismus Laibacher Gouvernements Königreichen Illyrie für das Jahr 1834, stran 155



Slika 4: Naslovnica Schulzove ljubljanske razprave o poliedrih (Schulz pl. Strassnitzki, Karol. 1835. Beiträge zur Discussion des Eulerschen Lehrsatzes von Polyëdern in Beziehung auf die neulich bemerkten Ausnahmen desselben. *Journal für die reine und angewandte Mathematik* (Berlin, ur. A.L. Crelle). 14/1: 83).

Podobno kot Močnik je Schulzova predavanja hvalil še tedanji guverner Ilirije baron Schmidburg v pismu študijski dvorni komisiji z dne 11. 8. 1832 po aktu št. 3958. Schulz je izredno predaval dveletni tečaj višje matematike in enoletni tečaj poljudne astronomije med letoma 1829 in 1834; predmeta sta po učnem načrtu iz leta 1824 spadala med neobvezne predmete na univerzi. Schulzovo poljudno astronomijo so poleg številnih študentov iz vseh razredov poslušali še različni meščani, starejši ljudje, žene in dekleta.

V rokopisu o Platonovih krogih je Pirančan Giuseppe Tartini malo pred smrtjo svojo glasbo povezal s štirimi pravilnimi liki, med njimi predvsem s Platonovim pentagonom. Upošteval je tri Platonove principe: naravo celote, naravo različnosti in substanco.<sup>12</sup> Raziskovanje pravilnih likov je tudi Schulza zvrabilo v tedanjo novo znanost, kristalografijo. Leta 1835 je Schulz kot ljubljanski licejski profesor v eni vodilnih matematičnih revij sodeloval v razpravi o izjemah pri Eulerjevem izreku o poliedrih. Izrek je odkril že Descartes, po njem pa ga je opisal Leibniz. Vendar ga je šele Euler leta 1750 in 1752 pojasnil v sodobni obliki:<sup>13</sup>

<sup>12</sup> Tartini, 1977, 1, 8, 11, 70, 94, 161, 277, 279, 309, 385, 399, 439, 443

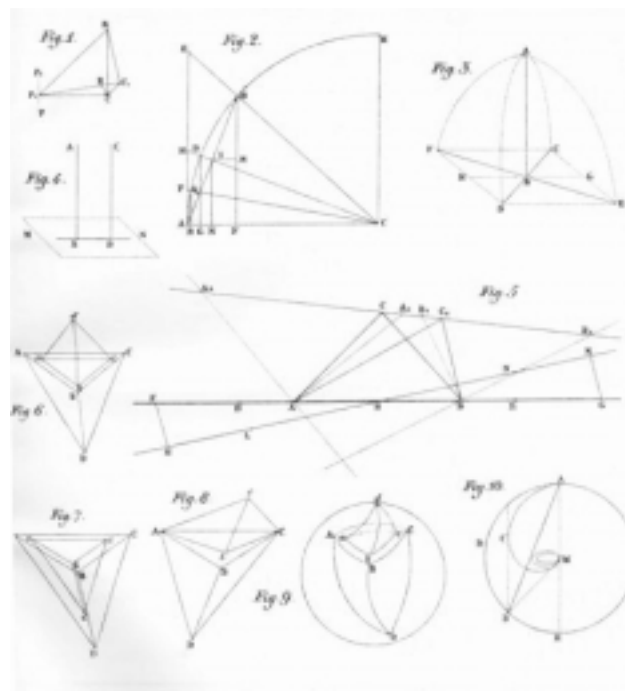
<sup>13</sup> Euler, pismo Goldbachu leta 1750; Euler, 1758, 109-140; Cantor, 1901, 3: 556

<sup>14</sup> Schulz, 1835, 87

<sup>15</sup> Schulz, 1835, 85

<sup>16</sup> Abbé René Just Haüy (\* 1743, † 1822)

<sup>17</sup> Eckert, Schubert, Torkar, 1992, 21; Senchal, 1995, 13; Rezanov, 1988, 30; Hauptman, 1989, 24



Slika 5: Slike iz Schulzove ljubljanske razprave o poliedrih (Schulz pl. Strassnitzki, Karol. 1835. Beiträge zur Discussion des Eulerschen Lehrsatzes von Polyëdern in Beziehung auf die neulich bemerkten Ausnahmen desselben. *Journal für die reine und angewandte Mathematik* (Berlin, ur. A.L. Crelle). 14/1: 381 (Tabla I, slike 6-9)).

Število kotov poliedra + število stranic = število robov + 2

Schulz je v Ljubljani septembra 1832 dokazal, da Eulerjev izrek drži za vsa geometrijsko enostavna telesa. Odgovoril je na Hesselov opis premaknjenih ali podaljšanih zapletenejših teles, za katere Eulerjev izrek ni veljal.<sup>14</sup> Končno je Schulz izpeljal še Eulerjev izrek iz splošnejšega Cauchyjevoga.<sup>15</sup> Schulzova razprava je bila krona večletnih polemik o kristalografiji in poliedrih v Crellovi berlinski reviji, ki so se začele z anonimnimi objavami leta 1828. Schulz in Hessel sta nadaljevala zgodnja raziskovanja kristalnih simetrije, ki jih je Haüy<sup>16</sup> začel v Parizu leta 1784.

William Hyde Wollaston (\* 1766; † 1828) leta 1809 in Romé de l'Isle sta izumila kontaktni optični goniometer na odboj za natančno ugotavljanje kotov v kristalu;<sup>17</sup> s tem je bila rojena znanost kristalografije, v kateri so raziskovalci ugotavljali povezavo kotov med ploskvami s kemijsko sestavo kristala. Na ljubljanskem liceju je Kersnik leta 1845 popisal dva Baumgartnerjeva ročna goniometra na odboj; prvega so nabavili za ceno 33 fl 60 kr. Goniometer je izpopolnil Britanec H. Miller (\* 1801, † 1880) leta 1874, Bobinet

pa mu je dodal še daljnogled za podrobnejša opazovanja najmanjših kristalov.

F. A. Breihaupt (\* 1791, † 1873) je leta 1849 s teorijo parageneze spremenil Haüyjevo pretirano trditve, da ima vsaka kemijska snov le eno kristalno strukturo. Breihauptovo teorijo je leta 1852 podprl G. Rose (\* 1798, † 1873) v smeri sistematičnega razvrščanja mineralov, utemeljenega le na kemiji in kristalografiji. Haüyjevo povezovanje kristalografije z geometrijo je nadaljeval pariški profesor fizike Bravais<sup>18</sup>, ki je opisal matematično natančno urejenost molekul kristalov in leta 1850 dokazal, da je možnih le 14 različnih kristalnih mrež. Bravais je bil mornariški oficir, botanik, mineralog, raziskovalec in še kaj. Njegove razprave je pariški akademiji predstavljal Cauchy. Tudi eden najpomembnejših kristalografov naslednje generacije Rus Evgraf Stepanovič von Fedorov je bil oficir. Fedorovo teorijo o 230 grupah na osnovi Galoisove teorije je leta 1891 neodvisno objavil še Fedorovov poznejši prijatelj židovskega rodu Arthur Moritz Schoenflies (\* 17. 4. 1853 Landsberg (Gorzów), † 27. 5. 1928) pod vplivom Felixa Kleina. Fedorov je raziskoval tudi rast kristalov.

Temelje sodobne kristalografije je po Bravaisu razvil E. Mallard leta 1874, L. Sohncke pa je teorijo predstavil v svoji disertaciji leta 1879 s petinšestdesetimi pravnimi kristalnimi mrežami za pojasnitev stopnje simetrije. Bravaisove trditve o natančni urejenosti molekul kristalov so s pridom uporabili pri preučevanju sipanja rentgenskih žarkov na kristalih v 20. stoletju. Seveda je trajalo več desetletij, preden so praktični kristalografi sprejeli Galoisovo matematično teorijo grup kot osnovo svoje vede.<sup>19</sup>

Schulzovo zanimanje za kristalografijo v kranjski prestolnici nikakor ni bilo slučajno. Kranjci so sledili razvoju novih materialov v habsburški monarhiji, kjer je med drugim Jacob leta 1857 kot prvi v svetu pridobil volframovo jeklo, vitez Lambert Pantz (\* 22. 8. 1835 Tržič; † 3. 1. 1895 Fieberbrunn na Tirolskem) pa je kot tehniški ravnatelj Kranjske industrijske družbe v javniški plavži izdelal 37-odstotni feromangan, kar je bilo prvovrstno presenečenje v tedanjem svetu tehnike. Scheele je odkril mangan leta 1774, bogato manganovo rudo pa so sto let pozneje, leta 1872, odkrili na Begunjščici. Jesenicam je bila priznana čast izuma prvega postopka za pridobivanje feromangana, javniški feromangan pa je na Dunajski svetovni razstavi leta 1873 dobil zlato medaljo kot najboljši in najbogatejši. Priznanje v obliki diplome je dobil še na mednarodni razstavi v Philadelphiji ob stoletnici ZDA 27. 9. 1876.<sup>20</sup> Uporaba mangana, molibdena in volfra-

ma na Kranjskem tako traja že dve stoletji, čeprav sta sprva zbujala zanimanje le zaradi visokega tališča, dokler niso pred desetletji začeli molibden v večji meri uporabljati v industriji jekla.

## 5 MOLIBDEN IN VOLFRAM V ZGODNJI VAKUUMSKI TEHNIKI

Zaradi visokega vrelišča sta molibden in volfram hitro našla uporabo v vakuumski tehniki. Langmuir je razvil metodo raziskovanja razelektritve v plinih s tanko nabito sondo, izdelano iz kovin z visokim tališčem, kot sta volfram ali molibden. Dovolj drobna sonda ni zaznavno spreminjala porazdelitev napetosti v plazmi.

Poznejši zagrebški župan Franjo Hanaman (\* 1878 Denovac v kotaru Županja, † 1941) je aprila 1903 skupaj z dr. Aleksandrom Justom patentiral volframove žarnice v Nemčiji. Bile so varčnejše od ogljikovih, vendar žal dokaj krhke. Proizvodnja se je začela leta 1909 in je kmalu pokazala prednosti volframa pred osramom.

Med 9. 3. 1931 in 7. 4. 1931 je Ruska sestavil prvi elektronski mikroskop s povečavo  $3,6 \times 4,8$ . Vendar so celo mreže iz molibdena ali platine hitro zgorele v curku elektronov, zato so se raziskovalci sprva izogibali izrazu "elektronski mikroskop". Mnogi raziskovalci (upravičeno) niso verjeli v bodočnost takšne naprave. Manjša valovna dolžina elektronov je povečevala ločljivost naprave, vendar je obenem stopnjevala energijo elektronov, ki so uničevali opazovani vzorec.

Danes molibden množično uporabljamo predvsem v obliki  $\text{MoS}_2$  za razžvepljevanje nafte, v mazivih, sončnih celicah, fotokopirnih napravah in baterijah.

## 6 LJUBLJANSKE NANOCEVKE

Plastne kristale dihalogenidov mobildena in drugih prehodnih kovin je prof. dr. Velibor Marinković nad tri desetletja raziskoval v Laboratoriju za elektronsko mikroskopijo IJS, veliko odkritje pa se je posrečilo njegovi doktorantki Maji Remškar. Raziskovala je anorganske nanocevice, ki jih je ob tehnični pomoči Zore Škraba pred desetimi leti prvič sintetizirala na Institutu "Jožef Stefan".

Zaradi velike pozornosti, ki so jo vzbujale ogljikove nanocevice, so bile anorganske nanocevice iz  $\text{MoS}_2$  in  $\text{WS}_2$  kar nekako odrinjene v stran, čeravno jih je Reshef Tenne z Weizmannovega inštituta v Izraelu odkril že leta 1992, le nekaj mesecev po Iijimajevih ogljikovih "ceveh podobnih iglam".

<sup>18</sup> Auguste Bravais (\* 1811, † 1863 Senechal, 1995, 17, 19)

<sup>19</sup> Klein, 1989, 381

<sup>20</sup> Lačen Benedičič, 1999, 76–77

Sumio Iijima (\* 2. 5. 1939) je študiral v Tokiu in Sendaiju. Med letoma 1970 in 1982 je raziskoval kristalne snovi z visokoločljivimi elektronskimi mikroskopi državne univerze v Arizoni, vmes pa je leta 1979 obiskal univerzo Cambridge. Po vrnitvi na domači otok je do leta 1987 delal pri japonskem podjetju za razvoj raziskovanja, nato pa pri NEC-u v Tsukubi blizu Tokia, kar od leta 1999 usklajuje s predavanji na univerzi Meijo. Po objavi odkritja nanocevk 7. 11. 1991 je potreboval ducat let, da je svoj izum začel tržiti pri zaslonih prenosnih računalnikov, lahki teniški opremlin in vezjih računalniških komponent.

Dr. Maja Remškar je cevke pripravila na drugačen način kot Tenne. Prvič je kristale  $\text{MoS}_2$  opazovala na Institutu "Jožef Stefan" leta 1995 in takoj zaznala njihove posebnosti. Ugotovila je, da se uklonska slika na koncih iglic  $\text{MoS}_2$  razlikuje od slike s središčnih delov nanocevke. Igljice so imele kar nekaj mikrometrov premera, vendar so bile prepustne za stari presevani elektronski mikroskop Philips 300 pri 100 keV, ki ga je imela na razpolago. Uklonska slika se ni spreminjala med vrtenjem iglic  $\text{MoS}_2$  okoli osi, kar je pričalo o zavidanja vredni simetriji nenavadnih votlih cevk. Novo odkritje se je kazalo na ljubljanskem obzorju, čeravno naše raziskovalke sprva še niso poznale Tennejevih dosežkov. Prav to pa jim je dajalo veliko prednost, saj bi sicer nanocevk v Ljubljani ne sintetizirali na samosvoj način, ki ga Izraelci niso ne pričakovali ne predvideli. Ljubljanske nanocevk so bile občutno večje od Tennejevih, saj so imele do 20  $\mu\text{m}$  premera in so bile dolge več milimetrov. Dišalo je po nečem novem, še neodkritem.

Reshef Tenne (l. 1944) je bil rojen v Izraelu, ki je prav tedaj nastajal v pričakovanih dokončnega poraza izvajalcev holokausta. Diplomsko, magistrsko in doktorat je dobil na Židovski univerzi v Jeruzalemu kombinirajoč študij iz fizike in kemije. Po treh študijskih letih v Švici se je zaposlil v Weizmannovem inštitutu v Rehvotu v Izraelu, kjer je leta 1995 postal redni profesor. Poleti 1991 je gostoval na Tokijski univerzi in tam poslušal predavanje pet let starejšega Iijime o novem odkritju ogljikovih nanocev. Reshefu so takoj padle v oči posebnosti ogljika, ki se je v nanocevkah vedel podobno anorganskim snovem. Po vrnitvi domov se je posvetoval s sodelavci in po nekaj mesecih že poročal o prvih uspehih z anorganskimi nanocevkami. Sprva nikakor še ni mislil na prodajo in industrijsko uporabo svojih izumov na japonski način, saj so ga predvsem navduševale izredne lastnosti nanocev, katerih lastnosti lahko zaznavno predugačimo že z majhnimi spremembami premera in vijačnosti cevk. Lastnost je primerljiva z drugimi, danes priljubljenimi materiali, denimo z barvitimi spremembami tekočih kristalov ob majhnem naraščanju temperature ali pa s spremembami kristalnih struktur inkomenzurabilnih snovi ob faznih prehodih, raztegnjenih na široko temperaturno območje. Kmalu je Reshef ugotovil prednosti svojih anorganskih cevk pred Iijimovimi ob uporabah pri visokih temperaturah, tlakih in obtežitvah. Kljub temu pa imajo danes ogljikove nanocevk še vedno velike prednosti na trgu: kdor prvi pride, pač prvi melje.

Dr. Maja Remškar je prav tedaj začela podoktorsko raziskovanje na Zvezni politehniko v mestu Lausanne



Slika 6: Visokonapetostne kepaste napake in luščenje tanke plasti površine nanocevke, nastale zaradi dodatnega tlaka ob njenem upogibanju (foto: Maja Remškar)

(Švica). Tam je imela na razpolago odlične naprave za elektronsko mikroskopijo v duhu tradicij mikroskopiranja Hacquetovega lausanskega sodobnika Reynierja. Profesor Francis Levy ji je omogočil nadaljevanje raziskovanj neorganskih nanocev. Levy ni le zaslutil velikih možnosti novega odkritja, temveč je znal mlado raziskovalko ob enem še vsestransko podpreti. Švicarski akademski krogi so bili od nekdaj izredno gostoljubni do slovanskih znanstvenic in tudi Maji se je nasmehnila sreča. Odtlej si vsako leto privoščiti nekaj skrbno načrtovanih tednov raziskovanj v Lausannu, kjer na prvovrstnih napravah preizkusi doma razvite ideje.

Ljubljanski postopek je ponujal popolnejšo kristalno strukturo od izraelskih dosežkov ob boljšem razumevanju strukturnih lastnosti novih nanomaterialov. Za svoj prispevek o novih nanocevkah  $\text{MoS}_{2-x}\text{I}_y$  v reviji *Science* je dr. Maja Remškar leta 2001 dobila Zoisovo priznanje skupaj z dr. Alešem Mrzelom iz skupine prof. dr. D. Mihailovića. Seveda so Majina odkritja v svetu zelo odmevna. Leta 2004 je napisala



Slika 7: Prve anorganske nanocevk v Ljubljani: par nanocev  $\text{WS}_2$  raste iz notranjosti mikrocevi. Ožja cev s premerom 18 nm se dovolj enakomerno ovija okoli debelejšje cevk premera 40 nm. Druženje obeh cevk lahko razložimo s tvorbo vmesnih ploskev med kristalnima mrežama obeh cevk. Stik med cevkama je možen le v točkah, kjer sta urejenost in orientacija sten skladna s prostorsko grupo  $P6_3/mmc$  (foto: Maja Remškar).

edini slovenski prispevek v prestižno enciklopedijo o nanoznanosti in nanotehnologiji, ki jo izdaja mednarodna založba *Marcel Dekker, Inc.* Slovenijo je prepoznavno narisala na svetovni zemljevid dosežkov sodobnih nanotehnologij, istega leta pa tudi pregledni članek na povabilo najpomembnejše revije na področju novih materialov *Advanced Materials*.

Nanocevke  $\text{MoS}_2$  in  $\text{WS}_2$  so Maja in sodelavci sintetizirali v običajni kemični transportni reakciji, kot jo navadno uporabljamo za rast dihalogenih plastovitih kristalov. Žlahtne kovine so dodali žveplu, molibdenu ali volframu v razmerju 0,5 % za sintezo začetnega materiala pred začetkom transportne reakcije. Reakcija je tekla 22 dni pri temperaturi 1060 K v izpraznjeni silicijevi ampuli, izčrpani do podtlaka stotine paskala. Temperaturni gradient 5,6 K/cm v dobro izolirani ampuli je bil razmeroma majhen in je pomembno vplival na rast nanocevk.

Anorganske cevke ne zdržijo visokih tlakov, zato pa se s prepletjenostjo svojih vlaken močno upirajo silam natezanja. Cevi imajo izredno visoko razmerje med površino in maso, prav tako pa med prostornino in maso; oboje obeta koristno uporabo v industriji. Žal obeh razmerij še ne znamo natančno meriti: že sami po sebi sta namreč nestandardni, problem meritve pa dodatno zapletajo izredno majhne dimenzije vzorcev.

Razdalja med središči dobljenih približno enako debelih cevk  $\text{MoS}_2$  je 0,96 nm in je tako primerljiva z najmanjšimi nanocevkami iz ogljika. Te nanocevke rastejo v snopih z značilnimi premeri pol mikrometra, v dolžino pa segajo več deset mikrometrov pod vplivom katalizatorja  $\text{C}_{60}$ . Kataliza je v teh ozkih razmerah še dodatno zapleten pojav in pravega modela zanjo še nimamo. Tudi sočasna rast drugih spojin iz družine Mo-S-I dodatno zapleta razumevanje struktur. Stene nanocevk  $\text{MoS}_{2-x}\text{I}_y$  so zgrajene iz ene same plasti  $\text{MoS}_2$ .<sup>21</sup> Tako je v Ljubljani nastala prva enoplastna nanocevka anorganske spojine in z njo prvi molekularni kristal, zgrajen iz nanocevk.

Rast ljubljanskih nanocevk je tako podobna tisočkrat večjim Hacquetovim rožam; le razdalje so tisočkrat manjše. Namesto Hacquetovega mikroskopa je dr. Maja Remškar seveda morala uporabiti visokoločljivostni presevalni mikroskop.

Večje nanocevke  $\text{MoS}_2$  in  $\text{WS}_2$  so strukturno bolj raziskane. Še posebno zanimiva je vgrajena napetost v stenah cevk, ki je ocenjena na 4 GPa. Vsota prožnostne energije po posamezni primitivni celici kristala je v nanocevkah večja kot v večjih mikrocevkah, kjer se elastična energija porazdeli po večjem številu molekul in se ne relaksira. Kopičenje plasti molekul je pri nanocevkah premera do 200 nm

drugačno kot pri deset- in večkrat debelejših ceveh. Medtem ko mikrocevke rastejo posamič, nanocevke pogosto tvorijo vrvi in rastejo po več deset skupaj do dolžine nekaj milimetrov. Pri nanocevkah se posamezni primerki zlivajo, medtem ko gozd cevk raste s posamičnimi cevki-drevesi, med seboj ločenimi pod zelo majhnimi koti. Nestabilnost rasti tankih plasti molekul  $\text{MoS}_2$  v ploščato oblikovanih kristalih pri navadnih razmerah nanocevkam obenem omogoča rast v izjemno dolge votle strukture, ki bi gotovo navdušile celo starega Hacqueta. Seveda Hacquet s svojim mikroskopom ne bi mogel razločiti nanocevk.

Dodajanje zlata ali srebra v zmes prepreči spiralnost, ki jo sicer kažejo nanocevke iz čistega  $\text{MoS}_2$ . Stene cevk sestavljajo koaksialni valji. Žlahtne kovine se ne vežejo v notranjosti nanocevk, kjer za atome žlahtne kovine ni prostora, saj je tam razdalja med plastmi molekul  $\text{MoS}_2$  zmanjšana zaradi večjega notranjega tlaka. Prevladuje rast plasti za plastjo molekul. Žlahtne kovine so v plasteh neenakomerno razporejene, ker jih v notranjosti nanocevk praktično ni.

Vedno več sodobnih raziskovalcev raziskuje mehanske, fizikalne in katalitične značilnosti anorganskih cevk  $\text{MoS}_2$ . Na Institutu "Jožef Stefan" raziskuje organske nanocevke še močna skupina dr. Dragana Mihailovića, dr. Danila Suvorova in dr. Denisa Arčona.

Izraelci so objavili že prva teorijska izračunavanja z zmogljivimi računalniki; eksperimentalnemu delu so nakazali nove dimenzije s koristnimi napotki.<sup>22</sup> Že dr. Maja Remškar je napovedala da gre pri anorganskih nanocevkah za rast novih spojin, stabilnih le v valjasti geometriji. Pojem kristala, razvitega v Hacquetovi dobi, se prav danes hitro spreminja ob preučevanju novih simetrij in še posebno kvazikristalov in nanocevk, ki jih Hacquetovi sodobniki nikakor niso pričakovali. Res je bil opis pravilnosti kristalov že takoj sprva nekoliko prisiljen, saj so vzporedno odkrivali tekoče kristale in druge oblike, ki nikoli niso bile popolnoma skladne s sistematičnim razvrščanjem "navadnih" kristalov. Kljub temu se je opis idealne kristalne mreže Schulza in sodobnikov obdržal do danes, ko očitno kar kliče po spremembah. Zdi se, da idealnih pravilnih struktur v naravi ni, tako kot jih ni v odnosih med ljudmi. Nedavna uradna sprememba opisuje kristale predvsem v povezavi z njihovim vedenjem do rentgenskih žarkov.<sup>23</sup>

Novi vpliv geometrije na pojmovanje stabilnosti v kemiji spominja na prevrat, ki so ga raziskovanja geometrijskih simetrij pred stoletjem sprožila v fiziki visokih hitrosti in velikih razdalj ob Einsteinovem

<sup>21</sup> Panjan, 2001, 15; Remškar in drugi, 2001. Za pojasnila in dopolnila se zahvaljujem dr. Maji Remškar.

<sup>22</sup> Seifert, Köhler, Tenne, 2002, 2497

<sup>23</sup> Za opombo se zahvaljujem prof. dr. Janezu Dolinšku.



"čudovitem" letu. Med pomembne lastnosti kemijske spojine sodobni kristalografiji postopoma uvrščajo še geometrijsko simetrijo, o kateri se pri nekdanji premajhni ločljivosti še ni bilo mogoče pogovarjati. Zmogljivejše naprave odpirajo nove dimenzije znanja, podobno kot se to dogaja pri bolj razvpitih, dražjih in vedno močnejših trkalnikih osnovnih delcev.

Nanoznanost je že uveljavljen pojem, anorganske nanocevke kot njen del pa še ne. To bodo postale, ko si bodo raziskovalci nanocevk privoščili svojo lastno monografijo. Trinajst plodnih let po odkritju je za dobro knjigo seveda že skrajni čas, saj bo pomagalo novincem ob prvih korakih v obetajoče novo znanstveno področje.

## 7 SKLEP

Uspehi v znanosti so plod nenadnega prebliska, odkritja. Odkritja pa ni in ni brez trdega predhodnega dela. Plodno raziskovanje vedno temelji na ramenih številnih znanstvenikov preteklih desetletij, stoletij, ki s svojimi prispevki utemeljijo in omogočijo izum. Zaradi pomanjkanja denarja in presežka lokalnih zdrah so velika odkritja v majhni Sloveniji redka. Nanocevke same po sebi niso velike; prav zato bodo morda kar pravnjše za paradnega konja majhne slovenske raziskovalne srenje.

## LITERATURA

- Cantor, Moritz Benedict. 1901. *Vorlesungen über Geschichte der Mathematik*. Leipzig: B. G. Treubner. 3. del
- Diogenov, G. G. 1960. *Istorija odkritja himičeskih elementov*. Moskva: Ministrstvo prosvetščenijsa RSFSR
- Eckert, Michael, Schubert, Helmut, Torkar, Gisela. 1992. The roots of Solid-State Physics Before Quantum Mechanics. *Out of the Crystal Maze. Chapters from the History of Solid-State Physics*. 3–87
- Euler, Leonhard. 1758. Elementa doctrinae solidorum. *Novi Commentarii Academiae Scient. Imp. Petropolitanae ad annum 1752 et 1753*. 4: 109–140. Ponatis: *Opera Omnia* (1). 26: 72–93
- Hacquet, Balthazar. 1777. Beschreibung und Abbildung einer zweifelhaften Pflanze, welche man gemeinlich zu den Harftermossen (Byssus Botanicorum) rechnet. Von Hacquet, Prof. zu Laibach. *Beschäftigung der berlinischen Gesellschaft naturforschender Freunde*. 3/1: 241–252
- Hacquet, Balthazar. 1790. Über eine besondere Bildung des Eises von Jahr 1789. Aus einem Schreiben des Herr Prof. Hacquet an dem Herausgeber. *Magazin für das Neueste aus der Physik und Naturgeschichte*. 13te Büch, 7ten Bandes, Ites Stück: 20–28
- Hauptman, Herbert A. november 1989. The Phase Problem of X-ray Crystallography. *Physics Today*. 24–29
- Iijima, Sumio. 7. 11. 1991. Helical Microtubules of Graphitic Carbon. *Nature*. 354: 56–58
- Irena Lačen Benedičič. 1999. Pridobivanje železa v jeseniških plavžih. *Kronika*. 47/1–2: 73–88
- Kersnik, Janez Krsnik. 1811. *Inventaire*. Zgodovinski muzej Ljubljana, akc. fond 1, Arh.enota 53
- Klein, Felix. 1926. *Vorlesungen über die Entwicklung der Mathematik im 19. Jahrhundert*. Berlin: Springer. Ruski prevod: 1989. Moskva: Nauka
- Panjan, Peter. 2001. Sinteza nanocevk MoS<sub>2</sub> – odmevno odkritje znanstvenikov (sic!) z Instituta "Jožef Stefan". *Vakuumist*. 21/2: 15–16
- Remškar, Maja, Mrzel, Aleš, Škraba, Zora, Jesih, Adolf, Čeh, Miran, Demšar, Jure, Sadelmann, Perre, Lévy, Francis, Mihailović, Dragan. 20. 4. 2001. Self-Assembly of Subnanometer-Diameter Single-Wall MoS<sub>2</sub> Nanotubes. *Science*. 292/5516: 479–481
- Rezanov, I. A. 1988. Istorija stanovenija nauk o zemle. *VIET*. 2: 25–35
- Schulz pl. Strassnitzki, Karol. 1827. Das geradlinige Dreieck und die dreiseitige Pyramide nach allen Analogie dargestellt. Wien: J. G. Heubner
- Schulz pl. Strassnitzki, Karol. 1835. Beitrage zur Discussion des Eulerschen Lehrsatzes von Polyedern in Beziehung auf die neulich bemerkten Ausnahmen desselben. *Journal für die reine und angewandte Mathematik (Berlin, ur. A. L. Crelle)*. 14/1: 83–87. Tabla I, slike 6–9
- Seifert, G., Köhler, T., Tenne, R. 2003. *J. Phys. Chem. B* 106: 2497
- Senechal, Majorie. 1995. *Quasicrystals and Geometry*. Cambridge: University Press.
- Stiller, Wolfgang. 1989. *Ludwig Boltzmann*. Thun, Frankfurt am Main: Harri Deutsch
- Tartini, Giuseppe. 1977. *Scienza Platonica fondata nel Cerchio*. Padova: Cedam-Casa Editrice Dott. Antonio Milani
- Tenne, R., Margulis, L., Genut, M., Hodes, G. 1992. Polyhedral and Cylindrical Structures of WS<sub>2</sub>. *Nature*. 360: 444
- Tišler, Miha. 2003. Prispevki kemije k evropski kulturi in civilizaciji. Ljubljana: SAZU

## DRUŠTVENE NOVICE

### PRVI DELOVNI SESTANEK MED INSTITUTOM "JOŽEF STEFAN" IN RAZISKOVALNIM CENTROM V JÜLICHU V NEMČIJI

Konec meseca septembra je nekaj članov društva po službeni dolžnosti obiskalo Inštitut za plazemsko fiziko (*Institut für Plasmaphysik*) v Raziskovalnem centru (*Forschungszentrum*) v Jülichu. Tam smo imeli delovni sestanek o sodelovanju na področju znanstvenih raziskav plazemske fuzije. V Jülichu se namreč nahaja eksperimentalni reaktor tokamak TEXTOR, na katerem bodo potekale raziskave. V evropski program fuzijskih raziskav so slovenski raziskovalci vključeni že od leta 2001. Od letošnjega leta, ko je Slovenija tudi uradno s podpisom pogodbe pristopila k EURATOM-u (*European Atomic Energy Community*) in prav tako tudi k evropskemu sporazumu o razvoju fuzije (*EFDA – European Fusion Development Agreement*), pa se je sodelovanje še bolj poglobilo. Letos je končno padla tudi odločitev, da bo gradnja novega fuzijskega reaktorja ITER potekala na jugu Francije v kraju Cadarache. Do končnega delujočega reaktorja, ki bo na osnovi jedrske fuzije proizvajal električno energijo, pa je še dolga pot, saj je treba rešiti še veliko znanstvenih in tehnoloških vprašanj.

Na sestanku smo različne skupine z Instituta "Jožef Stefan" predstavile svojo raziskovalno dejavnost in svoje merilne metode. Raziskovalci iz nemškega Raziskovalnega centra pa so predstavili svoje raziskave in probleme, s katerimi se spopadajo. Na koncu je sledila podrobna diskusija o možnem medsebojnem sodelovanju in o rešitvi problemov. Tako bodo najobsežnejše raziskave potekale predvsem na področju interakcije plazme s površinami fuzijsko relevantnih materialov, kot so W, C, B, Be, CFC (*Carbon Fiber Composite*), ki se uporabljajo v tovrstnih reaktorjih. Tu je npr. mišljen študij erozije in nanosa teh materialov.

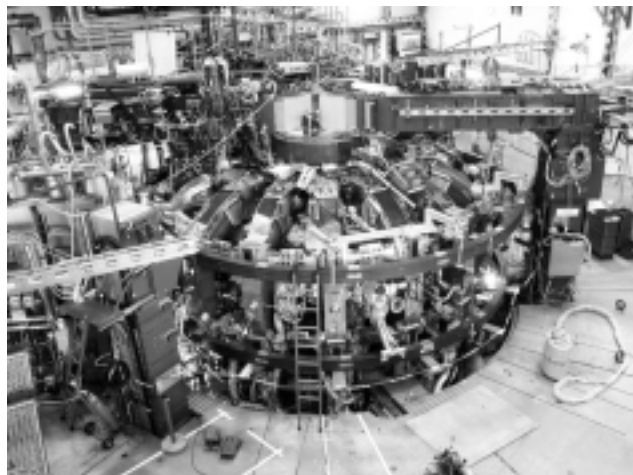
Odsek F2 bo vzorce različnih materialov iz reaktorja analiziral z metodami PIXE, RBS, ERDA in NRA, odsek F4 pa z AES, XPS, AFM in SEM. Potekale bodo tudi raziskave vibracijsko vzbujenih vodikovih in devterijevih molekul in njihove reakcije s površinami omenjenih materialov. Izvajali bomo tudi meritve rekombinacije vodikovih atomov na teh materialih ter vpliv morfologije materialov na proces rekombinacije. Dogovorili smo se, da bomo s posebno sondo, ki je bila razvita v naših laboratorijih, v TEXTOR-ju izmerili parametre plazme, katere nujno potrebujejo za natančno teoretično modeliranje različnih pogojev, do katerih lahko pride v reaktorju. Nepoznanje vhodnih podatkov v modelu namreč lahko povzroči popolnoma drugačno napoved rezultata. Ogledali smo si njihov fuzijski reaktor TEXTOR in pa še posebej del reaktorja, kamor bomo namestili našo sondo. Ugotovili smo, da bo montaža sonde zaradi ekstremnih razmer v reaktorju izredno težka, vendar kljub temu izvedljiva. Sondo bo treba nekoliko spremeniti, da bo kompatibilna z njihovim vakuumskim sistemom, ter jo tudi zaščititi pred sevanjem.

V prihodnje načrtujemo nov obisk, kjer bomo že skušali opraviti preliminarne meritve. Rezultati teh raziskav naj bi pripomogli k večjemu razumevanju procesov, ki potekajo v plazmi in pri interakciji plazme s stenami fuzijskega reaktorja, poleg tega pa bi dali tudi ustrezne podatke za programe, s katerimi modelirajo interakcije plazemskih delcev s steno reaktorja.

Alenka Vesel in Miran Mozetič  
Institut "Jožef Stefan", Ljubljana



Kontrolna soba

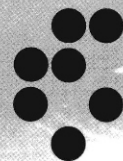


Tokamak TEXTOR

# Center za trde prevleke

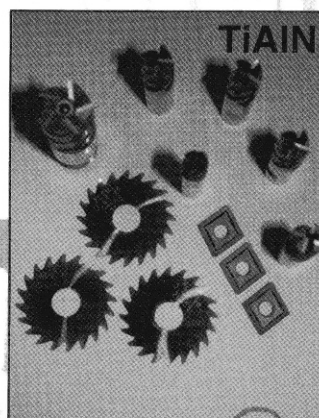
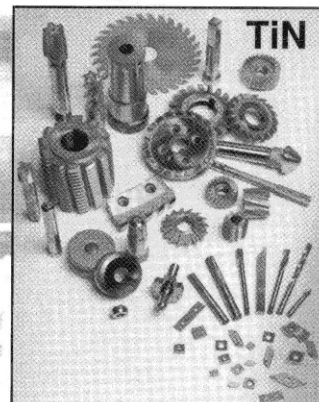
Institut "Jožef Stefan"

Ljubljanska 80/I, 1230 Domžale

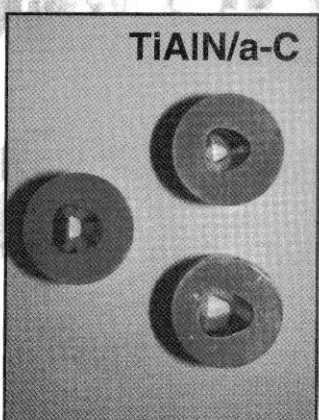
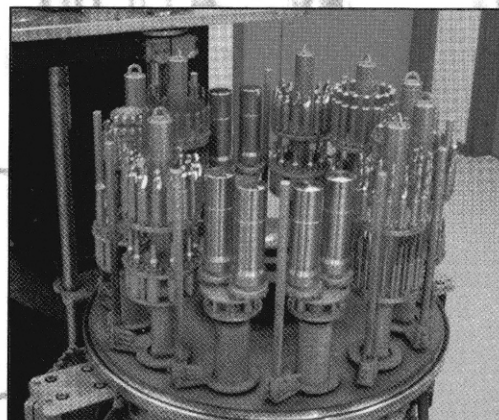
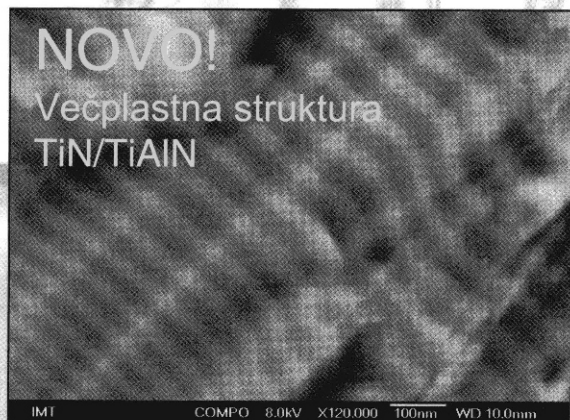
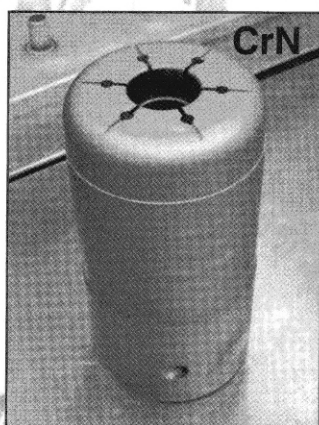


1985–2005

Letos praznujemo 20-letnico Centra



V **Centru za trde prevleke** na Institutu "Jožef Stefan" se že 20 let ukvarjamo z nanašanjem PVD trdih zaščitnih prevlek na rezalna orodja, orodja za hladno in toplo preoblikovanje, ploščice iz karbidne trdine in druga orodja. V Centru imamo dve profesionalni Balzersovi napravi BAI 730 za nanos prevlek **TiN** in **CrN** pri temperaturi 450 °C. V novi CemeConovi napravi CC800 nanašamo poleg **TiN** in **CrN** tudi večkomponentne (**TiAlN**) in večplastne prevleke (npr. **TiN/TiAlN**) ter tanke plasti trdih maziv (npr. **a-C**). Največja dimenzija orodij in strojnih delov, ki jih lahko prekrijemo, je 400 mm v premeru in 400 mm v višino.



Dodatne informacije:

<http://www.ijs.si/ijs/f3/ijs-dept-f3.html-l2>

tel.: 01 724 4315; faks: 01 724 4316, el. pošta: [ctp@ijs.si](mailto:ctp@ijs.si) [peter.panjan@ijs.si](mailto:peter.panjan@ijs.si)

# SmartTest

## The solution for your quality requirements

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



# TPR 280

## Total pressure measurement with analog signal output

- ▶ Measurement range from  $5 \cdot 10^{-4}$  mbar to 1000 mbar
- ▶ Compact and rugged
- ▶ Stable and rapid measurements



**PFEIFFER**



**VACUUM**

*Austria & C.E. Europe*

**Pfeiffer Vacuum Austria GmbH**

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

**SCAN d.d.o Slovenija**

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

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