

ICONISMCUS XI

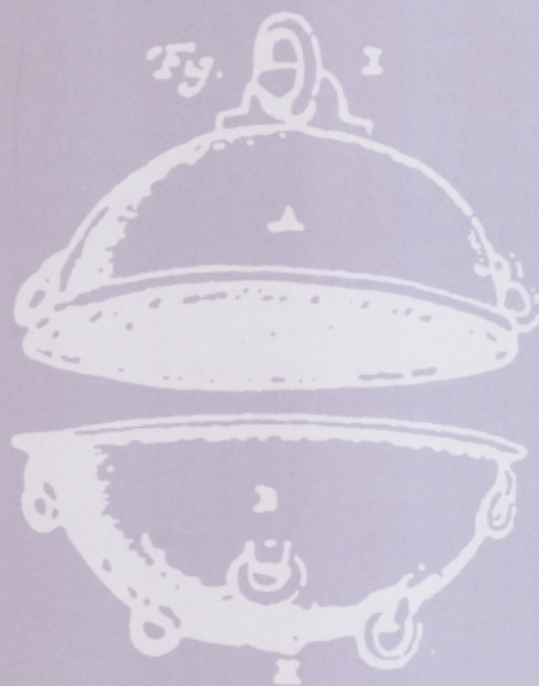


Fig. IV.

VAKUUMIST

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



42 let
DVTS

Fig. II.

LJUBLJANA, MAREC 2001

ISSN 0351-9716

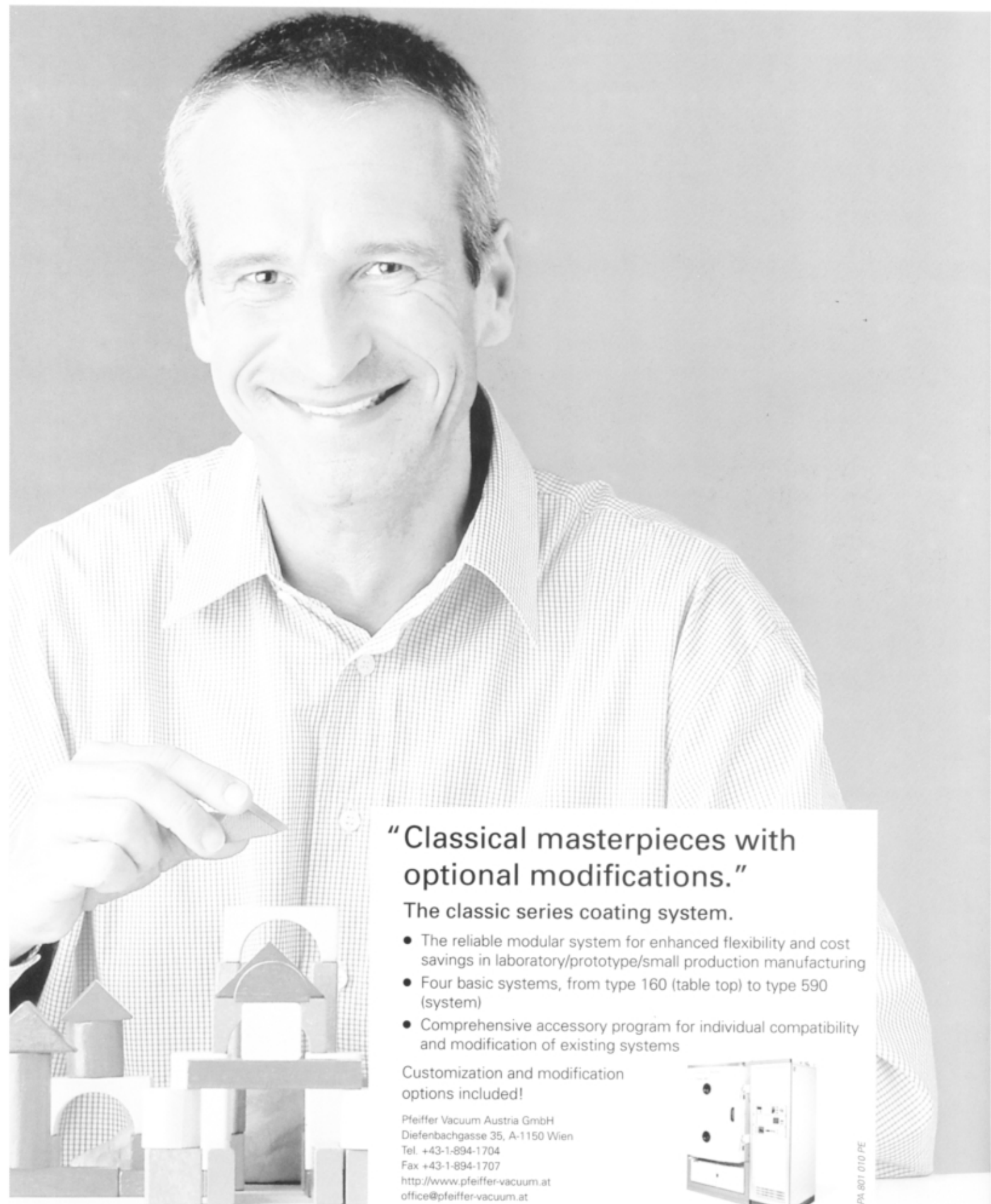
LETNIK 21, ŠT. 1 2001

UDK 533.5.62:539.2:669-982



SCAN d.o.o. zastopniško servisno podjetje
Breg ob Kokri 7, 4205 Preddvor, Slovenija
Tel.: 04 27 50 200, Fax: 04 27 50 540,

PFEIFFER  VACUUM



“Classical masterpieces with optional modifications.”

The classic series coating system.

- The reliable modular system for enhanced flexibility and cost savings in laboratory/prototype/small production manufacturing
- Four basic systems, from type 160 (table top) to type 590 (system)
- Comprehensive accessory program for individual compatibility and modification of existing systems

Customization and modification options included!

Pfeiffer Vacuum Austria GmbH
Diefenbachgasse 35, A-1150 Wien
Tel. +43-1-894-1704
Fax +43-1-894-1707
<http://www.pfeiffer-vacuum.at>
office@pfeiffer-vacuum.at



PA 801 010 PE

VSEBINA

Fazna meja kovina/polprevodnik (J. Kovač)

Spektralno selektivne površine za sončne zbiralnike in sončne fasade zgradb
(A. Šurca Vuk, J. Živković, U. Opara Krašovec, B. Orel, M. Köhl)

Priprava tankoplastnih vzorcev za presevno elektronsko mikroskopijo (M. Čekada, P. Panjan)

Aktivacija površine poliestra Mylar v kisikovi plazmi (A. Vesel, M. Mozetič, P. Panjan)

J.J. Thomsonovo raziskovanje »negativnih in pozitivnih žarkov« –
1. del: Thomsonovo raziskovanje »katodnih žarkov« (S. Južnič)

NASVETI - Meritve končnega tlaka rotacijskih vakuumskih črpalk (J. Gasperič)

OBVESTILA

Obvestilo

Naročnike Vakuumista prosimo,
da čim prej poravnate naročnino
za leto 2001.

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

SPONZORJI VAKUUMISTA:

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

VAKUUMIST

- Izdaja Društvo za vakuumsko tehniko Slovenije
- Glavni in odgovorni urednik: dr. Peter Panjan
- Uredniški odbor: mag. Andrej Demšar, dr. Jože Gasperič (urednik za področje vakuumске tehnike in sistemov), dr. Bojan Jenko, dr. Monika Jenko (urednica za področje vakuumске metalurgije), dr. Stanislav Južnič, dr. Janez Kovač, dr. Ingrid Milošev, dr. Miran Mozetič, dr. Vinko Nemanič, Marjan Olenik, dr. Boris Orel, mag. Andrej Pregelj, dr. Vasilij Prešern in dr. Anton Zalar
- Lektor: dr. Jože Gasperič
- Korektor: mag. Miha Čekada
- Naslov: Uredništvo Vakuumista, Društvo za vakuumsko tehniko Slovenije, Teslova 30, 1000 Ljubljana, tel. (01)477 66 00
- Elektronska pošta: DVTS.group@guest.arnes.si
- Domača stran DVTS: <http://www2.arnes.si/guest/ljdvts/index.htm>
- Številka žiro računa: Društvo za vakuumsko tehniko Slovenije, 50101-678-52240
- Oblikovanje naslovne strani: Ignac Kofol
- Grafična obdelava teksta: Jana Strušnik
- Tisk: Littera picta, d.o.o., Rožna dolina, c. IV/32-36, 1000 Ljubljana
- Naklada 400 izvodov

FAZNA MEJA KOVINA/POLPREVODNIK

Janez Kovač, Inštitut za tehnologijo površin in optoelektroniko - ITPO, Teslova 30, 1000 Ljubljana

Metal/semiconductor interface

ABSTRACT

Electrical properties of metal/semiconductor junctions depend on characteristics of the interface between materials. Methods for surface characterisation can be used to investigate model interfaces as a thin adsorbed layer of metal that can present the initial stage of junction formation. This microscopic approach can be complementary to the measurements of electrical characteristics (I-U, C-U).

We present a study performed in order to improve the understanding of microscopic morphological effects during the formation and evolution of metal/semiconductor interfaces and electronic properties of these interfaces. For this purpose we studied the interaction between deposited Au thin films and interfaces Ag/Si(111) containing different morphological phases formed at elevated temperatures. By means of spatially resolved Si 2p, Ag 3d and Au 4f photoelectron spectra, obtained with the new photoelectron microscope at the Elettra synchrotron radiation facility, the composition and chemical status at interfaces were examined. The electronic properties of different phases were deduced from the shift of the Si 2p and valence band spectra.

POVZETEK

Elektronske lastnosti spoja kovina/polprevodnik so odvisne od narave fazne meje med materialoma. Z metodami za preiskavo površin lahko preiskujemo modelno fazno mejo, kot je tanka adsorbirana plast kovine, kar pomeni začetno fazo nastajanja spoja kovina/polprevodnik. Ta mikroskopski način je lahko komplementaren k meritvam električnih karakteristik spoja (I-U, C-U).

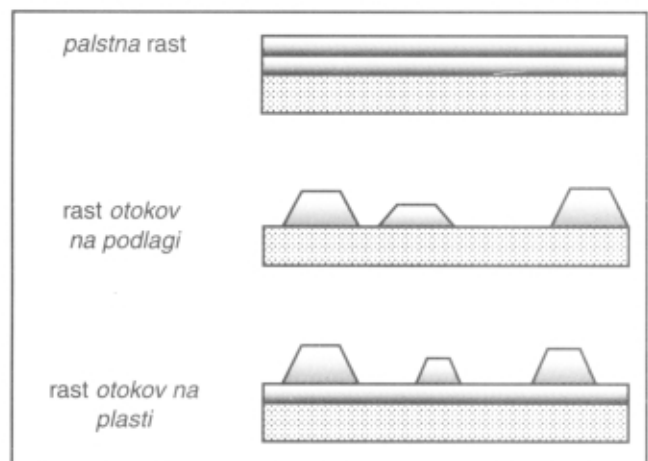
Da bi prispevali k razumevanju mikroskopskih vplivov morfologije na nastanek fazne meje kovina/polprevodnik in na elektronske lastnosti na meji smo preiskali interakcijo med naporjeno kovinsko plastjo Au in različnimi morfološkimi fazami na fazni meji Ag/Si(111), ki nastanejo pri povišani temperaturi. Iz fotoelektronskih spektrov Si 2p, Ag 3d in Au 4f, dobljenih s fotoelektronskim mikroskopom na sinhronu Elettra, smo sklepali na sestavo, kemijsko stanje in iz premika spektra Si 2p ter valenčnega pasu na elektronske lastnosti različnih faz.

1 Uvod

Spoj kovina/polprevodnik je pomemben sestavni del elektronskih in optoelektronskih elementov /1/. Kljub obsežnim preiskavam še vedno ni zadovoljivo pojasnjeno, kaj vpliva na kemijske, strukturne in elektronske lastnosti na fazni meji med kovino in polprevodnikom, ki določajo električne karakteristike spoja /2/. Problem je zanimiv s tehnološkega stališča izdelave elektronskih naprav, kakor tudi s stališča razumevanja osnovnih procesov, ki potekajo na faznih mejah.

Fazna meja med kovino in polprevodnikom ni inerten sistem. Med nastankom in delovanjem elektronske komponente lahko poteče kemična reakcija, nastanejo nove spojine ali pa pride do difuzije in mešanja atomov pri povišani temperaturi ali pod vplivom električnega polja. Interakcija na fazni meji vpliva na elektronske lastnosti ob meji, ki se razlikujejo od tistih v kovini in polprevodniški podlagi. Spoj kovina/polprevodnik lahko kaže usmerniške lastnosti in ga imenujemo Schottkyjeva dioda ali pa je ohmski kontakt. V Schottkyjevi diodi je višina potencialne pregrade (Schottkyjeva pregrada) ob fazni meji tista, ki odločilno vpliva na tokovne karakteristike spoja.

Za kvalitetno izvedbo spoja kovina/polprevodnik je zaželena kontrolirana in plastna rast kovinske plasti na polprevodniku. Velikokrat pa takšne rasti ni mogoče doseči in nastane lateralno nezvezna kovinska plast, ki vsebuje faze z različno sestavo, strukturo in elektronskimi lastnostmi. Pri pripravi plasti v vakuumskem okolju potekajo med rastjo plasti različni procesi kot npr.: kondenzacija, difuzija atomov po površini, adsorpcija na posebnih mestih, nukleacija v otoke, interdifuzija, desorpcija itd. Pogoji, ki določa način rasti, je površinska napetost γ ali prosta energija, potrebna za nastanek enote nove površine. V splošnem razlikujemo tri načine rasti plasti, ki so prikazani na sliki 1.



Slika 1: Načini rasti kovinske plasti na podlagi

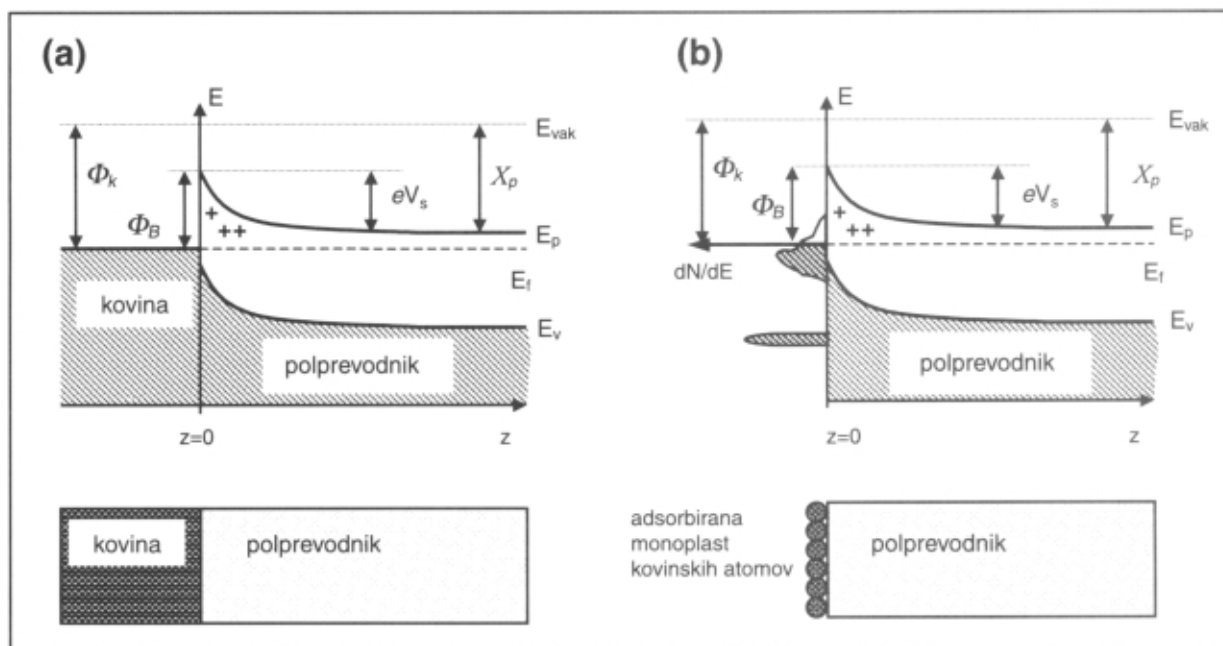
- 1) **Plastna rast**, imenovana tudi način Frank-van der Merve. Tu je interakcija med atomi iz podlage in atomi v plasti močnejša od interakcije med atomi v plasti. Vsaka naslednja plast začne rasti po končani prejšnji plasti.
- 2) Rast **otokov na podlagi**, imenovana tudi način Vollmer-Weber. Tu se nanosena plast zbere v 3D-otokih, ki so neposredno na površini podlage. V tem primeru je interakcija med sosednjimi atomi v plasti močnejša od tiste med atomi iz plasti in podlage.
- 3) Rast **otokov na plasti**, imenovana tudi način Stranski-Krastanov, je vmesni primer. Po nastanku ene plasti (lahko tudi več) na njej nastajajo 3D-otoki. Vzrok za takšno rast je lahko neskladje med velikostjo in simetrijo mreže podlage in rastoče plasti. Zaradi tega se ne nadaljuje začeta rast prve atomske plasti v drugi. Nastajanje 3D-otokov lahko opazimo tudi pri segrevanju tankih plasti, ki so rasle pri nižjih temperaturah v plastnem načinu.

2 Modelne fazne meje kovina/polprevodnik

Osnovni problem pri pripravi spoja kovina/polprevodnik je, (i) kako na kontroliran način vplivati na elektronske lastnosti (npr. vpetje Fermijevega nivoja) in (ii) kako kontrolirano vplivati na rast kovinske plasti na polprevodniku. Pri iskanju odgovorov na ta vprašanja pomagajo študije na modelih faznih mej, kot je tanka adsorbirana plast kovine na polprevodniškem monokristalu. Pri takšnih plasteh še ne moremo govoriti o spoju kovina/polprevodnik, lahko pa v tem vidimo začetno fazo nastajanja takšnega spoja. Adsorbirana plast ima elektronsko strukturo, ki izraža interakcijo med atomi kovine in polprevodnika. V takšni plasti nastanejo nova lokalizirana elektronska stanja, ki lahko ležijo v energijski reži polprevodnika. Možni mehanizmi za nastanek teh stanj so bili že predstavljeni v tej reviji /3/. Ta stanja vplivajo na prenos naboja med polprevodnikom in kovinsko plastjo, posledično na vpetje Fermijevega nivoja in s tem na nastanek plasti spremenjenega naboja pod adsorbirano plastjo. Elektronska stanja na fazni meji so lahko porazdeljena zvezno okoli Fermijevega nivoja (imajo kovinski značaj) ali pa so nezvezna in jim pripišemo polprevodniški značaj. Ker je adsorbirana plast kovine dvodimenzionalni (2D) sistem, ne moremo neposredno primerjati električnih karakteristik takšne plasti in karakteristik že izoblikovanega spoja, kot je npr. tok v prečni smeri na fazno mejo. Lahko pa sklepamo iz elektronskih lastnosti teh 2D-faz na elektronske lastnosti spoja kovina/polprevodnik, ki nastane z nadaljnjim nanašanjem kovinske plasti. Slika 2 prikazuje ukrivitev energijskih pasov na fazni meji med kovino in polprevodnikom ter za tanko adsorbirano plast kovine na polprevodniku. S slike je razvidno, da sta ukrivitvi podobni in da je adsorbirana plast kovine primeren model za spoj kovina/polprevodnik.

Preiskave modelnih sistemov se začnejo s pripravo čiste površine monokristala polprevodnika, na katero z naprevanjem nanese ultra tanke kovinske plasti. Že na sami površini monokristala se navadno spremeni lega atomov v zadnji plasti glede na atomsko rešetko v notranjosti kristala. Vzrok je rekonstrukcija in relaksacija zadnje plasti zaradi tendence kristala, da bi zmanjšal površinsko energijo. Pri tem na površini monokristala nastanejo faze, ki se po strukturi, simetriji in elektronskih lastnostih razlikujejo od tistih v notranjosti kristala. Tako na primer na površini Si(111) označimo simetrijo rekonstruiranih 2D-faz s 7x7 ali 2x1, kar pomeni dimenzijo robov osnovne celice faze na površini, izraženo z velikostjo kristalne rešetke podlage.

Plasti, ki jih preiskujemo na opisanih modelih, so debele od dela atomske monoplasi do nekaj monoplasi in imajo značaj površine, zato jih lahko analiziramo z metodami za preiskavo površin. Zelo primerna metoda za preiskavo sestave, kemičnega stanja elementov in elektronskih lastnosti faz na fazni meji kovina/polprevodnik je fotoelektronska spektroskopija /4/. Metoda je občutljiva samo za nekaj atomskih monoplasi, kar omogoča, da v elektronskih lastnostih izločimo prispevek iz notranjosti kristala. Iz oblike fotoelektronskih vrhov in valenčnega pasu, sklepamo na interakcijo med atomi adsorbirane plasti in podlago. Iz zasedenosti elektronskih stanj tik pod Fermijevim nivojem, ki določa elektronska stanja z vezavno energijo 0 eV, lahko sklepamo na polprevodniški ali kovinski značaj opazovane faze na površini vzorca. Iz premika fotoelektronskega vrha iz materiala podlage pa lahko sklepamo na ukrivitev elektronskih pasov pod adsorbirano plastjo. Iz tega podatka lahko izračunamo višino Schottkyjeve pregrade na fazni meji. Poseben razmah te metode je bil dosežen z uporabo sinhrotronske



Slika 2: Energijski pasovi na fazni meji (a) kovina/polprevodnik in (b) za monoplast kovine na polprevodniku. Simboli na sliki pomenijo: Φ_k izstopno delo kovine, χ_p elektronska afiniteta polprevodnika, eV_s ukrivljenost pasov, Φ_B Schottkyjeva pregrada, E_{vak} energija vakuumskega in E_F Fermijevega energijskega nivoja ter E_P in E_V energiji robov prevodnega in valenčnega pasu.

svetlobe za vzbujanje fotoelektronov. Visoka intenziteta in monokromatičnost te svetlobe omogočata snemanje energijsko in lateralno visoko ločljivih spektrov.

Elektronske lastnosti nastalih faz na fazni meji lahko izmerimo tudi s tunelsko (STM) ali balistično elektronsko mikroskopijo (BEEM). S tunelskim mikroskopom in uklonom nizkoenergijskih elektronov (LEED) lahko določimo njihovo geometrijsko strukturo. S spektroskopijo Augerjevih elektronov (AES) lahko določimo sestavo na fazni meji. Kombinacija te metode in nizkoenergijskega elektronskega uklona (AES/LEED) je zelo učinkovita pri določanju faznih diagramov površinskih struktur na faznih mejah. Poseben pomen pri študiju modelov fazne meje imajo teoretične študije, ki na osnovi medatomskega potenciala in geometrijske strukture fazne meje poskusijo predvideti elektronsko strukturo meje.

Redkeje se na modelnih faznih mejah izvajajo meritve električnih karakteristik I-U in C-U. Za izvedbo meritev je potrebno nanesti plast kovine (okoli 100 nm), ki lahko vpliva na lastnosti opazovane fazne meje.

3 Primer preiskav faznih mej v sistemu (Au, Ag)/Si(111)-7x7

Nadalje predstavljamo rezultate nekaterih preiskav na heterogenih modelnih faznih mejah, ki smo jih izvedli, da bi pojasnili vlogo nehomogenosti na fazni meji in da bi preiskali medsebojni vpliv dveh kovin na preoblikovanje fazne meje /5-7/. Preiskave faznih mej med kovino in polprevodnikom so bile namreč v preteklosti večinoma omejene na enokomponentne kovinske plasti na polprevodniku. Pričakovati je, da bi lahko z uporabo dodatnega elementa dosegli želene lastnosti, kot so večja termična obstojnost, epitaksialna rast, drugačne elektronske lastnosti itd.

Odločili smo se za preiskave faznih mej, ki nastanejo po interakciji med eno- in dvokomponentnimi plastmi kovine Ag in zlitine AuAg ter podlago Si(111). Sistem AuAg/Si smo izbrali zato, ker pri interakciji med Si in Au ter Ag pri višjih temperaturah nastanejo v plasti na fazni meji nove faze z različno sestavo in strukturo. Novo nastale faze so mikrometrskih dimenzij in lahko delujejo kot izviri ali ponori materiala pri nadaljnjem nanosu kovinskih plasti.

V preteklosti sta bili fazni meji Ag/Si(111) in Au/Si(111) med najbolj preučevanimi /3, 8-10/. Zaradi ostre meje in metastabilnih reakcijskih produktov sta bili omenjeni fazni meji vzeti kot splošni prototip fazne meje med kovino in polprevodnikom. Oba sistema imata za primer kosovnega materiala evtektični fazni diagram, ki ne predvideva tvorbe stabilnih reakcijskih produktov. Čeprav sta Ag in Au plemeniti kovini in sta sorodni po elektronski strukturi, navedeni fazni meji kažeta različne lastnosti. Na fazni meji med plastjo Au in Si(111) pri sobni temperaturi pride do prekinitve močne kovalentne vezi Si-Si in do nastanka plasti Au-Si na plasti Au, ko debelina nanosa preseže kritično debelino 3-4 monoplasi. Nasprotno pa pri enakih razmerah fazna meja Ag/Si(111) ostane ostra. Pri temperaturah od 250 do 450 °C se tanki plasti Au in Ag na Si(111) preoblikujeta po načinu Stranski-Krastanov, kar pomeni, da se izoblikuje heterogena fazna meja; dvodimenzionalna (2D) faza z urejeno strukturo $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$ je prekrita s tridimenzionalnimi (3D) otoki. V nadaljevanju

bomo zaradi krajše pisave označili 2D-faze s strukturo $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$ z oznako $\sqrt{3}$ -Au/Si in $\sqrt{3}$ -Ag/Si. Elektronske lastnosti 2D-faz obeh sistemov se razlikujejo. Analiza valenčnega pasu je za fazo $\sqrt{3}$ -Ag/Si pokazala polprevodniški značaj, medtem ko za fazo $\sqrt{3}$ -Au/Si kovinskega.

Manj so poznane fazne meje med dvokomponentnimi kovinskimi plastmi AgAu in Si(111). V plasti ob meji so strukturne študije pokazale obstoj različnih 2D-faz in 3D-otokov in da vrstni red nanašanja kovin vpliva na njihove lastnosti /11, 12/. Bilo je ugotovljeno, da se ob takšnih mejah odvijajo naslednji procesi: (i) substitucija in odstranitev atomov Ag, vezanih z Si, z atomi Au; (ii) z Au pospešena difuzija atomov Si skozi kovinsko plast AgAu; (iii) nastanek urejene 2D-faze, ki vsebuje atome obeh kovin; (iv) nastanek plasti spojine Ag-Au-Si in (v) epitaksialna rast novo nanosenih plasti na fazah s strukturo $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$ pri sobni temperaturi. Zaradi slabe lateralne ločljivosti uporabljenih analitičnih metod do sedaj še ni bilo pojasnjeno, kakšno vlogo imajo pri tem mikrostrukture, kot so 3D-otoki.

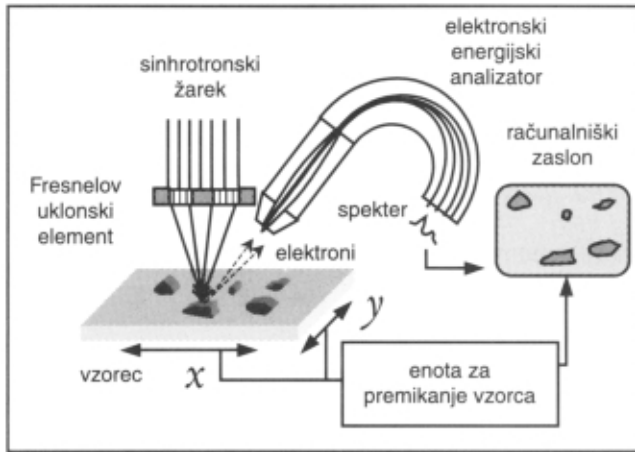
4 Priprava vzorcev

Vzorci smo pripravili v ultra visokem vakuumu na rezinah monokristala Si z orientacijo (111). Vsebovale so primesi tipa n (dušik) koncentracij od 10^{16} do 10^{17} atomov/cm³. Velikost vzorcev je bila 5 x 10 mm, njihova debelina pa 0,3 mm. Po rekonstrukciji površine smo preverili nastalo strukturo 7x7 z uklonom nizkoenergijskih elektronov in kontaminacijo površine s spektroskopijo Augerjevih elektronov. Fazno mejo Ag/Si(111) smo pripravili tako, da smo na površino Si(111)-7x7 naparili 4 monoplasi Ag in vzorec uporovno segreli na 530 °C za 15 minut. Debelino nanosene plasti smo preverili z razmerjem signalov kovine in Si iz spektrov Augerjevih elektronov. Po segrevanju smo preverili nastanek novih 2D-faz z uklonom nizkoenergijskih elektronov.

5 Preiskovalne metode

Slabo poznavanje pojavov na mikrometrski skali je deloma povezano tudi z do nedavnega nezadostno razvito instrumentalno tehniko. Zato smo pri svojih preiskavah na faznih mejah kovina/polprevodnik večinoma uporabljali novo metodo, fotoelektronsko spektromikroskopijo, ki ima visoko prostorsko ločljivost, elementno in kemijsko občutljivost ter zmožnost analize elektronske strukture /13/. Uporabili smo vrstični fotoelektronski mikroskop (Scanning Photoelectron Emission Microscope - SPEM), ki je postavljen na sinhrotronem pospeševalniku tretje generacije Elettra pri Bazovici v Italiji. Deluje na sinhrotronsko svetlobo v rentgenskem območju z energijo fotonov 500 eV, ki jo sevajo krožeči elektroni z energijo 2 GeV v shranjevalnem obroču sinhrotrona. V pot žarka te svetlobe je postavljen krožni Fresnelov uklonski element, ki fokusira svetlobo v gorišče. Slika 3 prikazuje vrstični fotoelektronski mikroskop. Z energijsko analizo izsevanih fotoelektronov je mogoče ugotoviti sestavo, kemijsko stanje in elektronske lastnosti površine z lateralno ločljivostjo 150 nm. Delovni tlak v fotoelektronskem mikroskopu je pod $5\cdot 10^{-10}$ mbar.

Poleg osrednje preiskovalne metode, fotoelektronske spektromikroskopije s sinhrotronso svetlobo, smo uporabljali tudi metodi LEED in AES.

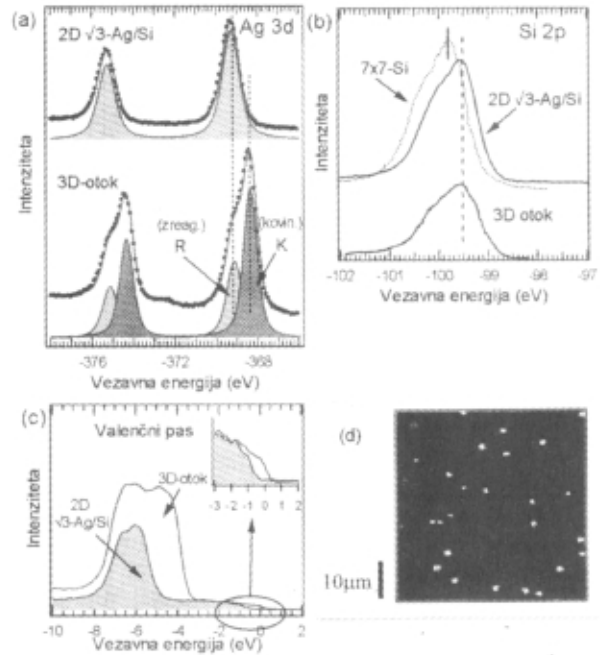


Slika 3: Vrstečni fotoelektronski mikroskop na sinhrotronsko svetlobo

6 Rezultati in diskusija

Preiskava s fotoelektronskim mikroskopom in elektronskim uklonom je pokazala, da se je plast Ag na vzorcu Si(111) po segrevanju preoblikovala po načinu Stranski-Krastanov. Tvorila se je 2D-faza s strukturo $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$ in faza v obliki 3D-otokov. Slike 4 a, b in c prikazujejo spektre fotoelektronskih vrhov Ag 3d, Si 2p ter valenčnega pasu iz obeh faz. Slika 4d pa prikazuje površino vzorca, ki jo sestavlja 2D-faza in je prekrita s 3D-otoki.

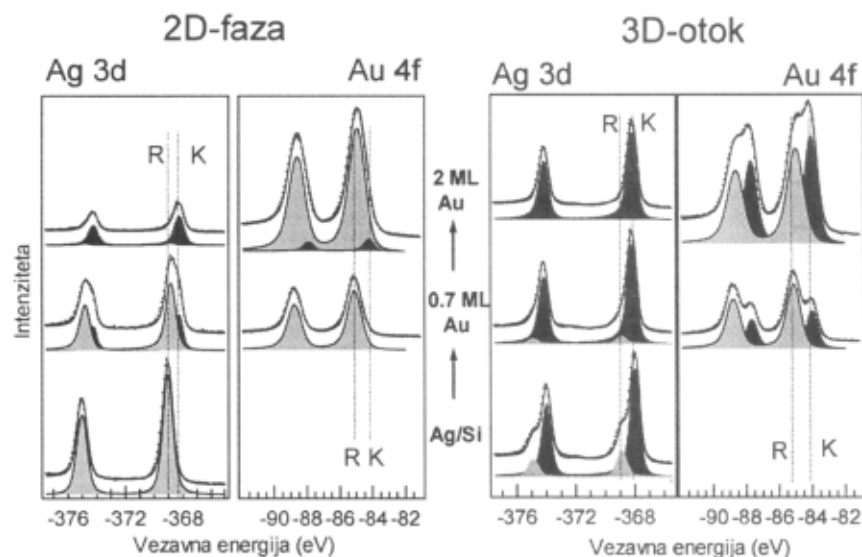
Iz spektra Ag 3d (slika 4a, zgoraj) smo izmerili kemijski premik vezavne energije fotoelektronskega vrha Ag 3d na fazi $\sqrt{3}$ -Ag/Si za 0,8 eV glede na vezavno energijo tega vrha v kovini, ki je -368,3 eV. Premik smo pripisali prenosu naboja v kemijski vezi med atomi Ag in Si v zreagirani plasti Ag-Si. Komponente v spektru Ag 3d iz 3D-otoka (slika 4a, spodaj) kažejo, da je v notranjosti 3D-otokov Ag tudi v kovinski obliki. Otoki so prekriti z zreagirano mešano plastjo Ag-Si, ki vsebuje dve monoplasi Ag in Si. V spektru valenčnega pasu na sliki 4c je razvidno, da so na 3D-otokih zasedena elektronska



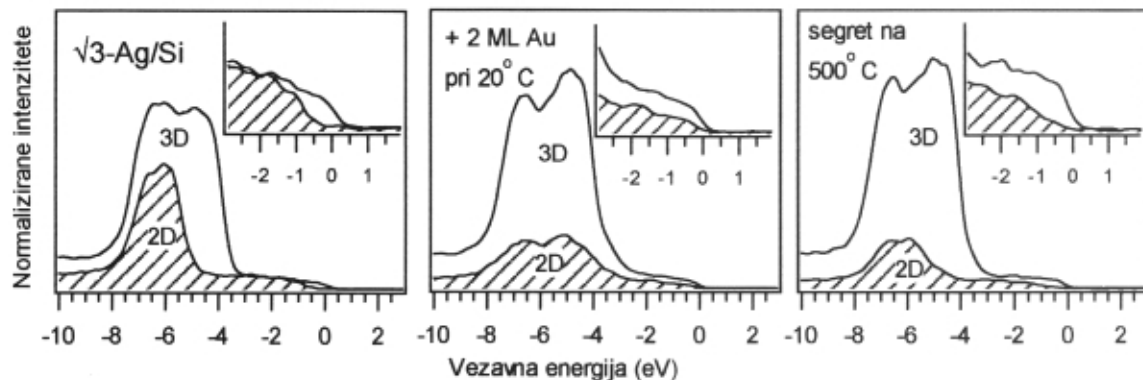
Slika 4: Spektre (a) Ag 3d, (b) Si 2p in (c) valenčnega pasu, dobljeni na 2D-fazi in 3D-otokih na vzorcu Ag/Si po segretju na 520 °C. (d) Plast Ag/Si posneta s fotoelektronskim mikroskopom.

stanja pod Fermijevo energijo, na 2D-fazi pa ta stanja niso zasedena. Iz tega smo sklepali, da ima 2D-faza polprevodniški značaj in 3D-faza kovinskega. Slika 4b prikazuje vrhove Si 2p na obeh fazah vzorca Ag/Si in vrh Si 2p, dobljen na vzorcu Si(111)-7x7. Iz premika vrha Si 2p v 2D-fazi po nanosu Ag smo sklepali na ukrivitev energijskih pasov in izračunana je bila vrednost $(0,8\pm 0,1)$ eV za višino Schottkyjeve pregrade za 2D-fazo $\sqrt{3}$ -Ag/Si. To se zadovoljivo sklada z rezultati, dobljenimi z drugimi metodami /9, 10/.

Vzorec, na katerem smo preiskali medsebojni vpliv kovin na lastnosti fazne meje v sistemu AuAg/Si, smo pripravili tako, da smo izhajali iz vzorca Ag/Si, nanj



Slika 5: Spektre Ag 3d in Au 4f, posneta pred nanosom (spodaj), po nanosu 0,7 (sredina) in 2,0 monoplasi Au (zgoraj) na fazno mejo Ag/Si pri 20 °C. Levi del slike prikazuje spektre iz 2D-faze, desni del pa spektre iz 3D-otokov. Kovinska komponenta (K) je temna, zreagirana komponenta (R) pa rahlo siva.



Slika 6. Normalizirani spektri valenčnega pasu iz 2D- (črtano) in 3D-faz. Ob njih so podrobneje prikazane tudi zasedenosti elektronskih stanj blizu Fermijeve energije.

nanegli plast Au debeline 0,7 in 2,0 monoplasi pri 20°C in nato vzorec segreti na različne temperature. Na sliki 5 so prikazani spektri Au 4f in Ag 3d za obe fazi po nanosu različno debelih plasti Au. Slika 6 prikazuje spektre valenčnih pasov po različnih korakih obdelave vzorca. Po nanosu 0,7 monoplasi Au sta v vrhu Au 4f in Ag 3d prisotni zreagirani komponenti (R). Poleg tega je uklonska slika pokazala nastanek nove urejene faze s strukturo $(2\sqrt{3}\times 2\sqrt{3})R30^\circ$. To kaže, da se v urejeno 2D-fazo $\sqrt{3}\text{-Ag/Si}$ pri 20 °C lahko vgradi dodatna plast Au debeline 2/3 monoplasi. Po nanosu plasti Au, ki je debelejša od 0,7 monoplasi, se pojavi kovinska komponenta v vrhu Ag 3d (K). To povezujemo z zamenjavo atomov Ag v vezi z Si z atomi Au. Pri tem nastane plast Au-Si, prekrita s "klastri" Ag. Proces zamenjave kaže na večjo reaktivnost Au do Si in s tem povezano manjšo stabilnost fazne meje Ag/Si od Au/Si. Tudi v plasti Ag-Si na površini 3D-otokov pride do zamenjave atomov Ag z Au pri tanjši plasti Au od tiste na 2D-fazi, kar ponovno izkazuje različno reaktivnost med 2D- in 3D-fazo. To pripisujemo vplivu strukture in različni jakosti vezi Ag-Si v zreagirani plasti v obeh fazah.

Po segretju na 590 °C se spremeni 2D-faza v začetno obliko $\sqrt{3}\text{-Ag/Si}$. Pri tem migrirajo atomi Au iz 2D-faze v 3D-otoke, kjer nastaja zlitina Ag-Au. Iz tega sklepamo, da sta pri preoblikovanju 2D-faze ključna naslednja procesa: (i) močnejša vez Au-Si od vezi Ag-Si pri 20 °C in (ii) transport atomov Au iz 2D-faze v 3D-otoke pri temperaturi nad 500 °C.

Po nanosu plasti Au se je faza $\sqrt{3}\text{-Ag/Si}$ z zamenjavo atomov Au z Ag spremenila v mešano 2D-fazo AgAu/Si, kar se je kazalo tudi v kovinskem značaju elektronskih stanj pod Fermijevim nivojem iz te faze. Zaradi spremenjenega kemijskega okolja atomov Si po zamenjavi atomov Au z Ag v vezi z Si ni bilo mogoče sklepati na spreminjanje višine Schottkyjeve pregrade v fazah, ki so nastale na površini Ag/Si po nanosu in segrevanju plasti Au.

7 Sklepi

Procesi na fazni meji kovina/polprevodnik, ki potekajo med nastajanjem spoja kovina/polprevodnik, vplivajo na električne karakteristike tega spoja. Poleg meritev električnih karakteristik (I-U, C-U) lahko na dogajanje na faznih mejah sklepamo tudi z meritvami na mikroskopskem nivoju. Pri tem z metodami za preiskavo površin na modelih faznih mej preiskujemo tanke adsorbirane plasti kovine na polprevodniškem monokristalu.

Predstavili smo primer preiskave modelne fazne meje kovina/polprevodnik. Lateralno heterogeno fazno mejo Ag/Si(111) smo preiskali s fotoelektronsko spektromikroskopsko metodo s sinhrotronsko svetlobo. Pri tem smo ugotovili, da na fazni meji Ag/Si(111) pri temperaturi nad 400 °C nastanejo 2D-faza s strukturo $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$ in 3D-otoki, ki vsebujejo kovino in so prekriti z zreagirano plastjo kovina-Si. Pri interakciji naparjene plasti Au z različnimi morfološki fazami na fazni meji Ag/Si(111) smo pokazali, da so pomembni procesi: vgradnja atomov Au v urejeno 2D-fazo Ag/Si, zamenjava atomov Ag, vezanih z Si v zreirani plasti Ag-Si, z atomi Au, masni transport med 2D- in 3D-fazami in mešanje atomov v 3D-fazah. Potek teh procesov je odvisen od strukture in sestave posamezne faze ter jakosti kemijske vezi med Au, Ag in Si. Elektronske lastnosti 2D-faze Ag/Si imajo polprevodniški značaj in 3D faze kovinskega. Na fazni meji AgAu/Si(111) se elektronske lastnosti spreminjajo skladno s sestavo in strukturo posameznih faz. Na 2D-fazi Ag/Si s strukturo $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$ smo določili višino Schottkyjeve pregrade.

8 Literatura

- /1/ S. M. Sze, Physics of Semiconductor Devices, John Wiley and Sons, New York, 1981
- /2/ W. Mönch, Semiconductor Surfaces and Interfaces, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1995
- /3/ D. Korošak, B. Cviki, Vakuunist 18/2, 1998, 17
- /4/ I. Milošev, Vakuunist, 14/2, 1994, 8
- /5/ J. Kovač, Študij procesov na fazni meji kovina/polprevodnik in raziskave vpliva na električne karakteristike Schottkyjevih struktur v sistemu AgAu/Si(111), Doktorska disertacija, FER, Univerza v Mariboru, 2000
- /6/ J. Kovač, S. Günther, A. Kolmakov, M. Marsi, M. Kiskinova, Surf. Rev. Lett. 5, 1998, 605
- /7/ S. Günther, A. Kolmakov, J. Kovač, M. Marsi, M. Kiskinova, Phys. Rev. B, 56, 1997, 5003
- /8/ G. Le Lay et al., Surf. Sci. 307, 1994, 280
- /9/ A. Cros, P. Muret, Mater. Sci. Rep. 8, 1992, 271
- /10/ H. H. Weithering, J. P. Sullivan, R. J. Perez-Sandoz, W. R. Graham, R. T. Tung, J. Appl. Phys. 79, 1996, 7820
- /11/ J. Yuhara, M. Inoue, K. Morita, J. Vac. Sci. Technol. A 11, 1993, 2714
- /12/ T. Yamanaka, A. Endo, S. Ino, Surf. Sci. 294, 1993, 53
- /13/ J. Kovač, Vakuunist, 18/2, 1998, 4

Zahvala

Za sodelovanje se zahvaljujem raziskovalcem pri žarkovni liniji ESCA Microscopy na sinhrotronu Elettra v Trstu in prof. dr. A. Zalarju za spodbudo in pomoč pri nastajanju tega dela.

SPEKTRALNO SELEKTIVNE POVRŠINE ZA SONČNE ZBIRALNIKE IN SONČNE FASADE ZGRADB: Strukturne in optične lastnosti spinelnih prevlek $Ti:CoCuMnO_x$ in $CoCuMnO_x$, pripravljenih po postopkih sol-gel

Angela Šurca Vuk^a, Jelica Živković^a, Urša Opara Krašovec^a, Boris Orel^a, Michael Köhl^b

^a Kemijski inštitut, Hajdrihova 19, SI-1001 Ljubljana, Slovenija

^b Fraunhofer Institut für Solare Energiesysteme, Oltmannsstr. 5, DE-79100 Freiburg, Nemčija

Spectrally selective coatings for solar collectors and solar building façades: structural and optical properties of sol-gel $Ti:CoCuMnO_x$ and $CoCuMnO_x$ spinel coatings

ABSTRACT

Herein we report the preparation of spectrally selective $Ti:CoCuMnO_x$ -I (synthesis I) in $CuCoMnO_x$ -II (synthesis II) coatings for solar collectors and solar building façades. All coatings were made using sol-gel synthesis routes and dip-coating technique. Solar absorptances were in the range of $0.71 < \alpha_s < 0.95$ for both kinds of coatings, while thermal emittances were between $0.01 < \epsilon_T < 0.11$. The best properties were found for $CuCoMnO_x$ -II coatings prepared by the second synthesis route, i.e. solar absorptance $\alpha_s = 0.95$ and thermal emittance $\epsilon_T = 0.04$. The stability of coatings was considerably improved by the deposition of protective silica overcoatings, which only slightly influenced the spectrally selective properties of $CuCoMnO_x$ -II ($\alpha_s = 0.92$, $\epsilon_T = 0.045$).

POVZETEK

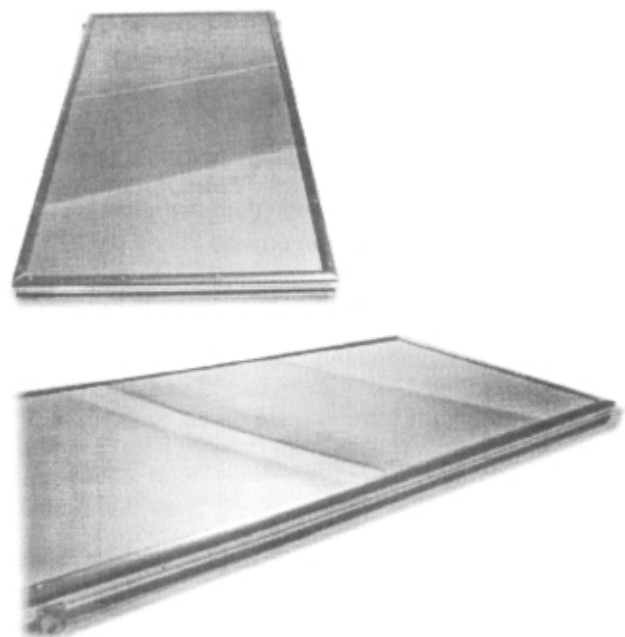
V tem prispevku poročamo o spektralno selektivnih prevlekah $Ti:CoCuMnO_x$ -I (sinteza I) in $CuCoMnO_x$ -II (sinteza II) za sončne zbiralnike in sončne fasade zgradb. Prevleke smo pripravili po postopkih sol-gel in s tehniko potapljanja. Sončne absorptivnosti obeh vrst prevlek z različnim številom nanosov so v območju med $0,71 < \alpha_s < 0,95$, termične emitivnosti pa med $0,01 < \epsilon_T < 0,11$. Zelo dobre lastnosti imajo predvsem prevleke $CuCoMnO_x$ -II, narejene po drugi sintezni poti, saj doseže njihova sončna absorptivnost $\alpha_s = 0,95$, termična emitivnost pa $\epsilon_T = 0,04$. Obstojnost prevlek smo znatno izboljšali z nanosom zaščitne plasti SiO_2 , ki je le nekoliko poslabšala spektralno selektivne lastnosti plasti $CuCoMnO_x$ -II ($\alpha_s = 0,92$, $\epsilon_T = 0,045$).

1 Uvod

Izrabljanje sončne energije postaja v zadnjem času vedno bolj pomembno za dogrevanje in/ali hlajenje zgradb, saj se svetovne zaloge fosilnih goriv zmanjšujejo, pa tudi njihov vpliv na okolje ni zanemarljiv. Delovanje sončnih zbiralnikov je v veliki meri odvisno od delovanja absorberjev, ki s svojimi fototermičnimi lastnostmi določajo, kolikšen delež vpadlega sončnega sevanja se bo pretvoril v toplotno energijo, ki se bo uskladiščila v toplotnem nosilcu (voda, zrak), pa tudi, kolikšne bodo izgube sistema. Absorberji so navadno narejeni iz aluminija ali bakra, ki imata veliko toplotno prevodnost in sta odporna proti koroziji. Prevlečeni so s črnimi selektivnimi premazi z velikim izkoristkom fototermične pretvorbe v območju sončnega dela spektra med $0,3 < \lambda < 2,0 \mu m$ (sončna absorptivnost $\alpha_s > 0,9$). Izgube segrete površine absorberja v infrardečem delu spektra ($2,0 < \lambda < 30 \mu m$) morajo biti čim manjše, zato naj bi bila termična emitivnost spektralnih premazov v toplotnem delu spektra pod $\epsilon_T < 0,1$. To je res za večino komercialno dosegljivih premazov za sončne zbiralnike, izjema so premazi, pri

katerih ϵ_T vrednosti padejo v območje $0,25 < \epsilon_T < 0,35$. Čeprav na trgu najdemo številne konstrukcijske variante sončnih zbiralnikov, pa razvoj in raziskovanje spektralno selektivnih premazov še zdaleč ni končano. Iskanje novih materialov, tankih prevlek in premazov zagotovo vodi do novih spektralnih površin z izboljšanim izkoristkom fototermične pretvorbe.

V zadnjih nekaj letih potekajo tudi raziskave sončnih fasad /1/ kot novega in alternativnega energijskega vira. Princip delovanja sončnih fasad je podoben kot pri sončnih sprejemnikih, kljub temu pa so potrebne nove tehnološke zamisli ter načini, npr. novi fasadni elementi (slika 1), integracija fasadnih elementov v fasado zgradbe oz. integracija energijske fasade v energijsko shemo stavbe. Fasadni elementi so ključni faktor in morajo zadoščati vrsti zahtev, ki jih pri navadnih sončnih zbiralnikih ni treba upoštevati, na primer navpična lega fasadnega elementa oz. barva (tj. barva spektralne površine), ki ne more biti črna ali siva, da bi bila ugodno sprejeta od lastnikov stavb in arhitektov. S tem se pojavi vprašanje fototermičnega izkoristka spektralno selektivne površine. Sprejemljivo je zmanjšanje sončne absorptivnosti na $\alpha_s = 0,80$ do $0,85$, ne da bi pri tem bistveno ogrozili izkoristek celotnega sistema, saj zmanjšanje α_s lahko nadomestimo z veliko površino fasade. Večji problem pa je doseganje nizkih termičnih emitivnosti.



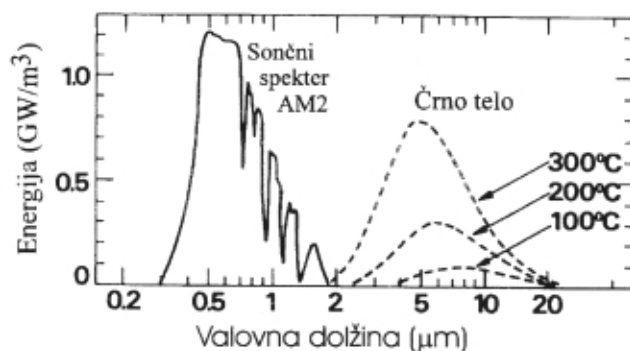
Slika 1: Prototip fasadnih elementov za sončne fasade zgradb, ki so bili izdelani v okviru evropskega projekta SUNFACE

1.1 Osnove

Sončna absorptivnost učinkovitih spektralno selektivnih premazov mora v območju sončnega dela spektra med $0,3 < \lambda < 3,0 \mu\text{m}$ presegati $\alpha_s > 0,9$, njihova termična emitivnost pa mora biti v infrardečem delu spektra ($3,0 < \lambda < 30 \mu\text{m}$) čim manjša ($\epsilon_T < 0,1$) /2/. Takšne površine lahko pripravimo, ker se sončni spekter prekriva s krivuljami sevanja črnih teles le v majhnem območju okoli $2 - 3 \mu\text{m}$ (slika 2) /2/. Neprekinjena črta na grafu je značilni spekter sončnega sevanja na površini Zemlje ob jasnem vremenu in ko je sonce 30° nad horizontom. Pogoja ustrezata faktorju »air mass« $AM = 2$, ki glede na dolžino poti skozi atmosfero upošteva absorpcijo plinov in aerosolov v zraku ($\text{O}_2, \text{O}_3, \text{H}_2\text{O}, \text{CO}_2, \dots$). Črna površina absorberja mora čim večji del vpadle sončne energije absorbirati, zato mora sončna absorptivnost presegati $\alpha_s > 0,9$. Izračunamo jo po enačbi:

$$\alpha_s = \frac{\int \Theta_s(\lambda)(1-R(\lambda, \Theta))d\lambda}{\int \Theta_s(\lambda)d\lambda}$$

kjer je Θ_s sončno sevanje, λ valovna dolžina, $R(\lambda, \Theta)$ pa odbojnost kot funkcija valovne dolžine in vpadnega kota /2/.



Slika 2: Značilni spektri sevanja sonca in črnega telesa pri treh različnih temperaturah

Posledica absorpcije velikega dela vpadlega sončnega sevanja je segrevanje površine absorberja, ki začne zato emitirati toplotno sevanje. Črtkane krivulje na sliki 2 pomenijo toplotno sevanje črnega telesa pri 100, 200 in 300 °C /2/, ki postane na primer pri 100 °C zanemarljivo majhno pri valovnih dolžinah $\lambda < 3 \mu\text{m}$, tj. v območju, v katerem poteka absorpcija sončnega sevanja. Omenjeno valovno dolžino imenujemo kritična valovna dolžina in je okoli $\lambda_c \sim 3 \mu\text{m}$ za telesa s temperaturo do 100 °C, z višanjem temperature pa se λ_c pomika proti manjšim valovnim dolžinam in doseže $2 \mu\text{m}$ pri 300 °C /2/. Za spektralno selektivne površine je značilno, da imajo pod določeno kritično valovno dolžino λ_c nizko odbojnost in visoko sončno absorptivnost ($\alpha_s > 0,9$), nad kritično λ_c pa visoko odbojnost, nizko termično emitivnost ($\epsilon_T < 0,1$) in v skladu s Kirchhoffovim zakonom tudi nizko sončno absorptivnost α_s . Kirchhoffov zakon namreč izraža odnos med sposobnostjo telesa, da emitira energijo, in sposobnostjo telesa, da energijo absorbira, in pravi, da je emitivnost enaka absorptanci pri enaki temperaturi in valovni dolžini ($\epsilon_\lambda(T) = \alpha_\lambda(T)$) /3/.

Porazdelitev sevalne energije črnega telesa (slika 2) opiše Planckova porazdelitvena funkcija $r_\lambda(T)$ /3/:

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

kjer sta c_1 ($c_1 = 2\pi^5 c^2 h$) in c_2 ($c_2 = 1,439 \text{ cm K}$) prva in druga sevalna konstanta, λ valovna dolžina, T temperatura, c hitrost svetlobe v vakuumu in h Planckova konstanta. Integracija Planckove porazdelitvene funkcije po celotnem območju valovnih dolžin vodi do Stefan-Boltzmanovega zakona, ki pove, da je toplotni tok črnega telesa $R_{0-\infty}$ sorazmeren četrti potenci njegove temperature T /3/:

$$R_{0-\infty} = \sigma T^4$$

Sorazmernostna konstanta je Stefan-Boltzmanova konstanta ($5,669 \cdot 10^{-8} \text{ W m}^{-2} \text{ K}^{-4}$). Ker pa v naravi črno telo ne obstaja, vpeljemo pojem sivo telo, ki ga opišemo z enačbo /3/:

$$R_{0-\infty} = \epsilon(T) \sigma T^4$$

Emitivnost ϵ , s katero opišemo sevanje sivega telesa, je tudi funkcija temperature, vendar se s temperaturo le počasi spreminja. Pravzaprav v naravi tudi sivo telo ne obstaja, vendar pa lahko z dovolj veliko natančnostjo med siva telesa štejemo hrapave površine, predvsem dielektrike, polprevodnike in okside kovin /3/. Med slednje pa sodijo tudi spektralno selektivne površine FeCuMnO_x in CoCuMnO_x , ki jih predstavljamo v drugem delu prispevka (poglavje 3).

Termično emitivnost ϵ_T spektralno selektivnih površin izračunamo po enačbi /2/:

$$\epsilon_T(T) = \frac{\int r_\lambda(T)(1-R(\lambda))d\lambda}{\int r_\lambda(T)d\lambda}$$

v kateri je $r_\lambda(T)$ porazdelitev sevalne energije črnega telesa pri določeni temperaturi T , $R(\lambda, \Theta)$ pa odbojnost kot funkcija valovne dolžine in vpadnega kota /2/. Termična emitivnost je pravzaprav razmerje med gostoto sevalnega toka, ki ga površina emitira v okolico, in gostoto sevalnega toka, ki bi ga v okolico emitiralo črno telo pri enakih pogojih, zato lahko zavzame le vrednosti med $0 < \epsilon_T < 1$.

1.2 Spektralno selektivne površine

Kovine (Cu, Al) imajo nizko termično emitivnost (nekaj %). Omenjeno lastnost izkoriščamo pri debelinsko odvisnih spektralnih površinah (TSSS - Thickness Sensitive Spectrally Selective coatings), ki so transparentne za IR-sevanje ($d_{\text{plast}} \sim 1 - 5 \mu\text{m}$), ki tako doseže kovinsko podlago z nizko emitivnostjo /4,5/. Za plasti TSSS moramo izbrati materiale s čim manjšo absorpcijo v delu IR-spektra, z optimizacijo debeline pa dosežemo največjo možno razliko med absorpcijo sončnega sevanja in prepustnostjo termičnega sevanja. Do sedaj so bile pripravljene že različne vrste TSSS-premazov, vendar so bili le nekateri uporabljeni v sončnih zbiralnikih /2/. Najbolj značilni predstavniki TSSS-premazov

so: Sunselect (Interpane, Nemčija), ki je bil pripravljen z vakumskim naprševanjem, titanove nitridne plasti (TiNOX), ki so bile narejene z naparevanjem v vakuumu, in prevleke »black chrome«, narejene z elektronanosi. Sončna absorptivnost omenjenih prevlek presega $\alpha_s > 0,92$, termična emitivnost pa je med $0,03 < \epsilon_T < 0,07$.

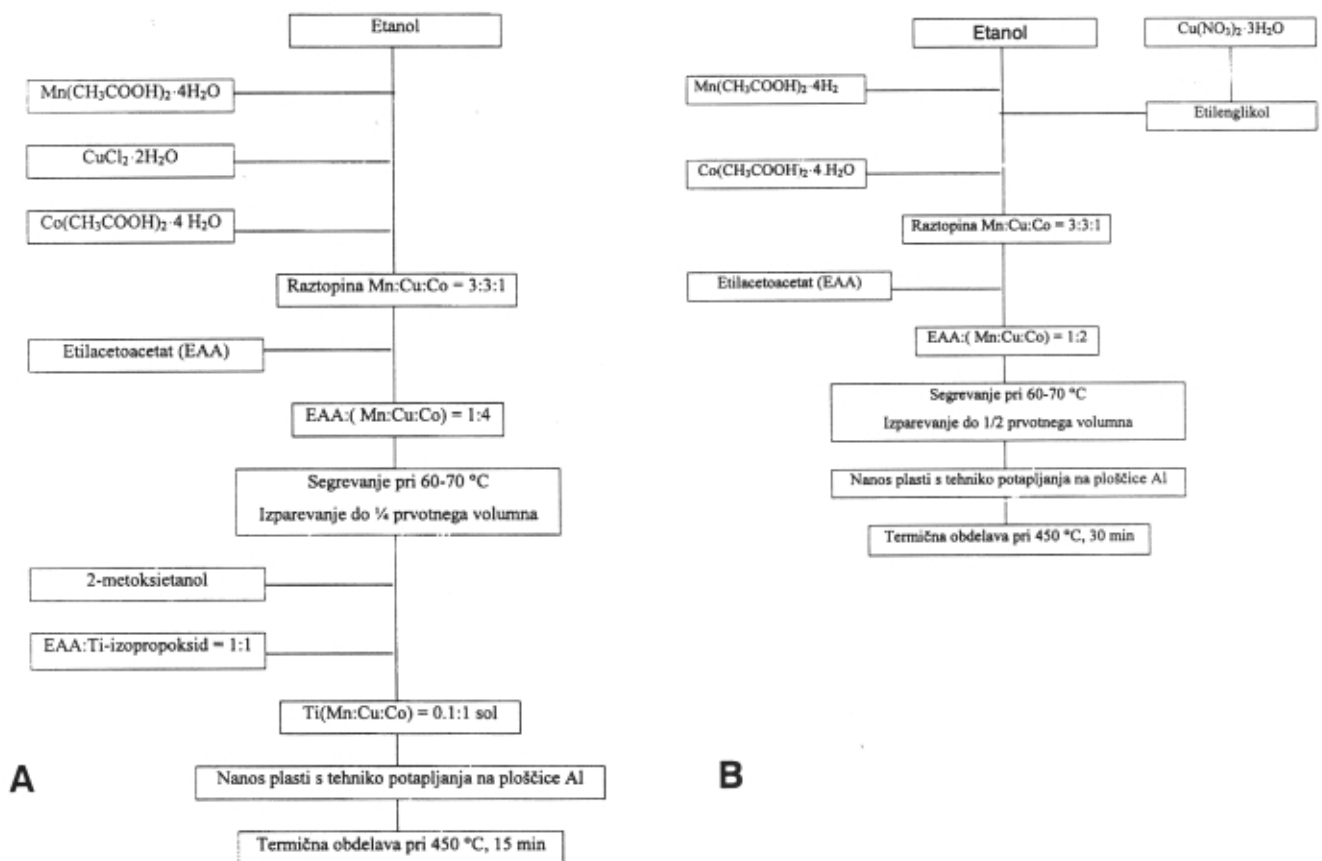
V nasprotju s prej naštetimi primeri selektivnih plasti pa imajo barvni premazi slabše spektralno selektivne lastnosti (α_s – 0,90 do 0,92, ϵ_T – 0,25 do 0,35) /6,7/. Višja termična emitivnost barvnih premazov je predvsem posledica polimerov, ki so uporabljeni kot vezivo in imajo močna nihanja v IR-območju. Težko pa je tudi pripraviti barvne premaze, tanjše od 1 - 2 μm , saj je njihova debelina omejena z velikostjo pigmentnih delcev. Za pripravo barvnih premazov TSSS se uporabljajo črni pigmenti z veliko močjo prekrivanja in visoko barvno jakostjo. Pigmenti so pretežno oksidi prehodnih elementov (Mn, Co, Fe, Cr), njihova visoka absorptivnost pa je posledica dovoljenih elektronskih prehodov med delno zasedenimi d-orbitalami. Značilen primer je pigment Ferro 3060 s spinelno strukturo /6,7/.

Pri svojem delu smo želeli pripraviti večkomponentne spektralno selektivne plasti, ki bi bile sorodne omenjenim spinelnim pigmentom. V ta namen smo uporabili postopke sol-gel in tehniko potapljanja /8/. Kemijo sol-gel smo izbrali zato, ker omogoča pripravo vrste materialov v različnih oblikah: monolite, prahove, vlakna, pa tudi tanke plasti /8/. Mešanje prekurzorjev poteka pri postopkih sol-gel v raztopini, zato je priprava večkomponentnih substanc enostavna, pa tudi procesne temperature so precej nižje kakor pri sintezi v trdnem

stanju. Nedavno smo že poročali o pripravi TSSS FeCuMnO_x /9/ in CoCuMnO_x (sinteza I) /10/ plasti po postopku sol-gel. Omenjene plasti, nanosene na ploščice Al, debeline 200 μm in žgane pri 450 °C (15 min), so dosegale odlične ϵ_T -vrednosti ($\epsilon_T \sim 0,03$), medtem ko je bila sončna absorptivnost nižja od zaželene ($\alpha_s = 0,82$ do 0,86). Slednje nam ni uspelo zvišati niti s povečevanjem debeline plasti, saj ni bilo mogoče nanesti več kot ene plasti, slaba pa je bila tudi abrazijska odpornost teh plasti. Abrazijska odpornost plasti je pomembna, če so selektivne prevleke namenjene za sončne fasade zgradb, ker te niso zaščitene s stekli. V tem članku bomo zato opisali naše najnovejše delo, tj. pripravo CoCuMnO_x -II (sinteza II) in s titanom dopiranih CoCuMnO_x -I (sinteza I) spinelnih plasti z izboljšanimi spektralno selektivnimi lastnostmi in večjo abrazijsko odpornostjo. Slednje smo še dodatno izboljšali z nanosom zaščitne prevleke, narejene iz modificirane silike.

2 Eksperimentalni del

Sole Cu:Co:Mn smo pripravili po dveh sinteznih postopkih sol-gel, ki sta shematično prikazana na slikah 3 A in B. Izbrano masno razmerje prekurzorjev Cu:Co:Mn = 3:1:3 ustreza razmerju Cu, Fe in Mn v pigmentu Ferro 3060, ki se uporablja za pripravo črnih premazov za absorberje /6,7/. Dodatek etilacetoacetata (EAA) stabilizira obe vrsti solov in soli so potem več dni primerni za nanašanje spektralno selektivnih plasti s tehniko potapljanja in s hitrostjo vlečenja 10 cm/min. Po nekaj dneh se na dnu sola nabere oborina, ki pa se v primeru sinteze II raztopi pri 50 °C in sol je ponovno primeren za nanašanje plasti.



Slika 3: Sol-gel postopka priprave: A) Ti:CoCuMnO_x -I (sinteza I) in B) CoCuMnO_x -II (sinteza II)

Kvaliteta plasti, nanesenih pred tvorbo oborine in po njej, je enaka. Plasti smo po nanosu termično obdelali pri 450 °C. Glede na sintezo pot bomo plasti označili kot CuCoMnO_x -I oz. Ti:CuCoMnO_x -I (sinteza I) in CuCoMnO_x -II (sinteza II). Zaščitne plasti SiO_2 , ki smo jih nanesli na plasti Ti:CuCoMnO_x -I in CuCoMnO_x -II, smo pripravili z razredčenjem prekursorja v 2-propanolu v volumskem razmerju 1:5. Tudi zaščitne plasti smo nanesli s tehniko potapljanja.

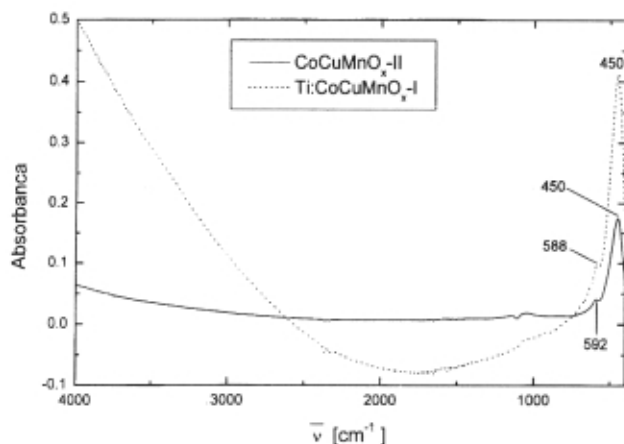
IR spektroskopske meritve smo naredili z FT-IR-spektrometrom Perkin Elmer 2000 pri ločljivosti 4 cm^{-1} . NGIA (Near Grazing Incidence Angle) IR refleksijsko-absorpcijske IR-spektre smo izmerili na plasteh CuCoMnO_x , nanesenih na ploščice Al. Med omenjeno meritvijo vpadna p-polarizirana svetloba vpade na vzorec pod kotom 80°. Z NGIA IR-meritvami smo študirali tudi obstojnost plasti. Za merjenje transmisijskih IR-spektrov pa smo plasti CuCoMnO_x nanesli na obojestransko polirane silicijeve rezine, ki deloma (~ 50 %) prepuščajo IR-svetlobo.

3 Rezultati

3.1 Strukturne lastnosti

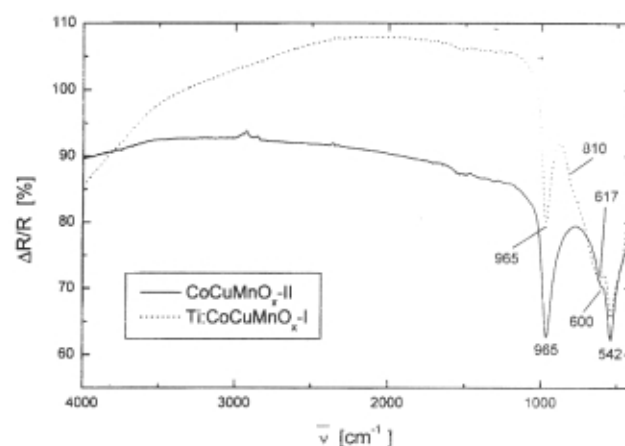
3.1.1 IR-spektroskopija plasti CuCoMnO_x -II

Absorpcijski IR spektri plasti CuCoMnO_x -II (slika 4) kažejo dve transversalni optični (TO) nihanji /11/ pri 450 in 592 cm^{-1} , ki sta nedvomno nihanji spinelne mreže. Plasti so prepustne med 4000 in 400 cm^{-1} , pri večjih frekvencah (> 4000 cm^{-1}) pa začne naraščati absorpcija. Omenjeno opažanje se ujema z refleksijskimi spektri plasti CuCoMnO_x -II (v nadaljevanju), pri katerih v istem območju opazimo hitro zniževanje odbojnosti. V NGIA refleksijsko-absorpcijskih IR-spektrih plasti CuCoMnO_x -II (slika 5) pa vidimo tri vibracijske trakove. Longitudinalni optični (LO) nihanji /11/ pri 600 in 542 cm^{-1} se pojavita pri višjih frekvencah kot ustrezni TO-nihanji (450, 592 cm^{-1}). Frekvenčna razlika med TO- in LO-nihanji (LO-TO splitting) pa je sorazmerna intenziteti ustreznih nihanj /11/. Trak pri 965 cm^{-1} , ki ga v absorpcijskih IR-spektrih (slika 4) ni, pripada valenčnemu nihanju Al-O /12/ Al-oksida, ki nastane med žganjem plasti na podlagi Al. Nihanje Al-O potrjuje poroznost plasti CuCoMnO_x -II, ki dovoljuje oksidacijo površine Al med žganjem pri 450 °C.



Slika 4: Absorbančna IR-spektra plasti CuCoMnO_x -II in Ti:CuCoMnO_x -I, nanesenih na silicijevi rezini

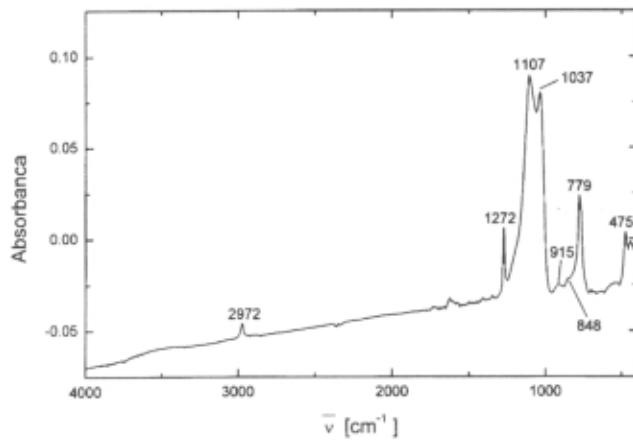
Transmisijski in NGIA refleksijsko-absorpcijski IR-spektri plasti Ti:CuCoMnO_x -I so zelo podobni spektrumu plasti CuCoMnO_x -II (slika 4,5). V transmisijskih spektrih Ti:CuCoMnO_x -I spet opazimo intenziven trak pri 450 cm^{-1} z ramo pri 588 cm^{-1} (slika 4), v NGIA-spektrih pa tri nihanja pri 965, 617 in 542 cm^{-1} in ramo pri 810 cm^{-1} (slika 5). Opazna razlika med NGIA-spektri obeh vrst plasti je le precej nižja relativna intenziteta Al-O-nihanja pri 965 cm^{-1} proti skeletnemu nihanju pri 542 cm^{-1} v NGIA-spektrih Ti:CuCoMnO_x -I. Sklepamo lahko, da plasti CuCoMnO_x izpolnjujejo osnovno zahtevo nizko emitivnih plasti: v IR-spektrih sta le dve nihanji v območju, ki se ne ujema s področjem intenzivnega sevanja segretega absorberja (1300 - 800 cm^{-1}). Ker imata omenjeni nihanji relativno nizko intenziteto, lahko pripravimo dokaj debele plasti (nekaj sto nm), ki pa imajo še vedno visoko transmisijo v IR-področju in s tem tudi nizko emitivnost.



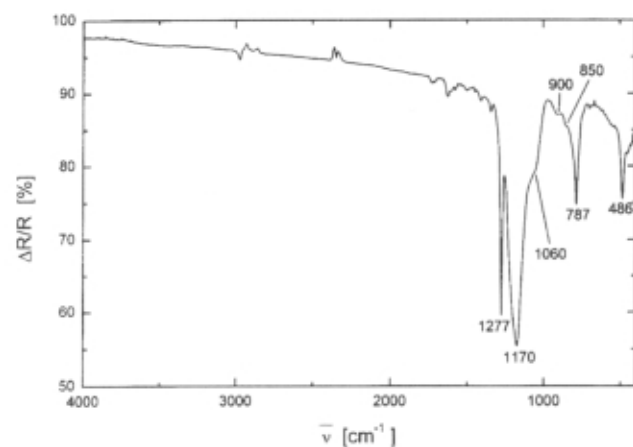
Slika 5: NGIA refleksijsko-absorpcijska IR-spektra plasti CuCoMnO_x -II in Ti:CuCoMnO_x -I, nanesenih na ploščici Al

3.1.2 IR-spektroskopija zaščitnih prevlek

V absorpcijskih IR-spektrih zaščitnih plasti (slika 6), ki smo jih termično obdelali pri 140 °C (40 min), vidimo značilne trakove silseskvioksanov z amorfnno strukturo, ki vsebujejo mešanico $(\text{RSiO}_{1.5})_x$ ($x = 8$) in lahko tudi višje T-enote, katere prevladujoča komponenta je poli(dimetilsiloksan). Silseskvioksane smo izbrali, ker so najbolj gosti in najmanjši znani SiO_x -skupki v naravi. IR-spektri potrjujejo njihovo sestavo. Tako na primer trak pri 2972 cm^{-1} pripisujemo valenčnemu nihanju CH_3 , trakova pri 1272 in 779 cm^{-1} skeletnim CH_3 - Si - O_3 -nihanjem in trakova pri 475 in 439 cm^{-1} kotnim nihanjem CH_3 . Najbolj značilna trakova T-enot najdemo pri 1107 in 1037 cm^{-1} , njuna intenziteta in cepitev pa nakazujeta, da strukturo teh enot res sestavljajo $(\text{RSiO}_{1.5})_x$. V NGIA refleksijsko-absorpcijskih IR-spektrih zaščitnih plasti (slika 7) se LO-nihanja sistematično pojavljajo pri višjih frekvencah kot v TO-spektrih (slika 6). Največji razmik LO-TO kaže najbolj intenziven trak pri 1107 cm^{-1} (TO) oz. 1170 cm^{-1} (LO), razmiki drugih trakov pa ne presegajo nekaj cm^{-1} . Izjema je še skeletno nihanje CH_3 - Si - O_3 , katerega LO najdemo pri 1060 cm^{-1} (TO: 1037 cm^{-1}).



Slika 6: Absorbančni IR-spekter zaščitne plasti SiO₂, nanesene na silicijevo rezino



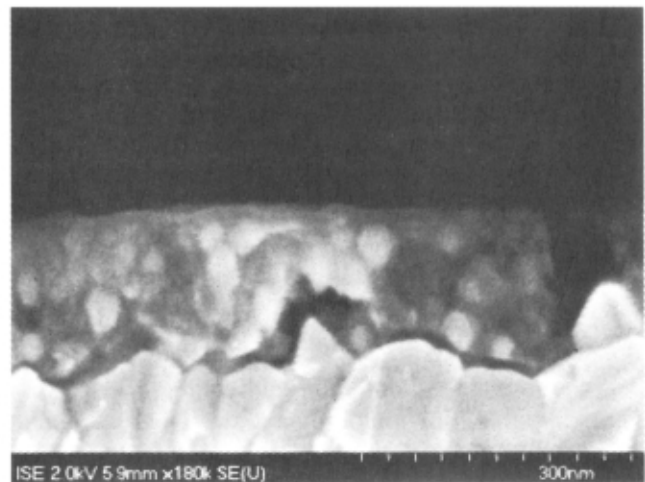
Slika 7: NGIA refleksijsko-absorpcijski IR-spekter zaščitneplasti SiO₂, nanesene na ploščico Al

3.1.3 SEM-mikroskopija

Na slikah 8 - 10 so predstavljeni SEM-posnetki plasti CoCuMnO_x-II, zaščitne prevleke in plasti CoCuMnO_x-II, zaščitene s prevleko silike. Podlaga je bila v vseh primerih steklo SnO₂/F. S slike plasti CoCuMnO_x-II (slika 8) je jasno razvidna nanokristalinična struktura



Slika 8: SEM-posnetek plasti CoCuMnO_x-II



Slika 9: SEM-posnetek zaščitne plasti SiO₂



Slika 10: SEM-posnetek plasti CoCuMnO_x-II, skupaj z zaščitno prevleko SiO₂

plasti z velikostjo delcev od 30 - 50 nm. Zaščitna plast (slika 9) ima gosto strukturo, vidni pa so posamezni manjši delci (10 - 20 nm). Nanos plasti CoCuMnO_x-II skupaj z zaščitno prevleko (slika 10) pa jasno pokaže, kako je plast CoCuMnO_x-II povsem zaščitena pred zunanji vremenski vplivi.

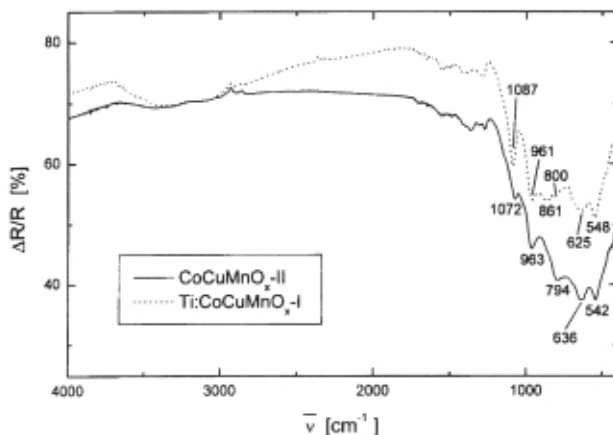
3.1.4 Obstojnost plasti

Obstojnost spektralno selektivnih plasti Ti:CoCuMnO_x-I in CuCoMnO_x-II smo ocenili tako, da smo plasti več kot 2 uri kuhali v vreli vodi, pred izpostavitvijo in po njej pa smo izmerili NGIA refleksijsko-absorpcijske IR-spektre. Namenoma nismo merili transmisijskih IR-spektrov plasti na silicijevih rezinah, ker smo želeli videti tudi vpliv, ki ga ima izpostavitve na korozijo ploščic Al. Pričakovali smo, da bo stabilnost plasti Ti:CoCuMnO_x-I boljša kot pri CuCoMnO_x-II, saj v slednjih ni titana, ki bi povezoval zrna CuCoMnO_x.

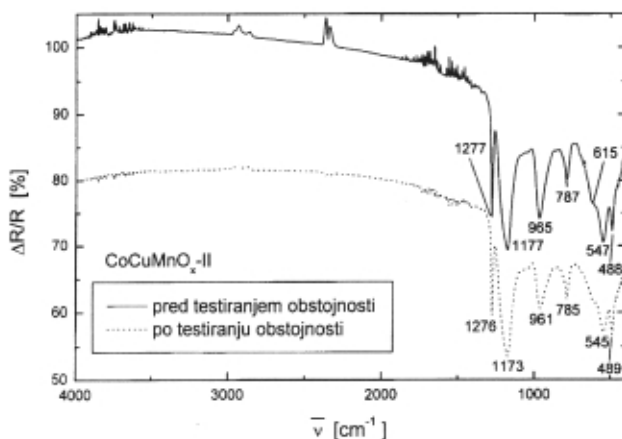
V nasprotju s pričakovanji pa plasti Ti:CoCuMnO_x-I med preskusom v vreli vodi niso bile obstojne, kar je razvidno iz NGIA-spektra na sliki 11. Poleg značilnih nihanj spinelne mreže (636 in 542 cm⁻¹) in valenčnih nihanj Al-O oksida Al₂O₃ (963 cm⁻¹) so v spektru vidni

še trakovi pri 1072 in 794 cm^{-1} . Trakovi med 3500 in 3000 cm^{-1} jasno kažejo na hidracijo vzorca, ki pa ni popolna, saj so v spektru še vidni trakovi spinelne mreže. Našteta opažanja se skladajo z videzom plasti, na kateri se po preskusu v vreli vodi pojavijo točkaste (0,5 - 1 μm) nepravilnosti, prej izrazito črna barva celotne plasti pa obledi.

NGIA refleksijsko-absorpcijski IR-spekter plasti CuCoMnO_x -II po preskusu v vreli vodi je prikazan na sliki 11. Spekter prikazuje multiplet trakov med 3500 in 3000 cm^{-1} , ki kažejo na hidracijo plasti, nihanje Al_2O_3 pri 961 cm^{-1} in preostali nihanji spinelne mreže pri 625 in 548 cm^{-1} . Na osnovi meritev NGIA lahko sklepamo, da se degradacijski poti obeh vrst plasti razlikujeta, ne moremo pa predpostaviti narave nastalih hidratiranih faz. Obstojnost plasti CuCoMnO_x -II smo izboljšali tako, da smo na plasti nanесли zaščitne prevleke (poglavje 3.2). NGIA refleksijsko-absorpcijski IR-spektri plasti s prevlekami, posneti pred poskusom v vreli vodi in po njej, se med seboj ne razlikujejo (slika 12), pa tudi videz plasti je po preskusu enak kot pred njim.



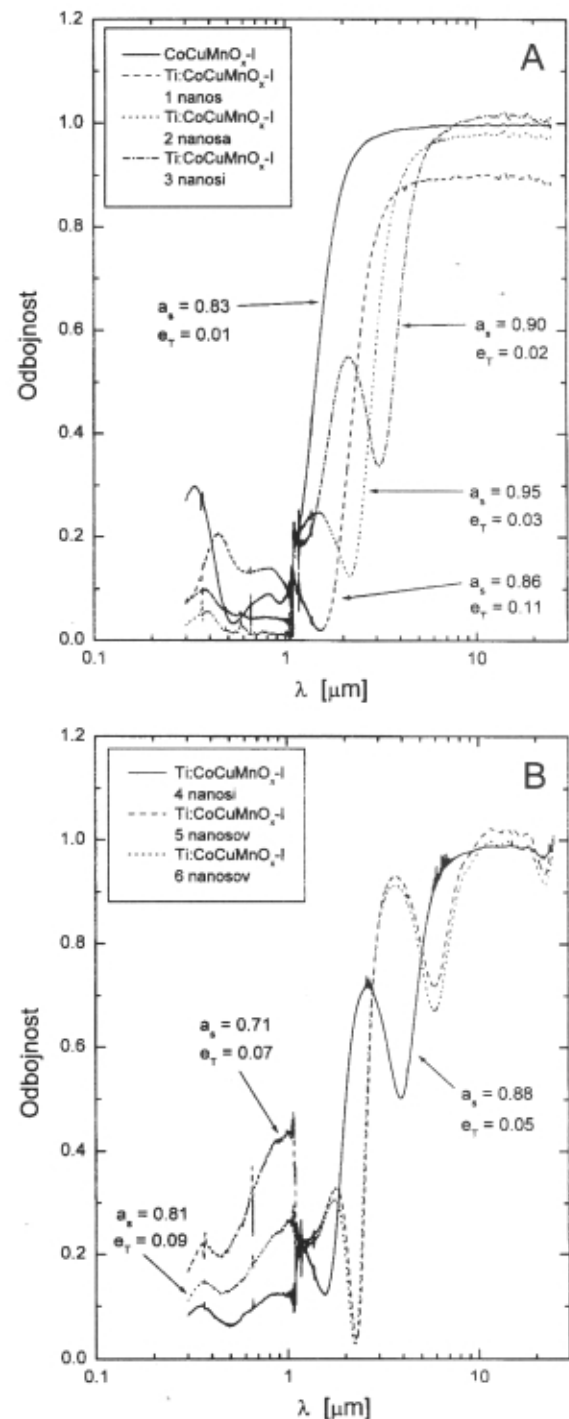
Slika 11: NGIA refleksijsko-absorpcijska IR-spektra plasti CoCuMnO_x -II in Ti:CoCuMnO_x -I, nanesenih na ploščici Al, po več kot 2-urnem kuhanju v vreli vodi



Slika 12: NGIA refleksijsko-absorpcijska IR-spektra plasti CoCuMnO_x -II z zaščitno prevleko pred in po več kot 2-urnem kuhanju v vreli vodi in po njem

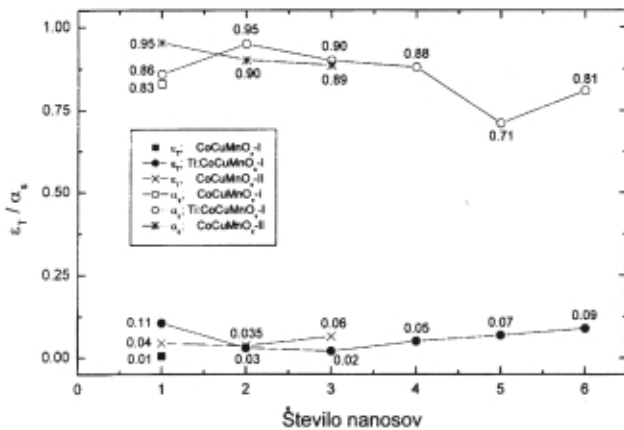
3.2 Spektralna selektivnost

Dodatek Ti(OPr)_4 v sole CuCoMnO_x -I spremeni površinske lastnosti plasti CuCoMnO_x -I tako, da lahko pripravimo debelejšje plasti z večkratnimi nanosi. Posledica večkratnih nanosov je spreminjanje optičnega odziva plasti, ki je za območje med 0,3 in 25 μm prikazan na sliki 13. Sončna absorptivnost naraste z $\alpha_s = 0,83$ plasti CuCoMnO_x -I po dodatku Ti(OPr)_4 na $\alpha_s = 0,86$ za eno plast in na $\alpha_s = 0,95$ za dve naneseni

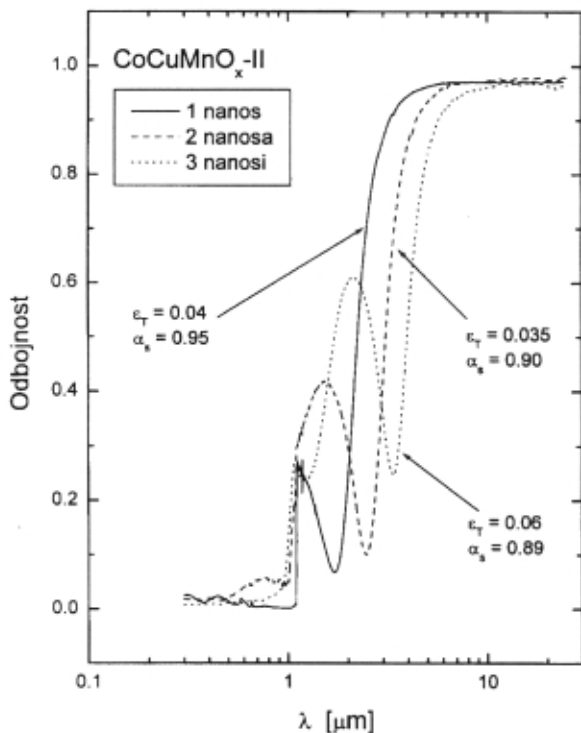


Slika 13: Spektri odbojnosti plasti CoCuMnO_x -I in Ti:CoCuMnO_x -I, nanesenih na ploščice Al: A) CoCuMnO_x -I in Ti:CoCuMnO_x -I (1, 2 in 3 nanosi) in B) Ti:CoCuMnO_x -I (4, 5 in 6 nanosov)

plasti Ti:CoCuMnO_x-I, Če nanese-
_{x-1} ($\epsilon_T = 0,11$) je večja kakor ϵ_T plasti
 CoCuMnO_x-I brez titana ($\epsilon_T = 0,01$). Termična emitivnost nato pade na $\epsilon_T = 0,03$ in $0,02$ za dvojni oz. trojni nanos plasti, nato pa počasi naraste na $\epsilon_T = 0,09$ v primeru šestih nanosov. Razlog za naraščanje termične emitivnosti so interference, ki so jasno vidne v optičnih spektrih (slika 13). Iz prikaza odvisnosti α_S oz. ϵ_T od števila nanosov pa je razvidno, da je kot premaz za sončne absorberje primerna plast Ti:CoCuMnO_x-I s trikratnim nanosom ($\alpha_S = 0,90$ in $\epsilon_T = 0,02$). Takšne plasti pa s tehnološkega vidika niso ugodne, saj večkratno ponavljanje potapljanja in žganja nedvomno močno podraži postopek priprave selektivnih prevlek.

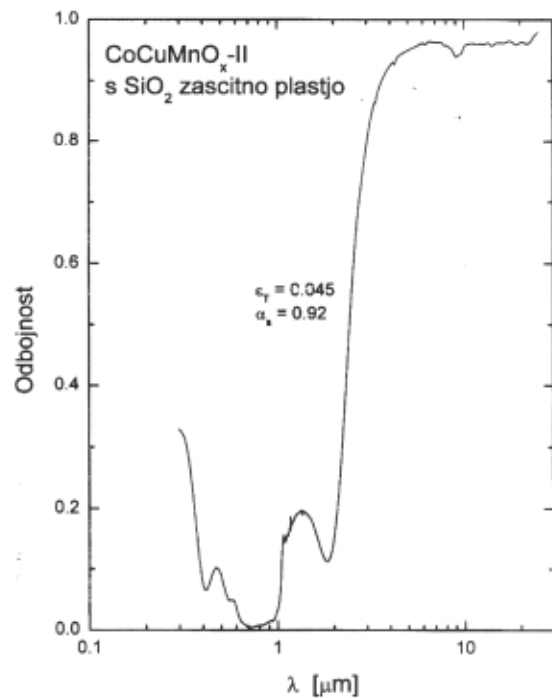


Slika 14: Sončne absorptivnosti α_S in termične emitivnosti ϵ_T plasti CoCuMnO_x-I, Ti:CoCuMnO_x-I in CoCuMnO_x-II



Slika 15: Spektri odbojnosti plasti CoCuMnO_x-II (1, 2 in 3 nanosi), nanesenih na ploščice Al

Optične meritve plasti CoCuMnO_x-II pa so pokazale, da imajo že plasti z enkratnim nanosom sončno absorptivnost $\alpha_S = 0,95$ in termično emisivnost $\epsilon_T = 0,04$ (slika 15), kar je znoteen napredek v primerjavi s prej pripravljenimi plastmi CoCuMnO_x-I ($\alpha_S = 0,83$, $\epsilon_T = 0,01$) /9/ in CuFeMnO_x ($\alpha_S = 0,85$, $\epsilon_T = 0,07$) /8/. Z večanjem števila nanosov CoCuMnO_x-II se optične lastnosti slabšajo, saj sončna absorptivnost pade na $\alpha_S = 0,89$ oz. termična emitivnost naraste na $\epsilon_T = 0,06$ pri treh nanosih. Tudi nanos zaščitne plasti nekoliko poslabša sončno absorptivnost ($\alpha_S = 0,92$) in termično emitivnost ($\epsilon_T = 0,045$) plasti CoCuMnO_x-II (slika 16), vendar pa te vrednosti še vedno zagotavljajo zelo dobro spektralno selektivnost. Dodatno pa tudi zaščitna plast močno izboljša obstojnost plasti CoCuMnO_x-II (poglavje 3.1.4), ki so zato primerne za praktično uporabo v sončnih zbiralnikih.



Slika 16: Spekter odbojnosti plasti CoCuMnO_x-II z zaščitno plastjo SiO₂

4 Sklepi

Študije plasti Ti:CoCuMnO_x-I in CoCuMnO_x-II so pokazale, da so predvsem plasti, pripravljene po drugi sintezni poti (sinteza II), primerne kot spektralno selektivne prevleke za sončne zbiralnike. Že enkratni nanos CoCuMnO_x-II plasti na podlago Al namreč doseže sončno absorptivnost $\alpha_S = 0,95$ in termično emitivnost $\epsilon_T = 0,04$. Obe vrednosti se nekoliko poslabšata v primeru, ko na plasti CoCuMnO_x-II nanesešmo zaščitno plast, vendar pa ostanejo selektivne lastnosti še vedno dovolj ugodne za praktično uporabo ($\alpha_S = 0,92$, $\epsilon_T = 0,045$). Obstojnost obeh vrst preiskovanih plasti (Ti:CoCuMnO_x-I in CoCuMnO_x-II) za praktično uporabo brez zaščitne prevleke ni dovolj dobra. Ne glede na to se po svoji spektralni selektivnosti obe vrsti prevlek uvrščata med tiste z visoko selektivnostjo in sta tako alternativa obstoječim prevlekam, narejenim po vakuumskih postopkih.

5 Zahvala

Avtorji se zahvaljujemo dr. Andreasu Georgu s Fraunhoferjevega inštituta za sončne sisteme v Freiburgu za izvedbo SEM mikroskopskih meritev.

6 Literatura

- /1/ Solar Building Facades (SUNFACE), The European Commission Project, Joule III, Contract No. JOR3-CT98-0240,
- /2/ G. A. Niklasson, C. G. Granqvist: Selectively Solar-absorbing Surface Coatings: Optical Properties and Degradation. V: Materials Science for Solar Energy Conversion Systems, C. G. Granqvist (ed.). Renewable Energy Series, A. A. M. Sayigh (ed.), Pergamon Press, Oxford, 1991, pp. 70 - 105
- /3/ M. A. Bramson, Infrared Radiation, A Handbook for Applications, Plenum Press, New York, 1968
- /4/ B. Orel, Proteus, 44 (1981), 91
- /5/ B. Orel, Proteus, 44 (1981), 142
- /6/ Z. Crnjak Orel, R. Jerman, M. Hodošček, B. Orel, Sol. Energy Mat. 20 (1990), 435
- /7/ B. Orel, Z. Crnjak Orel, A. Krainer, M. G. Hutchins, Sol. Energy Mat. 22 (1991), 259
- /8/ C. J. Brinker, G. W. Scherer, Sol-gel Science. Academic Press, Boston, 1990
- /9/ L. Kaluža, A. Šurca, B. Orel, G. Dražič, P. Pelicon, Sol-gel Science and Technology 20 (2001), 61
- /10/ L. Kaluža, B. Orel, M. Köhl, Sol. Energy Mat. & Sol. Cells, v tisku
- /11/ A. Hadni: The Interaction of Infrared Radiation with Crystals. V: The Infrared Spectra of Minerals, V. C. Fermer (ed), Mineralogical Society, London, 1974, Ch. 3, pp. 27 - 50
- /12/ K. Nichikida, R. W. Hannah, Appl. Spectr. 46 (1992), 999

IZOBRAŽEVALNI PROGRAM DRUŠTVA ZA VAKUUMSKO TEHNIKO SLOVENIJE - 2001

Vse uporabnike vakuumske tehnike in druge interesente obveščamo, da so v letu 2001 predvideni naslednji štirje strokovno izobraževalni tečaji (predvidoma vsak enkrat v pomladanskem in enkrat v jesenskem obdobju):

1. OSNOVE VAKUUMSKE TEHNIKE (tridnevni)

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

Cena tečaja je 45.000 SIT. Udeleženci prejmejo zbornik predavanj o vakuumski tehniki in potrdilo o opravljenem tečaju. Zagotovljen je tudi topli obrok hrane ter kava in sok med glavnim odmorom.

2. VZDRŽEVANJE VAKUUMSKIH NAPRAV (dvodnevni)

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

Cena tečaja je 38.000 SIT. Vsak tečajnik prejme brošuro "Osnove vakuumske tehnike za vzdrževalce naprav" in

potrdilo o opravljenem tečaju. Prejmejo tudi topli obrok hrane ter kavo in sok med odmorom.

3. NETESNOST SISTEMOV IN NAPRAV (enodnevni)

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

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

4. Tečaji "Osnove vakuumske tehnike za srednješolske predavatelje"

(tridnevni, namenjeni za popestritev pouka fizike in tehničnih znanj na srednjih in višjih šolah) bodo ob četrtkih, petkih in sobotah, predvidoma v septembru. Podroben razpis zanje bo verjetno objavljen v Katalogu izobraževalnih programov MŠZŠ.

Vsi tečaji se pričnejo ob 8.00 uri in potekajo v prostorih inštitutov IMT, ITPO, IJS in Tehnološkega parka, ki se vsi nahajajo v bližini Teslove 30, kjer je sedež društva.

Podrobnosti o tečajih bodo objavljene tudi na internetu (<http://www2.arnes.si/~ljdvts/slo/dvts3a.htm>).

Prosimo vse, ki jih vsebina zanima, da se informativno javijo čim prej; za dokončno potrdilo udeležbe pa velja kopija položnice o plačilu, najkasneje tri dni pred pričetkom tečaja, na naslov: **Društvo za vakuumsko tehniko Slovenije, Teslova 30, 1111 Ljubljana (št. žiro račun: 50101-678-52240)**. Prijave sprejema organizacijski odbor (Vesel, Pregelj), ki daje tudi vsa dodatna pojasnila (tel. (01) 477 66 00, faks (01) 426 45 78). Tečaj organiziramo takoj, ko je zanj zbrano minimalno število (nad 10) prijav. V primeru prevelikega števila kandidatov (nad 30) bo sledila v najkrajšem času ponovitev.

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

PRIPRAVA TANKOPLASTNIH VZORCEV ZA PRESEVNO ELEKTRONSKO MIKROSKOPIJO

Miha Čekada, Peter Panjan, Institut "Jožef Stefan", Jamova 39, 1000 Ljubljana

Preparation of thin film samples for transmission electron microscopy

ABSTRACT

The procedure for specimen preparation for thin film analysis by transmission electron microscope is described. In the first part the mechanical procedure (thinning) is given for classical as well as cross-section transmission electron microscopy. In the second part an insight on ionic etching is given including a physical background of the parameters choice.

POVZETEK

Opisan je postopek priprave vzorcev za analizo tankih plasti s presevnim elektronskim mikroskopom. V prvem delu je opisana mehanska priprava vzorca (tanjšanje) tako za klasično kot tudi za presečno presevno elektronsko mikroskopijo. V drugem delu govorimo o ionskem jedkanju vzorcev z razlago fizikalnega ozadja izbire parametrov.

1 Uvod

Presevni elektronski mikroskop (TEM) je eno osnovnih orodij preiskave materialov. V osnovni izvedbi z njim preiskujemo mikrostrukturo in z uklonom kristalno strukturo, v novejših izvedbah pa imamo na voljo še vrstični način opazovanja (STEM), energijsko disperzijsko spektroskopijo (EDS), spektroskopijo izgub energije elektronov (EELS) itd. /1/.

Nasprotno od optične in vrstične elektronske mikroskopije moramo vzorec za TEM-analizo natančno pripraviti. Glavna zahteva je, da mora biti vzorec presojen za elektrone, kar pomeni, da opazovano področje ne sme biti debelejšje od nekaj 10 nm. Za lažjo orientacijo in začetno oblikovanje elektronskega snopa moramo pripraviti odprtino v vzorcu. Okoli odprtine je ob pravilni pripravi vzorca dovolj tanko homogeno področje, kjer lahko opazujemo mikrostrukturo, uklon itd. Naloga pri pripravi vzorca je torej naslednja: i) v sredini moramo odvzeti ves material, da nastane odprtina; ii) ob odprtini mora biti material stanjšane pod čim bolj ostrim kotom, da je za elektrone presojno področje dovolj široko; iii) robnih delov vzorca ni treba posebej stanjšati, še posebej zato, ker zagotavljajo mehansko oporo.

V prispevku bomo govorili o pripravi vzorcev za analizo tankih plasti. Zato plast predhodno nanese na primerno podlago (denimo silicijevo rezino). Pri pripravi masivnih vzorcev za TEM-analizo (kar presega okvir tega prispevka) moramo vzorec najprej razrezati na rezine, da sploh lahko začnemo tanjšanje. Le-tota poteka na dva načina: najprej mehansko in ko dosežemo določeno debelino, še z ionskim jedkanjem.

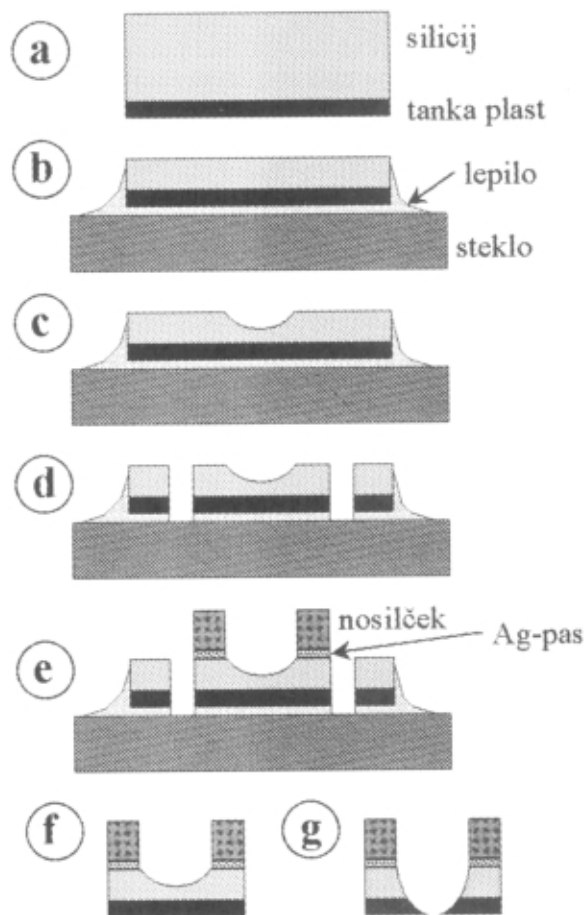
2 Mehansko tanjšanje

2.1 Postopek tanjšanja vzorca za klasično presevno elektronsko mikroskopijo

Velik problem pri mehanskem tanjšanju - predvsem to velja za keramične vzorce - je mehanska obstojnost

vzorca. Pri odzemanju materiala so strižne sile velike, površina vzorca tudi, debelina pa vse manjša. Zato moramo poskrbeti, da je obremenitev vzorca med tanjšanjem čim bolj enakomerna. Ko je vzorec vse tanjši, moramo uporabljati manj grobe metode.

Začnemo ponavadi z debelino vzorca nekaj desetink milimetra, značilna površina pa je okoli 1 cm². Na takšno dimenzijo našagamo masivni vzorec, za podlago pri nanosu tanke plasti pa uporabimo silicijevo rezino (debeline 0,3 ali 0,5 mm), ki jo nalomimo na manjše kose (slika 1a). Nato vzorec zaradi lažje manipulacije med nadaljnjo obdelavo prilepimo na primerno podlago (npr. z voskom na steklo, slika 1b). Če nas zanima površina vzorca ali tanka plast na njej, ga moramo nalepiti tako, da bo stran, ki jo želimo analizirati, obrnjena k podlagi.



Slika 1: Mehanska priprava vzorca (podrobnejša razlaga je v tekstu): a) začetni vzorec (v tem primeru tanka plast na siliciju); b) pritrnitev na podlago in brušenje; c) "dimplanje"; d) povrtanje profila; e) pritrnitev nosilčka; f) odstranitev podlage - vzorec je pripravljen za ionsko jedkanje; g) po ionskem jedkanju - vzorec je pripravljen za TEM-analizo.

Tako pripravljen vzorec začnemo tanjšati z brušenjem. Na trgu so naprave različnih proizvajalcev, ki omogočajo določitev hitrosti vrtenja brusne površine, sile na vzorec in časa brušenja. Namesto relativno drage naprave lahko uporabimo le vrtečo mizo za brusni papir, vzorec pa pritiskamo ročno. Toda na ta način bomo težje dosegli enakomerno tanjšanje, pa še veliko večja je nevarnost, da zaradi nenadnih sunkov vzorec razpade. V obeh primerih moramo postopno zmanjševati gradacijo brusnega papirja in vmes kontrolirati debelino vzorca. Zaželeno je, da na ta način vzorec stanjšamo na kakih 50 μm .

Priporočljivo je, še posebej, če nam zaradi krhkosti ni uspelo dovolj stanjšati vzorca, da bi ga lokalno poglobimo s t. i. "dimplanjem" (slika 1c). Zato uporabimo vrtečo se kroglico, tako, ki je primerna za merjenje debeline /2/, ali pa na vrteči se vzorec pritiskamo posebno krožno žago. Tudi tukaj moramo paziti na gradacijo in vrsto abraziva (npr. diamantna pasta).

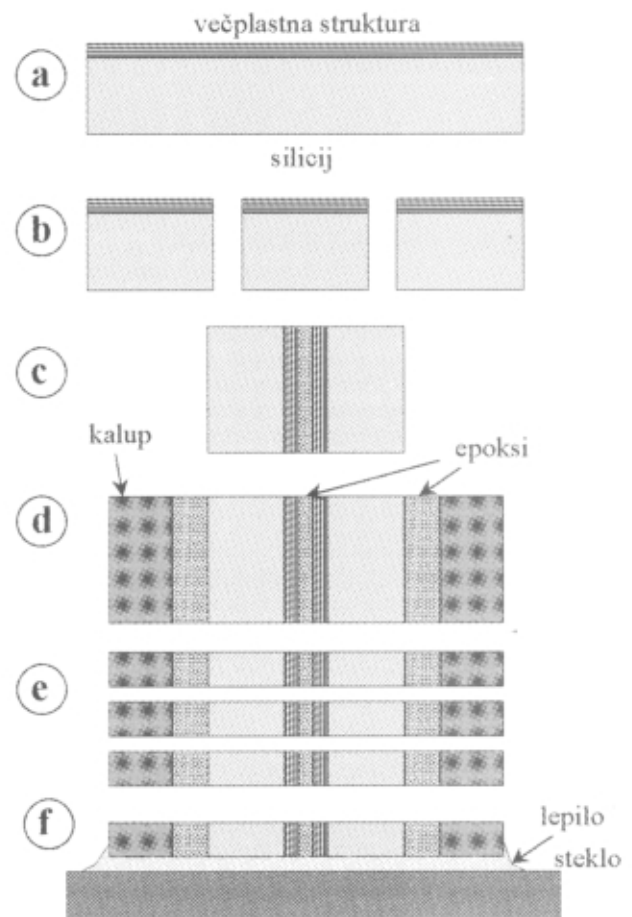
Po končanem tanjšanju moramo z vzorca začetnega preseka, denimo 1 cm^2 , izrezati okrogli profil premera 3 mm, ki ustreza standardnemu ležišču na nosilcu TEM-a (slika 1d). To naredimo z ultrazvočnim svedrom. Cenejša, a manj zanesljiva metoda, je ročno izrezovanje s skalpelom. Mehanska obdelava vzorca je tako končana, moramo ga še nalepiti na nosilec in odstraniti s podlage. Uporabljamo standardne bakrene nosilčke $\Phi=3$ mm z odprtino v sredini. Na vzorec ga prilepimo s srebrno pasto (slika 1e). Pri odstranjevanju vzorca s podlage moramo paziti, da topilo poleg lepila ne raztaplja tudi srebrne paste. Na koncu moramo vzorec očistiti - po možnosti v ultrazvočni kopeli -, da na njem ne ostanejo hlapne snovi (ostanki voska), ki kvarijo vakuum. Vzorec je pripravljen za ionsko jedkanje (slika 1f).

Vrstni red opisanih korakov ni nujno takšen, prilagodimo ga napravam, ki jih imamo na voljo, in materialu. Tako lahko vzorec izrežemo že na začetku ali pa šele potem, ko je nosilec že pritrjen nanj.

2.2 Postopek tanjšanja vzorca za presečno presevno elektronsko mikroskopijo (XTEM)

Pravkar opisani postopek je primeren za homogene vzorce oziroma za homogene tanke plasti. Vzorec namreč stanjšamo tako, da ga lahko analiziramo na neki določeni globini ali površini. Večkrat pa nas zanima, kako se mikrostruktura in druge lastnosti spreminjajo z globino. To še posebej velja za študij površin, večplastnih struktur in superstruktur. V tem primeru moramo vzorec stanjšati pravokotno na površino. Postopek priprave je zahtevnejši, pa tudi nevarnost, da nam vzorec razpade, je večja.

Sam postopek tanjšanja je enak, drugačna pa je predpriprava. Denimo, da je naš vzorec silicijeva rezina, prekrita z neko večplastno strukturo (slika 2a). Rezino razžagamo na enako velike kose, npr. 1 cm x 1 cm (slika 2b), in jih zlepimo, tako da sta po dva kosa obrnjena eden proti drugemu (slika 2c). Tak "sendvič" vstavimo v kalup - kovinsko cevko in z maso (ponavadi epoksi) zalijemo špranje med vzorcem in steno cevke (slika 2d). Različni avtorji navajajo različne tipe in materiale, iz katerih je cevka, Barna /3,4/ npr. uporablja cevke iz titana ali aluminija. Šele sedaj smo prišli do



Slika 2: Mehanska predpriprava vzorca za presečno TEM (podrobnejša razlaga je v tekstu): a) začetni vzorec (v tem primeru večplastna struktura na siliciju); b) razrez na manjše kose; c) zlepljenje kosov vzporedno skupaj (na sliki sta zaradi jasnosti narisana le dva kosa); d) vstavitev v kalup; e) pravokotni razrez; f) pritrditev na podlago in tanjšanje - za nadaljnji postopek glej sliko 1

tiste točke, kjer se postopek pokrije z opisanim za klasično TEM. "Sendvič" razžagamo na rezine (ponavadi s cevko vred), in sicer pravokotno na smer prej zlepljenih rezin (slika 2e). Nato jih prilepimo na neko podlago in začnemo tanjšanje (slika 2f). Pri tem je potrebna še posebna previdnost, saj je tako pripravljen vzorec še bolj ranljiv od tistega pri klasični pripravi.

Na podoben način se za TEM-analizo pripravi praškaste vzorce. Prah vmešamo v lepilo in ga nalijemo v kalup - ponavadi kovinski valj. Ko se lepilo strdi, ga s kalupom vred narežemo na rezine, ki jih nato tanjšamo.

3 Tanjšanje z ionskim jedkanjem

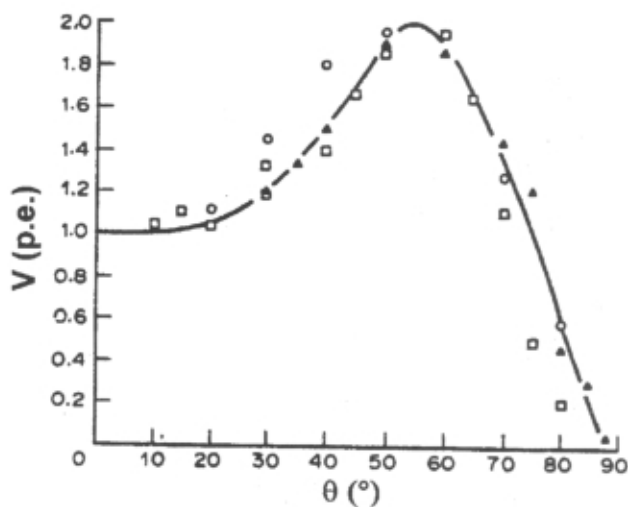
Osnova ionske erozije je razprševanje atomov s površine vzorca z ionskim curkom. Vzorec, ki smo ga mehansko stanjšali na nekaj deset mikrometrov, vstavimo v vakuumski sistem, ki ga izčrpamo do tlaka pod 10^{-5} mbar. Za delovni plin ponavadi uporabimo argon. V ionski puški s pospeševalno napetostjo 5 do 10 kV

oblikujemo ionski curek, ki ga usmerimo na vzorec (glej sliko 3). Vzorec opazujemo skozi optični mikroskop. Za vzorcem mora biti žarnica, tako da lahko opazimo, kdaj nastane odprtina v njem.



Slika 3: Poenostavljena shema sistema za ionsko jedkanje; prikazana je izvedba z dvema ionskima izviroma

Hitrost tanjšanja oz. razprševanja V je odvisna od razpršitvenega koeficienta materiala. Le-ta je definiran kot število atomov, ki jih izbije en ion, in je odvisen od vrste delovnega plina (tj. mase vpadlega iona) in pospeševalne napetosti (oz. energije vpadlega iona). Predvsem pa je pomembna izbira vpadnega kota θ (merimo ga od pravokotnice, torej je pri pravokotnem vpadu $\theta=0$). Hitrost razprševanja najprej počasi raste z vpadnim kotom, doseže pri približno 55° vrh, potem pa strmo pade (glej sliko 4). Pri vpadnem kotu $\theta=90^\circ$ je seveda enaka nič. Na prvi pogled bi bil torej optimalni vpadni kot pri ionski eroziji kar 55° .



Slika 4: Hitrost razprševanja oz. tanjšanja kot funkcija vpadnega kota

Toda kako je s stanjem površine? Ker je mehansko tanjšanje, gledano z atomskega nivoja, zelo grob proces, je na površini vzorca polno defektov (pragovi, mikrorazpoke). Intuitivno lahko pričakujemo, da bo ionski curek pod ostrim kotom (θ blizu 90°) te neravnine zgladil, medtem ko bodo pri pravokotnem vpadu napake ostale. Če je že osnovni vzorec zelo hrapav, bo po končanem tanjšanju komaj še primeren za resno TEM-analizo. Zato hitrost jedkanja še zdaleč ni edini pomemben parameter.

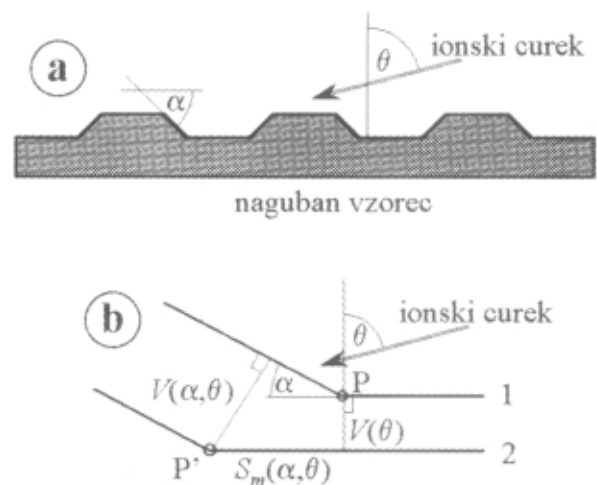
Poglejmo si dinamiko jedkanja površine nekoliko podrobneje. Hrapavost vzorca si lahko poenostavljeno predstavljamo tako, kot da je na vzorcu vrsta izboklin oz. vdolbin, vmes pa so pragovi (slika 5a). Na sliki 5b je skiciran spodnji del praga, α je naklon praga, točka P pa prevoj. V splošnem se hitrosti jedkanja na ravnini in na pragu razlikujeta, torej $V(\theta, \alpha) \neq V(\theta)$. V našem primeru se prag hitreje jedka od ravnine, zato se lega prevoja premika (iz P v P'). Odtod definiramo hitrost gibanja praga (slika 5b), ki jo lahko izrazimo iz obeh hitrosti:

$$S_m(\alpha, \theta) = \frac{V(\alpha, \theta) - V(\theta) \cos \alpha}{\sin \alpha}$$

Da dobimo brezdimenzijsko količino, relativno hitrost praga, gornji izraz delimo s hitrostjo jedkanja ravnine:

$$SR(\alpha, \theta) = \frac{S_m(\alpha, \theta)}{V(\theta)} = \frac{\frac{V(\alpha, \theta)}{V(\theta)} - \cos \alpha}{\sin \alpha}$$

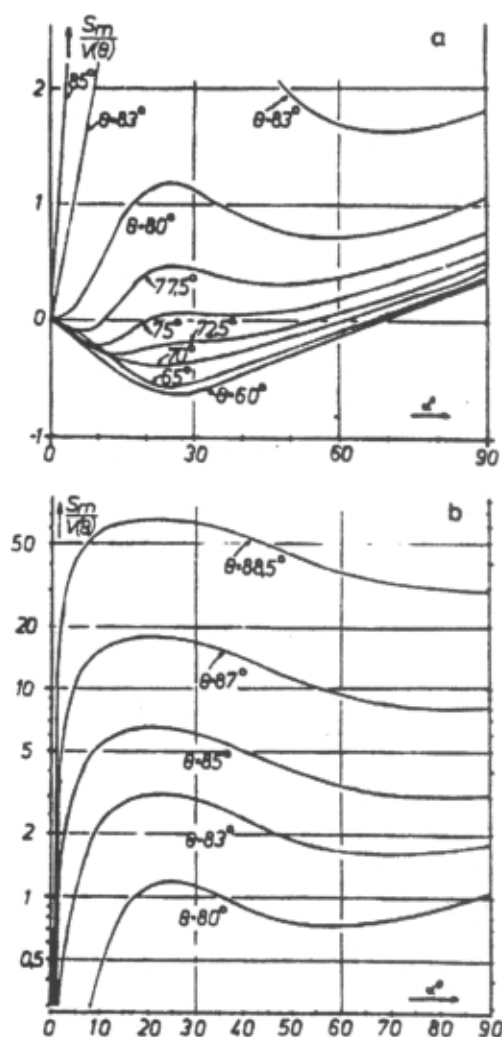
Če poznamo kotno odvisnost hitrosti jedkanja (slika 4), lahko izračunamo relativno hitrost praga kot funkcijo vpadnega kota ionskega curka in naklona praga. Če je SR velik, pomeni, da se prag hitro giblje oz. da se širina izboklin hitro zmanjšuje, širina vdolbin pa povečuje. Ko se izboklina in vdolbina enake višine srečata, pride do anihilacije. V idealnem primeru bi bila hitrost praga



Slika 5: a) Vzorec med ionskim jedkanjem, izbokline oz. vdolbine pomenijo hrapavost površine; b) detajl - premikanje praga med jedkanjem: 1 - površina v času t ; P - prevoj v času t ; 2 - površina v času $t + \Delta t$; P' - prevoj v času $t + \Delta t$

neodvisna od naklona praga, v praksi pa to ni res (glej sliko 6). Pri vpadnih kotih, manjših od približno 80° , je SR blizu 0. Gibljivost pragov je majhna, verjetnost za anihilacijo izboklin in vdolbin prav tako, zato se hrpa-vost površine ohranja. Nasprotno pa pri ostrih vpadnih kotih gibljivost pragov močno naraste, anihilacija izboklin in vdolbin je vedno bolj intenzivna, tako da ionski curek dejansko gladí površino. Jedkanje ima pri ostrih vpadnih kotih polirni efekt.

Poleg statične geometrije lahko pri danem vpadnem kotu vzorec premikamo. V uporabi sta dva načina, in sicer vrtenje vzorca (podobno kot gramofonska plošča) in oscilacija. V tem primeru vzorec vrtimo v določeni smeri do nekega kota ω , kjer smer vrtenja obrnemo do $-\omega$ in tako ponavljamo; še vedno pa je gibanje omejeno na ravnino vzorca. V obeh nestatičnih načinih dela se naklon praga θ med ciklom spreminja, zato je tudi povprečna hitrost praga drugačna kot v statičnem načinu. Pogosto uporabljamo dva ionska izvira, tako da vzorec obstreljujemo iz dveh nasprotnih smeri. Relativna hitrost praga je največja v stacionarnem primeru, sledi oscilacijski način, najmanjša pa je v vrtljivem načinu /4/. Toda v stacionarnem primeru se pragovi gibljejo le v eni smeri, kar pomeni manjšo verjetnost za anihilacijo.



Slika 6: Relativna hitrost praga v odvisnosti od naklona praga α pri različnih vpadnih kotih θ (vrteči način dela): a) linearna skala, b) logaritemska skala za ostre vpadne kote

Doslej je bil govor le o jedkanju homogenega materiala. Vzorec za XTEM-analizo pa ponavadi vsebuje tri različne materiale: podlago, plast (tudi ta ima lahko več komponent) in lepilo. V splošnem imajo različne razpršitvene koeficiente, tako da tudi pri še tako skrbni izbiri parametrov dobimo neenakomerno debel vzorec. Delno se temu lahko izognemo z izbiro materialov, še posebej to velja za lepilo.

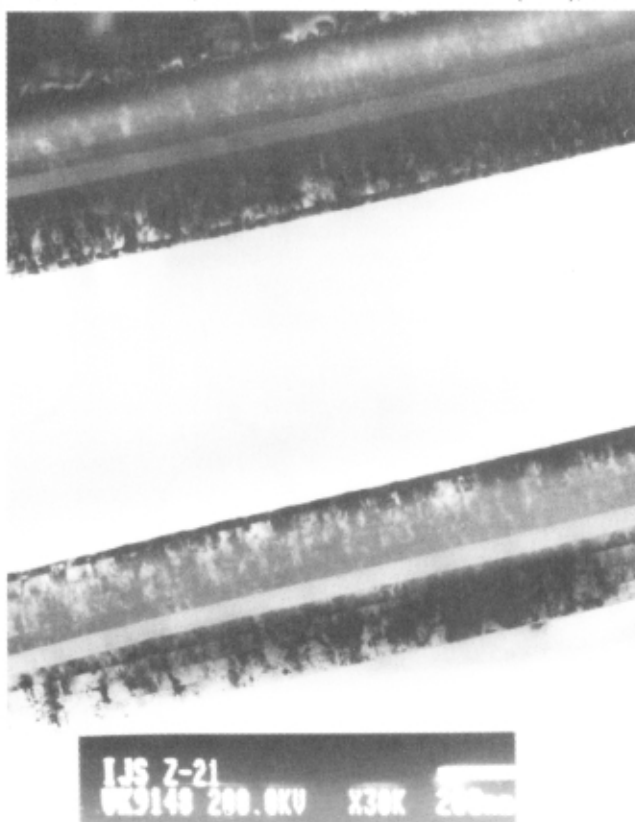
V konkretnem primeru tanjšanja nekega vzorca je treba prilagoditi parametre tanjšanja njegovi makro- in mikrostrukturi ter vrsti materiala. Poglobljeno analizo podajata Radnóczy in Barna /5/.

4 Sklep

Za pravilno pripravo tankoplastnih vzorcev za presevno elektronsko mikroskopijo potrebujemo sistem za mehansko tanjšanje (brušenje, "dimplanje", rezanje) ter vakuumski sistem z ionskim izvirom. Tako pri mehanskem kot pri ionskem tanjšanju bomo parametre postopka prilagodili danemu vzorcu. Zaradi občutljivosti vzorca, še posebej pri pripravi za presečno presevno elektronsko mikroskopijo, moramo biti pripravljeni na to, da se bo na neki točki vzorec uničil in bomo morali začeti znova.

Literatura

- /1/ M. Čeh, Vakuumist 20/2 (2000), 30
- /2/ M. Čekada, Vakuumist 20/1 (2000), 16
- /3/ Á. Barna, P.B. Barna, A. Zalar, Surf. Int. Anal. 12 (1988), 144
- /4/ Á. Barna, P.B. Barna, A. Zalar, Vacuum 40/1-2 (1990), 115
- /5/ G. Radnóczy, Á. Barna Surf. Coat. Technol. 80 (1996), 89



Slika 7: Primer posnetka s presečno presevno elektronsko mikroskopijo. Od spodaj navzgor si sledijo: silicij, večplastna struktura Ni/Cr/Cr₂O₃, epoksi-lepilo, večplastna struktura. Zaradi neenakomerne priprave se spodnji in zgornji vzorec razlikujeta.

AKTIVACIJA POVRŠINE POLIESTRA MYLAR V KISIKOVI PLAZMI

Alenka Vesel, Miran Mozetič, Inštitut za tehnologijo površin in optoelektroniko, Teslova 30, 1000 Ljubljana,

Peter Panjan, Institut "Jožef Stefan", Jamova 39, 1000 Ljubljana

Surface activation of Mylar polyester in oxygen plasma

ABSTRACT

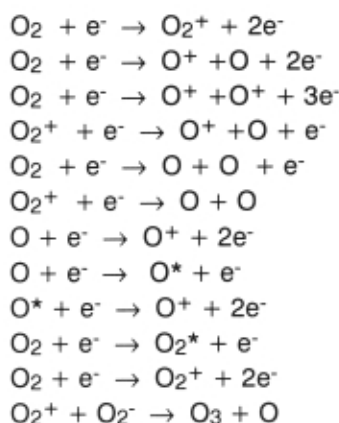
The rate of activation of the polymer surface during exposure to the oxygen plasma and neutral oxygen atoms was investigated. First the polymer samples were exposed to oxygen plasma and then to the neutral oxygen atoms. The samples were exposed to plasma for different periods ranging from 0.3 to 10 s. Activation of the surface was determined by measurement of the contact angle of a water drop with the surface. The measurements of contact angles vs. exposure time showed that changes in surface morphology happened very rapidly in less than 1 s. With further exposition of the sample to the oxygen plasma the state of surface activation did not change. We investigated also the dependence of surface energy against the dose of atomic oxygen. We found out that for full surface activation the dose of $4 \cdot 10^{21} \text{ m}^{-2}$ is adequate and this showed that the required exposition time of the polymer in plasma with the atom density of $1 \cdot 10^{22} \text{ m}^{-3}$ is about 0.2 ms.

POVZETEK

Preiskovali smo hitrost aktivacije površine poliestrske folije med izpostavo kisikovi plazmi in nevtralnim kisikovim atomom. Vzorci plastike so bili izpostavljeni enkrat kisikovi plazmi, drugič pa nevtralnemu kisikovim atomom. Vzorci so bili izpostavljeni različno dolgo časa, od 0,3 do 10 s. Aktivnost površine smo določali z merjenjem kota omočljivosti kapljice vode s podlago. Meritve kota omočljivosti v odvisnosti od časa izpostave plazmi so pokazale, da se spremembe, do katerih pride na površini vzorca, zgodijo izredno hitro, v manj kot 1 s. Z nadaljnjo izpostavo vzorca kisikovi plazmi se stanje aktivacije ne spreminja. Preiskovali smo tudi odvisnost površinske energije polimera od doze atomarnega kisika. Ugotovili smo, da za popolno aktivacijo zadošča doza okoli $4 \cdot 10^{21} \text{ m}^{-2}$, iz česar smo izračunali, da je zadostni čas izpostave polimera plazmi z gostoto atomov $1 \cdot 10^{22} \text{ m}^{-3}$ okoli 0,2 ms.

1 Uvod

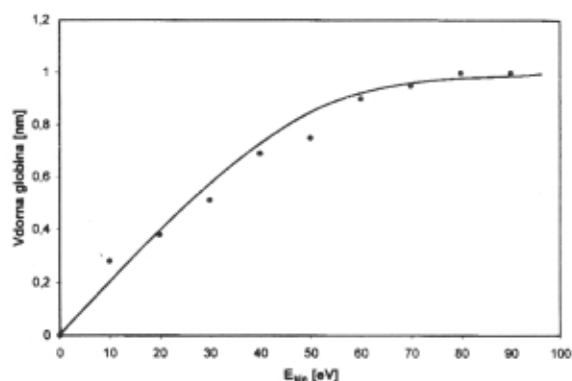
Plazma je neravnovesno stanje plina, ki je sestavljena iz elektronov, atomarnih in molekularnih ionov, nevtralnih delcev v osnovnem stanju in delcev v vzbujenem stanju. Ti delci, ki nastajajo v plazmi, so zelo aktivni, zato radi reagirajo s površinami, ki pridejo v stik s plazmo. Zaradi tega se plazma vedno bolj pogosto uveljavlja kot medij za obdelavo površin raznih materialov [5]. Posebej zanimiva je uporaba kisikove plazme. V kisikovi plazmi pri trkih elektronov z molekulami plinov potečejo naslednje reakcije:



katerih posledica je, da v plazmi najdemo poleg molekul kisika O_2 še nevtralne kisikove atome O , vzbujene atome O^* in molekule O_2^* ter ione O_2^+ , O_2^+ , O^+ in O^+ . Koncentracija različnih delcev je odvisna od parametrov razelektritve, s katero generiramo plazmo, in vrste vzorcev, ki jih obdelujemo. V splošnem velja, da dosegamo visoko koncentracijo reaktivnih delcev z visokofrekvenčno razelektritvijo. Najbolje se obnese induktivno vezana brezelektrodna RF-razelektritev. Plazma, ki jo generiramo s takšno razelektritvijo, navadno vsebuje majhno koncentracijo nabitih delcev (delež ionov okoli 10^{-6}), zato pa veliko koncentracijo nevtralnih kisikovih atomov. Stopnja disociiranosti molekul je navadno reda 0,1, z nekaterimi izboljšavami pa lahko dosežemo skoraj popolno disociiranost.

Tako pozitivni ioni kot nevtralni atomi so kemijsko izredno reaktivni in reagirajo z vzorci, ki jih izpostavimo plazmi. Govorimo o aktivaciji površine. Pozitivni ioni se v mejni plasti med plazmo in vzorcem pospešijo do kinetične energije nekaj 10 eV. Če je vzorec polimer, se ioni s takšno kinetično energijo implantirajo v zgornjo plast površine. Globina, do katere ioni prodrejo, je odvisna predvsem od njihove kinetične energije. Na sliki 1 prikazujemo odvisnost vdorne globine O^+ -ionov od njihove kinetične energije za poliester. Površinska plast vzorca, ki je obdelana z ioni, ima seveda drugačne lastnosti kot neobdelan vzorec. Dokler je doza ionov majhna, jih večina ostane v površinski plasti vzorca, kjer se kemijsko veže.

Atomi kisika so električno nevtralni, zato se ne pospešijo v mejni plasti. Kinetična energija atomov je majhna (reda 10^{-2} eV), zato atomi ne prodrejo v notranjost obdelovanca. Atomi kisika torej reagirajo z delci, ki so v prvi monoplasi na površini. Zaradi tega se navadno spremenijo lastnosti obdelovanca zgolj na površini. Če je obdelovanec polimer, se lahko kisikov atom kemijsko veže na površino, dokler je na njej dovolj akceptorjev. Pri izpostavi površine veliki dozi atomarnega kisika pa začne potekati oksidacija polimera. Atom kisika tako reagira z atomom ogljika, nastala molekula CO pa zapusti površino. Pri reakciji z vodikom pa je reakcijski produkt molekula vode, ki prav tako zapusti površino.



Slika 1: Odvisnost vdorne globine O^+ -ionov od njihove kinetične energije

2 Aktivacija površin polimerov

Aktivacija se najpogosteje uporablja pri polimernih materialih, za katere je znano, da imajo majhno površinsko energijo, ki je posledica nepolarnosti površine. Majhna površinska energija je vzrok za slabo oprijemljivost barv, lepil, lakov, kovin in drugih nanosov, zato v mnogih primerih oprijemljivost med polimerom in nanoseno površinsko prevleko ni zadostna. Tako površino je treba dodatno aktivirati, da izboljšamo adhezijo /2/. To lahko dosežemo z različnimi postopki, katerih skupna laštost je, da vsi spremenijo kemijske lastnosti površine in tako povečajo površinsko energijo. Podlage z veliko površinsko energijo pa se laže omočijo kot tiste z manjšo površinsko energijo, kot npr. polimeri. Ti postopki, s katerimi lahko dosežemo večjo omočljivost, so lahko kemijski, ionska implantacija ali obdelava v plazmi. Za najbolj primerno metodo se je izkazala plazemska. Uporabimo lahko katerokoli plazmo, najboljše rezultate pa dosežemo s kisikovo. Prednosti plazme so poleg ekološke neoporečnosti še, da potekajo procesi enakomerno po celotni površini vzorca in pri nizki temperaturi, ki ne škodi polimeru, poleg tega pa je možno tudi kontrolirati hitrost ptekanja procesov na površini. To dosežemo z natančno kontrolo parametrov razelektritve, kot so tlak in pretok reaktivnega plina, gostota razelektritvene moči, temperatura površine podlag /6/. Slaba lastnost aktivacije površine s plazmo pa je, da aktivacija površine s časom pada, zato je treba take površine takoj lakirati. Postopek aktivacije se pogosto uporablja v avtomobilski industriji za barvanje plastičnih avtomobilskih delov (odbijači, ogledala...).

Aktivacija površin s kisikovo plazmo poteka po reakciji reaktivnih delcev iz plazme s površino. Vpadli kisikovi ioni in UV-sevanje razbijejo površinske vezi polimerov, pri čemer nastanejo prosti radikali, ki reagirajo z aktivnimi delci iz plazme in tvorijo polarne vezi /3/. Pri tem pride na površini do nastanka skupin C-O, C=O, O-C=O, ki delujejo kot nukleacijska jedra, na katere se nato vežejo atomi nanosa. Tako se poveča površinska energija polimera in se zato izboljša adhezija /4/.

Aktivacijo površine lahko merimo s kapljico vode, ki jo kanemo na površino. Kot, ki ga oklepa kapljica s podlago (t.i. kontaktni kot), nam da informacijo o stanju površine /1/, /7/. Podlage z veliko površinsko energijo se laže omočijo in kapljica tvori manjši kontaktni kot s podlago. Kapljica se v tem primeru kar razleze po površini. Na površini z manjšo površinsko energijo, kot jo imajo polimeri, pa oklepa kapljica večji kontaktni kot in se oblikuje v sferično obliko.

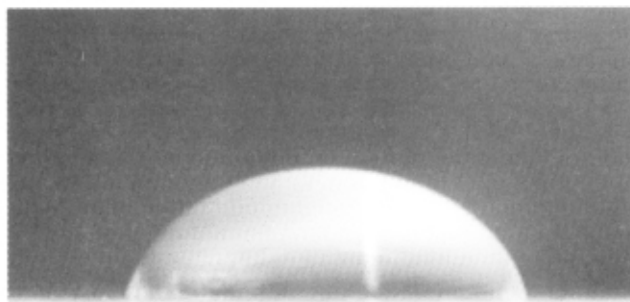
3 Eksperimentalno delo

Preiskovali smo aktivacijo površine polimera v odvisnosti od časa izpostave polimera kisikovi plazmi. V ta namen smo iz polimerne folije Mylar /8/ debeline 190 μm izrezali 1 cm x 1 cm velike koščke folije. Mylar je komercialno dobavljiv poliester, ki so ga razvili pri podjetju Du Pont. Uporablja se tako v električni kot računalniški industriji za izdelavo disket, video-trakov, kartuš, membranskih stikal, tiskanih vezij, kot material za toplotno in električno izolacijo žic itd. Poleg tega se uporablja tudi za izdelavo etiket in v prehrabni industriji kot embalaža za pakiranje hrane.

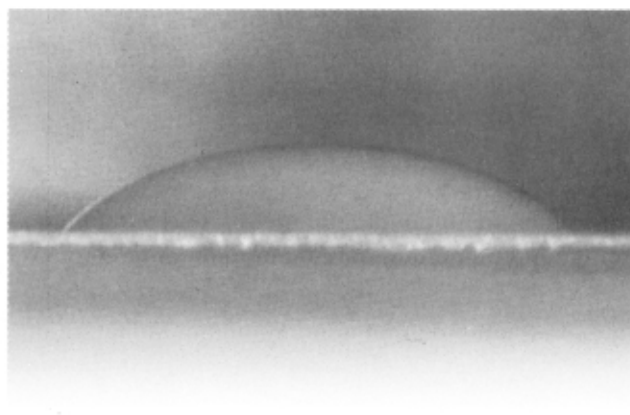
Vzorci folije Mylar smo izpostavili kisikovi plazmi. Vir kisikove plazme je bil induktivno sklopljen RF-generator s frekvenco 27,17 MHz in nazivno močjo 700 W. Eksperimenti so potekali v vakuumskem sistemu, katerega glavni del je bila eksperimentalna komora v obliki steklene cilindrične cevi s premerom 3,6 cm in dolžino 60 cm (slika 2). Pri tlaku 16 Pa in izhodni moči RF-generatorja okoli 200 W je bila gostota nabitih delcev okoli $1 \cdot 10^{15} \text{ m}^{-3}$, gostota nevtralnih kisikovih atomov pa okoli $1 \cdot 10^{22} \text{ m}^{-3}$. Pred izpostavo v plazmi oklepa kapljica destilirane vode s površino kot 65° , kot je prikazano na sliki 3. Vzorci smo izpostavili plazmi za različni čas med 0,3 s in 10 s. Na sliki 4 prikazujemo



Slika 2: Razelektritvena posoda v primeru aktivacije v kisikovi plazmi

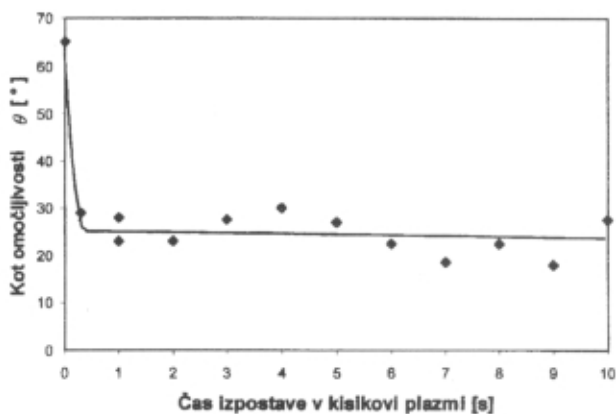


Slika 3: Slika kapljice vode na površini polimera pred aktivacijo površine v kisikovi plazmi

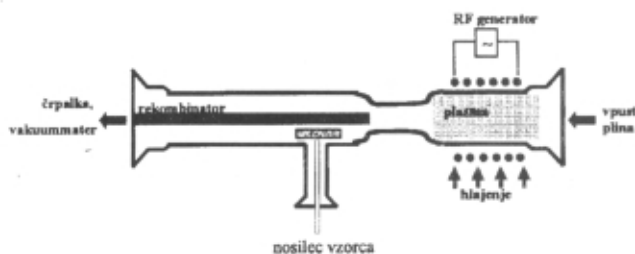


Slika 4: Slika kapljice vode na površini polimera po aktivaciji površine v kisikovi plazmi

kapljico, ki smo jo kanili na vzorec, ki je bil izpostavljen plazmi 1 s. Kontaktni kot po različni dolžini izpostave vzorcev kisikovi plazmi je prikazan na sliki 5.

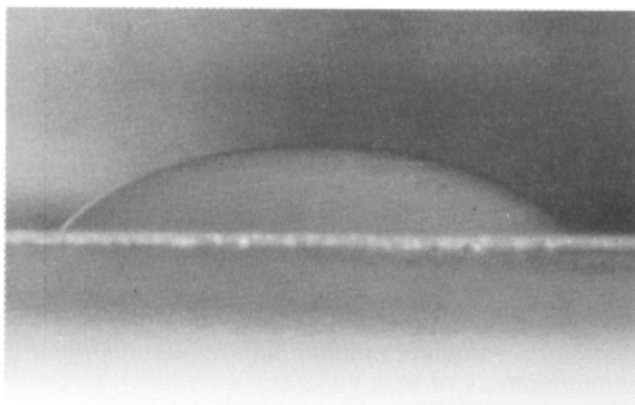


Slika 5: Odvisnost kota omočljivosti vodne kapljice na površini polimera od časa izpostave vzorca polimera kisikovi plazmi



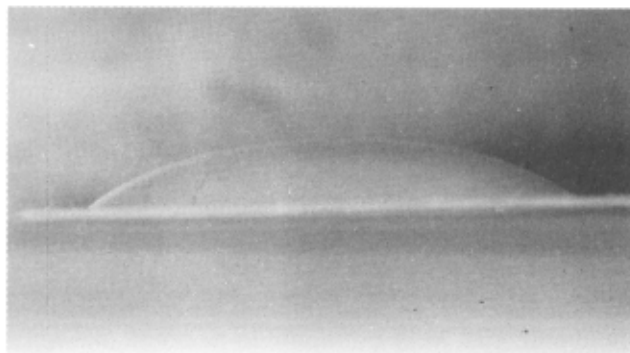
Slika 6: Razelektritvena posoda v primeru aktivacije v "postglowu"

Vzorci smo izpostavili tudi neravnovesnemu stanju plina, kjer je koncentracija nabitih delcev zanemarljivo majhna. V ta namen smo uporabili eksperimentalni sistem, ki je prikazan na sliki 6. Da bi dosegli majhno koncentracijo atomov kisika, smo v merilno komoro vstavili rekombinator za atome. S tem nam je uspelo zmanjšati koncentracijo atomov kisika za več velikost-

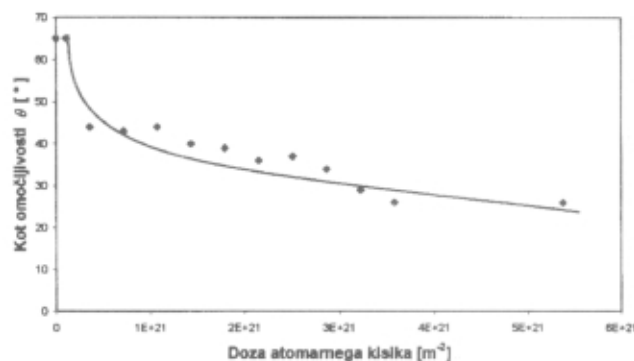


Slika 7: Kapljica vode na površini polimera po izpostavi atomarnemu kisiku pri dozi $3,5 \cdot 10^{20} \text{ m}^{-2}$

nih redov. Na mestu, kamor smo nameščali vzorce, je bila gostota atomov kisika okoli $2 \cdot 10^{18} \text{ m}^{-3}$. S spreminjanjem časa izpostave vzorcev smo spreminjali dozo atomarnega kisika, s katerim smo obdelali vzorec. Na sliki 7 prikazujemo kapljico na polimerni površini pri dozi $3,5 \cdot 10^{20} \text{ m}^{-2}$, na sliki 8 pa kapljico pri dozi $2,9 \cdot 10^{21} \text{ m}^{-2}$. Odvisnost kontaktnega kota od doze atomov kisika je prikazana na sliki 9.



Slika 8: Kapljica vode na površini polimera po izpostavi atomarnemu kisiku pri dozi $2,9 \cdot 10^{21} \text{ m}^{-2}$



Slika 9: Odvisnost kota omočljivosti vodne kapljice na površini polimera od časa izpostave vzorca nevtralnimi kisikovimi atomi

4 Diskusija

Na sliki 3 prikazujemo fotografijo kapljice vode na površini polimera pred izpostavo kisikovi plazmi, na sliki 4 pa po njej. Iz primerjave slik ugotovimo, da se po izpostavi zmanjša površinska energija polimera, zato se poveča omočljivost kapljice s podlago. Kontaktni kot, ki ga je tvorila kapljica s podlago neaktiviranega vzorca, se je po aktivaciji zmanjšal iz 65° na 25° . Slika 5 kaže, da pride do aktivacije površine izredno hitro, v manj kot 1 s. Pri daljših časih izpostave ne pride do bistvenih sprememb. Očitno je, da se površina aktivira že po nekaj desetinkah sekunde izpostave plazmi ali pa še prej. Poskusimo razložiti hitro aktivacijo.

Pri eksperimentih v plazmi je gostota ionov 10^{15} m^{-3} . Gostota toka ionov na površino je v prvem približku

$j = 1/4 nv$, kjer je n gostota ionov, v pa njihova povprečna velikost hitrosti v plazmi. Gostota toka ionov na površino je torej reda $10^{17} \text{ m}^{-2}\text{s}^{-1}$. Ker je površinska gostota atomov v polimeru reda 10^{19} m^{-2} , bi v 1 s izpostave plazmi dobili na površini okoli 1% implantiranih kisikovih ionov. Koncentracija ionov je torej nekoliko premajhna, da bi razložili hitro aktivacijo površine med izpostavo v plazmi. Poleg ionov je očitno pomemben tudi prispevek nevtralnih atomov kisika.

Vpliv koncentracije atomov na aktivacijo površine smo preiskovali v kisiku z majhno gostoto atomov $2 \cdot 10^{18} \text{ m}^{-3}$. Na sliki 9 je prikazan kontaktni kot v odvisnosti od doze atomarnega kisika. Opazimo lahko, da kontaktni kot pade na polovico po prejeti dozi atomov kisika okoli $3 \cdot 10^{20} \text{ m}^{-2}$, ki ji ustreza izpostava kisiku z gostoto atomov $2 \cdot 10^{18} \text{ m}^{-3}$ za 1 sekundo. Za znatno aktivacijo površine izbranega polimera torej potrebujemo za približno velikostni red večjo dozo atomov kisika, kot je površinska gostota atomov v polimeru. Popolno aktivacijo dosežemo pri dozi okoli $4 \cdot 10^{21} \text{ m}^{-2}$.

Ob upoštevanju zgornje ocene lahko natančneje napovemo čas, ki je potreben za popolno aktivacijo polimera v plazmi. Direktne meritve v plazmi so dale zgolj zgornjo oceno: zadošča nekaj desetink sekunde. Upošteva rezultate poskusov z atomarnim kisikom lahko ugotovimo, da bi pri naših parametrih plazme dobili popolno aktivacijo površine že po $\tau = D / (1/4 nv) = 4 \cdot 10^{20} \text{ m}^{-2} / (1/4 \cdot 10^{22} \text{ m}^{-2}\text{s}^{-1} \cdot 700 \text{ m/s}) = 2 \cdot 10^{-4} \text{ s}$. Za uspešno aktivacijo površine poliestra Mylar zadošča torej izpostava reaktivni kisikovi plazmi z gostoto atomov kisika $1 \cdot 10^{22} \text{ m}^{-3}$ za manj kot milisekundo.

5 Sklepi

Preiskovali smo hitrost aktivacije površine polimera med izpostavo kisikovi plazmi in nevtralnimi kisikovimi atomom. Ugotovili smo, da se površina v kisikovi plazmi aktivira zelo hitro, v času, ki ga ne moremo izmeriti. Med izpostavo nevtralnimi kisikovimi atomom z gostoto $2 \cdot 10^{18} \text{ m}^{-3}$ pa je čas, potreben za aktivacijo površine, 0,5 s.

Zahvala

Zahvaljujemo se gospe Neji Grošelj Pečnik, zastopnici firme Du Pont de Nemours International S.A. v Sloveniji, za preskusne vzorce njihovih izdelkov.

6 Literatura

- /1/ Panjan P., Vakuumist, 18 (1998) 3, 4-12
- /2/ Panjan P., Vakuumist, 19 (1999) 2, 27-28
- /3/ Panjan P., Vakuumist, 20 (2000) 3-4, 34-40
- /4/ Wertheimer M.R., Martinu L., Liston E.M., Plasma Sources for Polymer Surface Treatment, Handbook of Thin Film Process Technology, 1996
- /5/ Mozetič M., Panjan P., Vakuumist, 20 (2000) 1, 9-11
- /6/ Nitschke M., Introduction to plasma surface modification of polymers, <http://www.ipfdd.de/people/nitschke/plasma.html>
- /7/ Boenig H.V., Plasma Science and Technology, Cornell University Press, London, 1982
- /8/ Mylar, DuPont Polyester Films, catalogue
- /9/ Mozetič M., Zalar A., Panjan P., Bele M., Pejovnik S., Grmek R., Thin Solid Films, 376 (2000), 5-8

TEHNOLOŠKI CENTER ZA VAKUUMSKO TEHNIKO - TCVT

Od začetka letošnjega leta naslavljamo na tehniške inštitucije in podjetja vakuumske stroke pobudo za ustanovitev **Tehnološkega centra za vakuumsko tehniko (TCVT)**. Iniciativna skupina, ki jo sestavljajo: mag. Vladimir Murko (Iskra Techno), dr. Jože Gaspersič (IJS), Karol Požun, univ. dipl. inž. (Euromix) in mag. Andrej Pregelj (Iskra Zaščite), meni, da je to smiselno, in pri tem jo podpirajo tudi sodelavci ministrstev (za gospodarstvo in šolstvo, znanost in šport). Center bo strokovno združenje inštitucij, ki so pri svojih aktivnostih vezane na vakuumsko tehniko in tehnologije, kot so tanke plasti, raziskave površin, vakuumska metalurgija, nanostrukture, plazemske tehnologije. V Sloveniji je bilo do sedaj ustanovljenih že 29 tehnoloških centrov za najrazličnejše stroke. TCVT je v fazi formiranja, osrednji prostori za laboratorij bodo na lokaciji Stegne 23 in jih že pripravljamo. Center bo omogočal povečati uspešnost vključenih članov in slovenskega znanja v tej stroki z delovanjem, ki je naštetu v naslednjih alinejah:

- koordinacija in skupno nastopanje na trgu (novi programi, razširitev tržišča, ..)
- sprejem in izvedba del ali izvajanja projektov s področja vakuumske tehnike v lastnem laboratoriju
- sodelovanje oz. pomoč pri projektih, ki jih financirajo ministrstva
- stiki s tujino (evropski projekti, ..)

- shranjevanje (knjižnica) podatkov, standardov, literature
- afirmiranje javnosti o vključenih v Center; skupni katalog oz. prospekt
- medsebojno interno informiranje po glasilu centra
- vzpostavitev sistema presojanja kvalitete domačih in tujih izdelkov oz. naprav (dodelava carinskih predpisov itd.)
- izobraževalna dejavnost (skupaj z Društvom za vakuumsko tehniko Slovenije - DVTS)
- strokovno svetovanje
- možnost medsebojne pomoči pri opremljenosti in znanju
- okrepitev povezav med člani Centra, ministrstvi, obema univerzama in industrijo.

Doslej so izrazili pripravljenost sodelovanja: Danfoss-Trata, Iskra-Zaščite, Politehnika Nova Gorica, Inštitut za kovinske materiale in tehnologije - IMT, Iskra-Medical, Iskra-Varistor, Elvelux, Medivak, Euromix, Stikos, Fakulteta za strojništvo Univerze v Ljubljani in Fakulteta za elektrotehniko, računalništvo in informatiko Univerze v Mariboru; pogovori pa potekajo še s približno 15 podjetji oz. inštitucijami. Dodatne informacije dobite na uredništvu in pri omenjenih članih iniciativnega odbora.

Mag. Andrej Pregelj

J.J. THOMSONOVO RAZISKOVANJE »NEGATIVNIH IN POZITIVNIH ŽARKOV«

1. del: J.J. Thomsonovo raziskovanje »katodnih žarkov«

Stanislav Južnič*

J.J. THOMSON'S RESEARCH OF THE
»NEGATIVE AND POSITIVE RAYS«
Part 1: J.J. Thomson's Research of the
»Cathode Rays«

ABSTRACT

The article reviews the life and research of J.J. Thomson, famous leader of Cavendish laboratory. His key contribution in »discovery« of electron is described. His relations with contemporaries that made him the discoverer of »electron« for the generations to come are described. We also analyze Thomson's research of »positive rays«. The echo of his successes among Slovene contemporaries is mentioned.

POVZETEK

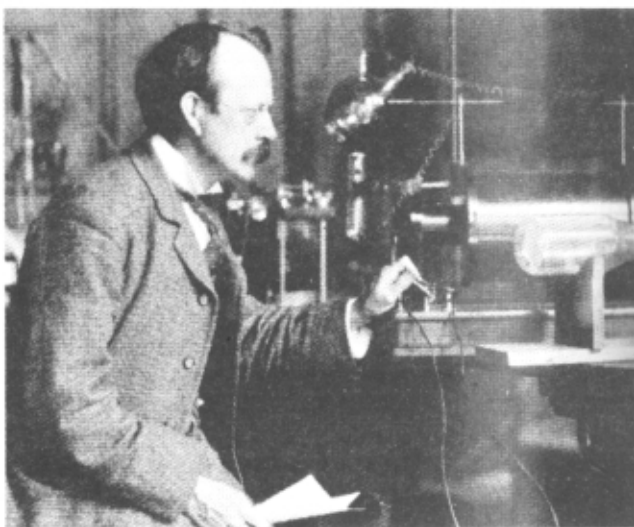
Opisujemo raziskovalna prizadevanja J.J. Thomsona, slovitega direktorja Cavendishovega laboratorija, predvsem njegov najbolj odmeven dosežek, »odkritje« elektrona. Raziskujemo dosežke, ki so Thomsona vtisnili v spomin poznejšim rodovom kot »odkritelja« elektrona. Opisujemo tudi Thomsonova raziskovanja »pozitivnih žarkov« in odmeve njegovih odkritij med slovenskimi sodobniki.

1 UVOD

Ob stoletnici elektrona je v Vakuumistu že izšel krajši zapis o njegovem »odkritelju« Thomsonu /1/. Tu predstavljamo širši izbor Thomsonovih vakuumskih raziskav, njegovih velikih in manj velikih uspehov.

2 THOMSONOVA POKLICNA POT

Joseph John Thomson (1856-1940) je bil rojen v družini knjigarja v Cheethamu, predmestju Manchester. Obiskoval je Owens kolidž v Manchesteru, kjer



Slika 1: J.J. Thomson

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

ga je fiziko učil Škot Balfour Stewart (1828-1887), tako kot pred njim Škota Petra G. Taita (1831-1901) in Nemca Schusterja /2/. Manchester je bil že tedaj pomembno središče fizike. Leta 1875 je tam Schuster v Reynoldsovem laboratoriju obesil ohišje radiometra na dve svileni niti. Tedanji študent Thomson se je še pol stoletja pozneje spominjal »olajšanja, ko je slišal, da se je naprava vrtela v nasprotni smeri od vrtenja loput« /3/.

Po tedanji navadi je Thomson nadaljeval študij še na Trinity kolidžu v Cambridgeu med letoma 1876 in 1880. V tem času je že deloval Cavendishov laboratorij pod vodstvom Jamesa Clerka Maxwella (1831-1879). Thomson ni nikoli srečal Maxwella v laboratoriju, poslušal pa je njegovo predavanje o telefonu v senatni hiši leta 1879 /4/. V tem letu je Thomson obiskoval predavanja Gabriela Stokesa (1819-1903). Na končnem izpitu je osvojil drugo mesto za pozneje slovitim angleškim fizikom Josephom Larmorjem (1857-1942), ki je bil od leta 1903 prav tako profesor v Cambridgeu. Leta 1881 je bil Thomson izbran v Trinity kolidž, s katerim je ostal povezan vse življenje. Naslednje leto je dobil Adamsovo nagrado za raziskovanje vrtnicev v idealni tekočini in se je pozneje še dolgo zanimal zanje v svojih modelih atoma. V tistem času je objavil nekaj netočnih meritev električnega naboja. Po krajšem delu v Cavendishu pod vodstvom Johna Williama Lorda Rayleigha (1842-1919), ko je imel za sabo predvsem teorijske objave, so ga razmeroma presenetljivo leta 1884 postavili za profesorja v Cambridgeu in tretjega direktorja Cavendishovih laboratorijev za Maxwellom in Rayleighom. Položaj je obdržal 28 let. Med letoma 1905 in 1918 je bil tudi profesor na RI, po letu 1919 pa vodja Trinity kolidža. Član RS je postal leta 1884, njen predsednik pa je bil med letoma 1916 in 1920. Leta 1906 je prejel Nobelovo nagrado za raziskovanje »prehoda elektrike skozi pline«, leta 1908 pa je dobil naziv viteza. Med 1. svetovno vojno je bil tehnični svetovalec vlade. Pokopan je v Westminsterski kapeli v bližini Newtona, podobno kot pred njim njegov učenec Rutherford.

Thomson je bil eden prvih raziskovalcev, ki je kmalu po Röntgenovem odkritju na predavanju 10.6.1896 objavil pravičen opis njegovih žarkov. Boltzmann (15.1.1896, 22.9.1899), Kelvin (12.2.1896) in drugi Angleži so sprva podprli Röntgenovo teorijo o longitudinalnem valovanju etra. Vendar si je Kelvin že 25.2.1896 premislil. Podobno kot J.J. Thomson je dal prednost transverzalnemu valovanjem in rentgenskim žarkom kot kratkovalovni UV-svetlobi /5/.

3 ODKRITJE ELEKTRONA

A) PREDHODNIKI

Idejo o obstoju elementarnega električnega naboja ali »električnega atoma« je že v 18. stoletju opisal Američan Benjamin Franklin: »Električna snov je sestavljena iz zelo majhnih delcev, saj lahko prodre v navadno snov, tudi najgostejšo, s takšno svobodo in lahkoto, da ne občuti večjega odpora«. Podobne ideje so objavili

še: Italjan Ottaviano Fabrizio Mossotti (1791-1863), Anglež H. Davy, Nemec Wilhelm Eduard Weber (1804-1891) leta 1871 in drugi. Domnevo o elementarnem električnem naboju je podprlo tudi Faradayevo odkritje kvantitativnih zakonov elektrolize v tridesetih letih 19. stoletja /6/.

Veliko manj soglasja je bilo glede narave »katodnih žarkov«. Naziv si je leta 1876 v Berlinu izmislil Goldstein, ko je točkasto katodo nadomestil s ploščo, iz katere so žarki leteli v pravokotni smeri. Nemec Hittorf je leta 1869 domneval, da so »katodni žarki« valovi, podobni svetlobi, o katere valovni naravi tedaj ni bilo dvoma. Vendar je že dve leti pozneje Varley zaradi tlaka »katodne žarke« opisal kot majhne nabite delce: »Ta poskus po avtorjevem mnenju kaže, da je lok sestavljen iz nabitih delcev snovi, ki jih elektrika v vse smeri izbija iz negativne elektrode...« /7/.

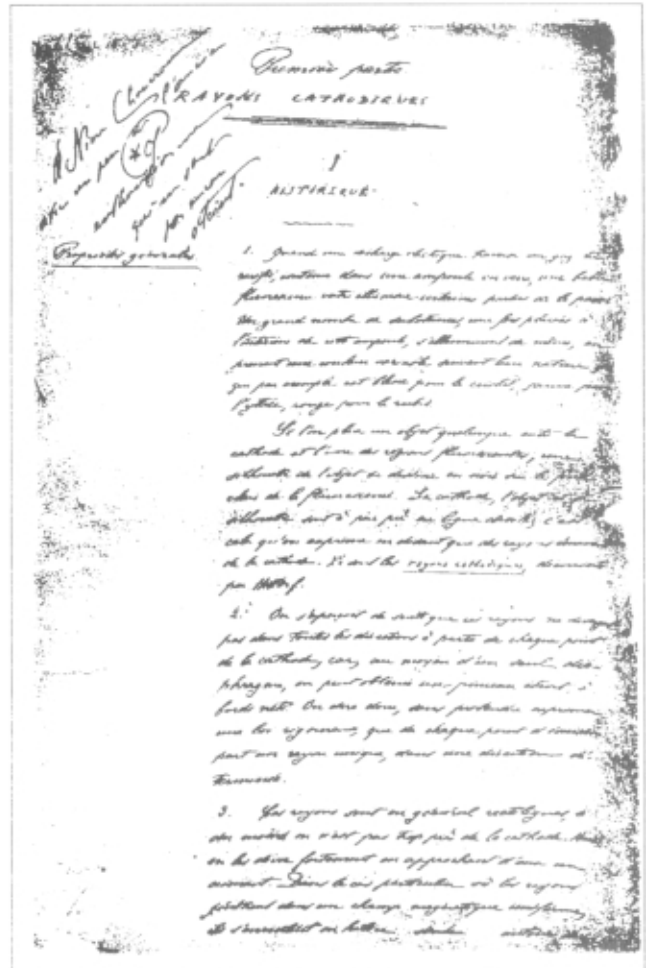
Anglež **Cromwell Fleetwood Varley** (1828-1883) je kot telegrafski inženir svetoval Williamu Thomsonu, poznejšemu lordu Kelvinu, pri polaganju telegrafskega kabla čez Atlantik med letoma 1856 in 1866. Leta 1870 je bil na pol upokojen, ko je britanska vlada nacionalizirala privatne telegrafске družbe. Tako je nenadoma imel dovolj časa tudi za raziskovanje »katodnih žarkov«. Podobno kot Crookes se je ukvarjal tudi s spiritizmom.

Tako sta se obe domnevi pojavili skoraj sočasno in skoraj tri desetletja burili duhove. Valovno teorijo katodnih žarkov so poleg Slovenca Šubica in Puluja v Pragi leta 1888 zagovarjali predvsem v Helmholtzovem berlinskem krogu: Goldstein leta 1880, E. Wiederman leta 1880 in H. Hertz med letoma 1883-1892. S Perrinovimi poskusi leta 1895 je prevladala korpuskularna teorija večinoma britanskih raziskovalcev: Crookesa (1878-1879), W. Giesa (1885) in Schustra (1882 in 1884) /8/. Sam Helmholtz pa je potegnil zdaj s to, zdaj z ono skupino /9/.

Francoz **Jean Baptiste Perrin** (1870-1942) je bil rojen v mestu Lille. Studiral je na École Normale Supérieure in tam leta 1897 doktoriral z disertacijo »Rayons cathodiques et Rayons de Raentgen«. Nato je raziskoval na inštitutu univerze v Parizu in bil tam leta 1910 imenovan za profesorja fizikalne kemije. Med letoma 1908 in 1913 je s poskusi podprl teorijo Brownovega gibanja Einsteina in Mariana von Smolan Smoluchowskega (1872-1917). Pred 1. svetovno vojno je obiskal tudi Rutherfordov laboratorij v Manchestru. Leta 1926 je prejel Nobelovo nagrado za fiziko »za raziskovanje strukture snovi in predvsem za odkritje sedimentacijskega ravnovesja«. Kot aktiven antifašist se je moral leta 1938 preseliti v ZDA, kjer je podpiral boj Charlesa de Gaulla. Umrli je v New Yorku /10/.

Helmholtzov najpomembnejši učenec H. Hertz je leta 1882 ugotavljal, da so »katodni žarki« zelo podobni svetlobi. V svojih zgodnjih poskusih je dokazoval, da električno polje ne vpliva nanje /11/. Pozneje se je pokazalo, da ni opazil odklona, ker je kovinski kondenzator z razdaljo med ploščama 2 cm in napetostjo 22 V oziroma 500 V postavil zunaj cevi. Tako je povzročil obratni tok, ki je zasenčil vpliv polja /12/. Poleg tega je v razelektriveni posodi uporabljal previsok tlak.

Napačna pojasnitev poskusov je Hertza in številne druge nemške raziskovalce za celo desetletje zmotno prepričala, da so »katodni žarki« povezani z elektriko le po svojem nastanku, podobno kot svetloba z električno žarnico, ki se je prav tedaj uveljavljala v Edisonovi izvedbi /13/.



Slika 2: Prva stran Perrinovega rokopisa disertacije iz leta 1897: *Rayons cathodiques et Rayons de Raentgen (Célébration du centenaire de la naissance de Jean Perrin, Presses Universitaires de France, Paris 1971, str. 13)*

Ko odklona »katodnih žarkov« v magnetnem polju ni bilo več mogoče zanikati, so ga pojasnjevali z deformacijo »etra«. Širjenje izključno v pravokotni smeri glede na površino vira so pripisovali posebnostim nastanka »katodnih žarkov«, povezanega z elektriko. Leta 1880 je Goldstein celo dokazoval, da poteka širjenje katodnih žarkov tudi v drugih smereh. Vendar je J.J. Thomson leta 1906 pokazal, da se katodni žarki odklonijo od pravokotnice na površino vira šele po izsevanju, pod vplivom električnega polja ali zaradi sipanja /14/.

Za zagovornike korpuskularnega modela katodnih žarkov je bil osnovni problem njihovo premočrtno širjenje. Poleg tega je Hertz v letih 1891 in 1892 ugotavljal, da katodni žarki lahko prebijejo tanko plast Au, Ag, Al in različnih litin, kar do tedaj znane vrste delcev niso mogle.

Leta 1880 sta Tait in za njim Goldstein trdila, da bi se Crookesovim domnevnim molekulam pri velikih hitrostih v katodnih žarkih morala spremeniti valovna dolžina sevanja zaradi Dopplerjevega efekta. Vendar pri meritvah niso opazili sprememb /15/. Podoben pojav so astronomi v 20. stoletju opazili na nebesnih telesih kot rdeči premik.

Nemec **Eugen Goldstein** (1850-1930) je bil rojen v Gleiwitzu, današnjih Gliwiczah v poljski Šleziji. Med letoma 1872 in 1878 je raziskoval na univerzi v Berlinu pri Helmholtzu, nato pa do leta 1890 kot astrofizik v berlinskem observatoriju v Potsdamu. Leta 1876 je poimenoval »katodne žarke«, pet let pozneje pa je doktoriral v Berlinu. Do leta 1896 je delal v Fizikalno-tehničnem inštitutu in nato do upokojitve leta 1927 na Višji tehniški šoli v Berlinu.

Heinrich **Rudolf Hertz** (1857-1894) je bil najstarejši sin advokata, poznejšega senatorja židovskega rodu v Hamburgu. Po maturi leta 1875 je v Münchnu najprej dve leti študiral za inženirja in med tem leto dni služil tudi vojaški rok. Nato se je premislil in nadaljeval študij matematike in prirodoslovja v Münchnu. Leta 1879 je opravil še dva semestra pri Kirchhoffu v Heidelbergu in v Berlinu, kjer je raziskoval v Helmholtzovem inštitutu. Dne 5.2.1880 je končal študij »magna cum laude« s teorijsko raziskavo vrtenja kovinskih krogel v magnetnem polju. Med raziskovanjem v Helmholtzovi skupini v naslednjih letih je nanj močno vplival 7 let starejši Goldstein. Leta 1883 je Hertz postal docent na univerzi v Kielu. Pozimi 1884 je bil imenovan za rednega profesorja na višji tehniški šoli v Karlsruheju, kjer je odkril fotoefekt ter z resonatorjem in vibratorjem prvi zaznal elektromagnetne valove. Leta 1889 je prevzel katedro za fiziko za umrlim Clausiusom v Bonnu. Hertz je umrl za rakom po dolgem bolehanju. V letu pred smrtjo je napisal knjigo »Die Prinzipien der Mechanik« (1904) v novo-kantovskem duhu brez pojma sile, vendar tudi brez večjega odmeva pri poznejših raziskovalcih.

B) THOMSONOVI SODOBNIKI

J.J. Thomson in Schuster, njegov starejši kolega s študija v Manchestru, sta začela istočasno raziskovati razelektritve v plinih leta 1883/84. Vendar se je Schuster problema lotil kot spektroskopist-kemik, J.J. Thomson pa kot matematični fizik. Leta 1884 in 1887 sta bila zaporedoma imenovana za vodji najpomembnejših britanskih fizikalnih laboratorijev v Cambridgeu in v Manchestru.

Na Schusterja je vplivala tako angleška kot nemška znanstvena tradicija. Zagovarjal je obstoj delca elektrike, da bi spraval v soglasje rezultate Faradayevih meritev elektrolize z Maxwelllovo teorijo elektromagnetizma. V svoj prid je navajal tudi Helmholtzove ideje, povzete po Stoneyju: »Tudi elektrika je nekaka fina materija, sestavljena iz najmanjših atomov - 'elektroinov'« /16/. Vendar pa ni sledil Maxwellovim zagovornikom, temveč modelu svojega prijatelja, kemika in astronoma Josepha Normana Lockyerja (1836-1920), ki je leta 1869 v spektru Sonca odkril rumeno črto He. Lockyer je trdil, da zapletena disociacija molekul v plinih povzroča zapletenost spektrov. Schuster je želel dokazati, da vsak delec plina nosi enako količino elektrike in tako Faradayevi zakoni elektrolize veljajo tudi v plinih /17/.

Drugače od J.J. Thomsona Schusterja ni zanimala velikost delcev elektrike in prav tako ne narava »katodnih žarkov«. Nasprotja med raziskovalcema so bila deloma posledek nekdanjih nasprotij med dvofluidnim (Schuster) in enofluidnim (J.J. Thomson) modelom elektrike.

Leta 1884 je Schuster nadaljeval Hittorfove poskuse z odklonom »katodnih žarkov« v polju. V takšnem predniku ciklotrona je polmer ukrivljenosti tira delca določal njegovo razmerje e/m .

Nemec **Arthur Schuster** (1851-1934) je bil rojen v Frankfurtu na Maini v bogati židovski družini, ki se je ukvarjala s tekstilom. Ko je bil leta 1879 Frankfurt priključen Prusiji, se je družina skupaj s svojimi podjetji preselila v Manchester. Schuster se je za fiziko navdušil pri branju učbenika spektralne analize Henryja Roscoja, ki ga je skupaj s Stewartom pozneje poučeval na univerzi v Manchestru. Stewart je že leta 1872 visoko ocenil Schusterjevo raziskovanje spektra dušika. Roscoe ga je poslal na doktorski študij v Heidelberg h Kirchhoffu in k Bunsnu, kjer je doktoriral leta 1873. Poleti 1874 je pomagal Weburu v Göttingenu pri preverjanju Ohmovega zakona za izmenične tokove visokih frekvenc, znanem kot »unilateralna« prevodnost. Nekaj časa je delal tudi pri Helmholtzu v Berlinu, kjer je njegov vrstnik Goldstein prav tedaj raziskoval razelektritve v katodni elektroniki. Odkril je »Schusterjev pojav«, kjer tok iz vrtečega se magneta stalno viša povprečni odklon kazalca galvanometra. Zato je na srečanju British Association v Belfastu leta 1874 objavil, da upornost žice pada pri višjih tokovih. Trditev je zanimala Maxwella, saj ni imel močne teoretične utemeljitve za Ohmov zakon, ki so ga Schusterjevi poskusi spodbijali. Vendar so v Cavendishovem laboratoriju spomladi 1876 dognali, da je »Schusterjev pojav« le posledica neenakomerne magnetizacije v magnetu in tuljavi. Schuster je leta 1875 dobil angleško državljanstvo, oktobra 1877 je začel delati v Cavendishu, dve leti pozneje pa je bil izbran za FRS. Leta 1881 je postal profesor uporabne matematike na univerzi v Manchestru in je bil leta 1884 glavni tekmelec J.J. Thomsona za vodenje Cavendisha. Leta 1887 je po Stewartovi smrti prevzel katedro eksperimentalne fizike Langworthy in si je tam 20 let pozneje za naslednika izbral Rutherforda (Fox, n.d., 1999, str. 120 in 127; Feffer, n.d., 1989, str. 35-37 in 39-40; Darrigol, n.d., 1998, str. 17; Andrew P. Brown, The Neutrino and the Bomb. A biography of Sir James Chadwick, Oxford University Press 1997, str. 7).

Leta 1890 je Schuster izmeril razmerje e/m »katodnih žarkov« med 1000 in 1000000 »elektromagnetnih enot« (po 10000 As/kg). Pri H-ionih so za to razmerje dobili 10000, tako v plinu kot v elektrolitu. Vendar je Schuster menil, da ravno najvišja namerjena vrednost ni realna, saj zahteva prehod »delca« skozi katodno elektronko brez trka. S tem je izločil pravilno meritev in z njo bržkone tudi odkritje »elektrona«. Schuster je napačno pričakoval, da bo tudi v plinih razmerje e/m podobno kot pri elektrolizi in da so tudi tam nosilci elektrike ioni, kar je bilo seveda splošno prepričanje pred J.J. Thomsonovo razpravo iz leta 1897. Poleg tega pa Schuster ni odkrival »elektrona« oziroma narave »katodnih žarkov«, temveč veljavnost Faradayevih zakonov elektrolize. Tako niti ni tekmoval s Thomsonovim odkritjem. Leta 1895 je Schuster nehal raziskovati razelektritve v plinih /18/.

C) ODKRITJE: MERITEV RAZMERJA e/m ZA »KATODNE ŽARKE«

Tudi J.J. Thomson je sprva dokazoval, da zakoni elektrolize veljajo tudi v plinih, saj naj bi se v kapljevinah in plinih elektrika prevajala na enak način. Vendar je moral leta 1891/92 idejo opustiti. Ugotovil je namreč, da se le pri zelo dolgi iskri v katodni elektronki pri elektrolizi vodne pare snovi izločajo na istih elektrodah kot pri elektrolizi vode.

J.J. Thomson je konec 19. stoletja podpiral Crookesove ideje iz leta 1874 o katodnih žarkih kot osnovnih delcih atoma /19/. Vendar so bili tako Thomson kot drugi sodobniki še leta 1894 prepričani, da so katodni žarki v resnici ioni plinov /20/. Šele Lenardove meritve iz leta 1893 so pokazale, da imajo »katodni žarki« povprečno prosto pot v zraku okoli 1 mm, torej nekako 10000-krat daljšo od molekul. Rezultat je Thomsona prepričal, da ima opraviti z delci, veliko manjšimi od najlažjega atoma /21/. Vendar številni drugi raziskovalci še dolgo niso sprejeli takšne domneve.

Odklon katodnih žarkov v električnem in magnetnem polju je imel Thomson, podobno kot mladi Perrin leta 1895, za njihovo bistveno lastnost, za »experimentum crucis«. Katodni žarki so bili proglašeni za dolgo iskane elektrone ravno zaradi svojega električnega naboja, katerega razmerje z maso je Thomson izmeril leta 1897. Meritev se je izvrstno skladala z angleško tradicijo, saj je imel Crookes »odkritje« elektronov za potrditev svoje ideje o četrtem agregatnem stanju snovi /22/.

Thomson je prodiranje katodnih žarkov v snov obravnaval kot njihovo manj pomembno lastnost. Domneval je, da katodni žarki v snovi sprožajo sekundarne rentgenske žarke, ki potem prodirajo naprej. Nasprotno od drugih angleških raziskovalcev, kot sta bila Crookes in Schuster, Thomsona ni zanimala niti oblika osvetlitve v Geisslerjevi cevi niti analogija med kemijskimi reakcijami pri elektrolizi in tistimi v izčrpani cevi /23/.

Leta 1894 je J.J. Thomson izmeril 200 km/s za hitrost žarkov β , vendar se je pozneje rezultatom odrekal kot netočnim /24/. Tri leta pozneje se mu je, nasprotno od Hertza, posrečilo izmeriti odklon žarkov β v električnem polju, ker je uporabljal boljše vakuumske črpalke. Podoben uspeh je istočasno dosegel tudi Goldstein. Vendar še po 1. svetovni vojni v Cavendishu niso imeli najboljših vakuumske opreme in tehnike za odplinjevanje /25/.

Thomson je uporabljal Töplerjevo črpalko in Crookesovo metodo za odstranjevanje par Hg s P ali Cu. Marca 1897 je odklanjal elektrone s prečnim magnetnim poljem, nato pa je odklon izravnal z elektrostaticnim poljem ploščatega kondenzatorja z Al-ploščama. Žarke je pošiljal skozi zrak, H₂ ali CO₂ pri nizkem tlaku 5 cm daleč v električno in magnetno polje. Razdalja do zaslona je merila še dodatnih 1,1 m. Dobljeno razmerje m/e je bilo 10^{-7} »elektromagnetnih enot« (10^{-11} As/kg). Rezultat je bil več kot tisočkrat manjši kot za H-ion pri elektrolizi in ni bil odvisen od narave plina, vrste katode, hitrosti žarkov ali tlaka v katodni elektronki. Pri poskusih je menjaval elektrode iz Fe, Pt in Al. Napake meritve po tedanji navadi ni zapisal, danes pa jo ocenjujemo na 14% /26/.

J.J. Thomson je svoje odkritje predstavil v predavanju pri RI 30.4.1897, naslednji mesec pa ga je že dal objaviti

v vodilnih angleških revijah. S hitro objavo je preprečil morebitno neodvisno odkritje v drugih laboratorijih. Rezultati so ga spomnili na domnevo Angleža Williama Prouta (1785-1850), anonimno objavljeno v Londonu leta 1815. Vendar gradniki snovi pri Thomsonu niso bili H-atomi, temveč mnogo manjše »korpuskule«. Zapisal je trditve, ki spominjajo na Crookesove: »S tega stališča imamo v katodnih žarkih snov v novem stanju, v katerem gre delitev materije veliko dlje kot v navadnem plinu: stanje, v katerem je vsa snov, dobljena iz različnih virov, kot so vodik, kisik in drugo, ene same vrste; ta snov je substanca, iz katere so zgrajeni vsi kemijski elementi. Z uporabo navadnih meril je množina snovi, dobljena z disociacijo na katodi, tako majhna, da skoraj izključuje vsako možnost neposrednih kemijskih raziskav njenih lastnosti. Če bi uporabljano tuljavo pustili delati dan in noč celo leto, bi, kot računam, proizvedli le okoli 3 milijoninke grama te snovi« /27/.

V nadaljevanju je J.J. Thomson opisal atom kot skupek manjših delcev, med katerimi deluje Boškovičeva sila spremenljive smeri, ki jo je zagovarjal tudi pozneje /28/. Predložil je tudi drugačen atom po zamisli Alfreda Marshalla Mayerja (1836-1896), profesorja na Stevensovem inštitutu za tehnologijo v Hobokenu. Mayer je leta 1878 opisal poskus z magneti, ki so geometrično pravilno razporejeni plavali v vodi, uravnovešeni z zunanjim magnetnim poljem in medsebojnim odbojem. Vendar je idejo kot »preveč alkimistično« večina britanskih raziskovalcev odklonila, med njimi Fitzgerald in pionir televizije Campbell-Swinton. Prav z alkimijo pa se je Rutherford postavljaj nekaj let pozneje /29/.

Pozneje je J.J. Thomson uporabil še drugačno metodo za določitev razmerja e/m z merjenjem toplotne energije, ki so jo katodni žarki oddajali steni elektronke /30/.

Večina fizikov ni verjela v J.J. Thomsonovo odkritje delcev, manjših od atoma, čeprav se je skliceval na leto dni starejšo meritev razmerja e/m nizozemskega spektroskopista Zeemana, asistenta Henrika Antoona Lorentza (1853-1928) v Leydenu. Zeeman je nadaljeval zadnji Faradayev poskus 12.3.1862, v katerem je skušal z magnetnim poljem vplivati na rumeno črto Na. Faraday je bil prepričan, da je mogoče opraviti uspešno meritev, medtem ko je npr. Larmor o tem dvomil. Zeeman je gotovo menil, da se splača nadaljevati tam, kjer je omagal sloviti predhodnik, saj je imel na razpolago veliko boljše naprave: slovito Rowlandovo uklonsko mrežico z veliko boljše ločljivostjo od Faradayevega spektroskopa na prizmo, boljše vakuumsko črpalko in močnejši magnet. Zeeman je sicer zaradi napačno določene osi $\lambda/4$ plošče objavil rezultat za pozitivni naboj namesto za negativnega. Njegova razprava je bila že marca 1897 objavljena v Phil.Mag., en zvezek pred J.J. Thomsonovim »odkritjem«. Lorentz je rezultate svojega asistenta podprl s teorijo, tako da sta si oba leta 1902 delila 2. Nobelovo nagrado za fiziko /31/.

Thomson je prvi spoznal, da v svojih poskusih razbija atome. Leta 1897 je pripisal katodnim žarkom lastnosti naelektrenih delcev. Domneva je bila preverljiva, nasprotno od teorije »etra«. Leta 1897 je elektrone obravnaval kot delce v klasični mehaniki /32/. Podobno kot Hertz (1888), Einstein (1905) in drugi je raje poudarjal povezanost svojih odkritij z Maxwelllovo teorijo iz leta 1873, kot da bi izpostavljali razlike v opisu strukture »etra« in elektrike /33/.

Thomsonova meritev je pokazala, da sevanja in prevajanja v plinih ne moremo pojasniti s samim valovanjem. Thomsonovih »korpuskul« se je prijelo ime, ki ga je skoval Irec George Johnstone Stoney (1826-1911): »Pri elektrolizi vsake kemične spojine, ki se da ločiti, nastane določena, v vseh primerih enaka količina elektrike... Naboj te veličine je vezan v vsakem kemičnem atomu... Ti naboji, ki jih bomo imenovali 'elektroni', ne morejo biti ločeni od atoma; oni se ne kažejo, če so atomi kemično vezani«. Leta 1897 sta Stoneyjev nečak George Francis Fitzgerald in Lorentz vpeljala naziv elektron v fiziko /34/. Lenardov izraz »quantum« za elementarni negativni naboj je sicer uporabljal tudi Wiechert. Vendar se ni prijel, fiziki naslednjih generacij pa so ga uporabili v drugačnem pomenu /35/.

Peter Zeeman (1865-1943) je bil rojen v majhni vasi Zonnemaire na otoku Schowen v Zeelandu v družini protestantskega pastora. Njegov gimnazijski spis o severnem siju je bil dovolj dober, da so ga objavili v Nature. Na univerzi v Leydenu sta ga poučevala predvsem Lorentz in Khamerlingh Onnes. Leta 1892 je en semester raziskoval pri Kohrauchu v Strasbourgu, nato pa se je leta 1894 vrnil v Leyden kot privatni docent. Januarja 1897 je postal predavatelj na univerzi v Amsterdamu in tam ostal do upokojitve leta 1935. Leta 1908 je nasledil van der Waalsa kot profesor in direktor Fizikalnega instituta v Amsterdamu.

Stoney je razmišljal o atomski strukturi elektrike že v predavanju pred BAAS leta 1874, vendar objavljenem šele 7 let pozneje /36/, in je na osnovi Faradayevih poskusov z elektrolizo delcu tudi približno določil naboj. O atomski strukturi elektrike je razmišljal tudi sam Faraday in za njim Crookes /37/. J.J. Thomson je nasprotoval Larmorjevi in Fitzgeraldovi teoriji elektrona v več razpravah, med drugim v kritiki Avstralca Sutherlanda. Menil je, da ni dokaza za obstoj naboja zunaj snovi. Verjetnejša se mu je zdela domneva o »korpuskulah« kot gradnikih atoma, čeravno za deljivost atoma prav tako ni bilo dokazov. »Korpuskulo« ni imel za samostojen delec, temveč za interakcijo med etrom in snovjo. Zato je izraz elektron po nekaterih virih prvič uporabil šele leta 1937, veliko pozneje od svojih učencev Towsenda (1915), Langevina (1904) in drugih. Prej so ga sprejeli celo njegovi nasprotniki, med njimi Villard, ki je izraz uporabljal na pariški akademiji po letu 1908. Po drugi strani pa se je J.J. Thomson morda hotel izogniti zmedi, saj se je nasprotno od mlajših sodelavcev dobro zavedal, da je Stoney naziv »elektron« uporabil za enoto naboja, ne glede na predznak in ne za snovni delec /38/.

Leta 1899 sta Lenard in J.J. Thomson približno enako razmerje e/m kot pri »katodnih žarkih« izmerila tudi za delce, izločane pri fotoefektu in pri »Edisonovem efektu« žarenja kovinskih površin. Enak rezultat je v začetku leta 1900 Becquerel dobil za žarke β iz radija /39/.

Kot vsa velika odkritja se je tudi J.J. Thomsonovo povsem uveljavilo šele z natisom knjige in vplivom njegovih učencev zunaj domače dežele, predvsem v Parizu /40/.

D) NASLEDNIKI

Wiechert je leta 1894 v Königsbergu, današnjem Kaliningradu, poskušal utemeljiti fiziko na etrski inachi Helmholtzovih atomov elektrike. Dve leti pozneje sta

skupaj s Theodorjem Des Coudresom merila hitrost katodnih žarkov. 7.1.1897 je Wiechert objavil, da imajo katodni žarki 200- do 2000-krat večje razmerje e/m od H-ionov in je že predvidel samostojni delec. Vendar je bil Wiechert šele začetnik v raziskovanju »katodnih žarkov«, poleg tega pa je svoje meritve objavil v lokalni reviji v Königsbergu, podobno kot sicer veliko uspešnejše Röntgen leta 1895 v Würzburgu. Leta 1897 in 1898 so tudi drugi Nemci in Britanci, predvsem Thomson, Schuster in Wilhelm Wien (1864-1928), objavili meritve visokih hitrosti »katodnih žarkov« /41/.

Johann Emil Wiechert (1861-1928) je 1.4.1889 postal asistent matematično-fizikalnega laboratorija univerze v Königsbergu. S pozneje slavnim študentom Arnoldom Sommerfeldom (1868-1951), ki je leta 1891 promoviral iz matematične fizike, sta leto poprej sestavila harmonični oscilator. Leta 1897 je Wiechert odšel na univerzo v Göttingenu, Sommerfeld pa v bližnji Clausthal-Zellenfeld, kjer sta nadaljevala sodelovanje. V poznejših letih se je Wiechert ukvarjal z geofiziko /42/.

Sočasno z J.J. Thomsonom je tudi Kaufmann v Berlinu 21.5.1897 v podobnih poskusih meril razmerje e/m . Vendar ni trdil, da odkriva »novo korpuskulo«, saj bi bila takšna trditev v nemškem okolju še ostreje zavržena zaradi prevladujočega vpliva pozitivista Ernsta Macha (1838-1916), katerega starši so živeli na Dolenjskem /43/. Mach je razburjal tedanje zagovornike atomov z izzivalnim vprašanjem: »Ali ste videli kakšnega?« /44/. Povsem drugačno je bilo angleško stališče, ki ga ponazarja Rutherfordov vzklík po Eddingtonovi izjavi po večerji v Athenaeumu, da so elektroni morda le zamišljeni koncepti in ne obstajajo zares: »Ne obstajajo, ne obstajajo - zakaj lahko vidim majhne revčke tu pred mano tako jasno kot tole žlico.« /45/. Odkritju so v veliki meri botrovala nacionalne značilnosti raziskovalnih okolij, saj so britanski fiziki opravili veliko številnejše meritve električnega naboja, nemški teoretiki pa so o njem objavili veliko več teorij /46/.

Nemec **Walter Kaufmann** (1871-1947) je študiral v Berlinu, diplomiral pa je v Münchnu. Med letoma 1896 in 1898 je bil asistent na univerzi in na fizikalnem institutu v Berlinu, med letoma 1897 in 1899 tudi knjižničar Fizikalnega društva v Berlinu. Leta 1899 je odšel na univerzo v Göttingenu, kjer je tudi Des Coudres raziskoval vpliv magnetnega polja na »katodne žarke«. Leta 1903 je Kaufmann prešel na univerzo v Bonnu, kjer je še pred Gaedejem sestavil prvo rotacijsko črpalko za visoki vakuum. Zaradi odličnega poznanja vakuumske tehnologije je imel nekaj prednosti pred raziskovalci iz Cavendisha. Med letoma 1908 in 1935 je poučeval v Königsbergu, vendar ni več raziskoval »katodnih žarkov« /47/.

Leta 1901 je Kaufmann izmeril, da navidezni (elektromagnetni) del mase Becquerelovih žarkov (hitrih elektronov) iz radioaktivnih snovi narašča s hitrostjo. Rezultat je z računi podprl Max Abraham (1875-1922) z univerze v Göttingenu. Nekaj časa so ga uporabljali proti teoriji relativnosti, vendar so pozneje Kaufmannove rezultate popravili z bolj točnimi meritvami. Med letoma 1902 in 1903 je Abraham objavil prvo hipotezo o strukturi elektrona, trde kroglíce z enakomerno porazdeljenim nabojem /48/.

Max Abraham (1875-1922) je bil rojen v Gdansk. Leta 1897 je končal univerzo v Berlinu in tam delal kot Planckov asistent. Med letoma 1900 in 1909 je bil profesor v Göttingenu, do prve svetovne vojne in po njej v Milanu, nato pa še v Stuttgartu in Aachenu.

Leta 1897 je Villard opustil raziskovanje kemijske fizike in se lotil »katodnih žarkov«. Nasprotno od J.J. Thomsona je imel naelektrenost katodnih žarkov za sekundarno in njihovo kemično delovanje za primarno lastnost. Naslednje leto je opisal katodne žarke kot H-ione, saj se je hotel izogniti »nepotrebnim« vpeljavi nove vrste delcev. Ideja je bila nasprotna tako britanskim »korpuskulam« kot nemškim »valovom« in nato elektronom, vendar ni imela tolikšnega odmeva.

Med letoma 1899 in 1900 je odkril žarke γ , ki so jih sprva imenovali po njem. Ostal je osamljen zagovornik »katodnih žarkov« H-ionov. Svoje trditve je opisal na prvem internacionalnem kongresu fizikov v Parizu med 6.8.1900 in 11.8.1900, ob sprejemu nagrade pariške akademije 19.12.1904 in še posebej v Abrahamovem in Langevinovem zborniku iz leta 1905, kjer so 2/3 razprav napisali J.J. Thomson in njegovi učenci. Ni imel podpore pri mlajših pariških raziskovalcih, ki so po letu 1905 objavljali v reviji *Le Radium*, po letu 1918 združeni z *Journal de physique*. Svojo teorijo je Villard opustil šele med letoma 1906 in 1908, ko je bil že priznan za najpomembnejšega raziskovalca »katodnih žarkov« na Francoskem /49/.

Francoz **Paul Ulrich Villard** (1860-1934) je bil rojen v Lyonu. Leta 1881 je začel študirati na École Normale Supérieure, kjer se je tri leta pozneje usmeril v fiziko. Poučeval je na različnih licejih zunaj Pariza, nazadnje v Montpellierju. Nato je prišel v kemijski laboratorij Henrija Julesa Debaya pri École Normale Supérieure kot svobodni raziskovalec. Med letoma 1906 in 1908 je objavil teorijo severnega sija. 21.12.1908 je postal član pariške akademije /50/.

Townsend je prvi opisal ionizacijo plina s trki. V letih 1897 in 1898 je skupaj s H.E. Wilsonom (1874-1964) v Cavendishu meril skupen naboj »katodnih žarkov« s tehtanjem kapljic vode ob njihovem tiru v meglični celici C.T.R. Wilsona. Nameril je $1 \cdot 10^{-19}$ As in $0,9 \cdot 10^{-19}$ As za pozitivne ione. V istem času je J.J. Thomson določal naboj ionov, dobljenih po obsevanju zraka z rentgenskimi žarki. Leta 1898 je dobil nekoliko višje vrednosti, $2,2 \cdot 10^{-19}$ As, in leta 1901 $1,1 \cdot 10^{-19}$ As.

Leta 1900 je Townsend dokazal, da se pri ionizaciji plina ločijo elementarni naboji enake velikosti, kot jih imajo ioni pri elektrolizi /51/. Šele okoli leta 1910 je ugotovil, da meri elektrone. V svojih poskusih je uporabljal previsoke tlake v primerjavi s poskusi Jamesa Francka (1882-1964) in Gustava Ludwiga Hertza (1887-1975) leta 1914 v Berlinu, ki sta merila po nasvetu direktorja Fizikalno-tehničnega instituta Emila Gabriela Warburga (1846-1931). Townsendu se je tako izmuznilo pomembno odkritje. Po drugi strani pa sta bila tudi Franck in Hertz na napačni sledi, saj sta sprejemala nepravilno Lenardovo razlago fotoefekta iz leta 1902. Še leta 1916 sta odklanjala Bohra, ki je njuno meritev uporabil v podporo svoji teoriji. Napaka je bila deloma povzročena z njunim pomanjkanjem časa zaradi njunih vojaških obveznosti v tem času. Townsend nikoli ni

priznal točnosti meritev Francka in Hertza, čeravno sta leta 1925 dobila Nobelovo nagrado za fiziko /52/.

Irec **John Sealey Edward Townsend** (1868-1957) je bil rojen v mestu Galway na Irskem in je leta 1890 končal univerzo v Dublinu. Med letoma 1896 in 1900 je bil ob Rutherfordu prvi stažist-raziskovalec pri J.J. Thomsonu v Cavendishu, ko so tam uradno vpeljali takšen status. Townsend je bil boljši matematik od Rutherforda in je bil leta 1900 izbran za wykehamskega profesorja fizike v Oxfordu in vodjo Električnega laboratorija. Leta 1941 je službo izgubil zaradi nesodelovanja z vojsko /53/.

Raziskovalna središča so se tudi pri elektronih počasi selila v ZDA. Edisonov prijatelj Henry Augustus Rowland (1848-1901) je na Rensselaer politehničnem institutu v Troyi, New York, dokazal leta 1875, da prosti naboji v gibajočem se vodniku povzročajo enake učinke kot gibanje nabojev v mirujočem vodniku /54/. Meritev je še posebej navdušila Maxwella:

Leta 1906 je Millikan v Chicagu ponavljal Wilsonove, Thomsonove in E. Regenerjeve poskuse za določanje velikosti naboja, opravljene v Cavendishu 4 leta poprej. Sestavil je močnejši izvir, ki je dajal do 10 kV in izdelal »postopek uravnovešanja kapljic«. Bakreni plošči polmera 22 cm je na razdalji 15 mm postavil v posodo s spremenljivim tlakom, ki ga je meril z manometrom. Med plošči napetosti 10 kV je zrak ioniziral z rentgenskimi žarki. Vanj je pihal kapljice olja, ki je manj izhlapevalo od vode, in jih opazoval skozi teleskop. Iz hitrosti padanja kapljic je določil njihovo maso. Doktorand Fletcher je slučajno opazil, da lahko posamezne kapljice z električno silo kondenzatorja obdrži v lebdenu zelo dolgo časa. Tako je lahko natančno izmeril njihov naboj, ki je bil vedno mnogokratnik osnovnega naboja $1,55 \cdot 10^{-19}$ As. Hitro je poklical Millikana in nato sta 6 tednov merila. Prvotno zamišljene poskuse iz Cavendisha s štetjem in tehtanjem kondenziranih kapljic sta spremenila v njihovo uravnovešanje. Hitrost padanja sta začela meriti šele potem, ko je postala konstantna. Po prehodu kapljice čez določeno točko sta smer električnega polja obrnila in merila še hitrost dvigovanja kapljice. Meritev je omogočila določitev naboja in mase kapljic.

Robert Arthur Millikan (1868-1953) je bil rojen v Illinoisu v družini protestantskega duhovnika. V kolidžu majhnega mesta se je fizike učil predvsem pri pouku grščine. Na univerzo Columbia se je vpisal kot edini slušatelj fizikalne usmeritve. Vmes je leto dni študiral tudi pri Albertu Abrahamu Michelsonu (1852-1931) v Chicagu. Po doktoratu na univerzi Columbia je ob pomoči Srba Mihajla Pupina (1858-1935) odpotoval v Evropo poslušat predavanja Plancka, Nemsta in Poincaréja. Leto dni pozneje ga je Michelson s telegramom povabil za svojega asistenta. Leta 1910 je postal profesor v Chicagu in položaj obdržal 11 let. Po dveh desetletjih predavanj in pisanja učbenikov se je lotil poskusov. Leta 1915 je bil izbran v Nacionalno akademijo in nato še za znanstvenega svetovalca pri WE. Med vojno je vodil Nacionalni raziskovalni svet. Novi CalTech je med letoma 1921-1945 vodil z izrednim posluhom za organizacijo. Med obema vojnama je raziskoval kozmične žarke ob ostri izmenjavi mnenj z Američanom Arthurjem Comptonom (1892-1962). Leta 1923 in 1927 sta drug za drugim dobila Nobelovi nagradi za fiziko.

Odkritje sta sporočila tisku in požela veliko pozornosti. Millikanov laboratorij je obiskal tudi sloviti Charles Proteus Steinmetz (1865-1923) iz GE, ki je šele tedaj začel verjeti v obstoj elektronov.

Avgusta 1909 je Rutherford na srečanju BAAS v Winnipegu v Kanadi trdil, da »do sedaj še ni bilo mogoče zaznati posamezen elektron po njegovih električnih ali optičnih učinkih in jih tako neposredno prešteti, kot so storili z α -delci«. 31.8.1909 je na istem srečanju Millikan poročal o uspešnih meritvah. 30.9.1909 je bila Millikanova razprava objavljena, vendar le s podpisom Millikana, ki je leta 1923 zanj dobil Nobelovo nagrado iz fizike. Leta 1913 sta Millikan in Fletcher izmerila osnovni naboj $1,591 \cdot 10^{-19}$ As /55/.

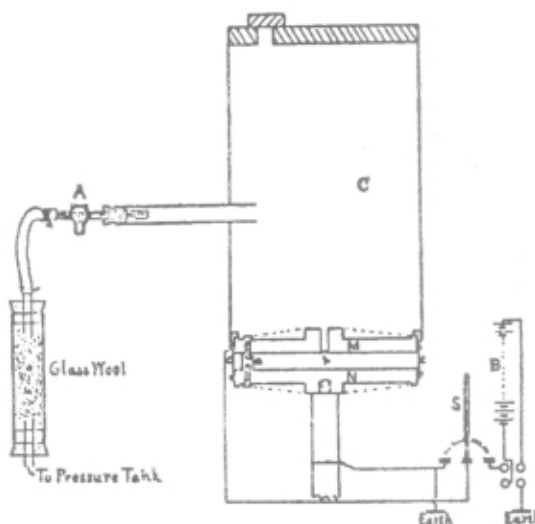
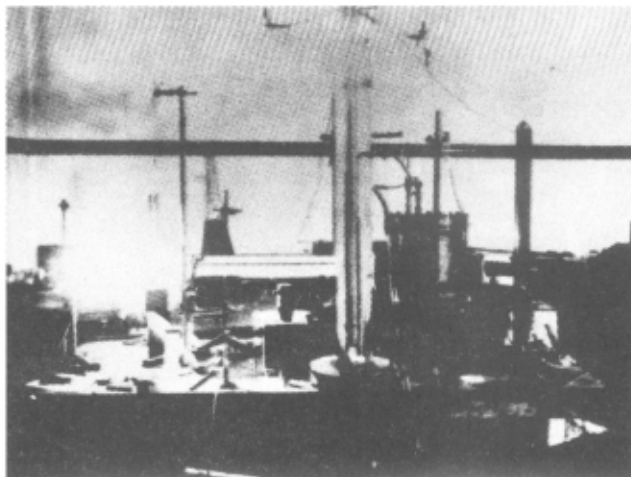
Večina razlik glede na sodobno vrednost izvira iz tedanje netočne meritve viskoznosti zraka. Vendar je Millikan meril 175 kapljic, med njimi 107 po 13.2.1912, ko je opravil prve objavljene meritve. Kljub temu je objavil le 58 meritev, saj se druge niso dovolj dobro skladale s teorijo in se je bal kritike Dunajčana Felixa Ehrenhafta (1879-1952), ki je imel kot profesor dunajske univerze od leta 1912 na razpolago veliko boljše merilne naprave. Ehrenhaft je že leta 1901 kot asistent Viktorja Edlerja von Langa na Dunaju izmeril naboj $1,53 \cdot 10^{-19}$ As kovinskih delcev in neodvisno od Millikana razvil postopek merjenja osnovnega naboja na kapljicah. Vendar je trdil, da meri tudi naboje, manjše od elektronskega, ki so jih imenovali subelektron. Medtem ko je bil Millikan prepričan atomist, je Ehrenhaft zagovarjal zveznost snovi in ni nikoli sprejel Millikanovih meritev naboja padajočih kapljic. Vendar je na Solvayevem kongresu leta 1911 Friderich Hasenöhri poročal, da je tudi Ehrenhaftov asistent Karl Przibran (1878-1973) sprejel Millikanove rezultate. Na istem kongresu je Einstein poročal o meritvah svojega asistenta na nemški univerzi v Pragi, Edmund Weiss pa podal nove dokaze proti Ehrenhaftovi teoriji. Tako je Ehrenhaftu ostala le še podpora nekaterih njegovih učencev, kot so bili Ernst Lecher (1856-1926), F. Zerher in D. Konstantinowsky. Po preselitvi v ZDA je imel Ehrenhaft zato v fizikalnih krogih velike težave /56/.

Harvey Fletcher (1884-1981) je študiral na univerzi v Chicagu. Po kratkem sodelovanju mu je Millikan za doktorsko disertacijo predložil meritev naboja elektrona. Svoj delež pri Millikanovih meritvah je objavil šele po smrti /58/. Fletcher je doktoriral leta 1911. Vodil je akustične in fizikalne raziskave v Bell Labs med letoma 1925 in 1952, nato pa je poučeval na univerzah Columbia in Brigham Young.

Pozneje se je izkazalo, da Millikanov merilnik ni bil uporaben za kapljice z naboji, višjimi od 30 osnovnih nabojev. Kljub temu je bila Millikanova meritev vsaj 16-krat natančnejša od predhodnih. Imela je napako le okoli 0,5 %, ki pa je sam ni objavil. Njegove meritve so tudi hitro ponovili v drugih laboratorijih /57/.

Odkritje elektrona je bil dolgoletni proces, ki ga zaradi enostavnosti pripisujemo kar J.J. Thomsonu. Sicer ni objavil najbolj natančnih poskusov, zato pa je rezultate edini nedvoumno povezal z odkritjem novega delca.

V zadnjem desetletju 19. stoletja so objavili nad 70 razprav, neposredno povezanih z odkritjem »elektrona«, z maksimumi leta 1894 in predvsem 1897. Sodobniki so odkritje pripisovali različnim osebam (tabela 1) /59/.



Slika 3: Millikanova merilna naprava (Harvey Fletcher (1884-1981), *My work with Millikan on the oil-drop experiment, Phys.Today (junij 1982) str. 44 ali 45*)

Tabela 1: »Odkritelji« elektrona /59/

Avtor zapisa	Objava	»Odkritelj elektrona«
Kaufmann	Konec leta 1899	Zeeman
Bohr	Nobelovsko predavanje leta 1922	Lenard in Thomson
Rutherford in sodelavci	1930	Thomson, Wiechert in Kaufmann

UPORABLJENE OKRAJŠAVE:

AHES	Archive for history of exact sciences
BAAS	British Association for the Advancement of Science
CalTech	California institute for Techology, Pasadena
FRS	Fellow of Royal Society
GE	General Electric
HSPS	Historical Studies in the Physical and Biological Sciences
RHS	Revue d'histoire des sciences
RI	Royal Institution
RS	Royal Society of London
WE	Western Electric

Tabela 2: Pomembnejši prispevki k »odkritju« elektrona

B - Meritev odklona elektronov v magnetnem polju; E - Meritev odklona elektronov v električnem polju; H - Meritev energije pri pospeševanju katodnih žarkov (segrevanju elektronov); I - Meritev odklona širokega curka v spremenljivem električnem in magnetnem polju ter merjenje trajanja toka; L - Meritev hitrosti elektronov; R - Meritev ustavljanja elektronov v električnem polju; V - Meritev razlike napetosti za pospeševanje elektronov.

Leto	Raziskovalec	Kraj	Izvir	Metoda	e/m (10^{11} As/kg)	v(10^7 m/s)
1890	Schuster	Manchester	»Katodni žarki«	B	0,00005 - 0,1	/
31.10.1896	Zeeman, Lorentz	Leyden	Spektralne črte	B	nad 1	/
Marec 1897	J.E. Wiechert	Königsberg	»Katodni žarki«	B		/
21.5.1897-1898	Kaufmann	Berlin	»Katodni žarki«	B	1	/
30.4.1897	J.J. Thomson	Cambridge	»Katodni žarki«	B, E	0,77	2,2 - 3,6
30.4.1897	J.J. Thomson	Cambridge	»Katodni žarki«	B, H	1,0 - 1,4	2,4 - 3,2
1898	Lenard	Heidelberg	»Lenardovi žarki«	B, E	0,639	/
1898	Lenard	Heidelberg	»Lenardovi žarki«	B, R	0,68	/
1899	A.W. Simon		»Katodni žarki«	B, V	1,865	/
1899	Wiechert	Königsberg	»Katodni žarki«	B, L	1,26	/
1899	J.J. Thomson	Cambridge	Fotoelektroni	I	0,76	/
1899	J.J. Thomson	Cambridge	Razžarjene kovine	I	0,87	/
1900	Lenard	Kiev	Fotoelektroni	B, V	1,15	/
Začetek 1900	Becquerel	Pariz	Radij, žarki β	B, E	1,0	20
1901-1902	Kaufmann	Berlin	Radij, žarki β	B, E	1,77	/
1901	Seitz		»Katodni žarki«	B, E	0,645	7,03
1902	Seitz		»Katodni žarki«	B, H, V	1,87	5,7 - 8,5
1903	Stark	Göttingen	»Katodni žarki«	B, E	1,84	3,2 - 12
1904	Owen	Anglija	Razžarjeni oksidi	I	0,56	/
1904	Wehnelt	Erlangen	Razžarjeni oksidi	B, V	1,4	/
1905	Reiger		»Katodni žarki«	B, R	1,8	10
1905	Reiger		Fotoelektroni	B, V	0,96 - 1,2	/
1906	Evers		Polonij, žarki β	B, E	1,7	/
31.8.1909	Millikan	Chicago	Naelektrene kaplje	E	1,70	/
1916	R.C.Tolman(1881-1948), T.D.Stewart	ZDA	Pospeševanje kovine		1,6	/
1909-1913	Millikan, Fletcher	Chicago	Naelektrene kaplje	E	1,73	/
1923-1929	H.D. Baock, W.V. Houston	ZDA	Zeemanov pojav	B	1,761	/
Danes					1,7588048	

ZAHVALA

Zahvaljujem se univerzi Saint Louis, ZDA, ki mi je s štipendijo Andrew W. Mellona omogočila tu objavljeno raziskovanje.

LITERATURA

- 1/ P. Panjan in S. Južnič, Sto let elektrona, Vakuumist 17/2 (1997) str. 26-27
- 2/ Robert Fox in Anna Guagnini, Laboratories, workshops, and sites. Concepts and practices of research in industrial Europe, 1800-1914, HSPS 29 (1999) str. 120
- 3/ J.J. Thomson, Recollections and Reflections, G. Bell, London 1936, str. 373-374; Woodruff, n.d., str. 194; Brush, n.d., 111; Stuart M. Feffer, Arthur Schuster, J.J. Thomson, and the discovery of the electron, HSPS 20/1 (1989) str. 35-36
- 4/ David R. Tooper, Commitment to Mechanism: J.J. Thomson, the early years, AHES 7 (1971) str. 398
- 5/ Bruce R. Wheaton, The tiger and the spark, Cambridge university press, 1983, str. 18; David B. Wilson, Kelvin and Stokes, Adam Higler, Bristol 1987, str. 172; Feffer, n.d., 1989, str. 57
- 6/ Robert Andrews Millikan, The Electron, The University of Chicago Press, Chicago and London, 1963, str. 15; I.S. Dmitriev, Elektron glazami himika, Himija, Leningrad, 1983, str. 5

- 7/ Varley, Some experiments on the discharge of electricity through rarefied media and the atmosphere, Proceedings of RS (1871) str. 240; A.N. Vjalcev, Otkritje elementarnih častic, Nauka, Moskva 1981, str. 41; Per F. Dahl, Flash of the Cathode Rays, Institute of Physics Publishing, Bristol and Philadelphia, 1997, str. 61
- 8/ S.R. Filonovič, Sudba klasičeskogo zakona, Nauka, Moskva 1990, str. 151; Milorad Mladenović, Razvoj fizike, elektromagnetizam, IRO, Građevinska knjiga, Beograd 1986, str. 219-227; Johann Puluj (1845-1918), Strahlende Elektrodenmaterie, Wien.Ber. (1880-1882). Prevod: Physical memoirs. Radiant electrode matter and the so-called fourth state, London 1889, str. 305
- 9/ Dahl, n.d., 1997, str. 80
- 10/ Harold Roper Robinson, Rutherford: life and work to the year 1919, with personal reminiscences of the Manchester period. V zborniku: Rutherford at Manchester (ur. J.B. Birks), W.A. Benjamin inc., New York 1963, str. 56
- 11/ J.J. Thomson, Cathode Rays, Electrician 39 (?1.5.1897) str. 104-109 in Phil. Mag. 44 (1897) str. 295. Ponatis: The Origins and Growth of Physical Science (ur. D.L. Hurd in J.J. Kipling), II, Penguin books 1964, str. 344; Steven Weinberg, The discovery of subatomic particle, 1983. Prevod: Mir, Moskva 1986, str. 52; Wilhelm Wien (1864-1928), Über Elektronen, 1905, Ponatis: Von der Naturforschung zur Naturwissenschaft, Springer-Verlag, 1987, str. 292
- 12/ David L. Anderson, The discovery of the electron, Princeton, N. Jersey 1964, rus. prev., Atomizdat, Moskva 1968, str.46-47

- /13/ Filonovič, n.d., 1990, str. 151; Vjalcev, n.d., 1981, str. 42
- /14/ Anderson, n.d. 1968, str. 36-37 in 39
- /15/ Otto Robert Frisch (1904-1979), *The Nature of Matter*, London 1972, str. 55; Max von Laue (1879-1960), *Geschichte des Elektrons*, Phys.Bl. 3/15 (1959). Prevod: Stati i reči, Nauka, Moskva 1969, str. 310-311; Anderson, n.d., 1968, str. 36, 39 in 48-49
- /16/ Helmholtz, Über die Erhaltung der Kraft, 1847; Helmholtz, On the modern development of Faraday's conception of electricity, *Faraday Lectures*, 1881; Schuster, *Proc.Roy.Soc.* 67 (1890) str. 526. Prevod: Henri Abraham in Paul Langevin (1872-1946) (ur.), *Les quantités élémentaires d'électricité. Ions, électrons, corpuscules*, Gauthier-Villars, Paris 1905, str. 706-797; Laue, n.d., 1969, str. 313; Dmitriev, n.d., 1983, str. 5; Strnad, *Fiziki*, 2. del, Modrijan, Ljubljana 1998, str. 177; Dr.Franc Derganc, Henri Bergson. *Filozof moderne Francije*, LZ 37/3 (1917) str. 102
- /17/ Dahl, n.d., 1997, str. 102-104.
- /18/ Feffer, n.d., 1989, str. 33-34 in 39-52; Andreson, n.d., 1968, str. 41
- /19/ A. von Engel, *Ionized gases*, second edition, The Clarendon press, Oxford 1965, srbski prevod dr. Branislave Perović, str.1
- /20/ Vjalcev, n.d., 1981, str. 49
- /21/ H. Lipson, *The great experiments in physics*, Oliver & Boyd, Edinburgh 1968, ruski prevod Mir, Moskva 1972, str. 165
- /22/ Wilson, n.d., 1987, str. 205
- /23/ Feffer, n.d., 1989, str. 58 in 61
- /24/ Vjalcev, n.d., 1981, str. 49-50
- /25/ Weinberg, n.d., 1986, str. 44; Badash, n.d., 1987, str. 358
- /26/ Panjan, n.d., 1997, str. 26; Feffer, n.d., 1989, str. 58; J.J. Thomson, n.d., 1964, str. 354 in 357; Anderson, n.d., 1968, str. 53; Weinberg, n.d., 1986, str. 82 in 85
- /27/ J.J. Thomson, n.d., 1964, str. 358 in 359-360; Vjalcev, n.d., 1981, str. 58 in 72-73; Strnad, n.d., 1998, str. 178
- /28/ J.J. Thomson, *Theory of Matter*, London 1907; Ivan Supek, Rudžer Bošković, JAZU, Zagreb 1989, str. 183
- /29/ J.J. Thomson, n.d., 1964, str. 361-362; Vjalcev, n.d., 1981, str. 83; Lelong, n.d., 1997, str. 105; Darrigol, n.d., 1998, str. 28; Rutherford, *The Newer Alchemy. Based on The Henry Sidgwick memorial lecture*, Cambridge 1937; Dahl, n.d., 1997, str. 325
- /30/ Weinberg, n.d., 1986, str. 85
- /31/ Vjalcev, n.d., 1981, str. 73 in 77; Weinberg, n.d., 1986, str. 99-100; A.J. Kox, *Physics in Amsterdam*, North-Holland, 1990, str. 12-14; Klaus Hentschel, *The discovery of the red shift of solar Fraunhofer lines by Rowland and Jewell in Baltimore around 1890*, HSPS 23/2 (1993) str. 237; Dahl, n.d., 1997, str. 9 in 197
- /32/ J.J. Thomson, n.d., 1964, str. 341
- /33/ Jean Cazenobe, Maxwell, précurseur de Hertz?, *La Recherche*, 15 (1984) str. 972-986; Jed Z.Buchwald, *From Maxwell to Microphysics*, The University of Chicago Press 1985
- /34/ Filonovič, n.d., 1990, str. 148; George Johnstone Stoney (1826-1911), *On the cause of double lines and of equidistant satellites in the spectra of gases*, *Sc.Trans.Roy.Dublin Soc.* 4 (1891) str. 563-608; *Of the 'Electron', or Atom of Electricity*, *Phil.Mag.* 38 (1894) str. 418-420; Weinberg, n.d., 1986, str. 106; Wolfgang Schreier, Martin Franke in Annett Fiedler, *Geschichte der Physikalischen Gesellschaft zu Berlin 1845-1900*, *Phys.Bl.* 51 (1995) str. F-51; Darrigol, n.d., 1998, str. 20
- /35/ Lenard, *Erzeugung von Kathodenstrahlen durch ultravioletes Licht*, *Wien.Ber.* 11a 108 (19.10.1899) 1649-1666 in *Ann.Phys.* 2 (1900) str. 359. Prevod: *Rayons cathodique produits par les rayons ultra-violetes*, Abraham, n.d., 1905, str. 398, 400-402 in 412-414; Lenard, *Ann. Phys.* 1 (1900) str. 486. Prevod: *Effets produits par la lumière ultra-violette sur les corps gazeux*, Abraham, n.d., 1905, str. 416; Oliver Darrigol, *Aux confins de l'électrodynamique Maxwellienne: Ions et électrons vers 1897*, *RHS* 51/1 (1998) str. 5-6
- /36/ Stoney, *On the physical units of nature*, *Phil. Mag.* 11 (1881) str. 381-390; Millikan, n.d., 1963, str. 22
- /37/ E.M. Kijaus, U.I. Frankfurt, A.M. Frenk, Niels Bohr (1885-1962), *Nauka*, Moskva 1977, str. 35; Isaac Asimov, *Biographical Encyclopedia of Science and technology*, London 1978, str. 493; Dmitriev, n.d., 1983, str. 5
- /38/ Feffer, n.d., 1989, str.59-61; Lelong, n.d., 1997, str.107-108, 110 in 124; Millikan, n.d., 1963, str. 25-27; Dahl, n.d., 1997, str. 188
- /39/ Weinberg, n.d., 1986, str. 103; Vjalcev, n.d., 1981, str. 65
- /40/ J.J. Thomson, *Conduction of electricity through gases*, Cambridge University Press 1903. 2. dopolnjena izdaja 1906, francoski prevod 1912; Lelong, n.d., 1997, str. 115-116
- /41/ Darrogol, n.d., 1998, str. 20 in 25-26; Vjalcev, n.d., 1981, str. 53-57, 72 in 75
- /42/ Wilfred Schröder, Arnold Sommerfeld und Emil Eiechert, *AHES* 32 (1985) str. 78
- /43/ Weinberg, n.d., 1986, str. 104; Marjan Mušič, Ernst Mach, *Naši Razgledi* (11.1.1980) str. 9
- /44/ Brush, n.d., 1976, str. 875
- /45/ Birks, n.d., 1963, str. 39; Lawrence Badash, Ernest Rutherford and Theoretical Physics. V: *Kelvins's Baltimore Lectures and Modern Theoretical Physics* (ur. Robert Kargon in Peter Achinson), The MIT Press, 1987, str. 354
- /46/ Vjalcev, n.d., 1981, str. 26-27 in 51-52 in 74
- /47/ Dahl, n.d., 1997, str. 156
- /48/ Henri Poincaré (1854-1912), *Sur la dynamique de l'électron*, *C.R.* 140 (1905) str. 1507. Ruski prevod, MGU, Moskva 1988, str. 14; Poincaré, *O nauke*, Nauka, Moskva 1990, str. 315 in 651; Strnad, *Razvoj fizike*, DZS, Ljubljana 1996, str. 311-312
- /49/ Benoit Lelong, Paul Villard, J.-J.Thomson et la composition des rayons cathodiques, *RHS* 50/1-2 (1997) str. 94, 96, 102, 115, 116, 119, 121-122 in 129. Pariški kongres fizikov iz leta 1900 je imel skoraj pol stoletja zamude za podobnimi kongresi kemikov in drugih področij znanosti.
- /50/ Lelong, n.d., 1997, str. 92 in 121
- /51/ Townsend, *Phil.Trans.Roy.Soc.* 1900; Perrin, *Les Atomes*, 1913. Ponatis: *Librarie Félix Alcan*, Paris 1927, str. 136-141; Vjalcev, n.d., 1981, str. 27-28; Weinberg, n.d., 1986, str. 131 in 133-134
- /52/ *On the Decrease of Velocity of swiftly moving electrified Particles on Passing through Matter*, *Phil.Mag.* 30 (1915). Prevod: *Izbranije naučne trudi*, Nauka, Moskva 1970, I, str. 241-242; Giora Hon, Franck and Hertz versus Townsend: *A study of two types of experimental error*, *HSPS* 20/1 (1989) str. 80-81, 87-88, 93, 100 in 105-106; Strnad, n.d., 1996, str. 285 in 344-345
- /53/ George Paget Thomson (1892-1975), 1961. Prevod: *Duh nauki, Znanie*, Moskva 1970, str. 69
- /54/ Poincaré, n.d., 1990, str. 189
- /55/ Millikan, *On the Elementary Electrical charge and the Avogadro Constant*, *Phys.Rev.* 32 (1911) str. 349; Filonovič, n.d., 1990, str. 158-166; Weinberg, n.d., 1986, str. 140
- /56/ David E. Nye, *The Invented Self. An Anti-biography*, from documents of Thomas A. Edison, Odense University Press 1983, str. 32; Strnad, n.d., 1996, str. 286-287; Millikan, n.d., 1963, str. 163
- /57/ Allan Franklin, *Selectivity and the production of experimental results*, *AHES* 53 (1998) str. 422-431
- /58/ Weinberg, n.d., 1986, str. 136; Harvey Fletcher (1884-1981), *My work with Millikan on the oil-drop experiment*, *Phys.Today* (junij 1982) str. 43-46
- /59/ Anderson, n.d., 1968, str. 41, 53, 60, 62 in 64; Vjalcev, n.d., 1981, str. 74, 77 in 79-81; Strnad, *Začetki sodobne fizike*, *Presek* 6 (1978/79) str. 6-7 in 12; G.A. Suleimanjan, Maxwell i eksperimentalno izučenje prirodni nositelei električeskogo toka v metallah, v zborniku Maxwell i razvitje fiziki XIX-XX vekov (ur. L.S. Polak), Nauka, Moskva 1985, str. 138; Rutherford, Chadwick in Charles Drummond Ellis (1895-1980), *Radiations from radioactive substances*, Cambridge 1930

DODATEK K RAZPRAVI O ZGODOVINI IMPLANTACIJE, objavljeni v prejšnji številki Vakuumista

Konec lanskega leta je Kilby prejel polovico Nobelove nagrade iz fizike za »svoj delež pri izumu integriranih vezij«. Drugo polovico nagrade sta si delila Zhores Alferov s Fiziko-Tehničnega instituta v Sankt Petersburgu in profesor Herbert Krömer s kalifornijske univerze v Santa Barbari za »razvoj polprevodniških heterostruktur, uporabljanih v visokohitrostni in optični elektroniki«. Razvila sta idejo super-mreže, ki sta jo prva objavila Leo Esaki in Raphael Tsu. Krömer je prvi uporabil heterostrukturo v tranzistorjih in laserjih s kristalno snovjo, Alferov pa je sestavil prvi laser z GaAs-heterostrukturo. Sredi petdesetih let je Krömer poskušal povečati hitrost tranzistorjskih naprav, v zadnjem desetletju dvajsetega stoletja pa so heterostrukturo postale ključna sestavina elektronike trdnin, brez katerih ne bi bilo sodobnih CD-jev (Alexander Hellemans, 2000 Physics Nobel Prize, *Europhysics news* 31/6 (Nov./Dec. 2000, str. 29).

NASVETI

Meritve končnega tlaka rotacijskih vakuumskih črpalk

Meritve končnega tlaka rotacijskih vakuumskih črpalk je poleg meritve črpalne hitrosti v odvisnosti od tlaka eden glavnih podatkov vsake črpalke, ki ga moramo poznati, če delamo z njo. Razlikujemo dve vrsti končnega tlaka oz. tlaka nasploh, in sicer:

- **delni ali parcialni končni tlak p_k (delni)**, ki je vsota delnih tlakov vseh permanentnih plinov (to so plini, ki se pri stiskanju v normalnih razmerah ne utekočinijo, npr. vodik, kisik, dušik, žlahtni plini itd., ki sestavljajo našo atmosfero) in
- **celotni ali totalni končni tlak p_k (celotni)**, ki je vsota delnih tlakov vseh permanentnih plinov in par (v največ primerih so to vodna para, pa tudi pare drugih snovi, ki izhlapevajo v vakuumu, npr. razna topila, hlapljive sestavine impregnantov itd.).

Ko želimo izmeriti celotni končni tlak p_k (celotni) neke vakuumske rotacijske črpalke, priključimo merilno glavo vakuummetera na sesalni priključek črpalke. Zaradi varnosti (zagonski »zračni piš«, vdor olja iz črpalke po izklopu) priporočamo, da vstavimo mednjo ventil (črpalka-ventil-merilna glava), pri uporabi kapacitivnega (membranskega) vakuummetera pa je vstavitve ventila obvezna.

Kakšen merilnik (vakuummeter) bomo uporabili, moramo tudi vedeti. Iz tovarniških podatkov za črpalko ali lastnih izkušenj moramo poznati tlačno področje, ustreznost mora biti tudi merilna sposobnost vakuummetera. Ne bomo uporabili npr. merilnika na Bourdonovo cev (»urico«), ki ima skalo od 1000 do 0 mbar za meritve končnega tlaka rotacijske črpalke, ki ima p_k (celotni) okoli $1 \cdot 10^{-2}$ mbar. Napaka takega merilnika je nekaj 10 mbar.

Vedeti tudi moramo, kaj merilnik sploh meri: ali delni ali celotni tlak. Živosrebrni merilnik McLeod meri le delni tlak, vsi drugi (kapacitivni; na toplotno prevodnost, kot je npr. Piranijev vakuummeter; dalje, ionizacijski, kot sta Penningov vakuummeter s hladno katodo in Bayard-Alpertova trioda z vročo katodo itd.) pa celotnega ali totalnega. Če bi hoteli z merilnikom celotnega (totalnega) tlaka meriti delnega (parcialnega), moramo pred merilno glavo vstaviti še past, hla-jeno s tekočim dušikom. Sestava bi bila: črpalka-ventil-past-merilna glava. Meritve delnega tlaka bi izvedli le v primeru, če bi podvomili v podatke proizvajalca črpalke, ki v skladu s standardom vedno navaja le delni (parcialni) končni tlak črpalke. Ta pa je navadno za razred »boljši« (nižji) od celotnega (totalnega), ki smo ga mi izmerili, seveda z merilnikom

za totalni tlak, pa še brez uporabe pasti s tekočim dušikom. Takoj se bomo seveda vprašali, zakaj tako velika razlika (en ali več velikostnih razredov). Odgovor je zelo preprost: najpogosteje zaradi vlage (vode), ki je v olju. Parni tlak le-te pa je razmeroma velik, z višanjem temperature pa se še povečuje (pri 20 °C je okoli 23 mbar, pri 50 °C pa že 123 mbar). Merilnik totalnega tlaka zazna ne samo parni tlak vlage, ampak tudi vseh drugih hlapljivih snovi, ki smo jih uvodoma omenili. Za naš tehnološki postopek, ki poteka v vakuumski komori, je namreč pomemben celotni (totalni) tlak, ker lahko vsi ali le nekateri med plini in parami vplivajo na snov, ki je v njej.

Kaj rada pa nas meritve končnega tlaka rotacijskih (mehanskih) črpalk zanese k napačnemu sklepanju. To se rado zgodi, ko z merilnikom za celotni tlak izmerimo končni tlak rotacijske črpalke, ki je »katastrofalno« velik, npr. 1 mbar, čeprav smo pričakovali okoli 10^{-2} mbar. Iz hipnega razočaranja sklenemo: Remont črpalke! »Podreti« jo je treba in ugotoviti napako! Kadar se nam zgodi kaj podobnega, raje pomislimo na eventualno netesnost merilne sestave, predvsem pa na olje, ki je prav gotovo zelo ali popolnoma izrabljeno, ali ga ni dovolj, ali ima barvo »mlečnega« videza. Če ste prepričani v tesnost merilnega sistema, ne ugibajte preveč, kaj je vzrok, pač pa olje zamenjajte z novim, izplaknite črpalko z njim, enkrat, dvakrat, nato pa ga natočite do predpisane oznake. Črpalka naj teče nekaj ur z odprtimi ventilom za dodajanje zraka (»gas ballast«), da odstranite vlago, ki je vedno nekaj tudi v novem olju. Šele nato spet izmerite končni celotni tlak. Če je le-ta spet »katastrofalen«, potem bo pa res treba poslati črpalko v servis.

Kdaj pa lahko smatramo, da je črpalka dosegla končni celotni tlak p_k ? To je tlak, kjer trije zaporedni odčitki, ki jih opravimo v časovnem razmiku ene ure, ne pokažejo zmanjšanja tlaka za več kot 10% v trajanju dveh ur. V poročilu o tem morate posebej navesti, da gre za končni celotni tlak p_k .

Zgled:

Če bi bil npr. prvi odčitek $2,0 \cdot 10^{-2}$ mbar, naslednji po eni uri $1,9 \cdot 10^{-2}$ mbar, tretji, še eno uro kasneje, pa $1,8 \cdot 10^{-2}$ mbar, potem je bilo zmanjšanje v dveh urah od $2,0 \cdot 10^{-2}$ mbar do $1,8 \cdot 10^{-2}$ mbar, tj. 10%, kar že lahko vzamemo za končni celotni tlak rotacijske črpalke, ki je torej $1,8 \cdot 10^{-2}$ mbar.

Dr. Jože Gasperič
Institut »Jožef Stefan«, Ljubljana

Osmo slovensko hrvaško srečanje - 23. maj 2001

Tradicionalna srečanja s hrvaškimi kolegi, vakuumisti, so v obdobju zadnjih let resnično lepo zaživela. Delovni enodnevni strokovni sestanki, na katerih smo eni in drugi udeleženci preprosto in na kratko predstavili svoje ukvarjanje z vakuumom, so vedno potekala v prijetnem razpoloženju medsebojnega razumevanja in spodbujanja. Spoznavali smo, kje si lahko pomagamo, in tudi osebne vezi, ki so se pri tem spletle, so nam in njim zelo koristile. Dosedanja naša srečanja smo organizirali: prvič 1993 v Zagrebu, 1994 v Ljubljani, 1995 na Bledu (v okviru JVC5), 1996 v Zagrebu, 1997 smo se le delno sestali v Debrečenu v okviru JVC6, petič 1998 v Zagrebu, šestič 1999 v Ljubljani in sedmič lani v Puli (v okviru JVC7). Glede na dejstvo, da smo sedaj za organizacijo na vrsti Slovenci, je bil izbran datum in kraj letošnjega srečanja: **23. maj na Brdu pri Kranju**. Udeležencem iz preteklih let so bila obvestila že razposlana.

S to kratko notico pa vas, dragi slovenski vakuumisti, sodelavci in prijatelji še enkrat iskreno vabimo, da se odločite aktivno in številčno udeležiti 8. srečanja slovenskih in hrvaških strokovnjakov s področij vakuumistike. Vse informacije so na voljo pri organizacijskem odboru srečanja, kontaktna oseba je dr. Lidija Irmančnik-Belič, IMT, Lepi pot 11, SI-1000 Ljubljana, e-pošta: lidija.belic@imt.si, tel.: (01) 470 19 50.

Mag. Andrej Pregelj

scan

in

Heto
Holten

**Poleg vakuumskega programa
Vam nudimo tudi drugo
laboratorijsko opremo**

Breg ob Kokri 7, 4205 Preddvor
tel: +386 4 27 50 200
fax: +386 4 27 50 240
e-mail: scan@siol.net
<http://www.scan.si>



Podtlačni zgoščevalnik



NEGATIVE PRESSURE EVAPORATOR
Produced by Dr. Nemo d.o.o. Ljubljana, Slovenia



MILESTONE



M I C R O W A V E
L A B O R A T O R Y S Y S T E M S

Mikrovalovni reaktor serije ETHOS CFR za uporabo v organski kemiji (The ETHOS CFR Series of Microwave Reactor)



Podrobnejše informacije dobite v podjetju

DR. NEMO, d.o.o.

proizvodnja, zastopstvo, tehnična podpora
in svetovanje

Štrekljeva 3, 1000 Ljubljana

tel.: 01/241 03 00

fax: 01/241 03 10

elektronska pošta: dr-nemo@dr-nemo.si