

ICONIS MUS XI



# VAKUUMIST

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



44 let  
DVTS

LJUBLJANA, JUNIJ 2003

ISSN 0351-9716

LETNIK 23, ŠT. 2-3 2003

UDK 533.5.62:539.2:669-982





# TurboCube

The modular pumping station will fit  
your application



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

**PFEIFFER**  **VACUUM**

Pfeiffer Vacuum Austria GmbH

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

SCAN d.o.o. Slovenija

Phone: +386 (0) 4-27 50 200 · Fax +386 (0) 4-27 50 240 · scan@siol.net · www.scan.si

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

## VSEBINA

### ČLANKI

* Termična analiza tankih plasti (2. del) (R. Cerc Korošec, P. Bukovec) . . . . .	4
* Magnetronska ionsko-razprševalna črpalka (A. Vesel, M. Mozetič) . . . . .	10
* Termodinamika površin trdnih snovi (L. Čakare-Samardžija) . . . . .	13
* Prvih osemdeset let spektroskopije Augerjevih elektronov (S. Južnič) . . . . .	21

### NOVA KNJIGA

* Dr. Jože Gasperič: Nasveti za uporabnike vakuumske tehnike . . . . .	20
--	----

### NASVETI

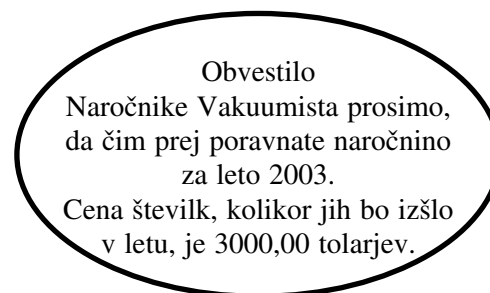
* Pospešeno ohlajanje obdelovancev v vakuumu (V. Nemanič, B. Zajec) . . . . .	29
---	----

### JUBILEJ

* Prof. dr. Anton Zalar – šestdesetletnik . . . . .	31
---	----

### DRUŠTVENE NOVICE

* Mednarodna zveza IUUSTA, sodelovanje z njo in druge mednarodne aktivnosti DVTS v zadnjem obdobju . . . . .	32
* Zapisnik o poteku občnega zbora DVTS . . . . .	33
* Nagovor novega predsednika DVTS dr. Janeza Šetine . . . . .	34



#### SPONZORJI VAKUUMISTA:

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

#### VAKUUMIST

Izdaja Društvo za vakuumsko tehniko Slovenije

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

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

**Tehnični urednik:** Miro Pečar

**Lektor:** dr. Jože Gasperič

**Korektor:** dr. Miha Čekada

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

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

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

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

**Oblikovanje naslovne strani:** Ignac Kofol

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

**Naklada:** 400 izvodov

## TERMIČNA ANALIZA TANKIH PLASTI (2. del)

Romana Cerc Korošec, Peter Bukovec

Fakulteta za kemijo in kemijsko tehnologijo, Aškerčeva 5, 1000 Ljubljana, Slovenija.

### POVZETEK

Velikost optične modulacije nikeljoksidnih tankih plasti je pri procesu obarvanja in razbarvanja močno odvisna od stopnje termične obdelave teh plasti. Premalo termično obdelane plasti se kmalu ne razbarvajo več popolnoma. Po drugi strani pa je optična modulacija plasti, ki so bile izpostavljene previsoki temperaturi, majhna. Tako je smiselno iskati optimalno temperaturo in čas toplotne obdelave. V prispevku opisujemo optimizacijo elektrokromnega odziva nikeljoksidnih tankih plasti, pripravljenih iz  $\text{NiSO}_4$ -prekursorja po sol-gel postopku, s termogravimetrično analizo. Iz dinamičnih TG-meritev tankih plasti določimo temperaturo, iz izotermnih pa možni čas termične obdelave. Postopek omogoča pripravo termično različno obdelanih tankih plasti, pri katerih lahko spreminjamo razmerje med termično neobdelano amorfno fazo in nanokristaliničnim nikljevim oksidom, ki nastaja med toplotno obdelavo. Elektrokromne lastnosti pripravljenih plasti je nato treba določiti s spektroelektrokromskimi merjenji.

### Thermal analysis of thin films (Part II)

#### ABSTRACT

The magnitude of the optical modulation of nickel oxide thin films after the colouring/bleaching process depends strongly on the degree of thermal treatment of these films. When they are insufficiently heat-treated, they soon lose their ability to bleach to the initial value. On the other hand, their optical modulation is poor, when they are exposed to too high temperature. This behaviour therefore makes it essential to search for the optimal temperature and duration of heat treatment. The optimization of the electrochromic response of nickel oxide thin films, prepared from  $\text{NiSO}_4$  precursor via the sol-gel route is described in this article, using thermogravimetric analysis. The temperature of heat treatment was chosen from dynamic TG measurements, and the duration of heat-treatment from isothermal ones. The described procedure enables the preparation of thin films thermally treated to a different extent where the ratio between the thermally undecomposed amorphous phase and nanocrystalline nickel oxide, which is formed during the heat treatment, is varied. The electrochromic response of these films should be determined using additional spectroelectrochemical measurements.

### 1 UVOD

Lastnost elektrokromnih materialov je reverzibilna in obstojna sprememba optičnih lastnosti, ki jo dosežemo s spremembo električnega potenciala <sup>(1,2)</sup>. Elektrokromni proces v tanki plasti nikljevega oksida je posledica reverzibilne redoks reakcije, kjer je reducirano stanje ( $\text{Ni}^{2+}$ ) brezbarvno, oksidirano ( $\text{Ni}^{3+}$ ) pa temno rjavo <sup>(2)</sup>. V množici oksidov prehodnih elementov, ki izražajo anodni ali katodni elektrokromizem, je nikljev oksid kot predstavnik anodnih elektrokromnih materialov posebej zanimiv zaradi visoke vrednosti elektrokromne učinkovitosti (od  $35 \text{ cm}^2 \text{ C}^{-1}$  do  $50 \text{ cm}^2 \text{ C}^{-1}$ ) <sup>(3)</sup>. Tanke plasti nikljevega oksida, ki jih z različnimi fizikalnimi in kemijskimi postopki nanese na podlago, se med seboj razlikujejo v sestavi, strukturi, velikosti kristalinitov,

stopnji kristaliničnosti, debelini... Posledica tega je, da njihove optične in elektrokemijske lastnosti ter stabilnost variirajo v širokem območju. Plasti že med procesom nanašanja ali pa po njem toplotno obdelamo, da izboljšamo oprijemljivost na podlago in tanki plasti zagotovimo ustrezno strukturo. Ne glede na način priprave nikeljoksidnih plasti je znano, da je stopnja termične obdelave eden od ključnih parametrov, ki vpliva na velikost optične modulacije in stabilnost tanke plasti med večkratnim procesom obarvanja in razbarvanja. Če je tanka plast izpostavljena previsoki temperaturi oz. da je na določeni temperaturi predolgo časa, se njen elektrokromni odziv zelo zmanjša <sup>(4-7)</sup>, v nekaterih primerih postane plast celo neaktivna <sup>(6,8,9)</sup>. Pri termično neobdelanih tankih plasteh se med ciklanjem v alkalnem elektrolitu optična modulacija kmalu zniža glede na začetno vrednost <sup>(10,11)</sup>, ali pa pride do odtapljanja tanke plasti s podlage <sup>(12,13)</sup>.

Primerno temperaturo in čas toplotne obdelave lahko včasih določimo s metodami termične analize, predvsem termogravimetrijo (TG) in diferenčno dinamično kalorimetrijo (DSC). Ker je termična analiza tankih plasti zahtevna tehnika <sup>(14)</sup>, je bila za preučevanje elektrokromnega odziva nikeljoksidnih tankih plasti le-ta narejena le za vzorca pripadajočih prahov <sup>(8,15-18)</sup>. Termična analiza praškastih vzorcev spada h klasičnim analiznim tehnikam, saj se težave, na katere naletimo pri termični analizi tankih plasti <sup>(14)</sup> zaradi mnogo večje količine preučevanega vzorca ne pojavijo. Termični razpad tankih plasti pa se lahko začne pri nižjih temperaturah kot pri prahovih <sup>(19,20)</sup>. V tem primeru iz TG- in DSC-meritev prahov ni mogoče najti ustrezne razlage elektrokromnih, strukturnih in morfoloških lastnosti plasti, pri katerih je prišlo do termično induciranih sprememb pri nižji temperaturi.

V prispevku primerjalno podajava rezultate dinamične in izotermne TG-analize vzorcev tankih plasti in prahov, pripravljenih iz nikeljsulfatnega prekursorja po sol-gel-postopku z metodo potapljanja. Optimizacija toplotne obdelave tanke plasti poteka glede na njen elektrokromni odziv, v veliko pomoč pa so nam tudi dodatne metode za analizo tankih plasti <sup>(21)</sup>.

## 2 EKSPERIMENTALNI DEL

### 2.1 Priprava tankih plasti in kserogelov

Aktivno elektrokromno plast smo pripravili iz 0,5 M- raztopine nikljevega (II) sulfata, ki smo jo obarjali z 2,0 M-raztopino litijevega hidroksida do pH-vred-

nosti 9,0. Suspenzijo smo centrifugirali. Dobljeno oborino smo peptizirali z ledocetno kislino do pH 4,5. Da bi dosegli želeno viskoznost sola, smo mu dodali destilirano vodo, ga sonificirali in filtrirali.

Kserogel smo pripravili tako, da smo sol, iz katerega smo povlekli tanke plasti, nalili v petrijevko in počakali, da se je posušil.

Tanke plasti na različnih podlagah smo pripravili s tehniko potapljanja s pripravo za vlečenje. Hitrost vlečenja podlage je bila  $5 \text{ cm min}^{-1}$ . Za TG-meritve smo kot podlago uporabili objektno steklo ( $2 \text{ cm} \times 1 \text{ cm}$ , debelina  $1 \text{ mm}$ ), krovno steklo (Brandt,  $24 \text{ mm} \times 40 \text{ mm}$ ) in aluminijevo folijo (Al-folija za gospodinjstvo, debelina  $0,01 \text{ mm}$ ). Nanosi so bili obojestranski. Pred nanosom tanke plasti smo podlago omočili z omakalom. Za krovna in objektna stekla smo uporabili raztopino etolata v destilirani vodi (masni delež  $\omega = 0,01$ ), za prevodna stekla in aluminijevo folijo pa raztopino teloksida v etanolu ( $\omega = 0,01$ ).

V objektno steklo debeline  $1 \text{ mm}$  smo približno pol centimetra pod robom izvrtali luknjico, da smo nato lahko steklo z nanesenim vzorcem s platinskim kavljem obesili na platinsko žičko termoanalizatorja. Robove krovnega stekla, kjer plast ni bila enakomerno nanescena, smo odrezali z diamantno konico, nato pa krovno steklo z nanesenim vzorcem strli med plastmi papirja. Koščki so morali biti dovolj majhni (nekaj  $\text{mm}^2$ ), da smo jih lahko nasuli v platinski lonček  $150 \mu\text{L}$ . Aluminijevo folijo, na katero je bila nanescena tanka plast, smo s škarjami narezali na majhne koščke velikosti približno pol krat pol  $\text{cm}$  in jih nato vstavili v lonček. Za spektroelektrokemijske analize smo tanko plast nanесли na prevodno steklo  $\text{SnO}_2/\text{F}$  (plastna upornost  $13 \Omega$ ). Po koncu nanašanja smo z destilirano vodo odstranili plast, ki je bila nanescena na neprevodni strani stekla  $\text{SnO}_2/\text{F}$ . Velikost prevodnih stekel za spektroelektrokemijske meritve ( $3,5 \text{ cm} \times 1 \text{ cm}$ ) onemogoča termično obdelavo v TG-instrumentu, zato smo v tem primeru termično obdelavo izvedli v komorni peči Instrumentaria Zagreb (programator Iskraterm 2K). Temperaturo v peči smo dodatno nadzorovali s termočlenom Hanna HI 92701C, ki je bil umerjen v Laboratoriju za meritve v procesnem strojništvu (Fakulteta za strojništvo).

## 2.2 Merilne tehnike in postopki

Termogravimetrične analize prahov kserogelov in tankih plasti na različnih podlagah so bile narejene na termonalizatorju Perkin Elmer TGA7 in Mettler Toledo TGA/SDTA 851<sup>e</sup> \* v platinskih lončkih pre-

mera  $8 \text{ mm}$  in pretoku zraka  $100 \text{ mL min}^{-1}$ . Pri dinamičnih TG-meritvah je bila hitrost gretja  $5 \text{ K min}^{-1}$ . Izotermne termogravimetrične krivulje so bile posnete z naslednjim temperaturnim programom: do zelene izotermne temperature se je peč segrevala s hitrostjo  $2 \text{ K min}^{-1}$ , na izotermni temperaturi je ostala  $90 \text{ minut}$  in se nato zopet segrevala do  $350 \text{ }^\circ\text{C}$  s hitrostjo  $2 \text{ K min}^{-1}$ . Pri vseh TG-krivuljah je bazna linija odšteta. Masa vzorcev kserogelov je bila približno  $10 \text{ mg}$ . Masa tankih plasti, nanesenih na različnih podlagah (tanka plast + podlaga) je za dinamične meritve vpisana v tabeli 1. Pri izotermnih meritvah je bila masa tanke plasti in krovnega stekla skupaj  $\sim 100 \text{ mg}$ .

Ciklovoltametrične in kronokolumetrične meritve smo izvedli s potenciostat-galvanostatom EG&G PAR Model 273, ki smo ga upravljali z računalniškim programom Model 270 Electrochemical analysis Software. Meritve smo izvajali v merilni celici  $50 \text{ mL}$  domače izvedbe. V trielektrodnem sistemu smo kot delovno elektrodo vezali tanko plast elektrokromnega materiala, nanesceno na prevodno prevodno steklo  $\text{SnO}_2/\text{F}$ . Nasprotna elektroda je bila platinska žička, referenčna pa  $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{nasičen KCl}$ . Površina tankih plasti, ki je bila med meritvami v stiku z  $0,1\text{-molarnim LiOH}$ , je bila med  $2 \text{ cm}^2$  in  $3 \text{ cm}^2$ . Ciklovoltametrične meritve tankih plasti so bile narejene v potencialnem območju od  $0,00 \text{ V}$  do  $0,65 \text{ V}$  glede na  $\text{Ag}/\text{AgCl}$  referenčno elektrodo s hitrostjo preleta potenciala  $10 \text{ mV s}^{-1}$ . Pri kronokolumetričnih meritvah smo tanko plast najprej obarvali pri potencialu  $0,6 \text{ V}$  glede na referenčno elektrodo ( $30 \text{ sekund}$ ), nato pa jo razbarvali pri potencialu  $0,0 \text{ V}$  ( $30 \text{ sekund}$ ).

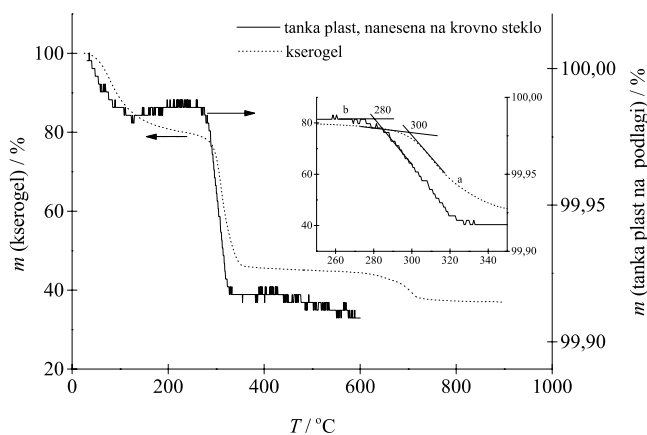
In-situ spektroelektrokemijske meritve UV-VIS smo opravili na spektrometru UV/VIS Perkin Elmer Lambda 2, povezanim s potenciostat-galvanostatom EG&G PAR Model 273. Spektroelektrokemijsko celico smo vstavili v prostor za vzorec spektrofotometra. Kot ozadje smo posneli spekter celice, napolnjene z elektrolitom.

Debelina plasti je bila določena s profilometrom Talysurf (Taylor Hobson).

## 3 REZULTATI IN DISKUSIJA

Na sliki 1 sta prikazani dinamični termogravimetrični meritvi kserogela ter tanke plasti, nanescene na krovno steklo. Od  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  do  $240 \text{ }^\circ\text{C}$  poteka dehidracija<sup>(21)</sup>. Nad  $240 \text{ }^\circ\text{C}$  se začne termični razpad acetatnih skupin, pri čemer nastaja nikljev oksid<sup>(21)</sup>. Začetna temperatura termičnega razpada ("onset"

\*Princip merjenja TG/SDTA (SDTA pomeni *single differential thermal analysis*) je naslednji: pod nosilcem lončka, ki je povezan s tehtnico (ta meri izgubo mase), je vgrajen termočlen, ki meri temperaturo pod lončkom. Če pred merjenjem vzorca naredimo meritev za prazen lonček (bazno linijo) v identičnih razmerah kot kasneje vzorec, nato pa od merjenih vzorcev odštejemo bazno linijo, dobimo podobno informacijo, kot jo da DTA. Prednost analize SDTA je, da hkrati dobimo informacijo o izgubi mase in entalpijskih spremembah.



**Slika 1:** Primerjava dinamičnih termogravimetričnih krivulj kserogela (leva ordinata) in tanke plasti (desna ordinata)

vrednost) za tanko plast na krovno steklo je 280 °C, za kserogel pa 300 °C.

Tanko plast smo nanесли na tri različno masivne podlage: objektno in krovno steklo ter aluminijevo folijo. Dinamične TG-krivulje na teh podlagah so prikazane na sliki 2. Ne glede na uporabljeno podlago pri 300 °C opazimo izgubo mase, ki nastane zaradi termičnega razpada acetatnih skupin. Na osnovi predpostavke, da je odstotek razpada tanke plasti v tem območju enak kot pri kserogelu (34,5 %), lahko izračunamo začetno maso tanke plasti, masno razmerje med podlago in tanko plastjo (S/F) ter začetno maso tanke plasti, nanese na  $\text{cm}^2$  podlage (m/A) – tabela 1. Razmerje m/A je približno dvakrat večje, če smo kot podlago uporabili objektno steklo (zaradi

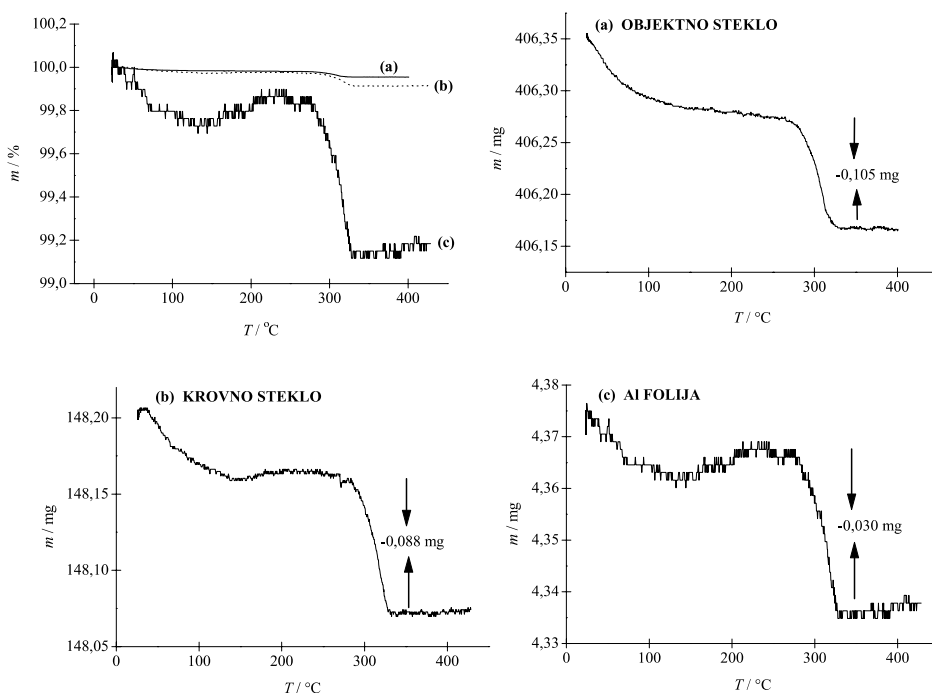
masivne podlage smo v tem primeru tanko plast nanесли zaporedoma dvakrat).

Uporaba aluminijeve folije za podlago omogoči bistveno zmanjšati razmerje S/F (tabela 1), zato z izbiro čim lažje podlage na odstotni skali povečamo merjeni efekt izgube mase. Le-ta je v primeru Al-folije okoli 1 %. Če je podlaga krovno steklo, doseže vrednost 0,1 % oz. pri objektnem steklu le 0,04 %. Po drugi strani pa je na miligramski skali velikost izgube mase največja v primeru, ko smo kot podlago uporabili objektno steklo (razlog smo že navedli). Kadar je izguba mase zelo majhna (0,030 mg, slika 2c), še vedno opazimo vzgonski efekt (povečanje mase), verjetno zaradi majhne spremembe pretoka plina skozi peč med merjenjem vzorca oz. bazne linije.

**Tabela 1:** Začetne mase vzorca (tanka plast + podlaga), razmerje mas med podlago in tanko plastjo (S/F) in začetna masa tanke plasti na  $\text{cm}^2$  podlage (m/A)

Podlaga	Začetna masa vzorca – tanka plast + podlaga (mg)	S/F	m/A ( $\text{mg cm}^{-2}$ )
Objektno steklo	406,352	1350	0,1
Krovno steklo	148,199	580	0,06
Aluminijeve folija	4,373	50	0,06

Po termičnem razpadu acetatnih skupin ostane na podlagi nanozrnat kubični nikljev oksid (premer zrn med 2 nm in 3 nm). Prisotnosti amorfne faze ne moremo izključiti, vendar njen delež ne presega 10 %. V IR-spektrometriji tanke plasti so poleg valenčnega nihanja nikelj-kisik prisotna še nihanja enovezno koordi-

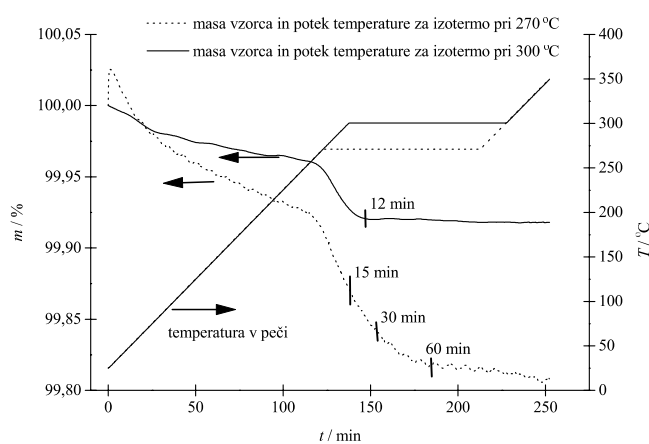


**Slika 2:** Dinamične TG-krivulje tanke plasti (odstotna skala), nanese na objektno steklo (a), krovno steklo (b) oz. aluminijevo folijo (c)

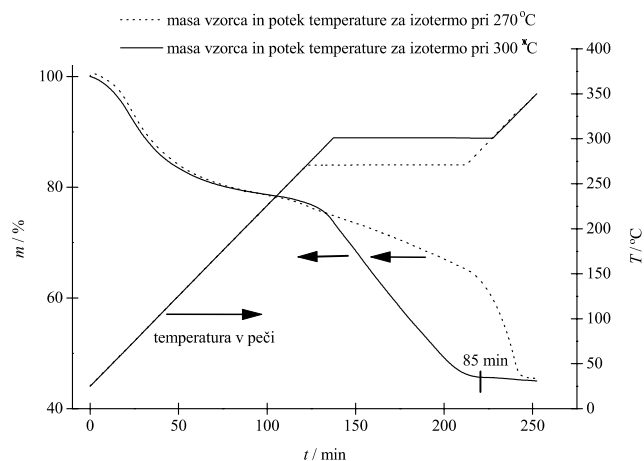
niranih sulfatnih skupin. Te so najverjetneje vezane na nikljeve ione, ki so na površini zrn nanokristalitiv ali pa v majhnem delu amorfne faze med zrnji <sup>(21)</sup>. Termični razpad sulfatnih skupin poteče pri vzorcu kserogela nad 600 °C, na dinamični TG-krivulji je zato vidna še ena stopnja v temperaturnem območju med 600 °C in 730 °C (slika 1). Tanke plasti na omenjenih podlagah nismo merili nad temperaturami, višjimi od 600 °C, saj se steklo prične mehčati, Al-folija pa pri 660 °C taliti.

Izotermne termogravimetrične krivulje tankih plasti in kserogela pri temperaturi 270 °C in 300 °C so prikazane na slikah 3 in 4. Temperaturi sta bili izbrani na osnovi rezultatov dinamičnih meritev. Po izotermi obdelavi pri 270 °C oz. 300 °C smo temperaturo v peči povišali do 350 °C, kjer termični razpad acetatnih skupin poteče do konca za oba vzorca, tanko plast in kserogel. Iz razmerja med izotermno izgubo mase vzorca pri izbranem času in izgubo mase po koncu razpada acetatnih skupin smo ocenili odstotek razpada (za 0 % smo vzeli začetek razpada acetatnih skupin, za 100 % pa maso na koncu razpada). Pri temperaturi 270 °C v času 15 minut termično razpade približno 50 % tanke plasti, v 30 minutah 80 % in v eni uri 100 %. Pri 300 °C je termični razpad končan po 12 minutah. Pri temperaturi 270 °C v času 60 minut razpade okoli 30 % amorfne kserogela (slika 4). Pri 300 °C termični razpad kserogela poteče v 85 minutah. Z izmerjenimi izotermnimi TG-krivuljami lahko pripravimo več tankih plasti z različnim razmerjem med termično še nerazpadlo amorfno fazo in nanokristaliničnim NiO, ki začne nastajati med razpadom.

Monokromatsko spreminjanje prepustnosti ( $\lambda = 480$  nm) toplotno različno obdelanih tankih plasti med ciklovoltametričnimi meritvami prikazuje slika 5. Med anodnim preletom potenciala pride pri potencialu od 0,4 V do 0,5 V do oksidacije  $\text{Ni}^{2+}$  v  $\text{Ni}^{3+}$ . Pri tem procesu plast potemni in njena prepustnost za svetlobo se zmanjša. V nasprotni smeri preleta potenciala pride

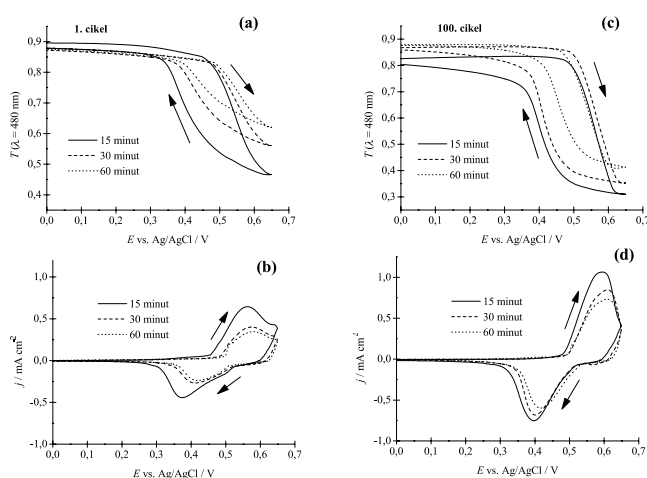


**Slika 3:** Izotermni termogravimetrični krivulji tanke plasti, nanesene na krovno steklo

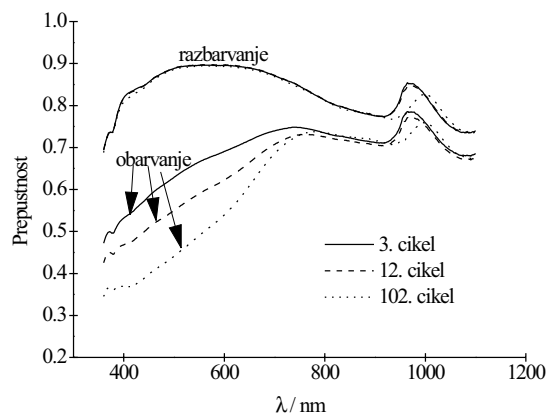


**Slika 4:** Izotermni termogravimetrični krivulji kserogela

do redukcije ionov  $\text{Ni}^{3+}$ , kar vodi do osnovnega razbarvanega stanja. V prvem ciklu največjo spremembo prepustnosti opazimo pri tanki plasti, ki je bila na temperaturi 270 °C 15 minut. (43,1 %). Ta plast pa se pri redukciji ne razbarva popolnoma, saj je njena prepustnost za 1,9 % manjša kot na začetku cikla. Tanka plast, ki je bila izpostavljena izotermni temperaturi 30 minut, kaže do približno 100. cikla dobro reverzibilnost procesa  $\text{Ni}^{2+} \leftrightarrow \text{Ni}^{3+}$ . V 100. ciklu je sprememba prepustnosti med obarvanim in razbarvanim stanjem 51,5 %, vendar se po koncu 100. cikla ne razbarva več popolnoma (slika 5c). Odlično reverzibilnost elektrokromnega procesa kaže tudi v 100. ciklu plast, ki je bila eno uro izpostavljena temperaturi 270 °C. Sprememba prepustnosti med obarvanim in razbarvanim stanjem v prvem ciklu pri  $\lambda = 480$  nm je 25,7 %, do 100. cikla pa se poveča na 46,5 %.



**Slika 5:** Primerjava monokromatskega spreminjanja prepustnosti 35 nm debele plasti v 1. in 100. ciklu (a, c) ter pripadajočih ciklovoltametričnih krivulj (b, d) v 0,10 M LiOH. Tanke plasti so bile toplotno obdelane pri 270 °C od 15 do 60 minut.



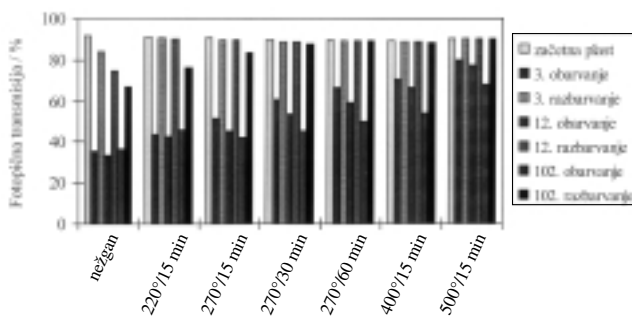
**Slika 6:** Spektralni odziv 35 nm debele plasti, ki je bila 60 minut izpostavljena 270 °C. Plast smo obarvali v 0,1 M LiOH pri 0,6 V(30 s) in jo razbarvali pri 0,0 V v 30 s.

Ciklovoltametrične meritve se skladajo z izmerjenimi optičnimi lastnostmi. Večje število aktivnih nikljevih ionov ima termično najmanj obdelana tanka plast, gostota toka je zato največja. Položaj anodnih in katodnih vrhov nakazuje, da ima plast, ki je bila 60 minut na 270 °C, kompaktnjšo strukturo. Med ciklanjem narašča število aktivnih nikljevih ionov, v 100. ciklu so gostote tokov približno dvainpolkrat večje kot v prvem ciklu.

Spekter tanke plasti (60 minut na 270 °C) med 360 nm in 1100 nm v obarvanem in razbarvanem stanju je prikazan na sliki 6. Na podlagi teh spektrov lahko izračunamo, kakšno stopnjo barvne spremembe bo med zatemnitvijo in osvetlitvijo zaznalo človeško oko, če vzorec opazujemo pri dnevni svetlobi <sup>(22)</sup>.

Na sliki 7 so prikazane svetlosti plasti v obarvanem in razbarvanem stanju za sedem toplotno različno obdelanih plasti.

Optična modulacija termično neobdelanih plasti je v začetnih ciklih velika, sprememba fotopične prepustnosti med obarvanim in razbarvanim stanjem je ~ 50 % (debelina plasti 40 nm). Razbarvanje amorfne plasti pa že v začetnih ciklih ni reverzibilno, zato se optična prepustnost pri potencialu razbarvanja znatno zniža (v prvih desetih ciklih za ~ 10 %). Po procesu dehidracije postane optična modulacija plasti po nekaj začetnih ciklih primerljiva z optično modulacijo



**Slika 7:** Odvisnost fotopične transmissije (v procentih) toplotno različno obdelanih tankih plasti

termično neobdelanih plasti, razbarvanje pa poteče do višje stopnje. Še vedno pa plast elektrokromno ni stabilna. Boljšo reverzibilnost kažejo tanke plasti, ki vsebujejo nanokristalinično NiO-fazo. Tanke plasti, ki poleg amorfne faze vsebujejo tudi nanokristalinično fazo (toplotna obdelava 15 minut na 270 °C – 50-procentni termični razpad oziroma 30 minut na 270 °C – 80-odstotni termični razpad), odsevajo boljšo reverzibilnost elektrokromnega procesa. Z manjšanjem deleža amorfne faze se optična modulacija v začetnih ciklih zniža glede na termično neobdelano plast, reverzibilnost razbarvanja pa se znatno izboljša. Fotopična prepustnost razbarvanega stanja v 102. ciklu kaže, da ti dve plasti še vedno nista elektrokromno stabilni. Pri plasti, ki je bila 15 minut na 270 °C, se prepustnost v 102. ciklu pri potencialu razbarvanega stanja zmanjša za 7 % glede na začetno tanko plast, pri plasti, ki je bila na enaki temperaturi 30 minut, pa za 2 %. Do 100. cikla je elektrokromno stabilna tanka plast, ki je bila na 270 °C 60 minut. Pri tej plasti je termični razpad acetatnih skupin končan (100-procentni termični razpad). TEM-posnetek te plasti, nanosene na silicij, kaže homogeno enakomerno debelo plast (35 nm), v kateri je premer nanokristalinitov NiO od 2 nm do 3 nm. Fotopična prepustnost v 3. ciklu je za obarvano stanje 66 %, za razbarvano pa 89 %. Z naraščajočim številom ciklov se vrednost v obarvanem stanju zmanjšuje. V 12. ciklu doseže 59 %, v stotem pa 50 %, pri čemer se v razbarvanem stanju pri vseh ciklih vrne na prvotno vrednost 89 %. Tanka plast, ki je bila izpostavljena 400 °C 15 minut, ima podobne lastnosti kot zgoraj opisana plast, le fotopična prepustnost v obarvanem stanju je v povprečju manjša za 5 % ne glede na čas ciklanja. Vzrok so verjetno večji nanokristaliti, saj je s TEM-posnetka plasti, ki je bila 15 minut na 500 °C, razvidno, da se je premer nanokristalinitov NiO povečal na približno 5 nm <sup>(21)</sup>.


#### 4 SKLEP

Rezultati dinamične termične analize nikelj-oksidskih tankih plasti, pripravljenih po sol-gel-postopku, pomagajo pri določitvi temperature termične obdelave plasti. S poznanjem poteka izotermnih krivulj lahko pripravimo plasti z različno sestavo, strukturo in morfologijo, pri čemer vnaprej ne vemo, katera bo imela boljše lastnosti. Te moramo določiti s spektroeletrokemijskimi merjenji posameznih plasti. Še popolnejšo sliko procesa, ki se dogaja med termično obdelavo, pa dobimo s kombinacijo dodatnih analiznih tehnik kot so IR, TEM in AFM <sup>(21)</sup>.



## 5 LITERATURA

- <sup>1</sup>B. Orel, U. Opara, U. Lavrenčič-Štangar, M. Maček, A. Šurca, M. Gaberšček, A. Krainer, *Vakuumist*, 26 (1996), 10
- <sup>2</sup>A. Šurca, *Vakuumist*, 19/1 (1999), 12
- <sup>3</sup>B. Scrosati: *Laminated Electrochromic Displays and Windows v: Applications of Electroactive Polymers*, Chapman & Hall, London, 1993
- <sup>4</sup>A. M. Andersson, W. Estrada, C. G. Granqvist, A. Gorenstein, F. Decker, *SPIE Proceedings*, 1272 (1990), 96
- <sup>5</sup>K. Yoshimura, T. Miki, S. Tanemura, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 34 (1995), 2440
- <sup>6</sup>Z. Xuping, C. Guoping, *Thin Solid Films*, 298 (1997), 53
- <sup>7</sup>T. Miki, K. Yoshimura, Y. Tai, M. Tazawa, P. Jin, S. Tanemura, *The 3<sup>rd</sup> IUMRS International Conference on Advanced Materials*, Tokyo, Japan, August 31 – September 4, 1993 (članek št. KP12)
- <sup>8</sup>A. Šurca, B. Orel, B. Pihlar, P. Bukovec, *J. of Electroanal. Chem.*, 48 (1996), 83
- <sup>9</sup>X. Chen, X. Hu, J. Feng, *Nanostructured Materials*, 6 (1995), 309
- <sup>10</sup>M. Chigane, M. Ishikawa, *J. Electrochem. Soc.*, 14 (1994), 3439
- <sup>11</sup>R. M. Torresi, M. V. Vázquez, A. Gorenstein, S. I. Córdoba de Torresi, *Thin Solid Films*, 229 (1993), 180
- <sup>12</sup>A. Gorenstein, F. Decker, M. Fantini, W. Estrada, *SPIE Proceedings*, 4 (1988), 272
- <sup>13</sup>C. Natarajan, H. Matsumoto, G. Nogami, *J. Electrochem. Soc.*, 114 (1997), 121
- <sup>14</sup>R. Cerc Korošec, *Vakuumist*, 22 (2002), 4
- <sup>15</sup>M. C. A. Fantini, G. H. Bezerra, C. R. C. Carvalho, A. Gorenstein, *SPIE Proceedings*, 1536 (1991), 81
- <sup>16</sup>P. K. Sharma, M. C. A. Fantini, A. Gorenstein, *Solid State Ionics*, 113-115 (1998), 457
- <sup>17</sup>A. Šurca, B. Orel, R. Cerc-Korošec, P. Bukovec, B. Pihlar, *J. Electroanal. Chem.*, 433 (1997), 57
- <sup>18</sup>A. Šurca, B. Orel, B. Pihlar, *J. Solid State Electrochem.*, 2 (1998), 38
- <sup>19</sup>Y. Sawada, N. Mizutani, *Netsu Sokutei* 16 (1989), 185, prevod I. Godler
- <sup>20</sup>R. Cerc Korošec, P. Bukovec, *J. Therm. Anal. Cal.*, 56 (1999), 587
- <sup>21</sup>R. Cerc Korošec, *Doktorska disertacija*, Ljubljana, 2001
- <sup>22</sup>S. Benčič, B. Orel, A. Šurca, U. Lavrenčič Štangar, *Sol. Energy* 68 (2000), 499





### MEDICINSKA OPREMA

Smo relativno mlado podjetje, vendar imajo naši strokovnjaki dolgoletne izkušnje v razvoju in izdelavi vakuumskih sistemov in komponent za uporabo v medicini. Naše znanje nam omogoča stalno izboljševanje zasnove in tehnologije izdelave naših proizvodov. Vacutech, d.o.o. je član Tehnološkega parka Ljubljana, kar nam omogoča večjo prilagodljivost zahtevam tržišča in še povečuje razvojno-raziskovalne možnosti podjetja. Naš proizvodni program obsega izdelavo:

- vakuumskih aspiratorjev,
- inhalatorjev,
- odvzemnikov materinega mleka.



Naše naprave so namenjene uporabi v bolnišnicah in zdravstvenih domovih, kot tudi pri domači negi. Njihova zasnova zagotavlja preprosto uporabo in upošteva mednarodne standarde ter zahteve medicinske in vakuumске tehnike.


### KJE SMO

Vacutech d.o.o.,  
 Teslova 30,  
 1000 Ljubljana  
 tel.: 01/477 66 55  
 fax: 01/477 66 70  
 url: [www.vacutech.si](http://www.vacutech.si)  
 e-pošta: [info@vacutech.si](mailto:info@vacutech.si)

### VAKUUMSKA TEHNIKA

Vacutech je eno izmed redkih, če ne celo edino slovensko podjetje, ki se ukvarja z razvojem in serijsko proizvodnjo visokovakuumskih sistemov in komponent. Zaradi malega števila podjetij v Sloveniji, ki uporabljajo vakuumsko tehniko, je naša orientacija predvsem tuje tržišče. Ker smo relativno mlado podjetje, naš program trenutno obsega razvoj in proizvodnjo:


- oljnodifuzijskih črpalk,
- vakuumskih veznih elementov,
- vakuumskih komor,
- kotnih ventilov in stikal.



Pripravljamo pa že proizvodnjo vakuumskih ploščnih ventilov. Naši proizvodi so narejeni v skladu z ultra- in visokovakuumskimi zahtevami ter mednarodnimi vakuumskimi standardi in predpisi. Konstantno izboljševanje zasnove in tehnologije izdelave naše izdelke uvršča ob bok izdelkom ostalih svetovnih proizvajalcev vakuumskih komponent.

### SMO ČLANI

Vacutech je član Tehnološkega parka Ljubljana



# MAGNETRONSKA IONSKO-RAZPRŠEVALNA ČRPALKA

Alenka Vesel, Miran Mozetič

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

## POVZETEK

V prispevku prikazujemo konstrukcijo novega tipa ionske-razprševalne črpalke, ki je sestavljena iz kombinacije Penningovih in magnetronskih celic. Raziskovali smo odvisnost razelektritvenega toka v novi črpalci od delovne napetosti in tlaka. Rezultati so pokazali, da dobimo stabilno razelektritev v območju med  $1 \cdot 10^{-8}$  mbar in  $1 \cdot 10^{-6}$  mbar. Pri razmeroma nizki napetosti je odvisnost toka od tlaka linearna, pri višji napetosti pa se karakteristika zlomi pri tlaku okoli  $1 \cdot 10^{-7}$  mbar.

## Magnetron sputter-ion pump

### ABSTRACT

In this contribution we describe a new type of sputter-ion pump that consists of a combination of Penning and magnetron cells. The dependence of discharge current versus the anode voltage and the pressure was investigated. Results showed that a stable discharge was established in the pressure range between  $1 \cdot 10^{-8}$  mbar and  $1 \cdot 10^{-6}$  mbar. At low voltage the dependence of discharge current versus pressure was linear, while at high voltage the curve broke at the pressure of  $1 \cdot 10^{-7}$  mbar.

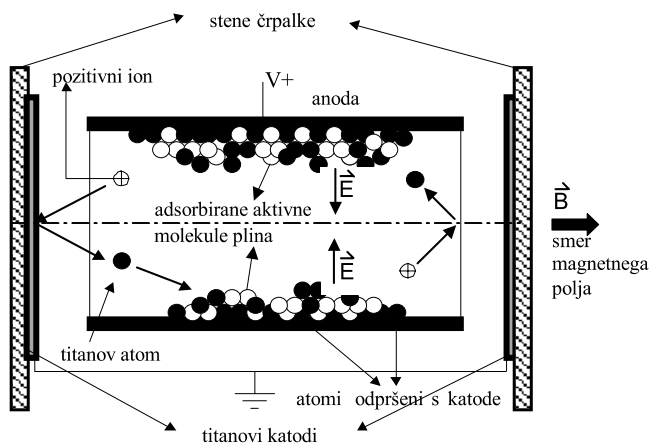
## 1 UVOD

Za doseganje in vzdrževanje ultravisokega vakuumu se največ uporabljajo ionsko-razprševalne črpalke.<sup>(1,2)</sup> Delovanje teh črpalk sloni na vzpostavitvi plazovite ionizacije (razelektrjenja) med dvema kovinskima elektrodama, med katerima je velika potencialna razlika (nekaj kV). V razelektritvi ob neprožnih trkih hitrih elektronov z molekulami plina nastajajo pozitivni ioni, ki se v električnem polju pospešijo. Ioni z veliko energijo se lahko vrinejo v kovinsko kristalno mrežo katode, kjer ostanejo ujeti, ali pa izbijajo iz nje atome kovine. Izbiti atomi se napršijo na površino anode, kjer kemijsko reagirajo s plini. Tako dosežemo črpalni učinek. Za črpanje plinov je zato potreben stalen dotok izbitih kovinskih atomov, ki jih dobimo le ob zadostnem obstreljevanju katode z ioni. To pa

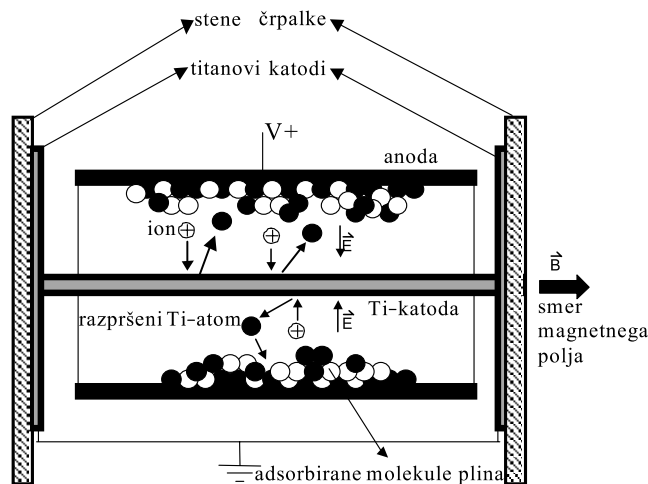
lahko zagotovimo le, če z ustrezno kombinacijo električnega in magnetnega polja podaljšamo poti elektronov in s tem povečamo verjetnost trka z molekulo plina in nastanka iona. Celice, ki sestavljajo ionsko-razprševalne črpalke, so zato konstruirane tako, da delujejo kot past za elektrone.

Najbolj preprosta oblika celice je Penningova celica (slika 1), ki je sestavljena iz anode v obliki valja. Anoda je na obeh straneh omejena s katodnimi ploščama, ki sta navadno izdelani iz čistega titana. Titan se uporablja kot naprševalni material zaradi izredne sposobnosti vezave plinov v čvrsto vezane spojine. Velikost Penningove celice je nekaj cm, razdalja med anodnim valjem in katodno ploščo pa nekaj mm. Celica se nahaja v zunanjem magnetnem polju gostote okoli 0,1 T, ki je vzporedno z osjo anode in tako pravokotno na električno polje. V prečnem električnem in magnetnem polju se elektroni gibljejo po cikloidah okoli anodne osi.<sup>(3,4)</sup> Elektron se približa anodi le, če trči ob molekulo, pri čemer izgubi kinetično energijo in se poveča radij njegovega kroženja. Tako se poveča možnost trka s plinsko molekulo in s tem nastanka iona. Sčasoma se v celici ustvari osno simetričen oblak visokoenergijskih elektronov, katerih prostorski naboj spremeni električno polje v celici tako, da kaže radialno proti osi in je pravokotno na magnetno polje.<sup>(3,5)</sup>

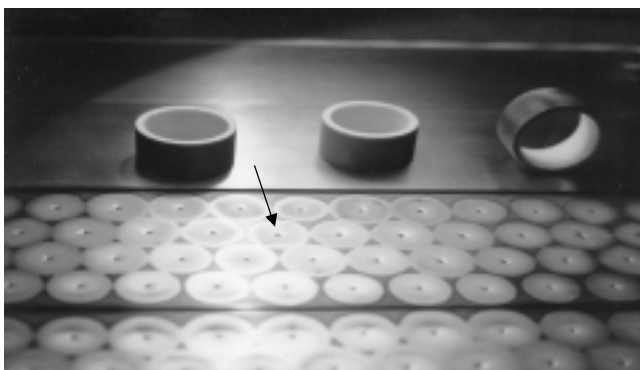
Magnetronska celica (slika 2) se od Penningove razlikuje po tem, da ima na osi anode dodatno katodno palico, ki povezuje stranski katodni plošči. Električno polje v tej celici je tako vseskozi radialno in ni odvisno od vzpostavitve oblaka elektronov kot v Penningovi celici. Razelektritev v magnetronski celici je zato veliko bolj stabilna od navadne Penningove



Slika 1: Prikaz črpanja v Penningovi celici<sup>1</sup>



Slika 2: Prikaz črpanja v magnetronski celici



**Slika 3:** Fotografija površine katod iz ionske črpalke. Na sliki so opazna močno erodirana področja na katodi (označeno s puščico), zaradi njenega stalnega obstreljevanja.

celice, pri nizkih tlakih pa razelektritev tudi hitreje vžge. Penningova celica ima poleg nestabilnosti<sup>(6)</sup> in časovno zakasnjene vžiga razelektritve<sup>(7)</sup> še druge slabosti v primerjavi z magnetronsko. Ioni, ki nastajajo v razelektritvi in se nato v električnem polju pospešijo, trkajo v ozko območje na stranskih katodah (slika 1), medtem ko je druga površina katode popolnoma neizkoriščena. Na mestu, kjer ioni trkajo v katodo, pride do močne erozije katodnega materiala, zato tam sčasoma nastanejo luknjice (slika 3), in taka katoda postane neuporabna. V magnetronski celici je situacija popolnoma drugačna. V njej poteka obstreljevanje in razprševanje osrednje katode po vsej njeni površini, medtem ko na stranskih katodnih ploščah pride celo do naprševanja razpršenega titana, zato sta lahko le-ti v magnetronski celici opuščeni, saj nimata takega pomena kot v Penningovi celici. Zaradi stalne erozije katodne palice v magnetronski celici je njena površina veliko bolj čista kot površina katod v Penningovi celici, kar ugodno vpliva na črpanje vodika.<sup>(8)</sup> Vodik se namreč črpa z difuzijo v notranjost katod, ki je v primeru kontaminirane površine otežena.<sup>(9,10)</sup>

Zaradi omenjenih prednosti magnetronskih celic pred Penningovimi in zaradi dejstva, da se na trgu dobijo le navadne Penningove črpalke, smo se odločili za konstrukcijo in preizkušanje nove črpalke, sestavljene iz magnetronskih celic.<sup>(11)</sup> Zaradi težav, ki nastopijo pri natančni poravnavi katodne palice z osjo anode,<sup>(12)</sup> smo se odločili narediti črpalko, sestavljeno iz kombinacije Penningovih in magnetronskih celic.

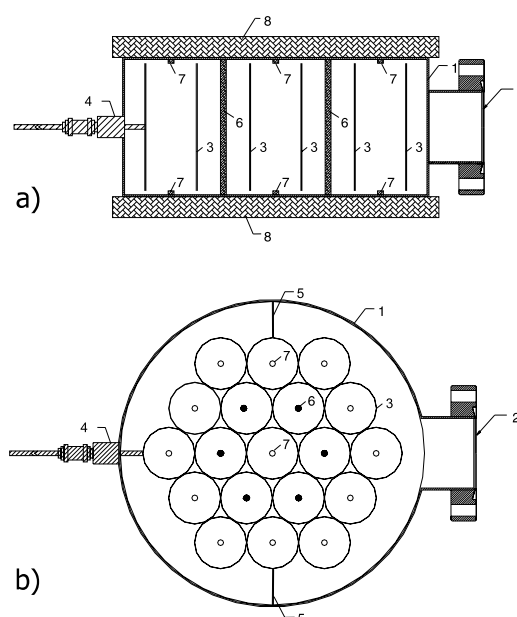
## 2 KONSTRUKCIJA EKSPERIMENTALNE MAGNETRONSKE IONSKO-RAZPRŠEVALNE ČRPALKE

Za preučevanje karakteristik magnetronske črpalke smo konstruirali preskusno črpalko, ki je bila sestavljena iz 19 celic (slika 3). Ohišje črpalke je bilo narejeno iz nerjavnega jekla debeline 1 mm. Anodni valji so bili narejeni iz 0,5 mm debele folije nerjavnega jekla AISI 314L. Z uporabo tankostenskih materialov smo pridobili pri manjši masi črpalke. Premer anodnih

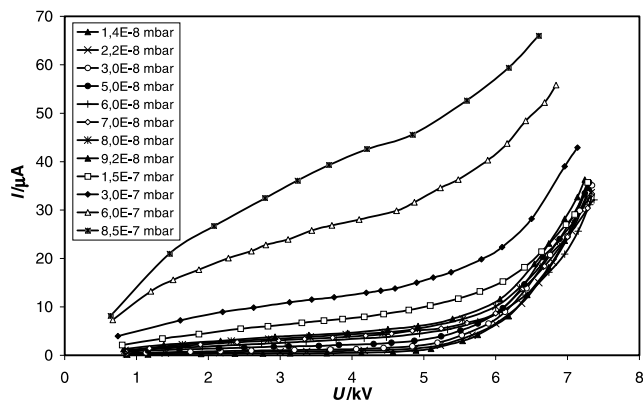
valjev je bil 27 mm, dolžina pa 66 mm. Na ohišje črpalke smo postavili Arnoldove feritne magnetne, ki jih je obdajal železni jarem, tako da smo v črpalke dosegli gostoto magnetnega polja okoli 0,15 T. Črpalka je bila sestavljena iz 13 Penningovih in 6 magnetronskih celic. Magnetronske celice so vsebovale okrogle titanove katodne palice debeline 3 mm. Stranski titanovi katodni plošči sta bili opuščeni. Namesto tega smo v Penningovih celicah uporabili majhne titanove čepke  $\phi$  3 mm, ki smo jih pričvrstili na ohišje črpalke na mestu, kjer os anodnih valjev seka ohišje črpalke in kjer poteka najintenzivnejše razprševanje katodnega materiala. Z opustitvijo stranskih katodnih plošč se je povečal razelektritveni volumen celice in zmanjšala masa črpalke. Premer črpalke je bil 158 mm.

## 3 EKSPERIMENT

Raziskovali smo odvisnost razelektritvenega toka in novi magnetronski črpalke od napetosti in tlaka. Črpalko smo s prirobnico CF40 namestili na vakuumski sistem, ki je bil črpan z ionsko črpalko Varian Starcell z nazivno črpalno hitrostjo 120 l/s. Za predčrpanje smo uporabili turbomolekularno in rotacijsko črpalke. Tlak v sistemu smo merili z Bayard-Alpertovim merilnikom tlaka, sestavo atmosfere pa z masnim spektrometrom. Z njim smo izvajali tudi kontrolo netesnosti. Da bi zmanjšali razplinjevanje sten in dosegli boljši vakuum, smo sistem predhodno pregrevali na 150 °C. Po pregrevanju sistema, ki je potekalo 40 h, smo dosegli končni tlak okoli  $5 \cdot 10^{-9}$  mbar.



**Slika 4:** Shematični prikaz nove ionsko-razprševalne črpalke, sestavljene iz kombinacije Penningovih in magnetronskih celic: a) stranski ris in b) tloris: 1 – ohišje črpalke, 2 – prirobnica za pritrditev na vakuumski sistem CF40, 3 – anodni valj, 4 – visokonapetostna električna prevodnica, 5 – držalo, 6 – katodna palica, 7 – čep, 8 – magnet.<sup>(11)</sup>



Slika 5: Razelektritveni tok v preskusni črpalki v odvisnosti od napetosti. Parameter je tlak v mbar.

Residualno atmosfero je pri tem tlaku sestavljal večinoma le še vodik, kar je pokazal masni spektrometer. Tlak v sistemu smo spreminjali z dovajanjem dušika v sistem skozi precizni dozirni ventil. Spreminjali smo ga v območju od  $1 \cdot 10^{-8}$  mbar do  $1 \cdot 10^{-6}$  mbar. Črpalko smo z visokonapetostno prevodnico priključili na napetost, ki smo jo lahko spreminjali od 1 kV do 7 kV.

#### 4 REZULTATI IN DISKUSIJA

Na sliki 5 prikazujemo odvisnost razelektritvenega toka  $I$  od napetosti  $U$  na anodi. Krivulje  $I = I(U)$  so bile izmerjene pri različnih tlakih. Iz slike je razvidno, da tok z napetostjo narašča. Pri napetostih, nižjih od 5 kV, je tok zelo šibek, nato pa začne strmo naraščati. Večji razelektritveni tok pomeni močnejše razprševanje in s tem tudi boljše črpalno hitrost črpalke. Če želimo imeti v črpalki močno razelektritev, potem delovna napetost take črpalke ne bi smela biti nižja od 5 kV. Povezavo med jakostjo razelektritve  $I/p$  in črpalno hitrostjo  $S$  nam podaja zveza:<sup>(13)</sup>

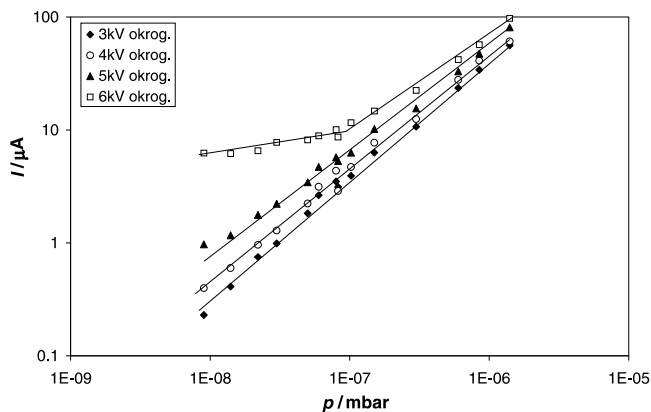
$$S = c \frac{I}{p}$$

kjer je  $p$  tlak in  $c$  konstanta, ki je odvisna od magnetnega polja, napetosti, geometrije celice in vrste plina.<sup>(14,15)</sup> Za navadno črpalko za plin dušik je konstanta  $c$  pri 3 kV enaka  $0,07$  mbar l / (s A), pri 6 kV pa  $0,11$  mbar l / (s A).<sup>(14)</sup> Z upoštevanjem zgornje enačbe lahko dobimo grobo oceno za črpalno hitrost črpalke, ki je pri 6 kV okoli  $20$  l / s.

S slike 5 je tudi razvidno, da pri višjih tlakih tečejo večji tokovi. Odvisnost toka od tlaka je prikazana na sliki 6. Kot vidimo, tok pri napetostih nižjih od 5 kV monotono narašča s tlakom, pri višjih napetostih pa pride na prehodu iz  $10^{-8}$  mbar v  $10^{-7}$  mbar do spremembe naklona krivulje.

#### 5 SKLEP

V prispevku podajamo primerjavo črpalke, sestavljene iz Penningovih oziroma magnetronskih



Slika 6: Odvisnost toka od tlaka v preskusni črpalki. Parameter je anodna napetost.

celic. Magnetronske celice imajo določene prednosti pred klasičnimi Penningovimi, kot so stabilna razelektritev, večji razelektritveni tok in večja površina katode, izpostavljena razelektritvi, kar ugodno vpliva na njene črpalne lastnosti. Kot so pokazale preliminarne raziskave, lahko tako črpalko uporabimo za črpanje UVV-sistemov. Na osnovi sedanjih rezultatov nameravamo v nadaljevanju izmeriti črpalno hitrost preskusne črpalke, sestavljene iz kombinacije Penningovih in magnetronskih celic, in jo primerjati s črpalno hitrostjo navadne Penningove črpalke. V pripravi so tudi magnetronske črpalke z različnimi oblikami katodnih palic.

#### ZAHVALA

Raziskave je financiralo Ministrstvo za šolstvo, znanost in šport v okviru projekta št. L2-4484. Zahvaljujemo se tudi podjetju Vacutech, d. o. o. za izdelavo preskusne črpalke.

#### 6 LITERATURA

- <sup>1</sup>VARIAN, *Varian Vacuum Products, The Complete Solution To All Ion Pumping Needs*, Varian SpA, Torino, 1993
- <sup>2</sup>J. M. Lafferty, *Foundations of Vacuum Science and Technology*, Wiley, New York, 1998
- <sup>3</sup>R. L. Jepsen, *Appl. Phys.* **32** (1961), 2619-2626
- <sup>4</sup>P. A. Redhead, *Can. J. Phys.* **36** (1958), 255-270
- <sup>5</sup>W. Knauer, M. A. Lutz, *Appl. Phys. Lett.* **2** (1963), 109-111
- <sup>6</sup>W. Schuurman, *Investigation of a Low Pressure Penning Discharge*, Ph. D. Thesis, Rotterdam, (1966)
- <sup>7</sup>R. N. Peacock, N. T. Peacock, D. S. Hauschulz, *J. Vac. Sci. Technol.* **A9** (1991) 1978-1985
- <sup>8</sup>M. Mozetič, B. Praček, A. Pregelj, B. Zorko, *Kovine, zlitine, tehnologije* **33** (1999), 1-2, 161-163
- <sup>9</sup>J. H. Singleton, *J. Vac. Sci. Technol.* **6** (1969), 2, 316-321
- <sup>10</sup>J. H. Singleton, *J. Vac. Sci. Technol.* **8** (1971), 1, 275-282
- <sup>11</sup>A. Vesel, M. Mozetič, *SI patent*, No. 20840 A2, (2002)
- <sup>12</sup>H. Hartwig, J. S. Kouptsidis, *J. Vac. Sci. Technol.* **11** (1974), 1154-1159
- <sup>13</sup>M. Pierini, *J. Vac. Sci. Technol.* **A2(2)** (1984), 195-197
- <sup>14</sup>H. Hartwig, J. S. Kouptsidis, *J. Vac. Sci. Technol.* **11** (1974), 1154-1159
- <sup>15</sup>W. Ho, R. K. Wang, T. P. Keng, *J. Vac. Sci. Technol.* **20** (1982), 1010-1013

# TERMODINAMIKA POVRŠIN TRDNIH SNOVI

Laila Čakare-Samardžija

Institut "Jožef Stefan", Jamova 39, 1000 Ljubljana

## POVZETEK

Površine trdnih snovi imajo pomembno vlogo v različnih procesih, kot so difuzija, raztapljanje, mešanje, omočenje, adsorpcija itd. Poznanje termodinamskih lastnosti površin, ki jih največkrat izražamo z Gibbsovo prosto energijo ali kemijskim potencialom, je značilno za različne tehnološke procese, vendar obstaja le malo analizičnih metod za oceno lastnosti površin trdnih snovi. V prispevku so v kratkem opisani nekateri značilni primeri iz termodinamike površin trdnih snovi.

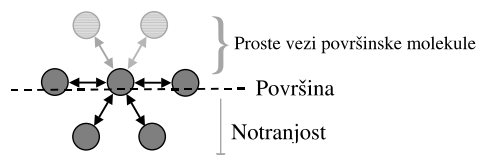
## Thermodynamics of solid surfaces

### ABSTRACT

The surfaces of solids play a significant role in various processes, for example diffusion, dissolving, wetting, adsorption etc. The knowledge of thermodynamic properties of surfaces, typically described by Gibbs free energy and/or chemical potential, is important for different technological processes. However, still a limited number of analytical methods for determination of thermodynamic surface properties are available. In this paper a short overview of some characteristic examples from the thermodynamics of solid surfaces are described.

## 1 UVOD

Na prosti površini se okolica posameznega atoma znatno razlikuje od okolice atoma v notranjosti snovi (slika 1). Posamezen atom je obdan z manj sosedi, ki so poleg tega tudi bolj anizotropno razporejeni kot v notranjosti snovi. To se seveda izraža na lastnostih površin.



**Slika 1:** Molekulske (atomske) vezi na površini so šibkejše v primerjavi z notranjostjo snovi

Atom na prosti površini trdnine ima večjo energijo kot atom v notranjosti kristala zaradi šibkejših vezi. Iz tega izhaja, da je energijsko neugodno prenesti molekulo (atom) iz notranjosti na površino. Tudi ustvarjanje nove površine s spreminjanjem geometrije faze je energijsko neugodno. Prilagodljivi objekti (npr. kapljice tekočine) zato pridobijo obliko z najmanjšo površinsko energijo.

Vsota vseh presežnih energij atomov na površini glede na atome znotraj kristala je enaka površinski energiji  $\gamma$ . Najuporabnejši zapis površinske energije je na osnovi Gibbsove proste energije:

$$dG = -SdT + Vdp + \gamma dA \quad (1)$$

Pri konstantnem tlaku in temperaturi je:

$$\gamma = \left( \frac{\partial G}{\partial A} \right)_{T,p} \quad (2)$$

## 2 POVRŠINSKE ENERGIJE TRDNIH SNOVI

Pri trdnih snoveh je potrebno delo za tvorbo površine (površinska energija)  $\gamma$  odvisno od števila prekinjenih vezi na atom ter od števila atomov na enoto površine. Torej je površinska energija odvisna od kristalografske ravnine.

Vezavna energija atoma trdne snovi je posledica števila kemijskih vezi z najbližjimi sosedi. Tako je energija ene vezi  $\varepsilon$  naslednja:

$$\varepsilon = \frac{2\Delta H_s}{ZN_A} \quad (3)$$

kjer je  $\varepsilon$  energija ene vezi (vezavna energija atoma),  $\Delta H_s$  molska entalpija sublimacije (vse vezi so prekinjene),  $Z$  koordinacijsko število in  $N_A$  Avogadrovo število. Produkt  $ZN_A/2$  pomeni število vezi na mol.

Delo za tvorbo površine na površinski atom ( $W$ ) je enako produktu vezavne energije atoma in števila prekinjenih vezi na atom (ki je odvisno od kristalne ravnine) deljeno z 2, ker se pri tem tvorijo dve površini.

Tako je površinska energija  $\gamma$  trdne snovi naslednja:

$$\gamma = W(N/A) \quad (4)$$

kjer je  $N$  število efektivnih atomov in  $A$  površina.  $N$  in  $A$  sta odvisna od kristalne ravnine.

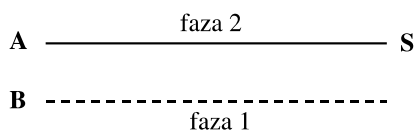
## 3 UKRIVLJENOST POVRŠINE

Pri enokomponentnem sistemu si oglejmo fazi 1 in 2, ki sta ločeni s površino  $S$  (slika 2).

Če se ta površina premakne od  $A$  proti  $B$ , se prostornina oz. mase faz 1 in 2 spremenijo: prostornina faze 2 se poveča, faza 1 pa zmanjša. Celotna sprememba Gibbsove proste energije je:

$$dG = G_1^m dm_1 + G_2^m dm_2 + \gamma dA = dW_{rev} \quad (5)$$

V ravnotežju je  $dW_{rev} = 0$ . V enokomponentnem sistemu je molska Gibbsova prosta energija enaka parcialni molski Gibbsovi prosti energiji (kemijski potencial  $\mu$ ),  $\mu = G^m$ .



Slika 2: Enokomponentni sistem s fazama 1 in 2

Povečanje mase faze 2 je enako zmanjšanju mase faze 1 ( $m_2 + m = m_1 - m$ ); razliko v masi zapišemo kar z  $dm$ :

$$\begin{aligned} -\mu_1 dm + \mu_2 dm + \gamma dA &= 0 \\ (-\mu_1 + \mu_2) dm &= -\gamma dA \\ \mu_1 - \mu_2 &= \frac{\gamma dA}{dm} \end{aligned} \quad (6)$$

Pri ravni površini (neskončno velik polmer) se ploščina površine fazne meje ne spremeni pri gibanju od A do B (sprememba površine  $dA = 0$ ).

Sledi:  $\mu_1 - \mu_2 = 0 \quad \mu_1 = \mu_2 = \mu_\infty$

Tako je pri ravni površini kemijski potencial faze 1 enak kemijskemu potencialu faze 2.

Za ukrivljeno površino to ne velja. Ploščina površine se spremeni ( $dA \neq 0$ ), ko se meja med fazama 2 in 1 premakne (slika 3). Z vstavitvijo molske prostornine  $V_m$  ( $dm = dV/V_m$ ) v enačbo (6) dobimo:

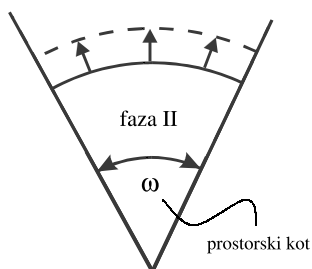
$$\mu_1 - \mu_2 = V_m \gamma \frac{dA}{dV}$$

Za krogelno površino velja:

$$V = \frac{\omega r^3}{3} \quad \text{in} \quad A = \omega r^2$$

kjer je  $\omega$  prostorski kot izseka trdne snovi, ki obdaja del obravnavane površine. Sledi:

$$dV = \omega r^2 dr \quad \text{in} \quad dA = 2\omega r dr \quad \text{in} \quad \frac{dA}{dV} = \frac{2}{r}$$



Slika 3: Gibanje krogelne površine z določenim polmerom ukrivljenosti

Pri ukrivljenih površinah je:

$$\mu_1 - \mu_2 = V_m \frac{2\gamma}{r} \quad (7)$$

kjer je  $V_m$  molska prostornina in  $\gamma$  medfazna (površinska) energija med fazama 1 in 2.

Tako je kemijski potencial materiala s polmerom ukrivljenosti  $r$  večji od kemijskega potenciala istega materiala z neskončnim polmerom.

$$\mu_1 - \mu_2 = \mu_r - \mu_\infty = V_m \frac{2\gamma}{r} \quad (8)$$

Razlika kemijskih potencialov v odvisnosti od srednje ukrivljenosti površine  $k$  je enaka:

$$k = \frac{1}{2} \left( \frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) \quad (9)$$

Tako dobi enačba (8) naslednjo obliko:

$$\mu_r - \mu_\infty = 2V_m \gamma k \quad (10)$$

Enačbo (8) lahko izpeljemo tudi z uporabo mehanskega dokaza v kombinaciji s termodinamiko. Za povečanje površine je potrebno delo  $pV$ , kjer je za povečanje velikosti milnega mehurčka potreben dodaten pritisk ( $\Delta p = p_i - p_o$ ) (slika 4).

Delo, ki je potrebno za povečanje ploščine površine, je:

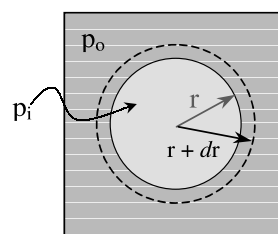
$$dW = \gamma dA = \gamma d(4\pi r^2) = 8\pi \gamma r dr \quad (11)$$

delo  $pV$  pa je:

$$\Delta p dV = \Delta p d[(4/3)\pi r^3] = \Delta p (4\pi r^2 dr) \quad (12)$$

Desni strani enačb (11) in (12) sta enaki, iz česar izhaja:

$$\Delta p = 2 \frac{\gamma}{r} \quad (13)$$



Slika 4: Povečanje milnega mehurčka

Ta povečan tlak na kondenzirano fazo je povezan z razliko kemijskih potencialov:

$$d\mu = V_m dp - S_m dT$$

pri konstantni temperaturi se izraz poenostavi v  $d\mu = V_m dp$ .

Po integraciji dobimo:

$$\mu_r - \mu_\infty = V_m \frac{2\gamma}{r} \quad (14)$$

Tako smo še enkrat dokazali, da je kemijski potencial snovi s polmerom ukrivljenosti  $r$  večji od kemijskega potenciala iste snovi z neskončnim polmerom.

### 3.1 Parni tlak

Če je snov v kondenziranem stanju, je v ravnotežju s svojimi parami. Kemijski potencial kondenzirane snovi  $\mu_k$  pa je enak kemijskemu potencialu njenih par  $\mu_p$ , torej je:  $\mu_k = \mu_p$ . To velja za ravno in ukrivljeno površino. Iz enačbe (12) izhaja:

$$\mu_{k,r} - \mu_{k,\infty} = \mu_{p,r} - \mu_{p,\infty} = V_m \frac{2\gamma}{r}$$

Iz definicije za fugativnost izhaja:

$$\mu_{k,r} - \mu_{k,\infty} = \mu_{p,r} - \mu_{p,\infty} = RT \ln \frac{f_r}{f_\infty} = RT \ln \frac{p_r}{p_\infty} \quad (15)$$

Zadnji enačaj velja, če se pare obnašajo kot idealni plin.

$$V_m \frac{2\gamma}{r} = RT \ln \frac{p_r}{p_\infty} \quad \text{in} \quad \ln \frac{p_r}{p_\infty} = \frac{2V_m \gamma}{RT r} \quad (16)$$

Parni tlak okroglega delca je odvisen od njegovega polmera. Manjši delci z manjšim polmerom ukrivljenosti imajo višje parne tlake, večji pa manjše. Torej: manjši delci lažje izparijo kot večji. Plinske molekule bodo difundirale od manjših k večjim delcem. Večji delci bodo zrasli, manjši pa se bodo skrčili.

### 3.2 Topnost majhnih delcev

Topnost majhnih okroglih delcev narašča, če se zmanjšuje njihova velikost oz. polmer. To je posledica spremembe kemijskega potenciala, ki je odvisen od polmera ukrivljenosti.

$$\mu_{B,r} - \mu_{B,\infty} = V_m \frac{2\gamma_{\alpha-\beta}}{r} \quad (17)$$

kjer je  $\gamma_{\alpha-\beta}$  medfazna energija med čistim B in  $\alpha$ -fazo.

Če je vzorec pri visoki temperaturi, kjer je velika gibljivost atomov, se bodo majhni delci nagibali k raztapljanju, večji pa bodo rastle. Proces je znan kot groba rast ali Ostwaldovo zorenje.

### 3.3 Temperatura taljenja majhnih delcev

Konica ledene sveče se topi prej kot sama ledena sveča. Isti pojav opazimo pri igli. Temperatura taljenja konice igle se razlikuje od tališča same igle. Pomagamo si lahko z analogijo z milnim mehurčkom in upoštevamo, da sta tlaka v trdni snovi in tekočini v podobni medsebojni odvisnosti:

$$\Delta p = \frac{2\gamma_{l-s}}{r}; \quad \Delta p = p_s - p_l \quad \text{in} \quad p_s = p_l + \frac{2\gamma_{l-s}}{r} \quad (18)$$

Ta povečan tlak se prenaša na razliko kemijskih potencialov, ker velja:

$$d\mu = V_m dp - S_m dT \quad (19)$$

Enačbi ravnotežja sta:  $T_s = T_l$  in  $\mu_s = \mu_l$ . Iz tega izhaja:

$$V_m^l dp_l - S_m^l dT = V_m^s d\left(p_l + \frac{2\gamma_{l-s}}{r}\right) - S_m^s dT$$

Privzamemo, da celotna sprememba tlaka v tekočini ni pomembna ( $dp_l = 0$ ) in da je entropija taljenja enaka izrazu:  $S_m^l - S_m^s = \Delta S_m$ :

$$\Delta S_m dT = 2S_m^s \gamma_{l-s} \frac{dr}{r^2} \quad (20)$$

Enačbo integriramo od  $T_\infty$  do  $T_r$  (privzamemo, da je entropija taljenja konstantna v majhnem temperaturnem območju). Upoštevamo še, da je entropija taljenja:

$\Delta S_m = \Delta H_m / T_m$  in dobimo:

$$\Delta T = \frac{2V_m^s \gamma_{l-s} T_m}{\Delta H_m} \cdot \frac{1}{r} \quad (21)$$

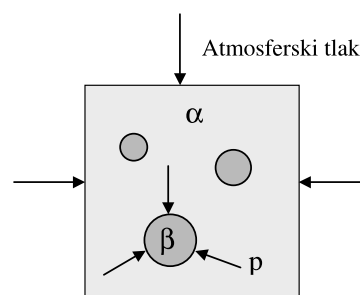
Iz zgornje enačbe je razvidno, da je sprememba temperature taljenja majhnih okroglih delcev obratno sorazmerna njihovem polmeru. Podoben sklep velja tudi za ukrivljene površine. Temperatura taljenja majhnih ukrivljenih delcev je obratno sorazmerna s polmerom ukrivljenosti oz. z vsoto recipročnih vrednosti osnovnih polmerov ukrivljenosti:

$$\Delta T \propto \left( \frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right)$$

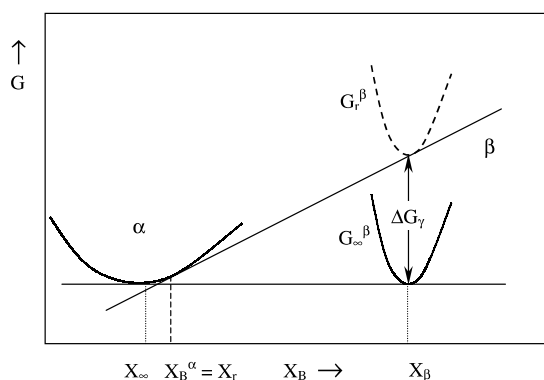
### 3.4 Vpliv medfazne površine na ravnotežje

Krivulje prostih energij (slika 6) so narisane na osnovi molskih prostih energij neskončno velike količine snovi popolnega monokristala. Površine, meje zrn in medfazne površine so pri tem zanemarjene. Medfazne površine lahko postanejo izredno pomembne v zgodnjih stadijih faznih premen, ko na primer ena faza  $\beta$  nastopa v zelo finih delcih v drugi fazi  $\alpha$ , kot prikazuje slika 5.

Če deluje  $\alpha$ -faza s tlakom 1 bar, je  $\beta$ -faza izpostavljena dodatnemu tlaku  $\Delta p$  zaradi ukrivljenosti fazne meje  $\alpha/\beta$ , ravno tako kot izvaja milni mehurček



Slika 5: Vpliv medfazne površinske energije na topnost majhnih delcev



Slika 6: Vpliv medfazne površinske energije na topnost majhnih delcev

dodatni tlak  $\Delta p$  na svojo prostornino. Če je  $\gamma$  medfazna ( $\alpha/\beta$ ) energija, delčki pa so okrogli z radijem  $r$ , je  $\Delta p$  približno:

$$\Delta p = \frac{2\gamma}{r}$$

Gibbsova prosta energija po definiciji vsebuje izraz  $pV$ , tako da povečanje tlaka  $p$  povzroči povečanje proste energije  $G$ . Iz enačbe:

$$dG = -SdT + Vdp \quad (22)$$

je pri konstantni temperaturi:

$$dG = Vdp \quad \text{oz.} \quad \Delta G = V\Delta p$$

Tako se krivulja  $\beta$  na diagramu (slika 6) premakne za:

$$\Delta G = \frac{2\gamma V_m}{r} \quad (23)$$

kjer je  $V_m$  molska prostornina faze  $\beta$ .

To povečanje proste energije zaradi medfazne energije je poznano kot kapilarni učinek ali Gibbs – Thomsonov učinek. Ta pojem je zelo primeren za okrogle tekoče delce. Manj primeren je za trdne delce, ker so le-ti večinoma nesferični.

Pomembna praktična posledica Gibbs-Thomsonovega učinka je, da je topnost faze  $\beta$  v fazi  $\alpha$  odvisna od velikosti delcev  $\beta$ -faze. Zares velike razlike v topnosti lahko nastanejo za delce v območju njihovih polmerov med 1 in 100 nm. Za delce, vidne pod optičnim mikroskopom ( $r > 1 \mu\text{m}$ ), so kapilarni učinki zelo majhni.

Sklenemo lahko, da ukrivljenost površine delcev vpliva na njihov parni tlak, topnost in temperaturo taljenja. V vseh primerih je pomembna reakcijska površina. Ploščina površine s polmerom ukrivljenosti  $r$  je večja od ploščine površine z neskončnim polmerom (ravna površina).

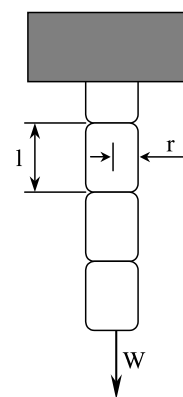
Če imamo površino s polmerom ukrivljenosti  $r$ , deluje topilo na veliko površino in majhno maso. Podobno je v primeru taljenja, kjer se delci z veliko površino in majhno maso stalijo hitreje.

## 4 MERJENJE POVRŠINSKE ENERGIJE TRDNIH SNOVI

Meritve površinske energije trdnih snovi so precej težje kot pri kapljevinah. Najbolj neposredna metoda, ki pa je uporabna le za krhke materiale, je meritev sile, potrebne za napredovanje razcepne razpoke. Pri kovinah je najuporabnejša metoda "ničelnega lezenja", pri kateri merimo silo, ki je potrebna za preprečitev težnje tanke žice ali folije, da bi zaradi površinske napetosti zmanjšala svojo površino. Poleg teh dveh metod, ki sta absolutni, ker merimo le zunanje sile, je še nekaj drugih metod.

### 4.1 Metoda ničelnega lezenja

Metoda je najprimernejša za materiale, pri katerih površinska energija ni izrazita funkcija kristalnih ravnin ( $hkl$ ) in ki jih je mogoče pripraviti v obliki tankih folij ali žic s polmerom nekaj stotink mm, kot npr. večino kubičnih kovin. Meritve so možne le pri dovolj visokih temperaturah, ko so gibljivosti atomov dovolj velike. Za meritve uporabljamo žice z bambusno strukturo (z brazdami na presekih horizontalnih mej med zrni s cilindrično površino žice) (slika 7). Pri poskusu izmerimo raztezek ali skrček žice pri visoki temperaturi in pri različnih obremenitvah.



Slika 7: Meritev  $\gamma$  z metodo ničelnega lezenja

V energijskem ravnotežju v žici velja:

$$mgdl = \gamma dA, \quad (24)$$

Površina žice  $A = 2\pi rl$  se spreminja zaradi spremembe polmera in dolžine:

$$dA = 2\pi(rdl + ldr) \quad (25)$$

Pri tem je prostornina žice  $V = \pi r^2 l$  konstantna. Iz  $dV = 0$  izhaja:

$$dr = -\frac{r}{2l} dl \quad (26)$$

S kombinacijo enačb (24), (25) in (26) dobimo:

$$\gamma = \frac{mg}{\pi r} \quad (27)$$



Ko se vzorec raztegne, se spremeni površinska energija meje zrna:

$$-\delta W_{mz} = dG_{mz} \\ -(mg)_{mz} dl = \gamma_{mz} d(A_{mz}) \quad (28)$$

kjer je  $G_{mz}$  površinska Gibsova prosta energija meje zrna,  $\gamma_{mz}$  površinska energija meje zrna in  $A_{mz}$  celotna površina (ploščina) meje zrna. Desna stran enačbe pa je enaka

$$dG_{mz} = \gamma_{mz} d(n\pi r^2), \quad (29)$$

kjer je  $n$  število mej zrn na enoto dolžine.

Po preureditvi enačb (28) in (29) ter integraciji dobimo:

$$(mg)_{mz} = \frac{n\pi r^2 \gamma_{mz}}{l} \quad (30)$$

Sila uteži  $F = mg$  deluje na površino in na meje zrna:

$$F = mg = (mg)_{\text{površinska energija}} + (mg)_{\text{meje zrna}} \quad (31)$$

in z upoštevanjem enačbe (27) je:

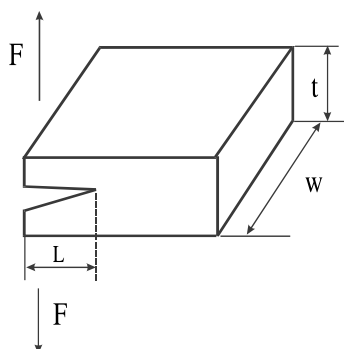
$$mg = \pi\gamma r - \frac{n\pi r^2 \gamma_{mz}}{l} \quad (32)$$

Monokristalne žice pri enakih napetostih ne kažejo opaznega lezenja, torej so meje zrn potrebne za izvedbo takšnih meritev.

S to tehniko merimo površinske energije v primeru kombinacije trdna snov – para ( $\gamma$ ) ter površinsko energijo trdne snovi ( $\gamma_{mz}$ ), ki je odvisna od izpostavljene kristalografske ravnine.

#### 4.2 Meritve površinske energije iz cepilnih eksperimentov

Zaradi definicije površinske energije kot reverzibilnega dela za formiranje ploskovne enote nove površine je meritev dela, potrebnega za formiranje dveh novih površin, najbližje izhodiščem za teorijski izračun  $\gamma$ . Sistem, prikazan na sliki 8, je med učinkovanjem sile  $F$  stabilen, dokler je med širjenjem razpoke zmanjšanje elastične energije, spravljene v kristalu, manjše od odgovarjajočega povečanja proste



Slika 8: Meritev  $\gamma$  s cepljenjem kristala

energije zaradi nastanka dveh novih površin.  $F$  počasi povečamo do nastopa nestabilnosti. S približkom, da je nakopičena energija enaka energiji dveh krakov, je:

$$\gamma = \frac{6F^2 L^2}{Ew^2 t^3} \quad (33)$$

kjer je  $E$  Youngov modul,  $L$  (začetna) dolžina razpoke,  $w$  širina in  $t$  debelina kristala.

Glavno težavo pri interpretaciji rezultatov teh meritev povzročata ireverzibilna narava procesa cepljenja. Da bi bil proces čim bližje reverzibilnemu, bi moralo cepljenje potekati z ekstremno majhnimi hitrostmi in v okolju, v katerem ni možna absorpcija plinov. Ireverzibilnost povzročajo še disipativni procesi: plastična deformacija, širjenje zvočnega valovanja iz potujočega vrha razpoke, tvorba dislokacij in točkastih napak in toplotni tok v okolico. Metoda daje natančnejše rezultate pri temperaturi tekočega helija in v ultravisokem vakuumu (v teh razmerah je potrebno enačbo (33) modificirati).

#### 5 RELATIVNE POVRŠINSKE ENERGIJE

Relativne površinske energije med trdnimi fazami lahko ugotovimo z merjenjem kotov med njimi (faze v ravnotežju). Relativne površinske energije (slika 9) so:

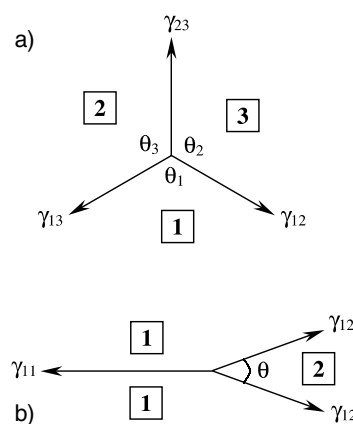
$$\frac{\gamma_{23}}{\sin \theta_1} = \frac{\gamma_{12}}{\sin \theta_3} = \frac{\gamma_{13}}{\sin \theta_2} \quad (34)$$

Če sta dve fazi enaki (slika 10), je:

$$\gamma_{11} = 2 \gamma_{12} \cos\left(\frac{\theta}{2}\right) \quad (35)$$

kjer je  $\gamma_{11}$  energija meje zrna,  $\gamma_{12}$  površinska energija trdne snovi na meji s svojimi parami in  $\theta$  kot brazde.

Zadnji primer je pomemben pri ugotavljanju energije meje zrna pri toplotnem jedkanju, kadar se razvijejo brazde, kjer meje zrn prečkajo proste površine.



Slika 9: Trifazno ravnotežje (a) in dvofazno ravnotežje (b)

## 6 OMOČENJE POVRŠIN

Omočljivost površin trdnih snovi je definirana kot sposobnost tekočine, da se razprostira po površini trdne ali tekoče snovi, ki v njej ni topna oz. se z njo ne meša. Stični kot ( $\theta$ ) je mera za omočljivost trdnih snovi. Kapljica tekočine se na trdni površini pod določenimi pogoji oblikuje v lečo, pri čemer je stični kot tisti, ki ga z osnovno ploskvijo tvori tangenta na površino leče ob stiku kapljevine s trdno površino. Ravnesje sil prikazuje slika 10, opisuje pa ga Youngova enačba:

$$\cos \theta = \frac{\gamma_{s,v} - \gamma_{s,l}}{\gamma_{l,v}} \quad (36)$$

kjer je  $\gamma_{s,v}$  prosta površinska energija trdne snovi na meji s svojimi parami,  $\gamma_{s,l}$  medpovršinska energija na mejni površini trdna snov/tekočina in  $\gamma_{l,v}$  prosta površinska energija tekočine na mejni površini tekočina/para.

Stični kot lahko zavzame vrednost od  $0^\circ$  do  $180^\circ$ . Če je vrednost manjša od  $90^\circ$ , tekočina omoči trdno snov (slika 10a in c). V tem primeru je kosinus stičnega kota pozitiven. Tekočina popolnoma omoči trdno snov, če se razlije po površini, tako da je  $\theta = 0^\circ$  in  $\cos \theta = 1$  (slika 10c). Podoben mejni primer je popolno neomočenje, ko je  $\theta = 180^\circ$ , ker se med trdno površino in tekočino vrine zrak (slika 10d).

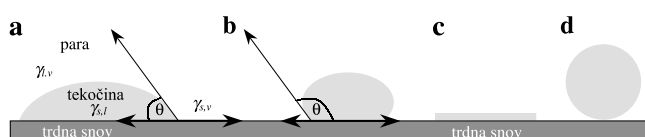
S podobno metodo merimo medfazno energijo med trdno snovjo in talino. Obliko kapljice staljene kovine na ravni površini (v električni peči) se ugotovi s fotografiranjem v talilnem mikroskopu. Kot omočenja se lahko neposredno izmeri, ali pa se izračuna iz dimenzije kapljice.

Fowkes je razvil metodo, s katero iz podakov omočenja lahko izračunamo površinsko energijo trdnih snovi kot vsoto polarnega in nepolarnega prispevka:

$$\gamma = \gamma^d + \gamma^p \quad (37)$$

kjer je  $\gamma^d$  delež nepolarnih (disperzijskih) sil k prosti površinski energiji tekoče ali trdne snovi,  $\gamma^p$  pa delež polarnih sil prosti površinski energiji tekoče ali trdne snovi.

Za izračun  $\gamma_s^d$  in  $\gamma_s^p$  določene trdne snovi moramo na trdni snovi izmeriti stični kot z najmanj dvema



**Slika 10:** Kapljica tekočine na trdni snovi in različne stopnje omočenja

različnima tekočinama z znanima  $\gamma_l^d$  in  $\gamma_l^p$ . Pri računanju uporabljamo naslednjo enačbo:

$$\gamma_l (1 + \cos \theta) = \frac{4\gamma_s^d \gamma_l^d}{\gamma_s^d + \gamma_l^d} + \frac{4\gamma_s^p \gamma_l^p}{\gamma_s^p + \gamma_l^p} \quad (38)$$

kjer sta  $\gamma_l^p$  in  $\gamma_l^d$  polarni in nepolarni prispevek k prosti površinski energiji tekočine,  $\gamma_s^p$  in  $\gamma_s^d$  pa polarni in nepolarni prispevek k prosti površinski energiji trdne snovi.

Bolj kompleksno razčlenitev proste površinske energije prinaša teorija neaditivnih komponent – van Ossova metoda. Prosto površinsko energijo tudi pri tej metodi delimo na nepolarne in polarne prispevke. Polarni prispevki k prosti površinski energiji so združeni še v kislinsko-bazični komponenti.

## 7 ADSORPCIJA

Na prosti površini je posamezen atom obdan z manj sosedi, ki so poleg tega tudi bolj anizotropno razporejeni kot v notranjosti snovi (slika 11). Atom na prosti površini trdnine ima večjo energijo kot atom v notranjosti kristala zaradi šibkejše vezi. Površinska energija se zmanjšuje z adsorpcijo.

### 7.1 Gibbsova adsorpcijska izoterma

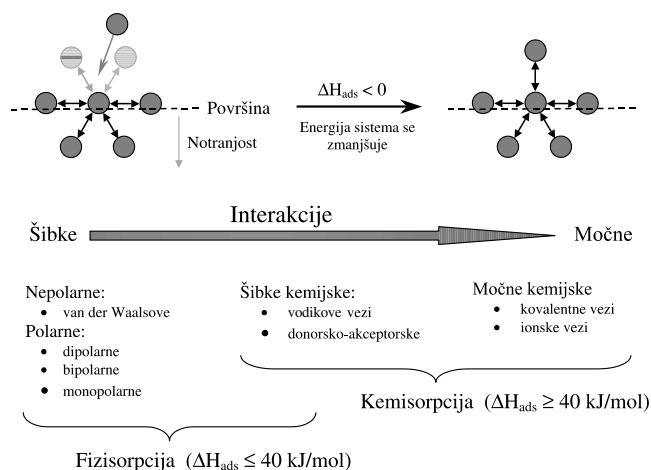
Gibbsova adsorpcijska izoterma obravnava adsorpcijsko vedenje komponente oz. njen vpliv na površinsko energijo trdne snovi, kjer se le-ta adsorbira.

Gibbs je definiral adsorpcijo komponente  $i$  na fazni mejni površini ( $y$ ):

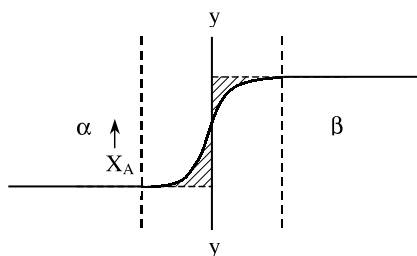
$$\Gamma_i = n_i/A \quad (39)$$

kjer je  $n_i$  količina komponente  $i$  in  $A$  fazna mejna površina (slika 12).

Za dvokomponentni sistem, kjer sta temperatura in tlak konstantna, je Gibbsova prosta energija na fazni mejni površini ( $y$ ):



**Slika 11:** Shematski prikaz adsorpcije



Slika 12: Dve fazi  $\alpha$  in  $\beta$ , ki sta ločeni z medfazno mejno površino  $y$

$$dG^y = -S^y dT + V^y dp + \gamma dA + \sum \mu_i dn_i \quad (40)$$

Diferencial Gibbsove proste energije lahko tudi zapišemo kot:

$$dG^y = \gamma dA + A d\gamma + \sum n_i d\mu_i + \sum \mu_i dn_i \quad (41)$$

Enačbi (40) in (41) izenačimo ( $T = \text{konst}$ ,  $p = \text{konst}$ ) in dobimo:

$$\sum n_i d\mu_i + A d\gamma = 0 \quad (42)$$

S preureditvijo in upoštevanjem enačbe (39) dobimo pomembno enačbo Gibbsove površinske energije:

$$d\gamma = -\sum \frac{n_i}{A} d\mu_i = -\sum \Gamma_i \cdot d\mu_i \quad (43)$$

kjer je  $\Gamma_i$  površinska koncentracija [ $\text{mol}/\text{m}^2$ ]

$$\Gamma_i = \frac{n_i}{A} = -\left(\frac{\partial \gamma}{\partial \mu_i}\right) \quad (44)$$

Za raztopino iz dveh komponent [topilo(1) – topljenec(2)] velja:

$$d\gamma = -\Gamma_1 \cdot d\mu_1 - \Gamma_2 \cdot d\mu_2 \quad (45)$$

Gibbs je vpeljal pojem relativne adsorpcije. Privzamemo, da je adsorpcija ene od komponent, npr. komponente 1, na mejni površini ( $y$ ), enaka nič ( $\Gamma_1 = 0$ ). V tem primeru je adsorpcija druge komponente na tej površini relativna glede na komponento 1. Privzeli smo, da je  $\Gamma_1 = 0$ , in iz enačbe (45) izhaja

$$d\gamma = \Gamma_2 d\mu_2, \text{ ali } \Gamma_2 = -\left(\frac{\partial \gamma}{\partial \mu_2}\right)_T \quad (46)$$

Kemijski potencial topljenca je  $\mu_2 = \mu_2^0 + RT \ln a_2$ . V območjih, kjer je koeficient aktivnosti komponente 2 konstanten, lahko pišemo:

$$d\mu_2 = RT d \ln X_2 \quad (47)$$

Tako je:

$$\Gamma_2 = -\frac{1}{RT} \left(\frac{\partial \gamma}{\partial X_2}\right)_T$$

$$\text{in odtod sledi: } d\gamma = -RT \Gamma_2 dX_2 \quad (48)$$

Iz enačbe (48) lahko ugotovimo, da z dodatkom topljenca (tj.  $X_2$ ) v sistem zmanjšamo površinsko ener-

gijo medfazne mejne površine  $\alpha - \beta$ , topljenec pa se bo izločal (segregacija) predvsem na medfazni mejni površini.

## 7.2 Langmuirjeva adsorpcijska izoterma

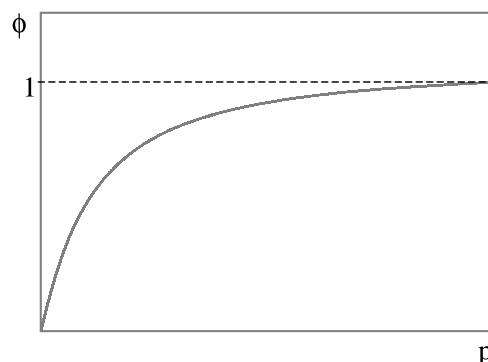
Langmuir je kot prvi (leta 1916) izpeljal kvantitativno teorijo adsorpcije plina. Privzel je, da trdna površina vsebuje določeno število adsorpcijskih površinskih mest. Stopnja prekritosti površine  $\phi$  je enaka kvocientu med številom zasedenih površinskih mest  $N_o$  in celotnim številom površinskih mest  $N_c$ . Hitrost desorpcije s površine je

$$\dot{m}_d = k_d \phi \quad (49)$$

in hitrost adsorpcije je

$$\dot{m}_a = k_a p(1 - \phi) \quad (50)$$

kjer je  $k_d$  konstanta hitrosti adsorpcije in  $k_a$  konstanta hitrosti desorpcije.



Slika 13: Langmuirjeva adsorpcijska izoterma

Ob ravnotežju je

$$\dot{m}_d = \dot{m}_a \text{ in } k_d \phi = k_a p(1 - \phi) \quad (51)$$

Iz tega izhaja (slika 13):

$$\phi = \frac{k_a p}{k_d + k_a p} = \frac{Kp}{Kp + 1} \quad (52)$$

kjer je  $K = \frac{k_a}{k_d}$  adsorpcijski koeficient. (53)

Langmuireva adsorpcijska izoterma prikazuje zvezo med deležem prekrite površine in tlakom adsorpcijskega plina.

Metode plinske adsorpcije so gravimetrične, kalorimetrične ali kromatografske. V eksperimentih adsorpcije lahko uporabimo vodno oziroma katerokoli drugo dobro definirano paro ali plin. S kombinacijo mikrokolorimetra in vakuumske tehtnice lahko danes spremljamo tudi zelo majhne spremembe na površini.

## 8 SKLEPI

V zahtevnih tehnoloških procesih se snovi zaradi prisotnosti nečistoč, npr. vlage, lahko vedejo drugače, kot pričakujemo. Od lastnosti površin trdnih snovi in tekočin je odvisen potek različnih procesov raztapljanja, mešanja, oblaganja, omočenja, adsorpcije vlage itd. O lastnostih površine trdne snovi nam največ pove prosta površinska energija. Kljub pomembnosti in veliki praktični uporabnosti poznanja lastnosti površin obstaja le še malo analiznih metod, s katerimi lahko ocenimo lastnosti površine trdne snovi.

## 9 LITERATURA

- <sup>1</sup>V. Gontarev. Termodinamika materialov. Učbenik, Naravoslovnotehniška fakulteta, Ljubljana, 2000
- <sup>2</sup>W. J. Moore. Physical chemistry. Fifth Edition. Longman Group Limited, London, 1996
- <sup>3</sup>A. Moračevski, N. A. Smirnova, I. M. Balaševa, I. B. Pukinski, Termodinamika razbavljenih raztopov neelktrolitov, Himija, Leningradskoje odelenije, 1982
- <sup>4</sup>O. Redlich. Thermodynamics: Fundamentals, Applications. Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam, 1976
- <sup>5</sup>D. A. Porter, K. E. Easterling. Phase transformations in metals and alloys. Molly Millars Lane, Wokingham, Berkshire, Anglija, 1988
- <sup>6</sup>V. Marinković. Mejne površine. Učbenik, Univerza v Ljubljani, Ljubljana, 1997
- <sup>7</sup>A. Trojak, O. Planinšek, S. Srčič. Uporabnost parametra proste površinske energije v farmacevtsko tehnoloških procesih. Farm. Vestn. 51 (2000), 277-288

# NOVA KNJIGA

## **Dr. Jože Gasperič, NASVETI ZA UPORABNIKE VAKUUMSKE TEHNIKE, založilo Društvo za vakuumsko tehniko Slovenije, Ljubljana, 2002**

Pred kratkim je Društvo za vakuumsko tehniko Slovenije izdalo knjigo "Nasveti za uporabnike vakuumske tehnike", ki jo je napisal dr. Jože Gasperič. Osnova za to knjigo so bili njegovi članki, ki jih je v zadnjih dvanajstih letih napisal za rubriko "Nasveti" v Vakuumistu. Od leta 1991 je dr. Gasperič v tej rubriki objavil več kot 38 prispevkov, ki obsegajo vsa področja vakuumske tehnike, tj. od črpalk do merilnikov tlaka. Prispevki so zaokrožena celota, zato smo se v Društvu za vakuumsko tehniko Slovenije odločili, da jih objavimo v knjižni obliki. Povod za izdajo knjige je bila počastitev sedemdesetletnice dr. Gasperiča.

Avtor knjige dr. Jože Gasperič se že več kot štirideset let ukvarja z vakuumsko tehniko in najrazličnejšimi vakuumskimi tehnologijami (vakuumska impregnacija, vakuumski merilniki, vakuumski transport, vakuumske črpalke za odzemanje materinega mleka, inhalatorji, vakuumsko sušenje, vakuumske tanke plasti). Pri tem delu si je pridobil dragocene izkušnje, ki jih je kot izvrsten pedagog doslej nesebično prenašal na svoje mlajše sodelavce. Knjiga ima več kot trideset poglavij. V vsakem od njih avtor obravnava specifičen problem s področja vakuumske tehnike in bralcu ponudi konkreten nasvet, kako naj tak problem razreši. S problemi, ki jih obravnava, se uporabniki vakuumske tehnike v raziskovalnih ustanovah in v industriji vsak dan srečujemo, zato ima knjiga toliko večji praktičen pomen. V času, ko so uporabnikom vakuumske tehnike na voljo revija Vakuumist, nekateri tečaji, knjižice iz osnov vakuuma,

iskanja netesnosti in pregleda vakuumskih črpalk, bo pričujoča knjiga zapolnila vrzel obvladovanja zapletenih dogajanj in nepredvidenih situacij v vakuumskem okolju.

Knjiga je napisana v lepem in sočnem jeziku, saj je dr. Gasperič izvrsten poznavalec in ljubitelj slovenskega jezika. Knjiga je bogata zakladnica novih strokovnih izrazov s področja vakuumske tehnike. Avtor knjige je v posebnem poglavju zbral nekatere angleške strokovne izraze s področja vakuumske tehnike in predložil primerene slovenske.

Prepričan sem, da bo knjižica dragocena pomoč številnim uporabnikom vakuumske tehnike v Sloveniji in da bo marsikomu pregnala nočne more, ki jih nepoznavalcem tega področja povzročijo že najmanjše okvare vakuumskega sistema.

Knjiga s takšno vsebino je nedvoumno unikat v svetovnem merilu, zato pisec in urednik nista imela možnosti, da bi se pri zasnovi le-te lahko zgledovala. Zato bomo veseli vsake kritične pripombe bralcev, ki jo bomo pri naslednji izdaji knjige z veseljem upoštevali.

Izdajo knjige je finančno podprlo Ministrstvo za šolstvo, znanost in šport. Kot sponzor sta sodelovali podjetji Pfeiffer in Scan, 21 podjetij pa se je odločilo za objavo oglasa.

Knjigo lahko dobite ali jo naročite pri Društvu za vakuumsko tehniko Slovenije, Teslova 30, 1000 Ljubljana. Cena je 5000 SIT.

Dr. Peter Panjan, urednik

# PRVIH OSEMDESET LET SPEKTROSKOPIJE AUGERJEVIH ELEKTRONOV

## Ob desetletnici Augerjeve smrti

Stanislav Južnič

University of Oklahoma, Norman, Oklahoma, ZDA

### POVZETEK

Opisali bomo raziskovanje obstreljevanja atomov z elektroni. Razčlenili bomo zaplete ob odkritju Augerjeve spektroskopije. Zanimali nas bodo prvi uspehi tedanjih raziskovalk, predvsem Lise Meitner. Pojasnili bomo vzroke za dolgotrajno uvajanje Augerjeve spektroskopije v industriji. Pokazali bomo, kako so z njo zadostili potrebam po meritvah lastnosti industrijskih tankih plasti v zadnjih desetletjih. Povzeli bomo prednosti sodobne Augerjeve spektroskopije in omenili četrto stoletja njene uporabe v Sloveniji.

### The Development of Auger Spectroscopy

#### ABSTRACT

We researched the early results of bombarding matter with electrons. We described the events around the discovery of Auger spectroscopy, also connected with the first successful woman scientific researcher, Lise Meitner. We explained why so much time elapsed before the industrial use of Auger spectroscopy. We listed the strong sides of Auger method in modern industry. The special concern was put on application of Auger method in Slovenia.

### 1 UVOD

Tanke plasti znamo že dve stoletji pripraviti z elektrokemijskimi postopki, pol stoletja krajša pa je uporaba fizikalnih postopkov naprepanja in naprševanja. Pred sto leti je Thomas Alva Edison (1847-1931) patentiral prvi postopek metalizacije s katodnim naprševanjem za izdelavo fonografskih plošč. Edisonovi raziskovalci so pri preverjanju nitk v žarnicah in pri fonografskih ploščah uporabljali mikroskope. Vedeli so, da je optično pregledovanje tankih plasti premalo natančno in nezanesljivo.

Po prvi svetovni vojni je uporabno rešitev ponudila Augerjeva elektronska spektroskopija (AES) kot analitična tehnika v kemiji površin in znanosti o materialih. Z AES preverjamo površino po merjenju energije elektronov, izsevanih s površine, debele le nekaj atomskih plasti. Energije izsevanih elektronov so med 2 keV in 50 keV. Nekateri med njimi imajo energije značilne za elemente, iz katerih izhajajo, včasih pa nam kaj povedo tudi o vezavnih stanjih atomov.

### 2 ODKRITJE

Tako kot številna druga odkritja sodobne fizike je tudi Augerjev pojav povezan z raziskovanjem Rudolfa

Hertza (1857-1894). Hertza je k delu spodbudil nekdanji učitelj Helmholtz v Berlinu in ga priporočil za profesorja na Višji tehniški šoli v Karlsruheju namesto poznejšega odkritelja katodne elektronke Brauna. Hertz je leta 1887 raziskoval resonance med visokofrekvenčnimi oscilacijami v dveh Braunovih prirejenih tuljavah, ki ju je uporabljal kot vibrator in resonator. Opazil je, da razelektritev Ruhmkorffove indukcijske tuljave sproži dve istočasni električni iskri v vibratorju in resonatorju. Prva je bila iskra razelektritve induktorja, ki jo je uporabil za vzbujanje primarne oscilacije. Med poskusi je natančno meril največjo dolžino druge, šibkejše iskre v resonatorju, ki je nastala ob inducirani sekundarni oscilaciji. Zaradi lažjega opazovanja je drugo iskro osenčil s škatlo in presenečen opazil, da se je njena dolžina občutno skrajšala. S premikanjem škatle je dognal, da ovira med obema iskrama ne vpliva na dolžino druge iskre le v njeni neposredni bližini, temveč tudi pri večjih razdaljah med obema iskrama. Ultravijolična svetloba iz prve iskre je povzročila drugo iskro, ovira pa je lahko njeno pot prekinila.

Hertzov asistent Philipp Lenard (1862-1947) iz Bratislave in astronom Maximilian Wolf (1863-1932) sta marca 1889 v Heidelbergu domnevala, da ultravijolična svetloba izloča delce z merljivo maso. Deset let pozneje je Lenard dokazal, da svetloba pri fotoefektu izbija elektrone. Fotoefekt je odprl nove priložnosti za uporabo vakuumske tehnike, saj so ga opazovali tudi v najboljšem vakuumu, kjer so odpovedali drugi takrat znani pojavi razelektritve.

Leta 1899 sta Lenard in J. J. Thomson izmerila približno enako razmerje  $e/m$  za "katodne žarke", za delce izločane pri fotoefektu in pri "Edisonovem efektu" žarenja kovinskih površin.<sup>1</sup> Tako sta dokazala, da gre v vseh primerih za enako vrsto delcev, za katere se je postopoma uveljavil naziv elektron.

Leta 1902 je Lenard z napačno razlago fotoefekta navdušil številne nemške raziskovalce, med njimi Jamesa Francka in Heinrichovega nečaka Gustava Hertza. Einstein je tri leta pozneje pravilno opisal fotoefekt, vendar so mu Nobelovo nagrado za leto 1921 dodelili šele 9. 11. 1922. Tisti čas je med 17. 11. in 29. 12. 1922 obiskal Japonsko, zato je nagrado prejel šele julija 1923. Nagrada je bila posrečen

<sup>1</sup> Weinberg, 1986, 103.

kompromis, saj Nobelov odbor v utemeljitvi nameroma ni omenil še vedno polemične relativnostne teorije. Meitnerjeva je bila leta 1921 gostujoči profesor na univerzi v Lundu na Švedskem in je pri švedskih akademikih "navijala" za Einsteina. Bila je judovskega rodu tako kot Hertz in Einstein, antisemitizem pa je polagoma kazal roge tudi med njihovimi sodelavci, predvsem pri Lenardu in Bavarcu Johannesu Starku (1874-1957).

Meitnerjeva je postala docentka na berlinski univerzi nekaj mesecev, preden so Einsteinu prisodili nagrado. V Berlinu se je udeleževala tedenskih fizikalnih seminarjev skupaj z Einsteinom, Planckom, Nernstom, Maxom von Lauejem, G. Hertzom, J. Franckom in Dunajčanom Erwinom Schrödingerjem (1887-1961), ki je leta 1928 prevzel Planckovo katedro. Meitnerjeva je imela možnosti za eksperimentalno raziskovanje, ki jih dotlej ni dobila še nobena znanstvenica, razen desetletje starejše Marije Curie (1867-1934).

Einstein je od 29. 3. 1914 raziskoval v Berlinu, zato je njegova Nobelova nagrada stopnjevala zanimanje za fotoefekt in za obstreljevanje snovi z elektroni med berlinskimi raziskovalci. Priložnost je najbolje izkoristila Meitnerjeva. Nadaljevala je H. Hertzovo delo začeto v Berlinu pred tremi desetletji. Zanimal jo je potek beta razpada. Pred odhodom med vojaške bolničarke je s Hahnom in Ottom von Baeyerjem raziskovala in fotografirala žarke beta torija in aktinija. Podobne raziskave je objavljala James Chadwick (1891-1974) pri Rutherfordu na univerzi v Manchestru.

Leta 1913 je Chadwick dobil štipendijo "Razstave 1851 za študij znanosti", enako kot osemnajst let pred njim njegov šef Rutherford. Chadwick je izhajal iz siromašnega okolja v predmestju Manchestra, zato je štipendijo želel porabiti kar doma v Angliji. Vendar pravila tega niso dovoljevala, zato se je jeseni leta 1913 odpravil v berlinski laboratorij Rutherfordovega sodelavca Hansa Geigerja (1882-1945) v Physikalisch-Technische Reichsanstalt. Tam je Chadwick tik pred začetkom prve svetovne vojne odkril zvezni spekter beta žarkov. Odkritje je potrdila Meitnerjeva v sosednjem berlinskem laboratoriju, podobne raziskave pa je istočasno objavljala Poljak J. Danysz v Varšavi in v Parizu.<sup>2</sup>

Chadwicka je sredi poskusov v Berlinu presenetila vojna. Nemci so ga čez noč iz sodelavca spremenili v sovražnika in ujetnika. Po vojni se je pridružil Rutherfordu v Cavendishu. Tam sta Chadwick in Charles Drummond Ellis obstreljevala jedra z elektroni in

merila izsevane monokromatske žarke gama. Leta 1921 in 1923 sta Francoza R. Ledrus in Maurice de Broglie z rodijevimi beta žarki obstreljevala baker. Bakrovi ioni so sevali šibko vezane drugotne elektrone s točno določenimi energijami.

**Otto von Baeyer** je bil sin Johanna Friedricha Adolfa viteza von Baeyerja (1835-1917), leta 1873 Liebigovega naslednika v Münchnu in prejemnika Nobelove nagrade za kemijo leta 1905. Baeyerji so spadali v Boltzmannov prijateljski krog med njegovo profesuro v Münchnu od leta 1890 do 1894. Boltzmannova priporočila so pozneje omogočila Meitnerjevi sodelovanje z Ottom von Baeyerjem. Ob prihodu Meitnerjeve v Berlin je bil Otto von Baeyer že uveljavljen raziskovalec elektronov. Leta 1909 je na fizikalnem inštitutu univerze v Berlinu nadaljeval Lenardovo raziskovanje počasnih elektronov iz segrete Wehneltove oksidne katode. Dokazal je, da je triodo mogoče uporabiti kot manometer v vakuumu. Raziskave Otta von Baeyerja je potegnil iz pozabe šele Paul Aveling Redhead (r. 1924) leta 1984; zato so za osnovo izuma ionizacijskega merilnika dolgo časa imeli O. E. Buckleyjeve meritve iz leta 1916. Otto von Baeyer se je pod očetovim vplivom lotil bolj kemijskih raziskav radioaktivnosti v sodelovanju s Hahnom in Meitnerjevo. Predaval je na univerzi v Berlinu.

Po vrnitvi iz vojne je Meitnerjeva merila sekundarne elektrone, ki jih žarki beta izbijajo iz jeder. Chadwick in Ellis sta trdila, da gre za zvezni spekter žarkov beta. Poskusi Meitnerjeve iz leta 1922 so kazali, da iz obstreljevanega jedra odletavajo elektroni s sprva točno določenimi hitrostmi, značilnimi za posamezno vrsto jedra. Zvezni Chadwickov spekter je šele posledica drugotnih vplivov na elektron.<sup>3</sup>

Vprašanje je bilo dovolj zanimivo, da so Ellisove meritve Nemci sproti prevajali. Geiger, Chadwick in Ellis so bili seveda Rutherfordovi sodelavci. Njihovo mnenje o sekundarnih elektronih se je razlikovalo od mnenja berlinskih in kopenhagenskih raziskovalcev,<sup>4</sup> ne glede na tesne osebne zveze med Bohrom in Rutherfordom ter podobnosti med njunima modeloma atoma. Povojni spor med nemškimi in Rutherfordovimi raziskovalci je bil uvod v širša nesoglasja med poletjem 1923 in decembrom 1927, ko je prišlo do ostre izmenjave mnenj med Cavendishom in Dunajem o meritvah umetnega razpada jeder in glede Rutherfordovega modela atoma.

Opis Meitnerjeve sta podprla pomembna mlada raziskovalca kvantne teorije Rosseland in Smekal. Dunajčan Smekal je trdil, da sekundarni elektroni odletijo po neposrednem kvantnem prehodu brez sevanja.<sup>5</sup> Leta 1922 je Rosseland napovedal žarke beta z diskretnimi energijami, ki jih danes imenujemo Augerjeve elektrone. Rosselandove domneve so vzbudile pozornost Bohra, ki jih je uskladal z nastajajočo

<sup>2</sup> Rosseland, 1923, 180.

<sup>3</sup> Meitner, 1922, 143; Meitner, 1922, 145; Meitner, 1923, 54.

<sup>4</sup> Ellis, 1922, 303; Meitner, 1922, 54; Rosseland, 1923, 173.

<sup>5</sup> Rosseland, 1923, 173, 176, 181.



Slika 1: Wilhelm Lenz (1888-1957)

kopenhagensko interpretacijo kvantne mehanike. O sekundarnih elektronih so že pred Rosselandovo objavo razpravljali na nemških univerzah. Še pred izidom Rosselandove teorije je decembra 1922 Lenz pisal Meitnerjevi o "beta žarkih, ki izhajajo iz jedra s točno določenimi energijami". Rosseland je svoje ideje objavil 31. 1. 1923, Bohr pa jih je nekaj mesecev pozneje vključil v svojo teorijo zgradbe atoma.<sup>6</sup>

Norveški astrofizik **Svein Rosseland** (1894-1984) je bil rojen v Kvamu, študiral pa je na univerzi v Oslu. Med vojno so se središča znanosti premaknila v nevtralne dežele. Zato je konec leta 1920 začel raziskovati v Bohrovem inštitutu v Kopenhagnu, kjer je spoznal Einsteina. Med letoma 1928 in 1965 je bil Rosseland profesor astronomije v Oslu, med letoma 1954-1965 pa še direktor tamkajšnjega observatorija.

**Adolf G. S. Smekal** (1895-1959) je študiral na Dunaju in v Berlinu, diplomiral pa je leta 1917 v Gradcu. Po upokojitvi Karla Schmidta leta 1927 je postal "osebni" redni profesor in direktor novega laboratorija za teorijsko fiziko na univerzi Halle. Leta 1933 je napovedal kombinirano sipanje svetlobe. Do prave redne profesure je prišel šele pod Hitlerjevim režimom leta 1934 in jo obdržal do konca vojne. Po vojni je bil profesor na tehnični univerzi v Darmstadtu do leta 1949; nato pa se je vrnil na graško univerzo in tam ostal do smrti.

**Wilhelm Lenz** (1888-1957) je bil rojen v Frankfurtu na Maini. Matematiko in fiziko je študiral na univerzah v Göttingenu in nato v Münchnu, kjer je leta 1911 doktoriral pri Arnoldu Sommerfeldu in raziskoval kot njegov asistent. Tedaj je začel sodelovati tudi z Ottom von Baeyerjem, ki je v času Lenzovega doktorata razpravljala s Sommerfeldom o težavah pri merjenju fotoefekta. Leta 1920 je postal izredni profesor v Rostocku, naslednje leto pa je prevzel katedro na novoustanovljenem Inštitutu za teoretično fiziko v Hamburgu. Med Lenzovimi študenti je bil tudi Ernst Ising, avtor slovitega modela feromagnetizma iz leta 1920. Med letoma 1922 in 1928 je bil Lenzov asistent sloviti Wolfgang Pauli (1900-1958), ki je v Hamburgu razvil novo središče raziskovanja atomske fizike. Kot Dunajčan je prispeval k tesnim stikom svojega šefa Lenza z Dunajčanko Meitnerjevo.

Da bi razrešila nasprotujoče si trditve in potrdila Rosselandovo napoved, je Meitnerjeva junija 1923 tarčo iz izotopa torija obstreljevala z elektroni iz radioaktivnega izotopa bizmuta. Elektroni so izbijali iz uranovih jeder trdneje vezane elektrone. Pri prehodu iz nastalega vzbujenega stanja v vzbujeno stanje z nižjo energijo ali v osnovno stanje je uranov ion oddal drugotni, šibkeje vezan elektron, ki ga je napovedal Rosseland. De Broglievi in lastni poskusi so Meitnerjevo prepričali, da se drugotni elektron izseva iz istega atoma, ki je absorbiral elektron bizmuta. Drugotni elektron je imel seveda za jedro značilno diskretno energijo, kot se je namenila dokazati. Chadwickova domneva je tako veljala za navadno sevanje beta, ne pa za sekundarne izbite elektrone, ki jih je napovedal Rosseland in jih danes imenujemo po Augerju. Nemci so izgubo vojne vsaj malo ublažili s popravkom Chadwickove hipoteze.

Meitnerjeva je meritve sekundarnih elektronov in prvo potrditev Rosselandove napovedi objavila sama, čeprav sta pri predhodnih raziskavah sodelovala tudi Hahn in Otto von Baeyer. Napovedala je, da bosta s Hahnom še raziskovala potek izločanja elektronov,<sup>7</sup> vendar morebitnih poznejših raziskav nista več objavljala. Raziskovalcem radioaktivnosti in teoretikom Bohrovega kroga se pojav ni zdel dovolj obetaven. Umestili so ga med napovedi kopenhagenske kvantne mehanike, njegova uporaba pri raziskovanju trdne snovi pa jih v bistvu ni zanimala. Von Laue je v 1920-ih letih predložil Meitnerjevo za Nobelovo nagrado glede na njena raziskovanja spektrov beta in gama.<sup>8</sup>

Istovrstno je Arthur Holly Compton (1892-1962) na univerzi Washington v Saint Louisu v državi Missouri odkril po njem imenovan pojav pri sipanju rentgenskih žarkov. Uporabljal je podobno Braggovo eksperimentalno tehniko kot Meitnerjeva in je pri razlagi svojega odkritja med prvimi uporabil naziv foton. Compton je bil še otrok v času Boltzmannovih predavanj v Saint Louisu leta 1904. Braggove tehnike se je naučil med študijem pri Rutherfordu v Cambridgeu leta 1919, kjer je sodeloval s Chadwickom in z Nobelovcem Williamom Lawrenceom Braggom (1890-1971), preden je Bragg prevzel katedro v Manchesterju.

Po Boltzmannovem samomoru je Meitnerjeva leta 1907 odšla v Berlin, kjer ji je bilo dovoljeno poslušati Planckova predavanja. Dunaj je tisti čas že izgubljal vodilno mesto pri eksperimentalnem raziskovanju radioaktivnosti in ozračja, čeprav ni manjkalo odličnih raziskovalcev, med katerimi je bil tudi Lisin mlajši

<sup>6</sup> Rosseland, 1923, 173, 181; Bohr, 1970, 516.

<sup>7</sup> Meitner, 1923, 62-64.

<sup>8</sup> Crawford, 1997, 28.



**Slika 2:** Lise Meitner z Maxom von Lauejem in nizozemskim fizikom Dirkom Costerjem sredi 1930-ih let pred njenim inštitutom pri Berlinu

vrstnik Slovenec Hugo Victor Karl Sirk (1881-1959) iz Gradca.

Med strogimi Prusi je bilo Meitnerjevi še težje kot na svetovljanskem Dunaju. Profesor Emil Fischer (1852-1919) ji je dovolil raziskovati v laboratoriju v baraki, šele ko je obljubila, da bo uporabljala stranska vrata inštituta in ne bo nikoli vstopila med delovnim časom moških. Fischer je leta 1902 dobil drugo Nobelovo nagrado za kemijo, vendar je po vojnih tragedijah naredil samomor. Takoj po prihodu v Berlin je Meitnerjeva začela sodelovati z Baeyerjem in predvsem z Ottom Hahnom (1879-1968). Hahn je bil štiri mesece mlajši od Meitnerjeve, pri Fischerju pa je delal že leto pred njo. Hahn in Meitnerjeva sta skupaj raziskovala nad tri desetletja in botrovala številnim znanstvenim odkritjem. Leta 1912 je Meitnerjeva asistirala Plancku, ki se znanstvenic lepšega spola ni



**Slika 3:** Lise Meitner (Elise, 1878-1968)



**Slika 4:** Meitnerjeva z Ottom Hahnom v Berlinu

Dunajčanka **Lise Meitner** (Elise, 1878-1968) je bila rojena v židovski odvetniški družini, podobno kot H. Hertz v Hamburgu. Ker dekletom njenega časa ni bilo dovoljeno obiskovanje gimnazije, je prišla do mature po privatnem pouku. Leta 1902 je začela študirati pri Ludwigu Boltzmannu (1844-1906) kot ena prvih študentk fizike in druga ženska, ki je dobila doktorat iz teorijske fizike na dunajski univerzi. 11. 12. 1905 je zagovarjala doktorat o prevajanju toplote v nehomogenih telesih po Maxwellovih enačbah. Boltzmann in Franz Serafin Exner (1849-1926) sta jo ocenila odlično, matematik Gustav von Escherlich (1849-1935) pa le zadostno. Ocene so dokončno usmerile Meitnerjevo v eksperimentalno fiziko. Boltzmann jo je spodbujal, saj je njene probleme dobro spoznal v svoji družini. Boltzmannova žena, napol Slovenka Henrietta pl. Aigentler (Jetti, 1854-1936), je bila prva študentka fizike na univerzi v Gradcu. Tako je naša Jetti posredno veliko pripomogla k uveljavitvi Meitnerjeve, saj je prebivala led v habsburški monarhiji.

tako vneto branil kot Fischer. Naslednje leto je postala stalni znanstveni član Društva cesarja Wilhelma. Prve dve vojni leti je služila kot bolničarka pri habsburški armadi. Takoj po vojni je začela voditi lastno skupino v radio-fizikalnem inštitutu, skupaj s Hahnom pa sta odkrila element protoaktinij. Meitnerjeva je leta 1926 napredovala v izredno profesorico na berlinski



**Slika 5:** Lise Meitner malo pred odkritjem "Augerjevih" elektronov ob Bohrovem obisku v Berlinu leta 1920



univerzi, dve leti pozneje pa je Hahn postal direktor Instituta za kemijo cesarja Wilhelma.

Meitnerjeva je na povabilo urednika nemške enciklopedije Brockhaus napisala razpravo o radioaktivnosti. Urednik je mislil, da ima opravka z gospodom Meitnerjem, saj je bral le tiste njene razprave, pod katerimi je bila podpisana z začetnico "L". Ko je prispevek podpisala z osebnim imenom, je zgrožen spoznal, da ima opravka z žensko. Njen prispevek je nemudoma zavrnil. Ženske so kljub temu počasi spreminjale znanost. Meitnerjeva je vpeljala značilen red dobre gospodinje v svojem laboratoriju in s tem marsikoga obvarovala pred tedaj še neznanimi nevarnostmi sevanja.

Poklicnim težavam zaradi spola so se kmalu pridružile še veliko hujše nadloge. S Hitlerjevim prevzemom oblasti je Židinja Meitnerjeva izgubila profesuro na berlinski univerzi, čeprav je kot avstrijska državljanica lahko nadaljevala z raziskovalnim delom predstojnice fizikalnega oddelka Instituta za kemijo cesarja Wilhelma. Ko je leta 1938 Hitler priključil Avstrijo, je morala pobegniti. Tako se ni mogla podpisati pod razpravo o odkritju cepitve jeder, ki sta jo pripravljala skupaj s Hahnom. Na skrivaj se je zatekla k Bohru, kjer je na kopenhagenskem inštitutu za teorijsko fiziko delal njen nečak Dunajčan Otto Robert Frisch. Ustalila se je na Švedskem in leta 1949 postala švedska državljanica. Njene zveze s Švedsko so bile tesne že od leta 1921, bila pa je tudi zunanja članica švedske akademije. Leta 1960 se je preselila v Cambridge. Bila je elegantna dama manjše rasti in je še v pozni starosti zmogla zahtevnejše planinske izlete. Umrla je neporočena le tri mesece za svojim dolgoletnim sodelavcem Hahnom. Leta 1992 so po njej imenovali kemijski element z vrstnim številom 109, Hahn pa je takoj po vojni dobil Nobelovo nagrado za kemijo za leto 1944. Evropska fizikalna družba od leta 2000 podeljuje nagrado Lise Meitner, ki sta jo leta 2002 dobila profesorja James P. Elliot in Francesco Iachello za raziskovanje jedra atoma.

Odkritja in pogovori na berlinskem fizikalnem seminarju so spodbudili Einsteina h globokim razmišljanjem o fotonih v berlinskem dnevniku nekaj mesecev po odkritjih Meitnerjeve in Comptona. Meitnerjeva je o svojem odkritju poročala 26. 6. 1923 v *Zeitschrift für Physik*. Čeprav je bila to vodilna nemška revija, njenega poročila enaindvajset let mlajši Parižan Auger ni pravočasno prebral. Tako je pojav ponovno samostojno odkril dve leti pozneje, ko je med pripravljanjem doktorata v Parizu obseval vzorce z rentgenskimi žarki.

Auger in François Perrin sta že leta 1922 po sledih v Wilsonovi celici ocenjevala število elektronov v atomih. Med pripravo doktorata je Auger skušal v isti meglični celici ponazoriti ves potek vzbujaanja atomov



Slika 6: Berlinske merilne naprave Lise Meitner

plina s fotoni: nastanek fotoelektrona, izločitev kvanta sevanja in absorpcijo kvanta z nastankom drugega fotoelektrona. Po nastanku primarnega fotoelektrona je v isti točki opazil še dodatni elektron. Sprva je menil, da nastane zaradi ponovne absorpcije kvanta sevanja v atomu, iz katerega je izšel. Med priredbo doktorske disertacije za objavo je leta 1926 ugotovil, da dodatni elektroni nastanejo zaradi prehoda brez sevanja, ki ga je napovedal že Rosseland. Seveda nekoliko preseneča, da je poznal Rosselandovo napoved, ne pa njene prve potrditve v meritvah Meitnerjeve.

Elektroni, oddani pri nesevalnem prehodu, imajo energije, značilne za atom, iz katerega izhajajo, in jih danes imenujemo po Augerju. Pojav je dobil ime po Francozu in ne po nemški Judinji; tako zaradi spolnih, kot zaradi nacionalnih predsodkov. Francozi so si skušali znova povrniti prevlado v znanosti in berlinskim raziskovalcem nič kaj radi niso priznavali uspehov. Meitnerjeva je imela kot ženska tudi sicer številne težave na svoji poklicni poti kljub nedvomnim sposobnostim. Nemški rojaki je niso posebno vneto podpirali pri prizadevanjih za prioriteto. Tako odkritje Meitnerjeve in dodatni oddani elektron danes imenujemo po Augerju, ki ga je podpirala močna francoska šola raziskovalcev radioaktivnosti.

Dve leti mlajši Augerjev sodelavec Thibaud je Augerjevo odkritje imenoval "sestavljene fotoelektrični pojav". Thibaud je pomagal Mauriceu de Broglieu pri izbujanju Augerjevih elektronov z visokimi energijami takoj po Augerjevem odkritju. Posebno zanimivo za francoske atomiste J. B. Perrinove šole je bilo, da se absorbirana energija atoma ne osvobodi v obliki sevanja, temveč neposredno kot delec. Auger je opazoval sipanje rentgenskih žarkov na argonu, ksenonu in kriptonu, Thibaud pa je meritev dopolnil s podobnim sipanjem žarkov gama.

Leta 1935 je angleški kemik Walter Norman Haworth (1883-1950) pri poskusih s trdnimi snovmi poročal o vrhovih v drugotni porazdelitvi elektronov,



Slika 7: Pierre Victor Auger (1899-1993)

Parižan **Pierre Victor Auger** (1899-1993) je končal École Normale Supérieure. Skupaj s Françoisom Perrinom sta vodila napredne mlade znanstvenike. Zbirali so se okoli Françoisovega očeta Jeana Baptista Perrina (1870-1942) s Pariške univerze, ki je dobil Nobelovo nagrado kmalu po Augerjevem doktoratu. Značilnost Perrinove šole je bil predvsem strogi atomizem, zelo podoben Boltzmannovi šoli Meitnerjeve. Auger je po doktoratu med letoma 1927-1941 raziskoval v Pariškem inštitutu, od leta 1937 kot profesor. Leta 1938 je odkril široke atmosferske Augerjeve črte. V vojnih letih 1941-1945 je raziskoval v Angliji in v ZDA. Po vrnitvi v Francijo je bil najprej komisar za atomsko energijo, med letoma 1948-1959 pa direktor oddelka za znanost pri UNESCO. Prevezal je visoke administrativne funkcije, povezane z vesoljskimi raziskavami. Meril je kozmične žarke na 4158 m visokem ledeniku Jungfrau v Bernskih Alpah. Njegov sodelavec Paul Ehrenfest (1916-1939), sin fizika Paula Ehrenfesta (1880-1933), se je pri meritvah tragično ponesrečil. Auger je v starejših letih pisal tudi o filozofiji znanosti. Ni znano, ali mu je bilo žal, da je Meitnerjevi prevzel prioriteto, vsekakor pa sta oba dočakala globoko starost.

ki niso bili odvisni od začetne energije vpadnih elektronov. Sam se ni posebej ukvarjal z analizo površin, saj je nadaljeval predvsem Fischerjevo raziskovanje sladkorjev z rentgensko strukturno analizo. Leta 1937 je dobil Nobelovo nagrado za kemijo, deset let pozneje pa je bil povišan v plemiča.

Comptonovi sodelavci na univerzi v Chicagu R. Schankland, J. C. Jacobsen, E. Pickup in E. J. Williams so objavili Augerjevim podobne poskuse v meglični celici. Z njimi so preverjali zakone ohranitve energije in gibalne količine leta 1936 in 1937.

Med obema vojnama je bilo že veliko pripravljene za laboratorijsko ali celo industrijsko analizo tankih plasti. Ko je proizvodnja tankih plasti v drugi polovici dvajsetega stoletja zahtevala razvoj merilnikov njihovih lastnosti, se je začelo izbiranje primernih metod. Leta 1953 je J. J. Lander iz Bellovih laboratorijev v New Jerseyju povezal odkritji Hawortha in Meitnerjeve. Dokazal je, da posamezni vrhovi v drugotni porazdelitvi elektronov nastanejo zaradi Augerjevih elektronov, kar Hawrothu ni bilo

znano. Lander je eksperimentalno z ogljikom, kisikom, berilijem, aluminijem, nikljem, bakrom, barijem, platino in oksidi. Posebno ga je razveselilo, da večina elementov lahko odda značilne Augerjeve elektrone z nizkimi energijami iz območja le nekaj plasti atomov na površini. Že dodatek ene ali dveh plasti atomov je močno spremenil rezultate poskusa. Zato je napovedal, da bo elektronsko vzbujanje signalov Augerjevih elektronov zanimivo za točno določanje absorpcijskih koeficientov in z njimi sestave trdnih površin v vakuumu.<sup>9</sup> Čeprav so tehniko uporabili pri preučevanjih površin, je bilo težko zaznati Augerjeve vrhove, saj so bili naloženi na počasno spremenljivo ozadje drugotnih in povratno sipanih elektronov.

### 3 UPORABA V INDUSTRIJI

Leta 1966 sta L. N. Tharp in E. J. Scheibner pokazala, da je Augerjeve vrhove mogoče opazovati pri elektronski porazdelitvi volframa z uporabo loma elektronov nizkih energij (LEED). Larry A. Harris je naslednje leto AES predstavil kot uporabno orodje za analizo površin. Pokazal je, da razlikovanje elektronov s sinhrotronskim zaznavanjem poveča značilnosti spektra, ki bi jih sicer težko opazili pri bolj neposrednih meritvah. Takšne spektre so imenovali izpeljane in so bili po Harrisonovih posegih dovolj občutljivi za uporabne meritve.

Nove metode za pridobivanje izpeljanih spektrov sta kmalu ponudila Weber in Peria z LEED na treh mrežah. Leta 1969 so P. W. Palmberg, G. K. Bohn in J. C. Tracy uporabili analizator s cilindričnim zrcalom z veliko prepustnostjo za elektrone. Naprava je bila hitrejša in občutljivejša, imela pa je tudi boljše razmerje signala proti šumu od mrežnega analizatorja LEED-optike. Vrata so se odprla in končno smo lahko preučevali kemijsko sestavo površin, podrobnosti čiščenja površin, adsorpcije plinov ali nalaganja kovin na površine. Sestava površin nas obvešča o njihovi strukturi.

Okoli leta 1970 se je AES uveljavila kot rutinska metoda za analizo. Danes je najpogosteje uporabljena metoda za raziskovanje površin, tankih plasti in snovi na mejnih ploskvah. AES je uporabna za raziskovanje površin, debelih od 0,5 nm do 10 nm, kjer ima dobro

Parižan **Maurice de Broglie** (1875-1960), starejši brat Nobelovca Louisa, je študiral v Marseillesu. Med letoma 1895-1904 je služil kot pomorski oficir, nato pa je do konca druge svetovne vojne predaval na Collège de France. Od leta 1921 je bilo njegov asistent Jean Thibaud (1901-1960). Thibaud je bil rojen v Lyonu, kjer je tudi diplomiral in leta 1935 prevzel katedro. Med vojno je bil ravnatelj šole za fiziko in kemijo v Parizu, pozneje pa se je vrnil domov in vodil inštitut za jedrsko fiziko.

<sup>9</sup>Lander, 1953, 1367.



**Slika 8:** Pierre Auger (1899-1993) (levo) in sodelavec Paul Ehrenfest (1916-1939) postavljata merilno napravo na hribu Jungfraujoch v švicarskih Alpah

površinsko ločljivost ter primerno občutljivost 100 ppm za večino elementov, razen vodika in helija.

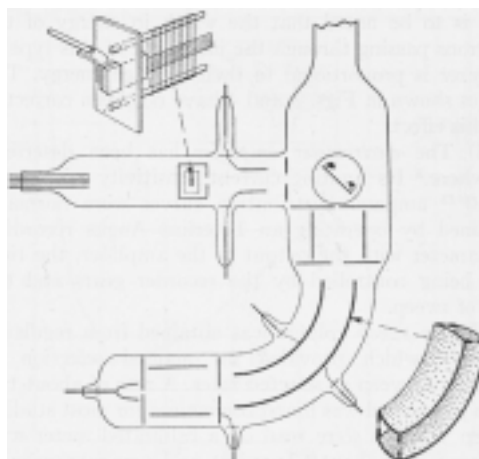
#### 4 AUGERJEVI ELEKTRONI V SLOVENIJI

Inštitut za elektroniko in vakuumsko tehniko v Ljubljani je od leta 1973 svoje vzorce analiziral z AES na Dunajski tehniški visoki šoli ali pa na oddelku za kovine Instituta Maxa Plancka v Stuttgartu. Na pobudo prof. dr. Evgena Kanskega (1926-1987) so kmalu objavljali tudi svoje razprave. Tako so metodo že dobro poznali, ko so spomladi leta 1977 nabavili prvi rastrski mikroanalizator na Augerjeve elektrone. Z njim se je začelo četrto stoletje uspešne uporabe AES v Ljubljani.

Inštitut za kovinske materiale in tehnologije v Ljubljani pa je leta 1997 nabavil visokoločljivostni spektrometer Augerjevih elektronov na poljsko emisijo z rentgenskim fotoelektronskim spektrometrom,



**Slika 10:** Augerjev rastrski spektroskop podjetja PHI, SAM, 545A v laboratoriju za površinsko analizo na Inštitutu Jožef Stefan Odsek za tehnologijo površin in optoelektroniko



**Slika 9:** Sferični analizator hitrosti elektronov, elektronska puška in tarča v Landerjevem poskusu (Lander, 1953, 1383, fig. 2)

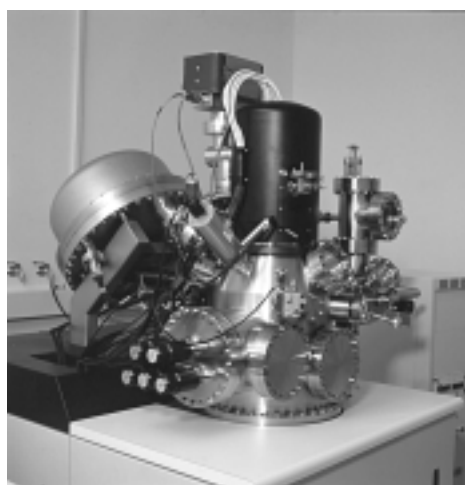
opremljen z "in situ" lomilno napravo vzorcev. Možnosti naprave:

- visokoločljivostna spektroskopija Augerjevih elektronov (HRAES)
- vrstična mikroskopija Augerjevih elektronov (SAM)
- vrstična elektronska mikroskopija (SEM)
- rentgenska fotoelektronska spektroskopija (XPS)
- spektroskopija odbitih elektronov z izgubljeno energijo (REELS).

Prav tako je LEED Auger spektrometer na Inštitutu "Jožef Stefan".

#### 5 SKLEP

Zgodba o težavah Meitnerjeve je poučna tudi za današnji čas. Prepleta se z zanimivo pripovedjo o polovici stoletja, ki je minilo od odkritja AES do njene uporabe v industriji. Odkritje raziskovalcev zgodnje fizike visokih energij so uporabili pri preučevanju



**Slika 11:** Microlab 310F VG-Scientific za analize površin, tankih in ultratankih plasti z HRAES, SAM, SEM in XPS na Inštitutu za kovinske materiale in tehnologije

trdne snovi. Raziskovanje temeljnih zakonitosti razpada beta je koristilo industriji. Tako zgodba povezuje danes nasprotna pola fizikalnega raziskovanja in morda prispeva k iskanju stičnih točk med njima ob sodobni krizi fizike.<sup>10</sup>

## 6 LITERATURA

- Auger, Pierre. 1925. Effect photoélectrique composé. *J.Phys. Radium*. 6: 205-208.
- Auger, Pierre. 1925. Effect photoélectrique composé. *C.R.Hebd. Seances Acad.Sci.* 180: 65.
- Bohr, Niels. 1970. *Izbrannje naučnie trudi*. Moskva: Nauka.
- De Broglie, Maurice, Thibaud, Jean. 1925. *C.R.Hebd.Seances Acad.Sci.* 180: 179.
- Crawford, Elisabeth, Ruth Lewin Sime, Mark Walker. September 1997. A Nobel Tale. *Physics Today*. 26-32.
- Einstein, Albert. April 1924. Das Komptonsche Experiment. Ist die Wissenschaft um ihrer selbst wissen da. *Berliner Tageblatt*. No. 159: 20.
- Ellis, C. D. 1922. *Zeitschrift für Physik*. 10: 303.
- Meitner, Lise, Otto von Bayer, Otto Hahn. 1913. Das magnetische Spektrum der  $\beta$ -Strahlen von Radioaktinium und seiner Zerfallsprodukte. *Physik. Zeitschr.* 14: 321-323.
- Meitner, Lise, Otto von Bayer, Otto Hahn. 1915. Das magnetische Spektrum der  $\beta$ -Strahlen von Radiothor und Thorium X. *Physikalische Zeitschrift*. 16: 6-7.
- Meitner, Lise. 1922. Über die Entstehung der  $\beta$ -Strahl-Spektren radioaktiver Substanzen. *Z. Phys.* 9: 131-144.
- Meitner, Lise. 1922. Über den Zusammenhang zwischen  $\beta$ - und  $\gamma$ -Strahlen. *Z. Phys.* 9: 145-152.
- Meitner, Lise. 1922. Über die  $\beta$ -Strahl-Spektren und ihren Zusammenhang mit der  $\gamma$ -Strahlung. *Z. Phys.* 11: 35-54.
- Meitner, Lise. 1923. Das beta-Strahlenspektrum von  $UX_1$  und seine Deutung. *Z. Phys.* 17: 54-66.
- Lander, J. J. 1953. Auger Peaks in the Energy Spectra of Secondary Electrons from Various Materials. *Phys.Rev.* 91: 1382-1387.
- Nagel, Sidney. 2002. Physics in Crisis. <http://www.physicstoday.org/vol-55/iss-9/p55.html>
- Rosseland, Sven. 1922. Zur Quantentheorie der radioaktiven Zefallsvorgänge. *Zeitschrift für Physik*. 14: 173-181.
- Starič, Peter. 10. 11. in 17. 11. 1999. Lise Meitner in njen delež pri odkritju cepitve uranskih jeder. *Delo*. 41/261: 14-15.
- [http://www.physics.ucla.edu/~cwp/Phase2/Meitner,\\_Lise@844904033.html](http://www.physics.ucla.edu/~cwp/Phase2/Meitner,_Lise@844904033.html)
- <http://www.eaglabs.com/cai/auginst/history.htm>
- <http://www.u.arizona.edu/~xiuminj/web/Auger%20electron.html>
- Weinberg, Steven. 1986. Odkritie subatomnih častic. Moskva: Mir.

# VRHUNSKA VAKUUMSKA TEHNOLOGIJA



Ob gozdu 25  
2352 Selnica ob Dravi, SLO  
tel.: +386 (0)2 229 73 90, 674 01 90  
faks: +386 (0)2 2297 391, 671 5181  
e-naslov: [info@merel.si](mailto:info@merel.si)  
[www.merel.si](http://www.merel.si)



in

**VARIAN**   
Vacuum Technologies



<sup>10</sup> Nagel, 2002.

## POSPEŠENO OHLAJANJE OBDELOVANEC V VAKUUMU

Vincenc Nemanič, Bojan Zajec

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

Za dovolj visoko hitrost odvijanja kemijskih in fizikalnih procesov, ki jih imamo namen nadzorovano napraviti na površini ali v globini obdelovancev, moramo njihovo temperaturo močno dvigniti. Pri tem naletimo na problem, kako preprečiti oksidacijo površin z zračnim kisikom. Ena od metod je ta, da zrak v procesni posodi nadomestimo z inertnim plinom, kar dosežemo z večkratnim oplakovanjem ali vmesnim odčrpanjem zraka. Druga metoda pa je, da pred procesom pripravimo v posodi visoki vakuum, s čimer delcem plina podaljšamo povprečno pot, kar zato omogoča poleg izvajanja dolgih procesov (npr. sintranje) tudi naprevanje in naprševanje materialov. V smislu znižanja porabe energije so postopki v vakuumu racionalni, saj so toplotne izgube z obdelovancev med segrevanjem razmeroma majhne, a zato tudi ohlajanje poteka počasi. Hitrost ohlajanja je določena s toplotno kapaciteto, delno z obliko obdelovanca, emisivnostjo površin, temperaturo zunanje stene posode in toplotnega stika obdelovanca s podlago. Pospešeno ohlajanje s tehničnimi plini pa največkrat ni dopustno, vse dokler temperatura ne pade na dopustno nizko vrednost. Proizvodni postopek, ki vključuje hlajenje v vakuumu do te temperature, je za proizvodnjo potraten zaradi slabe izrabe delovnega časa. Ohlajanje s čistim inertnim plinom pa je lahko razmeroma drago zaradi njegove visoke cene. Tehnologi se lahko tako zlahka znajdejo v dilemi, kako izbrati optimalni način ohlajanja obdelovancev, upoštevaje ceno "čakanja" in ceno čistega plina.

### FIZIKALNE OSNOVE

V termodinamiki zadoščajo za opis stanja plina podatki o temperaturi, tlaku in prostornini, ki jih povezuje splošna plinska enačba, ki velja tem bolj natančno, čim bolj je plin razredčen. Pri transportnih pojavih v plinu pa je treba upoštevati velikost opazovanega sistema, saj le-ta nastopa v karakterističnih brezdimenzijskih ali značilnih izrazih. Pomožna količina, Knudsenovo število,  $Kn = L_g/d \cdot L_g$  (povprečna prosta pot  $d$  je karakteristična dimenzija, npr. premer cevi ali posode) je eden od izrazov, ki natančneje opredelijo način prenosa termične energije. Plin, ki je v majhnem zaprtem volumnu, se vede

**Tabela 1:** Povprečne proste poti molekul dušika  $L_g$  v odvisnosti od tlaka pri temperaturi 300 K

$p$ (mbar)	$L_g$ (m)
$10^3$	$5 \cdot 10^{-8}$
1	$5 \cdot 10^{-5}$
$10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-2}$
$10^{-6}$	50

zaradi pogostejših interakcij s posodo drugače kot isti plini, ki se pri enakem tlaku nahaja v veliki posodi. Oglejmo si v tabeli 1 povprečne proste poti za dušik (zrak) v neomejenem volumnu v odvisnosti od tlaka pri sobni temperaturi.

Zamislimo si, da je idealni plin zaprt med neskončni paralelni steni, vsaka na svoji temperaturi  $T_1$  in  $T_2$ . Razdalja med njima je enaka  $d$ . Za obravnavanje prenosa toplote so zanimiva tri območja vrednosti Kn<sup>1</sup>:

1. Povprečna prosta poti med molekulami  $L_g$  je **dosti krajša** od razdalje med stenama, ( $L_g \ll d$ ,  $Kn \ll 1$ ), za pretok velja t. i. viskozni režim. Toplotno prevodnost plina (brez konvekcije) izrazimo:

$$\lambda_{\text{gas}} = \frac{1}{3} \rho C_v v_a L_g = A \sqrt{\frac{T}{M}} L_g p \quad (1)$$

kjer je  $\rho$  gostota plina,  $C_v$  specifična toplota pri konstantnem volumnu,  $v_a$  povprečna hitrost molekule, ki sledi iz Maxwelllove porazdelitve hitrosti,  $p$  tlak in  $M$  molska masa plina. V desnem izrazu so v konstanti  $A$  zbrane veličine, ki so manj bistvene, preostale pa so zapisane tako, da je nazorneje razvidna odvisnost od temperature in molske mase.

Večina trkov se zgodi v reži, saj so medmolekularni trki dosti pogostejši kot med molekulami in steno. Temperatura in gradient v tem prostoru sta definirana (četudi težko merljiva). **Toplotna prevodnost je sorazmerna produktu povprečne proste poti in gostote (oz. tlaka), ki je v širokem območju tlakov konstanta** ( $10 - 10^6$  mbar). Za zrak pri tlaku 1 bar in pri temperaturi 300 K je  $\lambda_{\text{zrak}} = 0,026$  W/(m K). **Zniževanje tlaka vse do nekaj mbar tako ne prinese bistvenega zmanjšanja prevodnosti plina.**

2. Povprečna prosta pot je **dosti daljša** od razdalje med stenama ( $L_g \gg d$ ,  $Kn \gg 1$ ); pri pretoku velja t. i.

molekularni režim. Toplotne prevodnosti kot fizikalne lastnosti plinu ne moremo pripisati, saj praznemu prostoru ne moremo pripisati temperature. Posledično tudi temperaturni gradient ne obstaja. Gostota toplotnega toka je odvisna od akomodacijskega koeficienta za obe steni, ki pove, kolikšen del energije molekula z dano hitrostjo preda steni (se akomodira na njeno temperaturo). Število trkov pa je sorazmerno s **tlakom** in korenem iz srednje temperature,  $T = (T_1 + T_2)/2$ . Če gostoto toka delimo z razdaljo med stenama, lahko reži sicer pripišemo analogno količino: **navidezno ali nepravno prevodnost**. Formalizem obravnavanja prenosa toplote razredčenega plina in sevanja v evakuirani reži sta si ob primerjavi analognih količin zelo podobna. Z nižanjem tlaka postane sevanje prevladujoči del pri prenosu energije v vakuumu.

Predpostavimo, da je tlak v reži med stenama s temperaturo  $T_1$  in  $T_2$  dovolj nizek, da velja zgornji pogoj za molekularni režim. Gostoto toplotnega toka je podana z enačbo:

$$j_{gas} = \left( \frac{\gamma + 1}{\gamma - 1} \right) \sqrt{\frac{R}{8\pi MT}} \frac{\alpha}{(2 - \alpha)} (T_1 - T_2) p \quad (2)$$

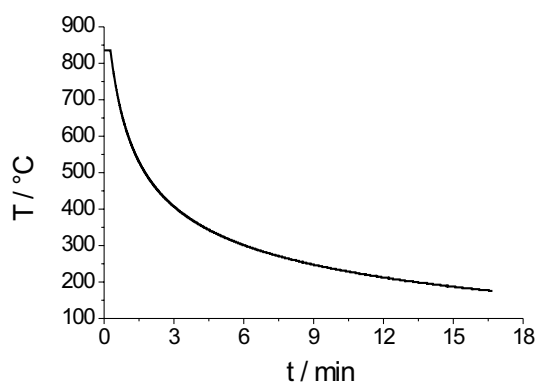
$\gamma$  razmerje specifičnih toplot plina,  $R$  splošna plinska konstanta,  $T$  srednja temperatura in  $\alpha$  akomodacijski koeficient (= veličina, analogna emisivnosti pri sevanju) za vrsto plina in izbrano površino. Predpostavili smo, da je le-ta enak za obe površini. Gostota toka je tako odvisna od absolutne srednje temperature, od razlike temperatur sten, šibka odvisnost je v  $\alpha$  in za dvo- in večatomske molekule tudi v  $\gamma$ . Vrednost izraza (2) je za zrak pri 300 K in pri tlaku  $10^{-4}$  mbar le še  $j_{gas} = 0,005$  W/(m<sup>2</sup> K). To spoznanje že več kot stoletje uporabljamo v vakuumsko izoliranih posodah (termos steklenice itd).

3. ( $L_g \gg d$ ,  $Kn \gg 1$ ) V vmesnem območju med omenjenima limitama, ko je razdalja med ploščama  $d$  primerljiva z  $L_g$ , lahko izraz za toplotno prevodnost podamo le približno <sup>1</sup>. Nedvomno pa moramo optimalni tlak v vakuumski posodi iskati v tem področju, saj se sprememba od zanemarljivo nizke vrednosti v visokem vakuumu dvigne do skoraj konstantne vrednosti pri visokem tlaku. Od inertnih plinov je nedvomno najprimernejši helij, saj ima majhno molsko maso. Zaradi zahtevnosti večine izračunov, ki bi dali številске izraze šele ob dobrem poznavanju vseh površin, sklopitev itd., je v praksi nadaljnjo optimizacijo najbolje opraviti s poskušanjem na čim bolj enakih obdelovancih. Če je naš predmet 1 cm od stene posode, je zahteva za  $Kn = 1$  izpolnjena pri tlaku

v območju  $p \cong 10^{-2}$  mbar. Optimalni tlak leži verjetno leži v območju 1 mbar. Za vsakokratno ohlajanje bi porabili tako le majhen delež plina, ki bi ga sicer porabili za nebitveno hitrejšo ohlajanje pri tlaku 1 bar.

## PRAKTIČNI PRIMER

Za zgled majhne hitrosti ohlajanja v visokem vakuumu je na sliki 1 podan potek ohlajanja le 1 mm debelega vzorca, dimenzij 2 cm × 4,5 cm, iz avsternitnega nerjavnega jekla AISI 316L. Vzorec je bil induktivno segret v vzdolžno postavljeni kremenovi cevi z notranjim premerom 22 mm, ta pa je bila vstavljena v stekleno cev (notranji premer 26 mm), ki je bila konvekcijsko hlajena z zrakom. Temperatura je bila merjena s točkasto privarjenim termočlenom. Vzorec je bil segret na 840 °C, ob segrevanju je izgubil del oksidov in postal zaradi izhajanja vodika iz globine svetlejši. Zunanja temperatura stekla ni presegla 50 °C. Za temperaturo kremenata tako nimamo zanesljivega podatka, nedvomno pa je bila njegova temperatura čez čas primerljiva s temperaturo obdelovanca, kar je skupno zalogo toplote povečalo. Iz vsakdanje izkušnje vemo, da bi enako debel vzorec na zraku ohladili nekajkrat hitreje, površina pa bi bila močno oksidirana. Pr večanju dimenzij vzorca iz istega materiala se značilni čas ohlajanja v vakuumu dramatično poveča, saj vsebuje izraz kvadrat linearne dimenzije (debelina plošče, premer valja itd) <sup>2</sup>.



**Slika 1:** Potek ohlajanja 1 mm debelega vzorca nerjavnega jekla, segretega na 840 °C. Tlak med ohlajanjem je bil v območju  $7 \cdot 10^{-4}$  mbar, prevladujoč plin je bil vodik.

## LITERATURA

<sup>1</sup>J. M. Lafferty: Foundations of Vacuum Science and Technique, John Wiley & Sons, Inc., 1998

<sup>2</sup>J. P. Holman, Heat transfer, McGraw-Hill Book Company, 1992

# JUBILEJ

## PROF. DR. ANTON ZALAR – ŠESTDESETLETNIK



Slovenskim vakuumistom skoraj ni treba posebej predstavljati našega jubilaranta prof. dr. Antona Zalarja, saj je z vakuumsko znanostjo in tehniko povezan nad 33 let. Vsaj toliko let tudi sodelujeva, začeni od sedaj že pokojnega IEVT-ja leta 1969, ko je diplomiral na Odseku za metalurgijo na FNT v Ljubljani, pa skozi obdobja intenzivnega delovanja v Jugoslovanskem komiteju za vakuumsko tehniko (JUVAK) kot organizatorja jugoslovanskih vakuumskih kongresov, kot predsednika JUVAK-a ter zastopnika tega komiteja oz. zveze in kasneje našega slovenskega vakuumskega društva (DVTS) v mednarodni vakuumski zvezi IUVSTA in njenih komitejih. To je le nekaj drobcev iz njegove društvene aktivnosti. Vzporedno je rastla tudi njegova strokovna in znanstvena dejavnost, saj je leta 1981 magistriral in 1987 doktoriral s področja znanosti o površinah. Na IEVT-ju je na pobudo prof. dr. Evgena Kanskyja postavil Laboratorij za analizo površin in tankih plasti, ki ga vodi že več kot petindvajset let in ki je pred osmimi leti prešel v samostojni Inštitut za tehnologijo površin in optoelektroniko (ITPO).

Spektroskopija Augerjevih elektronov je njegova ožja specialnost, s katero se je uveljavil ne samo pri nas, ampak tudi v svetu, saj je cenjen vabljeni predavatelj na mnogih mednarodnih konferencah, tujih univerzah in inštitutih. Kot gostujoči znanstvenik je v

tujini delal skupaj več kot tri leta in pol, najdlje na Max-Planck-Institut für Metallforschung v Stuttgartu. V strokovnih krogih je najbolj znan po pionirskem delu na področju profilne analize tankih plasti. Njegov postopek je bil patentiran, v ZDA pa je zaščiten pod imenom "Zalar rotation". Svoje znanje in izkušnje prenaša na mlade raziskovalce, ki jim je mentor, ter kot profesor na študente in podiplomce obeh slovenskih univerz in na slušatelje-tečajnike iz vakuumске tehnike v okviru našega društva.

V teh 33 letih je objavil nad sto sedemdeset znanstvenih in strokovnih del doma in v tujini, sam ali s svojimi sodelavci. Nekatera njegova dela so bila v svetu zelo odmevna in zelo pogosto citirana. Sledi njegovega dela najdemo tudi na Evropskih konferencah o uporabni analizi površin in faznih mej (ECASIA) in v upravnem odboru teh konferenc, v Mednarodni organizaciji za standardizacijo (ISO/TC 201), kjer zastopa slovenski Urad za standardizacijo in mero-slovje. Kot recenzenta za področje tankih plasti in površin si ga delita pomembni tuji reviji *Thin Solid Films* in *Surface and Interface Analysis*. Pri tem pa ne zanemarja dela v "domaćih" raziskovalnih in vladnih institucijah, kot sta KORIS (koordinacija raziskovalnih institucij v Sloveniji) in Ministrstvo za šolstvo, znanost in šport, ter v svojem ITPO-ju, ki mu ga je pred skoraj osmimi leti uspelo rešiti pred potopom IEVT-ja. Pri tem mu je uspelo združiti in ohraniti večino perspektivnega raziskovalnega potenciala, ki bi se sicer porazgubil, del stroke pa bi tako propadel.

In vsa ta leta sem včasih bolj od blizu, včasih pa bolj od daleč spremljal pot našega jubilaranta, ki ga znanci in prijatelji kličemo kar Tone. Ko kdaj v sproščenem okolju in veseli družbi, ki ji pogosto daje tudi svoj *ton*, pokramljamo o starih "zlatih časih", se včasih spomnimo Tonetovih prvih dni na IEVT-ju, ko je bil *uradno* sprejet ne samo za nedoločen čas, ampak (*neuradno*) tudi za nedoločen kraj(!), saj ni dobil niti stola, kaj šele mize ali sobe, lahko bi rekli, da je *lebdel*, in to v vakuumu oz. na vakuumskem inštitutu.

Jubilantu, našemu šestdesetletniku (a res že?) Tonetu želimo še veliko lepih in uspešnih let tudi v novem okolju Instituta "Jožef Stefan".

Dr. Jože Gasperič

# DRUŠTVENE NOVICE

## MEDNARODNA ZVEZA IUUSTA, SODELOVANJE Z NJO IN DRUGE MEDNARODNE AKTIVNOSTI DVTS V ZADNJEM OBDOBJU

Mednarodna zveza za vakuumsko znanost, tehniko in aplikacije, IUUSTA (International Union for Vacuum Science, Technique and Applications), ima seje svojega izvršnega odbora (IO oziroma angleško Executive council meeting – ECM) dvakrat na leto. Vsake tri leta pa je redno organiziran občni zbor, t. i. generalna skupščina (General meeting – GM) vseh včlanjenih vakuumskih društev iz različnih držav.

Zadnja skupščina, na kateri so bili izvoljeni sedanji funkcionarji mednarodne zveze, je bila GM-14 (tj. 14. po vrsti v delovanju IUUSTA) oktobra 2001 v San Franciscu, naslednja (združena z dvema mednarodnima kongresoma, tj. o vakuumu IVC-16 in o površinah trdih snovi ICSS-12) pa bo konec junija 2004 v Benetkah (celoten spisek sestankov IUUSTA iz zadnjih desetletij je v prilogi).

Naše društvo je med 30 člani zveze dokaj znano, saj je bila Jugoslavija s slovensko iniciativo (dr. Lah, dr. Kansky, prof. Lasič) ena izmed 8 držav ustanoviteljic IOVST – predhodnice IUUSTA; naši zastopniki v IUUSTA iz zadnjega obdobja (dr. Gasperič, dr. Zalar, dr. Jenkova) pa so tudi veliko storili za afirmacijo Slovenije, ki je postala pravnomočna članica IUUSTA leta 1992 v Haagu.

Kot sedanji zastopnik DVTS sem se udeležil večine sestankov v zadnjih letih; na nekaterih, predvsem tistih, ki so bili organizirani ali pri nas, ali v bližini, ali skupaj s kako strokovno konferenco, pa je sodelovalo iz Slovenije še nekaj članov našega društva.

V naslednjem odstavku je zgoščeno prikazano naše sodelovanje z IUUSTA:

- naslednje leto (21.-25. junija 2004) bo v Sloveniji (na Brdu pri Kranju) skupaj z italijanskim vakuumskim društvom organizirana strokovna delavnica z naslovom "Vacuum system design for particle accelerator – multidisciplinary approach"; predsednik organizacijskega odbora je dr. Šetina
- dr. Jenkova je v okviru IUUSTA že v svojem mandatu prevzela aktivnosti za izobraževanje v manj razvitih deželah in je pri tem še dejavna
- dr. Jenkova je tajnik strokovnega odbora za uporabno znanost o površinah ASS (odbor vodi H. J. Mathieu iz Švice),
- dr. Šetina je tajnik strokovnega odbora za vakuumsko znanost (odbor vodi F. Mazzolini iz Italije)

Omenimo še nekaj drugih mednarodnih aktivnosti DVTS-ja:

- letošnje srečanje s Hrvaškim vakuumskim društvom organizira naše društvo, ki bo na Brdu pri Kranju 22. maja
- na zadnjem srečanju sosednjih dežel JVC-9 (2002 v Seggau) smo Slovenci pripravili osnutek prvega pisnega dogovora o delovanju te "evropsko lokalne" konference kot osnovo za njeno nadaljnje delovanje;
- naslednje leto jeseni je naše društvo organizator vakuumске konference sosednjih dežel (JVC-10) v Portorožu.

Mag. Andrej Pregelj

### IUUSTA – seje

sestarek	lokacija	datum	izvolj. predsednik	opomba
GM – 8	Madrid, Španija	1983	J. Antal	IVC-9, ICSS-5
GM – 9	Baltimore, ZDA	1986	H. Jahreiss	IVC-10, ICSS-6
GM – 10	Köln, Nemčija	1989	J.L. de Segovia	IVC-11, ICSS-7
ECM-66	"	1992	"	"
ECM-67	Haag, Nizozemska	1992	"	"
GM – 11	"	"	"	IVC-12, ICSS-8
ECM-68	"	"	Madey	"
ECM-69	"	1993	"	"
ECM-70	"	1993	"	"
ECM-71	"	1994	"	"
ECM-72	"	1994	"	"
ECM-73	"	1995	"	"
ECM-74	Jokohama, Japonska	1995	"	"
GM – 12	"	"	"	IVC-13, ICSS-9
ECM-75	"	"	J. Robins	"
ECM-76	"	1996	"	"
ECM-77	"	1996	"	"
ECM-78	"	1997	"	"
ECM-79	"	1997	"	"
ECM-80	"	1998	"	"
ECM-81	Birmingham, Anglija	sept. 98	"	"
GM – 13	"	"	"	IVC-14, ICSS-10
ECM-82	"	"	P. Woodroof	"
ECM-83	Saillon les Bains, Švica	feb. 99	"	"
ECM-84	Cancun, Mehika	sept. 99	"	"
ECM-85	Namur, Belgija	mar. 00	"	"
ECM-86	Portorož, Slovenija	okt. 00	"	"
ECM-87	Brighton, Anglija	mar. 01	"	"
ECM-88	San Francisco, ZDA	okt.-nov. 01	"	"
GM – 14	"	"	"	IVC-15, ICSS-11
ECM-89	"	"	M. G. Bartes	"
ECM-90	Regensburg, Nemčija	mar. 02	"	"
ECM-91	Smolenice, Slovaška	sept. 02	"	"
ECM-92	Peking, Kitajska	mar. 03	"	"
ECM-93	Dubrovnik, Hrvaška	sept. 02	"	"
ECM-94	v Franc. ali v Italiji	feb. 04	"	"
ECM-95	Benetke, Italija	jun.-jul. 04	"	"
GM – 15	"	"	"	IVC-16, ICSS-12
ECM-96	"	"	U. Valbusa	"
ECM-97	"	pomlad 2005	"	"
ECM-98	"	jesen 2005	"	"
ECM-99	"	2006	"	"
ECM-100	"	2006	"	"
ECM-101	"	pomlad 2007	"	"
ECM-102	Stockholm, Švedska	jun. ali jul. 07	"	"
GM – 16	"	"	"	IVC-17, ICSS-13
ECM-103	"	"	"	"



## ZAPISNIK O POTEKU OBČNEGA ZBORA DVTS

v četrtek, 6. 3. 2003 na Reaktorskem centru Instituta "Jožef Stefan"

Občni zbor se je pričel ob 12.15 s pozdravi predsednika DVTS in gostiteljev ter s kratkim nagovorom prof. Miloša Budnarja, pomočnika vodje Odseka za fiziko nizkih in srednjih energij na Reaktorskem centru Instituta "Jožef Stefan" in vodje programske skupine "Fizika nizkih energij". Sledila je izvolitev delovnega predsedstva zbora, v katerega so bili imenovani dr. Peter Panjan kot predsednik, France Breclj kot zapisnikar in dr. Matjaž Godec kot član.

Izvoljena je bila tudi verifikacijska komisija v sestavi: Miro Pečar in Bojan Zajec, ki je kasneje poskrbela za tehnično izvedbo volitev. Sledilo je ugotavljanje števila prisotnih članov; na začetku zbora jih je bilo 29.

Ker je bilo to število premajhno, da bi lahko sprejemali sklepe, smo – kot zahteva statut – počakali še pol ure. V tem času je imel dr. Primož Pelicon, vodja Mikroanalitskega centra na Institutu, strokovno predavanje z naslovom: Tandemski pospeševalnik za raziskave materialov.

Potem se je občni zbor nadaljeval po predvidenem dnevnem redu:

1. poročila organov DVTS o delu v preteklem obdobju
  - poročilo predsednika mag. Andreja Preglja
  - finančno poročilo, ki ga je podala blagajničarka društva mag. Alenka Vesel
  - poročilo nadzornega odbora je predstavila njegova predsednica dr. Eva Perman
 Povabilu k razpravi se je odzval le mag. A. Pregelj s pripombo, da bi se bilo treba dodatno potruditi pri pridobivanju novih naročnikov za časopis Vakuumist. Drugih pripomb ni bilo in poročila so bila soglasno sprejeta.
2. Sprejeta je bila razrešnica starim funkcionarjem in odborom.
3. Predložen je bil osnutek, ki ga je pripravil IO DVTS, za člane v novih sestavah IO, nadzornega odbora in častnega razsodišča. Predlog je bil soglasno sprejet in je priložen k poročilu.
4. Predstavitev kandidatov in volitve predsednika DVTS.
 

Sebe in svoje poglede, kako bi vodili Društvo, so predstavili naslednji kandidati:

  - dr. Miran Mozetič
  - dr. Vinko Nemanič
  - dr. Janez Šetina.
 Sledilo je pojasnilo, da se bo po predvidenem sprejemu novega Statuta DVTS volilo novega predsednika

za prvo triletno obdobje in volilo prihodnjega predsednika za drugo triletno obdobje. Ker pa so to prve volitve po tem pravilu, bo v primeru sprejetja takega statuta novi predsednik kandidat z največ glasovi, njegov naslednik pa bo tisti kandidat, ki bo dosegel 2. mesto na teh volitvah.

Potem so bili ponovno prešteti prisotni člani DVTS; bilo jih je 33. Nato so bili razdeljeni volili lističi z imeni vseh treh kandidatov. Rezultat volitev je bil naslednji: M. Mozetič 15 glasov, V. Nemanič 3 glasove in J. Šetina 15 glasov.

Ker sta dva kandidata dobila enako število glasov, je prišlo do manjše zadrege, ker v Statutu taka situacija ni predvidena. Potem smo z javnim glasovanjem soglasno sprejeli sklep, da se izvede drugi krog glasovanja z lističi, na katerih sta le kandidata z več glasovi. Ker je medtem na občni zbor prišel še en član društva, smo ponovno preverili število prisotnih, bilo jih je 34. Rezultat v naslednjem krogu volitev je bil naslednji: dr. Janez Šetina 18 glasov, dr. Miran Mozetič 16 glasov. Za aktualnega predsednika je bil tako izvoljen dr. Janez Šetina, za njegovega naslednika pa dr. Miran Mozetič.

5. Občnemu zboru so bile predložene spremembe Statuta DVTS, dr. Miha Čekada jih je še ustno na kratko predstavil. Ker na predlog ni bilo pripomb, je sledilo javno glasovanje. Spremembe statuta so bile soglasno sprejete.
6. Občnemu zboru sta bila predložena tudi osnutka za dveh pravilnikov:
  - Pravilnik za častne člane Društva
  - Pravilnik o uredniškem odboru revije Vakuumist.
 Navzoči nanju niso imeli pripomb. Bila sta soglasno sprejeta.
7. Pri točki Razno se je dr. Jože Gasperič posebej zahvalil za opravljeno delo pri izdaji knjige Nasveti dr. Petru Panjanu, dr. Antonu Zalarju za predstavitev in DVTS-ju, ki je bil založnik in izvajalec projekta.
 

Sledil je ogled in predstavitev Mikroanalitskega centra na IJS, ki se je končal z družabnim srečanjem in zahvalo predsedujočega občnega zbora gostiteljem za gostoljuben sprejem in izjemno zanimivo predavanje.

Zapisnik sestavil: France Breclj, univ. dipl. ing.

## SPOŠTOVANE ČLANICE IN SPOŠTOVANI ČLANI DRUŠTVA ZA VAKUUMSKO TEHNIKO SLOVENIJE!

Najprej se moram zahvaliti vsem, ki ste mi na volitvah na občnem zboru, ki je bil 6. marca letos, izkazali zaupanje in me izvolili za predsednika društva za obdobje do leta 2006. Zahvaliti se moram tudi mojemu predhodniku, mag. Andreju Preglju, ki je funkcijo predsednika opravljal več kot 12 let, od decembra 1990. Ves čas je vzorno skrbel, da je društvo izdajalo revijo Vakuunist in strokovne knjige, organiziralo svoja redna posvetovanja in srečanja, izobraževalne tečaje, strokovne ekskurzije doma in v tujini ter sodelovalo pri organizaciji mednarodnih srečanj slovenskih in hrvaških vakuumistov ter konference vakuumistov Slovenije, Avstrije, Madžarske in Hrvaške, ki je vsaki dve leti.

Na občnem zboru smo potrdili pomembno spremembo v statutu glede volitev predsednika društva. Na sestankih Izvršilnega odbora (IO) smo razpravljali o različnih možnostih in nazadnje sprejeli, da povzamemo sistem, ki je uveljavljen v mednarodni zvezi IUVSTA in nekaterih drugih nacionalnih vakuumskih zvezah. V IUVSTA imajo v najvišjem vodstvu kolektiven organ, ki ga sestavljajo predsednik ter predsednik iz predhodnega obdobja (past-president) in bodoči predsednik (president-elect), ki opravljata funkciji podpredsednikov. Prednost takega sistema je, da je zagotovljena kontinuiteta vodenja. Bodoči predsednik se ob aktualnem predsedniku že uvaja v delo, medtem ko predsednik iz preteklega obdobja še vedno aktivno sodeluje z aktualnim predsednikom pri vodenju društva in pomaga s svojimi izkušnjami. Ko predsedniku poteče mandat, avtomatsko postane "predsednik iz preteklega obdobja", predsedniško funkcijo prevzame kandidat, ki je bil na predhodnih volitvah izvoljen za bodočega predsednika, na volitvah pa izvolijo novega kandidata za bodočega predsednika.

Ob prehodu na novi sistem smo se v IO odločili, da na občnem zboru najprej potrdimo spremembe v statutu in nato izvedemo volitve. Predsednik naj postane kandidat, ki bo dobil največ glasov, bodoči predsednik pa kandidat, ki se bo uvrstil na drugo mesto. Mandatna doba je tri leta, tako kot v IUVSTA. Po izidu volitev na občnem zboru je postal predsednik za bodoče obdobje dr. Miran Mozetič in upam, da bomo vsi skupaj s preteklim predsednikom mag. Andrejem Pregljem zglede sodelovali pri vodenju društva.

V zadnjih nekaj letih v društvu opazamo, da nimamo podmladka, kar pomeni, da se povprečna starost povečuje. V društvu potrebujemo mlade, ambiciozne in sposobne strokovnjake s svežimi idejami. V času svojega mandata se bom posebej zavzel za to, da najdemo stik z mladimi, ki začenjajo delo na področju vakuumске znanosti in tehnologij in jih pritegnemo k aktivnemu delu v društvu.

Tudi stik med društvom in slovensko industrijo je oslabil, kar se kaže v zmanjšanem zanimanju za izobraževalne tečaje društva. To ne pomeni, da ljudje v industriji ne potrebuje dodatnega znanja, ki jim ga lahko posredujemo strokovnjaki DVTS, temveč je bolj posledica sedanjih težkih ekonomskih razmer v naši industriji. Industrija je tudi prešla proces privatizacije, ko se novi lastniki še ne zavedajo dovolj, kako pomembno je znanje zaposlenih za dvig produktivnosti. V IO bomo analizirali še druge vzroke za zmanjšano zanimanje za naše tečaje in ustrezno ukrepali. Po potrebi bomo našim uveljavljenim izobraževalnim tečajem dodali nove vsebine.

Mislim, da smo kot strokovno društvo z razmeroma majhnim številom aktivnih članov lahko ponosni na našo revijo Vakuunist, ki jo že dolga leta zglede pripravljajo in ureja dr. Peter Panjan. Revija je pomembna za redno obveščanje naših članov. V njej lahko preberete razne novice o delu društva, prispevke iz zgodovine vakuumске tehnike, uporabne napotke za delo z vakuumskimi napravami in tudi znanstvene prispevke naših članov o raznih vakuumskih tehnologijah. Pomembno je, da imajo v njej možnost objavljati predvsem mladi raziskovalci in predstaviti zanimivosti s svojega področja dela širšemu krogu. S tem si pridobivajo tudi izkušnje za zahtevnejše objave v tujih revijah.

V času, ki je pred nami, ko se bomo priključili Evropski zvezi, bomo morali aktivno sodelovati z drugimi državami na vseh področjih, tudi v znanosti. Neposredni osebni stiki s tujimi znanstveniki in uveljavljenimi raziskovalnimi inštituti bodo ključnega pomena pri našem vključevanju v mednarodne projekte. Za navezavo novih stikov in krepitev obstoječih se moramo udeleževati mednarodnih znanstvenih srečanj, še boljše pa je, če jih organiziramo pri nas. V juniju 2004 bo v naši neposredni bližini svetovni vakuumski kongres v Benetkah in upam, da se ga boste aktivni člani DVTS udeležili v čim večjem številu. Septembra 2004 pa bo naše društvo v Portorožu organiziralo jubilejno deseto konferenco vakuumistov Slovenije, Avstrije, Madžarske in Hrvaške (JVC-10), ki se ji bosta najbrž pridružili še Češka in Slovaška. Tudi tu računam na vašo čim številčnejšo udeležbo.

Prav gotovo imate tudi vi kakšno idejo, kako bi bilo mogoče izboljšati in obogatiti naše izobraževalne tečaje, k delu pritegniti nove mlade člane in še bolj približati akcije društva vašim potrebam. Zato vas vabim, da posredujete vaše predloge članom IO ali neposredno meni na naslov:

Dr. Janez Šetina  
Inštitut za kovinske materiale in tehnologije  
Lepi pot 11, 1000 Ljubljana  
Tel.: (01) 4701 976, e-pošta: janez.setina@imt.si

# scan

in  
**PFEIFFER VACUUM**

**VSE ZA VAKUUM**

tel.: 04-27 50 200

fax.: 04-27 50 240

[www.scan.si](http://www.scan.si)

[scan@siol.net](mailto:scan@siol.net)

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



## Podtlačni zgoščevalnik



Prvi ročni detektor  
nevarnih kemijskih snovi  
CHEMPRO 100



CHEMPRO  
100



MILESTONE



MICROWAVE  
LABORATORY SYSTEMS

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

1989



2002

Podrobnejše informacije dobite v podjetju  
**DR. NEMO, d.o.o.**

proizvodnja, zastopstvo, tehnična podpora  
in svetovanje  
Štrekljeva 3, 1000 Ljubljana

tel.: 01/241 03 00

fax: 01/241 03 10

elektronska pošta: dr-nemo@dr-nemo.si