

ICONIS MUS XI



Fig. IV.

# VAKUUMIST

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



Fig. II.

44 let  
DVTS

LJUBLJANA, DECEMBER 2005

ISSN 0351-9716

LETNIK 25, ŠT. 4 2005

UDK 533.5.62:539.2:669-982

# scan

in  
**PFEIFFER VACUUM**

**VSE ZA VAKUUM**

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

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)

# VSEBINA

## ČLANKI

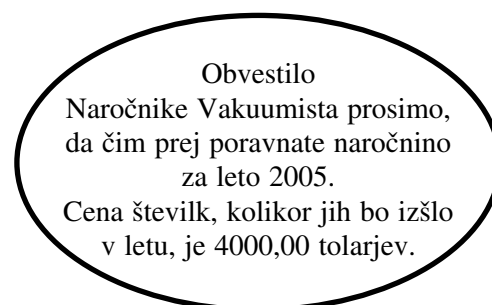
* Optični profilometer (Marina Santo Zarnik, Janez Holc) .....	4
* Merjenje mikrotrdote trdih PVD-prevlek z nanoindenterjem (2. del) (Matjaž Panjan, Miha Čekada) .....	8
* Magnetronsko naprševanje tankih plasti (Peter Panjan, Miha Čekada) .....	16
* Preiskava značilnosti nizkotlačne plazme vodne pare z optično emisijsko spektroskopijo (Nataša Glavan, Nikša Krstulović, Nino Čutić, Slobodan Milošević, Uroš Cvelbar, Alenka Vesel, Aleksander Drenik, Miran Mozetič) .....	23
* Slovenke raziskujejo z vakuumskimi tehnikami (Stanislav Južnič, Maja Remškar) .....	28

## NASVETI

* Elektropoliranje (Darja Kek Merl) .....	34
---	----

## DRUŠTVENE NOVICE

* Strokovna ekskurzija DVTS v Nuklearno elektrarno Krško .....	35
--	----



## SPONZORJI VAKUUMISTA:

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

## VAKUUMIST

Izdaja Društvo za vakuumsko tehniko Slovenije

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

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

**Tehnični urednik:** Miro Pečar

**Lektor:** dr. Jože Gasperič

**Korektor:** dr. Miha Čekada

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

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

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

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

**Oblikovanje naslovne strani:** Ignac Kofol

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

**Naklada:** 400 izvodov

# OPTIČNI PROFILOMETER

Marina Santo Zarnik<sup>1,2</sup>, Janez Holc<sup>2</sup>

<sup>1</sup> HIPOT-RR, d. o. o. Raziskave in razvoj tehnologij in sistemov, Trubarjeva 7, 8310 Šentjernej

<sup>2</sup> Institut "Jožef Stefan", Jamova 39, 1000 Ljubljana

## POVZETEK

Na Odseku za elektronsko keramiko Instituta "Jožef Stefan" smo s sredstvi Evropskega sklada za regionalni razvoj v okviru Centra odličnosti "Materiali za elektroniko naslednje generacije ter drugih prihajajočih tehnologij" kupili optični profilometer Viking proizvajalca Solarius Inc. Profilometer uporabljamo za karakterizacijo površin debelih plasti, nanesenih z različnimi metodami na keramične in kovinske podlage.

Brezkontaktni profilometer omogoča karakterizacijo površin, ki jih s kontaktnim načinom merjenja ni mogoče karakterizirati. To so v debeloplastni tehnologiji natisnjene in posušene paste, barve, mehke plastike, razni nanosi na papirju, plastiki, kovinah, merjenje mehanskih deformacij plastike in kovin ipd. Postopek merjenja je hiter, možno je merjenje profila 2D in 3D.

## Optical surface profiler

### ABSTRACT

An optical surface profiler gives excellent performance when it comes to measurements of roughness, relief and fine texture for a large number of materials and in numerous industrial and research applications. The most important feature for such measurement equipment is the treatment of surfaces that cannot be measured using tactile instruments, for example, measurements of the surfaces of wet films and coatings. In order to meet the requirements for these kinds of measurements in the Electronic Ceramics Department of the Jožef Stefan Institute, the Viking modular surface measuring system from Solarius™, was obtained in the frame of the national Centre of Excellence: "Materials for Electronics of the Next Generation and Other Emerging Technologies". This particular configuration of the Viking non-contact profiler system is equipped with two different optical sensors: a high-resolution Nobis® optical sensor (for measurements in the vertical range of 300 µm and with a vertical resolution of 10 nm) and a laser sensor (for the measurement range up to 5 mm and with a resolution of 1 µm). This way the system meets a wide variety of accurate 2D and 3D surface inspections and provides the operator with the ideal tool for thick-film measurements.

## 1 OSNOVNE ZNAČILNOSTI MERILNEGA SISTEMA IN PRINCIP MERJENJA

Optični profilometer Viking – Solarius je merilni sistem, ki omogoča brezkontaktno meritev profilov. Namenjen je predvsem za merjenje in analizo hrapavosti površin, merjenje debeline nanosov (tanke plasti debeline reda nekaj 100 nm, debele plasti do debelin več 10 µm) ter merjenje ukrivljenosti podlage zaradi interakcije med podlago in nanosom, ki so posledica različnih termičnih raztezkov, kemijskih interakcij in/ali drugih efektov. Zaradi prilagodljive konstrukcije je merilni sistem uporaben tudi za meritve statičnih in kvazistatičnih deformacij površin, ki so posledica različnih mehanskih ali električnih obremenitev.

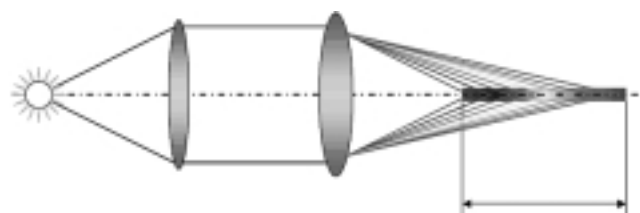
Merilni sistem vključuje dva merilna senzorja: senzor Nobis® (ki deluje po principu barvnega razklona) z merilnim območjem 300 µm in vertikalno ločljivostjo 10 nm ter laserski senzor z merilnim območjem 5 mm in vertikalno ločljivostjo 1 µm (premer žarka: 30 µm).



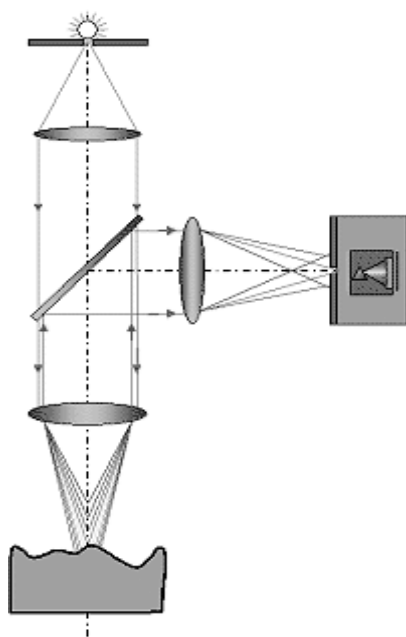
Slika 1: Optični profilometer Viking – Solarius s senzorjem Nobis®

Senzor Nobis® izkorišča barvno napako optičnih leč, tj. lastnost optičnih leč, da fokusirajo svetlobo različnih valovnih dolžin vzdolž optične osi. Bela svetloba se ob prehodu skozi lečo objektivna razkloni vzdolž optične osi, kot je shematično prikazano na sliki 2. Merilno območje senzorja je podano z razdaljo med fokusnima točkama največje in najmanjše valovne dolžine, ki ju še zazna spektrometer.

Princip merjenja s senzorjem Nobis je shematično prikazan na sliki 3. Senzor uporablja močan izvir bele svetlobe, ki se na objektivu, postavljenem navpično nad merjeno površino, razkloni vzdolž optične osi. Od površine odbita svetloba z določeno valovno dolžino se preko polprepustnega zrcala usmeri v spektrometer. Poznanje zveze med valovno dolžino in razdaljo fokusne točke omogoča določanje višine oz. globine



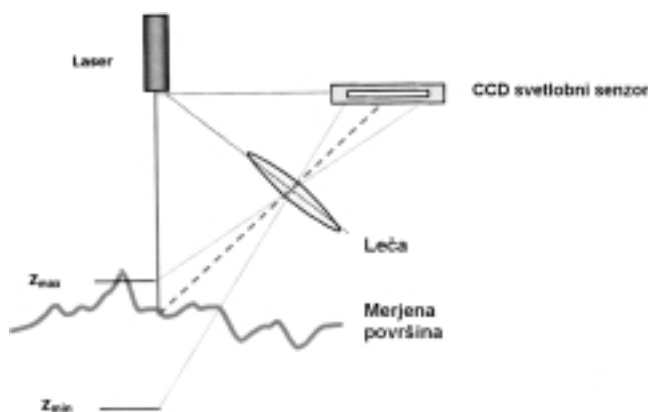
Slika 2: Barvni razklon bele svetlobe na objektivu



Slika 3: Princip merjenja višine površine s senzorjem Nobis

opazovane točke na merjeni površini. Do spektrometra pride samo tista svetloba, ki je fokusirana točno na merjeno površino. Zato med meritvijo ni treba premikati objektiv, kot je to primer pri klasičnih konfokalnih sistemih. Merilno glavo, ki je brez gibljivih delov, se pred meritvijo ročno fiksira na ustrezno razdaljo od površine merjenca tako, da je njegova površina v merilnem območju. Med meritvijo merilna glava miruje. Merjenec je na merilni mizici, ki se premika v poljubni smeri v horizontalni ravnini v območju 100 mm × 100 mm. Maksimalna hitrost pomikanja optične mizice je 30 mm/s, tako lahko na vzorcu velikosti nekaj kvadratnih milimetrov izmerimo 3D-profil površine z rastrom 1 μm v nekaj urah.

Laserski senzor deluje po principu laserske triangulacije, ki je shematsko prikazana na sliki 4. Laserski žarek je usmerjen na opazovano površino. Višina oz. globina merjene točke se izračuna na



Slika 4: Princip merjenja višine vzorca z lasersko triangulacijo



Slika 5: Merilni sistem Viking z lasersko glavo

osnovi paralakse med laserskim žarkom in točko opazovanja, to je svetlobnim senzorjem (CCD).

Merilni sistem z lasersko glavo je prikazan na sliki 5. Bistvena prednost tega sistema je veliko merilno območje, saj omogoča meritve profilov v območju do 5 mm.

V tabeli 1 so zbrane nekatere pomembne prednosti in slabosti obeh senzorjev merilnega sistema Solarius tip Viking.

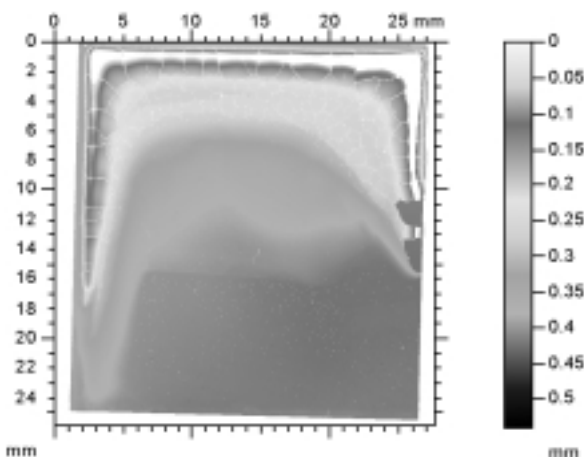
Tabela 1: Primerjava senzorja Nobis in laserskega senzorja

Senzor	Prednosti	Slabosti
Nobis	velika vertikalna ločljivost, možnost merjenja prozornih, mehkih in "mokrih" površin, hitrost merjenja, velika horizontalna ločljivost	meritev debeline nekaterih optično reflektivnih materialov, kot na primer tanka napršena zlata plast debeline 100 nm na siliciju
Laserski	široko merilno področje (nekaj milimetrov)	občutljivost za sence, manjša ločljivost, majhna horizontalna ločljivost

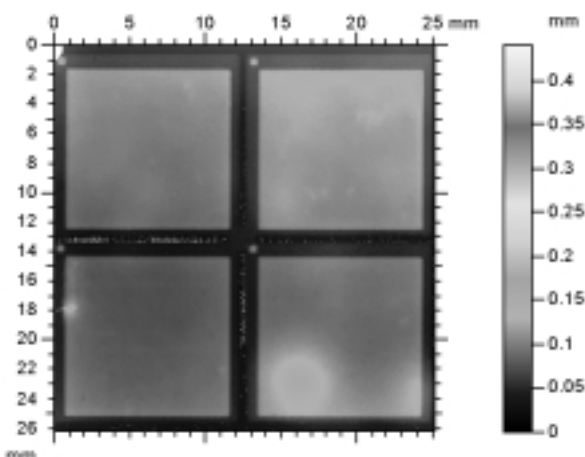
## 2 NEKAJ PRIMEROV UPORABE OPTIČNEGA PROFILOMETRA

Navedli bomo nekaj primerov uporabe optičnega profilometra v debeloplastni tehnologiji. Plasti so po nanosu debele nekaj 10 μm, odvisno od uporabljene tehnologije in lastnosti materiala.

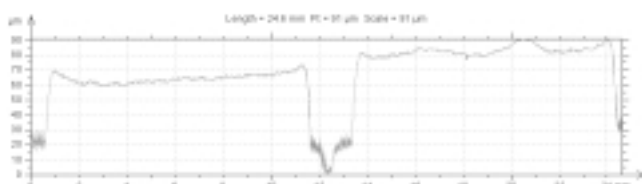
Prvi primer uporabe je prikazan na sliki 6. Z elektroforezo smo na korundno podlago, prevlečeno s tanko plastjo platine, ki nam je rabila kot elektroda, nanесли plast (Pb,La)(Zr,Ti)O<sub>3</sub> (PLZT) in jo sintrali. Zaradi neenakomernega nanosa, ki je posledica neoptimizirane sestave suspenzije in pogojev nanašanja, je bila debelina nanosa na spodnji strani in robovih nekajkrat večja kot v središču. Na robovih je plast po žganju zaradi predebelega nanosa PLZT razpokala. Bela površina na sliki 6 je območje zunaj merilnega področja senzorja Nobis.



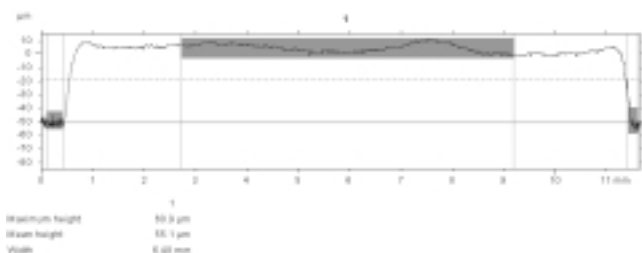
**Slika 6:** Primer 3D-površine PLZT-plasti, nanesene z elektroforezo na Pt/korundno podlago in žgano. Za meritev je bila uporabljena merilna glava Nobis. Vzorec je med elektroforezo visel tako, da je bil debelejši del globlje v suspenziji. Merilna lestvica prikazuje izmerjeno globino v mm.



**Slika 7a:** Površina debeloplastnega preskusnega vzorca: LTCC-podlaga s tiskanim in žganimi debelimi plastmi PZT in zlatimi elektodami



**Slika 7b:** Izbran profil vzdolž daljice AB iz serije profilov, ki so rezultat meritve na sliki 7a



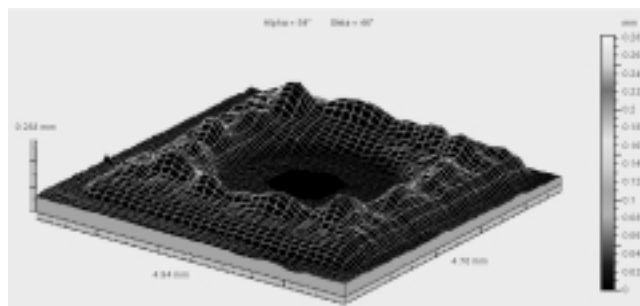
**Slika 7c:** Analiza merilnih rezultatov: izračun debeline PZT-plasti na detajlu desne strani profila s slike 7b

Slika 7a prikazuje rezultate meritev površine debeloplastnega vzorca, izdelanega po postopku sitotiska. Na keramični podlagi z nizko temperaturo žganja (Low Temperature Cofired Ceramic – LTCC) smo nanesli elektrode iz tanke plasti zlata in debelo plast keramike  $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$  (PZT). Merili smo debelino nanosov in ukrivljenost vzorca. Meritev zelo nazorno pokaže tudi različne defekte na površini. Iz merilnih rezultatov je možno izbrati posamezne profile ter jih dodatno analizirati. Na sliki 7b je prikazan izbran profil vzdolž daljice AB, medtem ko slika 7c prikazuje primer analize merilnih rezultatov oz. meritev debeline nanosa PZT-plasti.

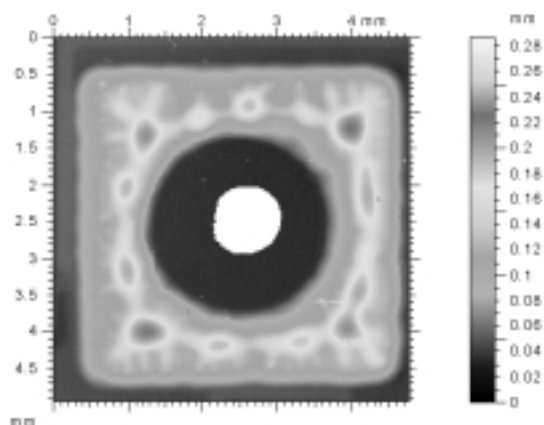
Slike 8a-8e prikazujejo primer meritve debeline nanosa lepila za pritrjevanje silicijevega senzorja tlaka z uporabo senzorja Nobis in laserskega senzorja.



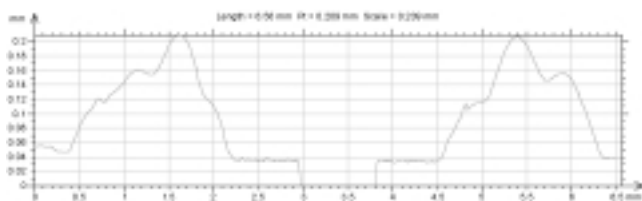
**Slika 8a:** Preskusni vzorec: Debeloplastni vzorec z nanosom lepila za pritrjevanje silicijevega senzorja tlaka (levo) in prilepljeno silicijevo tabletko (desno)



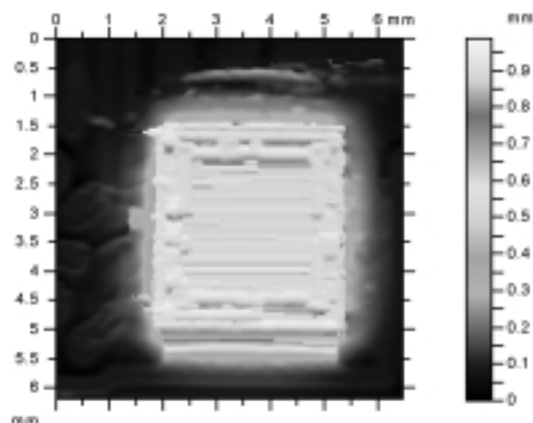
**Slika 8b:** 3D-prikaz izmerjene površine nanosa lepila (s slike 8a, levo)



**Slika 8c:** Analiza debeline nanosa lepila za pritrjevanje silicijevega senzorja tlaka



**Slika 8d:** Meritev površine vzorca z zalepljeno tabletko (s slike 8a desno) z laserskim senzorjem. Ker je višina silicijeve tabletko večja od merilnega območje senzorja Nobis, smo uporabili laserski senzor.



**Slika 8e:** 3D-prikaz izmerjene površine vzorca s slike 8d. Slabša ločljivost in izrazite sence, predvsem na desni strani vzorca, se izraža v neostrem prehodu.

Nobis zelo primeren za merjenje hrapavosti različnih površin, debeline nanosov tankih in debelih plasti ter ukrivljenosti podlage zaradi interakcije med podlago in nanosom, ki so posledica različnih termičnih raztezkov, kemijskih interakcij in/ali drugih efektov. Zaradi različne odbojnosti in (delne) presojnosti nekaterih materialov so možne težave pri meritvah tankih plasti, debelih do nekaj 100 nm, tako da moramo biti v takih primerih dodatno previdni pri analizi in interpretaciji merilnih rezultatov. Rezultati, ki smo jih dobili pri meritvah plasti, debelih od 1  $\mu\text{m}$  do več 10  $\mu\text{m}$ , so potrdili veliko uporabnost merilnega sistema, predvsem za kontrolo priprave vzorcev, izdelanih s postopki debeloplastnega sitotiska. Z uporabo laserskega senzorja, ki je namenjen za širše merilno področje, pa je sistem Viking primeren za meritve in analizo različnih tridimenzionalnih struktur in hibridnih debeloplastnih vezij. Zaradi prilagodljive konstrukcije in dostopnosti premikajoče se merilne mizice je merilni sistem uporaben tudi za meritve statičnih in kvazistatičnih deformacij površin, ki so posledica različnih mehanskih ali električnih obremenitev pri senzorskih aplikacijah ali aktuatorjih, ki so ravno tako pomemben predmet raziskav na odseku.

### 3 Sklep

Meritve, ki smo jih naredili na različnih vzorcih, so pokazale, da je merilni sistem Viking s senzorjem

### 4 Literatura

<sup>1</sup>Priročnik za uporabo profilometra Viking, Solarius Inc.

<sup>2</sup><http://www.digitalsurf.fr/en/oemnobisprinciples.htm>

## MERJENJE MIKROTRDOTE TRDIH PVD-PREVLEK Z NANOINDENTERJEM (2. del)

Matjaž Panjan, Miha Čekada

Institut "Jožef Stefan", Jamova 39, 1000 Ljubljana

### POVZETEK

Naprave za zaznavanje globine vtisa (DSI – depth-sensing indentation) so naprave, ki omogočajo meritve trdote na mikro- in nanopodročju. Delujejo tako, da se v material vtiskuje diamantna konica in se sproti zapisujejo podatki o sili in globini konice. Iz krivulje, ki jo dobimo iz obremenjevanja in razbremenjevanja, lahko izračunamo trdoto, elastični modul ter elastično in plastično deformacijsko energijo. V članku je opisan princip delovanja naprave za zaznavanje globine vtisa, analiza, s katero izračunamo omenjene parametre, ter velikost plastične cone, ki nastane med vtiskovanjem konice v material. V zadnjem poglavju so opisani trije načini merjenja trdote tankih plasti: pravokotno na površino s spreminjanjem obtežitve, na prečnem prerezu pri konstantni obtežitvi in na poševnem prerezu pri konstantni obtežitvi. Prkazani so tudi primeri meritev na trdih prevlekah.

### Measurements of PVD hard coatings microhardness by nanoindenter (Part 2)

#### ABSTRACT

Depth-sensing indentation testing is a method for measurements of hardness in micro- and nanorange. Measurement is done by indentation of diamond indenter into the material with simultaneous recording of force and depth of indenter. From load-displacement curves one can calculate hardness, elastic modulus and elastic or plastic deformation energy. The paper describes principles of depth-sensing indentation method, analysis of parameters from load-displacement curve and the size of a plastically deformed zone which forms when an indenter is pushed into the material. The last chapter describes three different techniques of hardness depth profiling: perpendicular to the surface with variation of load, on cross-section at constant load and on small-angle cross-section at constant load. Examples of measurements on hard coatings are shown.

### 1 OSNOVE MERJENJA TRDOTE

Ljudje so se že zelo zgodaj naučili razlikovati med trdimi in mehkiimi snovmi, ki so jih uporabljali za različna orodja ali ko so z ugrizom v kovancec preizkušali njegovo pristnost. Nemški mineralog Friederich Mohs je za razlikovanje trdote mineralov uporabil isto spoznanje, da trši material razi mehkejšega, in napravil lestvico trdote. V tej lestvici so minerali razdeljeni na deset stopenj trdote (najmehkejši je lojevec (1), najtrši pa diamant (10)). Minerali so izbrani tako, da tisti z večjo številko razi tistega z manjšo (npr. 5 razi 4). Danes se lestvica še vedno uporablja, vendar za tehnološko uporabo ni priročna.

Merjenje trdote z vtisom je leta 1900 predstavil švedski metalurg Johan Brinell. Pri tem načinu v material vtisnemo trdo konico določene oblike in iz velikosti vtisa določimo trdoto. Danes poznamo veliko različnih preskusov, ki se v osnovi razlikujejo samo po obliki in materialu konice (tabela 1). Za merjenje

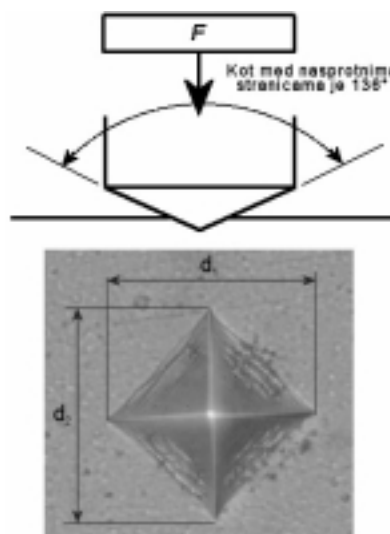
trdote masivnih materialov se uporabljata Brinellova in Rockwellova metoda, za tanke prevleke pa Vickersova, Knoopova in Berkovicheva metoda. Vsaka od metod uporablja svojo lestvico in med njimi obstajajo samo empirične zveze. Še več, tudi pri dani metodi so rezultati odvisni od sile in časa vtiskovanja, zato poleg vrednosti trdote podajamo še ta dva parametra (npr. 5000 H<sub>K</sub> 5/20 pomeni trdoto 5 kN/mm<sup>2</sup>, izmerjeno s Knoopovo metodo pri sili 5 N in času vtiskovanja 20 s).

Vse zgoraj omenjene tehnike delujejo na enak način. Z vnaprej določeno silo potisnemo v material konico standardne oblike, pustimo, da sila deluje določen čas, nato pa obtežitev odmaknemo ter pod optičnim mikroskopom izmerimo velikost vtisa. Trdota je definirana kot razmerje med silo konice  $F$  in površino nastalega vtisa  $A$

$$H = \frac{F}{A} \quad (1.1)$$

Za primer pogledimo Vickersov preskus. Pri tem preskusu se za konico uporablja štiristrana piramida iz diamanta ali safirja (kot med stranskima ploskvama je 136°). Z izbrano silo najprej napravimo vtis in ga pogledamo pod optičnim mikroskopom. Površino nastalega vtisa določimo iz diagonal  $d_1$  in  $d_2$  (slika 1), saj je ta povezana z geometrijo konice:  $A = d^2/2 \sin(68^\circ)$ . Vickersova trdota (HV) je potem enaka:




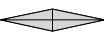

$$HV = 2 \sin(68^\circ) \frac{F}{d^2} \quad (1.2)$$



Slika 1: Vickersova konica in vtis



**Tabela 1:** Pregled najpogosteje uporabljenih metod za merjenje trdote na klasičen način

Metoda	Konica	Material konice	Definicija in opombe
Brinell 	polkrožen profil	jeklo, volframov karbid	$H_B = \frac{2F}{\pi D(D - \sqrt{D^2 - d^2})}$ $D$ – premer krogle, $d$ – premer vtisa
Rockwell 	polkrožen profil, stožec	jeklo, diamant	Rockwellova trdota je razlika med globino vtisa pri mali in veliki obtežitvi. Glede na obliko konice ter začetne in končne obtežitve poznamo 18 različnih lestvic trdote.
Vickers 	štiristrana piramida	diamant	$HV = \frac{2 \sin(a/2)F}{d^2}$ $d$ – premer vtisa, $a = 136^\circ$ (kot med nasprotnima stranicama)
Knoop 	romboidna piramida, razmerje diagonal 7:1	diamant	$H_K = \frac{cF}{l^2}$ $l$ – dolžina daljše diagonale vtisa, $c = 14,2$ . Zaradi dolge diagonale ima ta metoda prednost pred Vickersovo pri trdih prevlekah in majhnih obtežitvah.
Berkovitch 	tristrana piramida	diamant	$H_{Be} = \frac{\sin^2 \beta \tan \delta F}{3 \cos \beta s^2}$ $s$ – dolžina stranice osnovne ploskve, $\beta = 24,7^\circ$ (kot med stranico in osnovno ploskvijo), $\delta = 30^\circ$

Za diagonalo  $d$  vzamemo povprečno vrednost izmerjenih diagonal. Diagonala je za idealno Vickersovo konico približno 7-krat večja od globine vtisa ( $d \approx 7h$ ). Pri tem naj omenimo, da so iz zgodovinskih razlogov enote pri Vickersovem preskusu  $\text{kg/mm}^2$  in ne  $\text{N/mm}^2$ , tako da v enačbi (1.2) dejansko nastopa masa in ne sila. Po navadi sploh ne navajamo enot, ampak samo zapišemo število in oznako za trdoto (npr:  $HV = 2000$ ). Poleg števila je treba navesti tudi silo (oziroma maso uteži), pri kateri je bil preskus narejen, saj se trdota (posebej pri majhnih silah) spreminja tudi v odvisnosti od sile. Klasični merilnik trdote je prikazan na sliki 2.

Slabost klasičnih merilnikov je subjektivno odčitavanje velikosti vtisov, kar lahko prinese večje napake.

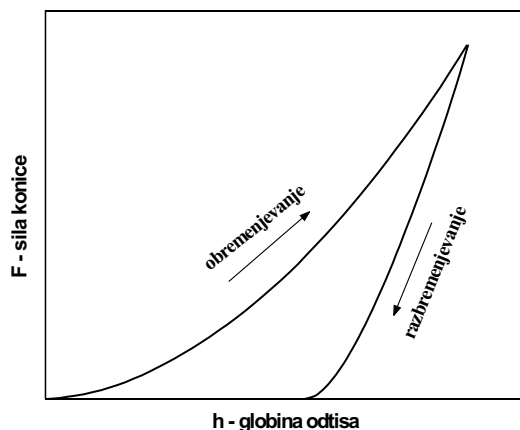
**Slika 2:** Merilnik mikrotrdote

Ta problem je posebej izrazit pri majhnih obtežitvah (pod 0,25 N), kjer je velikost vtisa na trdih prevlekah že tako majhna, da je na meji ločljivosti optičnega mikroskopa, zato so napake lahko precejšnje.

Metode za merjenje trdote iz tabele 1 so danes standard za kontrolo kvalitete v industriji. Zgoraj omenjeni načini preskušanja se uporabljajo v makro- ( $2 \text{ N} \leq F \leq 30 \text{ kN}$ ) ter mikropodročju ( $F < 2 \text{ N}$ , globina vtisa  $h > 0,2 \mu\text{m}$ ). V zadnjih desetletjih pa se je povečalo zanimanje za merjenje mehanskih lastnosti manjših volumnov snovi, kot so npr. tanke plasti ali posamezne faze spojin. Danes se meri trdoto z globino vtisa na nanometrski skali. Nastali vtisi so tako majhni, da jih ne moremo odčitati z optičnim mikroskopom, zato se uporablja tehnika dinamičnega (nano)globinskega vtiskanja (DSI), kjer ni več treba določiti velikosti vtisa. Natančno jo bomo opisali v naslednjem poglavju.

## 2 MERJENJE TRDOTE Z NAPRAVO ZA ZAZNAVANJE GLOBINE VTISA

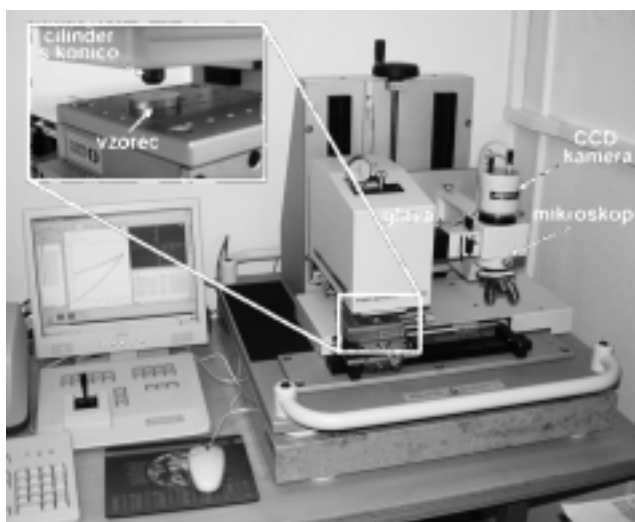
Pri novejših napravah, s katerimi merimo v mikro- in nanopodročju (po ISO-standardu <sup>(1)</sup> je mikropodročje za  $F < 2 \text{ N}$  in  $h > 0,2 \mu\text{m}$ , nanopodročje pa za  $h \leq 0,2 \mu\text{m}$ ), ni potrebno optično odčitavanje vtisov. S tem se izognemo napakam zaradi pristranskega odčitavanja. Trdota se izračuna samo iz krivulje sile v odvisnosti od globine vtisa  $F(h)$ . Takim napravam pravimo *naprave za zaznavanje globine vtisa* (DSI – depth-sensing indentation).



**Slika 3:** Shematski prikaz krivulje sile konice v odvisnosti od globine vtisa (Pravilen izraz bi bil globina vtisa v odvisnosti od sile, saj se globina spreminja glede na silo konice. Vendar uporabljamo izraz sila v odvisnosti od globine vtisa, ker se tako navaja v večini literature). Pri obremenjevanju se konica vtiskuje v material, pri razbremenjevanju pa se globina vtisa zmanjšuje zaradi elastičnosti materiala.

Naprava deluje tako, da vtiskamo diamantno konico (Vickersove ali Berkovicheve oblike) v vzorec in po doseženi maksimalni sili konico (z enako ali različno hitrostjo) odmaknemo. Med obremenjevanjem in razbremenjevanjem se zapisujejo podatki o globini in sili konice. Rezultati take meritve nam dajo celoten potek deformacije v obliki krivulje  $F(h)$  (slika 3). Obtežitveni del krivulje pomeni odpornost vzorca proti prodiranju konice v material ter izraža elastične in plastične lastnosti preskušane materiala. Razbremenitveni del krivulje pa vsebuje podatke o elastični relaksaciji vtisa. Iz teh krivulj lahko ob poznanju geometrije konice izračunamo trdoto, elastični modul ter elastično in plastično energijo vzorca.

Napravo za zaznavanje globine vtisa smo pred kratkim dobili na Odseku za tanke plasti in površine Instituta "Jožef Stefan" (slika 4). Sestavljata jo dva

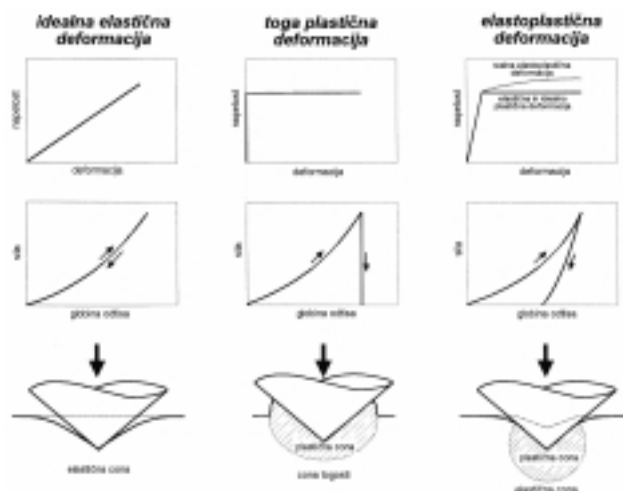


**Slika 4:** Naprava za zaznavanje globine vtisa Fischerscope® H100 C

glavna dela: glava za vtiskovanje, ki izmeri krivuljo globine vtisa v odvisnosti od sile, in optični mikroskop, s katerim izberemo želeno mesto na vzorcu. Glavo sestavljajo cilindri, v katerem je diamantna konica Vickersove oblike, generator sile in senzor odmika. Cilinder pritiska na vzorec s silo 20 N zato, da se ta med meritvijo ne premakne. Naprava omogoča meritve v območju sil od 0,4 mN do 1000 mN z natančnostjo sile 0,2  $\mu$ N in natančnostjo globine vtisa 0,1 nm. Naprava je v osnovi namenjena za merjenje tankih plasti, vendar lahko z njo merimo tudi trdoto in elastični modul barv, lakov, gum ter drugih masivnih materialov.

## 2.1 Analiza krivulje sila-globina vtisa

Analiza temelji na predpostavki, da se površina pod konico deformira delno elastično in delno plastično. Na sliki 5 so prikazani diagrami napetosti od deformacije, sile od globine vtisa ter ustrezne sheme deformacije površine za različne vrste deformacij. V primeru idealne elastične snovi je napetost linearno odvisna od deformacije. Delo, ki ga opravi konica ob obremenjevanju, se povrne ob razbremenjevanju in material se popolnoma relaksira, zato na vzorcu ne opazimo vtisa. Obremenitveni in razbremenitveni del krivulje sile v odvisnosti od globine vtisa se zato skladata. Pri togi plastični deformaciji je napetost pod materialom konstantna. Delo, ki ga opravi konica, se v celoti porabi za plastično deformacijo. Zaradi togosti se volumen ohranja, zato se material nabere na površini. Ker v snovi ni elastične deformacije, se pri razbremenjevanju ne povrne nič energije in globina vtisa ostane enaka kot pri maksimalno doseženi sili. Materiali niso



**Slika 5:** Shematski prikaz krivulj napetosti od deformacije, sile konice od globine vtisa ter profilov vtisa pri maksimalni obtežitvi in po odstranitvi konice za idealno elastične, toge plastične in elasto-plastične materiale <sup>(2)</sup>

idealni, ampak se vedejo deloma elastično in deloma plastično, pravimo, da se deformirajo elastoplastično.

Poglejmo sedaj natančneje, kako iz krivulje sile v odvisnosti od globine vtisa dobimo trdoto, elastični modul ter elastično in plastično energijo. Postopek sta razvila Oliver in Pharr<sup>(3)</sup>, temelje zanj pa je postavil Sneddon<sup>(4)</sup>, ki je izračunal zvezo med silo, globino vtisa in površino vtisa za kontakt med polneskončno elastično površino ter togo konico različnih oblik. Sneddon je definiriral *togost stika*  $S$  (contact stiffness) kot odvod sile po globini za primer, ko ni plastične deformacije:

$$S \equiv \left. \frac{dF}{dh} \right|_{\text{elast. def.}} \quad (2.1)$$

Togost stika predstavlja začetek strmine krivulje pri razbremenitveni krivulji in je po Sneddonu enaka:

$$S = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \frac{E}{1-\nu^2} \sqrt{A_p} \quad (2.2)$$

$E$  in  $\nu$  sta elastični modul in Poissonovo število preiskovane snovi,  $A_p$  pa je projekcija površine stika pri maksimalni sili. Enačba (2.2) velja samo, če predpostavimo idealno togo konico. To pa ni res pri merjenju zelo trdih snovi, saj se (diamantna) konica tudi elastično deformira. Elastično deformacijo konice upoštevamo tako, da dodamo še njen elastični modul. Če predpostavimo, da se konica in vzorec vedeta kot zaporedje dveh vzmeti, lahko zapišemo "reduciran elastični modul"  $E_r$

$$\frac{1}{E_r} = \frac{1-\nu_i^2}{E_i} + \frac{1-\nu^2}{E} \quad (2.3)$$

kjer sta  $E_i$  in  $\nu_i$  elastični modul in Poissonovo število konice. Za diamantno konico je  $E_i = 1141$  GPa in  $\nu_i = 0,07$ . Stik med konico in vzorcem lahko v tem primeru modeliramo kot kontakt med popolnoma togo konico in izotropno polneskončno snovjo z elastičnim modulom  $E_r$ . Sedaj lahko enačbo (2.2) preoblikujemo v:

$$S = \frac{2}{\sqrt{\pi}} E_r \sqrt{A_p} \quad (2.4)$$

Ta enačba se imenuje kanonična Sneddonova togost. Če poznamo Poissonovo število, lahko skupaj z enačbo (2.3) iz nje izračunamo elastični modul materiala  $E$ , sicer pa se zadovoljimo z "vtisnim modulom" (indentation modulus)  $I = E/(1-\nu^2)$ .

## 2.2 Definicije trdot

Pri napravah za zaznavanje globine vtisa se definicija trdote razlikuje od trdote, kot jo definiramo pri klasičnem načinu merjenja (enačba (1.2)). Dejansko je definiranih več vrst trdot, vendar se po ISO-standardu<sup>(1)</sup> uporabljata Martensova trdota  $HM$  in vtisna trdota

$H_{IT}$ , ki je povezana z Vickersovo trdoto  $HV$ . **Martensova trdota** je definirana kot trenutna sila  $F$ , deljena s ploščino (in ne projekcijo) konice v vzorcu  $A_s$  na globini  $h$ :

$$HM = \frac{F}{A_s(h)} \quad (2.5)$$

Martensovo trdoto se meri samo med obremenjevanjem in po navadi podajamo le vrednost, ki jo ima pri maksimalni sili. Navajamo jo v enotah N/mm<sup>2</sup>. Martensova trdota je torej po definiciji odpornost materiala proti plastični in elastični deformaciji. Definirana je samo za konici s štiristrano (Vickers) in tristrano (Berkovich) piramido. Za idealne konice lahko iz geometrije izračunamo ploščino  $A_s$

$$\begin{array}{ll} \text{a) Vickersova konica} & \text{b) Berkovichova konica} \\ A_s(h) = \frac{4 \sin(\alpha/2)}{\cos^2(\alpha/2)} h^2 & A_s(h) = \frac{3\sqrt{3} \tan(\alpha)}{\cos(\alpha)} h^2 \end{array} \quad (2.6)$$

kot  $\alpha$  je pri Vickersovi piramidi 136° ( $A_s(h) \approx 26,43h^2$ ), pri Berkovichevi pa 65,3°.

**Vtisna trdota**  $H_{IT}$  je definirana kot maksimalna sila  $F_{\max}$ , deljena s projekcijo ploščine kontakta med konico in vzorcem  $A_p$ , ki jo določimo iz krivulje  $F(h)$

$$H_{IT} = \frac{F_{\max}}{A_p} \quad (2.7)$$

Vtisna trdota je torej merilo za odpornost materiala proti plastični deformaciji.

V primeru popolnega plastičnega kontakta je vtisna trdota povezana z mejo plastičnosti  $\sigma_y$ <sup>(5)</sup>

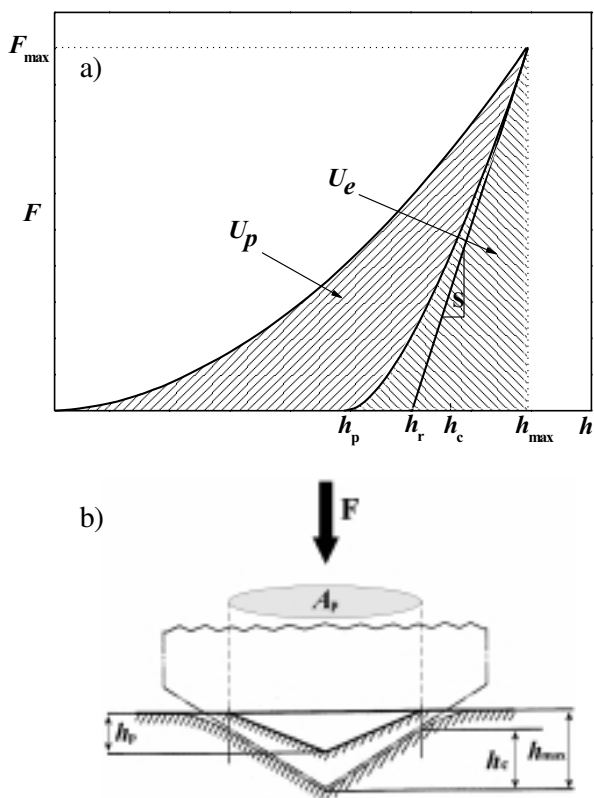
$$H_{IT} = c \cdot \sigma_y \quad (2.8)$$

kjer je faktor  $c$  odvisen od razmerja  $E/\sigma_y$ . Za snovi, ki imajo to razmerje majhno, npr. polimeri ( $E/\sigma_y \approx 10$ ), je ovira, ki jo predstavlja elastična cona za širjenje plastičnega področja, majhna in vtisna trdota je le malo večja od meje plastičnosti:  $c \leq 1,5$ . Večina kovin, za katere je  $E/\sigma_y \geq 100$  ima  $c \approx 3$ <sup>(5)</sup>. Treba je poudariti, da enačba (2.8) velja samo, če je dosežen popolnoma plastičen stik.

Vtisna trdota  $H_{IT}$  in Vickersova trdota  $HV$  upoštevata samo plastični del deformacije, zato med njima obstaja zveza. Definiciji se razlikujeta le po površini – Vickersova trdota uporablja celotno ploščino vtisa  $A_s$ , medtem ko  $H_{IT}$  vsebuje projekcijo te ploščine  $A_p$ . Za idealno Vickersovo konico je razmerje  $A_p/A_s = 0,9270$ , za realno obliko konice pa vzamemo ustrezen  $A_p$ . Vickersova trdota je potem:

$$HV = H_{IT} \frac{A_p}{A_s g} \quad (2.9)$$

pri čemer je  $g$  gravitacijski pospešek, saj po Vickersovi metodi namesto sile uporabimo maso uteži.



**Slika 6:** Krivulja sile konice v odvisnosti od globine vtisa in količine, uporabljene v analizi ( $h_p$  – globina vtisa po razbremenitvi,  $h_r$  – globina, dobljena kot presečišče tangente in osi  $h$ ,  $h_c$  – globina kontakta konice in vzorca pri maksimalni sili,  $h_{\max}$  – maksimalna globina,  $F_{\max}$  – maksimalna sila,  $S$  – togost stika,  $U_e$  – elastična energija,  $U_p$  – plastična energija). Spodaj so iste količine prikazane na profilu vtisa.

Za določitev vtisne trdote in elastičnega modula potrebujemo togost stika  $S$  in projekcijo površine kontakta med konico in vzorcem  $A_p$ . Togost stika se večinoma določi z linearno ekstrapolacijo začetka razbremenitvene krivulje. V primerih, ko začetek razbremenitvene krivulje ni linearen, pa se uporabi potenčni nastavek  $F = K(h - h_p)^m$ , kjer je  $h_p$  globina po odstranitvi bremena (slika 6 a),  $K$  konstanta,  $m$  pa eksponent, ki je odvisen od geometrije konice. Togost stika v tem primeru dobimo z odvajanjem te funkcije pri maksimalni sili.

Projekcija ploščine kontakta med konico in vzorcem pri maksimalni sili  $A_p$  je odvisna od geometrije konice in globine kontakta pri maksimalni sili  $h_c$  (slika 6 b). Na razdaljah, večjih od  $h_c$ , stika med konico in snovjo ni več, ker je površina zaradi elastičnosti upognjena. Elastično deformacijo površine zunaj kontakta  $h_{\max} - h_c$  je izračunal Sneddon<sup>(4)</sup>

$$h_{\max} - h_c = \varepsilon_k \frac{F_{\max}}{S} \quad (2.10)$$

kjer je  $\varepsilon_k$  konstanta, odvisna od geometrije konice (za Vickersovo in Berkovichovo konico je  $\varepsilon_k = 3/4$ ). Če preuredimo zgornjo enačbo, dobimo  $h_c$ :

$$h_c = h_{\max} - \varepsilon_k \frac{F_{\max}}{S} \quad (2.11)$$

Ker velja, da je strmina tangente  $S = F_{\max}/(h_{\max} - h_r)$ , lahko to zapišemo kot:

$$h_c = h_{\max} - \varepsilon_k (h_{\max} - h_r) \quad (2.12)$$

$h_r$  je globina na presečišču tangente z osjo  $h$ .

Iz enačbe (2.12) dobimo globino kontakta med konico in vzorcem pri maksimalni sili  $h_c$ , za določitev vtisne trdote pa potrebujemo ploščino  $A_p$ . Zvezo med tema količinama opisuje tako imenovana funkcija oblike konice  $A_p = f(h_c)$ , ki jo za idealno konico lahko določimo iz geometrije konice. Za Vickersovo konico je  $A_p = 24,50 h_c^2$ , za Berkovichovo pa  $A_p = 23,96 h_c^2$ . Vendar pa konice niso nikoli idealno ostre, ampak so vedno malo zaobljene. Takšna nepravilnost oblike pa je ključnega pomena pri vtisih v nanometriškem območju, saj lahko prinese veliko napako pri izračunu parametrov, zato je treba konico umeriti. Dejansko obliko konice lahko dobimo na različne načine. Izmerimo jo lahko direktno z mikroskopom na atomsko silo ali pa posredno tako, da napravimo več vtisov v snov z znanim elastičnim modulom in iz enačbe (2.4) izračunamo  $A_p$ . Določimo jo lahko tudi tako, da naredimo več vtisov pri isti sili in opazujemo odmike vtisne trdote, seveda za to potrebujemo homogen referenčni vzorec. Meritve nato najbolje prilagodimo izrazu:

$$A_p = a_0 h_c^2 + a_1 h_c + a_2 h_c^{1/2} + a_3 h_c^{1/4} + a_4 h_c^{1/8} + a_6 h_c^{1/16} \quad (2.13)$$

tu so  $a_i$  konstante, ki jih dobimo z umeritvijo. Obliko prave konice upoštevamo tudi pri izračunu Martensove trdote.

Vtisno trdoto torej izračunamo po enačbi (2.7), vtisni modul pa dobimo iz enačbe (2.4)

$$\frac{E}{1 - \nu^2} = \left( \frac{2}{\sqrt{\pi}} \frac{\sqrt{A_p}}{S} - \frac{1 - \nu^2}{E_i^2} \right)^{-1} \quad (2.14)$$

Treba je upoštevati še dejstvo, da sila, s katero pritiska konica, ne vpliva samo na vzorec, ampak tudi na podstavek, na katerem je vzorec. Ta se elastično deformira in povzroči, da je izmerjena globina večja od dejanske, zato je treba poznati njegove snovne konstante. Po navadi je dodatna globina sorazmerna s silo, s katero delujemo. Ta vpliv je znatno pri velikih silah in poveča izmerjeno maksimalno globino ter tako vpliva na velikost trdote in elastičnega modula.

Iz krivulje  $F(h)$  lahko izračunamo tudi mehansko delo  $U_t$ , potrebno, da potisnemo konico v snov. Delo je enako deformacijski energiji, ki je vsota elastične  $U_e$  in plastične energije  $U_p$

$$U_t = U_e + U_p \quad (2.15)$$

Delo dobimo z integriranjem krivulje sile konice v odvisnosti od globine vtisa ( $U_t = \int Fdh$ ). Med razbremenjevanjem dobi konica elastično energijo povrnjeno, zato pomeni ploščina pod krivuljo razbremenjevanja elastično energijo snovi (slika 6). Površina med obremenitveno in razbremenitveno krivuljo pa pomeni energijo plastične deformacije. Po navadi nas zanima le delež elastične (ali plastične) energije, ker je normiran na delo, ki ga opravi konica pri vtiskovanju in je zato neodvisen od sile konice.

Zgornja razprava je pokazala, da trdota ni osnovna lastnost materialov, ampak je odvisna od več dejavnikov (definicije, tehnike preskušanja ...). Kljub temu se trdota široko uporablja kot parameter za karakterizacijo mehanskih lastnosti materialov, še posebej kovin. Razlogov je več: meritve z vtisom so relativno preproste in nam dajo neposredno mero za odpornost materiala proti plastični deformaciji. Za popolnoma plastični stik pa je trdota direktno povezana z mejo plastičnosti. Pomemben razlog je tudi, da je merjenje trdote z vtiskovanjem (DSI) edina tehnika, ki nam da mehanske lastnosti majhnega dela snovi.

### 2.3 Volumen plastične deformacije

Z vtiskovanjem konice v vzorec merimo le lastnosti določenega volumna snovi. Poznanje velikosti tega volumna je pomembno za vse vrste merjenja z vtiskovanjem, še posebej pri merjenju tankih plasti, kjer se želimo izogniti vplivu podlage. Vzorceni volumen določa tudi najmanjšo razdaljo med dvema vtisoma, ki morata biti dovolj narazen, da lateralna širina plastične cone ne vpliva na lastnosti drugega vtisa. Včasih želimo izmeriti lastnosti določenih kristalnih zrn, zato mora biti velikost vzorčenega volumna manjša od zrna. Če pa bi radi poznali vplive meja kristalnih zrn, potem moramo narediti čim večji vtis, da vključimo več zrn.

Napetostno polje, ki se ustvari pod konico, je zelo kompleksno in analitična rešitev ne obstaja. Deformacijski mehanizmi, ki nastajajo pri tem, so odvisni od temperature, orientacije kristalov, oblike konice ... Vendar lahko širjenje plastične cone med vtiskovanjem modeliramo s širjenjem sferične votline pod vplivom notranjega tlaka v neskončni elastični in idealno plastični snovi, za katero je znana rešitev <sup>(6)</sup>. Na podlagi te rešitve je bilo razvitih več modelov za oceno velikosti plastično deformirane cone. Najpogosteje se v literaturi omenja model Johnsona <sup>(7)</sup>. Pri tem modelu sferično votlino zamenjamo s polkrožnim jedrom, ki obdaja površino konice (slika 7). Znotraj tega jedra predpostavimo hidrostatični tlak. Za napetosti in deformacije zunaj jedra predpostavimo radialno simetrijo. S temi predpostavkami lahko izra-

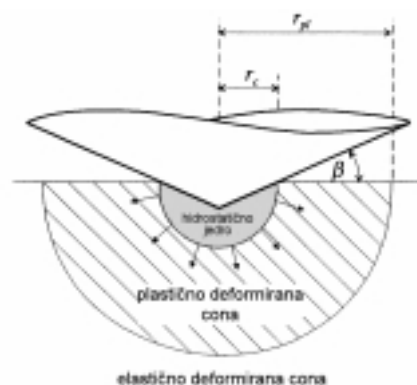
čunamo razmerje med radijem plastične cone  $r_{pl}$  in radijem konice, kjer se ta še dotika površine  $r_c$  <sup>(7,8)</sup>

$$\frac{r_{pl}}{r_c} = \left[ \frac{E \tan \beta}{6\sigma_y(1-\nu)} + \frac{2(1-2\nu)}{3(1-\nu)} \right]^{1/3} \quad (2.16)$$

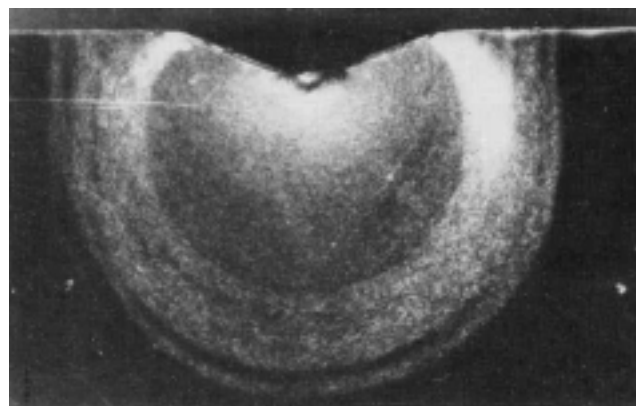
Tu je  $\beta$  kot med stranico konice in površino.

V primeru popolnoma plastičnega kontakta ( $E \tan \beta / \sigma_y \geq 40$ ) in za materiale s Poissonovim številom  $\nu = 0,3$  dobimo za elastoplastično mejo  $r_{pl} \approx 2,2 \cdot r_c$ . Ta vrednost je dober približek za snovi, ki imajo  $E/\sigma_y \gg 200$ . Pri materialih, ki imajo manjše razmerje, pa pride do odmika <sup>(9)</sup>. Omejitve tega modela je nepoznanje narave hidrostatičnega jedra. Če bi bil tlak znotraj jedra resnično hidrostatičen, potem v jedru ne bi prišlo do plastične deformacije. To bi pomenilo, da nikoli ne bi mogli izmeriti trdote plasti tik pod konico. Plastična cone je lepo vidna na sliki 8, kjer je vtis konice narejen na trdi plasti, nanesen na mehko podlago.

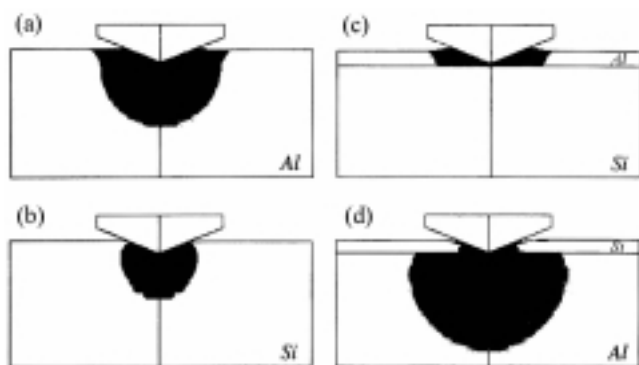
Velikost plastične cone je težko oceniti že za homogen material <sup>(11)</sup>, v materialih, ki so prekriti s tanko prevleko, pa je širjenje plastične cone še bolj kompleksno. Na sliki 9 je prikazana oblika plastične cone za mehek material na trdi podlagi (Al na Si) in trd material na mehki podlagi (Si na Al) ter cone za homogena materiala <sup>(12)</sup>. Plastične cone se precej



**Slika 7:** Model volumna elastoplastičnega vtisa s konico stožčaste oblike ( $r_{pl}$  – radij plastične cone,  $r_c$  – radij jedra,  $\beta$  – kot med konico in površino) <sup>(7)</sup>



**Slika 8:** Slika plastične cone za trdo plast na mehki podlagi <sup>(10)</sup>

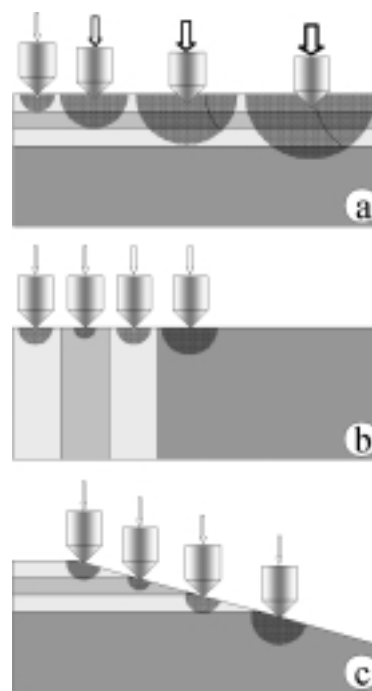


**Slika 9:** Cone plastične deformacije, izračunane z metodo končnih elementov za masivni aluminij (a) in silicij (b) ter za 1 µm debelo plast Al na podlagi Si (c) in 1 µm debelo plast Si na podlagi Al (d). Razmerja  $E/\sigma_y$  za aluminij je bilo 156, za silicij pa 29<sup>(12)</sup>

razlikujejo med sabo. Za sistem mehke prevleke na trdi podlagi je plastična deformacija omejena izključno na mehko plast, medtem ko trda plast na mehki podlagi le prenaša silo s konice na plast, zato je večji del deformacije v podlagi. Simulacija je bila narejena za primer idealne adhezije med plastjo in podlago, vendar se pri realnih vzorcih lahko stvari precej spremenijo. Če želimo izmeriti le trdoto plasti, potem moramo narediti vtis, ki je lahko globok toliko, da plastična cona ne sega v podlago. V praksi se je za trde prevleke uveljavilo priporočilo, da naj bo maksimalna globina vtisa največ 1/10 debeline plasti, če želimo izmeriti le trdoto prevleke brez vpliva podlage.

### 3 MERJENJE TRDOTE TANKIH PLASTI

Problem merjenja trdote tankih plasti je v tem, da se pri prevelikih obtežitvah plastična cona pod vtisom razteza v podlago in zato izmerjena trdota vsebuje tudi vpliv podlage. Če se želimo temu izogniti, moramo uporabiti čim manjšo obtežitev. To je danes mogoče z napravami za zaznavanje globine vtisa. Vendar pa je zanesljivost meritev pri majhnih obtežitvah zaradi hrapavosti površine slaba. Zaradi hrapavosti pride do stika med konico in površino na več mestih in ne samo v eni točki kot pri idealno gladki površini. Deli hrapave površine, ki najprej pridejo v stik s konico, se že pri zelo majhni sili deformirajo plastično, medtem ko bi se idealno gladka površina pri enaki sili deformirala elastično. To pomeni, da je globina vtisa večja na hrapavi kot na idealno ravni površini. Posledica večje globine vtisa je, da je površina projekcije, ki jo rabimo za izračun trdote in elastičnega modula (enačbi 2.7 in 2.14), prevelika, zato sta trdota in elastični modul premajhna. Napakam zaradi hrapavosti se lahko izognemo tako, da naredimo vtise, katerih globina je velika v primerjavi s hrapavostjo površine. Za dobro ponovljivost meritev ISO-standard<sup>(1)</sup> priporoča globine vtisa vsaj 20-krat večje od hrapavosti površine, vendar tega



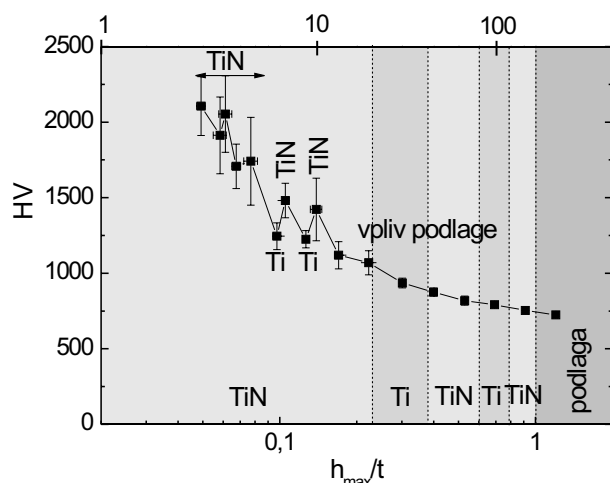
**Slika 10:** Shematični prikaz merjenja globinskega profila trdote: (a) pravokotno na površino, (b) na prečnem prerezu, (c) na poševnem prerezu

ni vedno mogoče zagotoviti, zato je treba narediti več meritev.

Pri merjenju tankih plasti je torej potreben kompromis med silo konice, ki mora biti dovolj velika, da se izognemo napakam zaradi hrapavosti in drugih površinskih lastnosti (npr. oksidna plast), hkrati pa dovolj majhna, da na meritve ne vpliva podlaga. Ker pa je pri zelo tankih plasteh (do 1 µm) težko ugoditi obema kriterijema, mnogokrat zavestno naredimo meritev pri večji obtežitvi in nato z različnimi modeli izločimo vpliv podlage<sup>(13-16)</sup>.

Z napravo za zaznavanje globine vtisa lahko globinski profil trdote tankih plasti izmerimo na različne načine: pravokotno na površino (slika 10 a), na prečnem prerezu (slika 10 b) in na poševnem prerezu (slika 10 c)<sup>(17)</sup>.

Najpreprostejši način merjenja trdote z napravo za zaznavanje globine vtisa je merjenje **pravokotno na površino** (slika 10 a). Globinski profil trdote preiskujemo tako, da merimo pri različnih silah konice. Prednost takšne metode je, da ne zahteva posebne priprave vzorca, pomanjkljivost pa, da pri prevelikih obtežitvah poleg lastnosti prevleke merimo tudi lastnosti podlage. Primer tega načina merjenja je prikazan na večplastni strukturi TiN/Ti debeline 1,5 µm (slika 11). Meritve so bile narejene pri obtežitvah od 1,7 mN do 500 mN, pri vsaki sili je bilo narejenih vsaj 10 meritev. Prvih pet točk na levi predstavlja trdoto TiN-plasti (trdota  $HV \approx 2000$ ), saj velikost plastične cone ne sega skozi prvo plast. Napake so pri



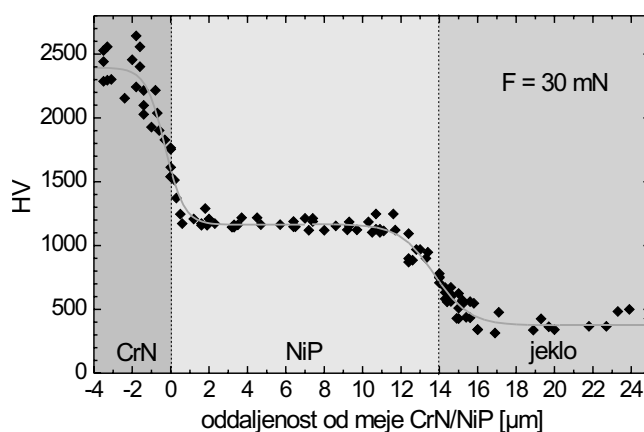
**Slika 11:** Meritve trdote pravokotno na površino pri večplastni strukturi TiN/Ti. Prikazana je Vickersova trdota v odvisnosti od razmerja maksimalne globine odtisa in debeline plasti. Meritve so bile narejene pri silah od 1,7 do 500 mN. Posamezne plasti so bile debele približno 300 nm.

majhnih obtežitvah zaradi hrapavosti precejšnje. Ko se plastične cona pri večji obtežitvi razširi v mehkejši titan, ki ima trdoto  $HV$  približno 300, trdota pade in zopet naraste, ko doseže naslednjo plast trdega TiN. Pri še večjih silah konice se plastična cona razširi v naslednjo plast titana in nato še v zadnjo plast TiN (vrh pri 10 mN). Pri silah nad 10 mN pa začne prevladovati trdota podlage. Vrh pri 10 mN je torej primer, ko plastična cona sega približno do meje med TiN in podlago. Velikost plastične cone je v tem primeru približno 7-krat večja od maksimalne globine konice. Za trde materiale v splošnem velja, da je velikost plastične cone približno 10-krat večja od maksimalne globine konice. S tem načinom merjenja ne moremo izmeriti trdote posameznih plasti, saj je izmerjena trdota kombinacija trdot več plasti. Interpretacija teh rezultatov ni preprosta, zato za večplastne strukture raje uporabimo način merjenja na prečnem ali poševnem prerezu.

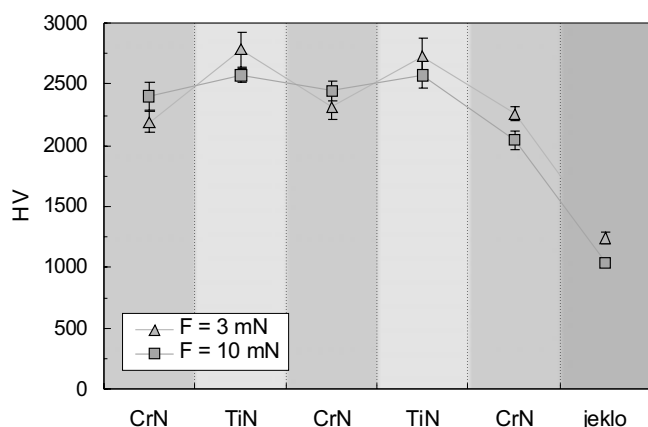
Pri merjenju **na prečnem prerezu** (slika 10 b) izmerimo trdoto le ene plasti. Trdoto posameznih plasti merimo pri enaki sili. Izbrana sila ne sme biti prevelika, zato da plastična cona v lateralni smeri ne sega v sosednjo plast. Metoda je primerna le za debelejšje plasti ( $> 3 \mu\text{m}$ ), saj zaradi ločljivosti mikroskopa ( $\approx 1 \mu\text{m}$ ) težko vidimo tanjše plasti in postavimo konico na želeno mesto. Za merjenje na prečnem prerezu je treba vzorec najprej prežagati in dobro spolirati, da zmanjšamo napake zaradi hrapavosti. Slika 12 prikazuje globinski profil trdote strukture CrN/NiP/jeklo. Debelina CrN-plasti je bila približno  $4 \mu\text{m}$ , NiP pa  $14 \mu\text{m}$ . Za meritve je bila izbrana sila 30 mN zato, da so bili vtisi dovolj veliki tudi v najtrši plasti in jih je bilo mogoče videti pod optičnim mikroskopom. Tako izmerjena trdota se lahko razlikuje od meritev pravokotno na površino. Na

meritve namreč vpliva tekstura plasti in poliranje, ki utrdi material. Meritve v plasti CrN se precej razlikujejo med seboj, kar je najverjetnejše posledica hrapavosti površine. Zelo tanko plast trdega CrN je namreč težko spolirati in lahko pričakujemo, da je hrapavost večja kot pri meritvah pravokotno na površino. Najbolj konstantne vrednosti trdote so v plasti NiP. Ta plast je bila narejena s kemijskim avtokatalitičnim postopkom (tj. netokovni nanos kovine iz raztopine). Ker kemijski postopki ne nastajajo v razmerah izrazitega termičnega neravnovesja, kot je to značilno za fizikalne vakuumske postopke (naparevanje, naprševanje), je plast NiP bolj homogena od trdih prevlek, zato so vrednosti trdote po globini približno enake. Večji odmiki meritev pri jeklu pa so posledica njegove poroznosti, kar precej vpliva na trdoto, saj so pore ovira za širjenje plastične cone. Meritve, narejene v bližini meje dveh plasti, so kombinacija trdot obeh plasti, zato se vrednosti trdote zvezno spreminjajo pri prehodu iz ene plasti v drugo.

Če želimo pri večplastni strukturi izmeriti trdoto posameznih plasti, lahko to naredimo z meritvami na prečnem prerezu. Vendar so lahko debeline posameznih plasti premajhne, da bi jih lahko videli pod optičnim mikroskopom. Večplastno strukturo zato razkrijemo tako, da vzorec zbrusimo ali ionsko pojedkamo pod majhnim kotom glede na površino. Trdoto posameznih plasti torej merimo **na poševnem prerezu** (slika 10 c). Meritve morajo biti narejene pri čim manjši sili in v bližini meje med plastema zato, da plastična cona ne sega v globlje plasti. Na sliki 12 je prikazan primer meritev pri večplastni strukturi CrN/TiN z debelino posameznih plasti približno 400 nm. Zaradi hrapavosti površine je bilo na vsaki plasti narejenih do 20 vtisov. Iz meritev so lepo vidne razlike v trdoti CrN in TiN. Pri 10 mN so razlike manjše, ker plastična cona sega skozi več plasti. To lahko sklepamo iz meritve v najgloblji CrN-plasti, ki ima manjšo trdoto od drugih dveh, saj je njena trdota



**Slika 12:** Meritve Vickersove trdote na prečnem prerezu pri strukturi CrN/NiP/jeklo



**Slika 13:** Meritve Vickersove trdote na poševnem prerezu na večplastni strukturi CrN/TiN

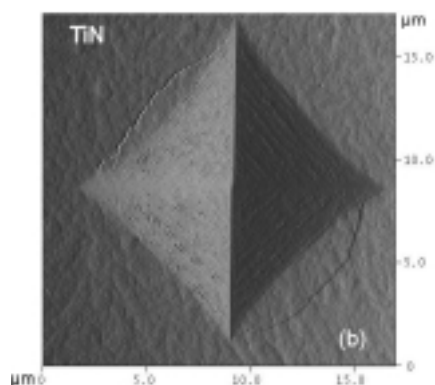
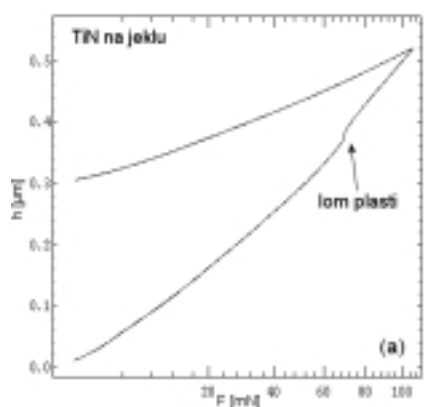
kombinacija trdote CrN in mehkejšega jekla. Meritve, narejene pri sili 3 mN, pa izražajo dejanske vrednosti trdote posameznih plasti. Metoda torej omogoča meritve trdote zelo tankih plasti, vendar je za ta način merjenja potrebna posebna priprava vzorca.

Z napravami za zaznavanje globine vtisa lahko študiramo še druge pojave. Omenimo samo dva. Trdi materiali se plastično deformirajo do kritične napetosti pod konico. Ko je presežena ta napetost (lomna trdnost plasti), se prevleka prelomi. To tudi opazimo

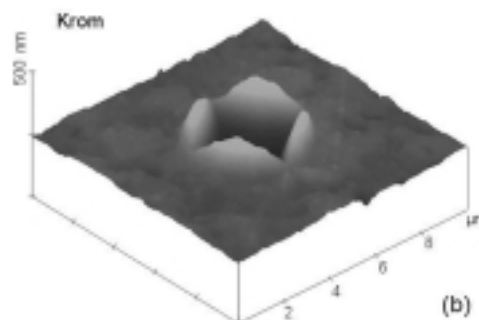
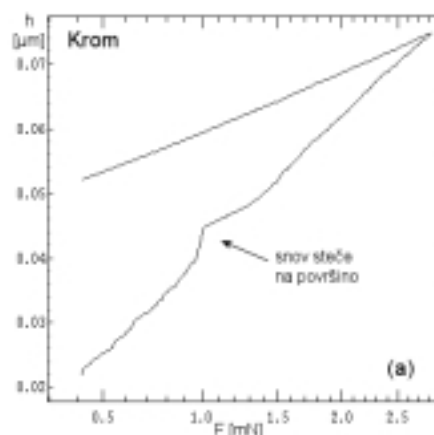
na obremenitvenem delu krivulje globine vtisa v odvisnosti od sile (slika 14 a), ko se konica pri določeni sili nenadoma premakne na večjo globino. Slika 14 b, ki je bila narejena z mikroskopom na atomsko silo, pokaže razpoke, ki so nastale zaradi loma. Pri mehkejših materialih (npr. kovine) pa pride do pojava, da snov steče na površino. Tudi to je opaziti na krivuljah globine vtisa v odvisnosti od sile (slika 15 a). Sprememba v naklonu obremenitvene krivulje nastane pri manjših sili in ni tako ostra kot pri lomu plasti. Snov, ki je stekla na površino, je vidna tudi na sliki, narejeni z mikroskopom na atomsko silo (slika 15 b). Z napravami za zaznavanje globine vtisa lahko opazujemo še druge pojave, kot so lezenje materialov, zdrs sosednjih mrežnih ravnin ter dekohezija plasti od podlage.

#### 4 SKLEP

Merjenje z napravami za zaznavanje globine vtisa je edina metoda, ki omogoča analizo mehanskih lastnosti zelo majhnega dela snovi. Ta tehnika ima več prednosti pred klasičnim načinom merjenja. V osnovi je metoda namenjena meritvam tankih plasti v mikro- in nanopodročju. Metoda je zanesljivejša od klasičnega načina merjenja, saj ni potrebno optično



**Slika 14:** (a) Globina vtisa v odvisnosti od sile konice za TiN na jeklu. Na obremenitvenem delu krivulje je označen lom TiN plasti. (b) Slika vtisa, posnetega z mikroskopom na atomsko silo. Na površini so vidne razpoke zaradi loma plasti.



**Slika 15:** (a) Globina vtisa v odvisnosti od sile konice za krom. Izboklina na obremenitvenem delu krivulje pomeni, da krom steče na površino. (b) Slika vtisa, posnetega z mikroskopom na atomsko silo. Na robovih vtisa je vidna snov, ki je stekla na površino.



odčitavanje velikosti vtisa. Poleg tega s to metodo dobimo tudi podatke o elastičnih in plastičnih lastnostih materiala, česar ni mogoče pri klasičnem merjenju. Če želimo natančno meriti lastnosti materialov pri nanometrskih globinah vtisa, moramo dobro poznati analizo za izračun parametrov in napake, ki lahko izvirajo iz določenih predpostavk. Zavedati se moramo tudi, da na meritve na nanometrskem področju vplivajo tudi hrapavost površine, površinski defekti, oksidna plast, čistost vzorca in drugi vplivi. Z napravami za zaznavanje globine vtisa lahko merimo na različne načine: pravokotno na površino s spreminjanjem obtežitve, na prečnem prerezu pri konstantni obtežitvi in na poševnem prerezu pri konstantni obtežitvi. Poleg merjenja trdote, elastičnega modula in deformacijske energije lahko iz krivulj globine odtisa v odvisnosti od sile opazujemo druge pojave, kot so lomljenje posameznih plasti, tečenje snovi na površino, lezenje materialov, zdrs sosednjih ravnin, dekohezijo in druge pojave.

## 5 LITERATURA

- <sup>1</sup>ISO 14577: Kovinski materiali – instrumentalno vtiskanje pri preskušanju trdote in drugih lastnosti materialov – 1. del: Metoda preskušanja
- <sup>2</sup>M. Kunert, Mechanical properties on nanometer scale and their relations to composition and microstructure, doktorat, Fakultät Chemie der Universität Stuttgart (2000)
- <sup>3</sup>W. C. Oliver, G. M. Pharr, *J. Mater. Res.* **7** (1992), 1564–1583
- <sup>4</sup>I. N. Sneddon, *Int. J. Eng. Sci.* **3** (1965), 45–57
- <sup>5</sup>D. Tabor, *The Hardness of Metals*, Oxford, Clarendon Press, (1951)
- <sup>6</sup>R. Hill, *Theory of plasticity*, University press, Oxford, (1950)
- <sup>7</sup>K. L. Johnson, *J. of Mech. and Phys. of Solids* **18** (1970), 115–126
- <sup>8</sup>K. L. Johnson, *Contact Mechanics*, Cambridge University Press, (1985)
- <sup>9</sup>C. C. Chiang, D. B. Marshall, A. G. Evans, *J. of Appl. Phys.* **53** (1982), 298–311
- <sup>10</sup>W. Weiler, *British Journal of NDT* **31** (1989), 253
- <sup>11</sup>A. Bolshakov, Finite element studies of mechanical property testing by nanoindentation methods, doktorat, Rice University (1996)
- <sup>12</sup>T. A. Laursen, J. C. Simo, *J. Mater. Res.* **7** (1992), 618–626
- <sup>13</sup>B. Jönsson, S. Hogmark, *Thin Solid Films* **114** (1984), 257–269
- <sup>14</sup>E. S. Puchi-Cabrera, *Surf. Coat. Technol.* **160** (2002), 177–186
- <sup>15</sup>P. J. Burnett, D. S. Rickerby, *Thin Solid Films* **148** (1987)
- <sup>16</sup>A. M. Korsunsky, M. R. McGurk, S. J. Bull, T. F. Page, *Surf. Coat. Technol.* **99** (1998), 171–183
- <sup>17</sup>M. Čekada, M. Panjan, P. Panjan, D. Kek-Merl, *Surf. Coat. Technol.* (2006) sprejeto v objavo

# MAGNETRONSKO NAPRŠEVANJE TANKIH PLASTI

Peter Panjan, Miha Čekada

Institut "Jožef Stefan", Jamova 39, 1000 Ljubljana

## POVZETEK

Magnetronsko naprševanje se v industrijski proizvodnji uporablja za nanašanje širokega spektra prevlek, kot so npr. tanke plasti z različnimi optičnimi in električnimi lastnostmi, obrabno in korozijsko obstojne prevleke, tanke plasti trdih maziv. Osnovni princip magnetronskega naprševanja je znan že vrsto let. Konec osemdesetih let prejšnjega stoletja je bil razvit postopek t. i. neuravnoteženega magnetronskega naprševanja. Pred kratkim pa je bil v industrijsko proizvodnjo vpeljan postopek pulznega magnetronskega naprševanja. V tem prispevku bomo opisali vse našete postopke nanašanja tankih plasti.

## Magnetron sputtering of thin films

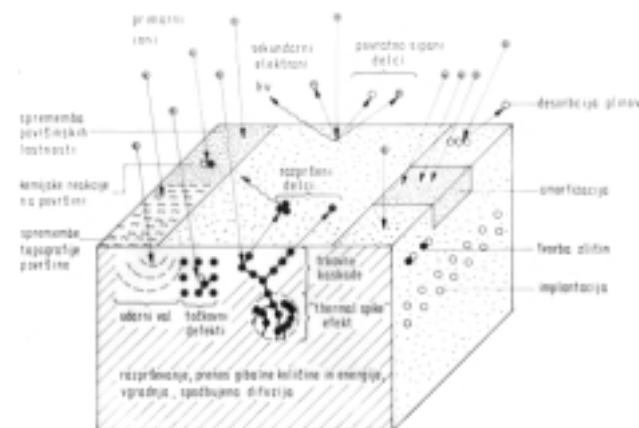
### ABSTRACT

Magnetron sputtering is used for deposition of a wide range of industrially important coatings, like coatings with specific optical or electrical properties, wear and corrosion resistance coatings, hard lubricant coatings etc. The basic principle of conventional magnetron sputtering has been known and used for many years. In the late 1980s the so called unbalanced magnetron was developed. Recently the pulsed magnetron sputtering process was introduced in industrial production. All these sputtering process are discussed in this article.

## 1 UVOD

Naprševanje je netermičen način uparitve snovi, pri katerem material tarče obstreljujemo z visokoenergijskimi ioni iz plazme ali ionske puške. Pojav razprševanja je bil odkrit že pred več kot 150 leti. Opazili so ga kot izrabo katode pri plinskih razelektrotrivah in so ga poimenovali katodno razprševanje.

Do razprševanja pride med obstreljevanjem tarče z visokoenergijskimi ioni. Ko vpadni ion prodira v trdno snov, pride do množice elastičnih in neelastičnih trkov z atomi tarče in nadaljnjih trkov atomov tarče med seboj (slika 1). Tako nastane trkovna kaskada, ki se



**Slika 1:** Shema mehanizma razprševanja in drugih pojavov, ki spremljajo ionsko obstreljevanje površin trdnih snovi

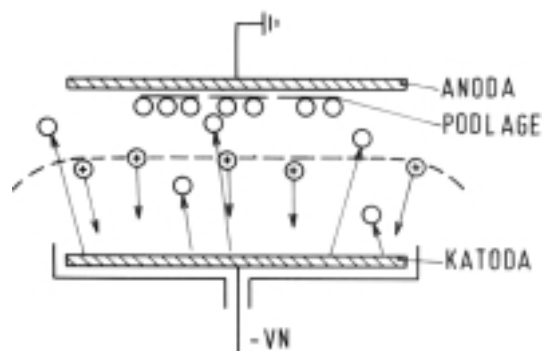
širi v vseh smereh. Del energije se prenese tudi na atome tarče na površini. Če je ta energija večja od njihove vezavne energije (približno 25 eV), le-ti zapustijo površino. Kvantitativna količina, ki nam pove, koliko atomov v povprečju izbije vpadli ion, je *razpršitveni koeficient*, ki je odvisen od vrste ionov, s katerimi obstreljujemo tarčo, njihove energije in vpadnega kota ter vrste tarče. Razpršeni atomi imajo precej višjo energijo (1–10 eV) od izparjenih (0,1 eV pri 1500 °C), kar močno vpliva na mikrostrukturo in adhezijo plasti, ki raste na podlagi. Za naprševanje potrebujemo dober vakuum ( $<10^{-5}$  mbar). Tlak delovnega plina (argona) pa je praviloma pod  $10^{-3}$  mbar. Naprševanje je najbolj univerzalna tehnika nanašanja tankih plasti, saj lahko tako pripravimo tanke plasti skoraj poljubne snovi (kovine, zlitine, spojine, dielektriki itd.).

Prednosti naprševanja so:

- relativno velika energija razpršenih atomov in ionov (1–10 eV) in zato dobra adhezija plasti na podlage;
- napršujemo lahko vse vrste materialov: čiste elemente, zlitine in spojine;
- tarča za naprševanje je stabilen izvir z dolgo trajnostjo;
- oblika izvirov za naprševanje je lahko prilagojena geometriji podlage;
- napršujemo lahko v reaktivni atmosferi;
- med naprševanjem se sprošča relativno malo toplote zaradi sevanja;
- razdalja med izvirov in podlagami je lahko relativno majhna;
- pri reaktivnem naprševanju se reaktivni plin aktivira v plazmi;
- vakuumsko posoda za naprševanje ima lahko majhen volumen.

Slabe strani naprševanja pa so:

- hitrost nanašanja je precej manjša od tiste pri naparivanju;
- pri večini konfiguracij prostorska porazdelitev toka razpršenih atomov ne zagotavlja enakomerno debele tanke plasti na podlagah s komplicirano obliko, zato jih moramo vrteti;
- tarče za naprševanje so drage, njihova izraba pa slaba;
- večina energije vpadlih ionov se pretvori v toploto, zato moramo tarče ustrezno hladiti;



Slika 2: Shema diodnega sistema za naprševanje

- nekatere tarče, zlasti tarče izolatorjev, so zelo občutljive za temperaturni gradient;
- segrevanje podlag z elektroni iz plazme je lahko izrazito;
- obsevanje rastoče plasti s kratkovalovnim sevanjem iz plazme lahko pokvari njene lastnosti;
- v nekaterih primerih se molekule preostalega plina "aktivirajo" v plazmi, kar poveča nevarnost kontaminacije tanke plasti;
- pri reaktivnem naprševanju moramo skrbno nadzorovati tlak reaktivnega plina, da preprečimo nastanek reakcijskih produktov na površini tarče, ki močno zmanjšajo hitrost razprševanja tarče.

Najbolj enostaven je **diodni sistem** za naprševanje (slika 2). Osnova sta dve elektrodi, ena je priključena na negativno napetost (katoda) in se uporablja kot izvir materiala za nanašanje, druga (anoda) pa kot nosilec podlag. V razredčenem plinu dobimo v določenih okoliščinah med ploščama plazmo. Električno polje pospeši ione proti katodi, elektrone pa proti anodi. Elektroni, ki izhajajo iz katode zaradi obstreljevanja z ioni, ionizirajo atome plina in tako vzdržujejo plazmo. Učinkovitost ionizacije je odvisna od tlaka plina. Če je tlak nižji od  $10^{-2}$  mbar, plazma ugasne. Ioni iz plazme razpršujejo katodo – tarčo, atomi tarče pa se nalagajo na podlage. Hitrost razprševanja je odvisna od gostote ionskega toka. S povečanjem tlaka lahko povečamo tok in hitrost nanašanja, medtem ko sipanje atomov v plinu in povratna difuzija omejujeta uporaben tlak navzgor na približno 0,1 mbar. Prosta pot razpršenih atomov je zato le nekaj centimetrov, zato morajo biti podlage čim bližje tarči (nekaj centimetrov stran). Podlage so zato izpostavljene intenzivnemu obstreljevanju z elektroni, zato se nekontrolirano segrevajo.

Z naprševanjem lahko pripravimo metalizacijske plasti (npr. Al, Mo, Mo/Au, Ta, Ta/Au, Ti, Ti/Au, Ti/Pd/Au, Ni-Cr, W, W-Ti/Au) in prevodne plasti v obliki silicidov prehodnih kovin ( $WSi_2$ ,  $TaSi_2$ ,  $MoSi_2$ , PtSi) za mikroelektronska vezja in polprevodniške naprave. Tako nanese prevleke na arhitekturna

stekla, kovinske optične plasti (zrcala, polprepustna zrcala, npr. kromova, aluminijeva, srebrova) ter dielektrične optične plasti (antirefleksne prevleke, filtri, npr.  $MgO$ ,  $TiO_2$ ,  $ZrO_2$ ). Z naprševanjem se izdelujejo magnetne plasti za spominske elemente (npr. Fe-Al-Si, Co-Nb-Zr, Co-Cr, Fe-Ni-Mo, Fe-Si, Co-Ni-Cr, Co-Ni-Si). Naprševanje je osnova postopka priprave plinsko neprepustnih zapornih prevlek na folije (npr.  $SiO_{2-x}$ ,  $Al_2O_3$ ) ter presojnih električno prevodnih tankih plasti na steklo (npr.  $InO_2$ ,  $SnO_2$ , In-Sn-O (ITO)). Z naprševanjem lahko pripravimo zelo širok spekter trdih zaščitnih prevlek na orodjih in dekorativnih prevlek.

## 2 MAGNETRONSKO NAPRŠEVANJE

Ionizacijo atomov (in s tem hitrost nanašanja) lahko povečamo na dva načina: s povečanjem učinkovitosti ionizacije in s povečanjem števila elektronov. Slednje je mogoče doseči v **triodnem sistemu**, kjer imamo dodaten izvir elektronov (žareča žica). Učinkovitost ionizacije lahko povečamo z radiofrekvenčnim vzbujanjem ali pa tako, da podaljšamo pot elektronov z magnetnim poljem. Za naprševanje se najpogosteje uporablja t. i. planarni **magnetron**, kjer plazmo z magnetnim poljem zgostimo pred tarčo (slika 3). Z uporabo magnetnega polja pri naprševanju tudi lahko zmanjšamo elektronski tok na podlago in s tem nekontrolirano segrevanje. Pri navadni razelektritvi se elektroni hitro izgubijo z rekombinacijo na stenah vakuumske posode, z magnetnim poljem pa jih poskušamo čim dlje zadržati v posodi. Gibanje nabitih delcev v magnetnem in električnem polju opišemo z enačbo ( $v$  je hitrost delca):

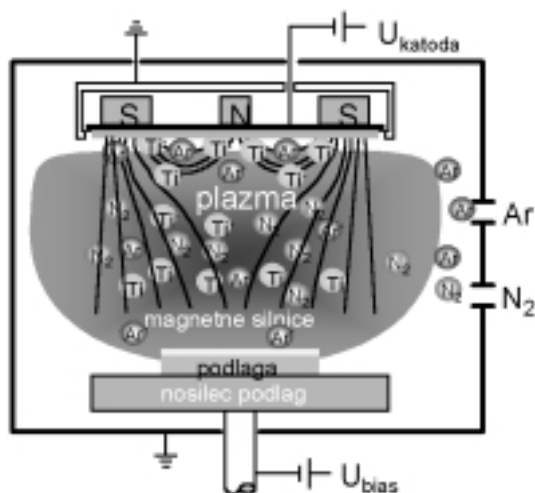
$$\frac{d\mathbf{v}}{dt} = \frac{e}{m}(\mathbf{E} + \mathbf{v} \times \mathbf{B})$$

Prvi del opisuje pospeševanje v električnem polju  $E$ , drugi člen pa pove, da magnetno polje  $B$  krivi pot nabitega delca, če se le-ta giblje v smeri, ki ni vzporedna z magnetnim poljem. Prefaktor obsega naboj  $e$  in maso  $m$  delca. Krivinski radij  $r$  je podan z enačbo:

$$r = \frac{mv \sin \vartheta}{eB}$$

kjer je  $\vartheta$  kot med hitrostjo delca in gostoto magnetnega polja. Ker nastopa masa v imenovalcu, magnetno polje veliko močneje vpliva na elektrone kot na ione.

Magnetroni izkoriščajo princip, da zadržujejo elektrone blizu površine katode in tam povečujejo ionizacijo. Poskrbeti moramo, da je magnetno polje čim bolj vzporedno s površino tarče. Električno in



Slika 3: Shema magnetronskega naprševanja

magnetno polje sta potemtakem pravokotni, elektroni pa so ujeti ob površini tarče. Prednost magnetronskih izvirov je v tem, da lahko njihovo geometrijo in velikost prilagodimo svojim potrebam. V večini primerov imajo pravokotno obliko. Za praktično rabo se je uveljavilo nekaj tipov magnetronov: cilindrični, krožni, planarni, ki so lahko tudi okrogli ali podolgovati. Za magnete uporabljamo trajne magnete (feriti, zlitine kobalta) ali elektromagnete. Slednji nam lahko močno zapletejo konstrukcijo. Prečna komponenta gostote magnetnega polja ob katodi je navadno med 0,03 T in 0,05 T, področje goste plazme pa se značilno razširja do 6 cm stran od tarče.

Plazma je izvir ionov, s katerimi razpršujemo tarčo. Hitrost naprševanja je odvisna od atomske mase ionov, gostote toka ionov na tarčo in v manjši meri od njihove energije. Praviloma se uporablja argonova plazma ali mešanica argonove in kriptonove plazme. V napravi z magnetronskimi izviri je možno pripraviti trde prevleke nove generacije, tj. večkomponentne in nanokompozitne prevleke ter prevleke na osnovi večplastnih struktur in superrešetk (večplastne strukture z nekaj sto plastmi različnih materialov). Trde prevleke v obliki večplastnih struktur naredimo tako, da izmenično vklapljam in izklapljam posamezne izvire. Če so le-ti na nasprotnih stenah vakuumске posode in stalno delujejo, lahko z regulacijo hitrosti vrtenja določimo modulacijsko periodo superrešetke.

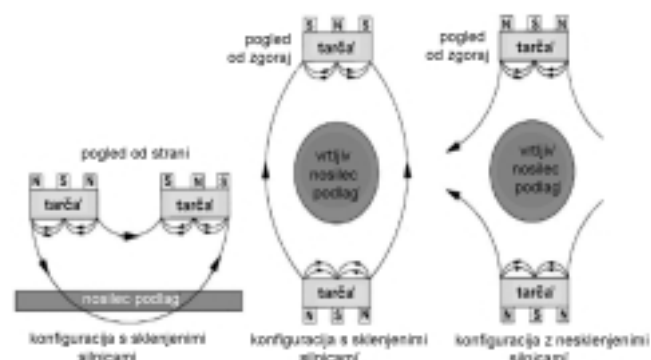
Da bi naredili kompaktno prevleko z ustrezno mikrostrukturo, moramo plast keramične prevleke, ki raste na podlagi, obstreljevati z ioni iz plazme. Zato mora biti le-ta ne samo pred tarčami, ampak tudi pred podlagami. To lahko dosežemo s posebno konstrukcijo magnetronskih izvirov, ki jo poznamo pod imenom neuravnoteženi magnetron (*unbalanced magnetron* – slika 4).



Slika 4: Silnice magnetnega polja pri navadnem (t. i. klasičnem) magnetronu in dvema neuravnoteženima magnetronoma. Pri zadnjem sega plazma globoko v komoro.

Klasični postopek magnetronskega naprševanja temelji na uporabi več neuravnoteženih izvirov za naprševanje. Gostota električne moči na tarčo je omejena na okrog  $50 \text{ W/cm}^2$ . Pri večjih močeh je segrevanje tarč s plazmo premočno. Magnetno polje vsakega izvira je oblikovano tako, da se večji del magnetnih silnic sklene v prostoru pred tarčo, kjer sta magnetno polje in posledično gostota plazme največja. Manjši delež magnetnih silnic pa se razširi v prostor proti podlagam. Ker imajo magnetne silnice sosednjih izvirov nasprotno smer, se le-te sklenejo v prostoru, kjer so podlage, in oblikujejo t. i. magnetno steklenico (slika 5). Vloga magnetne steklenice je v tem, da čim dlje časa zadržuje elektrone v prostoru pred podlagami. Ti elektroni intenzivno ionizirajo uparjene atome tarče in atome reaktivnega plina.

Ionom nato z negativno električno napetostjo na podlagah (orodjih) povečamo energijo. Gostota toka ionov na podlage je pri tako opisani izvedbi za faktor deset večja kot pri klasičnem magnetronu. Energija ionov se ob trku s podlago prenese na veliko število atomov prevleke. Od energije, ki se prenese na rastočo plast z ionskim obstreljevanjem, pa so zelo odvisne fizikalno-kemijske lastnosti napršenih prevlek. Čim več energije se prenese na atome rastoče plasti, boljša bo njena adhezija na podlago, medtem ko bo mikrostruktura prevleke bolj kompaktna, notranje napetosti



Slika 5: Primer treh različnih konfiguracij magnetronov s po dvema magnetronoma

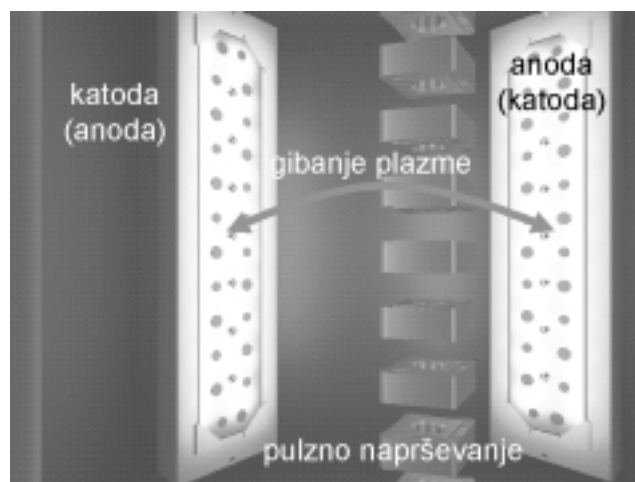
pa večje. Pri tem je poleg energije ionov pomembno še razmerje med gostoto toka ionov in gostoto toka atomov, ki se kondenzirajo na podlagah. Energija in gostota toka ionov pa sta v največji meri odvisni od lastnosti plazme. Torej so lastnosti prevleke neposredno odvisne od lastnosti plazme.

### 3 PULZNO MAGNETRONSKO NAPRŠEVANJE

Pri reaktivnem naprševanju pride do kemijske reakcije ne le na podlagah, temveč tudi na površini tarče. V nekaterih primerih so reakcijski produkti električno neprevodni, zato se površina tarče nabije. To je še posebej težava pri naprševanju oksidnih prevlek, kot je npr.  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Posledica so električni preboji, ki so bili dolgo časa nerešljiv problem, saj lahko celo poškodujejo napajalnik. Preboji so izvir drobnih kapljic materiala tarče, ki so neželen defekt na podlagah. Poškodovano mesto tarče je izvir ponovnih prebojev, katerih število se med nanašanjem  $\text{Al}_2\text{O}_3$  eksponentno povečuje. Preboji neugodno vplivajo tudi na stehiometrijo plasti, njeno strukturo in druge lastnosti. Problemu prebojev se lahko izognemo, če namesto v enosmernem režimu napršujemo v radiofrekvenčnem (industrijski frekvenci 13,6 MHz in 27,2 MHz). Radiofrekvenčna izvedba je zelo draga, hitrost nanašanja pa več kot dvakrat manjša kot pri enosmernem naprševanju.

Na začetku devetdesetih let prejšnjega stoletja so raziskovalci odkrili boljše rešitev. Ugotovili so, da se s **pulznim magnetronskim naprševanjem** v frekvenčnem območju 10–200 kHz v veliki meri izognemo neželenim prebojem in posledično defektom v plasti. Z vidika uporabe je pomembno, da je hitrost naprševanja velika in primerljiva s tisto za nanašanje čistih kovin (okrog 10  $\mu\text{m}/\text{h}$ ). Pri pulznem naprševanju v kratkotrajnih pulzih pred tarčo izvira ustvarimo izjemno gosto plazmo.

Značilen čas trajanja pulza je nekaj deset mikrosekund, vsakemu pulzu pa sledi prekinitev, ki traja nekaj deset milisekund. Frekvenca pulzov je v območju med 100 kHz in 350 kHz, značilna gostota električne moči na tarčo pa 1–3  $\text{kW}/\text{cm}^2$ . Tarča je v času trajanja pulza na enosmerni napetosti, ki je enaka kot pri klasičnem postopku (od –400 V do –500 V). Trajanje pulza pa je omejeno tako, da naboj na področjih tarče, kjer so nastali reakcijski produkti (npr. oksidi), ne preseže praga za nastanek preboja. Ko je na tarči negativna napetost, jo obstreljujejo ioni iz plazme, zato se razpršuje. V fazi, ko je na tarči pozitivna napetost, pa le-ta pritegne elektrone iz plazme, ki razelektrijo električno neprevodna področja, kjer se je v predhodni fazi nabral pozitivni naboj

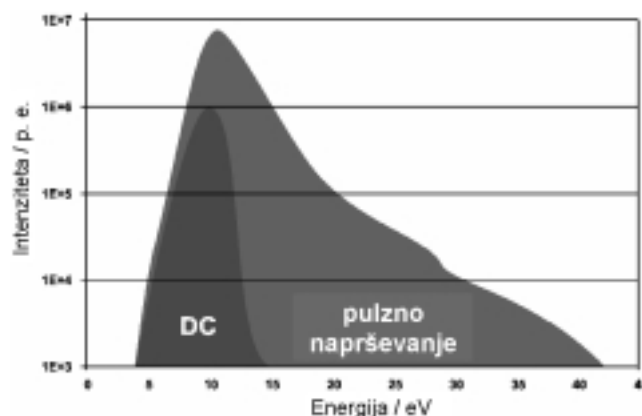


Slika 6: Shematski prikaz pulznega naprševanja

(slika 6). Jakost in čas trajanja sta veliko večja za negativni pulz kot za pozitivnega.

Razen frekvence je pomemben parameter razmerje med časom trajanja negativnega pulza v primerjavi s trajanjem obeh pulzov (*duty cycle*). Če je to razmerje med 65 % in 70 % ali manj, potem prebojev med nanašanjem električno neprevodnih tankih plasti ne bo. Gostota toka ionov na podlage, ki so na negativni električni napetosti, je pri klasičnem enosmernem naprševanju okrog 10  $\text{mA}/\text{cm}^2$ , medtem ko je pri pulznem naprševanju pri enaki moči na tarčo dvakrat večja. Z večjo gostoto plazme pa se poveča potencialna razlika med tarčo in podlagami. Energija ionov je zato večja.

Slika 7 prikazuje energijsko porazdelitev titanovih enkrat ioniziranih ionov pri klasičnem in pulznem načinu naprševanja. Pri enaki energiji je koncentracija ionov  $\text{Ti}^+$  pri pulznem naprševanju 10-krat večja. Energija ionov je bila izmerjena z energijskim in masnim spektrometrom blizu podlag. Visokoenergijski "rep" v energijski porazdelitvi, ki se pri klasičnem postopku naprševanja konča pri energiji okrog 15 eV, seže pri pulznem naprševanju do energije



Slika 7: Energijska porazdelitev titanovih enkrat ioniziranih ionov pri klasičnem in pulznem načinu naprševanja

okrog 40 eV. Prav ta visokoenergijski rep bistveno prispeva k nastanku zelo goste plazme v prostoru pred podlagami in omogoča rast nanokristaliničnih, nanostrukturnih in nanokompozitnih prevlek. Tudi hitrost naprševanja se lahko optimira.

Pri tem se pojavi težava, da se z izolacijsko plastjo prekrivajo vse površine v napravi za nanašanje, kar onemogoča vračanje elektronov iz plazme v napajalnik. Katodna napetost zato naraste in plazma ugasne. Ta pojav imenujemo "izginotje anode". Problem lahko rešimo s kombinacijo dveh magnetronskih izvirov, ki delujeta tako, da je tarča enega od izvirov izmenično katoda in anoda, tarča drugega pa nasprotno. Tako ostane površina anode vedno čista. Namesto dveh (dragih) magnetronskih izvirov lahko uporabimo enega, dodamo pa anodo iz istega materiala, kot je material tarče (v času negativnega pulza deluje kot katoda).

Ločimo unipolarno pulzno naprševanje, kjer se napetost na tarči pulzno spreminja med zemeljskim potencialom in delovno napetostjo, in bipolarno pulzno naprševanje, kjer se napetost na tarči periodično spreminja med negativno in pozitivno napetostjo. Ko je napetost na tarči negativna, se le-ta razpršuje, ko pa je tarča na pozitivnem potencialu, se izolacijska plast na neerodiranem delu tarče nevtralizira z elektroni. Zaradi veliko večje gibljivosti elektronov v primerjavi z ioni je pozitivna napetost veliko manjša od negativne (10–20 % vrednosti negativne delovne napetosti).

Novi način pulznega magnetronskega naprševanja, ki omogoča izdelavo keramičnih plasti brez defektov

pri velikih hitrostih nanašanja, se je v zadnjih letih zelo uveljavil. Tako lahko pripravimo prevleke (Ti,Al)N z atomskim razmerjem Al : Ti do 5 : 1, kjer nastaja električno neprevodna heksagonalna (wurtzitna) faza AlN. Pri pulznem naprševanju lahko v širokem območju spreminjamo tudi topografijo površine in teksturo prevlek. Bistvena prednost novega postopka nanašanja pred klasičnim pa je možnost izdelave visokokakovostnih nizkotemperaturnih trdih prevlek, tj. pri temperaturi podlag okrog 150 °C.

#### 4 SKLEP

V prispevku smo opisali glavne značilnosti in zahteve klasičnega magnetronskega naprševanja. Podrobneje smo obravnavali tudi njegove novejšje izvedbe, kot sta neuravnoteženo in pulzno magnetronsko naprševanje.

#### 5 LITERATURA

- <sup>1</sup>J. L. Vossen, W. Kern, Thin Film Processes II, Academic Press, Inc. Boston, 1991
- <sup>2</sup>D. M. Mattox, Handbook of Physical Vapor Deposition (PVD) Processing, Noyes Publications, Westwood, New Jersey, 1998
- <sup>3</sup>P. Panjan, M. Čekada, Zaščita orodij s trdimi PVD-prevlekami, Institut "Jožef Stefan", Ljubljana 2005
- <sup>4</sup>P. J. Kelly, R. D. Arnell, Vacuum 56 (2000), 159–172
- <sup>5</sup>A. Anders, Surf. Coat. Technol. 183 (2004), 301–311
- <sup>6</sup>S. J. Nadel, P. Greene, Thin Solid Films 392 (2001), 174–183
- <sup>7</sup>J. Musil, J. Vlcek, Surf. Coat. Technol., 112 (1999), 162–169
- <sup>8</sup>W. D. Sproul, Vacuum, 51, 4 (1998), 641–646
- <sup>9</sup>J. Musil, K. Rusnak, V. Ježek, J. Vlcek, Vacuum, 46 (1995), 341–347

# PREISKAVA ZNAČILNOSTI NIZKOTLAČNE PLAZME VODNE PARE Z OPTIČNO EMISIJSKO SPEKTROSKOPIJO

Nataša Glavan<sup>1,3</sup>, Nikša Krstulović<sup>1</sup>, Nino Čutić<sup>1</sup>, Slobodan Milošević<sup>1</sup>, Uroš Cvelbar<sup>2</sup>, Alenka Vesel<sup>2</sup>, Aleksander Drenik<sup>2</sup>, Miran Mozetič<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Institut za fiziku, Bijenička 46, 10000 Zagreb, Hrvaška

<sup>2</sup>Institut "Jožef Stefan", Jamova 39, 1000 Ljubljana, Slovenija

<sup>3</sup>Tehnički fakultet, Sveučilište u Rijeci, Vukovarska 58, 51000 Rijeka, Hrvaška

## POVZETEK

Z optično emisijsko spektroskopijo smo preiskovali značilnosti nizkotlačne plazme, ki smo jo ustvarili v vodni pari. Plazmo smo vzbujali z induktivno vezanim RF-generatorjem (RIZ SW-amp.) s frekvenco 13,56 MHz in nastavljivo izstopno močjo do 300 W v stekleni cevi z notranjim premerom 36 mm. Cev smo črpali z dvostopenjsko rotacijsko črpalko. Delovni tlak vodne pare je bil okoli 3 Pa. Spektar, ki ga seva plazma pri teh razmerah, smo merili s CCD-spektrometrom (OceanOptics HR2000). V optičnem, bližnjem ultravijoličnem in bližnjem infrardečem delu spektra (med 200 nm in 1000 nm) smo opazili visoko vzbujena molekulska in atomska stanja molekul OH in H<sub>2</sub> ter atomov H in O. Največja vzbuditvena energija plazemskih radikalov je bila okoli 15 eV. V bogatem emisijskem spektru so prevladovala atomske črte vodika in kisika, ki ustrezajo prehodom H<sub>α</sub>, H<sub>β</sub>, H<sub>γ</sub>, O(3p<sup>3</sup>P → 3s<sup>3</sup>S) in O(3p3P → 3s3S). Opaziti je bilo tudi Fulcherjeve molekulske prehode H<sub>2</sub> in sevanje molekule OH pri prehodu A→X. V spektrih ni bilo opaziti sevalnih prehodov molekul O<sub>2</sub> ali H<sub>2</sub>O, iz česar smo sklepali, da je koncentracija slednjih v plazmi vodne pare zanemarljivo majhna. Opažene spektre smo razložili s trki plazemskih radikalov med seboj in s steno razelektrivene komore.

## Optical emission spectroscopy characterization of low-pressure plasma created in water vapour

### ABSTRACT

Optical emission spectroscopy was applied to study characteristics of low-pressure plasma created in water vapour. Plasma was generated by inductively coupled RF generator (RIZ SW-amp.) with the frequency of 13.56 MHz and adjustable output power up to 300 W in a glass discharge tube with the inner diameter of 36 mm. The discharge tube was pumped with a two-stage rotary pump. The water vapour pressure was about 3 Pa. Plasma radiation was measured with a 60 cm optical spectrometer MDR23-Lomo. Emission from highly excited species was found in the ultra-violet, visible and infrared part of the spectra from 200 to 1000 nm. The highest energy of excited radicals was about 15 eV. The rich emission spectra were dominated by atomic transition lines from hydrogen and oxygen: H<sub>α</sub>, H<sub>β</sub>, H<sub>γ</sub>, O(3p<sup>3</sup>P → 3s<sup>3</sup>S), and O(3p3P → 3s3S). Fulcher band molecular hydrogen lines as well as OH (A→X) band were also found. No emission from O<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O was detected indicating that the concentration of both molecules in water plasma was low. The observed spectra were explained by collision phenomena in gas phase and on the walls of the discharge tube.

## 1 UVOD

Nizkotlačne šibkoionizirane visoko reaktivne plazme se v zadnjih letih široko uporabljajo pri obdelavi sodobnih polimerov in kompozitov. Tehnologije, ki temeljijo na uporabi takšnih plazem, so funkcionalizacija površin različnih materialov, selektivno jedkanje kompozitov in sterilizacija biokompatibilnih materialov<sup>(1-5)</sup>. Za obdelavo različnih materialov se

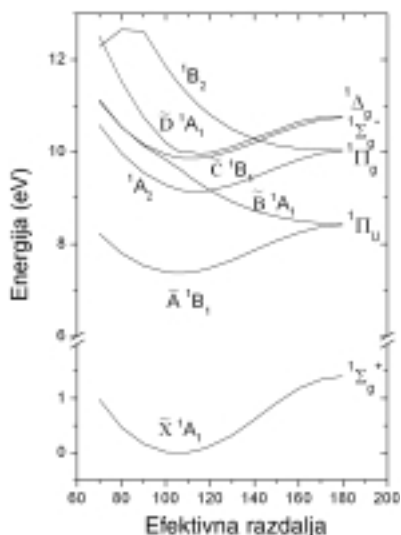
uporabljajo plazme, ki jih navadno generiramo v plinih dvoatomnih molekul, kot so dušik, kisik in vodik. Pri tem za doseganje primerne funkcionalizacije uporabljamo različne radikale. Za nitriranje so najprimernejši nevtralni atomi dušika, medtem ko najboljše rezultate pri selektivnem jedkanju dosežemo z uporabo kisikovih atomov. Vodikova plazma se uporablja predvsem pri sterilizaciji, saj je močan sevalec v ultravijoličnem delu spektra. Včasih želimo uporabiti kombinacijo kemijskega jedkanja in obdelave z ultravijolično svetlobo. V takšnih primerih je koristno uporabiti plazmo, ki jo ustvarimo v mešanici kisika in vodika. Kisikovi radikali povzročijo oksidacijo organskega materiala, vodikovi pa zagotavljajo izdaten vir UV-svetlobe. Najpreprostejša kombinacija kisika in vodika je voda. Ta ima razmeroma visok parni tlak in zato zlahka dosežemo primerno koncentracijo njene pare v vakuumskem sistemu. V plazmi molekule vode razpadejo na radikale. Ker ni poznano, kolikšen del vodnih molekul razpade na radikale, prav tako pa ni poznano, kateri radikali v plazmi nastanejo, smo opravili sistematične raziskave plazme v vodni pari. Za določanje vrste radikalov smo uporabili optično emisijsko spektroskopijo.

## 2 OPTIČNI PREHODI MED VZBUJENIMI STANJI

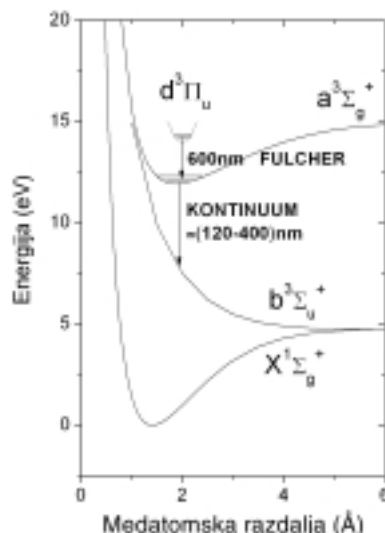
Vzbujene molekule in atomi lahko prehajajo v nižja vzbujena stanja (ali v osnovno stanje) z električnim dipolnim sevanjem. Verjetnost za prehod je določena s kvantnim značajem delcev. V mnogih primerih sevanje z električnim dipolnim sevanjem ni dovoljeno zaradi izključitvenih pravil. Takšna stanja so metastabilna, saj je verjetnost za kvadropolno sevanje navadno zanemarljiva. Metastabilna stanja lahko razpadajo le pri trkih z drugimi delci ali pa na stenah komore. Na slikah od 1 do 5 prikazujemo vzbujena stanja in dovoljene prehode za različne molekule in atome: H<sub>2</sub>O, OH, O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, O in H<sup>(6-11)</sup>.

## 3 POSTAVITEV EKSPERIMENTA

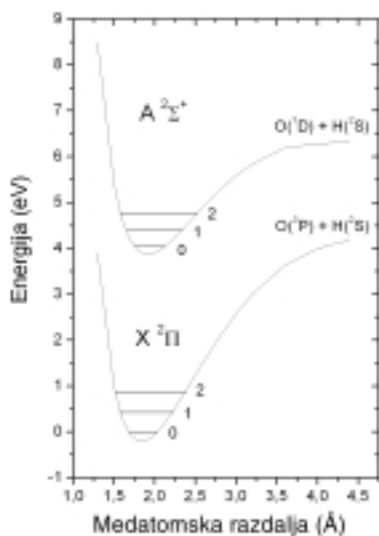
Za preiskovanje značilnosti plazme v vodni pari smo uporabili vakuumski sistem, ki je shematično prikazan na sliki 6. Plazmo ustvarimo v stekleni cevi s premerom 4 cm in dolžino 400 cm. Steklена cev je



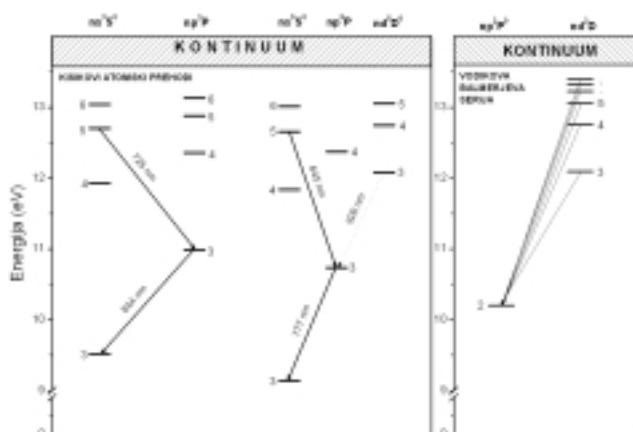
Slika 1: Nekatera stanja molekule vode



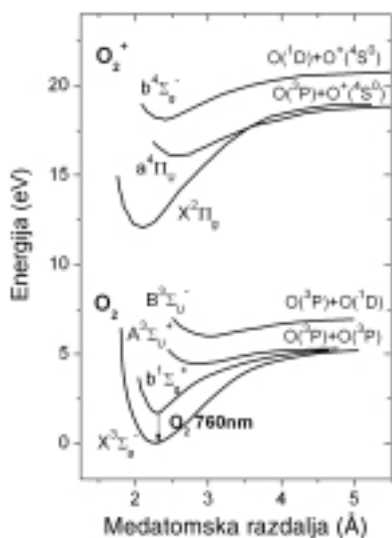
Slika 4: Nekatera stanja vodikove molekule in dovoljeni sevalni prehodi



Slika 2: Nekatera stanja molekule OH in dovoljeni sevalni prehodi



Slika 5: Nekatera stanja kisikovega in vodikovega atoma in dovoljeni sevalni prehodi



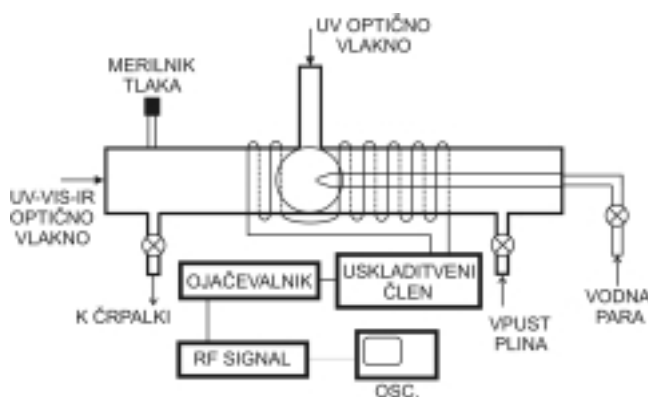
Slika 3: Nekatera stanja kisikove molekule in dovoljeni sevalni prehodi

ovita s tuljavo, ki je priključena na visokofrekvenčni generator. V našem primeru sestoji generator iz treh delov: oscilatorja majhne moči, ojačevalnika in uskladitvenega člena. Oscilator oddaja RF-signal pri industrijski frekvenci 13,56 MHz in moči 3 W. Signal vodimo v ojačevalnik, ki ga ojači do poljubne moči med 0 W in 300 W. Z uskladitvenim členom dosežemo, da se domala celotna moč sprošča v tuljavi. Razelektritveno cev na eni strani črpamo z dvostopenjsko rotacijsko črpalko z nazivno črpalno hitrostjo 9 L/s, na drugi strani pa preko ventila puščamo vodno paro iz stekleničke. S tem dosežemo stalni pretok vodne pare skozi razelektritveno cev. V našem primeru je tlak vodne pare vselej konstanten, in sicer okoli 3 Pa. Tlak merimo z absolutnim vakuummetrom. Sevanje plazme vodimo po širokopasovnem optičnem kablu v spektrometer, ki deluje v območju med 200 nm in 1000 nm.

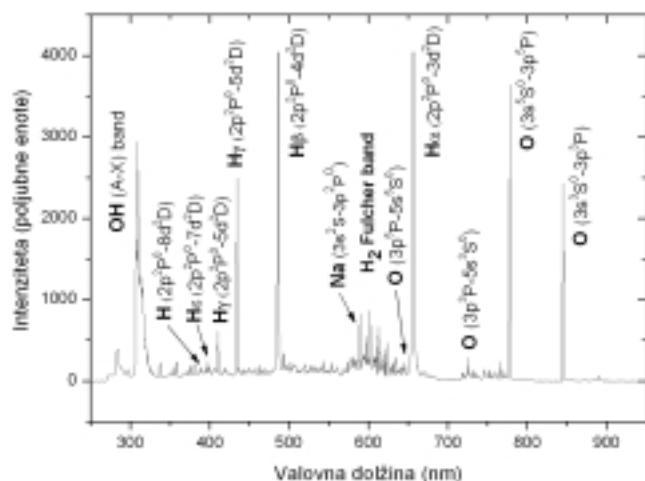


## 4 REZULTATI

Sevanje plazme smo merili pri različnih močeh vzbujanja med 75 W in 300 W. Pri nižjih močeh je postala plazma nestabilna. Značilni spekter je prikazan na sliki 7. V bogatem emisijskem spektru prevladujejo atomske črte vodika in kisika. Vodikove atomske črte ustrezajo prehodom v okviru Balmerjeve serije (prehodi iz višjih v prvo vzbujeno stanje:  $H_\alpha$ ,  $H_\beta$ ,  $H_\gamma$ ,  $H_\delta$  in  $H_\epsilon$ , slika 5, desno). Prehodom iz prvega (ali iz višjih) vzbujenega stanja v osnovno stanje žal ne moremo opazovati, ker ležijo spektralne črte v območju trde UV-svetlobe (med 91 nm in 122 nm). V spektru opazimo tudi izrazite kisikove črte, ki ustrezajo prehodom znotraj visokih vzbujenih stanj z vzbuditveno energijo med 9 eV in 13 eV (slika 5, levo), med katerimi prevladujeta prehoda  $O(3p^5P \rightarrow 3s^5S)$  in  $O(3p^3P \rightarrow 3s^3S)$  pri valovnih dolžinah 777 nm in 844 nm. Opaziti je bilo tudi Fulcherjeve molekulske prehode  $H_2$  (slika 4) in sevanje molekule OH pri prehodu  $A \rightarrow X$  (slika 2). V spektrih ni bilo opaziti sevalnih prehodov molekul  $O_2$  ali  $H_2O$ , iz česar lahko sklepamo, da je koncentracija slednjih v naši plazmi vodne pare zanemarljivo majhna.



Slika 6: Shematični prikaz eksperimentalnega sistema

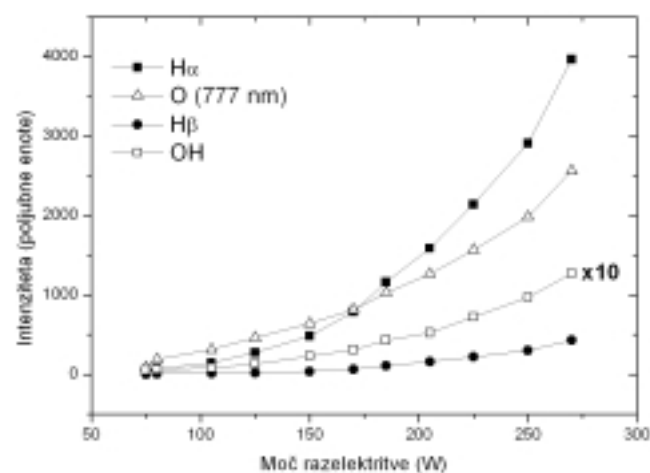


Slika 7: Spekter, ki ga seva plazma vodne pare pri razelektrivni moči 275 W

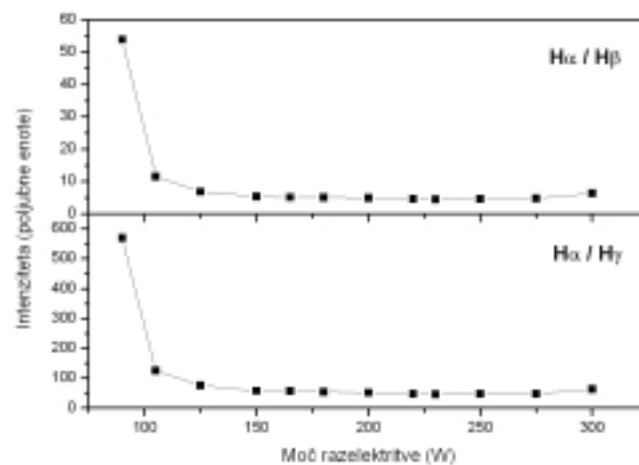
Za določanje vpliva razelektritvene moči na značilnosti plazme smo sistematično merili intenziteto naslednjih atomskih in molekulskih prehodov:  $H_\alpha$ ,  $H_\beta$ ,  $H_\gamma$ ,  $O(3p^5P \rightarrow 3s^5S)$  in OH ( $A \rightarrow X$ ). Na sliki 8 prikazujemo intenziteto navedenih prehodov v odvisnosti od razelektritvene moči, na sliki 9 pa razmerje med intenzitetama  $H_\alpha/H_\beta$ , in  $H_\alpha/H_\gamma$ . S slike 8 lahko razberemo, da intenziteta linij narašča z naraščajočo razelektritveno močjo. Naraščanje intenzitete linij pripišemo dvema pojavoma: prvič, z naraščajočo močjo narašča gostota elektronov v plazmi, kar povzroča obilnejše vzbujanje visokih stanj, in drugič, z naraščajočo močjo se plazma širi vzdolž razelektritvene cevi.

## 5 DISKUSIJA REZULTATOV

Izmerjeni spektri plazme v vodni pari so pokazali, da v plazmi sploh nimamo več molekul  $H_2O$ , ali pa je koncentracija zanemarljivo majhna. Vodne molekule torej z veliko verjetnostjo v kisikovi plazmi razpadejo. Ker je temperatura plina v RF-plazmah domala enaka



Slika 8: Intenziteta sevalnih prehodov nekaterih plazemskih radikalov v odvisnosti od razelektrivne moči



Slika 9: Razmerje intenzitet prehodov  $H_\alpha/H_\beta$  (zgornja krivulja) in  $H_\alpha/H_\gamma$  (spodnja krivulja)

sobni, disociacije ne pripisujemo termičnim, ampak kinetičnim efektom. Povprečna energija elektronov v RF-plazmah je okoli 5 eV. Ker je disociacijska energija vodne molekule (prehod  $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{OH} + \text{H}$ ) komaj okoli 2 eV, je razumljivo, da vodne molekule z veliko verjetnostjo razpadejo pri neelastičnih trkih z elektroni. Nastala radikala H in OH sta v vakuumu stabilna. Zaradi zahteve po ohranitvi energije in gibalne količine namreč reakcija  $\text{OH} + \text{H} \rightarrow \text{H}_2\text{O}$  v vakuumu ni mogoča. Reakcija je mogoča samo pri trkih tretjega reda, ki pa so pri tlakih, manjših od 100 Pa, praktično neverjetni. Rekombinacija  $\text{OH} + \text{H} \rightarrow \text{H}_2\text{O}$  bi lahko potekala na steni razelektrivne komore, vendar pa je rekombinacijski koeficient za borosilikatno steklo zelo majhen, tako da molekul vode v plazmi ni opaziti. Prvi efekt plazme je torej popolna disociacija vodne molekule na nevtralni vodikov atom in molekulo OH.

Prosti elektroni v plazmi pa lahko vzbujajo tudi nastala radikala H in OH. Molekula OH razpade na atoma vodika in kisika. Verjetnost za disociacijo molekule OH je manjša kot za  $\text{H}_2\text{O}$ , zaradi česar ostane del molekul OH nedisociiran, kar ugotavljamo iz razmeroma intenzivnega prehoda  $\text{OH}(A \rightarrow X)$ . Del molekul OH pa se vendarle disociira. Na sliki 8 namreč jasno opazimo prisotnost kisikovih atomov. Žal iz intenzitet molekulskega prehoda OH in atomskih prehodov O ne moremo sklepati, kolikšen delež molekul OH je disociiran. Na osnovi spektrov lahko le kvalitativno ocenimo, da je vodna plazma močan vir nevtralnih kisikovih atomov.

Optični sevalni spektri pokažejo prehode med vzbujenimi stanji vodikovih in kisikovih atomov. S slike 5 je razvidno, da sevalni spektri ustrezajo prehodom med visoko vzbujenimi stanji atomov vodika in kisika. V obeh primerih gre za stanja z vzbuditveno energijo med 11 eV in 13 eV. Prosti elektroni v plazmi torej lahko vzbujajo tako visoka stanja. Delno gre pri tem za neposredno vzbuditev iz osnovnega stanja. Elektroni imajo v plazmi namreč približno maxwellsko energijsko porazdelitev, kar pomeni, da obstaja majhen del elektronov, ki imajo energijo, večjo od 11 eV. Zaradi močnega sevanja iz navedenih vzbujenih stanj lahko ugotovimo, da neposredna vzbuditev iz osnovnega stanja ni edini mehanizem vzbujanja. Verjetno je za močno sevanje atomov odgovorno tudi posredno vzbujanje, denimo preko metastabilnih stanj atomov kisika. Natančna razlaga vzbuditvenih mehanizmov presega namen tega dela.

Intenziteta različnih prehodov je odvisna od razelektrivne moči (slika 8). V splošnem intenziteta vseh narašča z naraščajočo močjo, kar je popolnoma razumljivo. Pri večji moči je namreč gostota elektronov večja, večja pa je tudi prostornina plazme. Na sliki 8 opazimo, da je naraščanje intenzitete OH-

prehoda bistveno manjše od drugih prehodov. Ta pojav si lahko razlagamo z upoštevanjem energije vzbujenih sevalnih stanj. Primerjava slik 2, 5 in 6 pokaže, da dobimo sevalne prehode molekule OH iz bistveno nižjih stanj kot prehode atomov O in H. Vzbuditvena energija molekule OH je namreč le okoli 4 eV, medtem ko je vzbuditvena energija atomov O in H večja od 10 eV. Zaradi te razlike pričakujemo, da bodo elektroni lažje vzbujali OH-stanja kot pa atomska. Drug razlog za šibko naraščanje intenzitete OH-prehoda pa je disociacija OH pri povečani moči. Zaradi obeh pojavov bi pričakovali, da bo intenziteta OH-prehodov celo padala z naraščajočo razelektrivno močjo. Vendar pa je pri tem treba upoštevati nehomogenost plazme. Plazma v sredini razelektrivne cevi ima zanesljivo večjo koncentracijo elektronov kot plazma v bližini obeh robov cevi. Ob robu cevi je koncentracija elektronov zanemarljivo majhna. Ker z optično emisijsko spektroskopijo zaznamo povprečno stanje plazme vzdolž cevi, lahko sklepamo, da je šibko naraščanje intenzitete OH-prehodov predvsem posledica vzbujanj OH-molekule v območju šibkejšje plazme.

Zanimivo je, da v plazmi opazimo sevalne prehode molekul vodika, ne pa tudi molekul kisika. Nobenega od teh plinov sicer ne spuščamo v sistem, vendar pa bi lahko obe molekuli nastali pri rekombinaciji ustreznih atomov. Kot smo že omenili, so rekombinacije v plinski fazi zanemarljiv proces, saj zaradi ohranitve energije in gibalne količine potrebujemo trk tretjega reda. Rekombinacije so zato omejene na površino razelektrivne komore. Pri tem velja poudariti, da je rekombinacijski koeficient za atome vodika na površini borosilikatnega stekla vsaj velikostni red večji od koeficienta za atome kisika. Prav majhna verjetnost za površinsko rekombinacijo je po našem mnenju odgovorna za pomanjkanje molekul kisika v plazmi vodne pare.

## 6 SKLEPI

Z optično emisijsko spektroskopijo smo preiskovali značilnosti plazme, ki jo vzbujamo v vodni pari pri tlaku 3 Pa. Opazili smo, da dobimo v stekleni cevi plazmo, ki jo sestavljajo predvsem atomi vodika in kisika. V plazmi so vselej tudi molekule OH. Pri nizki moči je v plazmi opaziti tudi znatno koncentracijo molekul vodika. V plazmi ni opaziti molekul vode ali molekul kisika. Pomanjkanje vode si razlagamo s popolno disociacijo, ki je posledica trkov molekul in energijskih elektronov v plazmi. Pomanjkanje kisikovih molekul pa smo razložili z zanemarljivo majhno verjetnostjo za rekombinacijo kisikovih atomov.

Plazmo, ki smo jo ustvarili pri navedenih okoliščinah, odlikuje izredno visoka stopnja reaktivnosti. Visoka koncentracija kisikovih atomov omogoča

optimalno oksidativnost plazme, visoka koncentracija vzbujenih vodikovih atomov pa je vir močnega sevanja v vidnem in ultravijoličnem območju.

## Zahvala

Opisane raziskave je sofinancirala ARRS, projekt L2 – 6573 "Visokoreaktivna plazma za obdelavo sodobnih kompozitov" in bilateralni projekt BI–HR/04-05-018 "Karakterizacija reaktivne plazme za aktivacijo površin polimernih materialov". Na hrvaški strani je raziskave financiralo Ministarstvo znanosti, obrazovanja i sporta (projekt #0035003).

## LITERATURA

<sup>1</sup>B. Chapman, *Glow Discharge Processes* (Wiley, New York, 1980)

<sup>2</sup>H. Boeing, *Plasma Science and technology* (Cornell University Press, London, 1982)

<sup>3</sup>M. R. Wertheimer, L. Martinu, E. M. Liston, *Plasma sources for polymer surface treatment*, Handbook of thin film Process Technology, ur. D. A. Glocker, S. I. Shah. Bristol (Inst. Of Physics Publishing, Bristol, 1998)

<sup>4</sup>K. G. Pruden, G. B. Raupp, S. P. Beaudoin, *J. Vac. Sci. Technol. B* **21** (2003), 1496

<sup>5</sup>J. S. Kim, F. Cacialli, R. Friend, *Thin Solid Films* **445** (2003), 358

<sup>6</sup>G. Theodorakopoulos, I. D. Petsalakis, R. J. Bueker, S. D. Peyerimhoff, *Chem. Phys. Lett.* **105** (1984), 253

<sup>7</sup>C. W. Bauschlicher, Jr. I. S. R. Langhoff, *J. Chem. Phys.* **87** (1987), 4665

<sup>8</sup>D. Steele, E. R. Lippincott J. T. Vanderslice, *Rev. Mod. Phys.* **34** (1962), 239

<sup>9</sup>Y. Itikawa, A. Ichimura, K. Onda, K. Sakimoto, K. Takayanagi, Y. Hatano, M. Hayashi, H. Nishimura, S. Tsurubuchi, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **18** (1989), 23

<sup>10</sup>W. Kolos, L. W. Wolniewicz, *J. Chem. Phys.* **43** (1965), 2429

<sup>11</sup>W. Kolos, L. W. Wolniewicz, *J. Chem. Phys.* **48** (1968), 3672

## FOTOEFEKT KOT ELEKTROMAGNETNI POJAV

Uvodoma mnenje dveh slavnih mož preteklega stoletja:

Einstein: *Every physicist thinks that he knows what a photon is. I spent my life to find out what a photon is and I still don't know it.*

Richard Feynman: *I think I can safely say that nobody understands quantum mechanics.*

Sledeč današnjemu znanju, svetlobo generira sprememba hitrosti naelektranih delcev ali sprememba lege elektronskega oblaka v atomu. Oba pojava uporabljamo v raznih aparataturah, kot so sinhrotron, wiggler, undulator, laser itd.

V drugi polovici 20. stol. je v elektroniki ali, kot smo takrat rekli, v elektrotehniki šibkega toka pogled začel prehajati od sinusnega in analognega razlaganja v pulzno-digitalnega.

V atomu krožeč elektron, ki se spusti iz višjega energijskega nivoja na nižji, seva elektromagnetni pulz kot antena. Že v 19. stol. je Tesla predlagal brezžični prenos elektromagnetne energije, kot je danes realizirano npr. pri radarjih. Lahko predpostavljamo, da elektromagnetni pulz od atoma tudi potuje le v eni smeri.

Pod to predpostavko pišemo Poyntingov vektor  $S = E \times H$  in

$$S = \sqrt{\frac{\epsilon_0}{\mu_0}} E^2 = \frac{E^2}{Z_0}, \text{ kjer je}$$

$$Z_0 = \sqrt{\frac{\mu_0}{\epsilon_0}} = \sqrt{\frac{4\pi \cdot 10^{-7}}{8,854 \cdot 10^{-12}}} \Omega \approx 377 \Omega \quad (1)$$

Energijski pretok  $\Phi$  pravokotno skozi ploskev  $A = \pi r^2$  je  $\Phi = \pi r^2 E^2 / Z_0$ . Sledeč drugemu približku, naj bo pulz dolžine  $L = \lambda/2$  idealne pravokotne oblike z energijo  $W$ ,

potujoč s svetlobno hitrostjo  $c$ . Tako lahko pišemo  $W = \Phi T$ . Če označimo prvo harmonsko z  $f$ , sledi  $W = \Phi T \approx \Phi \lambda / 2c = \Phi / 2f$  in

$$W = \pi r^2 \sqrt{\frac{\epsilon_0}{\mu_0}} \frac{E^2}{2f} \quad (2)$$

Po drugi strani pa velja za foton Planckova relacija:

$$W = h \cdot f, \quad h = 6,625 \cdot 10^{-34} \text{ W s}^2. \quad (3)$$

Iz enačb (1), (2) in (3) sledi:

$$Er = \sqrt{\frac{2}{\pi}} Z_0 h \cdot f \quad (4)$$

ali

$$Er = c \sqrt{\frac{2}{\pi}} Z_0 h \cdot \frac{1}{\lambda} \quad (4b)$$

In če vnesemo numerične vrednosti za konstantne, dobimo:

$$Er = 120 \cdot 10^{-9} \text{ V m} \cdot (1/\lambda). \quad (4c)$$

Če obsevamo atom z ultravijolično svetlobo  $\lambda = 100$  nm je po mojem gledanju isto, kot če pritisnemo potencialno razliko oz. napetost  $Er = 1,2$  V na atom. Ta vrednost naj bo zadostna za izvlek elektrona iz atoma.

V votlih resonatorjih je lažje računati s koncentriranimi  $L$  in  $C$ , kot pa z resničnejšo fizikalno sliko, tj. z razdeljenimi  $E$  in  $H$ . Tako bo tudi v našem primeru največkrat enostavnejše računati s sliko fotona kot delca kot pa s fizikalno točnejšo sliko fotona kot elektromagnetnega pulza.

prof. dr. **Alojz Paulin**

Fakulteta za elektrotehniko, računalništvo in informatiko, Univerza v Mariboru, Smetanova 17, 2000 Maribor

# SLOVENKE RAZISKUJEJO Z VAKUUMSKIMI TEHNIKAMI

Stanislav Južnič<sup>1</sup>, Maja Remškar<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Institut za matematiko, fiziko in mehaniko, Jadranska 19, 1000 Ljubljana

<sup>2</sup>Institut "Jožef Stefan", Jamova 39, 1000 Ljubljana

## IZVLEČEK

V letu fizike smo opisali dosežke slovenskih vakuumistk. Povzeli smo nekaj drobcev iz uspešne kariere prve znamenite vakuumistke Herthe Ayrton, ki je v Angliji zaslovela z raziskovanjem obločnic. Po zgodovinskem uvodu smo opisali uspehe Serafine Dežman († 1896) pri meritvah tlaka z vakuumskimi barometri in pri uporabi drugih eksperimentalnih tehnik v Ljubljani. Ob prvih korakih v znanost jo je spremljal brat Karel Dežman, po njegovi smrti pa je z meritvami nadaljevala sama. Tako jo imamo za prvo pomembno ljubljansko eksperimentalno fizičarko.

Marija Wirgler je bila prva slovenska profesorica fizike. Prva ženska z doktoratom iz prirodoslovnih ved je postala Ángela Piskernik, ki je poučevala fiziko v Novem mestu in v Ljubljani. V njunem času je bila ustanovljena ljubljanska univerza z novimi možnostmi za ženske raziskovalke. Emilija Mlakar, poročena Branz, je postala prva ženska z akademskim naslovom iz matematičnih ved na Univerzi v Ljubljani leta 1928.

Po drugi svetovni vojni je veliko Slovenk začelo raziskovati z uporabo vakuumске tehnike. Med prvimi je bila Snegulka Detoni, znana predvsem po raziskavah vibracijskih spektrov. Bibijana Dobovišek, poročena Čujec, je po diplomu in disertaciji na ljubljanski univerzi med letoma 1955 in 1966 delala na prvem betatronu Nuklearnega instituta, današnjega IJS v Ljubljani. Danica Burg, poročena Hanžel, pa je kot prva ljubljanska inženirka fizike postala vodilna raziskovalka prav tedaj izumljene Mössbauerjeve spektroskopije.

## Slovene Female Research in Vacuum Techniques

### ABSTRACT

In the year of physics the contributions of Slovene female researchers in vacuum techniques were described. The achievements of Hertha Ayrton in arc light research are mentioned. After historical introduction we described the success of Serafina Dežman († 1896) at measurements of pressures with barometers and other experimental techniques in Ljubljana. She was trained by her brother Karel Dežman as his collaborator and after his death she continued the experiments on her own. She could be considered the first important Slovene female experimental physicist, working in the field of barometer techniques, and using sophisticated vacuum barometers already 150 years ago.

Marija Wirgler was the first Slovene female professor of physics, and Ángela Piskernik was the very first Slovene girl with Ph. D. in natural philosophy. In their time the University of Ljubljana was established with better opportunities for Slovene female researchers. Emilija Mlakar, married Branz was the very first woman to take a mathematical sciences degree at the University of Ljubljana in 1928.

After the second world war many Slovene women entered the field of physics research with the use of vacuum techniques. One of the first was Snegulka Detoni, famous for her work on vibration spectra. After her diploma and dissertation at Ljubljana University Bibijana Dobovišek, married Čujec, began her pioneering work (1955-1966) on the new betatron at Nuclear Institute, today Jožef Stefan Institute in Ljubljana. Danica Burg-Hanžel, as the very first Ljubljanian engineer of physics, became the leading researcher of the Mössbauer's spectroscopy.

## 1 UVOD

Slovinci se od nekdaj dobro zavedamo dosežkov znanstvenic. Raziskali smo razvoj od prvih knjig fizičark v našem prostoru do naših prvih vakuumistk, ki so doštudirale pred letom 1963.

## 2 PISATELJICE O VAKUUMSKIH TEHNIKAH IN NAŠE PRVE ŠTUDENTKE FIZIKE

Novi ljubljanski knjigarnar Janez Kersnik Mayr je ponujal Ljubljančanom fizikalna, matematična in astronomska dela Marije Kunic, poročene von Love (Kunitz, Cunitz, † 1664), že leta 1678. Med 2566 Mayrovimi naslovi je bila njena knjiga domala edina, ki jo je napisala ženska roka.

Nedaleč od slovenskega narodnostnega ozemlja je prva dama matematike Maria Gaetana Agnesi (\* 1718; † 1799) leta 1750 zasedla katedro za matematiko in naravoslovje na bolonjski univerzi. Pet let pozneje je tržaški profesor matematičnih ved Franjo Orlando že nabavil njeno knjigo o analizi za pouk bodočih ladijskih kapitanov. Orlando je učil številne Slovence; tako so naši predniki že dolgo vedeli, da matematične in fizikalne vede niso povsem moški poklic.

Med prvimi knjigami o trdni snovi in kristalih so v knjižnici ljubljanskega Liceja nabavili delo Elizabete Fulhame, žene dr. Thomasa Fulhama. V visoki angleški družbi je razpravljala z najpomembnejšimi znanstveniki svoje dobe, predvsem z Josephom Priestleyjem. Njena razmišljanja o flogistonu so bila zelo zanimiva za Lavoisierja v Parizu. Žal je Lavoisier izgubil glavo nekaj mesecev pred izidom Elizabetine knjige, ki je vsebovala celo zametke poznejšega odkritja katalize.

Slovenske vakuumistke so se začele uveljavljati pred dobrim stoletjem, ko so se ob ženskah na univerze poznega 19. stoletja začeli množično vpisovati še tujci kot druga nova vrsta študentov, ki je dotlej domala ni bilo. Tako se je tik pred prvo svetovno vojno podoba predavalnic nenadoma močno spremenila.

Med prvimi vakuumistkami se je v Angliji uveljavila Phoebe Sarah Marx, po poroki znana kot Hertha Ayrton. Herthin oče je bil poljski židovski priseljenec, ki je v Angliji vodil majhno draguljarno in urarstvo. Matematične vede je študirala v Cam-



**Slika 1:** Kataloški zapis Matije Čopa o knjigi Madam Fulhame v ljubljanskem licejskem katalogu (NUK, rokopisni oddelek; E. Fulhame, *An Essay on Combustion with a View to a new Art of Dying and Painting. Wherein the Phlogistic and Antiphlogistic Hypotheses are Proven Erroneus*. J. Cooper, London 1794. Prevod: *Versuche über die Wiederherstellung der Metalle durch Wasserstoffgas, Phosphor, Schwefel, Schwefellber, Geschweeltes, Wasserstoffgas, Gephosphorte Wasserstoffgas, Kohle, Licht und Sauren*. Dieterich, Göttnigen 1798)

bridgeu, vendar v njenem času tam ženskam še niso izdajali diplom; dobila je le potrdilo leta 1880. Zato je morala opraviti dodatne izpite in diplomirati na Londonski univerzi. Kmalu po diplomi je spremenila ime iz Phoebe v Hertha. Jeseni 1884 je obiskovala predavanja v laboratoriju profesorja Williama E. Ayrtona, s katerim se je naslednje leto poročila. Leta 1895 je začela objavljati poskuse z razelektritvami v obločnici v reviji *The Electrician*, ki jih je leta 1902 povzela v knjigi. Leta 1899 je postala prva članica prestižne *Institution of Electrical engineers*. Tam je kot prva ženska predavala o obločnici, pozneje pa je s podobno temo nagovorila še Kraljevo družbo v Londonu. Dogodka sta vzbudila številne odmeve celo v tisku zunaj strokovnih krogov.

Po moževi smrti si je Hertha v domači hiši postavila laboratorij, londonska Kraljeva družba pa jo je nagradila s Hughesovo zlato medaljo za raziskovanje obločnih razelektritev. Od leta 1905 do leta 1910 je za mornarico razvijala standardizirane ogljikove elektrode. Med prvo svetovno vojno je izumila ventilator kot obrambo pred nemškimi bojnimi plini, vendar ga armada ni sprejela.

V habsburški monarhiji so dekleta tisti čas občasno dobivala dovoljenja za poslušanje univerzitetnih predavanj, vendar o rednem vpisu ni bilo govora. Za reden študij je bilo treba opraviti maturo, tu pa so bila vrata dekletom v 19. stoletju še povsem zaprta. Prvo dekle se je smelo redno vpisati na filozofsko fakulteto Dunajske univerze leta 1897, na dunajsko medicinsko fakulteto leta 1900, na univerzo v Heidelbergu aprila

1900, na univerzo v Gradcu leta 1897/98 in 1901 in na univerzo v Innsbrucku leta 1904. Vendar je še posebno v Avstriji število študentk ostajalo majhno, le na cesarskem Dunaju je doseglo 5 %. Angelika Szekeley (\* 1891; † 1979) je prva habilitirana docentka fizike na graški univerzi iz naravoslovnih predmetov.

### 3 PRVA SLOVENSKA PROFESORICA FIZIKE MARIJA WIRGLER

Marija Wirgler (\* 1879) je bila prva akademsko izobrazena slovenska ženska v fizikalnih vedah in v naravoslovju sploh. Po graški diplomi se je leta 1905/06 zaposlila na prvi slovenski Mestni višji dekliški šoli v Ljubljani in poučevala matematiko, fiziko in prirodopis do preimenovanja šole v Licej leta 1909/10.



Prva Slovenka z doktoratom iz naravoslovnih ali matematičnih ved je postala Korošica Ángela Piskernik (\* 1886; † 1967) 28. 10. 1914 na Dunaju. Poučevala je fiziko v Novem mestu in v Ljubljani.

Čeprav je bila Knafljeva štipendija dne 6. 11. 1678 ustanovljena brez izrecne omejitve na moški spol, jo pred prvo svetovno vojno ni dobilo nobeno dekle. Prvi sta jo v znesku 600 fl za študij na Dunajski univerzi dobili šele Amalija Šimec leta 1915/16 na Medicinski fakulteti in grofica Viktorija (Victoria) de Mestri na Filozofski fakulteti, leta 1918 pa še Hedwig Ebner na Filozofski fakulteti.

Dr. Marta Blinc in dr. Dora Kokalj sta po upokojitvi Marije Wirgler na Ženski realni gimnaziji poučevali kemijo in matematiko kot varuhinji kemijskega kabineta. Ljubljančanka Marta je podobno kot Wirglerjeva diplomirala iz kemije, matematike in fizike, zato je občasno poučevala še fiziko. Bila je teta poznejšega akademika Roberta. Marta je objavila vrsto znanstvenih del s področja kemije in mikrobiologije. Bila je prva predsednica Zveze mikrobiologov Jugoslavije in je ob številnih priznanjih prejela še Prešernovo nagrado.

#### 4 BAROMETRI SERAFINE DEŽMAN V LJUBLJANI

Serafina je med prvimi Ljubljankami veliko prispevala k razvoju slovenske fizike in meteorologije. Po smrti brata Karla († 11. 3. 1889) je nadaljevala meritve vremenskih razmer v Ljubljani in s tem dopolnila prvo dolgoletno neprekinjeno zbirko meritev v naši prestolnici. Merila je vse do svoje smrti leta 1896, samostojno torej kar sedem let. Ni se poročila in je večino svojega dela dobesedno posvetila eksperimentalnemu delu.

Serafina in Karel Dežman sta februarja 1857 prevzela meteorološke meritve opazovalnice drugega reda v Prečni ulici od ljubljanskega telegrafskega uradnika J. Zeilingerja. Skupno sta merila dobra štiri desetletja. Med pogosto bratovo odsotnostjo je Serafina večkrat merila namesto njega in se je tako doobra izpopolnila pri uporabi termometrov, vakuumskih barometrov, merilnikov padavin in drugih eksperimentalnih priprav. Imamo jo za eno prvih ljubljanskih eksperimentalnih fizičark in meteorologinj, specialistko za barometre.

Dežmana sta uporabljala predvsem tri merilne naprave za vsakodnevne meritve ob 6., 14. in 22. uri <sup>(1)</sup>:

- barometer v posodi Karla Kappellerja (\* 1816; † 1888) z ETH v Zürichu, umerjen pri dunajskem osrednjem zavodu za meteorologijo in geomagnetizem.
- Augustov psihometer, postavljen na severni strani opazovalnice. Napravo je leta 1825 in 1828 razvil gimnazijski profesor Ernst Ferdinand August (\* 1795; † 1870), ki je leta 1827 postal ravnatelj realne gimnazije v Kölnu.
- Posodo za lovljenje atmosferskih usedlin *ombrometer* s Kappellerjevo merilno cevjo, postavljeno na strehi ljubljanske šole.

Parni tlak sta Dežmana računala po Augustovih tabelah, prirejenih na 0° Réaumurja. Do leta 1854 so v Ljubljani merili le temperaturo in tlak, vlažnosti pa še ne <sup>(2)</sup>. Dne 21. 10. 1881 sta Dežmana prejela z Dunaja termometer, merilnik padavin, ki sta ga na dobavnici sicer prečrtala, in merilnik snega.

Serafina je skrbno hranila vse objave o meteorologiji. Poleg lastnih objav v *Laibacher Zeitung* je shranila še kranjsko časopisno poročilo o nenavadnem rdečem snegu leta 1846, potresu na Kranjskem leta 1873 in o svetovni razstavi na Dunaju leta 1873 <sup>(3)</sup>, kjer so ustanovili mednarodno meteorološko organizacijo MMO z 20 državami in prvim predsednikom Christophom Heinrijem Diederikom Buys-Ballotom (\* 1817; † 1890) iz Utrechta. Kongres je dal pobudo za raziskovanje merilnika relativne vlažnosti, ki bi bil natančnejši od psihometra <sup>(4)</sup>. O krvavo rdečem snegu je Dežman še posebej poročal pri Dunajski akademiji;

1857	Sondentafel der Höhe in Wiener Linien						Sondentafel der Temperatur	
	6U. 7U. 14U. 22U.	Größe		Höhe		Temperatur		
Jänner ..	1,47 1,79 1,90 1,64	23. am 21. 24.	2,27	5. am 41. 25.	4,30	85	5. 11. am 21. 24.	43
Februar ..	1,28 1,35 1,55 1,23	5. 14. am 21.	2,34	5. 16. am 42.	4,43	85	5. 16. am 21.	40
März ..	1,81 2,02 2,84 1,97	5. 21. am 22.	2,55	5. 12. am 41.	4,53	84	5. 6. am 21.	51
April ..	2,08 2,85 2,50 2,08	5. 18. am 22.	4,89	5. 26. am 22. 24.	1,53	72	5. 18. am 21.	29
Mai ..	3,66 3,69 4,70 3,60	5. 26. am 22.	5,29	5. 15. am 21.	3,33	77	5. 21. am 21.	59
Juni ..	5,37 4,25 4,27 4,39	5. 18. am 19. 20.	6,84	5. 14. am 21.	2,62	69	5. 20. am 21.	58
Juli ..	4,16 3,19 3,20 3,18	5. 22. am 6. 11. 20.	6,79	5. 19. am 21.	3,94	73	5. 20. am 21.	51
August ..	4,50 4,70 5,14 4,50	5. am 21. 24.	6,75	5. 25. am 21.	2,18	69	5. 25. am 21.	26
September ..	3,95 4,12 4,28 4,20	5. am 21.	6,22	5. 20. am 21.	4,78	76	5. 20. am 21.	20
Oktober ..	3,18 4,71 4,27 4,26	5. 21. am 21.	6,88	5. 21. am 16. 11. 20.	2,70	67	5. 4. am 21.	50
November ..	2,27 2,43 2,84 2,50	5. am 21.	5,44	5. 22. am 6. 11. 20.	6,10	88	5. 4. am 21.	40
December ..	3,50 1,98 1,84 1,89	7. am 21.	3,78	5. 20. am 21.	4,38	84	5. 4. am 19. 20.	22
	3,12 3,20 3,26 3,23		6,85		8,60	81		25

1857	Sondentafel der Höhe in Wiener Linien		Sondentafel der Temperatur							Sondentafel der Windrichtung	
	6U. 7U. 14U. 22U.	Größe	6U.	7U.	14U.	22U.	Windrichtung	Windstärke			
Jänner ..	30,31	23, 32.	8,80	1	15	17	9	7	11	2	D.
Februar ..	2,89	5.	1,33	3	21	4	19	2	4	—	SWW.
März ..	45,22	9.	18,29	7	12	12	3	18	3	—	SSW.
April ..	27,82	18.	4,49	5	19	6	3	19	—	1	D. S.O.
Mai ..	46,89	25.	9,78	3	24	2	4	11	—	2	SW.
Juni ..	21,87	5.	5,85	4	25	3	4	3	—	2	D. S.W.
Juli ..	24,81	21.	7,96	5	25	2	4	11	—	11	SSW.
August ..	26,82	22.	18,85	5	25	3	5	9	—	3	SW.
September ..	12,81	18.	3,79	3	22	6	18	9	—	1	SSW. S.O.
Oktober ..	51,82	27.	12,72	6	14	17	9	17	—	3	SSW.
November ..	46,73	28.	18,85	6	12	17	6	9	1	—	D. S.W.
December ..	6,84	21.	4,80	3	14	18	19	1	3	—	D.
	22,84	—	10,28	37	215	108	88	59	22	21	SW

Slika 2: Serafinine in Karlove meteorološke meritve za leto 1857 (Dežman, 1858, 14–15)

"snežinke" je Karel Dragotin Rudež († 21. 1. 1885) poslal v Dežmanov Deželni ljubljanski muzej. Tam sta jih Dežmana opazovala pod mikroskopom in odkrila njihovo opalescenco, v usedlini pa barvaste delce velikosti med 2 µm in 20 µm.

Tabela 1: Dežmanovi povzetki lastnih, Serafininih in J. Zeilingerjevih meritev iz let 1857 in 1858 (K. Dežman, Naturwissenschaft in Krain. Jahresheft Krain. Museum (Ljubljana), 1858, pp. 3–6, 12–15)

Količina:	Pogostost meritev:	Enota:
Temperatura	Mesečno povprečje ob 6 <sup>h</sup> , 14 <sup>h</sup> in 22 <sup>h</sup> , najvišje in najnižje temperature v posameznih mesecih	Réaumurjeve stopinje
Tlak	Enako	Pariške linije, reducirane na 0° Réaumurja
Parni tlak	Enako	Enako
Padavine (megla, dež, sneg, nevihta)	Število dni s padavinami v mesecu, količina padavin, sešeta po posameznih mesecih	Pariške linije
Oblačnost	Število oblačnih dni v mesecu	
Smer vetra	Po mesecih	

Medtem ko so med 12. 6. 1850 in 30. 6. 1851 v Ljubljani vnašali meteorološke meritve v lastoročno narisane preglednice, sta Serafina in Karel številke že vpisovala v uradne obrazce dvojnega A3-formata, ki so jih z Dunaja razpošiljali po vsej monarhiji <sup>(5)</sup>. Do

leta 1888 je izpolnjene obrazce podpisoval Karel kot "Deschmann", v naslednjih letih pa jih je podpisovala njegova sestra kot "S. Deschmann". Ob glavi preglednic sta navajala merilne naprave, predvsem Kappellerjev barometer. Merila sta ob sedmi in deveti uri zjutraj. V preglednico sta zapisovala namerjene tlake in temperature, medtem ko sta število vetrovnih dni, padavine in strele posebej seštelata v obrazcu desno spodaj <sup>(6)</sup>.

Svoje rezultate sta sproti objavljala v kratkih zapisih pri *Laibacher Zeitung*. Dne 28. 1. 1857 sta objavila celo stran A3-formata svojih meritev. Zgornji del po dolgem razpolovljene strani sta napolnila z meritvami vlage, temperature v stopinjah Réamurja in padavin za posamezne mesece leta 1856. V spodnjem delu časopisnega lista sta objavila po en odstavek o značilnostih vremena za vsak mesec preteklega leta. Podobna, vendar krajša poročila sta objavila ob vsakem začetku novega leta <sup>(7)</sup>. Enake meritve za leti 1856 in 1857 sta obenem z dodatnimi podrobnostmi objavila v glasilu Muzejskega društva <sup>(8)</sup>.

Dne 13. 12. 1860 sta objavila podatke o tlaku, temperaturi in drugih značilnostih vremena na dan objave in napoved za naslednji dan, podobno kot beremo v sodobnih časopisih. Napoved sta ponovila 11. 1. 1869 in še pozneje <sup>(9)</sup>.

Serafina je že uporabljala evropske vremenske karte z izobarami za obdobje od 1. 1. 1888 do 31. 12. 1888 in na dan 16. 10. 1872 za ZDA z izotermami, narisanimi v barvah. V letu svoje smrti (1896) je uporabljala celo zemljevid snežne odeje, izmerjene po vsem svetu. Zbirala je tudi meritve drugih vremenslovcev <sup>(10)</sup>. Tako je Serafinina zapuščina kar prava zgodovina kranjske in celo svetovne meteorologije druge polovice 19. stoletja.

Dežmana sta razpravo *Das Klima in Krain* objavila brez oznake avtorstva v knjigi zdravnika Keesbacherja. Dežman je imel tedaj 62 let; tako imamo razpravo upravičeno za krono njegovega in Serafininega tedaj že četrto stoletja trajajočega vodenja meteorološke opazovalnice v Ljubljani.

Dežman je uporabil le svoje in Serafinine meritve iz let 1872–1881. Omejitev na ta desetletni cikel je nekoliko presenetljiva, saj so tako Zeilinger kot pozneje Dežmana merili že vsaj od leta 1857 dalje vse tabelirane količine z izjemo števila dni s strelo in gromom v posameznih mesecih ter vlažnosti v odstotkih. Dežmana nista računala povprečne oblačnosti, temveč sta preštevala le število oblačnih dni v posameznem mesecu.

Serafina Dežman spada med prve uspešne ljubljanske fizičarke, posebno izurjene za merjenje tlakov v barometriških vakuumskih ceveh. Hči Karla Dežmana je živela v Ljubljani, vendar ni nadaljevala meritev tete Serafine.

## 5 SNEGULKA DETONI

Notranjka Snegulka je postala prva diplomantka profesorja dr. Antona Peterlina leta 1944. Po disertaciji pri akademiku dr. Dušanu Hadžiju (1956) se je zanimala za vodikovo vez in za strukturne formule sulfinskih kislin. Leta 1958 je dobila osemmesečno štipendijo danske vlade za raziskovanje mikrovalovne in infrardeče spektroskopije na Univerzi v Kopenhagnu pri profesorju Baku. Na Danskem je imela dve predavanji o vodikovi vezi, obenem pa je objavila tri članke skupaj s profesorjem Bakom in sodelavci.



**Tabela 2:** Brat in sestra Dežman analizirata svoje meritve meteoroloških veličin (K. Dežman, *Das Klima in Krain*. In: *Krain* (ed. Frederick Keesbacher). Ljubljana 1883, pp. 24-25)

Količina:	Enota:	Povprečna vrednost	Vsota	Maksimum	Minimum	Število dni	Smer
Temperatura	Stopinje	+		+	+		
Tlak	mm Hg	+		+	+		
Parni tlak	mm Hg	+					
Vlažnost	%	+			+		
Oblačnost	1:10	+					
Padavine	mm		+	+		+	
Strele						+	
Veter	Število dni						+

Leta 1960 je nadomeščala prof. Hadžija, ki je bil eno leto na študiju v Ameriki. Vodila je vaje iz nje-govega predmeta in sodelovala pri eksperimentalnem delu s feroelektriki s skupino profesorja Blinca na Institutu "Jožef Stefan". Leta 1961 je Snegulka skupaj s prof. Blincem in sodelavci prejela Kidričevo nagrado za raziskave feroelektrikov z vodikovimi vezmi. Raziskovala je infrardeče in ramanske spektre organskih molekul z vezmi S–O, Se–O, P–O in C–N in organske kisline z močnimi in šibkimi OH-vezmi ter objavila pomembne rezultate.

Od leta 1976 je imela na podiplomskem študiju kemijskotehnološke smeri v Ljubljani predavanja o infrardeči in ramanski spektroskopiji in rentgenski analizi polimerov. Na štirih mednarodnih simpozijih in kongresih je imela referate o vodikovi vezi. Objavila je skupno 47 člankov v sodelovanju s skupinama profesorja Blinca in profesorja Hadžija ali sama. Sodelovala je celo v dveh v tujini objavljenih knjigah. Leta 1979 je bila habilitirana v Ljubljani, leta 1980 pa je bila izvoljena za izredno profesorico. Sredi 1980-ih let je objavila odmevne raziskave vibracijskih spektrov v sodelovanju z akademikom dr. Hadžijem in dr. Ljubom Goličem. Snegulkino delo je bilo tako pomembno, da nekatere njene dosežke še danes citirajo <sup>(11)</sup>.

## 6 BIBIJANA ČUJEC IN JEDRSKE REAKCIJE

Razvoj moderne fizike majhnega in hitrega je potekal nekako vzporedno z ustanovitvijo nove ljubljanske univerze, ki je končno ponudila kolikor toliko enakopravne iztočnice našim fizičarkam. Emilija Mlakar, poročena Branz, je kot prva ženska diplomirala iz matematičnih ved na ljubljanski univerzi. Študij je končala na pedagoški smeri matematike leta 1928 kot trinajsta ljubljanska diplomantka <sup>(12)</sup>, predavala pa je na klasični gimnaziji v Ljubljani.



Med ljubljanskimi fizičarkami se je še posebej uveljavila Bibijana Dobovišek (\* 25. 12. 1926, Ljubljana) iz družine strojnega tehnika in uradnice. Podobno Mariji Wirgler in Ángeli Piskernik je osnovno šolo in gimnazijo končala pri uršulinkah. Po koncu nemške okupacije je študirala pri Plemlju, Vidavu in Peterlinu. Po diplomi leta 1950 je Bibijana štiri leta delala na fizikalnem inštitutu SAZU, nato pa na njegovem nasledniku Nuklearnem inštitutu, današnjem IJS. Raziskovala je fotonuklearne reakcije na novem betatronu Darka Jamnika, ki so ga kupili leta 1954 kot najnatančnejšo napravo za raziskovanje jedrskega fotoefekta v energijskem območju do 30 MeV. Prav zato so meritve Bibijano še posebej veselile. Jamnik je diplomiral leto dni po Bibijani na pedagoški smeri ljubljanske fizike, doktorirala pa sta istega leta.

**Tabela 3:** Prvih dvanajst žensk z diplomami in doktorati iz fizike in meteorologije v Ljubljani do leta 1963

Ime in priimek	Datum diplome (mentor)	Datum doktorata (mentor)
Bibijana Dobovišek Čujec	1950 (A. Peterlin)	1959
Danila Nemeč (meteorologija)	1954	
Marija Robavs (meteorologija)	1954	
Milena Bevc (meteorologija)	1958	
Jelena (Alenka) Hudoklin Božič	1958 (Pedagoška)	1968 (M.V. Mihailović)
Cvetka Bartol (pedagoška)	1958	
Alenka Kmecl (meteorologija)	1960	
Danica Burg-Hanžel	1960 (A. Moljk)	1973 (A. Moljk)
Petra Beniger	1962 (I. Kuščer)	
Helena Velikonja	1962 (A. Hočevár)	
Ana Rudolf	1962 (R. Blinc)	
Marija Simonič (pedagoška)	1963	



Bibijana je merila spekter protonov, izsevanih iz jeder silicija, fosforja in žvepla pri obsevanju z zavornim sevanjem iz betatrona. Raziskovanje jo je leta 1959 pripeljalo do disertacije z naslovom Fotonuklearne reakcije z ozirom na Wilkinsonov model. Maurice Hugh Frederick Wilkins (\* 15. 12. 1916) je, podobno kot pred njim Rutherford, uspešno prešel iz divjine Nove Zelandije med uspešne britanske fizike. Svoj model je razvil na Univerzi Kalifornija med študijem atomske bombe, ki pa ga je razočarala in usmerila v raziskovanje DNA. Leta 1962 je za prispevek k odkritju DNA dobil del Nobelove nagrade iz medicine in fiziologije. Tedaj bi si nagrado pri raziskovanju DNA seveda zaslužila tudi fizičarka Rosalind Franklin, ki pa se ji zaradi zapostavljenosti žensk žal ni uspelo prebiti do priznanja. Franklinova je na povabilo dr. Hadžija večkrat gostovala v Sloveniji.

Po poroki je Bibijana prevzela možev priimek Čujec. Leta 1961 je odšla na postdoktorsko izpopolnjevanje v Pittsburgh. Tam je raziskovala jedrsko strukturo s poskusi na ciklotronu, ki je pospeševal devterone do 15 MeV. Onstran morja so ji sledili še domači, mož in hčerki.

Leta 1963/64 se je z družino preselila v bližnjo Kanado; predavala je na univerzi Alberta v Edmontonu in merila na 5,5 MeV Van de Graafovem pospeševalniku. Naslednje leto je odšla na univerzo Laval v Quebecu, kjer so leta 1963 namestili pospeševalnik enake vrste, ki so ga pozneje razširili na 7,2 MeV. V Quebecu je ostala vse do upokojitve leta 1993. Leta 1966 je bila izvoljena za izredno profesorico, leta 1970 pa za redno profesorico. Bliskoviti uspehi so se kar vrstili. Raziskovala je spektroskopijo jeder ob preučevanju jedrskih reakcij z devteroni. Med preučevanjem težjih jeder se je lotila še astrofizike. Kot znanstvenica ji danes sledi predvsem hči enakega imena, ki si je za poklic izbrala kardiologijo. Najmlajša hči Ana Marija Čujec je študirala fiziko po materinih stopinjah.

## 7 DANICA BURG-HANŽEL, RAZISAVE SNOVI Z MÖSBAUERJEVO SPEKTROKOPIJO

Dr. Danica Burg-Hanžel je po maturi na ptujski gimnaziji študirala v Ljubljani in diplomirala marca 1960 kot naša prva inženirka fizike, prva diplomirana fizičarka zunaj pedagoške usmeritve in petinštirideseta diplomantka na "čisti" fiziki. Imela je šest sošolcev in sošolki Ančko Rudolf in Alenko Velikonja. Obe sošolki sta diplomirali leta 1962: Ančka pri dr. Blincu, Alenka pa pri dr. Hočevarju.

Ančka se je pozneje zaposlila pri Iskri Elektrooptiki v Stegnah, Alenka pa je do prezgodnje smrti predavala na Srednji tehniški šoli v Ljubljani.

Danica se je zaposlila na IJS in tam sprva sodelovala predvsem s svojim mentorjem, dr. Antonom Moljkom. Dve leti pred njeno diplomom je Münchencan Rudolf Ludwig Mössbauer (\* 1929) v svoji disertaciji odkril brezodrivno resonančno absorpcijo žarkov gama v trdnih snoveh in zanjo med raziskovanjem na MIT leta 1961 dobil Nobelovo nagrado. Odkritje je končno porušilo pregrado med jedrsko fiziko in fiziko trdne snovi<sup>(13)</sup> in tako na eksperimentalni ravni nove vakuumske tehnike združilo temeljne kvantne raziskave z uporabnimi preučevanji novih materialov. Obetajoča novost je še posebej pritegnila Danico. Že pred doktoratom pri dr. Moljku (1973) je razvila domač Mössbauerjev spektrometer za raziskave magnetnih lastnosti, faznih prehodov in elektronske strukture železo vsebujočih materialov. Z novo metodo je sodelovala z več laboratoriji IJS ter z nemškimi in francoskimi raziskovalci. Objavila je nad sto publikacij, ki so ji leta 1978 prinesle prestižno nagrado Sklada Borisa Kidriča.

## 8 SKLEP

Vakuumska tehnika je usmerila razvoj sodobne fizike v zadnjem stoletju. Razvijala se je vzporedno z vstopom prvih akademsko izobraženih fizičark v raziskovalno dejavnost. Zato ne preseneča, da so prve slovenske fizičarke prav posebno dejavno delovale pri uvajanju vakuumskih eksperimentalnih tehnik v znanost in gospodarstvo.

## 9 LITERATURA

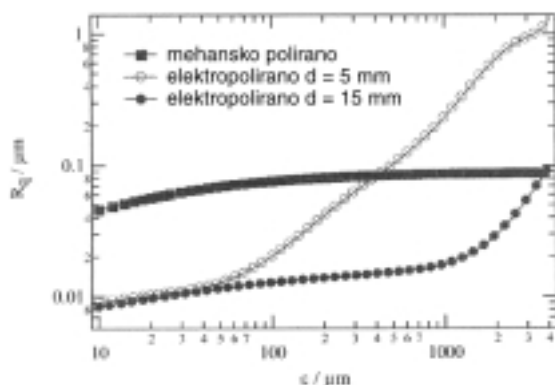
- <sup>1</sup>K. Dežman, Meteorologische Beobachtung zu Laibach im Jahre 1865. Jahresheft Krain. Museum (Ljubljana) (1856) 11
- <sup>2</sup>H. Mitteis, Über Meteorologische Linien. Izvestja gimnazije v Ljubljani (1854) 7
- <sup>3</sup>Arhiv Republike Slovenije (AS), Privatni Arhiv Karel Dežman, fasc. 854, šk. 20
- <sup>4</sup>S. Šubic, Manometer – Hygrometer. Wien. Ber. II 73 (1876) 531
- <sup>5</sup>AS, Privatni Arhiv Karel Dežman, fasc. 854, šk. 15
- <sup>6</sup>AS, Privatni Arhiv Karel Dežman, fasc. 854, šk. 17
- <sup>7</sup>AS, Privatni Arhiv Karel Dežman, fasc. 854, šk. 19
- <sup>8</sup>K. Dežman, Meteorologische Beobachtung zu Laibach. Jahresheft Krain. Museum (Ljubljana) (1858) 1–18
- <sup>9</sup>AS, Privatni Arhiv Karel Dežman, fasc. 854, šk. 16
- <sup>10</sup>AS, Privatni Arhiv Karel Dežman, fasc. 854, šk. 18
- <sup>11</sup>Sporočili dr. Veronike Kralj Igljič dne 16. 5. 2005 in 8. 10. 2005
- <sup>12</sup>D. Krstič, Mileva & Albert Einstein ljubezen in skupno delo. Didakta, Radovljica 2002, p. 100
- <sup>13</sup>Sporočilo mag. Djordja Krstića dne 16. 5. 2005 in dr. Danice Burg-Hanžel, 15. 9. 2005

## ELEKTROPOLIRANJE

Darja Kek Merl

Institut "Jožef Stefan", Jamova 39, 1000 Ljubljana

Razlikujemo tri elektrokemijske procese za oblikovanje in površinsko obdelavo kovin s kontroliranim anodnim raztapljanjem: elektrokemijska obdelava (electrochemical machining), elektrokemijsko poliranje in elektrokemijska mikroobdelava (electrochemical micromachining). Med naštetimi postopki je elektropoliranje najstarejša metoda. Elektropoliraje vključuje izravnavanje in glajenje površin, pri čemer zmanjšamo hrapavost do mikrometrskih, danes tudi do submikrometrskega velikostnega reda. V splošnem je hrapavost odvisna od razdalje, pri kateri je merimo. Na sliki 1 so prikazane primerjave hrapavosti površin, ki jih dobimo z mehanskim poliranjem in hrapavosti površin titana z elektropoliranjem. Na kratkih dolžinskih intervalih je hrapavost elektropoliranih izjemno majhna, na večjih razdaljah pa naraste, včasih celo preseže vrednost  $R_q$  za mehansko poliranje. Vzrok za tako vedenje je v makroskopski neenakosti, ki je posledica narave elektrokemijskega procesa. Na majhnem disku elektrode, na katerem porazdelitev toka ni enakomerna, to vodi do rahlo konveksne oblike zaradi povečanega raztapljanja materiala na robu elektrode. Pri mehanskem poliranju ti pojavi ne obstajajo in večje razlike v hrapavosti na večji razdalji ni. Po drugi strani pa je mehansko poliranje na manjših razdaljah izraženo v večjih hrapavostih zaradi mehanske obrabe.



**Slika 1:** Primerjava hrapavosti mehanskega poliranja in elektropoliranja dveh titanovih površin. Drugi profil elektropolirane površine ( $d = 15$  mm) je bil izmerjen na sredinskem delu večjega diska, ki je bil najprej poliran mehansko, nato elektropoliran. Vrednost  $R_q$  je bila v tem primeru izredno nizka v širokem območju dolžinske skale. (Vir: D. Landolt et al., *Electrochimica Acta* 48 (2003), 3185–3201).

**Tabela 1:**

Kovina	Aluminij	Cu in zlitine	Kobaltove zlitine	Molibden	Niobij in zlitine	Nerjavo jeklo	Železo
Elektrolit	20–25 % HNO <sub>3</sub> , metanol	30 % H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> , destilirana voda	20 % perkloratna kisl., 80% očetna kisl.	80 mL H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 20 mL HF	5 mL HF, 10 ml H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 600 mL metanola	40% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 60% H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	50% kromova kisl., 50% očetna kisl.

Elektropoliranje, včasih ga imenujemo tudi inverzni postopek elektrogalvanizacije, je elektrokemijski proces poliranja kovinske površine, tako da odstranimo mikroskopske količine materiala z obdelovanca.

Pri postopku elektropoliranja kovinski obdelovanec (prekrit nečistočami itd.) potopimo v temperaturno kontrolirano kopel elektrolita in ga priključimo na pozitivno napetost (anodo) v enosmernem (DC, navadno med 5 V in 12 V) napetostnem napajanju. Negativni pol povežemo s katodo. Ko skozi elektrokemijski člen steče enosmerni tok, se delci raztapljajo na anodi in potujejo na katodo. Gostota enosmernege toka, ki je potrebna pri elektropoliranju, je od 5 A/dm<sup>2</sup> do 50 A/dm<sup>2</sup>. Da bi dosegli želeno stopnjo poliranja, pogosto kontroliramo velikost katode glede na anodo, pozicijo in razdaljo med obema elektrodama.

V tabeli 1 so navedeni elektroliti, ki se navadno uporabljajo pri elektropoliranju izbranih kovin. V literaturi navajajo, da se več kot 90 % elektropoliranja uporablja za nerjavna jekla. Pri elektropoliranju le-tega se uporablja elektrolit iz fosforne in žveplove kisline, anoda je obdelovanec iz nerjavega jekla, katoda pa je bakrena.

Pri elektropoliranju pride tudi do pasivacije površine nekaterih jekel, kjer se površina le-teh prekrije z zelo tanko plastjo kromovega oksida.

Eden izmed največjih problemov elektropoliranja je prav gotovo onesnaževanje okolja z elektroliti, ki poleg močnih kislin vsebujejo tudi toksični metanol in ostanke težkih kovin. Elektrolite, ki jih moramo po določenem času zavreči, so velika obremenitev za okolje, pred tem, torej v času delovanja, pa dodatna obremenitev za ljudi, ki delajo v takih obratih (podobno kot galvanika). Pri "recikliranju" takih raztopin moramo paziti, da jih najprej nevtraliziramo. Pri tem pride do obarjanja. Ko se trdi delci usedejo (navadno uporabljamo flokulacijski reagent in/ali centrifugo), raztopino dekantiramo, trdno sljudo pa moramo odvreči v posebej zato pripravljeno mesto za odpadke, saj navadno vsebujejo tudi težke kovine. Tudi dekantirano raztopino moramo na primere način zavreči.

Glede na svetovne in evropske ekološke regulative je treba vse večje investicije vlagati v pravilno odstranjevanje razopin in varstva pri delu ljudi v takih obratih. Vse to pa navadno vodi do iskanja alternativnih postopkov.

## LITERATURA

Dean E. Ward: Metal Surface Preparation; Chap. 3 D. *Electropolishing*, in *Electroplating Engineering Handbook*, Editor: Lawrence J. Durney, 4th Edition, Reprinted by Chapman&Hall 1996

# STROKOVNA EKSKURZIJA DVTS V NUKLEARNO ELEKTRARNO KRŠKO

Ena od dejavnosti DVTS je tudi organizacija strokovnih ekskurzij, omenimo lahko obisk Acronija in sinhrotrona Elettra pred nekaj leti. Tik pred koncem leta 2005, natančneje 19. decembra, je bil organiziran ogled Nuklearne elektrarne Krško, ki se ga je udeležilo 48 članov društva in spremljevalcev. Zaradi varnosti in boljše organizacije smo se razdelili na več skupin in si ogledali turbinski del elektrarne in hladilne sisteme. Vstop v reaktorsko zgradbo pa je zaradi varnostnih predpisov omogočen le osebu. Ogled smo sklenili v simulatorju komandne sobe, kjer so nam inštruktorji "v živo" pokazali delovanje elektrarne. Zaradi množice vprašanj in spontanih diskusij smo obisk podaljšali na račun druge točke ekskurzije, tj. večerje in degustacije penin v bližnji vinski kleti Istenič na Bizeljskem.



# Compact Turbo™

## Word class turbopumps!



- ▶ Complete series offering pumping speeds of 10–2000 l/s
- ▶ Rugged design and proven bearing system offer maximum reliability
- ▶ Compact design makes for a minimum footprint

**PFEIFFER**  **VACUUM**  
Austria & C.E. Europe

**Pfeiffer Vacuum Austria GmbH**

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

**SCAN d.d.o Slovenija**

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

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