

INFORMACIJE

Strokovno društvo za mikroelektroniko
elektronske sestavne dele in materiale

MIDEM

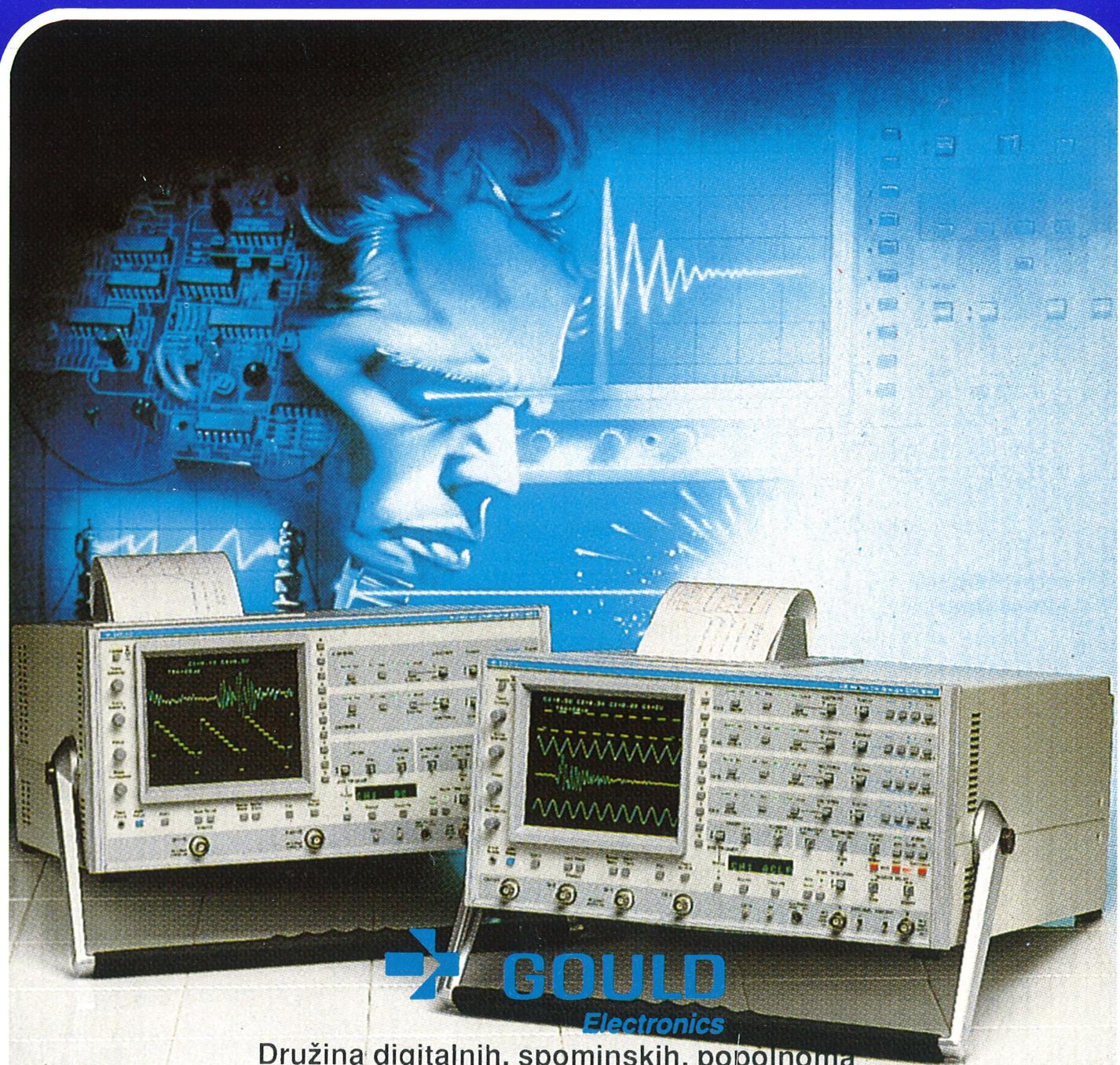
3.1990

Časopis za mikroelektroniko, elektronske sestavne dele in materiale

Časopis za mikroelektroniku, elektronske sastavne dijelove i materijale

Journal of Microelectronics, Electronic Components and Materials

INFORMACIJE MIDEM, LETNIK 20, ŠT. 3(55), LJUBLJANA, SEPTEMBER 1990



GOULD
Electronics

Družina digitalnih, spominskih, popolnoma
programabilnih osciloskopov

| | | |
|-------------------|----------------------------------|----------------|
| INFORMACIJE MIDEM | LETNIK 20, ŠT. 3(55), LJUBLJANA, | SEPTEMBER 1990 |
| INFORMACIJE MIDEM | GODINA 20, BR. 3(55), LJUBLJANA, | SEPTEMBAR 1990 |
| INFORMACIJE MIDEM | VOLUME 20, NO. 3(55), LJUBLJANA, | SEPTEMBER 1990 |

Izdaja trimesečno (marec, junij, september, december) Strokovno društvo za mikroelektroniko, elektronske sestavne dele in materiale.

Izdajatromjesečno (mart, jun, septembar, decembar) Stručno društvo za mikroelektroniku, elektronske sastavne dijelove i materiale.
Published quarterly (march, june, september, december) by Society for Microelectronics, Electronic Components and Materials - MIDEM.

Glavni in odgovorni urednik
Glavni i odgovorni urednik
Editor in Chief

Iztok Šorli, dipl. ing.
MIKROIKS, Ljubljana

Tehnični urednik
Tehnički urednik
Executive Editor

Janko Colnar

Uredniški odbor
Redakcioni odbor
Editorial Board

mag. Rudi Babič, dipl. ing. Tehniška fakulteta Maribor
Dr. Rudi Ročak, dipl. ing., MIKROIKS, Ljubljana
mag. Milan Slokan, dipl. ing., MIDEM, Ljubljana
Zlatko Bele, dipl. ing., MIKROIKS, Ljubljana
Miroslav Turina, dipl. ing., Rade Končar, Zagreb
Jože Jekovec, dipl. ing., Iskra ZORIN, Ljubljana

Časopisni svet
Izdavački savet
Publishing Council

Prof. dr. Leo Budin, dipl. ing., Elektrotehnički fakultet, Zagreb
Prof. dr. Dimitrije Čajkovski, dipl. ing., PMF, Sarajevo
Prof. dr. Georgij Dimirovski, dipl. ing., Elektrotehnički fakultet, Skopje
Prof. dr. Jože Furlan, dipl. ing. - Fakulteta za elektrotehniko, Ljubljana
Franc Jan, dipl. ing. - Iskra-HIPOT, Šentjernej
Prof. dr. Drago Kolar, dipl. ing. - Institut Jožef Stefan, Ljubljana
Ratko Krčmar, dipl. ing., Rudi Čajavec, Banja Luka
Prof. dr. Ninoslav Stojadinović, dipl. ing. - Elektronski fakultet, Niš
Prof. dr. Dimitrije Tjapkin, dipl. ing. - Elektrotehnički fakultet, Beograd

Naslov uredništva
Adresa redakcije
Headquarters

Uredništvo Informacije MIDEM
Elektrotehnička zveza Slovenije
Titova 50, 61000 Ljubljana
telefon (061) 316-886

Letna naročnina za delovne organizacije znaša 560,00 din, za zasebne naročnike 280,00 din, cena posamezne številke 70,00 din.
Člani in sponzorji MIDEM prejemajo Informacije MIDEM brezplačno.

Godišnja predplata za radne organizacije iznosi 560,00 din, za privatne naručioce 280,00 din, cijena pojedinog broja je 70,00 din.
Članovi i sponzori MIDEM primaju Informacije MIDEM besplatno.

Annual Subscription Rate is US\$ 40 for companies and US\$ 20 for individuals, separate issue is US\$ 6. MIDEM members and Society sponsors receive Informacije MIDEM for free.

Znanstveni svet za tehnične vede I je podal pozitivno mnenje o časopisu kot znanstveno strokovni reviji za mikroelektroniko, elektronske sestavne dele in materiale. Izdajo revije sofinancirajo Republiški komite za raziskovalno dejavnost in tehnologijo in sponzorji društva.

Znanstveno-strokovne prispevke objavljene v Informacijah MIDEM zajemamo v domačo bazo podatkov
- ISKRA SAIDC-el, kakor tudi v tujo bazo podatkov
- INSPEC.

Po mnenju Republiškega komiteja za informiranje št. 23 z dne 27. 9. 1988 je publikacija oproščena plačila davka od prometa proizvodov.

Mišljenjem Republičkog komiteta za informiranje br. 23 od 27. 9. 1988 publikacija je oslobođena plačanja poreza na promet.

Oblikovanje besedila in tisk
Oblikovanje stavka i štampa
Printed by

BIRO M, Ljubljana

Naklada
Tiraž
Circulation

1000 izvodov
1000 primjeraka
1000 issues

| | | |
|--|-----|--|
| R.Ročak: Bomo kmalu vsli le trgovci? | 130 | R.Ročak: Are We All Going to be Only Tradesmen, Soon? |
| ZNANSTVENO STROKOVNI PRISPEVKI | | PROFESSIONAL SCIENTIFIC PAPERS |
| V. Milanović, Z. Ikončić, D. Tjapkin: Elektronske osobine poluprovodničke super-rešetke | 131 | V. Milanović, Z. Ikončić, D. Tjapkin: Electronic Properties of Semiconductor Superlattices |
| M. Klanjšek Gunde, B. Aleksandrov: Tankoplastni silicijevi oksidi, II. Infrardeča spektralna analiza vpliva termičnega popuščanja | 138 | M. Klanjšek Gunde, B. Aleksandrov: Silicon Oxide Films, II. Infrared Spectral Analysis of the Thermal Annealing Effect |
| A. Osojnik, M. Renko: Študij in aplikacija ICP atomske emisijske spektroskopije za določanje elementov redkih zemelj in bora v trajno magnetnih materialih tipa NdFeB | 142 | A. Osojnik, M. Renko: ICP Atomic Emission Spectrometry - Research and Application for Rare Earth Elements and Boron Determination in Permanent Magnetic Alloy of NdFeB type |
| J. P. Šertajčič, D. Lj. Mirjanić: Istraživanje mehanizma visokotemperaturskog superprovodenja | 147 | J. P. Šertajčič, D. Lj. Mirjanić Mechanism Research of High Temperature Superconductivity |
| D. Metelko, J. Jamnik, S. Pejovnik: Določanje frekvenčnega odziva v časovnem prostoru - pulzne tehnike | 150 | D. Metelko, J. Jamnik, S. Pejovnik: Evaluation of Frequency Response in Time Domain - Pulse Techniques |
| O. Mardešić: Primjena ljeplila u tehnologiji površinske montaže | 155 | O. Mardešić: Application of Adhesives in Surface Mount Technology |
| Z. Bele: GALI - Generične logične mreže, II.del | 160 | Z. Bele: GALs - Generic Array Logic, Part II. |
| KONFERENCE, POSVETOVAJNA, SEMINARJI, POROČILA | | CONFERENCES, COLLOQUYUMS, SEMINARS, REPORTS |
| D. Mirjanić, J. Šetrajčić: Superprovodnost u okviru CRYOGENICS '90 | 164 | D. Mirjanić, J. Šetrajčić: Superconductivity as Part of CRYOGENICS '90 |
| PREDSTAVLJAMO DO Z NASLOVNICE | | REPRESENT OF COMPANY FROM FRONT PAGE |
| B. Jurkovič: GOULD ELECTRONICS | 164 | B. Jurkovič: GOULD ELECTRONICS |
| VESTI, OBVESTILA | | NEWS, INFORMATION |
| M. Turina: Automobilska elektronika Domače vijesti Vesti iz tujine | 165 | M. Turina: Automotive Electronics Home News News from Abroad |
| KOLEDAR PRIREDITEV | | CALENDAR OF EVENTS |
| JUGOSLOVANSKI TERMINOLOŠKI STANDARDI | | YUGOSLAV TERMINOLOGICAL STANDARDS |
| Slika na naslovniči : GOULD Electronics Družina digitalnih, spominskih, popolnoma programabilnih osciloskopov | | Front page : GOULD Electronics Family of digital, memory, fully programmable oscilloscopes |

BOMO KMALU VSI LE TRGOVCI?

Pri pisanju uvodnika mi je ob vsaki novi številki teže. Ne zaradi pomanjkanja teme, temveč zaradi vse bolj črne situacije v jugoslovanskem polprevodništvu. Pazljiv bralec je že v prejšnjih številkah lahko ugotovil vso mojo bojazen ob ocenah stanja v jugoslovanski elektronski industriji, posebej pa še v polprevodniški. Začenjam se bati dne, ko se bo takšna situacija začela zrcaliti tudi v našem društву.

Veliko ovir in težav smo v teh zadnjih letih že premagali, vendat težave, ki bodo nastale z osipom naših članov, ker bodo spremenili področje svojega strokovnega delovanja bodo, bojim se, nepremostljive.

Tvornica poluvodiča RIZ iz Zagreba je v stečaju! Okrog 500 ljudi je bilo odpuščenih in si iščejo nove zaposlitve.

Primer Iskre-Mikroelektronike ni bil dovolj poučen. Nekdo še vedno verjame, da bo lahko na hitro začel s polprevodniško proizvodnjo nekje, kjer je ugasnil difuzijske peči in nagnal kopico strokovnjakov. Morda bi lahko poklical za strokovno mnenje likvidacijskega upravitelja Iskre Mikroelektronike? Naslednji "likvidator" (v Nišu ali Trbovljah), se bo pa lahko posvetoval že z dvema ali tremi, če se bo sedanji trend odločanja ob težavah in stečajnih predlogih nadaljeval.

Kdaj, kdo in kje v naši domovini bo ugotovil, da je prosperiteta razvitih dežel vezana na elektroniko, le-ta pa na polprevodništvo? Bo ugotovil, da princip tržnega gospodarstva ni dovolj za vstop v moderno postindustrijsko, ne zastonj, imenovano tudi informacijsko družbo?

Bomo vsi le trgovci? Bojim se, da kmalu ne bomo imeli več s čim in s kom trgovati!

Predsednik društva MIDEM



ELECTRONIC PROPERTIES OF SEMICONDUCTOR SUPERLATTICES

V. Milanović, Z. Ikonić, D. Tjapkin

KEY WORDS: superlattice, band structure, absorption, electronic properties, semiconductors

ABSTRACT: The paper presents the contemporary researches in the field of semiconductor superlattice, including the most important results of our investigations. The methods for determining the band structure in the envelope function approximation (parabolic and nonparabolic models) are presented, as well as a series of effects induced by position dependence of the effective mass. Furthermore, the first order optical process (single photon absorption) is analysed. Quasi-two-dimensionality of these structures causes the step-like dependence of absorption vs. photon energy, with pronounced exciton peaks, visible even at room temperatures. Finally, the most important potential of these structures are presented.

ELEKTRONSKE OSOBINE POLUPROVODNIČKE SUPER-REŠETKE

KLJUČNE REČI: super-rešetka, zonska struktura, apsorpcija, elektronske osobine, poluprovodnici

SADRŽAJ: U radu su izložena savremena istraživanja iz oblasti poluprovodničke super-rešetke, uključujući i najvažnije rezultate do kojih smo mi došli. U aproksimaciji anvelopnih talasnih funkcija (parabolični i neparabolični model) određivana je zonska struktura, s tim da je poseban akcenat dat na efekte koji su uslovjeni prostornom zavisnošću prividne mase. Dalje, analizirana je pojava apsorpcije; kvazi-dvodimenzionalnost ovih struktura uzrok je stepenastoj zavisnosti apsorpcije od energije fotona, sa izrazitim eksitonskim pikovima, vidljivim čak i na sobnoj temperaturi. Na kraju su izložene neke važne mogućnosti primene ovih struktura.

1. INTRODUCTION

The development of special technologies (e. g. molecular beam epitaxy, metalo-organic chemical vapor deposition⁽¹⁾) makes possible the realization of very thin semiconductor layers (in the range from few to tens of nanometers), shorter than the electron mean free path but longer than lattice constant. The article⁽²⁾: "Superlattice and Negative Differential Conductivity in Semiconductors" by L. Esaki and R. Tsu (1970) is mainly taken to be the first one in this field. The so-called compositional superlattice (SL), has been proposed here. In 1973 such SL, composed of thin (in nm range) GaAs and $Al_xGa_{1-x}As$ layers was grown by molecular beam epitaxy by L. L. Chang et al.⁽³⁾. Up to now this SL is the most extensively studied, both theoretically and experimentally. The other type of SL is that proposed in 1972 by G. H. Döhler^(4,5) with periodic potential obtained by alternating doping of otherwise homogeneous semiconductor with donors (*n*) and acceptors (*p*), possibly with intrinsic (*i*) layers separating the doped ones (doping or *nipi* SL). The first SL of this type was grown in 1981⁽⁶⁾.

For all types of SL the common feature is that its periodic potential is superposed on the local potential in host materials. The SL's potential period is in general considerably greater than the local potential period. This superposed potential induces the splitting of the conduction and the valence bands into the set of correspond minizones. The minizones spectrum has an essentially different structure than the zone spectrum of host materi-

als, which causes that the SL's properties are entirely different from the correspond properties of bulk materials. The obvious example of this is the case of the GaAs SL, the thickness of *p*- and *n*-regions being 40 nm⁽⁷⁾. In this structure the recombination lifetime is about 10^{13} times greater than in bulk GaAs. If the layer thicknesses were decreased twice, the above ratio is about 10^3 . This SL properties makes it one of the most propulsive structure nowadays, because by the simple change of parameters (the layer thickness, doping level and composition) we can tailor the desired characteristics.

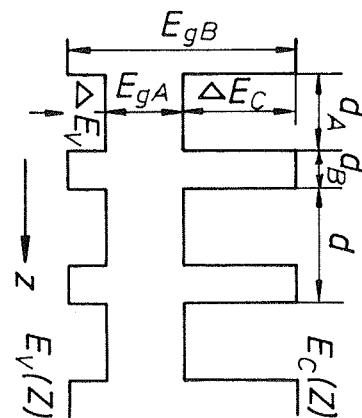


Fig. 1

The idealized (rectangular) energy diagram of the I type of compositional SL

Figure 1 shows the idealised energy diagrams of compositional SL. Nowadays in literature we distinguish the compositional SL of I type, with sum of discontinuities of the conduction ΔE_c and the valence band ΔE_v is equal to the difference of the energy gaps ΔE_g and SL of II type with $(\Delta E_c - \Delta E_v) = \Delta E_g$. The most frequent type of the I type is $\text{GaAs}-\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ SL, while $\text{InAs}-\text{GaSb}$ SL is commonly mentioned as an example of II type SL. In the doping SL the potential energy extrema are dislocated for a half period and thereby the maxima of the carriers concentrations ("indirect energy gap in real space" as pointed in⁽⁷⁾).

If barrier material thickness is quite large, then the interaction between wells vanishes. Such structures are called multiquantum wells (MQW) and the interest for their study has suddenly enhanced lately.

2. SUPERLATTICE BAND STRUCTURE

Due to the existence of the local and SL potentials, strictly taken, the band structure of the SL is determined in a quite complex way. However, in a majority of cases the wavefunctions of carriers can be represented as a linear combination of the local (Bloch) and the envelope functions (envelope function approximation - EFA), and the band structure can be determined by solving a one-dimensional Schrodinger equation.

First, let us suppose that all carriers are in Γ -minimum, as well as that the surfaces of constant energy are spheres. Since the SL (compositional) are made of two materials, Schrodinger's equation, due to the existence of the position dependence of effective mass cannot have the usual form (due to the probability current conservation). The form of the corresponding Hamiltonian was the topic of a large number of papers^(8,9). However, we can use the commonly accepted Schrodinger equation for envelope wavefunctions Ψ , as given by the expression (z-axis are assumed as SL axis):

$$-\frac{\hbar^2}{2} \frac{d}{dz} \left(\frac{1}{m^*} \frac{d\Psi}{dz} \right) + (U(z) + \frac{\hbar^2 k_t^2}{2m^*}) \Psi = E\Psi \quad (1)$$

where E is the total electron (electrons assumed here) energy, $U(z)$ - the potential energy including the discontinuity U_0 on interfaces, as well as the space charge potential, while k_t is the transversal wave vector. Expression in brackets (...) is the effective potential energy U_{eff} ⁽¹⁰⁾. Fig. 2 shows $U_{eff}(k_t^2)$ - dependence for $\text{GaAs}-\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ SL. Since the effective mass m_1 in GaAs is smaller than m_2 in $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ for $k_t < k_{t0}$ ⁽¹¹⁾ ($k_{t0}^2 = 2U_0 m_1 m_2 / (\hbar^2(m_2 - m_1))$) the wells exist in GaAs layers and barriers in $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ layers. If $k_t = k_{t0}$, U_{eff} does not possess the spatial dependence, but even then, as was shown in the most general case by harmonic method⁽¹²⁾, the energy spectrum is bandlike. In the case $k_t > k_{t0}$, the distribution of wells and barriers is opposite. Therefore it ensues clearly that the dependence $E(k_t^2)$ is distinctly nonlinear unlike the case of the position independent effective mass, where E is proportional to k_t^2 . The ex-

pression for the concentration in the i -th minzone takes considerably complicated form⁽¹⁰⁾:

$$n_i(z) = \frac{d}{\pi^2} \int_0^{y_d} dk_z \int_0^{+\infty} \frac{\{\psi_{k_z k_t}(z)\}^2 k_t dk_t}{\exp(\eta) + 1} \quad (2)$$

$$\eta = (E_i(k_z, k_t^2) - E_F)/kT \quad (3)$$

In (2) $\psi_{k_z k_t}$ are the complex wavefunctions (explicitly dependent on k_t) normalized to unity within the SL period.

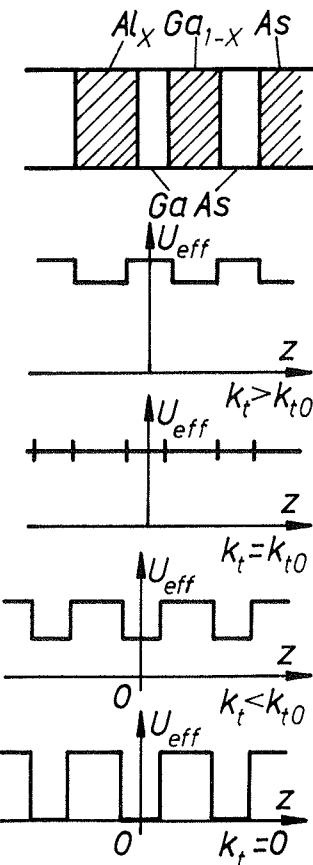


Fig. 2

The effective potential energy of the $\text{GaAs}-\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ SL for various values of the transversal wave vector k_t .

The effects of $E(k_t)$ nonparabolicity are more pronounced in the effective-mass superlattice (EMSL), which can be considered as a new type of compositional SL, with positional dependence of the potential induced only by the effective mass positional dependence. The constituent semiconductors are chosen so that the conduction (or valence) band discontinuity is missing. A number of candidate semiconductors for EMSL are given in⁽¹³⁾. Applying the usual Bloch boundary conditions to eqn (1) in this case, we may derive the $E(k_z, k_t^2)$ dependence for EMSL, and it is given in⁽¹⁴⁾.

For numerical illustration, in Fig. 3 we give the $E(E_{tt})$ band diagram for a hypothetical, but roughly realistic EMSL, with $m_1 = 2m_2 = 0.2m_0$ (m_0 is the free-electron mass), with layers each 10 nm thick. What can immedi-

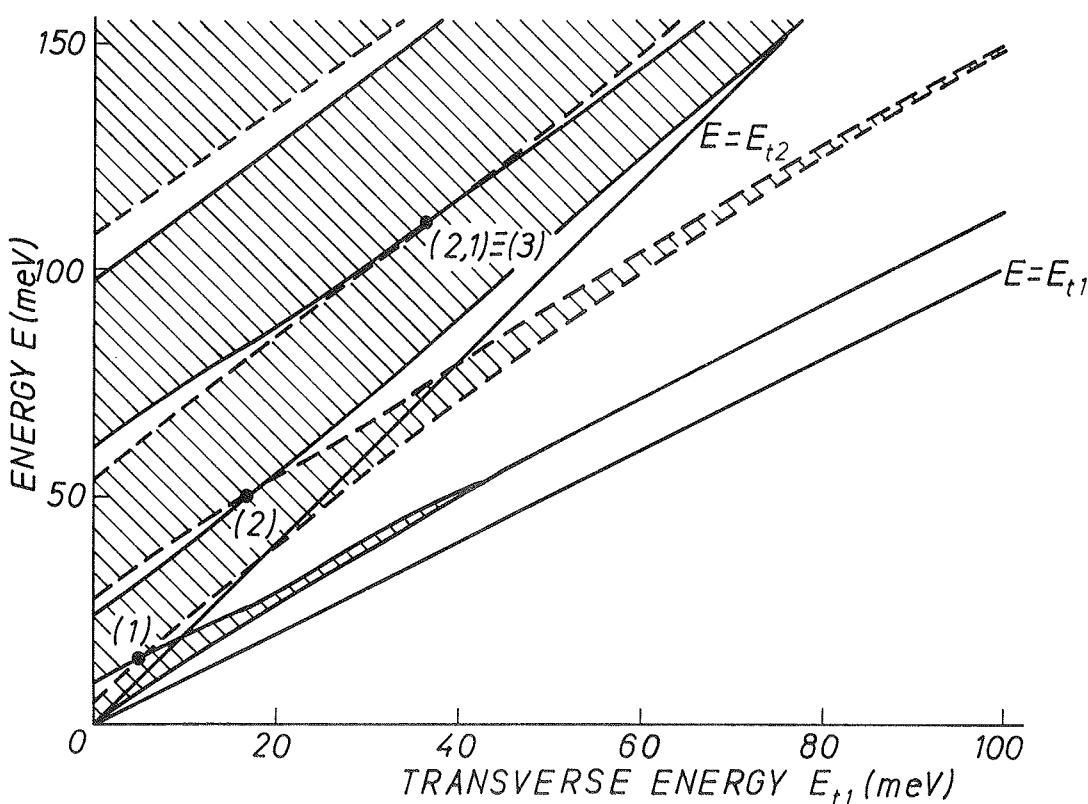


Fig. 3 Energy band-diagram for an EMSL with $d_1 = d_2 = 10 \text{ nm}$ and $m_1 = 2m_2 = 0.2m_0$. The crosshatched areas denote the allowed bands. The solid (dashed) band-edge lines correspond to even (odd) wave functions. Points of line intersection are labeled with (l,n) where l and n are integers or with (s) the integer, too. Note that points $(2,1)$ and (3) coincide ($E_{\text{ti}} = \frac{\hbar^2}{2m_i} k_i^2 / m_i$).

ately be seen from Fig. 3 is that the zero energy gap conditions (ZEG) in the EMSL occur for much lower energies E and E_{ti} than is the case in conventional (e.g., GaAs-Al_xGa_{1-x}As) superlattices, where ZEG points may be calculated to be in the eV range and are therefore hardly of any significance for most of macroscopic properties. In the EMSL ZEG points fall in a thermically populated energy range, and thus do influence the EMSL properties, e.g., carrier concentration, absorption, etc. Excluding the band-edge discontinuities, $E(k^2)$ dependence in an EMSL is pronouncedly nonlinear (Fig. 3).

Furthermore, a very interesting point is the inversion of parity of band-edge wave function when crossing ZEG points; e.g., for small k_t top of the first miniband possesses the odd wave functions, and not the even one, as does its bottom. Only after crossing the ZEG's point does the wave function parity at both bottom and top become the same (even for odd minibands and vice versa, for high enough transverse wave vector k_t). This fact may be important when evaluating optical transition matrix elements because their values may turn from finite ones to zero for small change of k_t .

We also note that no ZEG's may appear for energies $E < E_{t2}$. With increasing k_t the effective barriers (layers II) get higher, which makes the allowed bands progressively narrower and eventually nearly discrete (this happens at realistic values of E_{ti} , a couple of kT at $T = 300 \text{ K}$).

In conduction band structure of host materials (such as: GaAs, Al_xGa_{1-x}As...) besides the direct Γ minimum, there are a indirect X and L minima. For smaller x ($x \leq 0.3$) the indirect minima are above the direct minimum and are weakly populated by carriers. At the increase of x , the indirect minima approach the central minima, and at further increase of x they come below it. In⁽¹⁵⁾ it was shown that electrons in each of these minima create their independent minizone like spectra. Fig. 4 displays the dependence of the relative population of Γ minimum vs. mole fraction x , where it is easily seen that for larger x and higher temperature almost all electrons are at indirect minima⁽¹⁶⁾.

A very interesting structure is a semi-infinite SL, where besides the minizonal there exists the discrete spectrum, too. The number of discrete levels could be regulated by a simple change of thickness of materials⁽¹⁷⁾.

Since a majority of materials used for SL belong to III-V compounds in a more accurate analysis of the band structure, the nonparabolic effect (Kane's type) is to be taken into account. G. Bastard modified Kane's model in⁽¹⁸⁾, where the Γ_7 spin-orbit split band was disregarded as well as (except for heavy holes) the coupling to other bands and free electron dispersion part.

Developing this model further, we have shown in⁽¹⁹⁾ that the Schrodinger equation could be written, only for electrons (analogously to (1)):

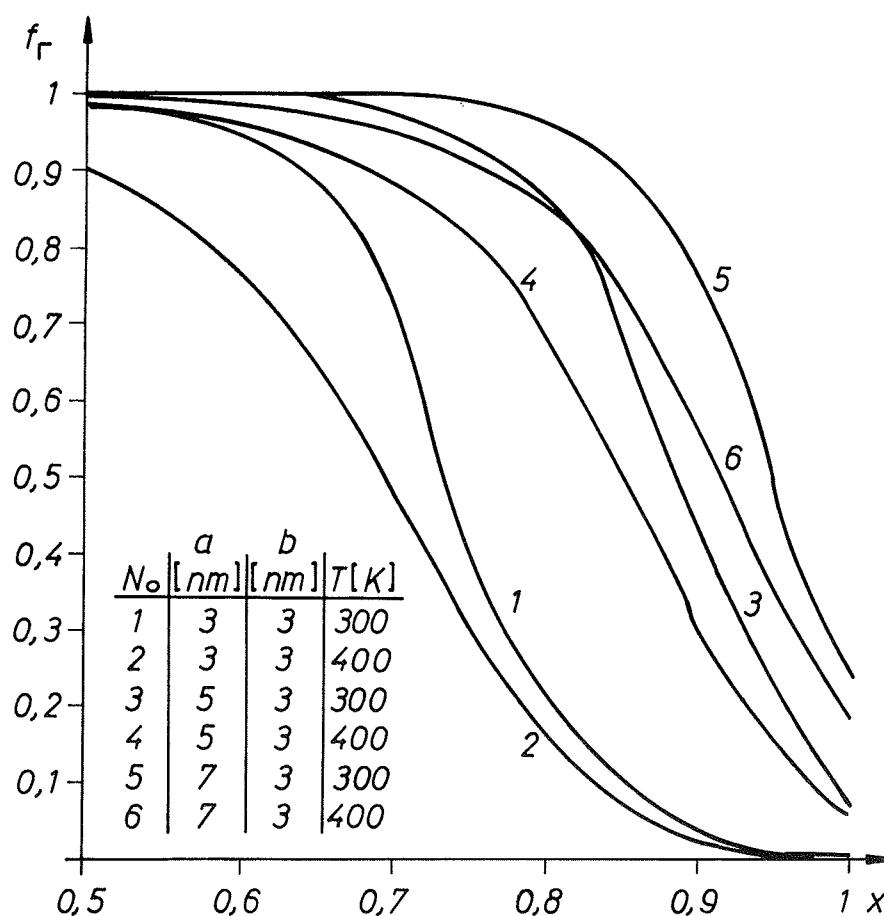


Fig. 4 The relative population of Γ minimum vs. the mole fraction x for $\text{GaAs}-\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ SL, (layer thicknesses are 3 nm, average electron concentration is $3.10^{17} \text{ cm}^{-3}$)⁽¹⁶⁾

$$\begin{aligned}
 & -\frac{\hbar^2}{2} \left(\frac{d}{dz} \frac{1}{M^*} \frac{d\psi_{1,2}}{dz} \right) + \left(U_{eff} \pm \frac{\hbar^2}{4} k_t \frac{d}{dz} \left(\frac{1}{M^*} \right) \right) \psi_{1,2} \\
 & = E \psi_{1,2} \quad (4)
 \end{aligned}$$

where $\psi_{1,2}$ are the envelope wavefunctions of electrons corresponding to the "up" and "down" spin, while M^* is the extended effective mass defined in⁽¹⁹⁾ as $m_o(z) \cdot 1 + (E - E_c(z))/Eg(z)$ (m_o is the band edge effective mass). The analysis of (4) shows that in non-symmetric SL (e.g. saw-tooth SL) we have for $k_t \neq 0$ two different energy spectra, while in symmetrical SL the energy spectrum is unique. Our calculations for GaAs doping SL show that the agreement of the parabolic and the nonparabolic models is better for lower minizones; for higher ones the deviation may reach even 10%.

The analysis of the SL band structure, taking into account the local potential is a very complicated problem, which has been treated recently in several papers. In⁽²⁰⁾ it was shown by the application of the LCAO method that the EFA is a good approximation in $\text{GaAs}-\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ SL, while for the $\text{GaSb}-\text{InAs}$ SL this is not the case. The paper⁽²¹⁾ provides the calculation of the band structure of the saw-tooth SL by the pseudopotential method. For this SL (period of 14 nm) the bottoms of first three minizones are: 140 meV, 270 meV and 310 meV. Our

results⁽²²⁾ starting from (1) are: 125 meV, 222 meV and 207 meV which is a very good agreement. As far as the holes are concerned the agreement is somewhat less favourable.

3. OPTICAL PROPERTIES OF SUPERLATTICE

In the SL and in quantum wells, apart from interband (the transitions between the i -th minizone of valence band and the j -th minizone of conduction band), the interband transitions are also allowed (between the minizones within either of the bands). The later ones do not appear in bulk semiconductors. We can show that the absorption coefficient for the interband transitions is given by the expression⁽²³⁾:

$$\alpha_{ij} = \frac{e^2 |P_1|^2}{2 (2\pi)^2 \epsilon_0 c \bar{n} m_o^2 \omega} \int |M_{ij}|^2 \delta$$

$$\langle E_{ei}(k) + E_{hj}(k) + E_g - \hbar\omega \rangle \cdot FD \cdot d^3k \quad (5)$$

where P_1 is Kane's matrix element in GaAs, \bar{n} the average refraction index, $\hbar\omega$ the photon energy, while E_{ei} and E_{hj} are energies of electrons and holes, measured from the extrema of the respective bands. FD factor is equal to the difference of Fermi-Dirac distribu-

tion E_{ei} and E_{hj} , in case of interband absorption it is very near to unity. The envelope matrix element M_{ij} is given by:

$$M_{ij} = \int_0^d \psi_i^*(z) \psi_j(z) P^*(z) dz, \quad (6)$$

where $P^*(z)$ is the ratio of Kane's matrix element at point z and P_1 . This dependence is very weak ($0.85 \leq P^* \leq 1$). In the case of intraband transition eqn (5) modifies: $|P_1|/\hbar^2$ being substituted by unity. The argument of the δ -function is now $(E_{ei} - E_{ej} - \hbar\omega)$, while the envelope matrix element is:

$$M_{ij} = \int_0^d \psi_i^*(z) \frac{d\psi_j(z)}{dz} dz. \quad (7)$$

For the intraband transitions the FD factor is to be taken into account, and in a majority of cases it amounts to $f_{FD}(E_{ej})$. In symmetric SL the wavefunctions have the definite parity only at the minizone boundaries, and for $k_z \in (0, \pi/d)$ there are no selection rules. In $GaAs/Al_xGa_{1-x}As$ SL, the matrix elements corresponding to the interband transitions ($i = j$) are near to unity, especially for the electron-heavy hole transitions⁽³²⁾. In the case $i \neq j$, if i and j are of different parity, the matrix elements are zero at the minizone edge, while their maximum value is smaller by an order of magnitude than in the case $i = j$. In the doping SL, interband matrix elements are very small, so that it is possible to obtain the recombination lifetime of several tens of minutes⁽⁶⁾. In nonsymmetric SL there are no selection rules. The dependence $\alpha(\omega) \cdot \omega$ vs. ω has a quasi step-like character, with the pronounced jumps of absorption with finite widths, equal to the sum of widths of the corresponding minizones. The experimental dependences have very pronounced peaks of absorption. This is the consequence of the existence of excitons, which are more bounded in SL than in bulk, so that they can be observed even at room temperatures.

We have performed a calculation of envelope matrix elements for an $Al_xGa_{1-x}As$ sawtooth SL (interband transitions), and analysed their dependence on Q_e , the ratio of the conduction band discontinuity ΔE_c and the band gap difference ΔE_g at the $GaAs/Al_xGa_{1-x}As$ interface.

By comparing the envelope wave functions obtained via the effective-mass model⁽²²⁾ and the pseudopotential method⁽²¹⁾, we found the agreement is approximately as good for energies, so we believe that the former may be fairly reliably used in calculation of optical-transition matrix elements. The dependence of $|M_{c,v}|^2$ for $k=0$ on Q_e is given in Fig. 5 for ($e-hh$) transitions. For higher values of Q_e (≈ 0.85) the transition matrix elements between minizones with the same indices are nearly equal to unity, because electron hole wave functions have very similar forms. With decreasing Q_e these matrix elements also decrease, e. g., $|M_{c,v}|^2 = 0.18$ ($Q_e = 0.6$) for the (3-3) transition. In case of transitions between minizones having different indices, however, the opposite is true: $|M_{c,v}|^2$ increase with decreasing Q_e . The transition matrix element between the third electron and

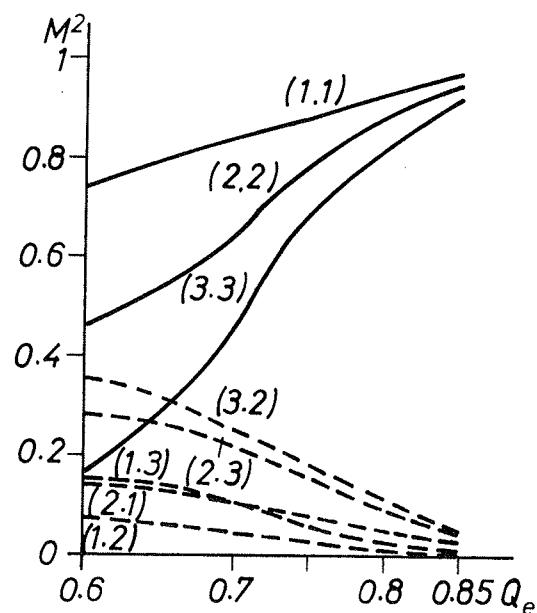


Fig. 5 The electron-heavy-hole transition envelope-matrix elements at $k=0$ for sawtooth superlattice with period $d=14$ nm and maximal Al mole fraction $x_{max} = 0.3$. The first number in parentheses is the electron minizone index, and the second is the hole minizone index.

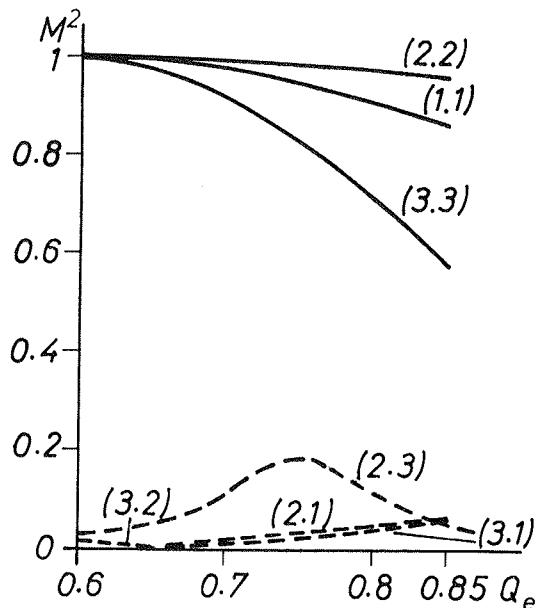


Fig. 6 The electron-light-hole transition envelope-matrix elements at $k=0$ for sawtooth superlattice with parameters as in Fig. 5.

the first heavy-hole minizone is considerably less than the others ($|M_{c,v}|^2 \leq 0.04$ for all Q_e).

For the electron-light-hole transitions (Fig. 6), the matrix elements connecting minizones of the same index increase with decreasing Q_e , and for $Q_e \leq 0.65$ they are very close to unity, while those for minizones having different indices follow no simple rules. Certainly, because of the lack of inversion symmetry in sawtooth superlattices, there are no parity-forbidden transitions here, as can be seen from Figs. 5 and 6.

Due to the effective-masses position dependence, the wave functions and envelope-matrix elements depend on the transverse wave vector k_t (of electron and hole to be generated by photon absorption). However, for $k_t \ll k_{to}$ corresponding to photon energies not too far from the absorption threshold, this dependence is only slight, e.g., for (2,2) $e-hh$ transition ($x_{max} = 0.4$, $d = 14$ nm) the matrix element is constant within 2% for a photon energy range of 50 meV. The matrix elements vary as k_z varies over the first Brillouin minizone as well. This dependence is very pronounced only for transitions between levels with different indices (matrix elements may change up to 2 orders of magnitude in such cases). Furthermore, we note that the matrix elements for dominant transitions - (1,1), (2,2), etc. in sawtooth superlattices are rather sensitive functions of Q_e contrary to the case of the conventional "rectangular" superlattices.

4. APPLICATIONS OF SUPERLATTICES

The most important property for the SL application is the enormous increase of mobility, on the basis of which FET's¹⁾ were constructed⁽²⁴⁾. All these devices are similar: under the gate electrode there is a $Al_xGa_{1-x}As$ layer doped by donors. Next to it there is an undoped GaAs layer. The mobility of the electrons in GaAs layer, is very large, due to which these transitions are devices with very small switching time (of order μs) and very large bandwidth (of order $GHz^{(24)}$). These performances provide to use HEMT's (and other SL based transistors) as logical circuits in superfast computers of the fifth generation and in microwave techniques, too. Let us define ΔF as product of the dissipation of energy ΔW and switching time $\Delta t^{(25)}$. ΔF should be the fundamental parameter indicating the overall performance of the device for switching logical applications. As can be seen from Fig. 7 in present realization only Josephson Fluxon devices have better characteristics than HEMT's but only with respect to ΔW (naturally, the smallest value ΔF which can be reached is bounded by uncertainty relation and it is equal to Plank's constant \hbar).

The SL based lasers, due to the two dimensionality of carriers have considerably smaller temperature sensitivity of the threshold current and of the gain than the conventional lasers. Apart from that the gain in lasers, for the same inversion is independent of the temperature and pumping intensity.

The electronic modulator of light is being intensively worked on, based on the quantum well in the electronic field; in order to get higher absorption a multi quantum well is used.

¹⁾such as: HEMT (High Electron Mobility Transistor), TEGFET (Two Dimensional (FET) and MODFET (Modulation Doped (FET)).

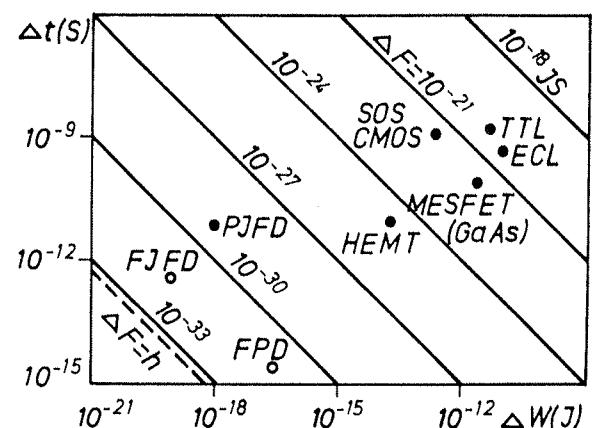


Fig. 7
The switching time and dissipation of energy for different logical devices. PJFD means present Josephson Fluxon devices, FJFD future JFD and FPD-future photon devices (from (25)).

The possibility of a SL was also analysed as a structure with the negative differential conductivity, which has been experimentally observed recently, and opens new possibilities for SL applications.

5. CONCLUSION

In the introductory part of the paper, apart from the historical survey, the basic property of the SL was pointed out as a new material, where the desired characteristics can be tailored by a simple change of SL parameters. In the part of the paper devoted to the SL band structure, the emphasize was laid on the influence of the spatial dependence of the effective mass. This dependence implies a series of new properties of the energy spectrum, such as: the pronounced nonparabolicity energy vs square of transversal wave vector k_t dependence, explicit envelope wavefunctions vs. k_t dependence. These effects require considerably more complicated expression for carrier concentration (3). If the nonparabolicity in host materials is assumed two branches of spectrum appear in nonsymmetric SL, corresponding to various orientation of the spin. Out of optical properties single photon absorption (interband and intraband transitions) was analysed. As far as, SL applications are concerned we stressed particularly the transistors with very high electron mobility, which were already realized in laboratories and which will their place especially in superfast computers.

Acknowledgements

We would like to thank Lj. Radoja and G. Andelković for the technical presentation in case of interband of the text.

REFERENCE

- 1) Two -Dimensional Systems, Heterostructures and Superlattices, Ed. G. Bauer, F. Kuchar, H. Heinrich, pp. 88-167, Springer-Verlag, Berlin, 1984;
- 2) L. Esaki, R. Tsu, IBM J. Res. Dev. 14, 61 (1970);
- 3) L. L. Chang, L. Esaki, W. E. Howard, R. Ludeke, J. Vac. Sci. Technol. 10, 11, (1973);
- 4,5) G. H. Dohler, Phys. Stat. Sol. (b) 52, 79 (1972); Ibid 52, 533 (1972);
- 6) K. Ploog, A. Fischer, H. Kunzel, J. Electrochem. Soc. 128, 400 (1981);
- 7) K. Ploog, G. H. Dohler, Adv. in Phys. 32, 285 (1983);
- 8) O. von Ross, Phys. Rev. B27, 7547 (1983);
- 9) C. M. van Vliet, A. H. Marshak, Phsys. Rev. B29, 5690 (1984);
- 10) V. Milanović, D. Tjapkin, Physica (Utrecht), 114B, 375 (1982);
- 11) V. Milanović, D. Tjapkin, Phys. Stat. Sol (b) 110, 687 (1982);
- 12) V. Milanović, D. Tjapkin, Physica (Utrecht) 121B, 187 (1983);
- 13) A. Sasaki, Surf. Sci., 174, 624 (1986);
- 14) V. Milanović, Z. Ikonić, Phys. Rev. B37, 7125 (1988);
- 15) A. Ya. Schik, Fiz. Tekh. Poluprov. 6, 1268 (1972);
- 16) Z. Ikonić, V. Milanović, D. Tjapkin, Phys. Rev. B32, 8197 (1985);
- 17) V. Milanović, Physica (Utrecht) 121B, 181 (1983);
- 18) G. Bastard, Phys. Rev. B24, 5693 (1982); Ibid B25, 7584 (1982);
- 19) V. Milanović, D. Tjapkin, R. Šašić, Phys. Stat. Sol. (b), 133, 775 (1986);
V. Milanović, Ibid, 136, 661 (1986);
- 20) T. Ando, S. Mori, Surf. Sci. 113, 124 (1982);
- 21) M. Jaros, K. B. Wong, M. A. Gell, Phys. Rev. B32, 1205 (1985);
- 22) V. Milanović, Z. Ikonić, D. Tjapkin, Phys. Rev. B36, 8155 (1987);
- 23) Z. Ikonić, M. Sc. Thesis, Faculty of Electrical Engineering, Beograd, 1983, (unpublished);
- 24) H. Mirkoc in Molecular Beam Epitaxy, ed. L. L. Chang, K. Ploog, Dordrecht, Martinus Nijhoff, 625, 1985;
- 25) S. Noguchi, G. Oya, Jap. J. of Appl. Phys. 25, 914 (1986).

Dr. Vitomir Milanović, docent^{1,2}

Dr. Zoran Ikonić, docent¹

Dr. Dimitrije Tjapkin, redovni profesor¹

¹ Elektronički Fakultet, Beograd,
Bulevar revolucije 73.

² Viša tehnička PTT škola, Beograd,
Zdravka Čelara 16

Prispelo: 16. 5. 1990 Sprejeto: 22. 7. 1990

TANKOPLASTNI SILICIJEVI OKSIDI II. INFRARDEČA SPEKTRALNA ANALIZA VPLIVA TERMIČNEGA POPUŠČANJA

Marta Klanjšek Gunde, Boris Aleksandrov

KLJUČNE BESEDE: tanke plasti, oksidne plasti, silicijevi oksidi, CVD oksidi, silicijevi substrati, spektralna analiza, infrardeči spekter, vsebnost nečistoč, poroznost, termično popuščanje

POVZETEK: Oksidne plasti se takoj po depoziciji lahko razlikujejo, tako stehiometrično, kot tudi glede na poroznost in vsebnost vezanih nečistoč. Po termičnem popuščanju pa jih infrardeča spektralna analiza ne loči več od termičnega oksida.

SILICON OXIDE FILMS II. INFRARED SPECTRAL ANALYSIS OF THE THERMAL ANNEALING EFFECT

KEY WORDS: thin films, oxide films, silicon oxides, CVD oxides, silicon substrates, spectral analysis, infrared spectrum, impurity contents, porosity, thermal annealing

ABSTRACT: As deposited silicon oxide films are different by stoichiometry, as well as by the porosity and bonded impurities. After thermal annealing from the infrared point of view the films are indistinguishable from the thermal oxide.

I. UVOD

Pri interakciji elektromagnetnega valovanja s snovjo pride pri infrardečih valovnih dolžinah do selektivne absorbcije energije. Pri tem se povečajo amplitude nihanj posameznih vezi. Obstoj infrardečih spektrov je pogojen z vibracijskimi prehodi v snovi. Ti prehodi so za dano snov tako značilni, da jih je mogoče uporabiti za njen identifikacijo, ki temelji na položajih, oblikah, številu in relativni intenziteti absorpcijskih trakov v spektru.

Nihanja so v amorfni snovi po svojem značaju komplikirana. Kratek doseg urejenosti strukture onemogoča translacijsko simetrijo. Fazna povezava med dipolnimi momenti, ki so lokalno sicer enakega značaja, se tako v veliki meri izgubi. Nihanja v taki snovi ne tvorijo popolnega valovanja (kot v kristalnih simetrijah), niti niso povsem lokalizirana (kar je značilnost nihanj, ki so vezana na atomsko okolje v bližini nečistoč). Značaj nihanj v amorfni snovi je nekje med obema ekstremnima tipoma. V posamezni absorpciji dominira določeno gibanje v atomskih skupinah, ki ga je mogoče določiti s študijem lastnih vektorjev dinamične matrike, ki je povezana s frekvencami absorpcij v spektru.

Infrardeči spektri vsebujejo podatke o sestavi, prisotnosti nečistoč, trdnosti mreže, poroznosti snovi in podobno. Infrardeča spektralna analiza je bolj selektivna metoda, kot na primer merjenje lomnega količnika v bližnjem infrardečem območju ali pa podatek o jedkalni hitrosti. Razlogi so očitni. Vzroki za razlike, tako v lomnem količniku, kot tudi v jedkalni hitrosti so lahko stehiometrični, pomenijo lahko spremembo poroznosti plasti ali prisotnost nečistoč. V infrardečem spektru pa se našteti

faktorji ne prekrivajo.

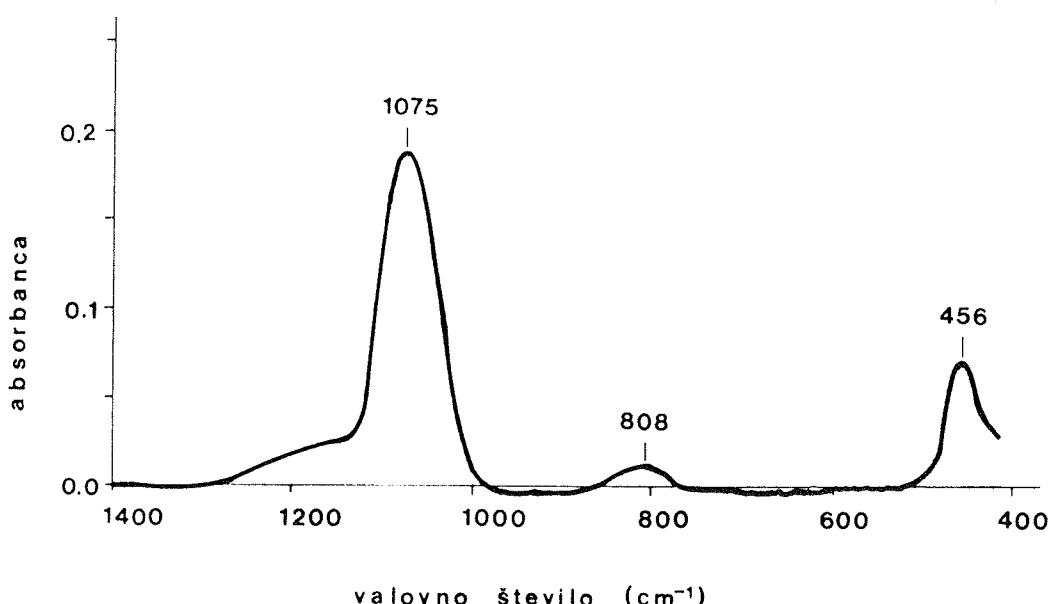
Z uporabo infrardeče spektralne analize smo spremljali zgoščevanje različnih tankoplastnih silicijevih oksidov. Poskušali smo določiti njihovo sestavo in strukturo pred in po termičnem popuščanju.

II. INFRARDEČI SPEKTRI SILICIJEVIH OKSIDOV

Infrardeči spekter silicijevega dioksida (SiO_2) je prikazan na sliki 1. Sestavljen je iz treh absorpcijskih območij:

| | | |
|------|---|-----------------------|
| 1250 | - | 1000 cm^{-1} |
| 950 | - | 780 cm^{-1} |
| 500 | - | 400 cm^{-1} |

Te absorpcije predstavljajo osnovna nihanja amorfnega silicijevega dioksida. Kvalitativno enako se pojavljajo v vseh njegovih amorfnih različicah (tanka plast, okensko steklo, ...). Za njihov opis navajamo notacijo v skladu z izračuni Bella in sodelavcev,¹ ki jo uporabljajo tudi poznejše publikacije.^{2,3} Tri značilne trake je mogoče povezati s tremi normalnimi nihanji povezovalnega kisika: valenčno nihanje (bond stretching), ravninsko deformacijsko nihanje (bond bending) in izvenravninsko deformacijsko nihanje (bond rocking). V absorpcijskem območju 1250 - 1000 cm^{-1} dominira valenčno nihanje. Povezovalni kisik se giblje nasproti sosednjemu siliciju v smeri paralelni z linijo Si-Si. Ravninsko deformacijsko nihanje povezovalnega kisika tvori trak okoli 800 cm^{-1} . Kisik se giblje v ravnini Si-O-Si in sicer približno pravokotno na Si-Si linijo. V dolgovolovni absorpciji (okoli 450



Slika 1: Infrardeči spekter silicijevega dioksida. Plast je zrastla v difuzijski peči (termični oksid) pri temperaturi 750°C v ambientu $\text{H}_2 + \text{O}_2$. Hitrost depozicije je znašala 0.19 nm/min . Debelina plasti je $114.4 \pm 0.5\text{ nm}$ (določena elipsometrično).

cm^{-1}) se kisik ziblje pravokotno na Si-O-Si ravnino - to je izvenravninsko deformacijsko nihanje.

Iz infrardečih spektrov SiO_x je mogoče sklepati tudi o vsebnosti nečistoč. V nekaterih oksidih se pojavljajo silanolne skupine (trak na približno 3650 cm^{-1}) in absorbirana voda (širok trak okoli 3400 cm^{-1}).⁴ Pomanjkanje kisika (atomsko razmerje O/Si manjše od 2) povzroča trak na 870 cm^{-1} , ki ga pripisujejo prisotnosti $\text{Si}(\text{SiO}_3)$ tetraedrov.⁵

III. MERITVE IN REZULTATI

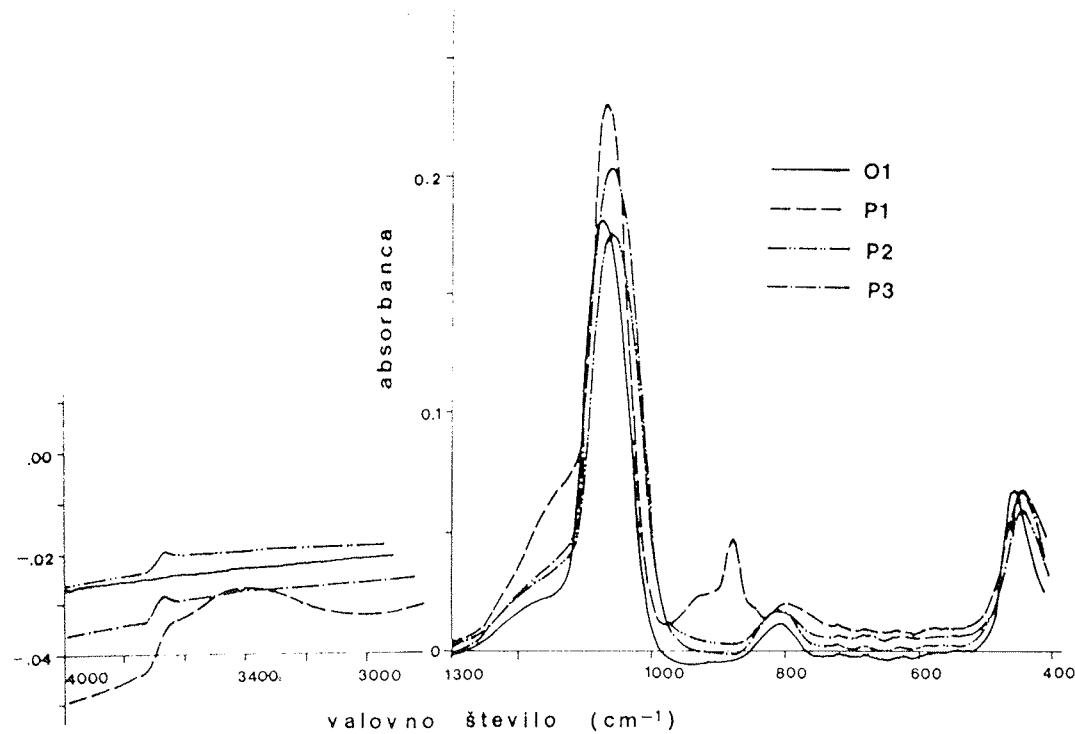
Plasti so bile nanešene na 0.52 mm debele obojestransko polirane silicijeve substrate, ki so bili odrezani v kristalni ravnini $<100>$ od istega monokristala tipa n, narejenega po metodi Czochralskega v tovarni Iskra Polprevodniki, Trbovlje. Upornost rezin je bila $10\text{ }\Omega\text{ cm}$, koncentracija interstitialnega kisika, izmerjena po IR metodi⁶ pa $5.7 \times 10^{17}/\text{cm}^3$. Obravnavali smo štiri vzorce silicijevih oksidov. Trije so bili nanešeni v CVD tehniki (oznake P1, P2 in P3), eden pa je zrastel v difuzijski peči (oznaka O1). Takoj po depoziciji smo z elipsometrom izmerili debelino in lomni količnik plasti pri valovni dolžini He-Ne laserja (632.8 nm). Podatki so zbrani v tabeli I. Polovičke rezin smo pojedkali do gole Si rezine. Na celotnem srednjem IR območju ($4000 - 400\text{ cm}^{-1}$) smo posneli transmisijske spektre oksida na substratu in spektre pripadajočih pojedkanih rezin. Od spektra plasti na substratu (v absorbancnih enotah) smo odšteli spekter substrata. Spektri oksidnih plasti po depoziciji (odšteti spektri) so prikazani na sliki 2.

Dejstvo, da je način priprave plasti različen, je najlaže razbrati iz oblike spektrov v področju med 3800 in 2800 cm^{-1} . Spektri CVD oksidov (P1, P2 in P3) vsebujejo

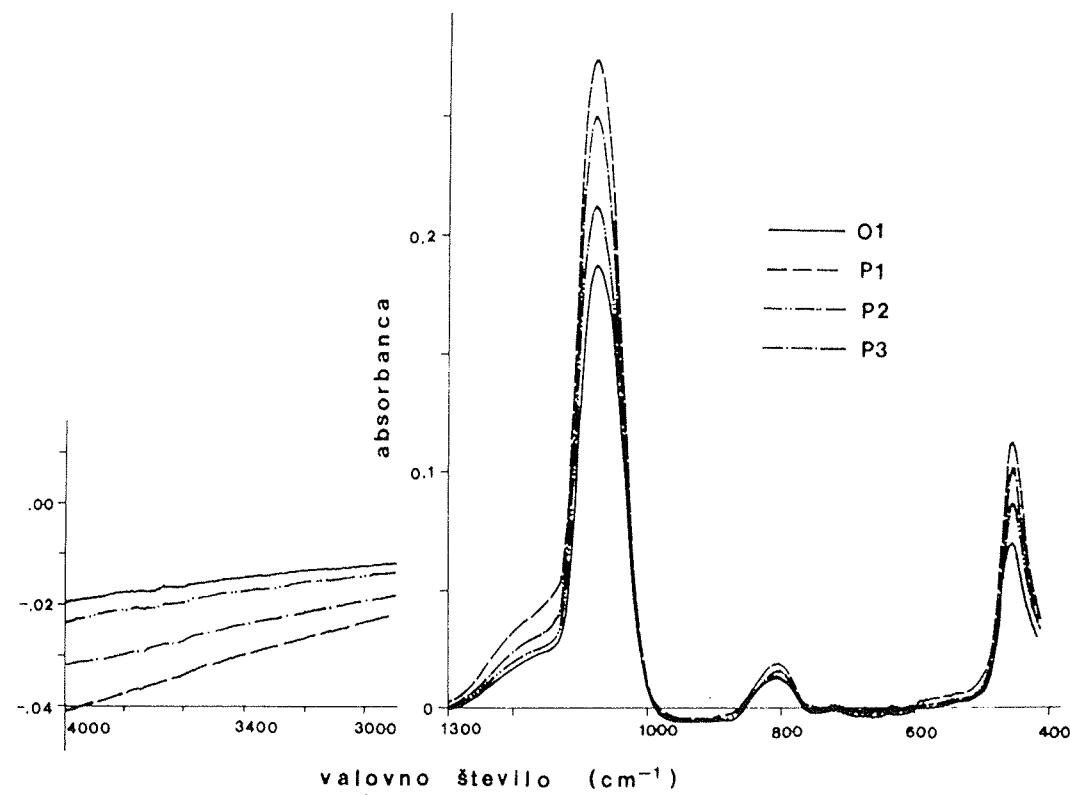
silanolne grupe SiOH (trak na 3650 cm^{-1}). Absorbirana in vezana voda je jasno vidna le na spektru vzorca P1. Spekter termičnega oksida (O1) v tem spektralnem področju nima absorbencij. Pod 1500 cm^{-1} imajo spektri značilno obliko spektra silicijevega dioksida, od katere odstopa le vzorec P1. V njegovem spektru se v področju med 1000 in 820 cm^{-1} pojavljajo trakovi, ki za SiO_2 niso značilni. Trak z maksimumom na 880 cm^{-1} pripisujemo nihanju Si_2O_3 skupine, šibkejša in širša absorbacija z vrhom na približno 930 cm^{-1} pa je verjetno posledica vezane hidrosilne skupine (nihanje SiOH skupine).⁴ CVD oksid z oznako P1 je bil nanešen pri sorazmerno nizki temperaturi (glej Tabelo I) in je poleg silanolnih skupin vezal tudi veliko vode. Zaradi prisotnosti traku na 880 cm^{-1} sklepamo, da ima ta oksidna plast atomsko razmerje O/Si manjše od 2. Preostala dva CVD oksida sta bila nanešena pri višji temperaturi. To je najverjetnejši razlog za to, da vsebujeta bistveno manj (ali pa sploh ne) absorbirane vode. OH-ioni pa so se v strukturo kljub vsemu vezali. Dokaz za to je nihanje SiOH skupine na 3650 cm^{-1} .

Absorpcijski trak pri 800 cm^{-1} se pri vzorcih P2 in P3 ne razlikuje od ustreznega pri termičnem oksidu (O1). Oblika in položaj dolgovalovne absorbacije (na približno 450 cm^{-1}) je pri termičnem oksidu različna od enako ležečih absorbencij pri vseh treh CVD oksidih. Trak ima maksimum na najvišjem valovnem številu in je tudi najožji pri termičnem oksidu - vzorec O1. Enaka trditev velja tudi za najmočnejšo absorbenco v spektru (valenčno nihanje na približno 1070 cm^{-1}). Zaradi odvisnosti trakov od debeline plasti je kaj več o vezeh od tu nemogoče sklepati.

Vse štiri vzorce smo termično popuščali pri temperaturi 950°C v dušikovi atmosferi. Čas popuščanja je znašal 15 minut. Tako kot neposredno po depoziciji, smo tudi sedaj izmerili lomni količnik in debelino plasti. Vrednosti



Slika 2: Infrardeči spektri različno pripravljenih silicijevih oksidov takoj po depoziciji.



Slika 3: Infrardeči spektri različno pripravljenih silicijevih oksidov po temperaturnem popuščanju.

| depozicija | | | | po depoziciji | | po popuščanju | | |
|------------|----------------------------------|----------------|----------------|---------------|-------|---------------|-------|----|
| | O ₂ :SiH ₄ | T _D | h _D | d (nm) | n | d (nm) | n | Δd |
| P1 | 1.5 | 160 | 3.5 | 221.2 | 1.433 | 192.7 | 1.418 | 13 |
| P2 | 12 | 355 | 41.1 | 141.8 | 1.451 | 135.3 | 1.456 | 5 |
| P3 | 3 | 355 | 20.1 | 168.1 | 1.448 | 160.4 | 1.460 | 5 |
| O1 | | 750 | 0.19 | 114.4 | 1.464 | 114.5 | 1.465 | 0 |

Tabela I: Podatki o vzorcih: način priprave vzorca, razmerje pretočnih plinov O₂ in SiH₄ za CVD okside, temperatura depozicije (T_D , v °C) in hitrost depozicije (h_D , v nm/min) ter rezultati elipsometričnih meritev: debelina oksidne plasti (d) in lomni količnik (n) takoj po depoziciji in po termičnem popuščanju. Podano je tudi relativno zmanjšanje debeline oksidne plasti zaradi termičnega popuščanja (Δd , v %).

| po depoziciji: | | | | | | | | | | |
|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|--|
| | v _s | I _s | w _s | v _b | I _b | w _b | v _r | I _r | w _r | I _s : I _b : I _r |
| O1 | 1074 | 187 | 75 | 807 | 14 | 61 | 456 | 68 | 56 | 100 : 7 : 37 |
| P1 | 1069 | 221 | 64 | 798 | 7 | 58 | 444 | 57 | 96 | 100 : 3 : 26 |
| P2 | 1061 | 169 | 82 | 811 | 13 | 62 | 445 | 52 | 135 | 100 : 8 : 31 |
| P3 | 1061 | 202 | 83 | 811 | 17 | 63 | 445 | 64 | 89 | 100 : 8 : 32 |

| po termičnem popuščanju: | | | | | | | | | | |
|--------------------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|--|
| | v _s | I _s | w _s | v _b | I _b | w _b | v _r | I _r | w _r | I _s : I _b : I _r |
| O1 | 1075 | 190 | 75 | 808 | 14 | 63 | 456 | 70 | 55 | 100 : 7 : 37 |
| P1 | 1078 | 276 | 75 | 808 | 21 | 63 | 456 | 106 | 43 | 100 : 8 : 39 |
| P2 | 1076 | 215 | 74 | 808 | 16 | 61 | 456 | 78 | 43 | 100 : 7 : 37 |
| P3 | 1078 | 254 | 74 | 807 | 19 | 62 | 456 | 96 | 43 | 100 : 7 : 38 |

Tabela II: Položaji (v , cm⁻¹), intenzitete (I , tisočine absorbančnih enot) in razpolovne širine (w , cm⁻¹) za valenčno nihanje (indeks s), ravninsko deformacijsko nihanje (indeks b) in izvenravninsko deformacijsko nihanje (indeks r) takoj po depoziciji in po termičnem popuščanju. Podano je tudi razmerje intenzitet.

so podane v tabeli I. Vse CVD plasti so se zgostile, kar sklepamo iz zmanjšanja njihove debeline. Procentualno se je najbolj zgostil vzorec P1, najmanj P3. Za vzorca P1 in P2 smo izmerili manjši lomni količnik, kot pred popuščanjem, za P3 pa večjega. Pri termičnem oksidu v okviru eksperimentalne natančnosti nismo zabeležili sprememb. Tako kot neposredno po depoziciji plasti, smo tudi sedaj posneli IR spektre. Prikazani so na sliki 3. Spektri vseh vzorcev so kvalitativno enaki. Vsi so sestavljeni iz treh absorpcijskih trakov z enakim medsebojnim razmerjem intenzitet. Ekvivalentni trakovi imajo pri vseh spektrih enake, tako oblike, kot tudi širine. Položaji trakov se med vzorci le malo razlikujejo. Odvisnost položaja od debeline je najbolj opazna pri najmočnejši absorbciji - valenčnemu nihanju povezovalnega kisika. Podatki o položajih, intenzitetah in razpolovnih širinah vseh treh absorpcijskih trakov povezovalnega kisika takoj po depoziciji in po termičnem popuščanju so zbrani v tabeli II.

Sklepamo lahko, da imajo vsi popuščani vzorci sestavo SiO₂ in tako strukturo, ki je neločljivo podobna strukturi termičnega oksida. Termično popuščanje je povzročilo popolno dehidracijo in lokalno struktorno preureditev v smeri podobnosti strukture s strukturo termičnega oksida. Pri termičnem oksidu so efekti popuščanja s stališča infrardeče analize nerazpoznavni.

Edini podatek, ki izstopa iz sicer enotne sheme analize, je lomni količnik vzorca P1 (glej tabelo I). Po termičnem popuščanju bi pričakovali, da se lomni količnik plasti

kvečjemu poveča (tako kot za ostale vzorce), ne pa zmanjša. Razlog za to bi bilo lahko povečanje poroznosti strukture zaradi dehidracije, vendar dokazov za to nima dovolj.

LITERATURA

- R. J. Bell, N. F. Bird and P. Dean, J. Phys. C 1 (1968), 299-303
- J. Wong, J. Non-Crystalline Solids 20 (1976) 83-100
- I. W. Boyd and J. I. B. Wilson, J. Appl. Phys. 53 (1982) 4166-4172
- W. A. Pliskin, D. R. Kerr, and A. Perri, "Thin Glass Films" v Physics of Thin Films, vol. 4 (1967), 257-324
- M. Nakamura, Y. Mochizuki and K. Usami, Solid State Communications 50 (1984), 1097-1081
- B. Aleksandrov, B. Orel, Kvantitativna analiza intersticijalnega kisika silicijevih rezin z FTIR spektroskopijo, MIEL - XVI. jugoslovansko posvetovanje o mikroelektroniki, Zagreb maj 1988, Zbornik referatov str. 17-24

Mag. Marta Klanjšek Gunde, dip. ing.
Kemijski inštitut Boris Kidrič
Hajdrihova 19, 61000 Ljubljana

Boris Aleksandrov, dipl. ing.
Brillejeva 4, 61000 Ljubljana

Prispelo: 23. 2. 1990 Sprejeto: 10. 5. 1990

ŠTUDIJ IN APLIKACIJA ICP ATOMSKE EMISIJSKE SPEKTROMETRIJE ZA DOLOČANJE ELEMENTOV REDKIH ZEMELJ IN BORA V TRAJNO MAGNETNIH MATERIALIH TIPA NdFeB

Andreja Osojnik, Mija Renko

KLJUČNE BESEDE: kemična analiza, spektrometrija ICP AES, spektralne interference, analizne metode, magneti NdFeB, trajni magneti, magneti redkih zemelj, elementi redkih zemelj, trdomagnetni materiali

POVZETEK: Izdelali smo metodo določanja elementov redkih zemelj in bora v zlitini za trajne magnete na osnovi NdFeB s sekvenčno ICP atomsko emisijsko spektrometrijo. Študirali smo spektralne interference vseh prisotnih elementov zaradi prekrivanja spektralnih črt in motenj ozadja ter izvršili potrebne korekcije. Za vsak element podajamo praktično dobljene analizne parametre, na osnovi katerih smo izbrali optimalne pogoje analize ter kritično ocenili dobljene rezultate.

ICP ATOMIC EMISSION SPECTROMETRY - RESEARCH AND APPLICATION FOR RARE EARTH ELEMENTS AND BORON DETERMINATION IN PERMANENT MAGNETIC ALLOY OF NdFeB TYPE

KEY WORDS: spectral interferences, analytical methods, NdFeB magnets, permanent magnets, rare earth magnets, rare earth elements, permanent magnetic alloys

ABSTRACT: An analytical method for rare earth elements and boron determination in NdFeB permanent magnetic alloy by sequential inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (ICP AES) was developed. The spectral interferences of all the elements present, arising from overlapping and background disturbances, were investigated, as well as the necessary corrections were carried out. The paper presents practical analysis parameters, observing that, a critical estimation of results was performed.

UVOD

Elementi redkih zemelj postajajo pomembne sestavine sodobnih kovinskih materialov, bodisi kot glavne legirne komponente, kot na primer v trajno magnetnih zlitinah SmCo, NdFeB, bodisi kot mikrolegirni dodatki, s katerimi želimo doseči posebne lastnosti zlitin.

Predpogoj za učinkovito in racionalno uporabo elementov redkih zemelj pa je sposobnost točne opredelitev količine teh elementov na vseh nivojih vsebnosti v različnih kovinskih materialih.

To delo obsega raziskave, katerih cilj je razvoj analiznih metod za določanje bora in elementov redkih zemelj neodima (glavna legirna komponenta), prazeodima, lantana, cerija in samarija na različnih koncentracijskih nivojih v trajno magnetni zlitini tipa NdFeB. Ta zlิตina ima prednost pred zlitino na bazi SmCo zaradi boljših magnetnih lastnosti, večje mehanske trdnosti in nižje cene surovin. Je pa slabše korozionsko odporna in ima nižjo Curiejevo temperaturo, kar omejuje njeno uporabo pri višjih temperaturah. Z nekaterimi dodatki je mogoče te lastnosti delno izboljšati, dodatek npr. disprozija in hafnija poveča koercitivno silo in zviša temperaturno območje uporabe¹.

Glavni del raziskav je bil namenjen študiju osnovnih in aplikativnih raziskav na področju ICP atomske emisijske spektrometrije, ki je poleg rentgenske floorescence ena izmed perspektivnih metod za analizo redkih zemelj^{2,3,4,5,6}. Zaradi dolgotrajnih in zahtevnih klasičnih spektrofotometričnih postopkov določanja redkih zemelj je študij uporabe ICP atomske emisijske spektrometrije v te namene toliko bolj upravičen. Prednosti te raztopinske metode so predvsem možnost multielementne analize, dobra občutljivost, široko linearno koncentracijsko območje ter malo kemijskih motenj. Glavni problem predstavljajo spektralne interference zaradi bogatega sprektra večine elementov redkih zemelj ter zaradi visokega, neenakomerne ozadja. Ti problemi postajajo izrazitejši pri določanju elementov v nižjem koncentracijskem območju, kjer se priporoča uporaba separacijskih postopkov za medsebojno ločenje elementov redkih zemelj z ionsko kromatografijo^{2,6,7} ali ekstrakcijo^{8,9}. S tem odpadejo vsi problemi zaradi navedenega prekrivanja spektralnih črt, motenj ozadja in osnove.

EKSPERIMENTALNO DELO

Vse meritve smo izvršili s sekvenčnim vakuumskim emisijskim spektrometrom z ICP izvorom, firme Applied

Research Laboratories (ARL), model 3520 OES. Karakteristike aparature in eksperimentalni parametri so navedeni v tabeli 1.

| | |
|----------------------------|--|
| APARATURA: | ARL, model 3520 OES sekvenčni, vakuumski spektrometer, ICP izvor |
| Spektrometer | |
| Monokromator: | 1 m premera, Paschen-Runge nastavitev |
| Uklonska mreža: | 1080 zarez/mm |
| Spektralno območje: | 170 - 797 nm |
| Širina reže, primarna: | 20 µm |
| Širina reže, sekundarna: | 50 µm |
| RF generator | |
| Frekvenca: | 27.12 MHz |
| Moč: | 1200 W |
| Reflektirana moč: | <10 W |
| ICP izvor | |
| Gorilec: | koncentričen, kremenčev, tip Fassel |
| Pretok Ar, hladilni: | 12 l min ⁻¹ |
| Pretok Ar, plazma: | 0.8 l min ⁻¹ |
| Pretok Ar, nosilni: | 0.95 l min ⁻¹ |
| Višina opazovanja: | 15 mm nad tuljavo |
| Vnašanje raztopine | |
| Razpršilec: | steklen, tip Meinhard |
| Hitrost sesanja raztopine: | 1.8 ml min ⁻¹ |
| Analizni parametri | |
| čas izpiranja: | 15 s |
| čas integracije: | 2 s |

Tabela 1: Karakteristike aparature in eksperimentalni pogoji

Priprava standardnih raztopin

Za pripravo osnovnih standardnih raztopin ($1000 \mu\text{g ml}^{-1}$) bora, neodima, prazeodima, lantana, cerija in samarija smo raztopljalji ustrezne količine borne kislino, nitratov (Nd, Pr, La, Sm), oz. cerijevega klorida v dvakrat destilirani vodi. Standardno raztopino želeta smo pripravili z raztopljanjem kovinskega želeta v koncentrirani klorovodikovi kislini na enak način kot vzorce.

Umerjanje

Umeritvene krivulje za B, Nd in Pr smo izdelali s pomočjo čistih standardnih raztopin in pri izračunu upoštevali korekcijo motečih elementov.

Umeritvene krivulje za lantan, cerij in samarij smo izde-

lali s pomočjo standardnih raztopin lantana, cerija in samarija z dodatkom elementov osnove v koncentracijah, kakršne vsebujejo preiskovani vzorci ($650 \mu\text{g ml}^{-1}$ Fe, $320 \mu\text{g ml}^{-1}$ Nd). Pri izračunu smo upoštevali korekcijo glede na moteče elemente razen neodima, ki je vsebovan že v standardnih raztopinah, iz katerih smo pripravili umeritvene krivulje.

Priprava vzorca

0.5 g vzorca topimo s klorovodikovo kislino (15 ml) in vodikovim peroksidom (5 kapljic) ter dopolnimo z destilirano vodo do 500 ml.

REZULTATI IN DISKUSIJA

Prvi pogoj za uspešno aplikacijo ICP AES je poznavanje, oz. ugotavljanje vseh možnih interferenc v danem sistemu. Medtem, ko je natančnost metode pogojena s stabilnostjo aparativenega sistema in analiznih parametrov, predvsem vzdrževanja konstantnih pogojev razprševanja, je točnost metode odvisna od sistematičnih napak, ki nastanejo zaradi fizikalnih, kemijskih ali spektralnih interferenc.

Zato je pri razvoju analizne metode izredne važnosti izbira in ovrednotenje ustreznih spektralnih črt, ki so optimalne za posamezni element glede na sestavo vzorca in njegovo koncentracijsko območje.

Spektralne interference, ki so posledica vpliva katerega koli prisotnega elementa v vzorcu, smo ugotavljali z opazovanjem profila spektralnih črt pri ustreznih valovnih dolžinah za elemente B, Nd, Pr, La, Ce in Sm v območju ± 0.2 nm od maksimuma izbrane spektralne črte. Valovne dolžine za posamezni element smo izbrali iz liste možnih ICP AES spektralnih črt po Boumansu¹⁰, upoštevajoč njihovo občutljivost, čim manjše interference ter nizko in konstantno ozadje. Ugotovljene spektralne interference za posamezni element pri različnih spektralnih črtah prikazuje tabela 2.

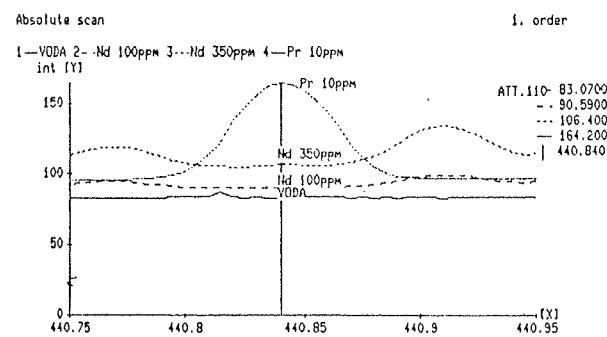
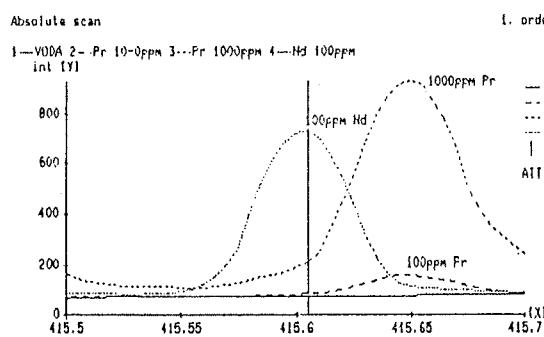
Na slikah 1 - 6 prikazujemo nekatere značilne spektralne interference, oz. motnje ozadja (slika 2) elementov redkih zemelj na različnih spektralnih črtah. Številčne vrednosti na desni strani slike ustrezajo izmerjeni intenziteti za posamezni element in koncentracijo po zaporednem redu, kot je navedeno na vrhu slike. Spodnja vrednost na desni strani slike ustreza valovni dolžini, pri kateri so bile intenzitete izmerjene.

Glede na ugotovljene sprektralne interference, občutljivost preiskovanih sprektralnih črt, višino ozadja in kemijsko sestavo preiskovanih magnetnih zlitin, smo izbrali optimalne analizne spektralne črte.

Navidezne koncentracije bora, prazeodima, lantana, cerija, oz. samarija, ki jih določimo v prisotnosti motečih elementov (želeta pri določanju bora, neodima pri določanju prazeodima, prazeodima pri določanju lantana in cerija, oz. prazeodima in cerija pri določanju sa-

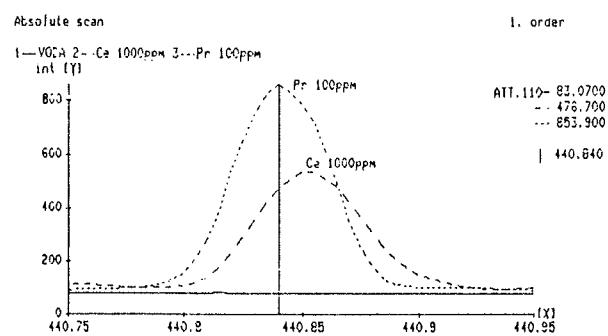
| Element | Val.dolž. nm | Moteči element 1000 ppm | | | | | | |
|---------|-----------------|-------------------------|------|-------|------|------|------|------|
| | | Fe | Nd | Pr | La | Ce | Sm | Dy |
| B | 249.773 | 1.32 | - | - | - | - | - | - |
| Nd | 415.608 | - | - | 22.2 | - | 14.4 | 71.8 | 7.89 |
| Nd | 430.358 | - | - | 123.8 | - | 2.25 | 16.9 | 8.18 |
| Nd | 406.109 | - | - | 30.6 | - | 5.90 | 40.2 | 7.73 |
| Nd | 386.337 | - | - | 36.7 | 4.10 | 15.3 | 47.4 | 62.4 |
| Pr | 418.948 | - | 19.7 | - | - | 26.9 | 9.16 | 19.6 |
| Pr | 440.882 | - | 8.79 | - | - | 51.9 | 8.87 | 7.36 |
| La | 333.749 | - | 0.45 | 1.50 | - | 0.38 | 0.71 | 2.25 |
| Ce | 446.020 | - | 16.4 | 8.9 | - | - | 4.9 | - |
| Ce | 456.236 | - | 3.1 | 9.9 | 3.0 | - | 3.8 | - |
| Sm | 330.636 | 15.4 | 7.3 | 12.4 | - | 3.0 | - | - |
| Sm | 356.827 | - | 42.2 | 18.0 | - | 30.3 | - | - |
| Sm | 359.260 | 0.1 | 35.3 | 3.0 | 0.2 | 0.5 | - | - |
| Sm | 442.434 | - | 9.4 | 47.9 | 0.2 | 17.2 | - | - |
| Sm | 446.734 | - | 10.1 | 3.6 | - | 75.6 | - | - |

Tabela 2: Spektralne interference (navidezna koncentracija v ppm)

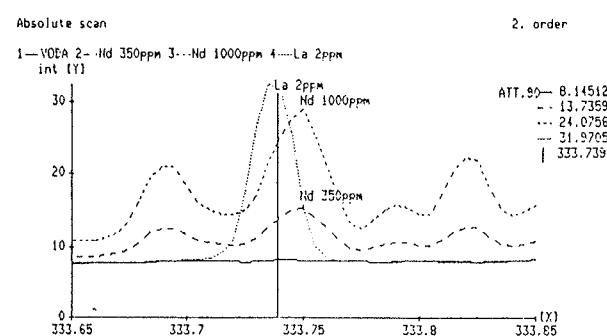


Slika 1: spektralna interference Pr na Nd 415.605 nm

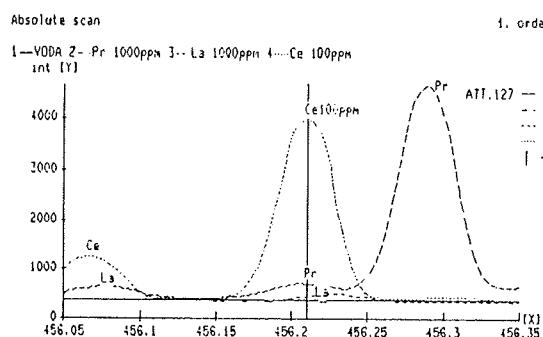
Slika 2: spektralna interference Nd na Pr 440.840 nm (vpliv ozadja)



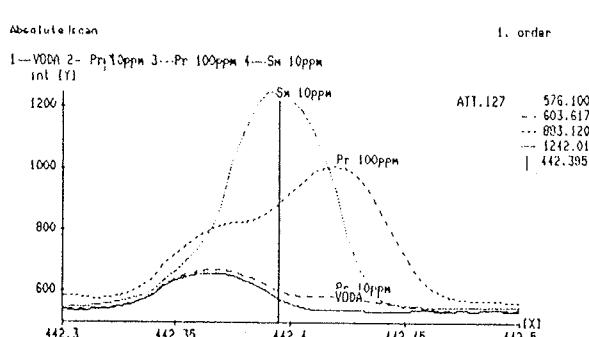
Slika 3: spektralna interference Ce na Pr 440.840 nm



Slika 4: spektralna interference Nd na La 333.739



Slika 5: spektralna interferenca Pr in La na Ce 456.210



Slika 6: spektralna interferenca Pr na Sm 442.395 nm

| Parameter | B | Nd | Pr | La | Ce | Sm |
|--|-------------|---------|-------------|-------------|-------------|----------------------------|
| Valovna dolžina (nm) | 249.773 | 415.608 | 440.882 | 333.749 | 456.236 | 442.434 |
| Spektralna interferenca | Fe(-0.0013) | - | Nd(-0.0086) | Pr(-0.0015) | Pr(-0.0099) | Pr(-0.0479) Ce(-0.0172) |
| Občutljivost (za $1 \mu\text{g ml}^{-1}$ elementa) | 8.14 | 5.63 | 20.70 | 148.1 | 32.19 | 64.96 |
| Meja zaznavnosti ($\mu\text{g ml}^{-1}$) | 0.029 | 0.069 | 0.15 | 0.005 | 0.25 | 0.20 |
| Ozadju ekv. konc. ($\mu\text{g ml}^{-1}$) | 0.67 | 12.24 | 10.90 | 0.73 | 10.37 | 7.93 |
| Konc.območje um.kr. ($\mu\text{g ml}^{-1}$) ^x | 1-50 | 200-380 | 1-50 | 0.5-30 | 0.2-10 | 0.2-10 |

x - pri zatehti in razredčitvi vzorca 0.5 g/500 ml (številke deljene z 10 = %)

Tabela 3: Analizni parametri in karakteristični podatki za oceno ICP AES metode določanja redkih zemelj in bora

| Element | Vzorec 1 | | | Vzorec 2 | | |
|---------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| | Atest | Metoda 1 | Metoda 2 | Atest | Metoda 1 | Metoda 2 |
| B | 1.00 | 1.09 | 0.99 | 1.31 | 1.42 | 1.29 |
| Nd | 31.94 | 32.09 | | 31.99 | 31.80 | |
| Pr | 0.37 | 0.65 | 0.37 | 0.52 | 0.78 | 0.49 |
| La | 0.062 | 0.085 | 0.061 | 0.033 | 0.047 | 0.032 |
| Ce | 0.019 | 0.025 | 0.022 | 0.065 | 0.068 | 0.063 |
| Sm | 0.003 | <0.020 | <0.020 | 0.091 | 0.13 | 0.097 |

Metoda 1 - brez korekcije motečih elementov

Metoda 2 - z upoštevanjem korekcije motečih elementov

Tabela 4: Točnost metode (rezultati v %)

| | B | Nd | Pr | La | Ce | Sm |
|-----------|------|-------|------|-------|-------|-------|
| \bar{x} | 1.29 | 31.80 | 0.49 | 0.032 | 0.063 | 0.097 |
| $\pm S$ | 0.01 | 0.22 | 0.01 | 0.001 | 0.003 | 0.006 |
| $\pm RSD$ | 0.78 | 0.69 | 2.0 | 3.1 | 4.8 | 6.2 |

Tabela 5: Ponovljivost rezultatov (v %)

marija) smo korigirali z eksperimentalno določenimi korekcijskimi faktorji, ki smo jih vnesli v računalniški program, ki omogoča avtomatsko korekcijo izmerjenih koncentracij v odvisnosti od koncentracije motečih elementov. Zaradi nizkih koncentracij lantana in samarija v preiskovanih vzorcih korekcija teh elementov pri določanju cerija ni potrebna. Za določanje neodima nismo upoštevali korekcije motečih elementov, saj so vsebnosti ostalih elementov redkih zemelj v primerjavi z vsebnostjo neodima tako majhne, da korekcija ni potrebna. Prav tako nismo upoštevali motenj neodima pri določanju lantana, cerija in samarija, ker je ta že vsebovan v standardnih raztopinah za izdelavo umeritvenih krivulj. Dodatek glavnih elementov osnove k standardnim raztopinam lantana, cerija in samarija pri izdelavi umeritvene krivulje eliminira vpliv osnove (matrix efekt) in vpliv viskoznosti raztopine na intenziteto spektralne črte preiskovanega elementa, oz. na rezultate.

V tabeli 3 so prikazani analizni parametri in karakteristični podatki za oceno metode za določanje B, Nd, Pr, La, Ce in Sm z ICP AES, v tabeli 4 in 5 pa podajamo točnost in ponovljivost rezultatov, ki smo jih preverili s primerjalnimi rezultati dveh vzorcev zlitine NdFeB znane sestave (firma Treibacher Chemische Werke, Avstrija), pri čemer navajamo rezultate z in brez korekcije motečih elementov.

Rezultati sorazmerno dobro sovpadajo z rezultati firme TCW, če upoštevamo korekcije motečih elementov. Koncentracije cerija in samarija so v območju meje zaznavnosti ali podnjo, kar skupno z visokih ozadjem zmanjšuje točnost in ponovljivost rezultatov.

SKLEPI

Na osnovi dobljenih rezultatov lahko zaključimo, da je izdelana metoda ICP AES z upoštevanjem navedenih korekcij ustrezna za analizo večine elementov redkih zemelj v preiskovanih magnetnih zlitinah v koncentracijskem območju nad 0.02 % posameznega elementa. Relativni standardni odmik se giblje v območju 1 - 6 %. Razširitev koncentracijskega območja pod 0.02 % je možno le s predhodno separacijo in ločenjem elementov redkih zemelj (ionska kromatografija, ekstrakcija), kar naj bi bilo predmet nadaljnjih raziskav.

LITERATURA

1. Beseničar S., J. Holc, B. Saje: Permanentni magnetni materiali na osnovi NdFeB, Zbornik XXXIX. posvetu o metalurgiji in kovinskih gradivih 289-290 (1988)
2. K. Fujimoto, T. Okano, Y. Matsumura: Analysis of Rare Earth Permanent Magnet by Ion Chromatography and Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy, Trans.ISIJ 26, B-248 (1986)
3. C.J. Kantipuly, A.D. Westland: Review of Methods for the Determination of Lanthanides in Geological Samples, Talanta 35, No. 1, 1-13 (1988)
4. P.W.J.M. Boumans, J.A. Tielroy, F.J.M.J. Maessen: Mutual spectral interferences of rare earth elements in inductively coupled plasma atomic emission spectrometry - I. Rational line selection and correction procedure, Spectrochim. Acta 43 B, No. 2, 173-199 (1988)
5. K. Robards, S. Clarke, E. Patsalides: Advances in the Analytical Chromatography of the Lanthanides, Analyst, 113, 1757-1779 (1988)
6. D.W. Zachmann: Matrix Effects in the Separation of Rare - Earth Elements, Scandium, and Yttrium and Their Determination by Inductively Coupled Optical Emission Spectrometry, Anal. Chem. 60, No. 5, 420-427 (1988)
7. J.A. Tielrooy, P.H.M. Vleeschhouwer, J.C. Kraak, F.J.M.J. Maessen: Determination of Rare-Earth Elements by High- Performance Liquid Chromatography /Inductively Coupled Plasma/ Atomic Emission Spectrometry, Anal. Chim. Acta 207, 149-159 (1988)
8. D.D. Desai, V.M. Shinde: Liquid Anion-Exchange Extraction and Separation of Yttrium, Neodymium and Samarium, Anal. Chim. Acta 167, 413-417 (1985)
9. R. Keil: Flammen-atomabsorptions-spektralfotometrische Spurenbestimmung der Seltenen Erden nach Vorkonzentrierung durch Extraktion, Fresenius Z. Anal.Chem.303,188-196 (1980)
10. P.W.J.M. Boumans: Line Coincidence Table for Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry, Pergamon Press (1984)

*Andreja Osojnik, dipl.ing.kem.
Maja Renko, dipl.ing.kem.
SŽ - Metalurški institut
Ljubljana, Lepi pot 11*

Prispelo: 13. 6. 1990 Sprejeto: 20. 7. 1990

ISTRAŽIVANJE MEHANIZAMA VISOKOTEMPERATURSKOG SUPERPROVOĐENJA

J. P. Šetrajčić, D. Lj. Mirjanić

KLJUČNE REČI: superprovodljivost, visokotemperaturni superprovodnici, superprovodna keramika, oksidna keramika, mehanizam superprovodenja, fononski spektar, fononi

SAŽETAK: U cilju razjašnjavanja mehanizama provodenja kod superprovodnih keramika, analiziran je fononski spektar kod struktura sa narušenom translacionom simetrijom. Formirani model deformisane strukture pokazuje da, u dva slučaja, u kristalima ne egzistiraju akustične fononske grane. Ispitana je zavisnost praga energije optičkih fonona od stehiometriskog odnosa spaterovanih atoma. Uočeno je dobro slaganje ovih rezultata sa kritičnom temperaturom iz eksperimentalnih podataka za iste tipove visokotemperaturskih oksidnih keramika.

MECHANISM RESEARCH OF HIGH TEMPERATURE SUPERCONDUCTIVITY

KEY WORDS: superconductivity, high temperature superconductors, superconducting ceramics, oxide ceramics, mechanism of superconductivity, phonon spectrum, phonons

ABSTRACT: In order to consider the mechanisms of conductivity of superconduct ceramics, we analysed specter of phonons in structure with broken translational symmetry. The formed model of deformed structure show, that acoustical phonons branches not exists in crystal, in two cases. The dependence of energy gap of optical phonons upon stochiometric relation of sputtering atoms was examined as well. The well agreement between this results and critical temperature from experimental data for the same types of high temperature oxid ceramics was espied.

UVOD

Otkriće superprovodnih keramika^(1,2) ponukala nas je da odgonetku o mogućem mehanizmu superprovodenja potražimo u eliminaciji akustičkih fononskih grana, ali ne pogodnim delovanjem spoljašnjeg pritisaka na granica slojne strukture kao u⁽³⁾, već u specifičnoj deformaciji rasporeda masa duž jednog pravca. U nedopingovanim oksidnim keramikama međuatomska rastojanja su u jednom pravcu 3 do 4 puta veća nego međuatomska rastojanja u ravnima koje su približno normalne na ovaj pravac. Superprovodni efekat se postiže spaterovanjem stranih atoma u ove oksidne matrice. Potpuno je očigledno da je ubaćenim atomima energetski najpogodnije da se lociraju baš duž pravca na kome su međuatomska rastojanja u matrici najveća, tako, da ovde zaista dolazi do deformacije rasporeda masa duž jednog pravca⁽⁴⁾. S druge strane, visokim pritiskom na dve paralelne granične površine uzorka vrši se deformacija međuatomskih rastojanja (duž pravca po kome deluje pritisak) koja menja i konstante elastičnosti međuatomskih sila i zbog koje one postaju zavisne od položaja atoma duž tog pravca. S obzirom na činjenicu da elastične osobine kristala definišu fononske spekture⁽⁵⁾ može se pronaći takva promena Hukovih konstanti koja onemogućuje nastanak akustičnih fonona u sistemu.

Sasvim se i logično može zaključiti da se, ukoliko u strukturi postoje samo optički fononi, za njihovo pobuđenje moraju upotrebiti toplotni kvanti veće energije od njihovog energetskog praga. To znači da sistem u

kome nema akustičkih fononskih grana ostaje "zamrznut" sve dok temperatura sredine ne dostigne granicu potrebnu za pobuđivanje optičkih fonona⁽⁵⁾. Takođe je jasno da se, sve do ovih temperatura, elektroni u sistemu kreću bez trenja, tj. superprovodno.

NARUŠENJE SIMETRIJE RASPOREDA MASA U SPATEROVANIM STRUKTURAMA

Posmatrali smo prostu "kubnu" strukturu čija elementarna celija ima dve jednakе stranice (u XOY ravni) i jednu (duž z-ose) znatno veću. Na ovaj način smo opisali keramičku nespaterovanu matricu. Kao što je u uvodnom delu objašnjeno, u procesu spaterovanja ubaćeni atomi se razmeštaju duž z-pravca, usled čega masa originalne matrice treba da bude zamenjena odgovarajućim korigovanim masama. U okviru predloženog modela prepostavili smo da se spaterovanje vrši simetrično sa obe strane ploče-uzorka te da se ubaćeni atomi nagomilavaju oko graničnih površina dok im broj opada idući ka sredini pločice. Matematički gledano, postavili smo paraboličku promenu masa, usled čega se menjaju konstante rešetke i konstante elastičnosti, sve duž z-pravca. To znači da se simetrija ovih veličina održava duž svih paralelnih (XOY) ravnih, jedino se narušava duž pravca koji je normalan na te ravnih. Ujedno, uzorak pločica ima dve granične površine, dakle konačnu debjinu duž pomenutog pravca.

U ovakvim uslovima formirani su fononski spektri. Detalji ovoga dati su u^(3 i 4) i ovde ćemo dati samo najvažnije faze. Pomoću standardnog hamiltonijana⁽⁶⁾ potražili smo jednačine kretanja za fononske pomeraje. U dobijenoj diferencnoj jednačini prešli smo, solitonском procedurom⁽⁷⁾, na kontinum i rešenje potražili, zbog opisane simetrije, u obliku proizvoda ravnih talasa (duž x i y pravca) i nepoznate funkcije (duž z-pravca). Na ovaj način jednačina koju zadovoljavaju tražene funkcije sudi se na Ermit-Veberovu jednačinu, a nepoznate funkcije na asocijirane Ermitove polinome.

Iz uslova konačnosti pomeraja pri proizvoljnoj deblijini pločice (zahtev hemijske stabilnosti strukture) nalazimo izraz za oscilatorne frekvencije sistema. Analizom ovog izraza zaključujemo da ni jedna od dobijenih frekvencija ne teži nuli kad talasni vektor teži nuli, a to znači da masena deformacija pretpostavljenog paraboličnog tipa ne dopušta pojavu akustičkih fononskih grana.

S obzirom na prisustvo granica sistema dobijene j-ne moraju zadovoljavati dva identična (zbog paraboličke simetrije u odnosu na sredinu debline pločice) granična uslova. Ova dopuna dozvoljava da se odredi prag energetske optičke fonone, kao najniže energetske stanje (najniža frekvencija) fononskog sistema.

Rezultate numeričkog računa poredili smo sa rezultatima eksperimentalnih radova (napr.⁽⁸⁾) gde su najviše kritične temperature dobijene za stehiometrijski odnos 0,125. Kako su i naša rešenja pokazala da se najveći energetski prag optičkih fonona dobija upravo pri ovom istom stehiometrijskom odnosu, to se ovo na neki način može smatrati kao potvrda našeg modela.

Tokom rada pojavile su se sumnje da eliminacija akustičkih fonona može da bude posledica kontinualne aproksimacije koja je ovde korišćena. Zbog toga smo testirali izloženi prilaz na troslojnoj strukturi. Naime, u ovom slučaju moguće je postavljenu diferenčnu jednačinu za fononske pomeraje (pre prelaska na kontinum) rešiti bez aproksimacije. Našli smo da je minimalna frekvencija fonona troslojnog uzorka uvek različita od nule i da se njena numerička vrednost poklapa do na procenat (razlike su manje od 1%) sa vrednošću energetskog praga iz kontinualne teorije. Ovim smo verifikovali izloženi teorijski prilaz.

DEFORMACIJA STRUKTURE KERAMIČKIH MATRICA SPOLJAŠNIM PRITISKOM

Umesto u uslovima narušenja simetrije rasporeda masa, fononski podvrgava dejstvu spoljašnjeg pritiska. Ovim pritiskom menjaju se elastične osobine sistema (u odnosu na "neprisutnost" sistema), dakle menja se odnos masa i Hukovih konstanti elastičnosti međuatomskih interakcionalnih sila. Ovaj odnos postaje zavisan od položaja, odnosno udaljenja posmatranog atoma od graničnih površina po kojima deluje pritisak.

Pretpostavili smo da pritisak deluje na dve paralelne (XOY) ravni koje se poklapaju sa dvema graničnim površinama proste kubne strukture. Usled ovog pritiska dolazi do narušenja simetrije strukture duž samo jednog pravca koji je normalan na pritisнуте površine. Procedura dobijanja fononskih spektara u ovim uslovima ista je kao i ona koja je opisana u predhodnom odeljku. Razlika u modelima je ta što se ovde, umesto masa, postavlja specifičan način promene Hukovih konstanti duž z-ose, uz postojanje graničnih uslova. S obzirom na simetriju dejstva pritiska odlučili smo se za paraboličko modelovanje pomenutih promena. Kontinualna aproksimacija uz obračun dejstva samo najbližih suseda (detaljno u⁽³⁾ i⁽⁴⁾) daje da se rešenja za atomske pomeraje mogu dobiti kao proizvod nepoznate funkcije (duž z-pravca) i harmonijske funkcije položaja (u XOY ravni) i da nepoznata funkcija zadovoljava, pod određenim uslovima, poznatu Ermit-Veberovu j-nu, tj. da se može napisati u obliku asocijiranih Ermitovih polinoma. Iz zahteva da budu zadovoljeni i granični uslovi izračunava se spektar dozvoljenih fononskih energija. Analizom ovog izraza konstativali smo da, za razliku od idealnih struktura gde je zakon disperzije linearan s talasnim vektorom, fononi u ispitivanoj strukturi imaju gap u zakonu disperzije. Ovaj energetski gap, za osnovno stanje, zavisi od načina i veličine promene Hukovih konstanti elastičnosti, ali i od debline uzorka (duž z-pravca).

Dakle, u sistemu, čije se elastične osobine narušavaju simetrično duž pravca kojim se na njega deluje pritiskom, pojavljuje se samo jedna fononska grana i to optičkog tipa. Regulisanjem pritiska može se povećati promena Hukovih konstanti, a time i veličina energetskog praga optičkih fonona. Srednji broj fonona se tom prilikom smanjuje te može doći do Boze-kondenzacije elementarnih pobudjenja. Isto tako, uočili smo da veličina ovog procepa raste kada se deblica uzorka duž dejstva pritiska smanjuje. Ovim se može, na izvestan način, objasniti i superprovodljivost i efekat "zrna" kod oksidnih keramika.

ZAKLJUČAK

Objašnjenje mehanizma superprovodenja kod oksidnih keramika do današnjih dana nije dato. Iako su u ovim sistemima fononi prisutni samo klasična elektron-fonon interakcija (kao u BCS teoriji) ne može da objasni ovako visoke kritične temperature. Stvar dobija drugačiju sliku ako se akustički fononi "zamene" optičkim koji imaju odgovarajući energetski gap. To znači da je za njihovo pobuđivanje potrebno utrošiti odgovarajuću energiju, ili, ako se pobuđuju topotom kvantima to znači da sve do neke temperature (koja odgovara ovom gapu) sistem ostaje "zamrznut". Naravno, pod uslovom da se akustičke fononske grane u sistemu potpuno priguše.

U okviru istraživanja nelinearnih efekata i kooperativnog ponašanja kvazičestica u kondenzovanim sredinama, koja se sprovode u Laboratoriji za teorijsku fiziku na Institutu za fiziku Prirodno-matematičkog fakulteta Uni-

verziteta u Novom Sadu, analizirali smo šta se dešava u visoko-temperaturskim keramikama i da li se sa njima mogu ostvariti uslovi neophodni za eliminaciju akustičkih fonoma.

Oslanjujući se na dosadašnja naučna (uglavnom eksperimentalna) saznanja postavili smo dva modela koji svaki na svoj način, odražavaju fizičku situaciju spravljanja superprovodnih keramika.

U okviru prvog modela obradili smo činjenicu da se superprovodne keramike presuju u tablete. Dejstvo pritiska na (uglavnom) dve paralele granične površine uzorka ima za posledicu, u prvoj aproksimaciji, promenu elastičnih osobina, dakle Hukovih konstanti, duž pravca koji je normalan na pritisнуте površine. Ove promene mogu biti takve da u sistemu eliminišu sve akustičke fononske grane. Jedine oscilatorne ekscitacije sistema su optičkog tipa, a njihov energetski gep dobro opisuje i pojavu superprovodljivosti i efekat zrna koji je u novim superprovodnicama uočen.

Keramičke matrice su strukture čija su medjuatomska rastojanja duž jednog pravca nekoliko puta veća nego u druga dva pravca.

Stoga je spaterovanim atomima energetski najpogodnije da se "usade" baš duž tog izdvojenog pravca. Tada se simetrija rasporeda masa narušava. Ove činjenice smo ukomponovali u okviru drugog predloženog modela. I u ovom slučaju se u sistemu, za razliku od idealnih struktura, javljaju samo optičke fononske grane. Energetski gep osnovnog stanja fononskog sistema može da objasni pojavu superprovodenja i dobro reprodukuje eksperimentalne rezultate vezane za stehiometrijski odnos hemijske strukture kod oksidnih keramika.

Ukoliko se u sistemu javljaju samo oscilatorna pobudjenja optičkog tipa, za njihovo pobudjenje je potrebno uložiti (toplnotnu) energiju veću od njihovog energetskog

procepa. To znači da taj sistem ostaje "zamrznut" ili "miran" sve dok njegova temperatura ne dostigne granicu potrebnu za pobudjivanje optičkih fonona. Jasno je da se elektroni sve do ovih temperatura u takvoj strukturi kreću bez trenja, tj. superprovodno.

LITERATURA

- 1) J. C. Bednorz and K. A. Müller; Z. Phys. B 64, 189 (1986).
- 2) C. W. Chu, et. al.; Phys. Rev. Lett. 58, 405, 1891 (1987).
- 3) B. S. Tošić, et. al. Phys. Rev. B 36, 9094 (1987); Int. J. Mod. Phys. B 1, 1001 (1987); 1, 919 (1988).
- 4) D. Lj. Mirjanić i ostali: Analiza mogućnosti konstrukcije superprovodnih čipova; referat na XXIV JSESMD (Pregled i apstrakt), Nova Gorica - september 1988.
- 5) D. Lj. Mirjanić: Strukture sa narušenom simetrijom; referat na XI JSFKM (Zbornik apstrakta, str. 38), Milanovac - oktobar 1988.
- 6) B. S. Tošić: Statistička fizika, IF PMF, Novi Sad 1978.
- 7) A. S. Davydov; phys. stat. sol. (b) 102, 275 (1980); 115, 15 (1983).
- 8) C. U. Segre, et. al; Nature 329, 227 (1987).

Dr. Jovan P. Šetrajić, docent
Institut za fiziku PMF
Univerzitet u Novom Sadu
Dr. I. Đuričića 4
YU-21000 Novi Sad

Dr. Dragoljub Lj. Mirjanić, v. prof.
Tehnološki fakultet
Univerzitet u Banja Luci
D. Mitrova 63 b
YU-78000 Banja Luka

Prispelo: 26. 5. 1990 Sprejeto: 13. 8. 1990

DOLOČANJE FREKVENČNEGA ODZIVA V ČASOVNEM PROSTORU - PULZNE TEHNIKE

D. Metelko, J. Jamnik, S. Pejovnik

KLJUČNE BESEDE: litijeve baterije, baterije Li/SOCl₂, elektrokemijski viri energije, karakteristike, frekvenčni odziv, merjenje karakteristike, merilne metode, impedančna spektroskopija, impulzna tehnika

POVZETEK: V delu opisujemo razvoj merilne metode za določanje frekvenčnega odziva litijevih galvanskih členov. Metoda temelji na večkratnem vzbujanju člena s kratkim tokovnim pulzom in merjenju napetostnega odziva. S pomočjo dekonvolucije vzbujjalnega in odzivnega signala smo določili frekvenčni odziv merjenega člena. Rezultate smo primerjali z referenčno merilno metodo. Ugotovili smo, da se rezultati obeh merilnih metod zelo dobro ujemajo.

EVALUATION OF FREQUENCY RESPONSE IN TIME DOMAIN - PULSE TECHNIQUES

KEYWORDS: lithium batteries, Li/SOCl₂ batteries, electrochemical power sources, characteristics, frequency response, characteristics measurement, measuring methods, impedance spectroscopy, pulse techniques

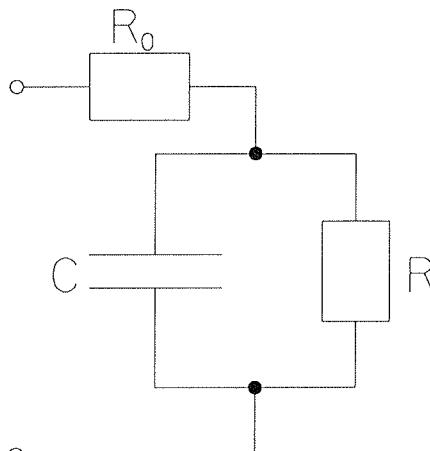
ABSTRACT: Development of a measuring method for determining the impedance response of lithium galvanic cells is described. The method is based on a multiple excitation of the cell using short current pulses whereat the voltage response of the measured cell was measured. The frequency response of the measured cell was obtained by deconvolution of the excitation and response signal. The results were compared with results of a reference measuring method. The results of the two methods were in a good agreement.

UVOD

Frekvenčni odziv $Z(\omega)$ nekega elementa lahko določimo na dva načina: merjenec lahko vzbujamo s signalom, ki je vsota monokromatskih sinusnih nihanj (kamor sodi tudi vzbujanje z enim samim sinusnim signalom) in opazujemo odziv, lahko pa merjenec vzbudimo z aperiodičnim pulzom in z dekonvolucijo določimo njegov frekvenčni odziv. Prvi način je danes standardni postopek določanja frekvenčnega odziva, medtem ko se drugi način ne uporablja, čeprav bi iz teoretičega zornega kota moral dati enake rezultate. Dane so bile celo pobude, da bi kazalo ugotoviti zakaj temu v praksi ni tako /1/. V delu poročamo o razvoju merilne tehnike in njeni verifikaciji na baterijah v sistemu Li/SOCl₂.

Začetek razvoja pulznih tehnik sega v 50. leta, ko so razni avtorji poizkusili iz odziva elektrokemijske celice na vlak tokovnih ali napetostnih pulzov poizkusili določiti njen notranji upor. Tako so avtorji navedeni v /2/ določali notranji upor baterije iz njenega odziva na vlak tokovnih pulzov. Tvarushko /3/ je iz odziva baterije na vlak pulzov določil "transient impedance" - razmerje med odzivom in vzbujanjem. Metode, ki temeljijo na vzbujanju člena z vlakom pulzov so destruktivne, saj merjenec konstantno obremenjujejo. Zato so Hamilton /4/ in Moshtev /5/ nadaljevali delo tako, da so vzbujali baterije z enim pulzom in z njim ločili ohmski upor baterije od ostalega dela odziva. Moshtev in sodelavci /6/ so opazovali dinamiko rasti pasivnega filma na Li/SOCl₂ bateriji in iz odziva baterije na tokovni pulz določajo debelino pasivne plasti

na Li. Vsi avtorji predpostavljajo pri svojih meritvah kot nadomestno vezavo člena paralelni RC člen, ki mu je dodana serijska upornost (slika 1).



Slika 1: Enostavna nadomestna vezava galvanskega člena (C: kapaciteta, R: upornost, R₀: ohmska upornost)

Taka nadomestna shema za določanje frekvenčnega odziva praktično ni uporabna, saj ima redkokateri člen frekvenčni odziv, ki ima obliko čistega polkroga premaknjenega na realni osi za določeno ohmsko upornost, relativno dobro pa aproksimira časovni odziv. Avtorji svojih rezultatov niso primerjali z referenčno merilno metodo, kar je razumljivo, saj v času objav ni bilo na voljo

merilnih sistemov za določanje frekvenčnega odziva, poleg tega pa je bilo tudi poznavanje obravnavanih sistemov pogosto še pomanjkljivo.

TEORETIČNE OSNOVE

V praksi vzbujamo člen z zveznim signalom $i(t)$, tudi odziv $u(t)$ je zvezen, oba signala pa vzorčimo v N diskretnih točkah v časovnih presledkih T. Tako imamo na voljo N točk ob časih nT ($0 \leq n < N$). Frekvenčni odziv $Z_D(k\Omega)$ je v takem primeru diskreten, določimo pa ga z dekonvolucijsko enačbo /7/:

$$Z_D(k\Omega) = \frac{U_D(k\Omega)}{I_D(k\Omega)} \quad (1)$$

kjer predstavljajo $U_D(k\Omega)$ in $I_D(k\Omega)$ diskretna Fourierjeva Transforma (DFT) odzivnega in vzbujalnega signala:

$$U_D(k\Omega) = \sum_{n=0}^{N-1} u(nT) e^{-jn\Omega T k}, \quad k = 0, 1, 2, \dots, N-1 \quad (2)$$

kjer je $\Omega = \frac{2\pi}{NT}$ diskretna kotna frekvenca. DFT je operatror, ki iz diskretno podane vzorce v časovnem prostoru preslika v frekvenčni prostor. Pravimo, da DFT izračuna diskretni spekter časovnega signala.

Frekvenčni odziv (1) je diskretna kompleksna funkcija, ki ji lahko določimo amplitudni in fazni del. Amplitudni del je enak absolutni vrednosti frekvenčnega odziva ($|Z(k\Omega)|$), fazni del pa definiramo kot:

$$\Phi_D(k\Omega) = \operatorname{arctg} \left[\frac{\operatorname{Im} Z_D(k\Omega)}{\operatorname{Re} Z_D(k\Omega)} \right] \quad (3)$$

Težava s katero se srečujejo vsi, ki določajo frekvenčni odziv z dekonvolucijskim postopkom je njegova velika občutljivost na motnje. V realnih razmerah so med postopkom vzorčevanja te dodane vzbujalnemu in odzivnemu signalu, kar se odraža na obliki spektrov. V točkah, kjer zavzemata tako vzbujalni kot odzivni signal majhne vrednosti, je frekvenčni odziv zaradi deljenja dveh majhnih vrednosti, ki sta popačeni s šumom, praktično nedoločljiv. Popačitve spektrov zaradi motenj lahko uspešno zmanjšamo s K-kratnim vzorčenjem in povprečenjem vzorčenih signalov po enačbi 5 ter šele nato računamo DFT in dekonvolucijo:

$$u(nT) = \frac{1}{K} \sum_{i=1}^K u_i(nT) \quad (4)$$

S teoretičnega stališča pada motilni šum s korenom iz števila meritev.

Ocenjujemo natančnosti merilne metode lahko dobimo na naslednji način:

- * Definiramo relativno napako izračunanega diskretnega amplitudnega (en. 5) in faznega dela (en. 6) frekvenčnega odziva Z_d nasproti referenčni meritvi Z_r :

$$\varepsilon_a(k\Omega) = \frac{|Z_r(k\Omega)| - |Z_d(k\Omega)|}{|Z_r(k\Omega)|} \cdot 100\%, \quad k = 0, 1, \dots, (N-1) \quad (5)$$

$$\varepsilon_f(k\Omega) = \frac{\Phi_r(k\Omega) - \Phi_d(k\Omega)}{\Phi_r(k\Omega)} \cdot 100\%, \quad k = 0, 1, \dots, (N-1) \quad (6)$$

Če opravimo meritve frekvenčnega odziva na M členih, definiramo še povprečno relativno napako amplitudnega in faznega spektra:

$$\overline{\varepsilon}_{ak}(k\Omega) = \frac{1}{M} \sum_{i=1}^M \varepsilon_{aki}(k\Omega) \quad (7)$$

$$\overline{\varepsilon}_{fk}(k\Omega) = \frac{1}{M} \sum_{i=1}^M \varepsilon_{fki}(k\Omega) \quad (8)$$

Če hočemo opisano metodo uporabiti za vrednotenje kvalitete galvanskih členov, je treba frekvenčnemu odzivu galvanskega člena prirediti neko modelsko funkcijo $Z_{Dm}(k\Omega, g_{id})$ s čim manjšim številom parametrov g_{id} , s katerimi lahko okarakteriziramo kvaliteto člena. Če sedaj frekvenčnemu odzivu dobljenem po opisani metodi prilagodimo po metodi minimalnih kvadrov parametre modelske funkcije g_i dobimo njihove karakteristične vrednosti, ki jih lahko uporabimo za hitro karakterizacijo kvalitete merjene baterije. Ko analiziramo natančnost merilne metode, lahko dobljene parametre primerjamo tudi s tistimi, ki jih dobimo s prilaganjem parametrov rezultatom referenčne metode. Definiramo lahko torej relativno napako parametrov g_i pri določeni meritvi:

$$\varepsilon_{gi} = \frac{g_{ir} - g_{id}}{g_{ir}} \quad (9)$$

kar nam spet pomaga pri ustvarjanju občutka o natančnosti merilne metode.

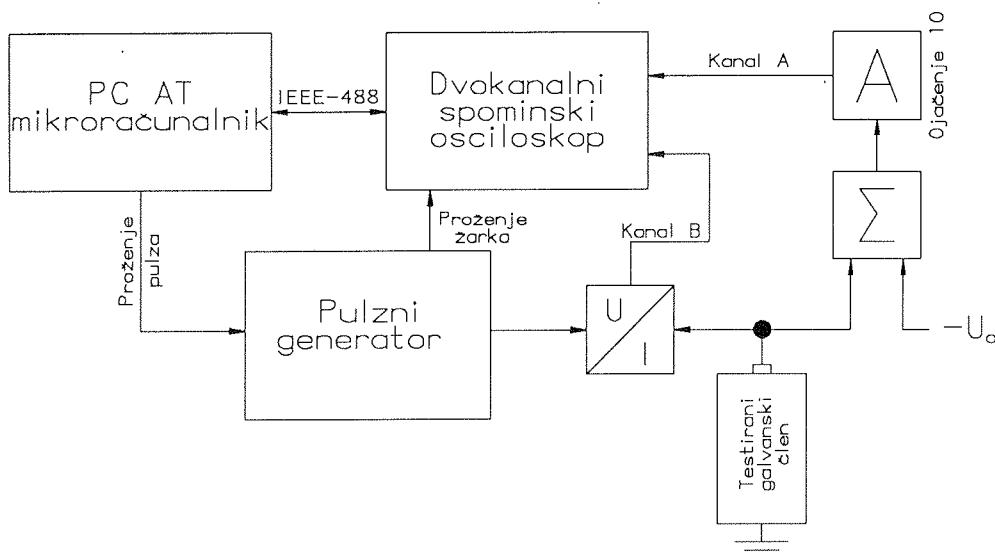
Frekvenčni odziv litij-tionilkloridnij bakterij je mogoče dobro aproksimirati s Cole-Cole enačbo /8/:

$$H(k\Omega) = R_0 + \frac{R}{1 + (jk\Omega\tau_0)^\alpha} \quad (10)$$

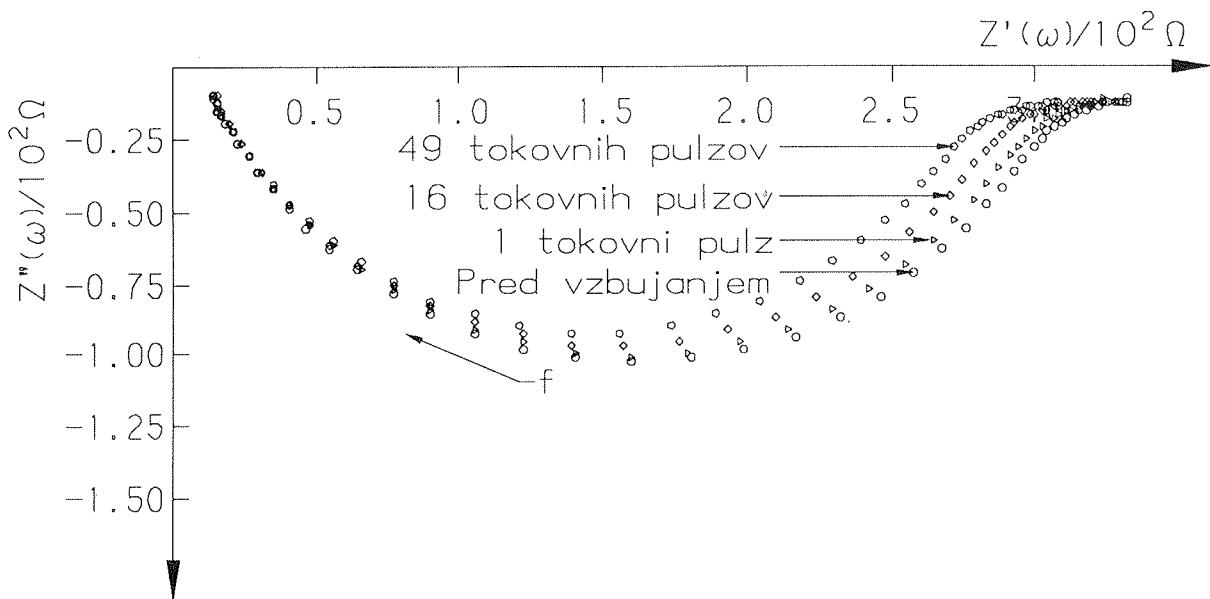
v kateri predstavljajo R_0 ohmski upor, R upor, τ_0 srednji relaksacijski čas, α pa faktor disperzije, zato smo pri obdelavi naših rezultatov uporabili Cole-Cole enačbo kot modelsko funkcijo.

MERILNI SISTEM

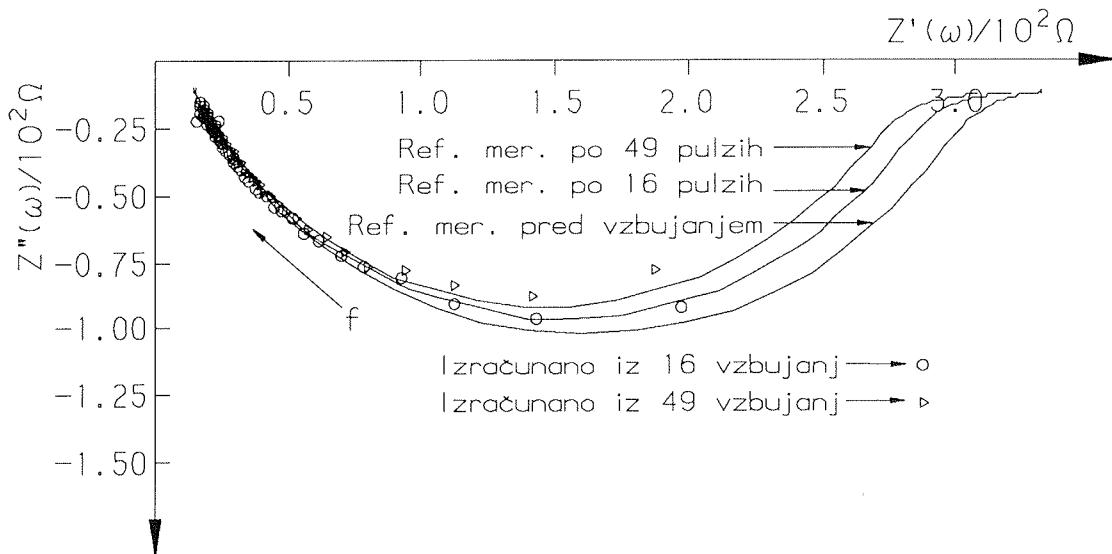
Merilni sistem za določanje frekvenčnega odziva s pulzni vidimo na sliki 2. S PC računalnikom prožimo napetostni pulzni generator, U/I pretvornik iz napetostnega generira tokovni pulz, s katerim obremenjujemo baterijo. Merilni sistem je bil razvit za testiranje Li/SOCl₂ baterij, ki imajo OCV (U_0) 3.67V. Zato je pred osciloskopom Nicolet NIC 320, ki snema obliko vzbujalnega toka in odzivne napetosti dodan odštevalnik, ki od merjene



Slika 2: Blokovna shema pulznega merilnega sistema



Slika 3: Primerjava referenčnih meritev narejenih po različnem številu pulznih vzbujanj člena št. 50



Slika 4: Frekvenčni odziv baterije št. 50 posnet z referenčno metodo pred vzbujanjem, po 16 in po 49 tokovnih pulzih (zvezne krivulje) v primerjavi z izračunanimi odzivoma iz povprečja 16 ter 49 meritev (točke).

| Št. člena | Pulzna meritve | | | | Referenčna meritve | | | |
|-----------|----------------|------------|----------------|----------|--------------------|------------|----------------|----------|
| | R_0/Ω | R/Ω | $\tau_0/\mu s$ | α | R_0/Ω | R/Ω | $\tau_0/\mu s$ | α |
| 17 | 9.45 | 238.6 | 130.8 | 0.766 | 9.67 | 242.5 | 131.9 | 0.767 |
| 18 | 7.23 | 182.2 | 90.4 | 0.704 | 11.81 | 178.3 | 85.5 | 0.732 |
| 19 | 13.66 | 179.2 | 89.6 | 0.767 | 12.77 | 190.3 | 91.1 | 0.743 |
| 22 | 14.50 | 196.7 | 91.4 | 0.805 | 13.33 | 213.2 | 98.9 | 0.765 |
| 33 | 11.43 | 189.1 | 110.5 | 0.743 | 12.00 | 191.0 | 111.1 | 0.754 |
| 34 | 11.29 | 194.7 | 128.7 | 0.737 | 12.07 | 192.3 | 119.4 | 0.761 |
| 36 | 10.70 | 183.6 | 97.6 | 0.756 | 10.35 | 184.8 | 98.5 | 0.757 |
| 37 | 10.62 | 179.9 | 92.2 | 0.759 | 11.70 | 180.1 | 92.7 | 0.762 |
| 38 | 12.05 | 188.9 | 103.8 | 0.753 | 13.11 | 194.4 | 105.0 | 0.759 |
| 49 | 11.37 | 227.7 | 118.4 | 0.758 | 12.83 | 231.3 | 118.0 | 0.755 |
| 50 | 8.79 | 281.1 | 177.8 | 0.761 | 9.71 | 288.6 | 185.9 | 0.754 |
| 54 | 5.12 | 202.4 | 105.9 | 0.738 | 9.31 | 198.6 | 105.1 | 0.766 |

Tabela I: Primerjava parametrov modelske funkcije frekvenčnega odziva izračunanega iz pulznega odziva in izmerjenega z referenčno metodo.

napetosti odšteje OCV, razliko pa ojača s faktorjem 10. Osciloskop je z IEC vodilom (IEC bus) povezan z računalnikom, s katerim lahko preberemo vzorčeno napetost.

Programska oprema mikroračunalnika obsega krmiljenje osciloskopa, računanje DFT in diskretne dekonvolucije ter grafični prikaz rezultatov.

Meritve rezultate smo primerjali z meritvami, ki smo jih naredili na referenčnem meritnem sistemu. Referenčni meritni sistem je bil sestavljen iz HP 9816 računalnika, Solartron 1286 ECI in Solartron 1250 FRA.

REZULTATI

Opisano meritno metodo smo aplicirali na litij - tionilkloridne baterije dimenzije 1/2 R14 pri sobni temperaturi. V meritni sistemu smo vključili odštevalnik in ojačevalnik, tako da smo lahko ob maksimalni občutljivosti osciloskopa dobili obseg polne skale $\pm 15 \text{ mV}$.

Najprej smo raziskali vpliv pulzov na lastnosti baterije, saj smo pričakovali, da se njene stacionarne lastnosti po vzbujanju s pulzi spremenijo. Baterije smo obremenjevali s tokovnim pulzom dolžine $20\mu s$, takšne amplitude, da je bil največji padec napetosti na bateriji zaradi tokovnega pulza okoli 30mV . Bateriji smo pomerili frekvenčni odziv z referenčno metodo pred vzbujanjem, po enem, 16 in 49 pulzi. Rezultate ene od takih meritov vidimo na sliki 3.

Očitno je, da se frekvenčni odziv baterije ob vzbujanju s tokovnimi pulzi spreminja. Frekvenčni odziv baterije postane časovno spremenljiv, kar se da ugotoviti iz slike 4, kjer vidimo primerjavo s pulzno metodo določenih frekvenčnih odzivov pri različnem številu vzbujalnih pulzov.

Na sliki bi pričakovali boljše ujemanje rezultatov dobljenih z 49 pulzi, kot so tisti iz 16 pulzov, vendar temu ni tako. Vzrok je ta, da se frekvenčni odziv baterije, ki je bila vzbujena z 49 pulzi tako hitro spreminja, da trajanje referenčne meritve ni zanemarljivo in je bilo v našem primeru preveliko. Tako je pulzna meritev pokazala bistveno drugačen frekvenčni odziv od referenčne zaradi

tega, ker se baterija v času trajanja referenčne meritve relaksira. Pokazalo se je torej, da je obstoječa referenčna meritna metoda komaj ustrezna za ugotavljanje natančnosti pulznih meritov na litij - tionilkloridnih členih.

Na osnovi teh meritov smo se odločili, da bomo vzbujali baterije s 16 pulzi in iz izmerjenega časovnega izračunalni frekvenčni odziv.

Meritve s 16 pulzi in pripadajoče referenčne meritve pred vzbujanjem smo izvedli na 12 baterijah.

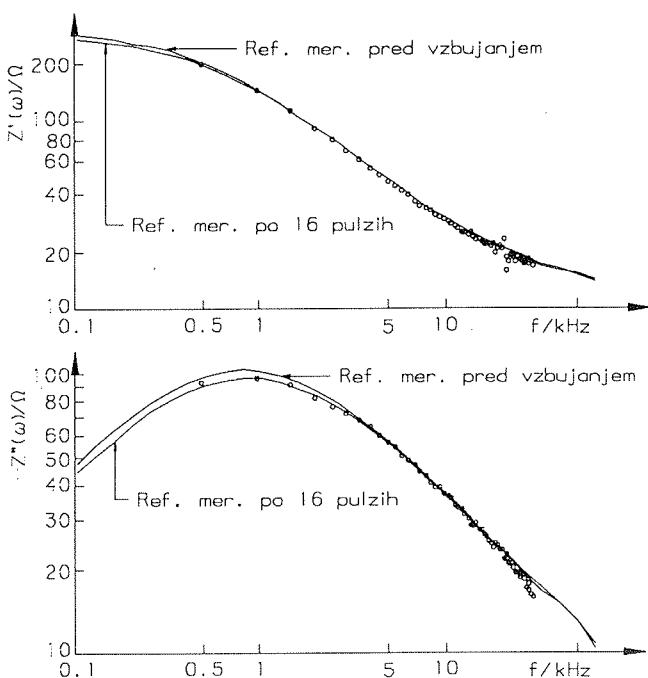
Slika 5 prikazuje ujemanje referenčne in pulzne meritve posebej za realni in imaginarni del.

Po en. (7) in (8) izračunana srednja vrednost amplitudne in fazne napake 12 baterij vidimo na sliki 6.

Vsem referenčnim meritvam in izračunanim frekvenčnim odzivom smo določili parametre Cole-Cole enačbe (10) R , τ_0 in α . V tabeli I. so podani ti parametri dobljeni z referenčno meritvijo in tisti izračunani iz pulzne meritve, tabela II pa podaja procentualna odstopanja izračunana po enačbi 9, parametrov dobljenih z referenčnimi meritvami od tistih, ki smo jih izračunali iz pulznih odzivov.

| Št. baterije | Relativna napaka % | | | |
|--------------|--------------------|------|----------|----------|
| | R_0 | R | τ_0 | α |
| 17 | 2.3 | 1.6 | 0.8 | 0.1 |
| 18 | 38.8 | -2.2 | -5.8 | 3.8 |
| 19 | 7.0 | 5.8 | 1.6 | -3.2 |
| 22 | -8.8 | 7.7 | 5.7 | -5.2 |
| 33 | 4.8 | 1.0 | 0.6 | 1.5 |
| 34 | 6.5 | -1.3 | -7.8 | 3.2 |
| 36 | -3.4 | 0.7 | 0.9 | 0.1 |
| 37 | 9.2 | 0.1 | 0.5 | 0.4 |
| 38 | 8.1 | 2.8 | 1.2 | 0.8 |
| 49 | 11.4 | 1.6 | -0.4 | -0.4 |
| 50 | 9.5 | 2.6 | 4.4 | -0.9 |
| 54 | 45.0 | -1.9 | -0.8 | 3.7 |

Tabela II: Relativna napaka parametrov impedančnega odziva iz tabele I.

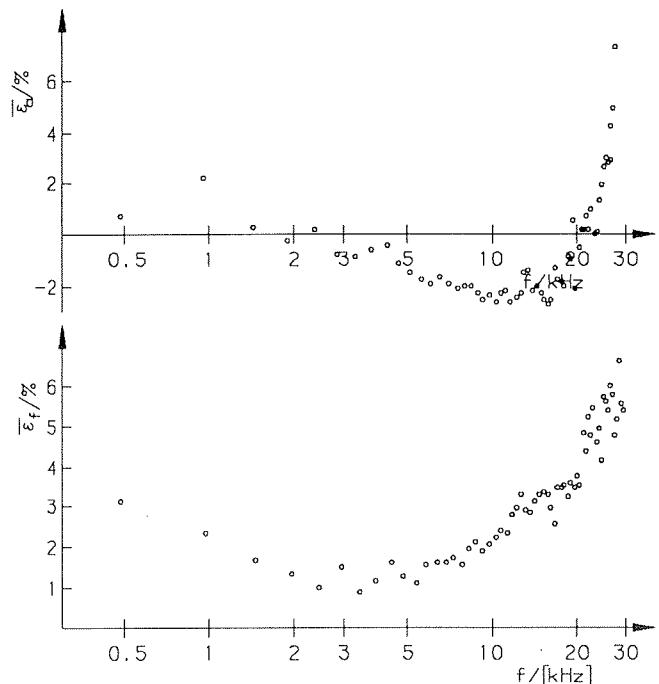


Slika 5: Primerjava realnega in imaginarnega dela frekvenčnega odziva baterije št. 50, izračunanih iz povprečja 16 odzivov (o) v primerjavi z referenčnima meritvama pred vzbujanjem in po vzbujanju s 16 pulzi (vezni krivulji).

ZAKLJUČEK

Vsi avtorji so praviloma določali parametre v naprej predpostavljenega modela neposredno iz odziva v časovnem prostoru. Ta postopek je manj natančen kot določanje parametrov v frekvenčnem prostoru, kjer so zaradi narave Fourierjeve transformacije različni relaxacijski časi razklopljeni in zato laže ugotovljivi. Kljub temu pa do sedaj dekonvolucijski postopek, ki temelji na Fourierjevi transformaciji, ni bil uporabljen. Vzrok temu je verjetno v težkem obvladovanju motenj, ki se pojavijo med meritvijo odziva galvanskega člena na tokovno ali napetostno vzbujanje in v relativno ozkem frekvenčnem področju meritve. V delu smo opisali, da je motnje mogoče učinkovito odpraviti s povprečenjem večih odzivov. S tem je postala uporaba dekonvolucijskega postopka mogoča in uspešna. S postopkom, opisanim v delu, smo dosegli presenetljivo dobre rezultate in s tem dokazali, da je metoda splošno uporabna za merjenje frekvenčnega odziva vseh galvanskih členov s podobnimi lastnostmi. S tem smo v celoti izpolnili namen dela, ki ni bil razvoj komercialnega merilnega sistema, pač pa razvoj nove metode določanja frekvenčnega odziva. Uporabili smo sicer standardne naprave, vendar pa nov pristop k analizi meritve.

Rezultati meritov podani v delu nakazujejo možnost izboljšave izvedene tehnike določanja frekvenčnega odziva s pulzi. V nadaljevanju pripravljamo izboljšave merilnega sistema predvsem v smeri razširitve frekvenčnega območja merjenja, saj rezultati opravljenega dela kažejo, da je smotrno razmišljati o širši uporabi opisane



Slika 6: Srednja vrednost relativne amplitudne ($\bar{\epsilon}_a$) in relativne fazne napake ($\bar{\epsilon}_f$), kot funkcija frekvenčnosti. Povprečje meritov odziva s 16 pulzij na 12 baterijah in referenčnih meritov po vzbujanju.

tehnike. Tako bi dobili merilni sistem za določanje frekvenčnega odziva, ki bi bil bistveno cenejši od trenutno komercialno dosegljivih sistemov, kljub temu pa bi se jim v natančnosti meritve močno približal.

LITERATURA

- /1/ H. J. Engel and R. A. Oriani, Corrosion Science, 29(1989) 119-127.
- /2/ W. J. Hammer, In "The Primary Battery", (ed. N. C. Cahoon and G. W. Heise), J. Wiley & Sons, New York, 1976, 321-359.
- /3/ A. Tvarushko, J. Electrochem. Soc., 109(1962)557.
- /4/ J. A. Hamilton, J. Power Sources, 9(1982)267.
- /5/ R. V. Moshtev et al., J. Power Sources, 8(1982)395.
- /6/ R. V. Moshtev et al., J. Electrochem. Soc., 128(1981)1151.
- /7/ W. H. Press et al., Numerical Recipies, Cambridge Univ. Press, Cambridge, 1986, 411-413.
- /8/ M. Gaberšček et al., J. Power Sources, 25(1989)123-131.

mag. Damir Metelko, dipl. ing.
Janez Jamnik, dipl. ing.
prof. dr. Stane Pejovnik, dipl. ing.
Kemijski inštitut "Boris Kidrič"
Hajdrihova 19, Ljubljana

Prispelo: 28. 6. 1990 Sprejeto: 3. 9. 1990

PRIMJENA LJEPILA U TEHNOLOGIJI POVRŠINSKE MONTAŽE

Olga Mardešić

KLJUČNE RIJEČI: ljepila, tehnološke osobine, izbor ljepila, primjena ljepila, doziranje ljepila, otvrdnjavanje ljepila, tehnologija, površinska montaža

SAŽETAK: Lijepljenje je dio tehnologije površinske montaže elemenata. Obzirom na specifične zahtjeve razvijena je posebna grupa ljepila za ovu primjenu, kao i oprema za doziranje i otvrdnjavanje ljepila.

APPLICATION OF ADHESIVES IN SURFACE MOUNT TECHNOLOGY

KEY WORDS: adhesives, technological properties, adhesives selection, application of adhesives, adhesives dispenser, adhesives curing, technology, surface mounting

ABSTRACT: Adhesion is a part of surface mounting technology. To meet the specific requirements, it was developed a special group of adhesives for this application, together with particular dispensing and curing equipment.

UVOD

Klasični i dosad najčešće primenjivani postupci spajanja materijala u strojarstvu i elektrostrojarstvu su spajanje vijcima, zakivanje, lemljenje i zavarivanje.

U novije vrijeme se na mnogim područjima, pa tako i na području elektrotehnike a posebno elektronike, kao jedna od tehnika odnosno tehnologija spajanja, primjenjuje lijepljenje. Radi niza prednosti tehnologija spajanja lijepljenjem nalazi sve veći udio u procesima proizvodnje, bilo kao dopuna drugih postupka, bilo kao zamjena za druge postupke ili kao isključivo moguće rješenje tamo gdje su teško primjenjivi ili potpuno neprimjenjivi drugi postupci spajanja.

Danas se može reći da kemijska industrija može proizvesti ljepilo za svaku primjenu "po mjeri". Gotovo u svakoj grani industrije upotrebljavaju se ljepila, kako za serijsku proizvodnju, tako i za rješavanje nekih specifičnih problema. Cinjenica je da se danas u svijetu proizvodnja novih ljepila odvija brže od mogućnosti sestranih ispitivanja njihovih tehničkih svojstava, naročito u pogledu određivanja postojanosti čvrstoće lijepljenih spojeva, koji su tokom upotrebe izloženi osim mehaničkim, također i fizikalnim i kemijskim opterećenjima.

Nažalost, u Jugoslaviji su ljepila, kao konstrukcijski materijali, neopravданo zapostavljeni. To je djelomično radi nedovolje obaviještenosti stručnjaka o mogućnostima ovih materijala, a dobrim dijelom i radi toga što domaća industrija, kao i na mnogim područjima, uvelike zaostaje u razvoju, proizvodnji i primjeni ovih materijala.

Lijepljenje kao tehnologija također sporo prodire u naše pogone jer je to "zahtjevna" tehnologija - traži veliku

radnu i tehnološku disciplinu, što se još uvijek kod nas, pa i uz primjenu najsvremenije opreme, teško postiže.

Jedno vrlo specifično područje primjene ljepila i tehnologije lijepljenja je elektronika. Tri glavna područja primjene ljepila u elektronici su:

1. površinska montaža električkih elemenata
2. klasična montaža elemenata
3. proizvodnja laminata za štampane pločice

TEHNOLOGIJA POVRŠINSKE MONTAŽE

Ovdje će biti govora o primjeni ljepila u suvremenim tehnologijama površinske montaže električkih elemenata. Ova se tehnologija u posljednjih nekoliko godina razvila i primjenjuje se širom svijeta, a lijepljenje je jedan od osnovnih i nezaobilaznih procesa ove tehnologije.

Proizvodnja PM sklopova ima niz prednosti u usporedbi s montažom uobičajenih klasičnih ožičenih elemenata:

- prostor koji zauzimaju ugradbene grupe je znatno manji
- otpadaju postupci savijanja i rezanja žičanih priključaka
- otpada bušenje štampanih pločica
- postoji mogućnost potpune automatizacije proizvodnog procesa
- ugradbene mogućnosti kompjuterski upravljenih uređaja su vrlo visoke (nekoliko stotina tisuća elemenata na sat)
- visoki stupanj automatizacije i racionalizacije smanjuje ukupne troškove proizvodnog procesa

| Radne operacije | Vrsta elemenata i njihov raspored na ploči | | | |
|-----------------|--|-------------------------|----------------------------------|-----------------------------|
| | jednostrano postavljeni EPM | | mješoviti elementi EPM i ožičeni | |
| | mogućnost 1 | mogućnost 2 | EPM jednostrano | EPM dvostrano |
| 1. | nanošenje ljepila | nanošenje lemnih legura | umetanje ožičenih elemenata | nanošenje lemnih legura |
| 2. | postavljanje EPM | postavljanje EPM | okretanje ploče | postavljanje EPM |
| 3. | otvrđnjavanje ljepila | pretaljivanje | nanošenje ljepila | pretaljivanje |
| 4. | okretanje ploče | | postavljanje EPM | umetanje ožičenih elemenata |
| 5. | valno lemljenje | | otvrđnjavanje ljepila | okretanje ploče |
| 6. | | | valno lemljenje | nanošenje ljepila |
| 7. | | | | postavljanje EPM |
| 8. | | | | otvrđnjavanje ljepila |
| 9. | | | | okretanje ploče |
| 10. | | | | valno lemljenje |

*EPM - elementi površinske montaže
*mješoviti - EPM i ožičeni elementi (klasični)

Tablica 1: Redoslijed radnih operacija obzirom na vrstu i raspored elemenata

U praksi je još uvijek nećešće da se kombinira tehnologija površinske montaže elemenata s montažom klasičnih elemenata umetanjem, jer su sklopovi najčešće sastavljeni od jednih i drugih elemenata.

Osnovni tehnološki postupci koji se primjenjuju u proizvodnji PM sklopova su:

1. nanošenje lemnih pasti
2. nanošenje ljepila
3. pozicioniranje EPM
4. otvrđnjavanje ljepila
5. priprema klasičnih elemenata
6. umetanje klasičnih elemenata
7. lemljenje pretaljivanjem
8. lemljenje na valu
9. čišćenje
10. ispitivanje

Koje će operacije doći u obzir i redoslijed operacija ovisi o vrsti EPM-a.

U praksi je najčešći slučaj da je potrebno primijeniti i lemljenje na valu i pretaljivanje. Ručno lemljenje se u TPM primjenjuje samo kod reparature. Kod mješovite montaže ožičenih elemenata i EPM-a preporučuje se lemljenje na valu. Pritom štampana pločica prolazi kroz dva lemljiva vala - prvi donosi lemnu leguru na kontaktna mjesta, a drugi odvodi suvišak legure. Kod čiste površinske montaže primjenjuje se lemljenje pretaljivanjem. Prije toga je potrebno na kontaktna mjesta na pločicama sitotiskom nanijeti lemnu pastu, a potom postaviti elemente.

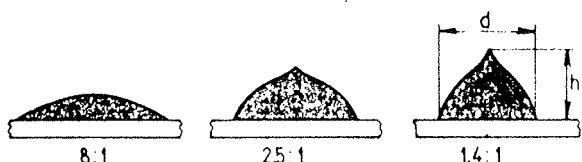
Kako je prije lemljenja potrebno elemente fiksirati na pločicu, razvijen je cijeli niz ljepila upravo za ovu primjenu kako bi bili zadovoljeni specifični zahtjevi za TPM.

SMD LJEPILA

Ova su ljepila posebno grupirana i prepoznatljiva kao SMD ljepila. Ta su ljepila uglavnom na bazi akrilnih ili epoksidnih smola, u posljednje vrijeme iz praktičnih razloga prevladavaju jednokomponentni sistemi. Odlika im je da brzo polimeriziraju (otvrđnjavaju) pod utjecajem topline ili UV zračenja. Kako je njihova primjena specifična, specifični su i zahtjevi koji se na SMD ljepila postavljaju, a u vezi s tim i kriteriji za njihovo vrednovanje.

Osnovna svojstva i kriteriji za vrednovanje SMD ljepila su (1) relativna visina kapljice i (2) oblik kapljice.

Kriterij relativne visine kapljice



Slika 1: Kriterij relativne visine kapljice SMD ljepila

Kriterij relativne visine kapljice se bazira na odnosu promjena osnovne površine kapljice ljepila (d) i visine

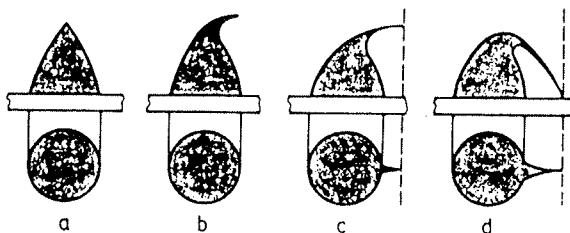
kapljice ljepila (h). Odnos d/h je funkcija tiksotropnosti ljepila. Što je manji odnos d/h to je ljepilo bolje. Upotrebljavaju se ljepila koja imaju odnos d/h od 1,5 do 1, što su izvanredne vrijednosti za montažu minijaturnih komponenata. Kod postupka pozicioniranja na EPM se dozira kapljica ljepila. Pritom mora biti pouzdano da će razmak između elemenata i ploče biti premošten. Taj zazor može biti do 0,2, a dodirna površina (kod npr.: MINI-MELF ili MELF) je velika.

Kod mikroelemenata na raspolaganju je vrlo malo površina. Odlučujući kriterij prema tome ne može biti samo visina kapljice, nego i njezin odnos s osnovnom površinom.

Kriterij oblika kapljice

Kod doziranja ljepila i njegovog nanošenja na površinu pločice važno je:

1. da ljepilo ne oteče prije nego otvrđne
2. da se ne razvlači kod doziranja ("vlaknanje")



Slika 2: Oblik kapljice ljepila

- a) optimalan oblik kapljice
- b) dobar oblik - vrh kapljice ostaje unutar cilindričnog prostora iznad površine na koju je nanesena
- c) i d) problematičan oblik - vrh kapljice je izvan doziranog prostora, posljedica je da će kod nanošenja prekriti spojna mjesta

problematičan oblik - vrh kapljice je izvan doziranog prostora, posljedica je da će kod nanošenja prekriti spojna mjesta

Ljepilo koje se uz pomoć dozirnog uređaja može nanijeti na željenu površinu čisto i bez "razvlačenja", tj. kojemu vrh kapljice ostaje unutar cilindričnog prostora koji obuhvaća bazu kapljice, osigurava siguran rad, bez opasnosti nanošenja na spojne površine. Do neželjenog kvašenja spojnih površina može doći i onda ako je viskozitet ljepila ovisan o promjenama temperature. Također se ljepilu, ovisno o temperaturi, mijenja odnos d/h i pri povišenoj temperaturi ono počne "teći".

OSTALA SVOJSTVA ZNAČAJNA ZA IZBOR SMD LJEPILA

Čvrstoća mokrog ljepila

Ljepilo fiksira elemente na predviđenim pozicijama na pločici i potrebno je da oni sigurno i bez pomaka ostanu fiksirani (često i dvostrano) prije nego ljepilo polimerizira, a u međuvremenu je potrebno izvršiti jednu od slijedećih operacija:

- automatizirani transport
- ručno prenošenje pločica
- automatski procesi kod kojih se ne giba glava uređaja nego pločica

Da ne bi za vrijeme provođenja ovih postupaka došlo do pomaka elemenata, ljepilo mora imati visoku tzv. "mokru" čvrstoću - odgovarajući viskozitet i visoki stupanj adhezije na substrat.

Stabilnost viskoziteta

U praksi se montaža elemenata ne vrši u klimatiziranim prostorijama, što znači da temperatura okoline ovisi o dobu dana i godišnjem dobu.

Ukoliko bi se upotrijebilo ljepilo viskozitet kojeg bi varirao ovisno o temperaturi, bilo bi potrebno da dozirnom uređaju (bez temperirane glave) mijenjati parametre također ovisno o temperaturi, jer bi u protivnom dobivali kapljice različitih veličina (površina). Radi toga je potrebno odabrati ljepilo s minimalnim kolebanjem viskoziteta, kako bi samo iznimno bilo potrebno mijenjati podešene i provjerene parametre na dozirnom uređaju.

Otvrdnjavanje

SMD ljepila otvrđuju (polimeriziraju) uz pomoć topline ili UV zračenja.

Ako se za otvrđnjavanje ljepila primjenjuje toplina, brzina otvrđnjavanja će ovisiti o temperaturi. Pri temperaturi 120°C, računajući od momenta kada se ploča zagrije na tu temperaturu, potrebno je 3...5 min za većinu ljepila da potpuno polimeriziraju. Vrijeme zagrijavanja ploče može iznositi i do 15 min, ovisno o tipu uređaja za polimerizaciju, odnosno o načinu zagrijavanja.

Za polimerizaciju se može koristiti, uz toplinu, i UV zračenje. Time se postiže vrlo brzo fiksiranje i veća otpornost na vibracije i udarce, što je prednost kod cilindričnih komponenata. Potrebna je UV svjetlost intenziteta 100mW/cm² u trajanju 10...45 sek.

Budući su mnogi proizvođači već opremljeni s IR tunelnim pećima za druge postupke i proizvodnju, mogu ovu peć upotrijebiti i za otvrđnjavanje ljepila. Kod otvrđnjavanja

vanja pod utjecajem infracrvenog zračenja može se vrijeme zagrijavanja pločica bitno skratiti, te na taj način pločica bitno ubrzati postupak polimerizacije, što je naročito važno pri velikim serijama.

E-korozija

SMD ljeplja je potrebno testirati na elektrolitičku koroziju prema DIN 53489. Ljeplja kod kojih je test pozitivan prouzročit će štetu na uređajima u koje su ugrađeni sklopovi, jer će naročito u vlažnim uvjetima okoline doći do elektrolitičke korozije između komponenata i podloge.

Osnovna svojstva za dva različita tipa SMD ljeplja prikazana su u tablici 2.

| SMD ljeplilo Svojstvo | 1 | 2 |
|----------------------------------|--------------------|--------------------|
| Baza ljeplila | metakrilatester | epoksid |
| Režim polimerizacije | toplina i UV | toplina |
| 80°C | - | 30 min |
| 120°C | 3...5 min | 5...7 min |
| 150°C | 1...2 min | 2 min |
| UV (100mW/cm ²) | 10 sek | - |
| Dielektrična konstanta | | |
| 1000 Hz | 3,63 | 3,65 |
| 10 kHz | 3,51 | 3,61 |
| Faktor gubitaka | | |
| 1000 Hz | 0,01 | < 0,01 |
| 10 kHz | 0,02 | < 0,01 |
| Specifični volumni otpor Ω cm | 5.10 ¹⁴ | 3.10 ¹⁵ |
| Specifični površinski otpor Ω cm | 3.10 ¹⁴ | 4.10 ¹⁵ |

Tablica 2: Svojstva SMD ljeplja

OPREMA

U cijelom procesu površinske montaže elemenata važno je postići veliku brzinu, veliku preciznost i veliku gustoću elemenata.

Ovi zahtjevi se postavljaju na proizvodnu opremu za svaku fazu tehnološkog procesa, pa tako i na opremu za doziranje i otvrđnjavanje ljeplja.

Uređaji za doziranje ljeplja

Suvremeni uređaji za doziranje ljeplja su potpuno automatizirani, kompjuterski upravljeni.

Svi parametri doziranja se programiraju, ovisno o svojstvima ljeplja. Pozicioniranje kapljice se također programira.

Glava dozirnog uređaja ima tri različite dozirne dize za ispušt ljeplja, tako da je doziranje optimalno i uvjek prilagođeno dimenzijama elemenata. Uređaj može dozirati ljeplilo na štampane pločice svih dimenzija od onih 15 x 0,8 do SOP, a najsloženiji uređaji koncipirani su tako da simultano doziraju ljeplilo na dvije pločice.

Na dozirnoj glavi uređaja moguće je podešavanje i stalno održavanje temperature u vrlo uskim granicama, tako da su podešene dimenzije kapljica (količine ljeplja) i viskozitet konstatni. Rezervoar s ljepljom se može brzo i jednostavno zamijeniti, tako da je zagarantran kontinuirani rad i visoka produktivnost.

Standardne karakteristike takvog uređaja su slijedeće:

- | | |
|----------------------------|--|
| 1. smjerovi nanošenja | -85° ≈ +90° (36 smjerova, 5" razmak) |
| 2. takt nanošenja | približno 0,28 sek |
| 3. dimenzije pločica | maks. 330 x 220 min. 50 x 50 |
| 4. mogućnost programiranja | 8 programa 8 smjerova |
| 5. snaga priključaka | 100 V 1,5 kVA |
| 6. priključak zraka | 5 kg/cm ² 80 Nl/min |

Uređaj za otvrđnjavanje ljeplja

Otvrdnjavanje ljeplja provodi se u uređaju u kojem se ujedno vrši i pretaljivanje. Uređaj je također kompjuterski upravljan. Najsloženiji uređaji su opremljeni ultraljubičastim (UV) i infracrvenim (IR) izvorima svjetlosti, te vrućim zrakom. Kombinacijom UV zračenja za brzu polimerizaciju i IR zračenje za brzo zagrijavanje pločica, proces otvrđnjavanja se odvija vrlo brzo i to jednostrano i dvostrano. Proces se odvija kontinuirano, jednim prolazom transportera kroz uređaj.

Uređaji su podijeljeni u tri zone:

1. zona predgrijavanja u kojoj su s gornje i donje strane transportera IR grijaci
2. zona predgrijavanja u kojoj su s gornje strane IR grijaci u kombinaciji s vrućim zrakom
3. zona za pretaljivanje s IR grijacima i vrućim zrakom

Na samom početku linije prije ulaza u 1. zonu je UV lampa. Kombinacijom UV i IR zračenja ljepilo brzo i kvalitetno otvdnjava već u 1. zoni uređaja.

Tehničke karakteristike:

| | |
|-----------------------------------|--------------------------------|
| 1. dimenzije pločica | maks. 508 x 250 min 50 x 50 |
| 2. brzina transportera standardna | 0,5...2 m/min 0,8 m/min |
| 3. predgrijavanje UV lampe | 3,2 kW |
| 1. zona IR gore | 3,3 kW |
| IR dolje | 3,3 kW |
| 2. zona IR gore | 3 kW |
| grijač zraka | 5 kW |
| 4. pretaljivanje | |
| 3. zona IR gore | 3,3 kW |
| IR dolje | 3,3 kW |
| grijač zraka | 5 kW |

U praksi se primjenjuju i drugi tehnološki postupci nanošenja ljepila - nanošenje šiljkom ili sitotiskom, ali u velikoserijskoj proizvodnji se proces nanošenja pomoću visokoprogramiranih disperzionih uređaja pokazao kao najpouzdaniji i najekonomičniji. Postoje cijeli niz proizvođača ovih uređaja ("Dynamapert", "Excellon", "Fuji", "Panasonic" i dr.) koji surađuju s proizvođačima SMD ljepila i oni testiraju tipove ljepila na svojim uređajima.

ZAKLJUČAK

Jugoslovenska elektronička industrija zaostaje s primjenom tehnologije površinske montaže za industrijski razvijenim zemljama u kojim je TPM na zavidnom tehnološkom nivou.

Nadam se da je ovaj informativni članak skroman doprinos poticaju razvoja ove tehnologije.

LITERATURA

1. J. Shields: Adhesives Handbook, Butterworths, London 1985
2. A. H. Landrock: Adhesives Technology Handbook, Noyes Publications 1985
3. E. W. Flick: Adhesive and Sealant Compound Formulations, Noyes Publications 1984
4. M. Turina: Površinska montaža elektroničkih elemenata, Elektrotehničko društvo, Zagreb 1988
5. O. Mardešić: Istraživanje mogućnosti primjene tehnologije lijepljenja u elektrotehničkim proizvodima, "Rade Končar" - ETI, Zagreb 1987
6. Prospekti i tehničke informacije proizvođača ("Loctite", "Peters", "Panasonic", "Toshiba", "Fuji" i dr.)

*Olga Mardešić, dipl. inž.
SP "RADE KONČAR" - RO Elektrotehnički institut
Zavod za izolacijske sisteme, nemetale i AKZ
Baštjanova bb, 41001 Zagreb*

Prispelo: 17. 5. 1990 Sprejeto: 3. 9. 1990

G A L s - GENERIC ARRAY LOGIC (Part II)

(A member of PLDs family)

Zlatko Bele

KEY WORDS: Programmable logic devices (PLDs), Application specific integrated circuits (ASIC), EECMOS, Output Logic Macro Cell (OLMC).

ABSTRACT: In Part I of this article an overview on GALs has been presented. This part (Part II) deals with architecture of GAL devices in more details.

GALi - Generične logične mreže (II. del)

KLJUČNE BESEDE: programabilna logična vezja (PLDs), integrirana vezja po naročilu (ASIC), EECMOS, izhodne logične makrocelice.

POVZETEK: V prvem delu članka je bil podan splošen opis GAL programabilnih logičnih vezij. Ta del (II. del) pa detaljnjeje podaja arhitekturo GAL vezij.

1. INTRODUCTION: PLDs BASIC CONCEPTS

The digital logic design process is based on Boolean algebra. Once we define the function we want to implement it is very important to optimize it to either two formats that are easily transferred into PLD logic map using well known Boolean algebra postulates and theorems. These two formats are the Sum Of Products (SOP) and the Product Of Sum (POS). The POS format can be used to describe any combinatorial logic function. This two level format consists of logical OR terms that are ANDed together. Thus logic function

$$(1) Y = A^* (C+D) + B^* C + B^* D$$

can be simplified to:

$$(2) Y = A^* (C+D) + B^* (C+D)$$

and then

$$(3) Y = (A+B) * (C+D)$$

which is an AND of sum terms.

The most common representation used in PLDs implementations is the dual of the Product Of Sums format and is known as the Sum Of Products. The SOP consists of several AND terms ORed (summed) together. So Eq. (1) can also be written to a SOP form:

$$(4) Y = A^* C + A^* D + B^* C + B^* D$$

The above transformations are shown in Figure 1.

There are some logic conventions used to describe PLD devices. A typical PLD input buffer is showed in Figure 2. Its two outputs are the true and complement of the input.

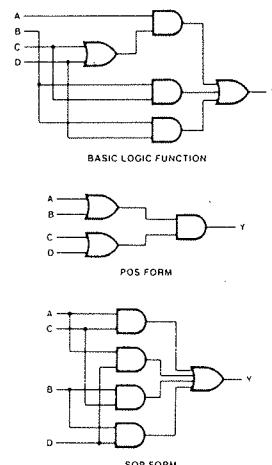


Figure 1: Basic Function Formats

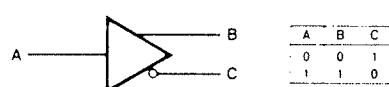


Figure 2: PLD Input Buffer

Figure 3 illustrates the convention used to reduce the complexity of a logic diagram without sacrificing any of the clarity. Inputs of the PLD representation of the three

input AND gate are so called **input terms** while multiple-input AND gate itself is known as a **Product term**.

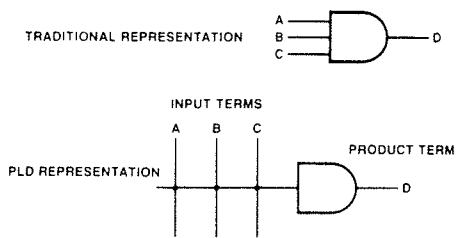


Figure 3: AND Gate Representations

Convention regarding PLDs connections shown on PLDs logic diagrams is described on Figure 4. As we can see the solid dot represents a permanent connection while X over the intersection implies that the connection is programmed (intact), whereas the absence of an X implies no connection.

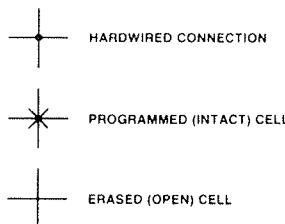


Figure 4: PLD Connections

2. ARCHITECTURE OF GAL DEVICES

The architecture of GAL devices is in basis a traditional PAL structure comprised of a programmable AND array driving a fixed OR array as it is shown on Figure 5. The difference is in the architecture and flexibility of the output functions.

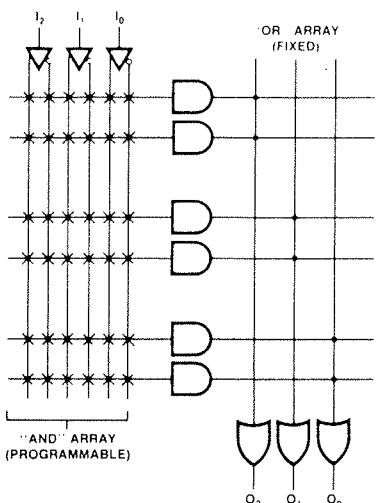


Figure 5: Basic PAL Device Architecture

2. 1. Output Logic Macrocells (OLMCs)

GAL devices integrates so called Output Logic Macrocells (OLMC) on each of its output pins which provides the designer with maximal output flexibility in matching signal requirements. Each output can be individually set to active high or active low, with either combinational (asynchronous) or registered (synchronous) configurations.

The basic GAL device GAL16V8 and its eight OLMCs are shown on Figure 6. As it can be seen a programmable AND array is comprised of eight groups by eight (in total 64) product terms each with 32 input terms. Each group of eight product terms is ORed in one OLMC. Block diagram of OLMC itself is shown on Figure 7. Within the OLMC are four multiplexers which are used to configure the outputs. These are FMUX, OMUX, PTMUX and TSMUX which are controlled through programming certain cells (SYN, AC0, AC1 (n), XOR (n)) within the 82-bit Architecture Control Word. The GAL16V8 Architecture Control Word Diagram is shown in Figure 8.

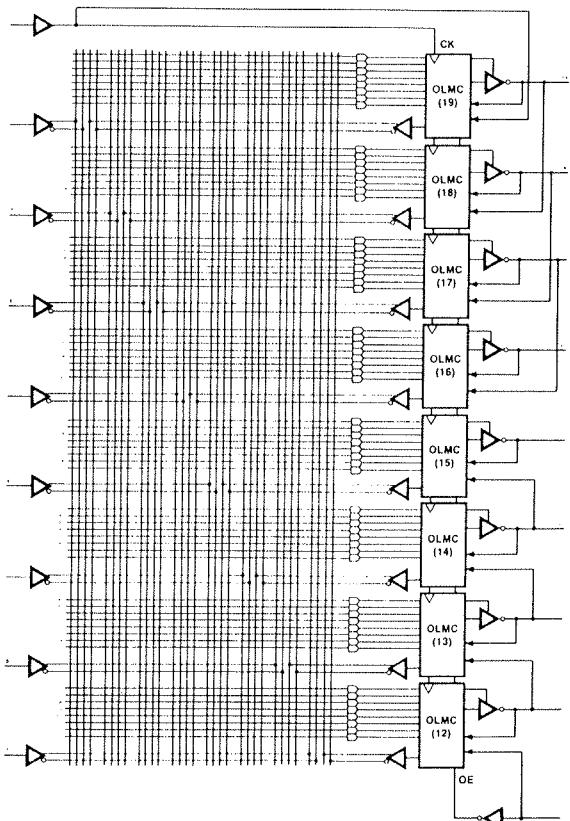


Figure 6: GAL 16V6 Block Diagram

The SYN bit determines whether or not a device will have registered output capability or will have purely combinational outputs. It also replaces the AC0 bit in the two outermost macrocells, OLMC (12) and OLMC (19). When first setting up the device architecture, this is the first bit to choose.

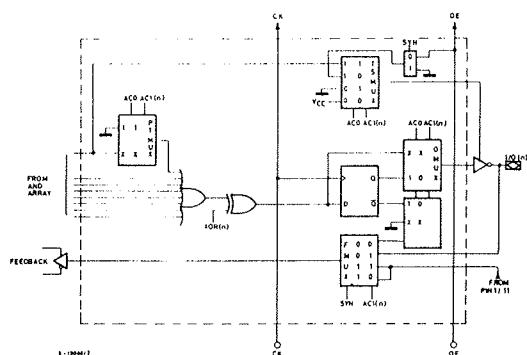


Figure 7a: GAL 16V6 Output Logic Macrocell:
Pin 12 and 19

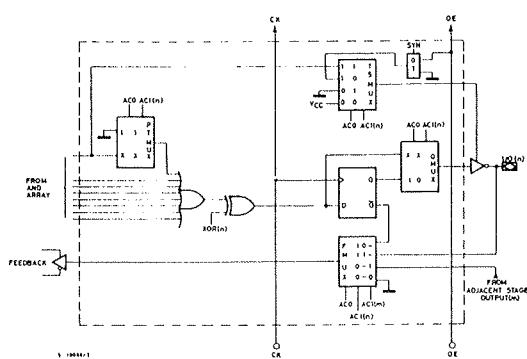


Figure 7b: GAL 16V6 Output Logic Macrocell:
Pin 13 to 18

Architecture Control bit AC0 and the eight AC1 (n) bits direct the outputs to be wired always on, always off (as an input), have a common OE term (pin 11), or be three-state controlled separately from a product term. The Architecture Control bits also determine the source of the array feedback term through the FMUX, and select either combinational or registered outputs.

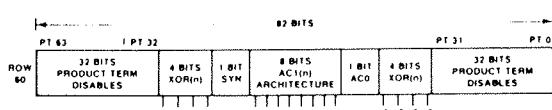


Figure 8: GAL 16V8 Architecture Control Word Diagram

The programmable polarity feature deserves special attention. Located in the heart of OLMC, the programmable polarity function is implemented by the Exclusiv-OR (XOR) gate that follows the OR gate from the array. Programmable polarity is used extensively in DeMorgan's Law to reduce the number of product terms required to implement a function.

The OLMCs are configurable by the designer to perform the various functions. For example, the designer merely

specifies two active-low registers, one active-high register and the device is configured instantly.

Since each of the OLMCs contains the same logic, it is also possible to "tweak" an existing design for the convenience of the manufacturing department. One example might be moving a function to an adjacent pin to optimize board layout.

It should be noted that all the actual architectural implementation is accomplished by development software / hardware and is completely transparent to the user.

2. 2. Row Address Map Description

Figure 9 shows a block diagram of the row address map. There are a total 32 unique row addresses available to the user when programming the GAL16V8 device. Row addresses 0-31 each contain 64 bits of input term data. This is the user array where the custom logic pattern is programmed. Row 32 is the Electronic Signature Word. It has 64 bits of reprogrammable memory that can contain user-defined data. Some use include user ID, revision numbers, or inventory control. This signature data is always available to the user independent of the state of the security Cell.

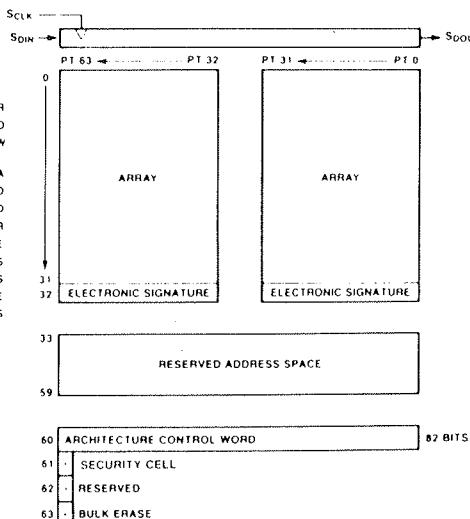


Figure 9: GAL 16V8 Row Address Map Block Diagram

Row 33-59 are reserved by the manufacturer and are not available to the user.

Row 60 is previous mentioned 82-bit Architecture Control Word.

Row address 61 contains one-bit Security cell which is provided on all GAL16V8 devices as a deterrent to unauthorized copying of the array configuration patterns. Once programmed, the circuitry enabling array access is disabled, preventing further programming or verification of the array (rows 0-31). The cell can be erased only

in conjunction with the array during a bulk erase cycle, so the original configuration can never be examined once this cell is programmed. On the other hand signature data is always available to the user.

By addressing row 63 during programming cycle, a clear function performs a bulk erase of the array and the Architecture Control Word. In addition, the Electronic Signature Word and the Security cell are erased. This mode resets a previously configured device back to its virgin state.

2.3. Output Register Preload

When testing state machine designs, all possible states and state transition must be verified in the design, not just those required in the normal machine operations. This is because in system operation, certain events occur that may throw the logic into illegal state (power-up, line voltage glitches, brown-outs, etc.). To test a design for proper treatment of these condition, a way must be provided to break the feedback paths and force any desired (i. e. illegal) state into a register. Then the machine can be sequenced and the outputs tested for the correct next state condition.

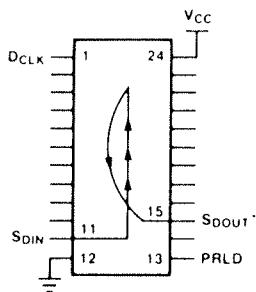


Figure 10: Output Register Preload Pinout

The GAL16V8 device includes circuitry that allows each registered output to be synchronously set either high or low. Thus, any present state condition can be forced for test sequencing. Figure 10 shows the pin functions necessary to preload the register. The register preload timing and pin voltage levels necessary to perform the function are shown on Figure 11. This test mode is entered by raising PRLD to VIES, which enables the serial data in (SDIN) buffer and serial data (SDOUT) buffer. Data is then serially shifted into the registers on each rising edge of the clock, DLCK. Only the macrocells with registered output configurations are loaded. If only three outputs have registers, then only three bits need be shifted in. The registers are loaded from the bottom up as shown on Figure 10.

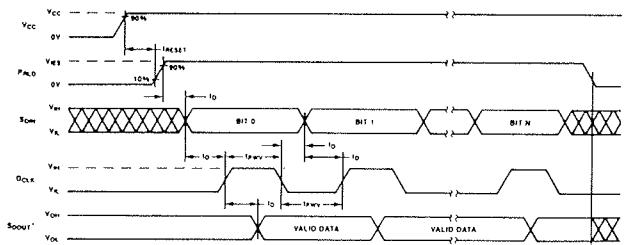


Figure 11: Register Preload Waveforms

2.4. Latch-up Protection

GAL devices are designed with on board charge pump to negatively bias the substrate. The negative bias is of sufficient magnitude to prevent input undershoots from causing the circuitry to latch. Additionally, outputs are designed with n-channel pullups instead of traditional p-channel pull-ups to eliminate any possibility SCR induced latching.

Circuitry within the GAL16V8 provides a reset signal to

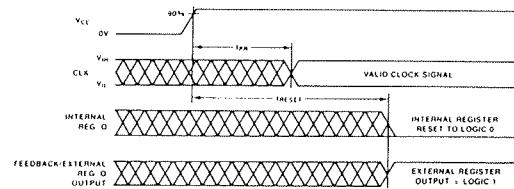


Figure 12: Power-up Reset

all registers during power-up (see Figure 12). All internal registers will have their Q outputs set low after a specified time (t_{RESET}). As a result, the state on the registered output pin (if they are enabled through OE) will always be high on power-up, regardless of the programmed polarity of the output pins. These features can greatly simplify state machine design by providing a known state on power-up.

The timing diagram for power-up is shown on Figure 12. Because of asynchronous nature of system power-up, some conditions must be met to guarantee a valid power-up reset of the GAL16V8. First, the Vcc rise must be monotonic. Second, the clock input must become a proper TTL level within the specified time (t_{PR}). The registers will reset within a maximum of t_{RESET} time. As in normal system operation clocking of the device should be avoided until all input and feedback path setup times have been met.

References:

SGS-THOMSON: Programmable logic manual-GAL products
 DATA I/O : Programmable logic

Zlatko Bele, dipl. ing.
 MIKROIKS d. o. o.
 Titova 36A
 61000 Ljubljana
 Prispelo: 5. 5. 1990 Sprejeto: 30. 5. 1990

KONFERENCE - POSVETOVARJA - SEMINARJI - POREČILA

SUPERPREVODNOST U OKVIRU CRYOGENICS '90

Dragoljub Mirjanić, Jovan Šetrajčić

Od 15. - 18. maja 1990. godine u Košicama (ČSSR) održana je I. Internacionalna konferencija o tehnologiji niskih temperatura poznati kao Cryogenics. Konferencija je organizovana pod pokroviteljstvom Czechoslovak Scientific and Technical Society. Na konferenciji bilo je oko dvjesto učesnika gdje je većina njih iz socijalističkih zemalja, a ostali su bili iz Engleske, Finske, SR Njemačke i Japana. Rad konferencije bio je podeljen u tri sekcije i to: separacija i taljenje plinova ugljikovodika i vodonika, superprovodnost i fizika i tehnika niskih i vrlo niskih temperatura. Osim toga bilo je prezentirano još deset uvodnih predavanja. Najbrojnija sekcija bila je superprevodnost u kojoj su učestvovali i autori ovog napisa sa referatom "Model of HTCS Ceramics-Optical Phonons and BCS Model".

Referati prezentirani u ovoj sekciji mogu se podijeliti u dvije grupe i to konvencionalni i visokotemperaturni superprovodnici (VTS). Kod prve grupe dominirali su problemi iz magnetne separacije koristeći superprovodne magnete, kao i problemi vezani za nuklearnu demagnetizaciju (metode rada i tehnička rješenja). Druga grupa referata u ovoj sekciji (daleko brojnija) odnosila se na VTS.

Eksperimentalna istraživanja VTS odnosila su se na ispitivanje superprovodnih svojstava slijedećih jedinjenja: $Zr_xY_zBa_2Cu_3O_y$, $ReBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, $SmBaCuO$, $BiSrCaCuO$, $BiPbSrCaCuO$, $Zr_xY_zBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ i $YBa_2Cu_3O_{7-x}$.

Navedena istraživanja odnosila su se na ispitivanje kristalne strukture jedinjenja, temperature faznog prelaza, zavisnost transportnih i disipativnih svojstava od magnetnog polja, termalne osobine sistema itd.

Teorijska istraživanja odnosila su se na izbor adekvatnog modela pomoću kojeg bi se opisala VTS. Jedna grupa modela bazira se na nefononskim procesima, a druga grupa na izraženom prisustvu fononskog podsistema koja se u principu ogleda u modifikaciji BCS modela.

Slijedeća konferencija Cryogenics održaće se 1992. godine.

Prof. dr. Dragoljub Mirjanić, dipl. fiz.
Tehnološki fakultet Banja Luka

Doc. dr Jovan Šetrajčić, dipl. fiz.
Institut za fiziku Novi Sad

PREDSTAVLJAMO DO Z NASLOVNICE

GOULD Electronics

B. Jurkovič

GOULD - Kdo ne pozna tega imena, danes svetovnega koncerna elektronske opreme. Začetki segajo daleč nazaj, ko je bil Gould prvi proizvajalec baterij za podmornice. Hitri pisalci "BRUSH" so davnega leta 1962 beležili signale, ki so jih pošiljale na Zemljo prve vesoljske sonde. Prek sto simulatorjev letenja za šolanje pilotov po vsem svetu vodijo miniračunalniški CONCEPT. Prvi logični analizator v enem ohišju je bil razvit pri Gouldu, po svetu je bilo prodanih več kot 10.000 enot.

Prvi DSO z vgrajenim ploterjem je bil DSO Gould 1600.

Kvantiteta je bila podrejena kvaliteti, le-ta pa temelji na tradiciji, razvoju in zanesljivosti.

Kdor danes dela na področju elektronike, potrebuje vrhunske instrumente. Mi jih nudimo!

Pokličite nas, obiskali vas bomo in predstavili naš program.

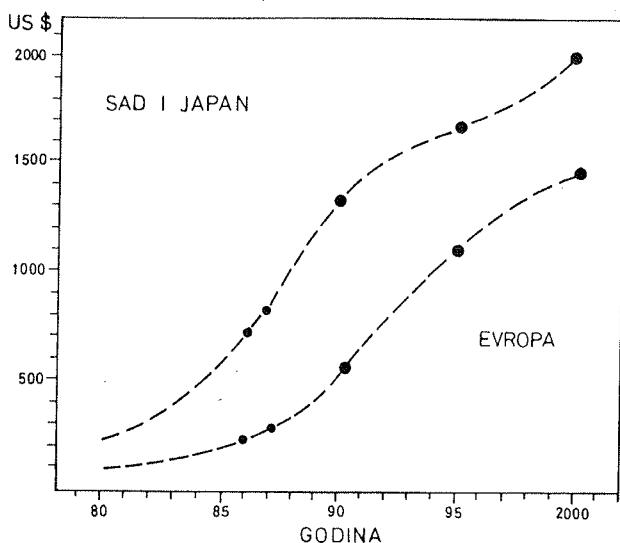
Naš naslov:
ADRIA TRADE, d.o.o.
Ukrajinska 25
62000 Maribor
Tel.: (062) 414-268
fax. (062) 414-268

VESTI, OBVESTILA

AUTOMOBILSKA ELEKTRONIKA

U ukupnoj svetskoj proizvodnji elektronike automobilska elektronika zauzima važan udio, koji se svake sljedeće godine povećava. U ovome broju "MIDEM Informacija" prenosimo u širim izvodima članak "Hybrid Circuits in Automotive Applications" autora Roberta Dell Acqua objavljen u "Hybrid Circuit Technology", Vol.7, No.5. May 1990.

Očekuje se da će se i tokom naredne dekade nastaviti trend porasta proizvodnje i primjene automobilske elektronike (Sl.1). Srednja vrijednost ugrađene elektronike u jednom automobilu porasti će do 2000. godine s oko 300\$ na oko 1400\$ u Europi odnosno s oko 1000\$ na oko 2000\$ u SAD i Japanu.



Slika 1 Srednja vrijednost ugrađene elektronike u jednom automobilu

Postoji nekoliko činilaca koji potiču tako široku primjenu elektronike u automobilima:

- Poboljšanje općih performansi i pouzdanosti automobila. Neke funkcije na automobilu, do sada ostvarivane mehanički, mogu se poboljšati i optimizirati pomoću elektroničkog upravljanja.
- Smanjenje potrošnje goriva i zagađivanja okoline postiže se samo upotrebom elektroničkih sistema.
- Sigurnost i komfor u vožnji mogu se uvelike poboljšati elektroničkim upravljanjem kočnicama i sistemom amortizacije.
- Važna je uloga elektronike u informiranju vozača bilo o okolnostima koje se odnose na vozilo i put, bilo o ostalim događajima.
- Elektronika omogućuje vozaču i putnicima komuniciranje iz vozila s vanjskim svjetom.

Opširan popis elektroničkih sistema i sklopova koji se primjenjuju u automobilu ili se mogu primjenjivati, pokazan je u tablici br. 1.

Tablica br. 1: Elektronički sistemi u vozilima

| UPRAVLJANJE MOTOROM | KOMUNIKACIONI SISTEMI |
|--|--|
| - Određivanje vremena paljenja iskre u cilindrima | - Biranje telefonskog broja glasom |
| - Upravljanje gorivom | - Automatski faksimil |
| - Upravljanje prijenosom snage | - Prijem telefonskih poruka INFORMACIJE VOZAČU |
| - Kontrola ispušnih plinova | - Brzinomjer |
| UPRAVLJANJE VOZILOM | |
| - Antiblok kočnički sistem | - Tahometar |
| - Kontrola proklizavanja | - Nivo goriva |
| - Aktivna amortizacija | - Putomjer |
| - Upravljanje prijenosom snage na sve kotače | - Navigacioni sistem |
| - Signalni o nestavljenim sigurnosnim pojasevima | - Termometri za vodu i ulje |
| SIGURNOST | |
| - Aktuatori sigurnosnih zračnih jastuka | - Kvalitet ulja |
| - Nadzor tlaka u gumiama | - Kontrola punjenja baterije |
| - Sprečavanje sudara | - Stanje baterije |
| - Automatsko podešavanje zategnutosti sigurnosnih pojaseva | DIJAGNOSTIKA |
| - Sistem za gledanje unatrag | - Signalizacija stanja elektronike |
| KOMFOR | |
| - Upravljanje klimom u vozilu | - Stanje lako zamjenjivih dijelova |
| - Podešavanje sjedala,,ogledala i t.sl. | - Stanje senzora |
| - Zaključavanje vrata, otvaranje prozora i t.sl. | - Performanse katalizatora |
| - Protuprovalni sistemi | - Pamćenje režima rada motora |
| AUDIO I VIDEO SISTEMI | |
| | - Kvaliteti izgaranja goriva |

Pred proizvođače automobilske elektronike postavljaju se kontradiktorni zahtevi, jer se radi o velikoserijskim proizvodima, koji ne smiju biti skupi, a često puta moraju udovoljavati zahtjevima težim od MIL normi.

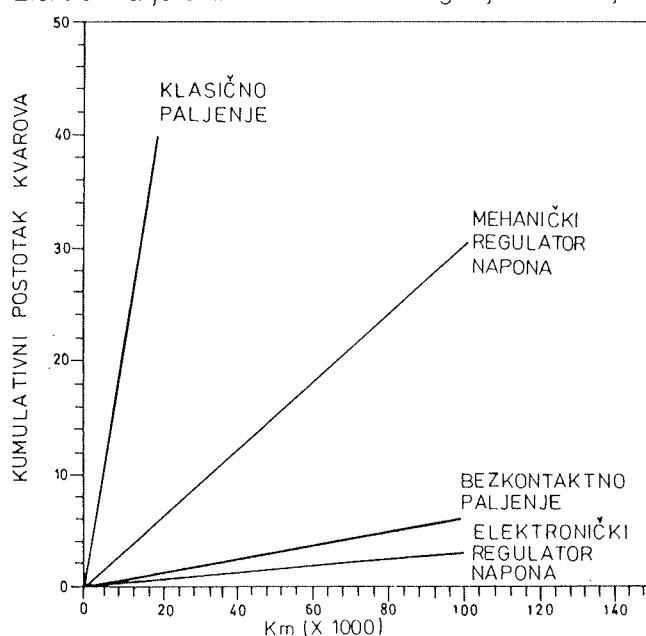
Sve sisteme i uređaje automobilske elektronike moguće je razvrstati u dvije skupine:

- U prvoj skupini su oni sistemi i uređaji koji služe poboljšanju komfora i boljoj informiranosti vozača. Većina tih uređaja smješta se unutar automobila i pred njih se postavljaju tehnički zahtjevi slični onima za ostalu elektroniku široke potrošnje.
- Drugu skupinu predstavljaju uređaji za upravljanje radom motora, za upravljanje automobilom i uređaji koji povećavaju sigurnost vožnje. Ovi uređaji razmještaju se u motorskom prostoru, ispod automobila ili na nekom trećem nezgodnom mjestu. Tehnički zahtjevi koji se postavljaju pred ove uređaje su vrlo rigorozni (Tablica 2.).

Tablica br. 2: Zahtjevi okoline

| | Pod vozilom | U putničkom prostoru |
|--------------------------|---------------------------------|---------------------------------|
| Temperatura skladištenja | -40°C do +150°C | -40°C do +80°C |
| Radna temperatura | -40°C do +125°C | -40° do +80°C |
| Vibracije | 15g 10 do 200 Hz | 2g 20 Hz |
| Kemikalije | Sol, voda, benzin, ulje | - |
| Termičko cikliranje | >1000 ciklus od -40°C do +125°C | >1000 ciklusa od -40°C do +80°C |
| EMI zaštita | do 200 V/m | do 50 V/m |

Elektronika se u automobilima, ne računajući radio uređaje, počela šire primjenjivati prije dvadesetak godina. Prvi masovnije primjenjivani uređaji bili su regulator napona i sistemi električnog paljenja. Obzirom na tehničke zahtjeve i tadašnje stanje električne tehnologije primjenjena je hibridna debeloslojna tehnologija izrade spomenutih sklopova. Nisu svi proizvođači automobila odmah prihvatali elektroniku. Mehanički sistemi su bili dobro poznati, relativno pouzdani i ne skupi. Elektronika je bila nešto sasvim drugačije. Postavljalo



Slika 2 Usporedba učestanosti kvarova nekih mehaničkih i električnih sistema

se pitanje pouzdanosti, servisiranja i t.s. Međutim nakon prvih vrlo dobrih iskustava s pouzdanošću električnih sistema u usporedbi s mehaničkim sistemima (Sl.br.2.) primjena elektronike na automobilima se brzo proširila.

Tijekom osamdesetih godina pojavljuju se na automobilima kompleksniji električni sistemi, kao što su:

- sistemi za ubrizgavanje goriva
- anti blok sistemi kočnica
- upravljanje ovješenjem

Kompleksnost ovih sistema, a naročito velik broj elemenata koje treba staviti na pločicu čini ih nepogodnim za izradu tehnologijom debelog filma, pa se koristi klasična štampana ploča. Da bi ispunili tehničke zahtjeve, proizvođači elektronike nastoje elektroniku smjestiti unutar putničkog prostora, a dimenzije smanjiti koristeći mješanu tehnologiju. Na štampanu ploču stavlja se nekoliko hibridnih modula. Rješenje nije optimalno tim više što proizvođači automobila dolaze s novim zahtjevima. Još uvjek nije jasno koja tehnologija će dominirati u automobilskoj elektronici slijedećih desetak godina. Usporedba relativnih vrijednosti različitih tehnologija pokazana je u tablici br.3.

Tablica br. 3: Procjena tehnologija za automobilsku elektroniku

| Parametar | Štamp.pl. (T.H.M.)* | Štamp.pl. (S.M.T.)** | Deb.film hibridi | Monolitni integrir. |
|------------------------|------------------------|-------------------------|---------------------|------------------------|
| Pouzdanost | 1 | 2 | 4 | 5 |
| Cijena | 2 | 3 | 1 | 5 |
| Veličina | 1 | 2 | 3 | 5 |
| Odvodenje topline | 1 | 1 | 4 | 5 |
| Cijena vremena razvoja | 4 | 5 | 4 | 1 |
| Fleksibilnost | 4 | 4 | 5 | 1 |

* Klasična montaža elemenata kroz metalizirane rupe

** Površinska montaža elemenata

Ocjene: 5 najbolje.....1 najlošije

Premda su ocjene u tablici br.3. subjektivne može se na osnovu njih predskazati da će se i ubuduće u automobilskoj elektronici primjenjivati različite i mješane tehnologije montaže. Vjerovatno je da će se širiti upotreba monolitnih integriranih sklopova na siliciju, a posebno ASIC-a, i da će se smanjivati i praktički biti napuštena klasična tehnologija montaže kroz metalizirane rupe.

Slijedeće važno pitanje odnosi se na kućišta integriranih sklopova. Koji tip kućišta je najpogodniji za automobilsku elektroniku? Djelomičan odgovor na pitanje može se naslutiti iz tablice br. 4.

Tablica br. 4: Kućišta integriranih sklopova za automobilsku elektroniku

| Tip kućišta | Cijena elementa | Cijena montaže | Moguća gustoća | Odvod topline | Broj izvoda | Unutarnja pouzdanost |
|-----------------------------------|-----------------|----------------|----------------|---------------|-------------|----------------------|
| DIL | 3 | 4 | 1 | 2 | 1 | 2 |
| SO | 3 | 5 | 2 | 1 | 2 | 1 |
| LCC | 1 | 3 | 3 | 4 | 4 | 4 |
| PLCC/QFP | 2 | 3 | 3 | 3 | 4 | 3 |
| TAB | 2 | 2 | 4 | 3 | 5 | 5 |
| Flip-chip | 4 | 4 | 5 | 3 | 5 | 4 |
| Bare chip | 4 | 1 | 4 | 5 | 5 | 5 |
| Ocjene: 5 najbolja....1 najlošija | | | | | | |

Glavna poteškoća koja se javlja kod odabira kućišta je veliki broj termičkih ciklusa i šokova koje mora izdržati elektronika na automobilu. Za vrijeme srednjeg vijeka trajanja automobila električni element, odnosno sklop smješten van putničkog prostora na automobilu mora izdržati više od 10000 termičkih ciklusa u području temperatura od -30°C do 90°C ili 130°C. U takvim radnim uvjetima naročito značenje dobiva usaglašenost temperaturnih koeficijenata rastezanja silicija, materijala kućišta i nosive podloge. Usporedni pregled nekih osnovnih svojstava supstrata za automobilsku elektroniku prikazan je u tablici br. 5.

Tablica br.5.
Supstrati za automobilsku elektroniku

| Materijal | TCE u odnosu na Si | Termička vodljivost | Cijena | Ponasanje na visim temperaturama | Mogućnost višeslojne izvedbe |
|----------------------------------|--------------------|---------------------|--------|----------------------------------|------------------------------|
| KERAMIKE | | | | | |
| Alumina | 3 | 3 | 4 | 5 | 3 |
| Berilia | 3 | 5 | 1 | 5 | - |
| AIN | 5 | 5 | 2 | 5 | 3 |
| Staklokeramika | 3 | 2 | 4 | 5 | 5 |
| MJEŠANI | | | | | |
| Emajlirano željezo | 1 | 3 | 5 | 5 | - |
| Epoksi s metalnom jezgrom | 1 | 3 | 5 | 2 | 2 |
| Invar kaširan bakrom | 3 | 4 | 4 | 2 | 4 |
| PLASTIKE | | | | | |
| Stakloepoksi | 1 | 1 | 1 | 1 | 5 |
| Polymid staklo | 3 | 1 | 3 | 1 | 5 |
| Epoksikevlar | 1 | 1 | 4 | 2 | 5 |
| Ocjene: 5 najbolje...1 najlošije | | | | | |

U zaključku članka autor navodi da će ubuduće i pored dominacije monolitnih integriranih sklopova na siliciju i površinske montaže, hibridni debeloslojni sklopovi imati svoje mjesto u automobilskoj elektronici.

VIJESTI IZ ZEMLJE

Kako doznajemo iz Zagreba u "Tvornici poluvodiča RIZ" otvoren je stečajni postupak. Svi radnici tvornice, osim nekolicine, njih preko 500, dobili su radne knjižice i poslani su na SIZ za zapošljavanje. Daljnja sudbina tvornice još je nepoznata. Stečajni upravitelj vodi razgovore s glavnim povjeriocima i nekim drugim poslovnim partnerima.

Podsjećamo čitaocu časopisa da je Tvornica poluvodiča RIZ bila najveći domaći proizvođač tranzistora u metalnom kućištu i svojevremeno jedan od najvećih svjetskih proizvođača optoizolatora. Tvornica je bila poznata po proizvodnji tranzistora za profesionalnu i industrijsku namjenu. Unutar RIZ-a tvornica je nekad bila izlog prema svijetu i prozor u svijet, ali dok se svijet, a naročito svijet poluvodiča brzo mjenja, tvornica poluvodiča nije i to je dovelo do propasti.

TEHNOLOŠKE NOVOSTI IZ SVIJETA

Nova primjena fotonaponskih ćelija

Optička veza između dijelova električnog sklopa u svrhu postizanja električke izolacije među njima odavno je poznata i široko primjenjivana. Jedan od glavnih nedostataka ovakve veze je potreba posebnih izvora napajanja za svaki dio sklopa. Kompanija "Varian Associates Inc", Palo Alto, SAD na putu je rješenja toga

problema. Njihovi projektanti razvili su minijaturnu solarnu ćeliju, koja može dati 1 W snage. Ćelija se pobuduje pomoću laserske diode kroz optičko vlakno i napaja potrebnom strujom izolirani dio električnog sklopa. Efikasnost ćelije je 40 do 50 %, a napravljena je od galij arsenida. Moguće je kombinirati jednu do dvanaest 1 voltnih ćelija na istome čipu. Svaka ćelija, nominalni osvjetljena daje 100 mA. Šest voltni pretvarač napravljen

jen u Varianu, VRC PR-6C, izведен je na čipu dimenzija 5 x 5 mm. Cijena mu je u malim količinama 250 \$/kom. Očekuje se da bi za velike količine cijena mogla pasti ispod 10 \$/kom.

Sunčane ćelije na plastičnoj foliji

Sunčane ćelije od amorfнog silicija na tankom prozirnom filmu mogu se smatrati najefikasnijim izvorom snage po jedinicitežine. Novi paneli ne samo da su lagani i prozirni nego su i vrlo savitljivi omogуујуći formiranje u bilo kakav oblik,

Paneli su razvijeni u "Sanyo Electric Co.", Osaka, Japan. Daju 200 mW/g u odnosu na 10 mW/g koliko daju standardni stakleni paneli. Efikasnost konverzije sunčane energije novih panela je 5 % što je niže nego kod staklenih panela (7 %). Komercijalna primjena novih panela očekuje se kroz jednu do dvije godine.

U Sanyu već rade na razvoju novih panela na bazi amorfнog germanija za koje se očekuje veća efikasnost konverzije.

64 Mbit dinamička RAM

U "Central Research Laboratory of Hitachi Ltd., Kokubunji, Japan" proizveli su prve 64 Mbit dinamičke RAM. Koristili su 1,5 V napajanje i 0,3 µm tehnologiju. Čip ima oko 140 miliona elemenata, koji su smješteni na površini 9,74 x 20,28 mm. Zahvaljujući niskovoltnom napajanju čip troši svega 40 mW, kada je aktivan i 1,5 mW u mirovanju. Prvi čipovi, radi nekih problema nisu funkcionalni u cijelosti, nego samo djelomično. Druga, popravljena verzija, očekuje se prije kraja godine.

Nova kolor glava za štampače

U istraživačkim laboratorijima "Cambridge Consultants Ltd." razvijena je nova glava za kolor štampače, koja ima rezoluciju 118 točkica po centimetru pri brzini pisanja od 15 stranica na minutu, a cijena će joj biti manja od cijene kolor glave koje već postoje na tržištu. Naziv nove glave je "Chevrin". Potpuno je razvijena za komercijalnu eksploraciju, a plasman će obavljati novoosnovana kompanija "Xaar Ltd" smještena u Kembridžu, Velika Britanija. Cetiri Chevron glave potrebne za kolor štampač koštati će oko 20 % više od jedne monokromatske glave korištene u postojećim štampačima.

Chevron je nekontaktna glava, koja štrca tintu na papir. Osnova i glavni dio glave je piezoelektrični materijal olovni cirkonat titanat (PZT) u kojem su napravljeni uski kanali U presjeka. Pod utjecajem električkog polja stjenke kanala se razmiču i primiču djelujući kao sisaljka i štrcaljka.

Prema mišljenju ljudi iz Xaar-a osnovni motiv za upotrebu Chevron-a će biti jednostavnost primjene. Kompanija "Xaar" nema namjeru izlaska na tržište s štampačima. Oni će jedino prodavati glave i licence za proizvodnju glava.

Zainteresirani potencijalni korisnici mogu dobiti šire informacije direktno od kompanije ili preko uredništva našega časopisa.

*Rubriko VESTI, OBVESTILA je pripravil:
M. Turina, dipl. ing.
Rade Končar, ETI
Baštijanova bb
41000 Zagreb*

KOLEDAR PRIREDITEV - CALENDAR OF EVENTS

1990

SEPTEMBER

1. - 8.: International Summer School on Neurocomputing, Dubrovnik (info. ECPD, Beograd, tel. 011 / 633-551)

8. - 10.: International workshop on Neurocomputing in system control, Dubrovnik (info. ECPD, Beograd, tel. 011 / 633-551)

10. - 13.: ESSDERC-90, European Solid State Device Research Conference, Nottingham, Anglija

19. - 21.: SD-90, Jugoslovanski simpozij o sestavnih delih in materialih, Radenci (info. MIDEM)

24. - 27.: Evropska konferenca o galijevem arsenidu, St. Helier, Channel Islands, Anglija

25. - 30.: Mednarodna konferenca o epitaksialni rasti kristalov, Budimpešta, Madžarska (info. Hungarian Academy of Sciences, Ujpest 1, p.f. 76, H-1325 Budapest)

OKTOBER

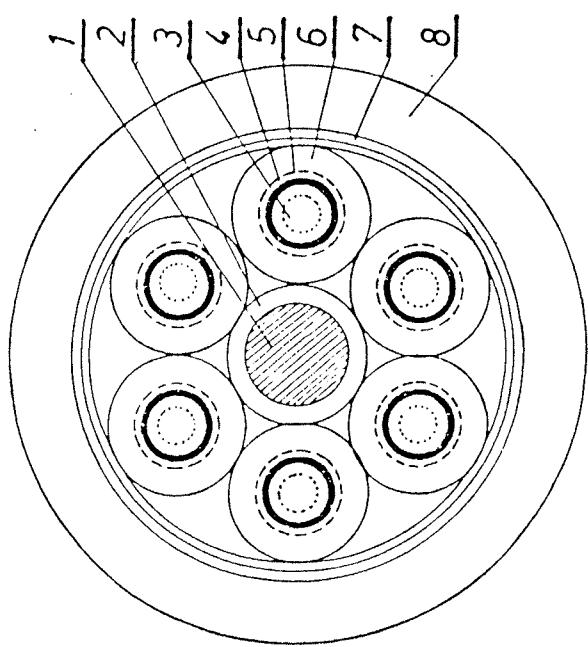
2.: ISEMEC 90, Ljubljana, Ob razstavi Sodobna elektronika (info. EZS Titova 50, Ljubljana)

2. - 3.: JUTEL 90, Ljubljana (info. EZS Titova 50, Ljubljana)

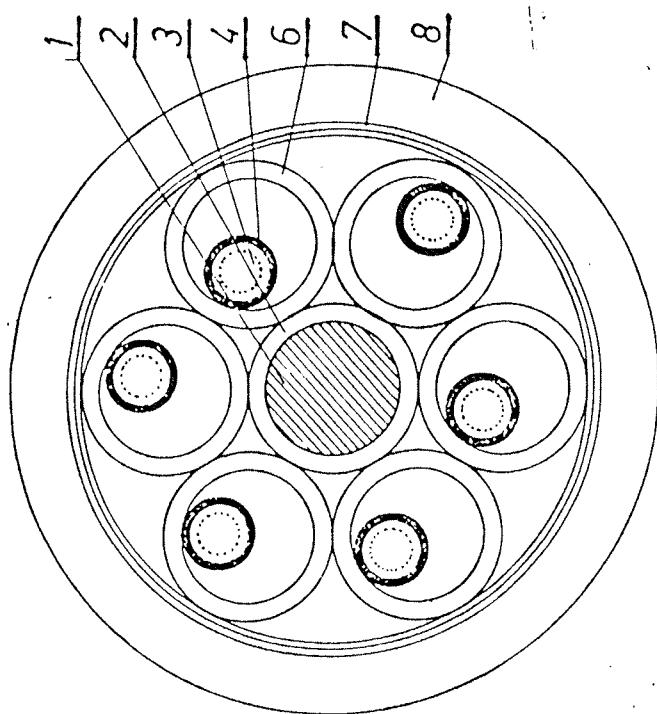
4. - 5.: Elektronika v prometu, Ljubljana (info. EZS Titova 50, Ljubljana)

4. - 5.: RZ 90 Relejna zaščita, Ljubljana (info. EZS Titova 50, Ljubljana)

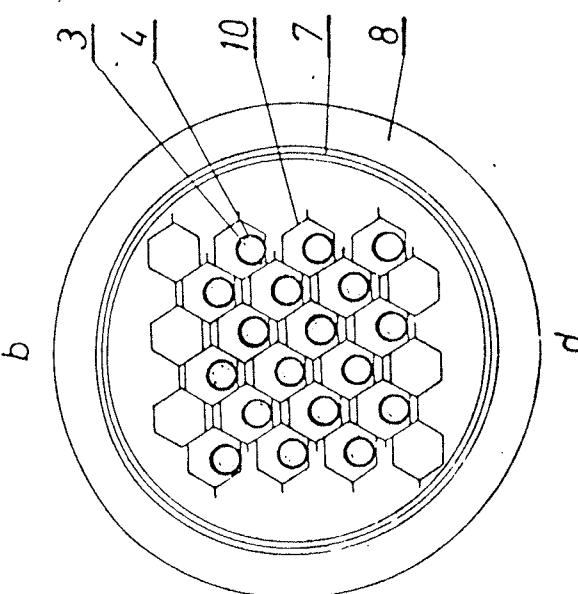
JUGOSLOVANSKI TERMINOLOŠKI STANDARDI



A



b



C

- Na sliki je:
- 1 – razbremenilni element kabla
 - 2 – ovojnica za ločitev razbremeničnega elementa
 - 3 – optično vlakno
 - 4 – osnovna obloga
 - 5 – ločilna plast
 - 6 – zaščitni plastični vlakna
 - 7 – plastična skupina vlaken
 - 8 – plastična obloga
 - 9 – nosilni element z utori
 - 10 – nosilni element v obliki satja

Slika: Nekaj konstrukcijskih načinov za kable z optičnimi vlaknimi

JUGOSLOVANSKI TERMINOLOŠKI STANDARDI

| 1 | 2 | 3 | 4 |
|------|--|---|--|
| 3.7 | <ul style="list-style-type: none"> • višemodno vlakno; multimodno vlakno • višemodno vlakno • повеčemođno optičko vlakno • vetrodovno vlakno | <ul style="list-style-type: none"> • multimode fibre | Optično vlakno, ki dopušča razširjanje več rodov. |
| 3.8 | <ul style="list-style-type: none"> • jednomodno vlakno; monomodno vlakno • jednomodno vlakno • едномодно оптичко влакно • enorodno vlakno | <ul style="list-style-type: none"> • single mode fibre; monomode fibre | Optično vlakno, po katerem se razširja samo en rod. |
| 3.9 | <ul style="list-style-type: none"> • kvazimonomodno vlakno • kvazi jednomodno vlakno • квазисномодно оптичко влакно • kvazienorodno vlakno | <ul style="list-style-type: none"> • quasi monomode fibre | Optično vlakno, ki omogoča razširjanje omejenega števila rodov. Karakteristika in dolžina vnšalnega vlakna se morata določiti glede na merilni postopek in parametre, ki jih je treba meriti. |
| 3.10 | <ul style="list-style-type: none"> • pobudno vlakno • uzbudno vlakno • инјекционо оптичко влакно • vnšalno vlakno | <ul style="list-style-type: none"> • launching fibre; injection fibre | Optično vlakno s posebnimi karakteristikami in dolžino, uporabljeno za meritve optičnih parametrov, njegov namen pa je pri vnšanju svetlobe v merjeno vlakno zagotoviti ponovljive pogoje, ki bi bili čim hitre ravnoresnim. |
| 3.11 | <ul style="list-style-type: none"> • spojno vlakno • spojno vlakno • спојно влакно • спојитвено влакно | <ul style="list-style-type: none"> • pig-tail | Optično vlakno, priključeno na zaključno komponento, da bi oljašalo stik med komponento in optičnim vlaknom, uporabljenim za prenos. |

JUGOSLOVANSKI TERMINOLOŠKI STANDARDI

| 1 | 2 | 3 | 4 |
|-------|--|---|---|
| 4.1.4 | <ul style="list-style-type: none"> • prečnik optičkog omotača • promjer ovojnice • prečnik na optičkata obovšnica • premer lupine | <ul style="list-style-type: none"> • cladding diameter | Celotni premer prek snovi, ki obkroža stržen, in je uporabljena kot dejanski plăšč. Opomba: Povprečna vrednost se izračunava kot aritmetično povprečje največjega in najmanjšega premera. |
| 4.1.5 | <ul style="list-style-type: none"> • referentna površina • referentna površina • referentna površina • referentna površina | <ul style="list-style-type: none"> • reference surface | Zunanja površina vlakna, ki se pri sklapljanju upošteva kot referenčna. Opombi: <ol style="list-style-type: none"> 1. Odvisno od uporabljene tehnologije more biti referenčna površina zunanja površina lupine ali kakšna druga površina (če ni npr. zaradi sklapljanja potrebno odstraniti eno zaščitno plast ali več plastil). 2. Kot tudi za premer stržena in lupine se moreta za premer referenčne površine določiti največja in najmanjša vrednost $D_{r, \max}$ in $D_{r, \min}$, in iz teh izračunati povprečna vrednost: $D_{r, \text{av.}} = \frac{D_{r, \max} + D_{r, \min}}{2}$ |
| 4.1.6 | <ul style="list-style-type: none"> • centar referentne površine • središte referentne površine • центар на референтната површина • šredišče referenčne površine | <ul style="list-style-type: none"> • reference surface centre | Središče najmanjšega kroga, ki obdaja vso referenčno površino. |
| 4.1.7 | <ul style="list-style-type: none"> • nekoncentričnost jezgromotač • pogreška koncentričnosti jezgre i ovojnice • неконцентричност меѓу срцевината и обвивката • nekoncentričnost stržena in lupine | <ul style="list-style-type: none"> • core-cladding concentricity error | Nekoncentričnost je definirana z obrazcem: $C_{c.c.l.} = \frac{X}{\frac{D_{\text{av.}}}{2}}$ kjer je: X – razdalja med središčem stržena in lupine. |

JUGOSLOVANSKI TERMINOLOŠKI STANDARDI

4 Karakteristike optičnih vlaken

4.1 Geometrijske karakteristike

| | Geometrijske karakteristike | | | |
|-------|--|---|--|---|
| 1 | 2 | 3 | 4 | |
| 4.1.1 | <ul style="list-style-type: none"> • centar jezgra • središte jezgre • центар на срцевината • središče stržena | <ul style="list-style-type: none"> • core centre | Središče najmanjšega kroga, v katerem je celotni stržen. | |
| 4.1.2 | <ul style="list-style-type: none"> • centar optičkog omotača • središte ovojnice • центар на оптичката обвивка • središće lupine | <ul style="list-style-type: none"> • cladding centre | Najmanji premer prereza vlakna, ki gre skozi središče stržena in je izbran tako, da je lomni količnik na njegovih koncih podan z obrazcem: | <p>$n_3 = n_1 + k \cdot (n_1 - n_2)$</p> <p>kjer je:</p> <p>$n_1$ — največja vrednost lomnega količnika stržena, n_2 — lomni količnik optične lupine, n_3 — lomni količnik na koncih premera stržena.</p> |
| 4.1.3 | <ul style="list-style-type: none"> • prečnik jezgra • promjer jezgre • пречник на срцевината • premer stržena | <ul style="list-style-type: none"> • core diameter | | <p>Opombi:</p> <ol style="list-style-type: none"> Pri meritvi premera stržena se zanemarijo ozke nenamerne izbokline ali vbochine na krivulji profila lomnega količnika. Pri uporabi te definicije za vse premere podanega prereza, se za podano vlakno more ugotoviti naslednje: <p>$D_{c \max}$ — največja vrednost premera stržena, $D_{c \min}$ — najmanja vrednost premera stržena,</p> $\frac{D_{c \max} + D_{c \min}}{2} \quad \text{— povprečna vrednost premera stržena}$ |