

ICONISMUS XI



Fig. IV.

VAKUUMIST

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



48 let
DVTS

Fig. II.

LJUBLJANA, JUNIJ 2007

ISSN 0351-9716

LETNIK 27, ŠT. 1-2 2007

UDK 533.5.62:539.2:669-982

JEOL versatile environmental SPM



*The universal tool for
diverse applications*



Model JSPM-5200

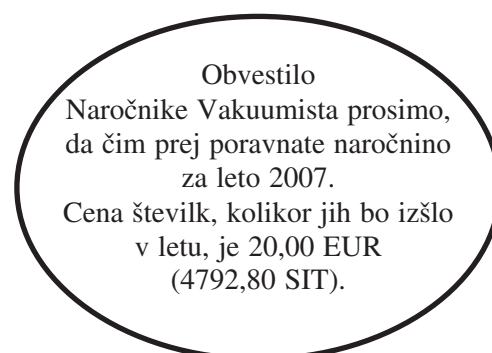
VSEBINA

ČLANKI

* Trideset let spektroskopije Augerjevih elektronov v Sloveniji (Anton Zalar)	4
* Načrtovanje in izdelava ultravisokovakuumskega kriostata s helijevo kopeljo za vrstično tunelsko mikroskopijo (Erik Zupanič, Rok Žitko, Albert Prodan, Igor Muševič)	14
* Uporaba dentalnih zlitin za protetične nadomestke in implantate (Edita Blažević, Ingrid Milošev)	20
* Osnove fizike kisikove plazme (Uroš Cvelbar, Miran Mozetič)	24
* Uporaba piezoelektrične kremenove mikrotehnice (Matjaž Finšgar, Ingrid Milošev)	34
* Pospeševalniki in tanke plasti v senci (jugo)slovenske A-bombe (ob 55-letnici poimenovanja Instituta "Jožef Stefan" dne 24. 5. 1952) (Stanislav Južnič).	43

DRUŠTVENE NOVICE

* Poročilo o pomembnejših aktivnostih DVTS v obdobju od 2003 do 2007 (Janez Šetina)	53
---	----



SPONZORJI VAKUUMISTA:

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

VAKUUMIST

Izdaja Društvo za vakuumsko tehniko Slovenije

Glavni in odgovorni urednik: dr. Peter Panjan

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

Tehnični urednik: Miro Pečar

Lektor: dr. Jože Gasperič

Korektor: dr. Miha Čekada

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

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

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

Vakuumist on-line: <http://www2.arnes.si/~ljdvts/slo/arhiv.htm>

Številka transakcijskega računa pri NLB: 02083-0014712647

Oblikovanje naslovne strani: Ignac Kofol

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

Naklada: 400 izvodov

Menjalni tečaj: 1 EUR = 239,64 SIT

TRIDESET LET SPEKTROSKOPIJE AUGERJEVIH ELEKTRONOV V SLOVENIJI

Anton Zalar

Institut "Jožef Stefan", Jamova 39, 1000 Ljubljana

POVZETEK

Prvi spektrometer Augerjevih elektronov v Sloveniji je bil postavljen aprila leta 1977 v Oddelku za tehnologijo vakuumskih materialov in tankih plasti, ki ga je vodil prof. dr. Evgen Kansky na Inštitutu za elektroniko in vakuumsko tehniko v Ljubljani. Navedeni so osnovni podatki o spektrometru podjetja Physical Electronics Ind. z oznako SAM, PHI Model 545A, in dograditve, ki so bile potrebne za preiskavo vzorcev s področja optoelektronike, elektronike, metalurgije in tankih plasti. Z leti se je raziskovalna skupina specializirala za profilno analizo AES tankih plasti in večplastnih struktur, zato je optimizacija te preiskovalne metode podrobneje razložena. Opisan je razvoj profilne analize med vrtenjem vzorca, ki jo je skupina razvila in patentirala. Tehnika, razvita v začetku osemdesetih let prejšnjega stoletja, omogoča znatno izboljšavo globinske ločljivosti, zato se danes uporablja za profilno analizo v kombinaciji z ionskim jedkanjem in metodami AES, XPS, in SIMS. Omenjene so moderne smeri razvoja profilne analize, ki obsegajo instrumentalne izboljšave in teoretičen izračun koncentracijskih profilov z modeli TRIM in MRI. Navedene so vse raziskovalne skupine in njihovi spektrometri Augerjevih elektronov, ki so v uporabi v Sloveniji.

Thirty years of Auger electron spectroscopy in Slovenia

ABSTRACT

The very first Auger electron spectrometer in Slovenia was installed 30 years ago, in april 1977, in the Department for vacuum materials and thin-film technologies, headed by Prof. Dr. Evgen Kansky at the Institute for electronics and vacuum technique (IEVT) in Ljubljana. The specifications and some improvements of the scanning Auger microprobe PHI Model 545A, installed in the Laboratory of surface and thin film analysis are described. The most important achievements of the research group which performed Auger electron spectroscopy (AES) for surface and thin film analysis of materials used for optoelectronics, electronics, metalurgy and thin-film technologies are given. Through the years the research group specialised in AES depth profiling of thin films and multilayer structures. The optimisation of sputtering parameters for optimal depth resolution of depth profiles is discussed. The development of rotation mechanisms used for depth profiling during sample rotation is described. The new technique patented by the group in 1985 reduces sputtering-induced roughness and ion beam angle-dependent effects which contributes to a more real and accurate depth profiling. An outlook on future trends includes instrumental developments and theoretical profile simulations methods, like TRIM and MRI. The activities of other laboratories in Slovenia which are equipped with Auger electron spectrometers are indicated too.

1 UVOD

Letos, aprila 2007, je minilo trideset let, odkar smo na takratnem Inštitutu za elektroniko in vakuumsko tehniko (IEVT) v Ljubljani postavili spektrometer Augerjevih elektronov in naredili prve preiskave površin trdnih snovi. Pobudnik in organizator za nakup instrumenta ameriškega podjetja Physical

Electronics Ind. vrste SAM, PHI Model 545A, (slika 1) je bil prof. dr. Evgen Kansky, univ. dipl. inž. kem., ki je bil na IEVT vodja Oddelka za tehnologijo vakuumskih materialov in tankih plasti. Prof. Kansky je z največjo raziskovalno skupino na IEVT delal na področjih optoelektronike, površin trdnih snovi in tankih plasti. Raziskave so bile namenjene podpori novim tehnologijam in razvoju nekaterih izdelkov, kot so fotokatode, spoji steklo-kovina in keramika-kovina, različni uporovni elementi, ki so temeljili na tankoplastnih tehnologijah, in drugi sestavni deli za elektroniko in optoelektroniko. Kot razgledan in dobro informiran znanstvenik je prof. Kansky ugotovil, da je za razvoj novih tehnologij nujno potrebno poznati sestavo in strukturo površin materialov, iz katerih so bili narejeni novi izdelki.⁽¹⁾ V začetku sedemdesetih let prejšnjega stoletja so prišli na trg prvi komercialni spektrometri za preiskavo površin materialov s spektroskopijo Augerjevih elektronov (AES), spektroskopijo fotoelektronov, vzbujenih z rentgenskimi žarki (XPS = ESCA), in z masno spektroskopijo sekundarnih ionov (SIMS). Po več poskusih zbiranja finančnih sredstev je prof. Kanskemu v sodelovanju z Vojnotehničnim inštitutom v Beogradu uspelo zbrati dovolj sredstev za nakup spektrometra Augerjevih elektronov, ki je bil prvi v takratni Jugoslaviji, šele nekaj let kasneje pa so tovrstne naprave kupili in postavili tudi v Beogradu (1982) in Zagrebu (1984).

Dokler je bila raziskovalna oprema za analizo površin na začetni razvojni stopnji in razmeroma draga, smo na IEVT razvoj na tem področju spremljali



Slika 1: Vrstični analizator Augerjevih elektronov ameriškega podjetja Physical Electronics Ind., SAM, PHI Model 545A, instaliran na IEVT aprila 1977: vakuumsko posoda s spektrometrom (levo) in elektronika

s prebiranjem člankov v tujih revijah. Že od leta 1973 dalje pa smo bili zaradi zahtev raziskovalnega dela in razvoja tehnoloških procesov prisiljeni svoje vzorce preiskovati v tujih laboratorijih. Sodelavka Melita Murko-Jezovšek, univ. dipl. inž. kem., je v okviru svojega magistrskega dela jezičke hermetičnih kontaktikov z metodo AES preiskovala pri prof. F. Viehböcku na Tehniški visoki šoli na Dunaju, avtor tega članka (A. Z.) pa sem od leta 1973 redni gost v Laboratoriju za analizo površin, ki ga je takrat vodil prof. S. Hofmann na inštitutu Max-Planck-Institut für Metallforschung (MPI) v Stuttgartu. Iz tega obdobja so tudi naše prve objave.⁽¹⁻⁵⁾ V tujini pridobljeno znanje nam je omogočilo, da smo bili na IEVT usposobljeni analizirati površine trdnih snovi z metodo AES že spomladi leta 1977, takoj po nakupu in postavitvi vrstičnega (rastrskega) mikroanalizatorja na Augerjeve elektrone v Laboratoriju za analizo površin in tankih plasti. V njem je bil v istem obdobju postavljen še vrstični elektronski mikroskop JEOL JSM 35 z dodatki za elektronsko mikroanalizo (EDXS in WDXS).

2 OSNOVNI PODATKI O SPEKTROMETRU IN DOGRADITVE NAPRAVE

Fizikalno-kemijske osnove spektroskopije Augerjevih elektronov so bile že večkrat navedene v tujih knjigah in domačih objavah.⁽⁶⁻⁹⁾ Tukaj želim poudariti, da je bil nabavljeni spektrometer za takratne čase najmodernejši in je omogočal točkovno, linijsko in profilno analizo vzorcev ter slike sestave površin, izdelane z Augerjevimi elektroni. Energija primarnega elektronskega curka je bila nastavljiva od 1 keV do 10 keV, od nje pa je bila odvisna velikost analizirane površine, ki je bila določena s premerom elektronskega curka. Ta je bil približno 3 μm za elektrone z energijo 10 keV in okrog 40 μm pri delu s 3 keV, s čimer je bila omejena lateralna ločljivost slik, izdelanih s sekundarnimi ali Augerjevimi elektroni. Energijska ločljivost spektrometra je bila nastavljiva od 0,3 % do 1,2 %. Ionska puška je omogočala uporabo ionov Ar^+ z energijo od 1 keV do 5 keV. V odvisnosti od vrstičenja (rastriranja) ionskega curka na površini od 10 mm $\times$ 10 mm do nekaj kvadratnih milimetrov smo dosegali hitrosti ionskega jedkanja od nekaj desetink nanometrov na minuto do 10 nm/min. Na nosilec vzorcev je bilo mogoče pritrditi do 12 vzorcev, za namestitev posameznega vzorca pred analizator s cilindričnim zrcalom pa je bil z mikrometrskimi vijaki omogočen premik v treh smereh. Za zamenjavo vzorcev je bilo potrebno vsakokratno odpiranje vakuumskega sistema spektrometra in s tem izpostavitve notranjosti sten vakuumske posode okoliški atmosferi. Po zapiranju sistema smo za

doseganje ultravisokega vakuumu potrebovali dva do tri dni. Več podrobnosti o spektrometru je mogoče dobiti v že navedenih objavah.^(8, 9)

Po prvem letu obratovanja, ko je imel spektrometer še garancijo, so ga serviserji matičnega podjetja Physical Electronics Ind., ki so prihajali iz evropske podružnice iz Münchna, popravljali samo še nekajkrat. Pri prvih servisih je bilo vedno prisotnih več sodelavcev IEVT na čelu z vodjem oddelka prof. Kanskim. Pri teh popravilih smo pridobili toliko znanja, da zadnjih 25 let z občasnimi telefonskimi nasveti serviserjev in ob pomoči domačih elektronikov popravila opravljamo sami. Pri prvih večjih popravilih, kot je npr. menjava katode elektronske puške, sta v prvih letih sodelovala Bogdan Podgornik in Rasto Zavašnik, univ. dipl. inž. fiz. Leta 1979 se je skupini v laboratoriju pridružil Borut Praček, univ. dipl. inž. met., ki je od mene postopoma prevzel operaterska dela na spektrometru. Skupina se je nato leta 1995 kadrovsko ojačala s prihodom mladega raziskovalca Janeza Kovača, univ. dipl. inž. fiz., ki je imel že bogato predznanje s področja analitike površin, saj je pred tem več let delal v Trstu, v Laboratorio Tecnologie Avanzate Superfici e Catalisi (TASC). Popravila na spektrometru, ki so zaradi njegove starosti razmeroma pogosta, v zadnjih letih opravljata dr. Janez Kovač in Borut Praček, pri mehanskih delih sodeluje še Janez Trtnik, občasno pa potrebujemo tudi pomoč elektronikov.

Na spektrometru je bilo v tridesetih letih delovanja opravljenih več izboljšav in dograditev, zato ga lahko uporabljamo še danes. Za preiskave fotokatodnih plasti, ki jih je vodil prof. Kansky, smo morali preprečiti migracijo alkalij z analiznega mesta vzorca zaradi difuzije, povzročene z ogrevanjem s primarnim elektronskim curkom. Celico s formirano fotokatodno plastjo smo zataljeno v steklo vgradili na nosilec vzorca spektrometra. Tik pred analizo v ultravisočem vakuumu je bila odstranjena rahlo zažagana steklena inkapsulacija z žarečo volframovo zanko, nato pa je AES-analiza potekala med hlajenjem vzorca s tekočim dušikom pri temperaturi okrog 82 K. Žal teh preiskav nismo smeli objavljati, ker so bile napravljene v okviru projekta za posebne naročnika, JLA.

Drug tip preiskav, ki je potekal pri povišani temperaturi, pa je zahteval vgradnjo posebnih držal, na katerih so bili vzorci, ki smo jih ogrevali z električnim tokom skozi prevodnice na vakuumski posodi spektrometra. Tako smo med pregrevanjem na temperaturo okrog 600 °C preiskovali končno fazo čiščenja površine polprevodniškega monokristala p-GaAs/Zn.⁽¹⁰⁾

Za spajanje optoelektronskih komponent se uporabljajo posebne spajke brez topila, katerih tekoča površina mora biti čista in čim manj oksidirana. Prof.

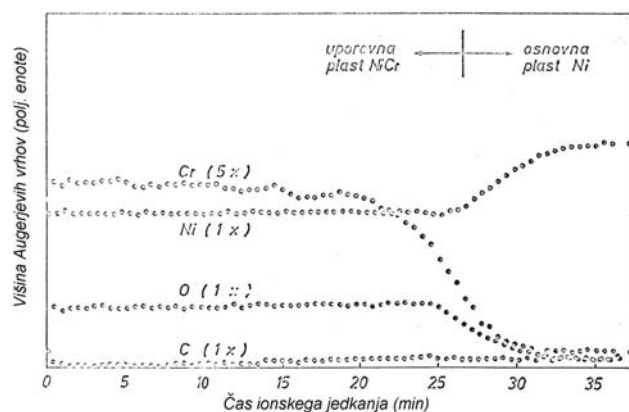
Kansky je s svojo skupino konstruiral poseben, električno ogrevan nosilec vzorcev iz traku Mo, ki je omogočal preiskavo tekočih spajk na osnovi In in InSn.^(11,12) Na tem zanimivem področju je delala Monika Jenko, univ. dipl. inž. met., ki je kasneje preiskovala tudi segregacijo na površini neorientirane elektropljučevine.^(13,14)

Že kmalu po nakupu spektrometra smo ugotovili, da je njegova velika pomanjkljivost v tem, da ni bil povezan z računalnikom, ker takšne izvedbe leta 1977 še niso bile razvite in komercialno dosegljive. Posebej zamudno je bilo kvantitativno vrednotenje velikega števila analogno izrisanih spektrov, dobljenih med profilno analizo AES. Bojan Jenko, univ. dipl. inž. el., in Krste Jovanoski, univ. dipl. inž. rač., sta že v letih 1979/80 spektrometer Augerjevih elektronov direktno povezala z računalnikom PDP 11/34.^(15,16) Povezala sta analogni izhod spektrometra z analognim vhodom računalnika, signal (spekter) pa sta nato z A/D-pretvornikom pretvorila v digitalno obliko. Na posnetem spektru je bilo mogoče identificirati do deset elementov. Razvili smo tudi program za kvantitativno vrednotenje spektrov, dobljenih med profilno analizo vzorcev, vendar pa smo podatke morali še vedno vnašati s tipkovnico. Nadaljnjo izboljšavo na tem področju sta napravila dr. Janez Kovač in mag. Tomo Bogataj, ko sta leta 1996 z vmesnikom, razvitim na IEVT, med spektrometrom in že bolj zmogljivim računalnikom omogočila avtomatsko zajemanje velikega števila spektrov, dobljenih med profilno analizo, in njihovo hitro kvantitativno vrednotenje. Kontrolni sistem je bil kasneje še dograjen, za boljše prepoznavanje vrhov v spektrih Augerjevih elektronov pa je bil razvit program za faktorsko analizo in linearno razstavljanje spektrov.⁽¹⁷⁾

V našem laboratoriju smo se z leti še posebej specializirali za profilno analizo tankih plasti in na tem področju v svetovnem merilu dosegli tudi največje uspehe, zato bom to preiskovalno tehniko in z njo povezane izboljšave podrobneje obravnaval v naslednjem poglavju.

3 PROFILNA ANALIZA

Profilna analiza tankih plasti se izvaja v kombinaciji z eno od metod za analizo površin, kot je AES (lahko tudi XPS ali SIMS), in ionskim jedkanjem vzorca. Curek pozitivnih ionov žlahtnega plina (največkrat uporabljamo Ar, lahko pa tudi kak drug plin) pri trku ob vzorec odstranjuje plasti atomov na površini, ki jih istočasno analiziramo. Za natančno preiskavo sprememb koncentracije elementov neposredno pod prostimi površinami ali na notranjih faznih mejah je bolje uporabiti ionsko jedkanje s prekinitvami v kratkih časovnih presledkih, čemur sledi



Slika 2: profilni AES-diagram uporovne plasti NiCr, napršene na stekleno podlago, prekrito s prevodno plastjo Ni. Profil je zrisan z večkanalnim pisalnikom; intenziteta profila Cr je zaradi boljše preglednosti ojačana (5 krat).

analiza in zapis spektra Augerjevih elektronov. Naš spektrometer je bil opremljen z večkanalnim točkovnim pisalnikom, ki je omogočal, da smo med profilno analizo zapisovali višino Augerjevih vrhov šestih elementov. Tako smo dobili v analizirani plasti relativno porazdelitev elementov v odvisnosti od časa ionskega jedkanja oziroma od debeline analizirane plasti, če je bila ta poznana (slika 2).

S profilno analizo tankih plasti dobimo podatke o višini Augerjevih vrhov posameznih elementov I v odvisnosti od časa ionskega jedkanja t , torej velja, da je $I = f(t)$. Med profilno analizo lahko registriramo spektre Augerjevih elektronov v izbranem energijskem območju ali pa merimo samo višine Augerjevih vrhov elementov, ki sestavljajo analizirani vzorec. S profilno analizo pa želimo ugotoviti porazdelitev koncentracije elementov c v odvisnosti od globine (debeline) analizirane plasti z , zato je potrebna pretvorba izmerjenih podatkov, da dobimo odvisnost $c = f(z)$.^(18,19) Za ta preračun je treba poznati odvisnost globine ionskega jedkanja od časa ionskega jedkanja $z = f(t)$ in lokalno koncentracijo elementa $c = f(I)$, ki jo dobimo z enim od znanih postopkov za kvantitativni izračun sestave analiziranega vzorca.⁽²⁰⁻²²⁾ V primeru, da bi ionsko jedkanje potekalo enakomerno po celi debelini preiskovane tanke plasti, bi bil eksperimentalno izmerjeni koncentracijski profil enak dejanskemu. Žal pa z ionskim jedkanjem ne odstranjujemo posameznih atomskih plasti zaporedno, zato je za ugotovitev dejanskega koncentracijskega profila treba upoštevati več fizikalnih vplivov, ki povzročijo popačenje izmerjenega koncentracijskega profila. Naj na tem mestu omenim samo nekaj najpomembnejših, kot so sprememba topografije in sestave analizirane površine, povzročena z ionskim jedkanjem, vpliv izstopne globine Augerjevih elektronov, povratno sipanje primarnih elektronov in drugi.^(18,19)

Navedeni vplivi povzročajo navidezno razširitev merjenega profila, ki jo lahko matematično opišemo s funkcijo globinske ločljivosti. Merilo za natančnost izmerjenega koncentracijskega profila je globinska ločljivost Δz .^(18,19) Najbolj splošna in največkrat uporabljena definicija pravi, da je globinska ločljivost $\Delta z = 2\sigma$, kar ustreza razdalji v območju ionskega jedkanja, v katerem se na idealno ostri fazni meji dveh tankih plasti A/B koncentracija elementa A spremeni od 84 % na 16 %. Pri tem je σ standardni odklon v približku Gaussove funkcije ločljivosti, ki jo dobimo z odvodom izmerjenega koncentracijskega profila $dI(z)/dz$, oziroma $dc(z)/dz$.

Profilna analiza se je od svoje uvedbe v začetku sedemdesetih let prejšnjega stoletja pa do danes neprestano izboljševala. Izboljšave so bile instrumentalne narave, obenem pa je računalniška tehnika omogočila hitrejša zajemanje analiznih rezultatov in kvantitativni izračun, ki daje koncentracijo elementov v atomskih deležih (at. %). Moderni AES-instrumenti z ozkim vzbujevalnim curkom elektronov omogočajo lateralno ločljivost in s tem preiskavo majhnih faz reda velikosti nekaj 10 nm (z XPS je dosežena lateralna ločljivost v klasičnih instrumentih reda velikosti več 10 μm , pri delu s sinhrotronsko svetlobo pa še precej manj). Odklon primarnega elektronskega curka pa omogoča profilno analizo na več mestih vzorca z različno sestavo v enem procesu ionskega jedkanja.

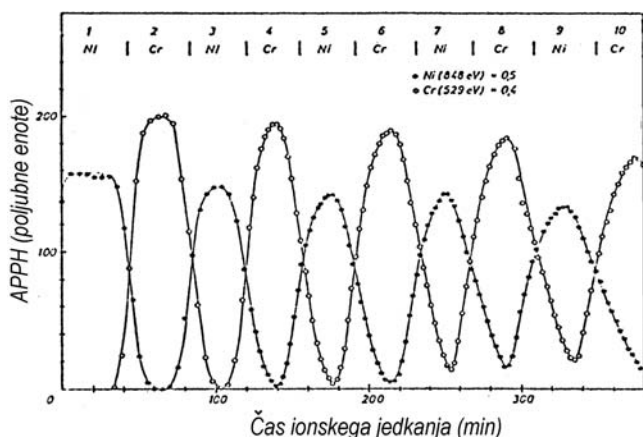
Že omenjene fizikalne vplive, ki poslabšajo globinsko ločljivost profilnih diagramov, lahko znatno zmanjšamo z optimalno izbiro analiznih parametrov. Moderne ionske puške so črpane diferencialno, kar zmanjša možnost kontaminacije analiznega mesta, energijo ionov pa navadno lahko izbiramo v mejah od 0,5 keV do 5 keV. Nižja energija ionov^(23,24) in njihova večja masa⁽²⁵⁻²⁷⁾ zmanjšata debelino področja mešanja atomov in povzročata manjše poškodbe analizirane površine in spremembe topografije. Uklonske plošče ionskih pušk omogočajo ionsko jedkanje na razmeroma veliki površini, do velikosti okrog 1 cm^2 . Nosilci vzorcev v modernih instrumentih omogočajo spremembo nagibnega kota vzorca, tako da je vpadni kot ionov lahko izbran v širokem kotnem območju od 0° do 85°. ^(24,28) Danes mehanizme, potrebne za tehniko vrtenja vzorca med profilno analizo prečno na curek vpadlih ionov, ki je bila razvita v našem laboratoriju v začetku osemdesetih let z namenom, da se izboljša globinska ločljivost, vgrajujejo vsi najpomembnejši proizvajalci preiskovalne opreme za profilno analizo z metodami AES, XPS in SIMS.

4 PRISPEVEK NAŠE RAZISKOVALNE SKUPINE K RAZVOJU IN IZBOLJŠANJU PROFILNE ANALIZE

Na IEVT smo v začetku sedemdesetih let v proizvodnji tankoplastnih elementov za elektroniko, kot so miniaturni potenciometri in upori ter pasivna uporovna vezja, napogosteje uporabljali za tanke uporovne plasti zlitino NiCr s sestavo masnih deležev 80/20. Različno oblikovane tanke plasti NiCr smo nanašali na gladko polirane steklene podlage skozi kovinske maske z različnimi vakuumskimi postopki, kot so naparevanje NiCr iz uporovno ogrete volframove ladjice in s sublimacijo iz žice NiCr. Novejša postopka, ki sta zagotavljala bolj ponovljivo tehnologijo pa sta bila naparevanje z elektronskim curkom in katodno naprševanje te zlitine.

S preiskavo izbranih vzorcev uporovnih plasti s profilno analizo AES na MPI v Stuttgartu smo ugotovili, da so njihove električne lastnosti razen geometrijskih oblik oziroma dimenzij odvisne od njihove sestave in vgrajenih nečistoč. Zaradi različnih parnih tlakov Cr in Ni naparevanje uporovne zlitine NiCr ni zagotavljalo homogene sestave po celi debelini uporovne plasti. Od hitrosti naparevanja pa je bilo še odvisno, koliko nečistoč je bilo pri tlaku okrog 10^{-3} Pa vgrajenih v kovinsko plast, kar je vplivalo tako na upornost plasti kot tudi na njihov temperaturni koeficient upornosti in je povzročalo neponovljivost proizvodnje uporovnih elementov.^(2,5)

Proizvodnja tankoplastnih elementov na IEVT je zahtevala vsakodnevni večkratni nanos uporovnih in kontaktnih plasti. V sodelovanju s prof. Hofmannom iz MPI-Stuttgart, kjer smo opravljali profilno analizo AES naših vzorcev, se je kmalu pokazala potreba za izdelavo tankih plasti z znano debelino, ki bi jih uporabljali za kalibracijo ionske puške in študij osnovnih procesov, ki potekajo med profilno analizo. Na osnovi svojih izkušenj smo se zato na IEVT odločili za izdelavo prve večplastne strukture, sestavljene iz zaporednih plasti Ni in Cr,^(29,30) ki smo jih na gladke podlage iz stekla nanесли s postopkom naparevanja (slika 3). Izkazalo se je, da smo imeli srečno roko, saj so se notranje fazne meje Ni/Cr in Cr/Ni v večplastni strukturi izkazale za termično stabilne, koeficienta ionskega jedkanja obeh kovin pa sta se razlikovala za manj kot 20 %. Kasneje smo ugotovili, da imajo še ostrejša fazna meja večplastne strukture Ni/Cr, če so nanesene s katodnim naprševanjem. Za našo interno uporabo je prof. dr. Boris Navinšek z Instituta "Jožef Stefan" s svojim sodelavcem Antonom Žabkarjem, univ. dipl. inž. fiz., s to tehniko nanesel večplastne strukture Ni/Cr na gladke silicijeve podlage. Naše preiskave so vzbudile precej pozornosti, in kasneje je dr. J. Fine iz National Bureau



Slika 3: Profilni AES-diagram prve večplastne strukture Ni/Cr, naparjene na IEVT na gladko stekleno podlago z zaporednim napajanjem Cr in Ni iz elektrouporovno ogretyh volframovih ladij. Profilno analizo sem leta 1975 izdelal s spektrometrom Augerjevih elektronov, PHI Mod. 50-500, v času gostovanja na MPI Stuttgart^(29, 30). Auger Peak-to-Peak Height (APPH) pomeni višino Augerjevih vrhov.

of Standards (NBS), Washington, za standardni referenčni material SRM 2135 prav tako izbral večplastne strukture Ni/Cr. Tudi te so izdelali v laboratoriju prof. Navinška, ki je z NBS sodeloval v okviru skupnega projekta. Zanimivo je, da so v ref. 31 navedli, da so se za ta par kovin odločili na podlagi naših izkušenj, obenem pa so preskušali večplastno strukturo Ni/Ag, za katero se je izkazalo, da nima termično stabilnih notranjih faznih mej, ker je bila na njih opažena segregacija Ag, povzročena z ionskim jedkanjem vzorca.⁽³²⁾

Že pred leti je Mednarodna organizacija za standardizacijo (ISO) privzela večplastno strukturo Ni/Cr kot standardni referenčni material, ki ga danes proizvajajo v ZDA (Geller Micro Analytical). Pri tem je treba navesti, da je bil pri ISO že v začetku devetdesetih let ustanovljen tehnični komite ISO/TC 201 (Surface Chemical Analysis), mene pa so imenovali za eksperta v delovnih skupinah za profilno analizo in standarde za profilno analizo. Prof. dr. T. Madey, takratni predsednik Mednarodne zveze za vakuumsko znanost, tehniko in aplikacije (IUVSTA), me je leta 1994 tudi prosil za povezavo med Sekcijo za uporabno znanost površin pri IUVSTA, Povezovalnim komitejem IUVSTA in Tehničnim komitejem ISO/TC 201. Leta 1994 se je v ISO-komite vključil tudi Urad za standardizacijo in meroslovje Republike Slovenije, ki me je imenoval za svojega predstavnika v komiteju ISO/TC 201.

Po nakupu lastne opreme in ustanovitvi Laboratorija za analizo površin in tankih plasti na IEVT smo nadaljevali zelo dobro sodelovanje z Odsekom za tanke plasti in površine na IJS, ki ga je do svoje upokojitve leta 1999 vodil prof. Navinšek, danes pa ga vodi dr. Peter Panjan. Za potrebe preiskav tankoplast-

nih struktur je raziskovalna skupina, ki je specializirana za nanos trdih prevlek, po naših napotkih s katodnim naprševanjem izdelala veliko število modelnih tankoplastnih struktur vrste kovina/kovina, kovina/oksid, kovina/polprevodnik in še druge kombinacije različnih tankoplastnih materialov.^(33,34) Med drugim smo z dr. Panjanom v sodelovanju treh organizacij: IEVT, IJS in Iskra Semicon, izdelali večplastno strukturo Ni/Cr/Cr₂O₃/Ni/Cr na poliranih silicijevih rezinah, ki se še danes uporablja kot interni standardni material podjetja Physical Electronics Ind. Izkazalo se je, da so dvoplastne, troplastne in večplastne strukture primerne za študij, razvoj in optimizacijo samega postopka profilne analize in za preiskave reakcij na notranjih faznih mejah. Na navedenih področjih smo imeli v celotnem obdobju, in še danes, zelo uspešno sodelovanje z več tujimi raziskovalnimi skupinami. Razen najbolj pomembnega sodelovanja s skupino prof. S. Hofmanna in v zadnjem obdobju s prof. E. J. Mittemeijerjem in dr. J. Y. Wangom na MPI v Stuttgartu naj omenim še sodelovanje s profesorji P. B. Barna, A. Barna in M. Menyhardom iz Research Institute for Technical Physics and Materials Science, Budimpešta, v Karlsruheju pa smo sodelovali z dr. E. W. Seibtom iz Kernforschungszentrums Karlsruhe, Institut für Technische Physik.

Največjo odmevnost del je naša raziskovalna skupina imela na področju osnovnih raziskav samega postopka profilne analize, ki so v končni fazi v svetovnem merilu pripeljale do razvoja nove preiskovalne metode, ki je danes poznana kot profilna analiza med vrtenjem vzorca. Naj navedem nekaj napotkov za doseganje optimalne globinske ločljivosti profilnih diagramov, ki ob koncu sedemdesetih let niso bili vsi splošno poznani. Pogoji za natančno profilno analizo je delo v ultravisokem vakuumu sistema spektrometra in uporaba čim bolj čistega žlahtnega plina za ionsko jedkanje vzorcev. Pri vzorcih Ni/Cr z gladko površino smo dosegli boljšo globinsko ločljivost z uporabo ionov Xe⁺, ki imajo večjo maso kot Ar⁺.⁽²⁵⁾ To smo si razlagali z manjšo debelino plasti mešanja atomov in manjšo hrpa-vostjo, povzročeno z ionskim jedkanjem. Med profilno analizo, ki lahko traja tudi več ur, moramo imeti časovno in krajevno konstanten ionski tok, kar omogoča vrstičenje ionskega curka na večji površini. Za natančno analizo je potrebna dobra električna prevodnost vzorca in preprečitev difuzijskih procesov na analiziranem mestu, ki jih lahko povzročita elektronski in/ali ionski curek. Intenzivno hlajenje vzorca onemogoči difuzijo elementov ali jo močno zmanjša in s tem izboljša natančnost analize. Kadar aparaturne možnosti in narava vzorca to dopuščajo, uporabljamo curek primarnih elektronov s čim manj-

šim premerom. Na hrapavih vzorcih naj bo površina, določena s premerom curka elektronov, manjša od površine mikroploskve, ki jo analiziramo.

Pri majhnih vpadnih kotih ionov je priporočljivo uporabljati ionske curke z nižjo energijo, od 0,5 keV do 1,0 keV. Pri večjih vpadnih kotih ionov (poševni vpad ionov pri kotih nad 60°) se zmanjša vpliv ionskega curka na tvorbo nove topografije prvotno gladke površine vzorca, obenem pa se zmanjša tudi debelina plasti mešanja atomov v smeri, pravokotni na površino vzorca. Zato je energija ionov lahko višja, npr. od 5 keV do 10 keV,⁽³⁵⁾ ker s tem povečamo hitrost ionskega jedkanja, ki je med obstreljevanjem vzorcev z ioni nizke energije pri velikih vpadnih kotih razmeroma majhna. Za posamezne materiale, ki se med seboj razlikujejo po kemijski sestavi in kristalni strukturi, je treba tudi v kotnem območju nad 60° ugotoviti najugodnejši vpadni kot ionov, pri katerem ionsko jedkanje povzroči najmanjšo spremembo topografije površine vzorca.

Tehnološki vzorci imajo pogosto hrapavo površino, dosežena globinska ločljivost v območju vpadnih kotov ionov od 0° do 60° pa je odvisna od topografije površine, ki jo določata hrapavost (R_a) in kotna porazdelitev mikroploskev. Za hrapave vzorce je priporočljivo izbrati vpadni kot ionov blizu 0° , ker je s tem zmanjšana možnost senčenja posameznih mikroploskev proti ionskemu curku, zaradi česar se take mikroploskve med profilno analizo ne jedkajo, kar močno poslabša globinsko ločljivost.⁽²⁴⁾ Iz tega izhaja, da ionsko jedkanje hrapavih površin mirujočih vzorcev pri poševnem vpadnem kotu ionov nad 60° ni primerno, ker so vplivi senčenja in redepozicije⁽³⁶⁾ zelo močni.

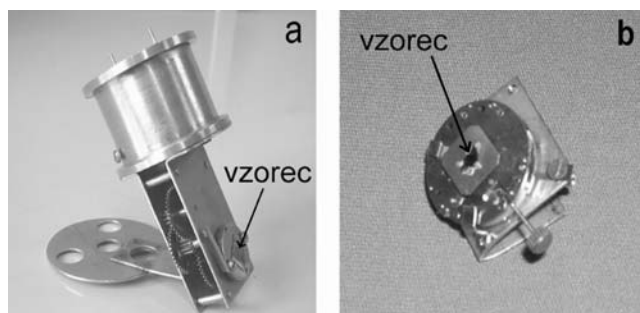
4.1 Profilna analiza med vrtenjem vzorca

Idealno gladke površine imajo tekočine. Realne površine trdnih snovi, ki imajo hrapavost na atomskem nivoju, tudi veljajo za gladke površine. Zaradi interakcije ionskega curka z gladko površino vzorca, ki pa ima lahko nehomogeno sestavo in strukturo ter vgrajene linijske in točkovne napake, se med ionskim jedkanjem poveča hrapavost površine in spremeni kotna porazdelitev mikroploskev. Zaradi svoje kristalne strukture in različno orientiranih kristalnih zrn ter mej med njimi ionsko jedkanje povzroči večje spremembe na površinah kovin kot na vzorcih z amorfnó strukturo. Preiskava topografije površin vzorcev z elektronskim mikroskopom, ki so imeli pred ionskim jedkanjem gladko površino, je pokazala, da je stopnja hrapavosti odvisna od vrste ionov in njihovega vpadnega kota.^(23,35) Vpliv hrapavosti na globinsko ločljivost so v več laboratorijih delno zmanjšali z ionskim jedkanjem med profilno

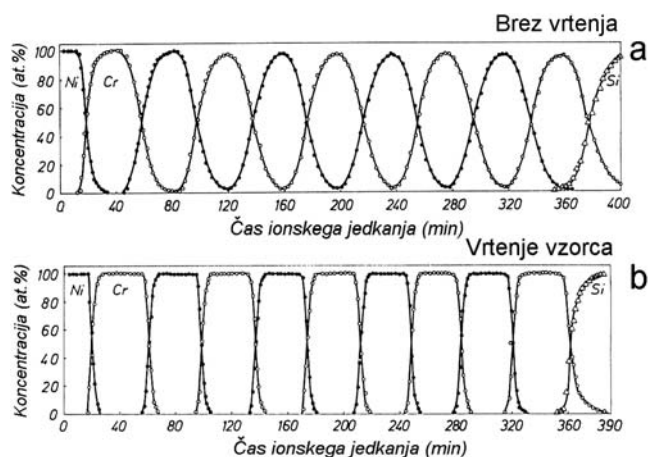
analizo AES z dvema ionskima puškama.^(36,37) S to tehniko so dosegli, da so ioni vpadali na vzorec iz dveh nasprotnih strani pri enakih ali pa pri različnih vpadnih kotih. Predpostavljali smo, da bi z vpadom ionov iz še več strani dosegli še bolj enakomerno ionsko jedkanje površin vzorcev. Praktična izvedba uporabe več ionskih pušk pa zaradi pomanjkanja prostora v vakuumski posodi spektrometra seveda ni bila izvedljiva. Zato smo prišli na idejo, da bi enak učinek, to je zmanjšanje vpliva topografije na globinsko ločljivost, povzročene z ionskim jedkanjem, in zmanjšanje kotne odvisnosti koeficienta razprševanja, dosegli z vrtenjem analiziranega vzorca prečno glede na vpadli curek ionov.

Leta 1983 nosilcev vzorcev, ki bi omogočali njihovo kontinuirno vrtenje med profilno analizo, ni bilo mogoče kupiti. Zato smo začeli lasten razvoj in izdelavo vrtilnega mehanizma primerne velikosti za vgradnjo v vakuumski sistem spektrometra, ki ni smel povzročati onesnaženja sistema, moral pa je biti mehansko stabilen, brez večjih vibracij, obenem pa ni smel imeti magnetnih in električnih vplivov na okolico. Naš prvi, doma izdelan vrtilni mehanizem je imel pogon z manjšim motorjem, ki smo ga vzeli iz starega gramofona. Celotna konstrukcija je bila sicer ustrezna (slika 4 a), zataknilo pa se je pri vgradnji v vakuumski sistem spektrometra. Kljub predhodnemu razplinjanju motor iz gramofona ni bil kompatibilen z ultravisokim vakuumom v sistemu ($p < 10^{-7}$ Pa). Prvi preskusi so bili sicer napravljeni, vendar je bila površina vzorcev zaradi previsokega tlaka v spektrometru, ki ga je povzročala desorpcija ogljikovodikov iz navitja motorja, preveč kontaminirana z ogljikom.

Po večkratnem preskušanju smo uporabili drug vrtilni mehanizem s pogonom na mehansko vzmet. Sliši se učeno, dejansko pa je naš finomehanik Bogdan Podgornik na vrtilno os stare švicarske ure pritržil nosilec (slika 4b), na katerem je bil pritrjen naš vzorec, vse skupaj pa smo postavili na originalni nosilec vzorcev spektrometra Augerjevih elektronov.

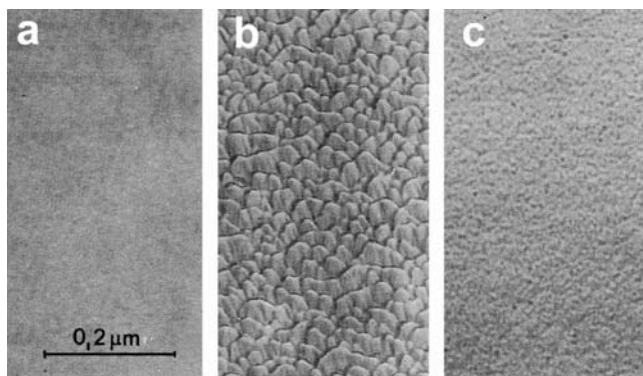


Slika 4: Vrtilni mehanizem (a), ki ni bil kompatibilen z ultravisoko vakuumskim sistemom spektrometra in (b) vrtilni mehanizem na mehansko vzmet, s katerim so bile napravljene prve uspešne preiskave večplastnih struktur z vrtenjem vzorca med profilno analizo⁽³⁸⁾

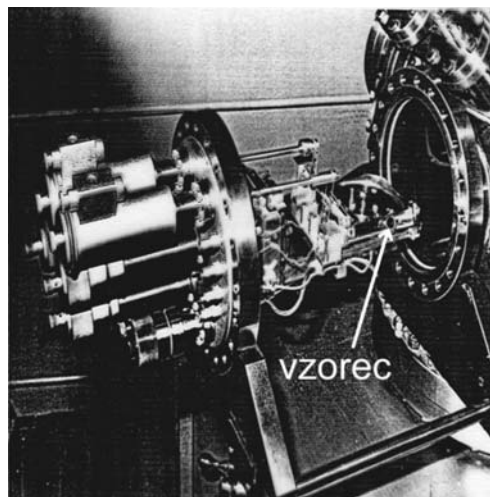


Slika 5: Profilna AES-diagrama napršene večplastne strukture Ni/Cr na gladki podlagi Si-rezine, dobljena pri enakih analiznih parametrih z ionskim jedkanjem s 5 keV Ar⁺; (a) brez vrtenja med profilno analizo in (b) z vrtenjem vzorca z 1 r/min⁽³⁸⁾

Tudi pri tej izvedbi ni potekalo vse gladko, saj se je naviti vrtilni mehanizem ustavil, še preden smo po dveh dneh v vakuumski posodi spektrometra dosegli ultravisokovakuumske razmere. Naslednja izboljšava je bila v tem, da smo vrtilni mehanizem sprožili zunaj vakuumskega sistema, ko je bil v njem že dosežen ultravisoki vakuum. Primerjava profilnih diagramov mirujočega in vrtečega vzorca Ni/Cr je pokazala bistveno izboljšanje globinske ločljivosti,⁽³⁸⁾ če se je vzorec med profilno analizo vrtel (slika 5 a, b). Preiskave površin vzorcev so pokazale, da je to zaradi tega, ker je hrapavost površine vzorca, ki se je vrtel med ionskim jedkanjem, precej manjša kot na mirujočem vzorcu (slika 6 a, b). Prvič smo tudi dosegli, da je bila globinska ločljivost v profilnih diagramih neodvisna od globine ionskega jedkanja, kar je bilo za takratne čase popolna novost in je še danes zelo pomembno za doseganje natančne profilne



Slika 6: TEM-slike topografije površin vzorcev Ni/Cr: (a) površina Ni pred ionskim jedkanjem in (b, c) površini plasti Cr, okrog 400 nm pod prvotno površino v bližini fazne meje Cr/Si po ionskem jedkanju z 1 keV Ar⁺ pri vpadnem kotu ionov 57° (b) brez vrtenja vzorca in (c) pri vpadnem kotu ionov 66° in z vrtenjem vzorca med profilno AES-analizo⁽²³⁾. Za izdelavo slik je uporabljena tehnika ogljikove replike in senčenje s Pt.



Slika 7: Izboljšan vrtilni mehanizem, ki omogoča izbiro nagibnega kota in hitrosti vrtenja vzorca. Vgrajen je na originalni nosilec vzorcev spektrometra SAM, PHI Mod. 545A, in je še danes v uporabi.

analize. Kasneje je sodelavec Marjan Drab, univ. dipl. inž. stroj., izdelal izboljšan vrtilni mehanizem, ki omogoča nagib vzorca od 10° do 90° in vrtenje v mejah od 0,5 r/min do 10 r/min in ga še danes uporabljamo (slika 7).⁽³⁹⁾

Postopek profilne analize med vrtenjem vzorca smo patentno zaščitili⁽⁴⁰⁾ in ga ponudili v odkup takrat vsem največjim svetovnim proizvajalcem instrumentov za analizo površin. Zanimanje za odkup pravic za uporabo je kmalu pokazalo podjetje Physical Electronics Ind. iz ZDA. Predstavitveno predavanje sem imel tudi pri podjetju Leybold-Heraeus v Kölnu, Zvezna Republika Nemčija, vendar je to v tistem obdobju že opuščalo proizvodnjo instrumentov za analizo površin. Drugi dve proizvajalki: VG Scientific Limited, Anglija, in JEOL, Japonska, pa sta odgovorili, da ju postopek ne zanima. Na podlagi teh odgovorov vodstvo IEVT ni hotelo plačati pristojbine, potrebne za zaščito patenta zunaj Jugoslavije, čeprav je Patentna pisarna zagotovila za to potrebna devizna sredstva. Podjetje Physical Electronics Ind. je odkupilo ekskluzivno pravico za uporabo nove analizne tehnike in jo zaščitilo na ameriškem področju z oznako "Zalar™ Rotation".⁽⁴¹⁾ Omenjeni angleško in japonsko podjetje pa sta po pridobitvi vseh informacij že po nekaj letih v svoje instrumente začeli vgrajevati svoje vrtilne mehanizme, s tem da so nas kot inovatorje v celoti ignorirali in metodo tudi imenovali po svoje. Metoda vrtenja vzorca se danes uporablja za profilno analizo v kombinaciji z ionskim jedkanjem pri vseh najpomembnejših metodah za analizo površin, kot so AES, XPS in SIMS.^(42–44)

Razvoj na področju spektroskopije Augerjevih elektronov je pripeljal do izboljšane zmogljivosti spektrometrov, predvsem kar zadeva lateralno (10 nm)

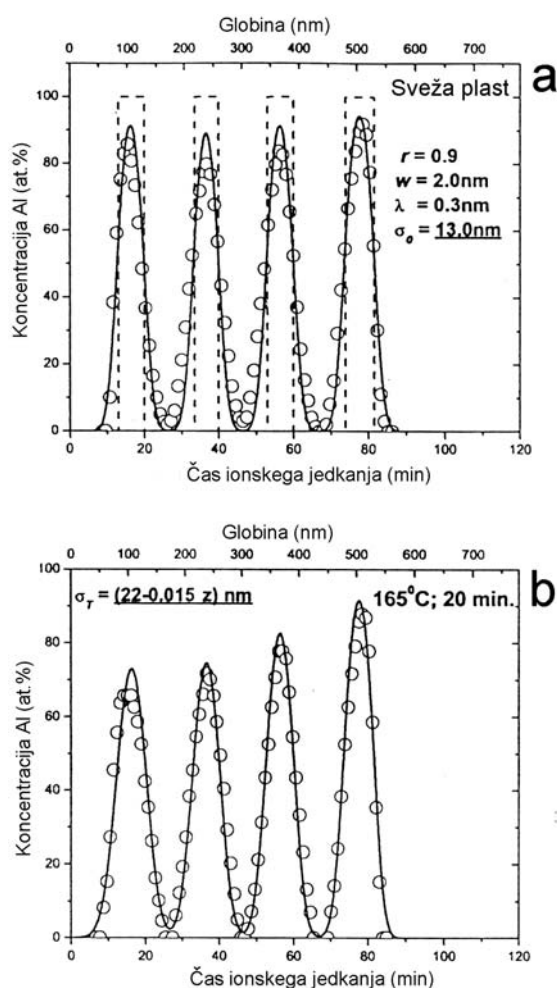
in globinsko ločljivosti (1–2 nm) in deloma tudi energijsko ločljivost. Računalniška tehnika omogoča hitro zajemanje analiznih rezultatov in njihovo kvantifikacijo. V zadnjih letih se vse več uporabljajo računalniški programi, kot sta TRIM in MRI, ki omogočajo teoretičen izračun in rekonstrukcijo profilnih diagramov. Naša raziskovalna skupina na tem področju intenzivno sodeluje z obema že omenjenima institucijama iz Stuttgarta^(45–47) in Budimpešte.^(28,48) Teoretični model MRI, ki ga je razvil prof. Hofmann, omogoča izračun profilnega diagrama (slika 8), ki ga primerjamo z eksperimentalno izmerjenim.⁽⁴⁹⁾ Prilagajanje teoretičnega profila z eksperimentalnim poteka s spreminjanjem posa-

meznih prispevkov k funkciji globinske ločljivosti zaradi vplivov mešanja atomov analiziranega vzorca med ionskim jedkanjem (M), hrapavosti površine (R) in informacijske globine (I), ki je povezana z neelastično srednjo prosto potjo Augerjevih elektronov.⁽⁴⁵⁾ Model je danes razširjen in upošteva še vplive prednostnega ionskega jedkanja v dvokomponentnem sistemu⁽⁴⁹⁾ in v najnovejšem času še povratno sipanje elektronov.^(47,50,51) Moderna elektronika danes registrira zapis Augerjevih vrhov v nediferencirani obliki $N(E)$, kar omogoča pridobitev tudi nekaterih kemijskih informacij po profilu analiziranega vzorca. Vendar je za te namene seveda bolj uporabna metoda XPS, s katero je z energijskim premikom vrhov fotoelektronov mogoče natančno spremljati kemijsko stanje elementov v odvisnosti od časa ionskega jedkanja oziroma od analizne globine.⁽⁵²⁾

5 IZOBRAŽEVALNA DEJAVNOST IN PEDAGOŠKO DELO

Sodelavci Laboratorija za analizo površin in tankih plasti smo rezultate svojega dela objavljali doma, še več pa v tujini, in o njih poročali na konferencah in strokovnih srečanjih. V začetku metoda AES v Jugoslaviji ni bila poznana in jo je bilo treba predstaviti na konferencah in še posebej posameznim industrijskim partnerjem. Naj navedem zanimiv podatek, da smo z nastopom na vsaki domači konferenci pridobili po enega do dva interesenta, ki sta potem svoje vzorce prinašala v preiskavo v naš laboratorij. Število interesentov se je večalo do sredine osemdesetih let, nato pa se je po razpadu Jugoslavije zaradi političnih razlogov in slabe ekonomske situacije bivših republik in iz istih razlogov tudi z nekaterimi industrijskimi partnerji v Sloveniji sodelovanje enostavno prekinilo.

Sodelavci laboratorija smo vseskozi skrbeli tudi za izobraževanje mlajših sodelavcev in študentov. Najprej je to potekalo na Osnovnih tečajih o vakuumski tehniki v okviru Društva za vakuumsko tehniko Slovenije. Kmalu pa smo se vključili tudi v pedagoški proces na Univerzi v Ljubljani in kasneje tudi na Univerzi v Mariboru. Že v letih 1987/88 in 1988/89 sem imel kot predavatelj iz prakse v manjšem obsegu predavanja za študente podiplomce na FNT, VTOZD Kemija in kemijska tehnologija, v okviru predmeta "Izbrane metode instrumentalne analize – metode za analizo površin". V letih 1988/89 sem imel v okviru predmeta "Preiskovalne metode" podobna predavanja tudi za podiplomce, vpisane na metalurgiji. Od leta 1995 dalje izvajamo redna predavanja in vaje na Naravoslovnotehniški fakulteti v Ljubljani, Oddelek za materiale in metalurgijo, tretji letnik, v okviru predmeta "Analiza strukture in sestave" in od



Slika 8: Merjena koncentracijska profila Al (krogci) v večplastni strukturi Si/Al in koncentracijska profila, izračunana z modelom MRI (polna črta), upoštevajoč prispevke k funkciji globinske ločljivosti, ki so navedeni za svežo plast na sliki (a): r – razmerje hitrosti ionskega jedkanja Z_{Al}/Z_{Si} , w – debelina področja mešanja atomov, λ – izstopna globina Augerjevih elektronov Al (68 eV) in σ_0 – parameter hrapavosti. S črtkano črto je označena lega plasti Al v večplastni strukturi Si/Al. Pri vzorcu, toplotno obdelanem 20 min pri 165 °C, se spremeni samo parameter hrapavosti, ker je v σ_T vključen še prispevek k razširitvi fazne meje zaradi difuzijskega procesa. Enačba $2Dt = \Delta\sigma_T^2 - \sigma_0^2$ omogoča izračun efektivnega difuzijskega koeficienta D , pri čemer je t čas toplotne obdelave.⁽⁴⁹⁾

leta 2000 dalje sem na podiplomskem študiju nosilec dveh predmetov "Fizika in kemija površin" in "Analiza površin". Od leta 1995 sem na Univerzi v Mariboru na Fakulteti za računalništvo in informatiko sodeloval pri podiplomskem študiju programa "Elektronska vakuumška tehnologija" s predmetom "Metode za karakterizacijo površin". Tudi na Mednarodni podiplomski šoli Jožefa Stefana so v okviru predmeta "Vakuumistika" predvidena poglavja o metodah za analizo površin.

V našem laboratoriju študentje opravljajo vaje in preiskave vzorcev, ki jih izberejo po svoji presoji glede na predvidene teme magistrskih ali doktoratov, dobljene rezultate pa nato uporabijo pri izdelavi seminarskih nalog. Laboratorij ima posodobljeno starejšo opremo in dva nova instrumenta, ki omogočajo naslednje preiskovalne metode: AES, XPS, AFM, SEM in EDXS. Navedene tehnike omogočajo preiskavo površin trdnih snovi in tankih plasti, ki so osnova za diplomska, magistrska in doktorska dela, ki se v tem laboratoriju izvajajo vse od svoje ustanovitve.

6 DRUGI SPEKTROMETRI AUGERJEVIH ELEKTRONOV V SLOVENIJI

Uporaba metod za analizo površin se je tako na področju osnovnih raziskav kot pri preiskavi industrijskih vzorcev močno uveljavila v Sloveniji, še bolj pa v tujih razvitih državah. V Sloveniji imamo razen opisanega spektrometra Augerjevih elektronov, ki je bil nabavljen in postavljen na IEVT¹, še več drugih podobnih instrumentov. Diplomanta V. Nemanič in M. Žumer sta leta 1981 na IEVT pod vodstvom mentorja prof. dr. E. Kanskega in s pomočjo strokovnih sodelavcev IEVT izdelala iz domačih in tujih sestavnih delov eksperimentalni spektrometer Augerjevih elektronov,^(53,54) s katerim je bilo opravljenih več preiskav, vendar danes ni več v uporabi.

Na Inštitutu za kovinske materiale in tehnologije v Ljubljani je skupina, ki jo vodi doc. dr. Monika Jenko, leta 1997 nabavila moderno kombinirano napravo AES/XPS, VG-Scientific Microlab 310-F, ki ima kot AES-instrument zelo dobro lateralno ločljivost, nekaj 10 nm, uporabljajo pa jo za preiskavo različnih kovinskih materialov.^(55,56) Preiskujejo tudi oksidne plasti,⁽⁵⁷⁾ karbide⁽⁵⁸⁾ in magnetne materiale, izdelane na osnovi praškovne metalurgije,⁽⁵⁹⁾ z mednarodnim sodelovanjem pa so se uveljavili tudi na področju preiskav procesov segregacije na elektroplodčevinah.^(60,61)

Na IJS sta instalirani tudi dve manj zmogljivi napravi, in sicer ima dr. Darko Hanžel v svojem laboratoriju instrument AES/SIMS, PHI 595, podjetja Physical Electronics, ki je bil kupljen leta 1997 kot 10 let stara rabljena oprema, druga pa je kombinirana eksperimentalna naprava, Spectaleed LEED/Auger, nemškega podjetja Omicron GmbH, ki jo prof. dr. Albert Prodan od leta 1994 uporablja kot pripomoček pri osnovnih preiskavah površin, pretežno kovinskih materialov z metodo STM.

7 ZAHVALA

Za uspešno sodelovanje na področju spektroskopije Augerjevih elektronov se zahvaljujem svojima dolgoletnima sodelavcema, Borutu Pračku, univ. dipl. inž. met., in dr. Janezu Kovaču, univ. dipl. inž. fiz. Obema gre zahvala tudi za tehnično pomoč pri pripravi slikovnega materiala za objavo tega članka.

8 LITERATURA

- ¹E. Kansky, Pomen analize površin trdnih snovi za raziskave in proizvodnjo sestavnih delov za elektroniko, Zbornik konference ETAN, Ljubljana, (1974), 307
- ²A. Zalar, AES-Konzentrations-Tiefenprofile und elektrische Eigenschaften von NiCr-Schichten, Grenzflächenprobleme II, MPI-IEVT, Stuttgart, (1975), 109–112
- ³M. Murko Jezovšek, Analysis of Contact Layers in Reed Contacts with AES, Thin Solid Films 32 (1976) 366
- ⁴M. Murko Jezovšek, Analiza površin in profilov električnih kontaktov s spektroskopijo Augerjevih elektronov, Magistrsko delo, Univerza v Ljubljani, Fakulteta za naravoslovje in tehnologijo, (1976)
- ⁵S. Hofmann, A. Zalar, Correlation Between Electrical Properties and AES-Concentration Depth Profiles of NiCr Thin Films, Thin Solid Films 39 (1976), 219–225
- ⁶T. A. Carlson, Photoelectron and Auger Spectroscopy, 2. izdaja, Plenum Press, New York, 1975
- ⁷C. R. Brundle, A. D. Baker, Electron Spectroscopy, Theory, Techniques and Applications, Academic Press Inc., London, 1977
- ⁸A. Zalar, Spektroskopija Augerjevih elektronov, 8. Jugoslovanski vakuumski kongres, Bled, Bilten JUVAK 17, ur. J. Gasperič (1979), 397–411
- ⁹A. Zalar, Spektroskopija Augerjevih elektronov, Elektrotehniški vestnik 2–3 (1980), 61–69
- ¹⁰E. Kansky, A. Zalar, S. Jerič, J. Lenassi, Preiskave čiščenja monokristalnih površin GaAs, VIII Jugoslovanski vakuumski kongres, Bilten 17, DVTS, Bled (1979), 451–460
- ¹¹M. Jenko, E. Kansky, E. Erjavec, B. Praček, AES Studies of Surface Phenomena on Liquid Indium Solder, Vacuum 38 (1988), 8–10
- ¹²M. Jenko, S. Jerič, B. Praček, B. Erjavec, Studies of Surface Phenomena on Liquid InSn Solder at Fluxless Vacuum Soldering, Vuoto 20, No 2 (1990), 350–353
- ¹³M. Jenko, F. Vodopivec, A. Osojnik, B. Praček, Študij segregacije na površini neorientirane elektro pločevine z metodo AES, Vakuumist 25 (1991), 6–9
- ¹⁴M. Jenko, F. Vodopivec, B. Praček, Surface Segregation of Antimony in Fe-Si Steel for Grain Oriented Sheets, Appl. Surf. Sci. 70/71 (1993), 118–122
- ¹⁵B. Jenko, A. Zalar, M. Murko-Jezovšek, Uporaba računalnika pri vrednotenju spektrov Augerjevih elektronov, VIII Jugoslovanski vakuumski kongres, Bilten 17, DVTS, Bled (1979), 423–427

¹ Laboratorij za analizo površin in tankih plasti, v katerem je bil postavljen prvi spektrometer Augerjevih elektronov v Sloveniji, je od leta 1977 do 1995 deloval v okviru IEVT, v času njegovega ukinjanja je laboratorij deloval v okviru Inštituta za tehnologijo površin in optoelektroniko (ITPO), in sicer do marca 2003, ko je bil ITPO po sklepu Vlade Republike Slovenije priključen na IJS. Laboratorij sedaj uspešno deluje v okviru Odseka za tehnologijo površin in optoelektroniko (F-4) na IJS.

- ¹⁶B. Jenko, K. Jovanoski, A. Zalar, Uporaba miniračunalnika pri profilni analizi AES, XXIV Jugosovanska konferencija ETAN-a, Priština (1980), 1.265–1.268
- ¹⁷J. Kovač, T. Bogataj, A. Zalar, Optimized Linear Decomposition of Data Obtained During AES Depth Profiling, *Surf. Interface Anal.* 29 (2000), 190–194
- ¹⁸S. Hofmann, Depth Profiling in AES and XPS, v knjigi D. Briggs, M. P. Seah (urednika), *Practical Surface Analysis*, sec. edition, Vol. 1–Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy, John Wiley and Sons, Chichester (1990), 143–199
- ¹⁹T. Wagner, J. Y. Wang, S. Hofmann, v knjigi D. Briggs, J. T. Grant (urednika), *Surface Analysis by Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy*, IM Publications, Chichester (2003), 619–649
- ²⁰L. E. Davis, N. C. MacDonald, P. W. Palmberg, G. E. Riach, R. E. Weber, *Handbook of Auger Electron Spectroscopy*, Physical Electronics Ind., Eden Prairie (1976)
- ²¹M. P. Seah, Quantification of AES and XPS, v knjigi navedeni v ref. 18, 201–255
- ²²M. P. Seah, Quantification of AES and XPS, v knjigi navedeni v ref. 19, 345–375
- ²³A. Zalar, Auger Electron Spectroscopy Depth Profiling During Sample Rotation, *Surf. Interface Anal.* 9 (1986), 41–46
- ²⁴A. Zalar, S. Hofmann, Influence of Ion Energy, Incidence Angle and Surface Roughness on Depth Resolution in AES Sputter Profiling of Multilayer Cr/Ni Thin Films, *Nucl. Instr. a. Meth. Phys. Res. B* 18 (1987), 655–658
- ²⁵J. Liday, R. Harman, G. Badin, J. Breza, A. Zalar, Auger Electron Spectroscopy Composition Depth Profiling of Cr/Ni Multilayer Structures using Ar⁺ and Xe⁺ Ions, *Thin Solid Films* 208 (1992), 290
- ²⁶S. Hofmann, A. Rar, Ultrahigh Resolution in Sputter Depth Profiling with Auger Electron Spectroscopy using Ionized SF₆ Molecules as Primary Ions, *J. J. Appl. Phys. Part 2-Letters* 37(6B) (1998), L758–L760
- ²⁷S. Sun, A. Wucher, C. Szakal, N. Winograd, Depth Profiling of Polycrystalline Multilayers Using a Buckminsterfullerene Projectile, *Appl. Phys. Lett.* 84 (25) (2004), 5177–5179
- ²⁸A. Barna, M. Menyhard, L. Kotis, Gy. J. Kovacs, G. Radnóczy, A. Zalar, P. Panjan, Unexpectedly High Sputtering Yield of Carbon at Grazing Angle of Incidence Ion Bombardment, *J. Appl. Phys.* 98 (2005) 024901-1-024901-6
- ²⁹S. Hofmann, J. Erlewein, A. Zalar, Depth Resolution and Surface Roughness Effects in AES Sputter Profiling of NiCr Multilayer Sandwich Samples, *Thin Solid Films* 43 (1977), 275–283
- ³⁰S. Hofmann, A. Zalar, Auger Electron Spectroscopy Depth Profiling of Ni/Cr Multilayers by Sputtering with N⁺ Ions, *Thin Solid Films* 60 (1979), 201–211
- ³¹J. Fine, B. Navinšek, F. Davarya, T. D. Andreadis, Sputter Depth Profiles of Ni/Cr Thin-Film Structures Obtained From the Emission of Auger Electrons and X-Rays, *J. Vac. Sci. Technol.*, 20 (1982), 449–462
- ³²J. Fine, T. D. Andreadis, F. Davarya, Kinetics of Sputter-Enhanced Surface Segregation at Ni/Ag Interface, *J. Vac. Sci. Technol. A-Vac. Surf. and Films* 1(2) (1983), 507–508
- ³³A. Zalar, P. Panjan, V. Kraševac, S. Hofmann, Alternative Model Multilayer Structures for Depth Profiling Studies, *Surf. Interface Anal.* 19 (1992), 50–54
- ³⁴A. Zalar, B. Praček, M. Drab, S. Hofmann, P. Panjan, V. Kraševac, AES, XPS and TEM Characterization of Metal/Oxide Multilayers, *Vacuum* 43, No. 5–7(1992), 489–493
- ³⁵A. Zalar, E. W. Seibt, P. Panjan, AES Sputter Depth Profiling of Cr/Ni Multilayers Using, Ar, O and N Ions, *Vacuum* 40 (1990), 71–75
- ³⁶S. Hofmann, A. Zalar, Depth Resolution Improvement in AES Sputter Profiling of Ni/Cr Multilayers on Rough Substrates Using Two Ion Beams, *Surf. Interface Anal.*, 10 (1987), 7–12
- ³⁷M. Keenlyside, F. H. Stott, G. C. Wood, Ion Sputtering in the Surface Analysis of Practical Surfaces, *Surf. Interface Anal.* 5 (1983), 64–70
- ³⁸A. Zalar, Improved Depth Resolution by Sample Rotation During Auger Electron Spectroscopy Depth Profiling, *Thin Solid Films* 124 (1985), 223–230
- ³⁹M. Drab, A. Zalar, Rotacijski manipulator vzorcev v ultravisokovakujski komori spektrometra Augerjevih elektronov, XI Jug. vakujski kongres, Gozd Martuljek, ur. A. Pregelj in sod., DVTS, Bilten JUVAK 24 (1990), 82–86
- ⁴⁰Patentna prijava, Postopek za določanje globinske sestave vzorca, P 1697/84, IEVT (A. Zalar, B. Podgornik), Ljubljana, 1984
- ⁴¹S. P. Clough, D. F. Paul, Auger Depth Profiling with Zalar™ Rotation, PHI Interface, 10, No 4 (1988), 8–10
- ⁴²A. Zalar, S. Hofmann, Comparison of Rotational Depth Profiling with AES and XPS, *Appl. Surf. Sci.* 68 (1993), 361–367
- ⁴³E.-H. Cirlin, J. J. Vajo, R. E. Doty, T.C. Hasenberg, Ion-Induced Topography, Depth Resolution, and Ion Yield During Secondary Ion Mass Spectrometry Depth Profiling of a GaAs/AlGaAs superlattice: Effects of Sample Rotation, *J. Vac. Sci. Technol. A9* (3) (1991), 1395–1401
- ⁴⁴S. Hofmann, A. Zalar, E.-H. Cirlin, J. J. Vajo, H. J. Mathieu, P. Panjan, Interlaboratory Comparison of the depth Resolution in Sputter Depth Profiling of Ni/Cr Multilayers with and without Sample Rotation Using AES, XPS and SIMS, *Surf. Interface Anal.* 20 (1993), 621–626
- ⁴⁵S. Hofmann, Atomic Mixing, Surface Roughness and Information Depth in High-resolution AES Depth Profiling of GaAs/AlAs Superlattice Structure, *Surf. Interface Anal.* 21 (1994), 673–678
- ⁴⁶J. Kovač, A. Zalar, Quantitative Evaluation of Contributions to Interface Broadening in Metallic/Silicon Multilayers, *Surf. Interface Anal.* 36 (2004), 841–844
- ⁴⁷A. Zalar, J. Kovač, B. Praček, S. Hofmann, P. Panjan, AES Depth Profiling and Interface Analysis of C/Ta Bilayers, *Appl. Surf. Sci.* 252 (2005), 2056–2062
- ⁴⁸A. Barna, M. Menyhard, G. Zsolt, N. Q. Khanh, A. Zalar, P. Panjan, Relative Sputter Rate Measured in Cu/Co Multilayer Using Ar⁺ Ion Bombardment at Grazing Angle of Incidence, *J. Vac. Sci. Technol. A21* (1) (2003), 196–200
- ⁴⁹J. Y. Wang, A. Zalar, Y. H. Zhao, E. J. Mittemeijer, Determination of the Interdiffusion Coefficient for Si/Al Multilayers by Auger Electron Spectroscopical Sputter Depth Profiling, *Thin Solid Films* 433 (2003), 92–96
- ⁵⁰S. Hofmann, J. Y. Wang, Implementing the Electron Backscattering Factor in Quantitative Sputter Depth Profiling Using AES, *Surf. Interface Anal.* 39 (4) (2007), 324–330
- ⁵¹S. Hofmann, J. Y. Wang, A. Zalar, Backscattering Effect in Quantitative AES Sputter Depth Profiling of Multilayers, *Surf. Interface Anal.* (2007), v tisku
- ⁵²J. Kovač, A. Zalar, Zmogljivost rentgenskega fotoelektronskega spektrometra (XPS) na Institutu "Jožef Stefan", *Vakuumist* 25/3 (2005), 31–36
- ⁵³M. Žumer, Načrtovanje, izdelava in preizkus ultra visokovakujskega sistema za spektrometer na Augerjeve elektrone, Diplomsko delo, Univerza v Ljubljani, Fakulteta za naravoslovje in tehnologijo, TOZD fizika, 1981
- ⁵⁴V. Nemanič, Nameštitev in umeritev analizatorja Augerjevih elektronov, Diplomsko delo, Univerza v Ljubljani, Fakulteta za naravoslovje in tehnologijo, TOZD fizika, 1981
- ⁵⁵M. Jenko, The New Research Equipment for Surface Characterization of Materials at the Institute of Metals and Technology, *Kovine zlit. tehnol.* 31 (6) (1997), 519–520
- ⁵⁶M. Jenko, Dj. Mandrino, Uporaba površinske analitske tehnike HRAES pri raziskavah jekel, *Kovine zlit. tehnol.* 33 (3/4) (1999), 181–183
- ⁵⁷Dj. Mandrino, M. Jenko, V. Prešeren, HRAES and XPS Studies of Oxide Layer Formed on Electrical Steel, *Kovine zlit. tehnol.* 33 (6) (1999), 419–422
- ⁵⁸D. A. Skobir, M. Jenko, Dj. Mandrino, The Characterization of Various Chromium Carbide Compounds in X20CrMoV121 Steel, *Surf. Interface Anal.* 36 (2004), 94–944
- ⁵⁹Dj. Mandrino, M. Godec, P. Škraba, B. Šuštaršič, M. Jenko, AES, XPS and EDS Analyses of an Iron-Based Magnetic Powder and an SMC Material, *Surf. Interface Anal.* 38 (2004), 912–916
- ⁶⁰M. Jenko, J. Fine, Dj. Mandrino, Effect of Selenium Surface Segregation on the Texture of a Selenium-doped FeSi Alloy, *Surf. Interface Anal.* 30 (2000), 350–353
- ⁶¹J. Janovec, M. Jenko, J. Pokluda, B. Vlach, P. Lejček, M. Svoboda, P. Šandera, Effect of Grain Boundary Segregation on Mechanical Properties of P-doped Fe-Si Base Alloys, *Mater. Sci. Forum* 482 (2005), 191–194

NAČRTOVANJE IN IZDELAVA ULTRAVISOKOVAKUUMSKEGA KRIOSTATA S HELIJEVO KOPELJO ZA VRSTIČNO TUNELSKO MIKROSKOPIJO

Erik Zupanič, Rok Žitko, Albert Prodan, Igor Muševič

Institut "Jožef Stefan", Jamova 39, 1000 Ljubljana

POVZETEK

Razvoj kriogenske tehnike danes omogoča preiskovanje lastnosti snovi in opazovanje pojavov pri temperaturah blizu absolutne ničle. Znižana temperatura zmanjšuje električni šum in povečuje stabilnost merilnih inštrumentov. Z nižanjem temperature opazovanja sistema se zmanjšuje velikost termičnih fluktuacij, kar zavrača difuzijo in omogoča opazovanje zanimivih kvantnih pojavov ter manipuliranje adsorbatov in rekonstruiranje površine na atomskem nivoju. Tako je nizkotemperaturni vrstični tunnelski mikroskop postal ne le zelo natančen merilni inštrument, ampak tudi obetavno nanotehnološko orodje. Opisana sta načrtovanje in gradnja ultravisokovakuumskega kriostata s helijevo kopeljo, namenjenega delu pri temperaturah pod 10 K.

Design and construction of an ultrahigh vacuum helium bath cryostat for scanning tunneling microscopy

ABSTRACT

Constant development of cryogenic techniques makes possible studies of various physical properties and phenomena at ever lower temperatures. Lowering the temperature of the instrument not only reduces thermal noise, but also largely improves the mechanical stability of the entire system. At lower temperatures the reduced scale of the thermal fluctuations in the sample, $k_B T$, allows detection of fascinating quantum phenomena and makes possible low-temperature manipulation and restructuring at an atomic scale. Thus, a low-temperature scanning tunneling microscope (STM) is, in addition to being a very precise measuring instrument, also becoming an important nanotechnological tool. We describe the design and construction of an ultra-high vacuum liquid helium bath cryostat for STM operation at temperatures below 10 K.

1 UVOD

Začetki kriogenske tehnike segajo v drugo polovico 19. stoletja, ko so ugotovili, da je mogoče pline, kot so kisik, dušik in vodik, iz zraka z ustreznimi pripravami in postopki utekočiniti.^(1,2) Utekočinjeni plini imajo pri navadnem tlaku temperaturo daleč pod lediščem vode (tabela 1) in so jih že uporabljali za hlajenje kovin, ki so kazale pri teh temperaturah zanimive lastnosti. Pred tem je sicer že uspelo utekočiniti nekatere pline, kot so etileter, amonijak in žveplov dioksid, ki pa so zaradi svoje strupenosti manj primerni za uporabo. Razvoj se je nadaljeval z iznajdbo steklene Dewarjeve posode za shranjevanje kriogenih tekočin konec stoletja, leta 1908 pa je prvič uspelo utekočiniti tudi helij, snov z najnižjo znano temperaturo vrelišča. Prav odkritji faznega prehoda v tekočem heliju (kar se je kasneje izkazalo za prvi primer superfluidnosti) ter superprevodnosti živega srebra pomenita začetek nizko-

temperaturnih raziskav v dvajsetem stoletju. Nadaljnji razvoj kriogenske tehnike so omogočile iznajdba in komercializacija helijevega kriostata leta 1946, dilucijskega hladilnika, s katerim je mogoče doseči milikelvinsko temperaturno območje, ter kombiniranih hladilnikov, ki mejo najnižjih dosegljivih temperatur dodatno znižujejo.

Tabela 1: Temperature vrelišč največkrat uporabljenih kriogenih tekočin⁽³⁾

	$T_{\text{vrelišča}} (p = 1 \text{ bar})/\text{K}$
^3He	3,20
^4He	4,22
N_2	77,35
O_2	90,15

Kriostat je naprava, ki omogoča ohlajanje vzorcev ali merilnih inštrumentov s kriogenimi tekočinami. Danes se v laboratorijih največkrat uporabljajo ultravisokovakuumski kriostati, ki se hladijo s tekočim dušikom (LN_2) in tekočim helijem (LHe). Razvitih je več vrst kriostatov, vsak tip pa ima prednosti in pomanjkljivosti.^(3,4) Po principu delovanja delimo kriostate v grobem na pretočne in na tiste s kopeljo. Kriostati s kopeljo se navadno uporabljajo takrat, ko je treba hladiti večje dele merilnih inštrumentov dalj časa in ko so ti občutljivi za tresljaje, ki nastajajo pri pretakanju tekočin. Kriostati s kopeljo namreč vsebujejo dovolj velike količine kriogenih tekočin, da ostanejo hladni brez dotakanja ali drugega vzdrževanja nekaj ur ali celo nekaj mesecev, vir tresljajev pa je le vretje kriogenih tekočin. Nasprotno pa pretočni kriostati omogočajo hitro ohlajanje manjših delov inštrumentov za krajši čas, pri čemer so tresljaji kriostata, ki so posledica pretakanja kriogene tekočine, v določeni meri vedno prisotni. Pretočni kriostati so v primerjavi s kriostati s kopeljo manjši in manj učinkoviti (poraba kriogenih tekočin in dosežena končna temperatura sta navadno višji, hladilna moč pa manjša). Na trgu je sedaj kar nekaj proizvajalcev standardnih kriostatov različnih tipov, kakovosti in cenovnih razredov (Oxford Instruments, Jannis ...).

Tipični vakuumski kriostat^(1,3,5) s helijevo kopeljo je sestavljen iz nosilnega toplega dela, ki se hkrati uporablja kot vakuumsko posoda, in notranjega ohlajenega in od okolice toplotno izoliranega dela, ki je hladno mesto za toplotno sidranje merilnega inštrumenta in/ali vzorca. Vakuum je odlična toplotna

izolacija, k manjšemu prenosu toplote pa prispevajo tudi hlajeni ali toplotno izolirani sevalni (odbojni) ščiti in v nekaterih primerih večplastna superizolacija.

Vrstični tunelski mikroskop je vsestransko orodje v fiziki površin in pri preiskavi materialov, saj omogoča poleg slikanja topografije in površinskih elektronskih stanj tudi spektroskopske meritve, podatomska globinska in prečna ločljivost pa dovoljuje načrtno premikanje molekul in celo atomov ter druge manipulacije s površinskimi nanoskopskimi delci.⁽⁶⁾ Za nanotehnologijo je zato zelo pomemben razvoj nizkotemperaturnih vrstičnih tunelskih mikroskopov (angl. low-temperature scanning tunneling microscope, LT-STM), katerih delovne temperature so nižje od 10 K. Prvi nizkotemperaturni vrstični tunelski mikroskop,⁽⁷⁾ ki je deloval pri temperaturi 15 K, je bil razvit leta 1984 in je s kasnejšimi izboljšavami⁽⁸⁾ pomenil nov zagon v nanoznanosti. Prednosti dela pri nizkih temperaturah so poleg boljše stabilnosti samega inštrumenta in zmanjšanega električnega šuma tudi večja stabilnost površin in nanoskopskih delcev na površinah, kar je posledica močno upočasnjene difuzije. Slabe strani so časovna potratnost takih eksperimentov, visoke cene inštrumentov in delo, ki poleg posebne opreme zahteva veliko znanja in izkušenj.

2 NAČRTOVANJE KRIOSTATA

Na Odseku za fiziko trdne snovi IJS smo razvili in izdelali ultravisokovakuumske kriostat s helijevo kopeljo, ki je prilagojen za delo z vrstičnim tunelskim mikroskopom. Kriostat naj bi ob upoštevanju geometrijskih omejitev in zagotavljanju potrebnega prostora za merilno glavo mikroskopa omogočal čim daljši čas obratovanja med dvema polnjenjima utekočinjenih kriogenih plinov. Med nadaljnjimi zahtevami je bila pomembna tudi možnost nastavljanja helijeve posode po višini in nagibu ter enostavno razstavljanje, ki naj bi olajšalo odpravljanje napak in zagotavljalo dostop do električnih vodnikov in drugih delov v notranjosti kriostata. Nadalje je bilo treba zagotoviti zadostno število, velikost in položaje ultravisokovakuumskih električnih in mehanskih skoznikov, ki so potrebni za delovanje mikroskopa. Delo je bilo opravljeno v več korakih. Po pripravi, pregledu literature in zbiranju podatkov o električnih, mehanskih in toplotnih lastnostih materialov pri kriogenih temperaturah, je bil izdelan okvirni načrt, ki je bil končno optimiziran s teoretičnimi izračuni. Pri teh so bili preverjeni različni možni materiali za izdelavo posameznih delov kot tudi oblike, ki naj bi zagotavljale optimalne izkoristke hladilnih medijev. Po izdelavi je bil kriostat vakuumsko preizkušen, sedaj pa

poteka njegovo ožičenje in preizkušanje pri nizkih temperaturah.

2.1 Teoretične osnove

V tabeli 2 so podane pomembne fizikalne lastnosti dušika in helija, tj. plinov, ki se utekočinjena uporabljata za ohlajanje kriostata ter s tem merilne glave mikroskopa in vzorca.

Tabela 2: Pomembnejše fizikalne lastnosti dušika in helija⁽⁴⁾

Lastnost	N ₂	⁴ He
Temperatura vrelišča (pri 101,3 kPa, K)	77,3	4,22
Izparilna toplota (J/g)	198	20,9
Količina tekočine, ki jo upari 1 W toplotne moči (L/h)	0,024	1,38
Gostota tekočine (g/cm ³)	0,808	0,125
Razmerje volumnov tekočina/plin	694:1	750:1
Toplotna kapaciteta plina: C _p (J/g · K)	1,05	5,19
C _p (J/cm ³ · K)*	0,85	0,65

*toplotna kapaciteta količine plina, ki nastane pri uparitvi 1 cm³ tekočine

Helij ima v primerjavi z dušikom kar desetkrat manjšo izparilno toploto, ima pa veliko večjo toplotno kapaciteto, ki se do sobne temperature bistveno ne spremeni. V praksi to pomeni, da že zelo majhen toplotni tok v ohlajen sistem pomeni veliko izgubo (uparitev) utekočinjenega helija. Po drugi strani pa lahko uparjen, a še vedno zelo hladen plinasti helij uporabimo za hlajenje nekaterih delov, na primer sevalnih ščitov in samega vratu helijeve posode. Upoštevati je treba tudi ceno utekočinjenega helija, ki je kljub utekočinjevalniku na IJS vsaj za velikostni razred višja od cene utekočinjenega dušika. Izgubo helija je zato treba zaradi stroškov in zapletenosti dotakanja zmanjšati na minimum, velikost posode dušika pa prilagoditi porabi in velikosti posode helija.

Pomembni so načini prehajanja toplote iz toplejšega (tj. okolice, ki ima sobno temperaturo) na hladnejši del (tj. helijevo posodo, ki se nahaja na temperaturi tekočega helija). Ker je v našem primeru kriostat izčrpan oz. vakuumski, nam ni treba skrbeti za konvekcijski prenos toplote v njegovi notranjosti. Tako so glavni viri izgub prenos toplote vzdolž vratu, na katerem visi helijeva posoda, prenos po električnih žicah in drugih povezavah ter sevalne izgube med stenami helijeve posode in njene okolice. Toplotni tok zaradi konvekcije skozi ozek helijev vrat in sevalni tok neposredno s pokrova vratu nad tekočino sta zaradi majhnega prispevka zanemarljiva. Ker je toplotna prevodnost materialov močno odvisna od njihove temperature, je treba pri izračunih vedno upoštevati temperaturno prevodnost materiala pri temperaturi obratovanja. Toplotni tok Q skozi material

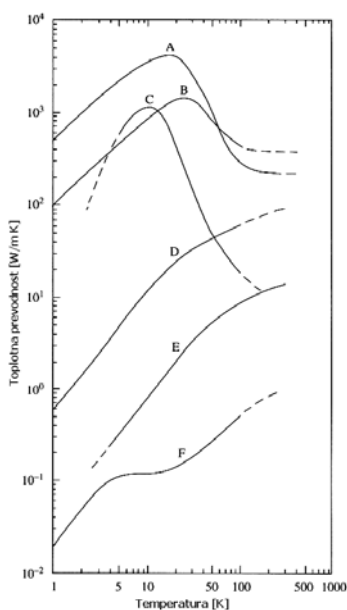
s prerezom A in temperaturnim gradientom dT/dx je podan z enačbo (1):

$$Q = \lambda(T) \cdot A \cdot \frac{dT}{dx} \quad (1)$$

kjer je $\lambda(T)$ temperaturno odvisni koeficient toplotne prevodnosti materiala. Na sliki 1 so prikazani ti koeficienti za nekaj materialov v izbranem temperaturnem območju. Ugotavljamo, da je razlika v toplotni prevodnosti med posameznimi materiali lahko zelo velika (na primer med nerjavnim jeklom in elektrolitskim bakrom pri nizkih temperaturah kar za tri velikostne rede), prav tako pa se močno razlikujejo tudi vrednosti za posamezne materiale med sobno temperaturo in 4 K (na primer pri elektrolitskem bakru za manj kot velikostni red, medtem ko je ta razlika pri nerjavnem jeklu dva velikostna razreda)! Nadalje je pomembno, da je temperaturna (in električna) prevodnost kovin pri nizkih temperaturah močno odvisna od čistoče materiala in kristalnih defektov (kot posledica mehanske in toplotne obdelave) in lahko prav tako niha za velikostni red in več. Zaradi vsega naštetega ima izbira pravega materiala posameznih delov ključni vpliv na karakteristiko izdelanega kriostata.

Ker navadno toplotni tok prehaja med mestoma z veliko razliko v temperaturi, definiramo (za lažje računanje) povprečni koeficient toplotne prevodnosti med temperaturama T_1 in T_2 (2):

$$\bar{\lambda} = \frac{1}{T_1 - T_2} \cdot \int_{T_1}^{T_2} \lambda(T) \cdot dT \quad (2)$$



Slika 1: Koeficienti toplotne prevodnosti v odvisnosti od temperature za: A) Al z RRR 500, B) elektrolitski baker z RRR 65, C) kristal kremena, D) žarjena medenina (70Cu/30Zn), E) nerjavno jeklo in F) amorfni silicij.⁽¹⁾ Razmerje RRR (angl. residual resistivity ratio) je navadno definirano kot razmerje upornosti pri sobni temperaturi in pri vrelišču helija.

Z uporabo enačbe (1) in povprečnim koeficientom toplotne prevodnosti, ki ga najdemo v literaturi za izbrano temperaturno območje, lahko dobimo dokaj natančno izračunane toplotne tokove, ki so posledica prevajanja.

Toplota med mestoma z različnima temperaturama prehaja tudi s toplotnim sevanjem. Toplotni tok zaradi sevanja med dvema vzporednima ploskvama s ploščino A ter s temperaturama T_1 in T_2 ter emisijskima koeficientoma ε_1 in ε_2 je enak:

$$Q = \sigma(T_1^4 - T_2^4) \cdot \frac{\varepsilon_1 \cdot \varepsilon_2}{\varepsilon_1 + \varepsilon_2 - \varepsilon_1 \varepsilon_2} \quad (3)$$

pri čemer je σ Stefan-Boltzmannova konstanta. Emisijski koeficient ε ima za idealno črno telo, ki absorbira celotno vpadno sevanje, vrednost 1. Površine kovin imajo vrednosti emisijskih koeficientov med 0,01 in 1, odvisno od materiala, obdelave (hrapavosti) površine, oksidiranosti, njihove temperature ter valovne dolžine vpadlega sevanja. Tabela 3 podaja nekaj eksperimentalnih vrednosti emisivnosti ε za materiale pri različnih temperaturah. Vse vrednosti so podane za infrardeče sevanje z valovno dolžino 10 μm , kar približno odgovarja sevanju telesa s temperaturo 300 K. Razberemo lahko, da je možno z ustrezno obdelavo površine toplotni tok zaradi sevanja zmanjšati za deset- in večkrat. Površine je zato smotno fino polirati in dodatno prevleči s kovino, ki ne oksidira (na primer pozlatiti ali pokromati).

Tabela 3: Nekaj eksperimentalnih vrednosti emisijskih koeficientov za sevanje z valovno dolžino 10 μm ⁽⁴⁾

Temperatura površine	4.2 K	77 K	300 K
Baker (poliran)	0,0050	0,008	0,018
Zlato (polirano)		0,01	0,02
Srebro (polirano)	0,0044	0,008	0,02
Aluminij (poliran)	0,0011	0,018	0,03
Nerjavno jeklo (polirano)		0,048	0,08
Oksidirana površina bakra ali aluminija			0,3–0,6

Za izolacijo kriogenskih posod se pogosto uporablja tako imenovana superizolacija, na primer metaliziran mylar.⁽⁹⁾ Gre za tanko plast poliestra, na katerega je nanescena visokoodbojna plast kovine, navadno aluminij ali zlato. Taka folija ima majhen emisijski koeficient in majhno toplotno prevodnost ter odlične mehanske lastnosti, uporabna pa je tudi v ultravisokem vakuumu. Meritve kažejo,⁽¹⁰⁾ da pade vrednost toplotnega sevanja pri prehodu skozi 150 μm debelo plast obojestransko aluminiziranega mylarja pri temperaturi 20 K za faktor 10^{-10} . Ovira pri uporabi takih izolacij v ultravisokovakuumskih sistemih je njihova velika površina in posledično, še posebej pri uporabi večjega števila plasti, ujeta prostornina plinov.

2.2 Oblika in optimiranje načrta

Shemo načrtovanega kriostata z označenimi glavnimi deli prikazuje slika 2.

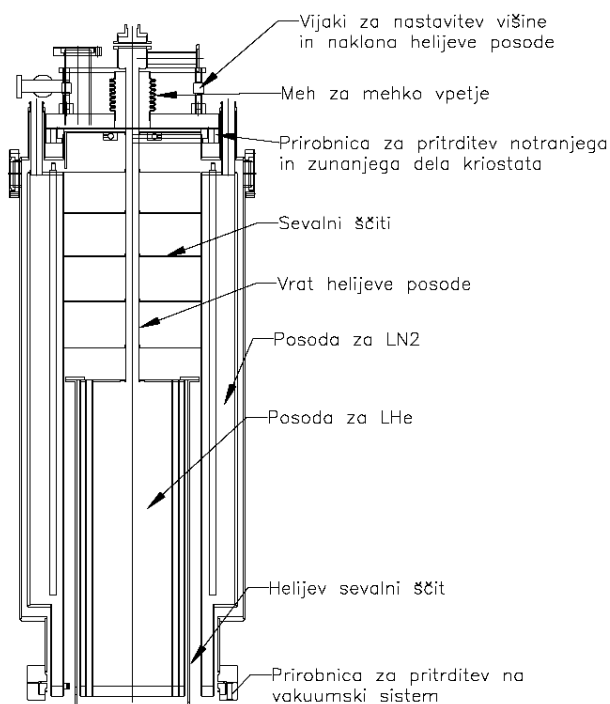
Notranji, helijev del kriostata je sestavljen iz posode za tekoči helij, izdelane iz poliranega nerjavnega jekla, ki prosto visi na dolgem tankem vratu na zgornji prirobnici. Uporabili smo cev notranjega premera 19 mm z debelino stene 0,25 mm. Premer vratu mora biti čim manjši in njegove stene čim tanjše, tako da je toplotni tok z mesta pritrditve na prirobnici, ki je vedno na sobni temperaturi, do helijeve posode čim manjši. Hkrati mora biti notranji premer cevi dovolj velik, da lahko vanj vstavimo cev za natakanje in da lahko med samim točenjem plinasti helij brez težav zapušča posodo. Če je vrat preozek, obstaja namreč nevarnost ustvarjanja turbulence in stoječih valov ter s tem vnašanja toplote v posodo. Dno posode je bakreno in je hladno mesto, na katerega so pritrjeni in toplotno sidrani glava mikroskopa in helijevi sevalni ščiti. Na vrat helijeve posode so pritrjeni bakreni polirani in s kromom prevlečeni sevalni ščiti, ki preprečujejo prenos toplote iz prirobnice na posodo s helijem. Premer helijeve posode je prilagojen velikosti glave mikroskopa, višina posode oziroma dolžina vratu pa je optimizirana z izračuni. Daljši vrat namreč pomeni manjše izgube zaradi zmanjšane toplotnega toka, istočasno pa zmanjšuje prostornino helija in s tem neprekinjen čas delovanja. Nasprotno kratek vrat pomeni velike izgube, tudi na račun večje površine posode, a zaradi večje prostornine daljši čas neprekinjenega delovanja. Vrat helijeve posode je na

zgornjo prirobnico pritrjen preko mehkega meha iz nerjavnega jekla, ki omogoča s tremi nastavitvenimi vijaki spreminjanje višine in naklona vratu in s tem celotne helijeve posode. Pri ohlajanju in segrevanju prihaja namreč zaradi velikih skrčkov in raztezkov materiala do odmika posode od idealne lege, kar je mogoče z omenjenim mehanizmom popraviti.

Poleg velikosti in emisivnosti površin na sevalni toplotni tok iz okolice na ohlajeno helijevo posodo vpliva tudi temperatura plašča, ki ga obdaja. Približen izračun z enačbo (3) pokaže, da je prenos toplote s sevanjem med površinama na temperaturah 300 K in 20 K približno 45 mW/cm^2 , med površinama s temperaturama 77 K in 20 K pa samo še okoli $0,2 \text{ mW/cm}^2$. Zato je treba med helijevo posodo in toplo okolico pritrditi dodatne sevalne ščite, ki morajo biti hlajeni z iztekajočo helijevo paro ali z dodatno dušikovo posodo. Predvsem zaradi ugodnejše geometrije kriostata in manjše porabe helija, ki ga ta izvedba ponuja, smo se odločili za drugo možnost. Tako je helijev del kriostata radialno po vsej višini obdan s posodo, v kateri je tekoči dušik na temperaturi 77 K. Stene posode so tudi v tem primeru izdelane iz poliranega nerjavnega jekla, med obema posodama (helijevo in dušikovo) pa je dovolj prostora za dodatni bakreni sevalni ščit. Ta je le šibko hlajen s helijevo paro, saj je samo z nekaj manjšimi vijaki pritrjen na zgornji del helijeve posode, kar v praksi pomeni slab toplotni stik med obema deloma.⁽¹⁰⁾ Takšni sevalni ščiti so lahko ali hlajeni ali pa 'prosto' visijo in je njihova temperatura odvisna predvsem od bilance sevalnih tokov.

Dušikova posoda je na ohišje kriostata pritrjena s tremi cevmi iz nerjavnega jekla, podobno kot helijeva posoda. Cevi so krajše in s svojim številom zagotavljajo mehansko stabilnost. Dno posode je bakreno, z luknjami za pritrditev sevalnih ščitov. Za dodatno zmanjševanje toplotnih izgub po vratu helijeve posode je le-ta na zgornjem delu (približno 10 cm pod prirobnico) s primerno bakreno pletenico povezana z bakrenimi palicami, ki segajo do dna dušikove posode in so tako tudi pri delno izpraznjeni posodi ohlajene. Tako je zgornji del vratu helijeve posode ohlajen na temperaturo blizu vrelišča dušika, kar dodatno zmanjšuje toplotni gradient po cevi.

Končne dimenzije delov kriostata so bile optimizirane z računalniškim paketom Krio,⁽¹²⁾ ki smo ga napisali v ta namen. Program numerično rešuje sistem enačb za nastavljeni kriogeni model, seveda ob upoštevanju temperaturno odvisnih konstant in drugih vnesenih podatkov. Izračun da temperature posameznih delov in toplotne tokove med njimi. Najbolj presenetljiva ugotovitev analize izračunov je, da je za dobre karakteristike kriostata poleg pravilne izbire



Slika 2: Prerez kriostata z označenimi glavnimi deli



Slika 3: Nosilni del kriostata s dušikovo posodo: A) spodnja prirobnica za pritrditev kriostata na sistem, B) nosilni plašč, C) zgornja prirobnica za pritrditev helijevega dela kriostata in D) tri cevi, na katerih visi dušikova posoda

materiala odločilna emisivnost površin posod in sevalnih ščitov.

Posebno pozornost smo namenili električnim napeljavam od ultravisokovakuumskih priključkov na zgornji prirobnici do priključka, pritrjenega na spodnjo stran helijeve posode. Ker želimo vnesti v ohlajeni sistem kar najmanj toplote, moramo uporabiti čim tanjše žice. V našem primeru smo se predvsem na podlagi izkušenj odločili za žice iz nerjavnega jekla premera 75 μm in dveh debelejših koaksialnih signalnih žic. Tako tanke žice so mehansko zelo občutljive in jih je treba napeljati brez ostrih kolen. Hkrati morajo biti na več mestih dobro toplotno sidrane na ohlajene površine, tako da so ohlajene, še preden dosežejo priključek na dnu helijeve posode. Neohlajene žice bi namreč toploto dovedle neposredno na merilno glavo mikroskopa in s tem dvignile njegovo delovno temperaturo. Žice so zato napeljane od priključkov na prirobnici skozi luknje v sevalnih ščitih (kjer so večkrat toplotno sidrane) in nadalje skozi cevki premera nekaj milimetrov, ki potekata skozi helijevo posodo.

Kriostat je bil po končanem načrtovanju v celoti izdelan v podjetju Vacutech v Ljubljani. Slika 3



Slika 4: Helijev del kriostata: A) odprtine za vakuumske skoznike, B) prirobnica za pritrditev na nosilni del, C) bakrene pletenice za toplotni stik, D) vrat s sevalnimi ščiti, E) dva šopa dovodnih žic, F) helijeva posoda, G) priključek in H) meh in vijaki za nastavitev višine in nagiba helijeve posode.

prikazuje nosilni del kriostata z dušikovo posodo. Vidna je zgornja prirobnica (C), na katero je pritrjen helijev del kriostata, trije vratovi (D), na katerih visi dušikova posoda ter stranska odprtina, ki omogoča dostop do bakrene pletenice med dušikovim in helijevim delom kriostata. Na sliki 4 je prikazan helijev del kriostata. Na prirobnico (B) je pritrjen kovinski meh s tremi vijaki (H) in vratom, na katerem visi helijeva posoda. Skozi sevalne ščite (D) potekajo večkrat toplotno sidrane žice (E), ki so po prehodu skozi helijevo posodo (F) povezane na priključek (G).

4 SKLEPI

Opisani so principi in metode pri načrtovanju ultravisokovakuumskega kriostata s helijevo kopeljo in podani bistveni podatki, potrebni za teoretične izračune. Razvit je bil program za enostavno modeliranje toplotnih tokov in izračun končnih temperatur posameznih delov kriostata. Na tej podlagi je bil v sodelovanju s podjetjem Vacutech izdelan kriostat ter izvedeno osnovno preizkušanje. Uporabljeni so bili

različni vakuumsko in kriogeno kompatibilni materiali in metode za njihovo spajanje. Zaradi različnih, pogosto nasprotujočih si navedbah vrednosti podatkov o lastnostih materialov pri kriogenih temperaturah se je kot precej težavno izkazalo predvsem ocenjevanje koeficientov emisivnosti površin v kriostatu. Majhne razlike v teh ocenah namreč močno spreminjajo izračunane temperature in toplotne tokove.

Zahvala

Javni agenciji za raziskovalno dejavnost Republike Slovenije za finančno podporo (ARRS aplikativni projekt L1-6611-0106-05) in podjetju Vacutech, d. o. o., Ljubljana, za sodelovanje pri končni izvedbi kriostata.

5 LITERATURA

¹G. K. White in P. J. Meeson. Experimental techniques in low-temperature physics (IV. Edition), Oxford science publications, Oxford, 2002

²History of cryogenics – Cryogenic Society of America [online], 2007, dosegljivo na http://www.cryogenicsociety.org/cryo_central/history_of_cryogenics.php

³J. G. Weisend II, editor. Handbook of cryogenic engineering, USA, 1998

⁴N. H. Balshaw. Practical cryogenics: An introduction to laboratory cryogenics, Oxford instruments superconductivity limited, England, 2001

⁵F. Pobell. Matter and methods at low temperatures 2. edition, Springer Verlag, Germany, 1996

⁶R. Žitko in I. Muševič. Vakuumist 24 (2004) 3, 4–13

⁷S. A. Elrod, A. L. de Lozanne in C. F. Quate. Appl. Phys. Lett., 45 (1984), 1240–1242

⁸G. Meyer. Rev. Sci. Instrum., 67 (1996), 2960–2965

⁹Introduction to Mylar poliestere films [online], 2007, dosegljivo na <http://www.dupontteijinfilms.com/datasheets/mylar/overview/h67160.pdf>

¹⁰J. B. Heaney. Efficiency of aluminized mylar insulation at cryogenic temperatures, Proceeding of SPIE 3435 (1998), 150–157

¹¹R. Berman in C. F. Mate. Nature, 182 (1958) 4650, 1661–1663

¹²<http://auger.ijs.si/nano/krio>

UPORABA DENTALNIH ZLITIN ZA PROTETIČNE NADOMESTKE IN IMPLANTATE

Edita Blažević, Ingrid Milošev

Institut "Jožef Stefan", Jamova 39, 1000 Ljubljana

POVZETEK

Dentalne zlitine se uporabljajo v zobozdravstvu za nadomeščanje manjkajočih zob v obliki snemnih, fiksnih zoboprotetičnih nadomestkov ali implantatov. Pri izbiri dentalne zlitine je pomemben material, njegove mehanske lastnosti in biokompatibilnost. V naravnem okolju so dentalne zlitine izpostavljene različnim vplivom, zato lahko z elektrokemijskimi eksperimenti v umetni slini opazujemo simuliran proces korozije omenjenih zlitin.

Application of dental alloys in prosthetic dentistry

ABSTRACT

Dental alloys are used in dentistry to restore the missing parts or structure, like fixed and removal partial dentures. The choice of material, its mechanical properties and biocompatibility has to be considered. In natural environment these alloys are exposed to different effects. Dental alloys can be studied by simulated corrosion process with electrochemical experiments.

1 UVOD

Že vrsto let poznamo v zdravstvu različne implantate in proteze. V ortopediji se uporabljajo kot nadomestilo za obrabljene ali obbolele sklepe, kot so kolki ali kolena, in tako pripomorejo k boljši funkcionalnosti obolelega dela telesa. V zobozdravstvu se uporabljajo zobne proteze (snemni zoboprotetični nadomestek), mostički (fiksni zoboprotetični nadomestek), implantati in ortodontski pripomočki. Osnovno gradivo za protetične mostove so dentalne zlitine za ulito kovinsko ogrodje, ki daje posebno trdnost. Na ogrodje pa za estetski videz pritrdimo (fasetiramo) ustrezne kompozitne materiale ali porcelan. Za dentalne implantate uporabljamo različne zlitine, kot so zlato-platinaste, paladijeve, titanove, kobalt-kromove in nikelj-kromove. Neplemenite kovine so zaradi nižje cene, dobrih mehanskih lastnosti, lažje obdelave in biokompatibilnosti materiala že od 1929 leta začele nadomeščati plemenite kovine (zlato-platinaste in paladijeve zlitine). Da lahko vse te lastnosti materialov potrdimo, so pomembne raziskave, s katerimi poleg fizikalnih in mehanskih lastnosti določimo korozijsko odpornost in biokompatibilnost teh materialov.

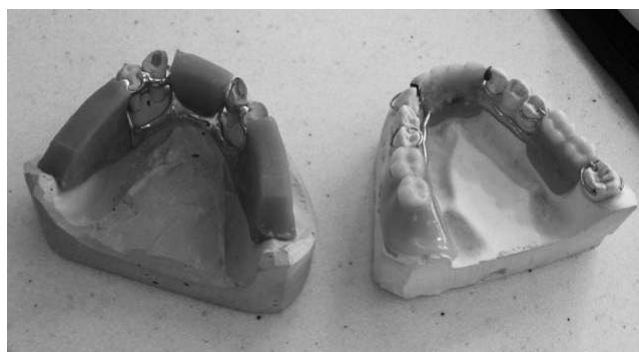
2 VRSTE DENTALNIH PROTEZ

V zobozdravstvu poznamo različne oskrbe posameznih zob. V ustni votlini lahko pogosto nastajajo raznovrstne infekcije, zaradi katerih nastajajo poškod-

be (karies) ali celo izguba zob. Karies je posledica zobnih oblog, to so plasti, ki vsebujejo bakterije, celice in različne delce. Organske kisline, ki jih proizvajajo bakterije, povzročijo korozijo zobne sklenine, saj ta vsebuje kalcijev fosfat. Korozijske poškodbe zobne sklenine poznamo pod imenom demineralizacija. Ko je sklenina poškodovana, postane mehko tkivo še posebej izpostavljeno bakterijskim vnetjem. Izguba zoba lahko nastane tudi zaradi povišanega krvnega pritiska, ki povzroči žilne okvare v korenini zoba, kar posledično lahko vodi do izgube zoba. Če je zob močnejše poškodovan ali celo manjka, ga lahko nadomestimo s protetičnimi nadomestki. Poznamo več vrst protetičnih nadomestkov, in sicer:

- snemne protetične nadomestke (slika 1)
- fiksne protetične nadomestke ("mostičke") (slika 2)
- implantate (cilindri, vijaki, ploščice) (slika 3)
- ortodontske pripomočke (slika 4)

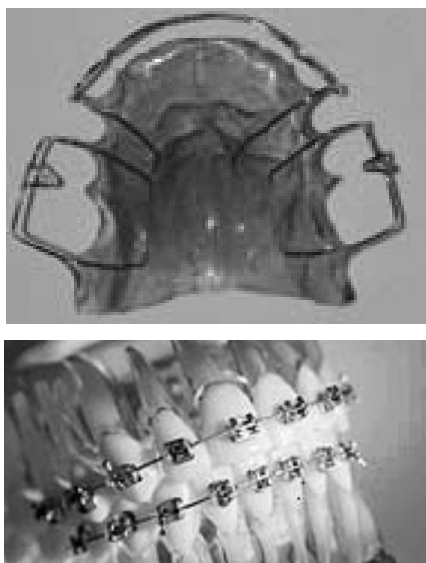
Ti nadomestki so lahko iz različnih materialov. Za ogrodja snemnih in fiksnih protetičnih nadomestkov se največkrat uporabljajo neplemenite kovine, to so zlitine na osnovi kobalta (CoCr-zlitine) in niklja (NiCr-zlitine), lahko tudi nerjavno jeklo. Kovinska ogrodja nato zaradi estetike prevlečejo (fasetirajo) z umetnimi materiali, kot so ustrezni kompozitni materiali in porcelan. Največ se uporablja porcelan na osnovi fluora in apatita ter klasični porcelan. Pri implantatih, ki jih kirurško vsadimo v čeljustno kost, pa je plemenite kovine zaradi nižje cene, dobrih mehanskih lastnosti in biokompatibilnosti zamenjal titan in njegove zlitine. Tovrstne zlitine organizem sicer ne zavrača, lahko pa nekatera stanja, na primer huda gripa ali močen padec odpornosti organizma v prvih dneh po implantaciji, ogrozijo normalno celjenje in zraščanje implantata s kostjo.



Slika 1: Snemni protetični nadomestek



Slika 2: Fiksni protetični nadomestek

Slika 3: Dentalni implantat ⁽⁷⁾Slika 4: Snemni in fiksni ortodontski aparat ⁽⁸⁾

Klasifikacija zlitin za dentalno uporabo:

- a) visoko plemenite zlitine (vsebnost plemenitih kovin v masnih deležih vsaj 60 %, od tega vsaj 40 % zlata)
- b) plemenite zlitine (vsebnost vsaj 25 % plemenitih kovin)
- c) neplemenite (vsebnost manj kot 25 % plemenitih kovin)

Plemenite kovine: zlato (Au), platina (Pt), iridij (Ir), rutenij (Ru), rodij (Rh), paladij (Pd)

Neplemenite kovine: srebro (Ag), baker (Cu), cink (Zn), indij (In), kositer (Sn), galij (Ga), krom (Cr),

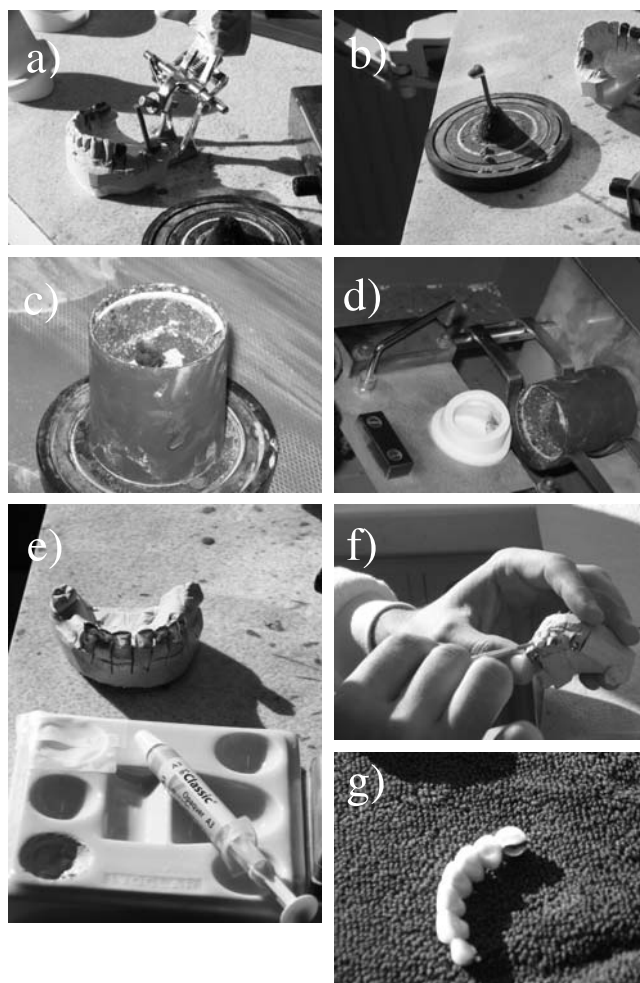
kobalt (Co), molibden (Mo), aluminij (Al), železo (Fe), berilij (Be), mangan (Mn), titan (Ti), nikelj (Ni), vanadij (V), niobij (Nb), cirkonij (Zr)

Najbolj pogosto uporabljane neplemenite zlitine so na osnovi kobalta (Co-28Cr-6Mo), titana (c. p. titan in Ti-6Al-4V) in niklja (npr. Ni-22Cr-9Mo-4Nb-4Ta in Ni-15Cr-9Mo-1,8Be).

3 POSTOPKI IZDELAVE

3.1 Snemni protetični nadomestki

Če je pri zmanjšanem številu zob razporeditev taka, da izdelava mostička ni možna oz. če manjka preveč zob, se pacientu izdelava snemni protetični nadomestek. Osnova delne snemne proteze je lahko kovinska, navadno so to neplemenite kovine, ki se dobro obdelujejo. Zobotehnik najprej na osnovi odtisa izdelava ulito kovinsko bazo in po registraciji ugriza v ordinaciji vstavi manjkajoče zobe iz umetnih mas (akrilat) v vosek. Zobotehnik potem v laboratoriju vosek nadomesti z akrilatom rožnate barve. Sledi še groba obdelava in poliranje na visoki sijaj.



Slika 5: Postopek izdelave fiksnih protetičnih nadomestkov

3.2 Fiksni protetični nadomestki

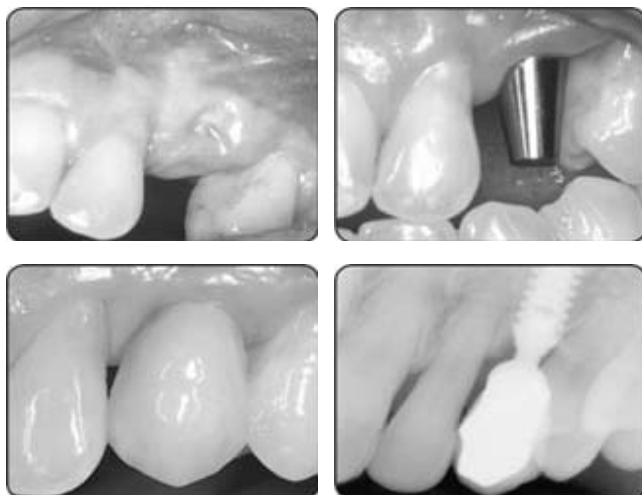
Zobozdravnik obrusi poškodovane zobe in jih odtisne s silikonskimi materiali. Odtisne tudi "antagoniste" in registrira ugriz. V laboratoriju nato zobotehnik izdela model iz specialnih trdih mavcev (slika 5a). Iz modelirnih voskov oblikuje konstrukcijo, nanjo pritrdi dolivne kanale in objekt vloži v vložno maso (sliki 5b, c). To kiveto vloži v peč na temperaturo pribl. 900 °C (po navodilih proizvajalca vložne mase). V segreto kiveto potem zobotehnik v indukcijskem ulivalniku ulije staljeno zlitino, navadno je to kobaltova zlitina (slika 5d). Ko se kovina shladi, razbije maso in dobljen kovinski odlitek zoba očisti v peskalniku (slika 5e). Nato ga 2–3-krat premaže z opako in oblikuje zob z dentinskim porcelanom ter premaže z glazuro (slika 5f). Tako pripravljeni model peče v peči za keramiko na temperaturi 980 °C. Končni izdelek (slika 5h) zobozdravnik cementira pacientu.

3.3 Implantati (vsadki)

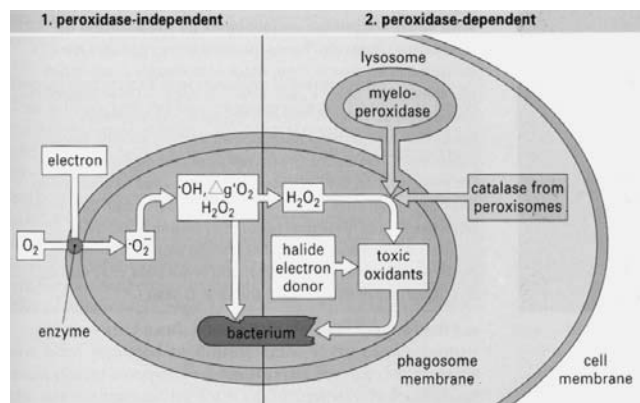
Postopek za vsaditev implantata je zahteven in zamuden (slika 6). Operater mora ugotoviti, ali ima kandidat kakšno bolezen, ki preprečuje ali vsaj otežuje implantacijo. Kirurg vstavi implantat v odprtino, ki jo s posebnimi svedri ali lasersko izvrti v kost, pokrije s sluznico in zašije. Po enem tednu odstrani šive, nato sledi od tri- do štirimesečno obdobje, v katerem se kost tesno prileže okoli površine vsadka. Po tem času z manjšim kirurškim posegom odstranijo sluznico in na zgornji del implantata, ki gleda v ustno votlino, pritrdijo zob.

3.4 Ortodontski pripomočki

Najbolj pogost ortodontski pripomoček so aktivne snemne plošče, ki so sestavljene iz retencijskega žičnega elementa (zapone), aktivnega elementa



Slika 6: Vsaditev implantata



Slika 7: Vnetni proces ⁽⁶⁾

(labialni lok, peresa, vijaki) in akrilatne plošče (slika 4). Princip delovanja aktivnih snemnih plošč je, da lahko zobe z njimi samo nagibamo. Pri materialu žičnega elementa je zelo pomembna prožnost materiala (peresnost) in zato se navadno uporablja zlitna na osnovi niklja. Podjezični lok se kupi pri proizvajalcu, ki ga zobozdravnik prilagodi obliki čeljusti. Poleg snemnih se uporabljajo tudi fiksni ortodontski aparati. Bistvo takega aparata je, da lahko premikamo zobe iz nepravilnega v pravilni položaj v vseh smereh; to je tudi njegova največja prednost. Glavni deli fiksnega aparata so nosilec ("bracket", zvezdica), lepilo, žični lok in vez. Nosilci so izdelani iz različnih materialov: kovinski iz jekla, brezbarvni iz keramike ali kompozitni.

4 RAZISKAVE

Dentalne zlitine poskušamo raziskovati tako, da čim bolj posnemamo naravno obnašanje v njihovem fiziološkem okolju. Z elektrokemijskimi meritvami raziskujemo korozijsko odpornost različnih dentalnih zlitin. Zanimive so zlitine na osnovi niklja, ki se poleg CoCr-zlitin največkrat uporabljajo za izdelavo snemnih, ortodontskih in fiksnih protez.

Meritve izvajamo v umetni slini pri temperaturi 37 °C. Sestava umetne sline je naslednja: 0,4 g NaCl, 0,4 g KCl, 0,795 g CaCl₂·2H₂O, 0,78 g NaH₂PO₄·2H₂O, 0,005 g Na₂S·5H₂O in 1,0 g sečnine.⁽²⁾ Zaradi čim boljše simulacije naravnega fiziološkega okolja v umetno slino dodajamo razne dodatke, kot so fluoridni ioni, vodikov peroksid in mlečna kislina.

Fluoridne ione dodajamo zato, ker se pojavljajo v fluoriranih zobnih pastah, gelih, tekočinah za izpiranje ustne votline (v koncentracijah do ≈1500 µg/g), s katerimi preprečujemo nastanek zobne gnilobe – kariesa. Pojavlja pa se tudi v vodi in v hrani.

Vodikov peroksid se pojavlja v sredstvih za beljenje zob, proizvajajo pa ga tudi bakterije in levkociti med vnetnim procesom (slika 7). Encim v celični membrani reducira kisik v superoksidni anion

($\cdot\text{O}_2^-$), ki poveča nastanek hidroksidnega radikala ($\cdot\text{OH}$), kisika (O_2) in vodikovega peroksida (H_2O_2).

Mlečno kislino pa dodajamo zato, ker jo proizvaja bakterija *Streptococcus mitis*, ki se nahaja v zobnih oblogah in povzroča vnetje dlesni, prav tako pa nastaja tudi pri vnetnih procesih.

Raziskave korozijskih lastnosti dentalnih zlitin izvajamo s ciklično voltametrijjo in potenciodinamskimi meritvami, pri čemer določimo polarizacijsko upornost, korozijski potencial in gostoto korozijskega toka. Po elektrokemijskih meritvah lahko tudi analiziramo površino dentalnih zlitin s površinsko analitičnimi metodami, da določimo kemijske in morfološke spremembe na površini zlitine po izpostavitvi umetni slini. Rezultati raziskav korozijskih lastnosti dentalnih zlitin bodo predstavljeni v naslednjem prispevku.

5 SKLEPI

Danes se v bioaplikacijske namene v zobotehniki uporablja več vrst dentalnih zlitin. Plemenite zlitine (zlate, zlato-platinaste, zlato-paladijeve, srebrno-paladijeve) so zaradi boljše cenovne dostopnosti, dobrih obdelovalnih lastnosti in biokompatibilnosti začele nadomeščati neplemenite kovine in zlitine, kot so titan, in zlitine na osnovi kobalta in niklja. Zlitine neplemenitih kovin se v zobotehniki zelo dobro

vedejo. Pri implantacijah se največ uporablja titan in njegove zlitine, saj so korozijsko odporne in organizem jih zelo redko zavrne. Za snemne in ortodontske proteze se največ uporabljajo zlitine na osnovi kobalta oziroma niklja.

6 ZAHVALA

Avtorici se zahvaljujeta gospodu Domnu Pelku iz zobotehničnega laboratorija Zob-Ex za veliko koristnih podatkov in demonstracijo postopka izdelave snemnih in fiksnih protetičnih nadomestkov.

7 LITERATURA

- ¹I. Kopač, "Oskrba posameznega zoba in nadomeščanje manjkajočih zob", *Vita* **46**, (2005), 12–13
- ²Z. Cai, H. Nakajima, N. Woldu, A. Berglund, M. Bergman, T. Okabe, "In vitro corrosion resistance of titanium made using different fabrication methods", *Biomaterials*, **20**, (1999), 183–190.
- ³B. D. Ratner, A.S. Hoffman, F. J. Schoen, J. E. Lemons, "An Introduction to Materials in Medicine", Elsevier, 2. izdaja, London 2004.
- ⁴A.W. Batchelor, M. Chadrsekaran, "Biomedical Materials and Implants", Imperial College Press, London 2004
- ⁵G. Mabilieu, S. Bourdon, M. L. Joly-Guillou, R. Filmon, M. F. Basle, D. Chappard, "Influence of fluoride, hydrogen peroxide and lactic acid on the corrosion resistance of commercially pure titanium", *Acta Biomaterialia* **2**, (2006), 121–129
- ⁶I. Roitt, J. Brostoff, D. Male, "Immunology", Dianne Zack, 4. izdaja, London 1996
- ⁷www.en.zz-l.de
- ⁸www.ortodont.info

OSNOVE FIZIKE KISIKOVE PLAZME

Uroš Cvelbar, Miran Mozetič

Institut "Jožef Stefan", Jamova 39, 1000 Ljubljana, Slovenija

POVZETEK

V tem delu predstavljamo teoretične osnove fizike kisikove plazme, ki ni v termodinamskem ravnovesju in jo imenujemo procesna plazma. Opisan je nastanek te plazme, način modeliranja vedenja te plazme v sistemu, reakcije, ki potekajo v tej plazmi, in parametri, s katerimi te reakcije opisujemo. Parametre plazme lahko določamo predvsem z razelektritvijo, v kateri kisikovo plazmo generiramo s kinetično energijo prostih elektronov.

Fundamentals of oxygen plasma physics

ABSTRACT

In this paper the theoretical background of oxygen plasma physics is given. The stress is on thermodynamically non-equilibrium plasma also called processing plasma. The creation of this plasma is described, different approaches to modelling this plasma, reactions inside and parameters that describe these reactions. Plasma parameters can be determined also through different discharge types in which oxygen plasma is generated with appropriated kinetic energy of free electrons.

1 UVOD

V naravi se plin navadno nahaja v termodinamskem ravnovesju. Hitrostna porazdelitev molekul je Maxwell-Boltzmannova. Delež molekul, ki se nahajajo v različnih vzbujenih stanjih, je enolično odvisen od temperature plina in ga izračunamo iz porazdelitve:⁽¹⁾

$$\frac{n_a}{n} = C e^{-\frac{W_A}{kT}} \quad (1)$$

kjer je n_a število delcev v nekem vzbujenem stanju, n število vseh delcev, W_A aktivacijska energija, k Boltzmannova konstanta, T absolutna temperatura in C neka konstanta. Aktivacijska energija je odvisna od vrste vzbujenosti. Če nas na primer zanima delež molekul, ki se nahajajo v 4. vibracijskem vzbujenem stanju, je W_A energijska razlika med osnovnim in 4. vibracijskim vzbujenim stanjem. Če nas zanima delež enkrat ioniziranih molekul, je W_A ionizacijska energija molekule. Pri izračunu stopnje disociacije molekul je W_A disociacijska energija in tako naprej. Značilna vrednost aktivacijske energije za vzbujanje rotacijskih stanj molekul permanentnih plinov je reda velikosti 10^{-3} eV, za vibracijska stanja reda 10^{-1} eV, enoelektronska vzbujena stanja nekaj elektronvoltov, disociacijska energija molekule je prav tako nekaj elektronvoltov, ionizacijska pa okoli 10 eV.⁽²⁾ Za večkratno ionizacijo je potrebna energija reda 100 eV. Pri sobni temperaturi (300 K) je poprečna energija molekul kT iz enačbe (1) 0,026 eV. V ravnovesnem stanju se torej pretežni del molekul nahaja v nekem

rotacijskem vzbujenem stanju, molekul v vibracijskih vzbujenih stanjih je že manj, medtem ko je koncentracija disociiranih, ioniziranih in enoelektronsko vzbujenih stanj zanemarljivo majhna. Z naraščajočo temperaturo deleži različno vzbujenih molekul eksponentno naraščajo, vendar pa je še pri temperaturi 1000 K stopnja disociacije molekul krepko pod 10^{-10} . Stopnjo disociacije okoli 1 % dobimo šele pri plinu s temperaturo 10000 K.

Plazma je stanje plina, v katerem je znatni del molekul disociiran in ioniziran. Najbolj znan primer plazme v naravi je nevihtna strela, ki nastane kot posledica razelektritve med oblaki in zemljo. Umetno različne vrste plazem generiramo v laboratorijih. Prehod plina v stanje plazme lahko dosežemo na dva načina:

- plin segrejemo do tako visoke temperature, da znatni del atomov razpade na pozitivne ione in elektrone, ali
- plin namestimo v močno električno polje, tako da se prosti elektroni, ki so v vsakem primeru v plinu v majhnih gostotah, pospešijo in ob neprožnih trkih z atomi ali molekulami le-te ionizirajo.

Tabela 1: Splošna delitev plazem glede na temperaturo; nizkotemperaturne in visokotemperaturne plazme, kjer primerjamo temperature elektronov T_e , ionov T_i in nevtralnega plina T ⁽⁸⁾

Nizkotemperaturna plazma		Visokotemperaturna plazma
Termična $T_e \approx T_i \approx T \leq 2 \cdot 10^4$ K	Neravnovesna $T_i \approx T \approx 300$ K $T_i \ll T_e \leq 10^5$ K	$T_i \approx T_e \geq 10^7$ K
obločne plazme pri normalnem tlaku	nizkotlačne razelektritve	fuzijske plazme

Plazme v splošnem delimo na termično ravnovesne in neravnovesne plazme. Če je ionizacija molekul posledica visoke temperature plina, govorimo o termični plazmi, ker je plin v termodinamskem ravnovesju. Temperatura plina mora biti izredno visoka, če želimo imeti visoko stopnjo ionizacije atomov, molekule pa že pri nižjih temperaturah razpadejo na atome. Termične plazme so se in se še veliko uporabljajo pri procesiranju materialov v metalurgiji,⁽³⁾ kemiji⁽⁴⁾ in pri razgradnji ekološko nevarnih snovi,^(5,6) uporabljajo pa se tudi kot medij za pridobivanje aktivnih delcev pri proizvodnji fullerenov in pri nanosu tankih plasti čvrsto vezanega ogljika.⁽⁷⁾ Neravnovesno plazmo generiramo pri nizkem tlaku z različnimi vrstami razelektritev; tlečo, enosmerno z vročo katodo, visokofrekvenčno – radiofrekvenčno (RF) in

mikrovalovno (MV) ali s kombinirano razelektritvijo. Pri višjih tlakih in atmosferskem tlaku poznamo še druge načine, kot so koronske razelektritve, potencialne dielektrične razelektritve in plazemske bakle. V tem delu bomo obravnavali neravnovesno nizkotlačno plazmo, ki nastane z radiofrekvenčno ali mikrovalovno razelektritvijo.

Za fizikalni opis potrebujemo modele, s katerimi lahko opišemo takšno stanje plina. Delce in njihovo vedenje opisujemo v splošnem s tremi modeli: s trajektorijami delcev, s hidrodinamskim približkom in s kinetično ter statistično teorijo. Model trajektorij uporabimo za simulacije trkov ionov s površino, hidrodinamski približek pa za izračun gibanja plina v reaktorju in ugotavljanje enakomernosti porazdelitve radikalov, predvsem nevtralnih atomov O. Kinetična ter statistična teorija pa nam rabita za splošno opisovanje procesov in parametrov plazme. Za razumevanje plazme in nastanek želenih vrst radikalov je treba poznati vse reakcije, ki tečejo znotraj razelektritve med samimi radikali ali elektroni in radikali. Te imenujemo homogene reakcije med delci. Uporaben tip razelektritve izberemo glede na vrsto radikalov, ki jih želimo imeti v plazmi, s katero obdelujemo površino. Nastanek določene vrste plazme je tesno povezan s plazemskimi parametri. Za enakomerno obdelavo vzorcev je pomembno poznati porazdelitve radikalov v komori, predvsem nevtralnih delcev, in model, ki opisuje njihovo gibanje.

2 TERMODINAMSKO NERAVNOVESNA PLAZMA

Pri nizkotlačnih plazmah je razmeroma visoka stopnja ioniziranosti plina posledica ionizacije molekule ali atoma pri neprožnem trku hitrega elektrona z nevtralnim delcem. Gostota nabitih delcev v plazmi ni odvisna od temperature plina, ampak je mnogo velikostnih redov višja od tiste, ki jo izračunamo ob predpostavki, da je plin v termodinamskem ravnovesju. Takšne plazme imenujemo termodinamsko neravnovesne plazme. Plin se torej nahaja v termodinamskem neravnovesnem stanju, kadar:

- zasedenost različnih stanj molekul oz. delež le-teh (n_a/n) ni enolično odvisen od temperature;
- je temperatura delcev v različnih stanjih različna;
- delci nimajo Maxwell-Boltzmannove porazdelitve, tako da temperatura sploh ni definirana.

Te plazme so kvazinevtralni sistemi delcev v obliki plina ali tekočinam podobnih mešanic prostih elektronov, ionov in nevtralnih delcev (atomov, molekul) s širokim razponom kinetične energije elektronov in/ali vseh drugih komponent plazme (od 0,2 eV pa tudi do 2 MeV na posamezen delec). V takih sistemih imajo velik vpliv na lastnosti delcev tudi nosilci naboja in

njihove elektromagnetne interakcije. Nosilci naboja tvorijo v sistemu dve vrsti interakcije:

- Coulombovo interakcijo med nosilci naboja, ki je posledica Coulombove sile v primeru velikih gostot nosilcev naboja ($n_e \gg 1/\lambda_D^3$, def. λ_D enačba 5), kjer vsak nosilec naboja interagira z vsemi okoliškimi;
- formiranje makroskopskega prostorskega naboja (v okviru kvazinevtralnega sistema delcev) kot posledica notranjih vplivov in sprememb gibanja nosilcev naboja v električnem polju teh prostorskih nabojev.

3 MODELIRANJE STANJA PLAZME

Izhodišče za modeliranje stanja plazme so trije različni osnovni načini za opis sistema z več delci: trajektorije posameznih delcev, kinetična in statistična teorija ter hidrodinamski približek.

Model trajektorij delcev je zasnovan na gibanju posameznih delcev pod vplivom Lorentzove sile. Električna in magnetna polja v plazmah obravnavamo kot dana in ne samo po konsistentnem načinu splošnega gibanja delcev. Z uporabo simulacij Monte Carlo lahko preučujemo tudi posamezne trajektorije delca v sistemu ob upoštevanju trkov. Ta tehnika je alternativa kinetični teoriji, uporabna je predvsem za simulacije interakcij ionov s površinami (SRIM).⁽⁹⁾

Na osnovi kinematike je vsak delec plazme analiziran z upoštevanjem posebnih pogojev in splošne kinetične in statistične teorije nevtralnih plinov. Končni cilj je izračun prostorske in časovne odvisnosti distribucijskih funkcij delcev z reševanjem kinetičnih enačb. Za neravnovesne nizkotemperaturne plazme je najbolj pomembna Boltzmannova enačba za porazdelitev energije ali hitrosti elektronov. Totalni časovni odvod porazdelitvene funkcije je rezultat trkov delcev, vsebovan v tako imenovanem integralu trka, ki v splošnem opisuje različne trke elektronov (prožne, neprožne, deloma prožne, ipd.). Kinetična teorija se zato uporablja za obravnavo v večini primerov plazme, predvsem kadar imamo izredno neravnovesne pogoje ali odmike od maxwellske porazdelitvene funkcije.

Model hidrodinamskega približka pa obravnava plazmo kot kontinuum in določa njene zanimive makroskopske lastnosti (gostoto, tok, tlak ipd.) iz enačbe ravnovesja števila, energije ter gibalne količine posamezne vrste delcev. Enačbe ravnovesja dobimo z integriranjem ustreznih kinetičnih enačb oz. z obravnavanjem Navier-Stokesove enačbe. Hidrodinamski približek se uporablja za opisovanje pretoka delcev v plazemskih sistemih.

4 PROCESI V PLAZMI IN PARAMETRI PLAZME

Prehod plina v neravnovesno stanje dosežemo na več različnih načinov, najpogosteje tako, da pri nizkem tlaku skozenj spustimo električni tok. V normalnih razmerah plini ne prevajajo električnega toka, vendar pa lahko to prevajanje zagotovimo tako, da v plin injektiramo proste elektrone s primerno kinetično energijo. Ti prosti elektroni trkajo z molekulami plina. Trki so lahko prožni (elastični), neprožni (neelastični) ali nadprožni (superelastični).

Pri prožnem trku dveh delcev se ohrani kinetična energija in gibalna količina sistema dveh delcev. Del kinetične energije, ki jo izgubi elektron pri prožnem trku z molekuljo, je ^(10,11):

$$\frac{\Delta W_k}{W_k} = 2 \frac{m_e}{M} (1 - \cos \theta) \quad (2)$$

kjer je ΔW_k sprememba kinetične energije elektrona, W_k kinetična energija elektrona pred trkom, m_e masa elektrona, M masa molekule in θ sipalni kot. Sproščeno energijo prevzame molekula kot povečano kinetično energijo. Masa elektrona je vsaj tisočkrat manjša od mase molekule, zato lahko elektron pri prožnem trku z molekuljo izgubi kvečjemu tisočinko svoje prvotne kinetične energije.

Pri neprožnem trku se kinetična energija sistema obeh delcev ne ohrani, pač pa se del prvotne kinetične energije elektrona porabi za vzbujanje različnih stanj molekul. Pri tem se lahko število delcev ohrani ali pa ne. število delcev se ohrani pri prehodu molekule v višja rotacijska, vibracijska in enoelektronska stanja, ne ohrani pa se pri disociaciji in ionizaciji molekule.

Pri nadprožnem trku pa se skupna kinetična energija sistema obeh delcev poveča na račun izgube notranje energije vzbujenega atoma, ki se pri tem deekscitira.

Pri vzbujujanju molekul in atomov v notranja stanja je izguba kinetične energije elektrona enaka vzbujalni energiji in je odvisna od vrste vzbujenosti ter vrste molekule. Za molekulo kisika so na primer rotacijska stanja pri energiji $W_R = W_{RO}(J(J+1))$, vibracijska pa pri energiji $W_V = W_{VO}(V+1/2) - W_{V1}(V+1/2)^2$. Pri tem je $W_{RO} = 1,79 \cdot 10^{-4}$ eV, $W_{VO} = 0,196$ eV, $W_{V1} = 1,5$ meV.⁽²⁾ Atomi imajo zgolj enoelektronska vzbujena stanja. Sipalni presek za vzbujanje določenih stanj je odvisen od kinetične energije elektrona. Pri energijskem pragu je nič, potem z naraščajočo energijo hitro naraste do največje vrednosti. Pri še večji energiji elektrona pa z naraščajočo energijo počasi upada. Sipalni presek za vzbujanje enoelektronskih stanj je največji pri kinetični energiji elektronov, večji kot 10 eV. Vzbujena stanja razpadejo na nižja vzbujena stanja ali osnovno stanje z električnim dipolnim sevanjem. Karakteri-

stična življenjska doba vzbujenega stanja je odvisna od vrste vzbujenosti in vrste molekule ter je pogosto reda 1 μ s. Vendar izbirna pravila včasih takšen sevalni proces prepovedujejo. V tem primeru je življenjska doba vzbujenega stanja bistveno daljša. Za molekule kisika v prvem in drugem enoelektronsko vzbujenem stanju je kar 4 s oziroma 14 s.⁽¹²⁾ Takšna stanja imenujemo metastabilna.⁽¹³⁾

Iz kinetične teorije za pline lahko definiramo presek za trk σ in prosto pot λ_p v plazmi kot $\sigma = \pi r^2$ in $\lambda_p = (\sigma n)^{-1}$, če predpostavimo, da so delci nevtralnega plina toge krogle z radijem r in gostoto n . Povprečno število trkov na sekundo imenujemo frekvenca trka ν . Povprečna hitrost kisikovih molekul v plinu je odvisna od njegove temperature in je pri maxwellskih plinih povprečna absolutna hitrost, torej:

$$\bar{v} = \langle |v| \rangle = \frac{\int v n(v) dv}{\int n(v) dv} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi M}} \quad (3)$$

kjer je M masa molekule, k Boltzmannova konstantna, z $n(v)$ pa označimo Maxwell-Boltzmannovo porazdelitev delcev po hitrosti. Če je temperatura plina konstantna, je povprečna prosta pot obratno sorazmerna tlaku p v sistemu:

$$\lambda_p = \frac{kT_p}{4\sqrt{2}\pi r^2 p} = \frac{ct}{p} \quad (4)$$

kjer je ct konstanta, odvisna od plina, in je za molekularni kisik pri sobni T enaka $9,1 \cdot 10^{-3}$ Jm⁻², za atomarni pa $2,88 \cdot 10^{-2}$ Jm⁻².

Če v plazmi ustvarimo električno polje, bodo nabiti delci polje zastrli. Reakcijo nabitih delcev za zmanjšanje tega pojava lokaliziranega polja imenujemo Debyevo senčenje, ki da plazmi kvazinevtralno karakteristiko. To se zgodi, če v plazmo potopimo kovinsko elektrodo in jo nabijemo negativno proti plinu v svoji okolici. V okolici elektrode se ustvari pozitivni prostorski naboj. Rešitev Poissonove enačbe pove, da potencial v okolici elektrode pada eksponentno: $V = V_0 e^{(-r/\lambda_D)}$. Razdalja od elektrode, na kateri pade potencial na $1/e$ prvotne vrednosti, se imenuje Debyeova dolžina. Njeno vrednost izračunamo iz Poissonove enačbe:

$$\lambda_D = \sqrt{\frac{\epsilon_0 kT_e}{n_e e^2}} \quad (5)$$

Pri tem je ϵ_0 influenčna konstanta, n_e številčna gostota elektronov v plazmi, e_0 osnovni naboj in k Boltzmannova konstanta. T_e je temperatura elektronov. Če predpostavimo v plazmi pozitivni električni naboj q , bo naboj ustvaril električni potencial:

$$V_0 = \frac{q}{4\pi\epsilon_0 d}$$

kjer je d oddaljenost od naboja. V plazmi je potencial pod vplivom plazme elektronov in ionov, zato dobimo njeno vrednost z reševanjem Poissonove enačbe:

$$\nabla^2 V = -\frac{\rho}{\epsilon_0} \quad (6)$$

kjer je ρ skupna gostota naboja v plazmi podana z enačbo $\rho = e(n_i - n_e) + q\delta(d)$, pri čemer je $\delta(d)$ Diracova funkcija in označuje točkovni naboj q . Značilna vrednost Debyejeve dolžine v nizkotlačni šibkoionizirani hladni plazmi s temperaturo elektronov 1 eV in gostoto 10^{16} m^{-3} je reda 0,1 mm. V enačbi smo torej predpostavili, da je energijska porazdelitev elektronov v plazmi Maxwell-Boltzmannova, $n_e = n \exp(-eV/kT)$. To ni nikdar res, vendar pa navadno drži, da je energijska porazdelitev elektronov v plazmi vsaj približno Maxwell-Boltzmannova ali pa ima takšno energijsko porazdelitev večina elektronov. Debyeova dolžina se zmanjša s povečano gostoto elektronov v plazmi.

V plazmi so po definiciji prisotni hitri elektroni in počasni pozitivni ioni (termični ioni). Pri vključitvi razelektritve hitri elektroni hitro difundirajo proti steni posode in pustijo v plinu pozitivne ione. Plazma se torej nabije pozitivno proti steni posode. Po zgornjem razmisleku je debelina plasti, na kateri naraste potencial od potenciala stene posode do potenciala v plinu, reda velikosti Debyejeve dolžine. V stacionarnem stanju je napetost med steno in plinom tolikšna, da je tok elektronov na steno enak toku pozitivnih ionov. V grobem približku je ta napetost enaka:⁽¹⁴⁾

$$V_s - V_f = \frac{kT}{2e_0} \ln \frac{1}{2\pi\chi^2} \frac{M}{n} \quad (7)$$

kjer je V_s potencial v plinu, V_f potencial na steni, χ^2 pa brezdimenzijska konstanta, ki je odvisna od razmerja med povprečno kinetično energijo elektronov in pozitivnih ionov. V limitnem primeru, ko gre razmerje proti neskončno, gre konstanta χ proti vrednosti 0,6. Velikost $V_s - V_f$ imenujemo potencial plazme. Pogosto je stena posode, v kateri je plazma, ozemljena ($V_f = 0$). Značilna vrednost potenciala plazme v nizkotlačni šibkoionizirani plazmi je 10 V.

Za razelektritev plina in nastanek plazme ter njene karakteristike je izjemno pomembna tudi frekvenca, s katero plazmo vzbujamo. Lokalne perturbacije iz nevtralnega stanja se lahko zgodijo tudi v prostorninah, manjših od Debyeve krogle, ki ima radij Debyeve valovne dolžine. Ker imajo elektroni manjšo maso od ionov, se tudi hitreje odzivajo na električne sile, ustvarjene s perturbacijami iz nevtralnega stanja plina. Ta odziv se vidi v obliki oscilacij, kjer frekvenco

elektronskih oscilacij imenujemo plazemska ali Langmuirjeva frekvenca ω_p , ki je podana z enačbo⁽¹⁵⁾:

$$\omega_p^2 / \text{Hz} = \sqrt{\frac{n_e e^2}{m_e \epsilon_0}} = 18.000\pi \sqrt{n_e} \quad (8)$$

kjer izrazimo n_e v m^{-3} . Za tipično plazmo z gostoto elektronov 10^{16} m^{-3} je frekvenca plazme $9 \cdot 10^8 \text{ Hz}$, kar je mnogo večja frekvenca od 13,56 ali 27,12 MHz, ki vzdržuje RF-plazmo.

Iz enačb (5) in (8) lahko frekvenco plazme zapišemo tudi kot povezavo z Debyevo valovno dolžino oz.:

$$\lambda_D \omega_p = \sqrt{\frac{kT_e}{m_e}} \approx \bar{v}_e \quad (9)$$

kjer je $\bar{v}_e$ povprečna termična hitrost elektronov v plazmi.

Za vzdrževanje plazme v plinu moramo izpolniti vsaj dva osnovna pogoja:

$$\lambda_D \ll L \quad (10)$$

$$n_D \gg 1 \quad (11)$$

kjer je L velikost posode in n_D število delcev v Debyevi krogli oz. $n_D = (4\pi/3)n\lambda_D^3$. V hladnih plazmah je velikostni red n_D od 10^4 do 10^7 elektronov v Debyevi krogli. Za nastanek plazme pa moramo zadovoljiti še tretjemu pogoju, povezanem s frekvenco trkov v plazmi. Če nabiti delci trkajo pogosto z nevtralnimi atomi, je njihovo gibanje bolj kontrolirano z navadnimi hidrodinamskimi silami kot z elektromagnetnimi silami. Pod takimi pogoji vedenje plina kot plazme ni zadoščeno. Če je τ povprečni čas med trki nabitih delcev z nevtralnimi atomi, mora biti produkt $\omega\tau$ večji od 1 ($\omega\tau > 1$), da se nevtralni plin vede kot plazma.

5 REAKCIJE V KISIKOVI PLAZMI

V plazmi nastali elektroni delujejo kot glavni posrednik pri prenosu energije iz zunanjega električnega polja v plin. Prenos energije poteka preko trkov med elektroni in molekulami plina. Prožni trki elektrona z molekulo povzročijo povišanje kinetične energije molekule. Pri neprožnih trkih se energija prenese v disociacijo in ionizacijo molekul ter v nastanek novih plazemskih vrst delcev, kot so prosti radikali, vzbujene metastabilne molekule in ioni. Vzporedno z nastajanjem novih plazemskih delcev tečejo procesi izgub le-teh. Elektrone izgublamo zaradi difuzije na površine, ione pa še zaradi rekombinacij z elektroni v plinih in na površinah. Nevtralne radikale in atome izgublamo tudi primarno z rekombinacijami preko homogenih reakcij v plazmi ali površinskih reakcij na stenah reaktorja.

Verjetnost za reakcijo med posameznimi vrstami delcev v plazmi je določena kot skupni efektivni presek reakcije oz. trka. Ker so lahko interakcije v plazmi različnih tipov, lahko vsak tip reakcije karakteriziramo s specifičnim presekom. Za reakcijo med delcema tipa a in tipa b je prosta pot za reakcijo λ_{ab} definirana kot povprečna razdalja delca a , ki jo mora prečkati do mesta trka skozi skupino delcev b . To zapišemo kot:

$$\lambda_{ab} = \frac{1}{\sigma_{ab} n_b} \quad (12)$$

kjer je σ_{ab} presek za reakcijo in n_b število delcev tipa b . Delec a , ki se giba s hitrostjo v_a , bo reagiral s skupino delcev b s stopnjo, ki je podana s frekvenco trka $\nu_{ab} = u_a/\lambda_{ab} = v_a \sigma_{ab} n_b$. Če je gostota delcev n_a , je stopnja reakcije R_r enaka:

$$R_r = n_a \nu_{ab} = n_a n_b \sigma_{ab} v_a \quad (13)$$

in ima enoto $\text{m}^{-3} \text{s}^{-1}$ ⁽¹⁶⁾, kjer je konstanta stopnje reakcije ali konstanta reakcije $k_r = \sigma_{ab} v_a$.

Osnovni podatek za izračun pribitkov in izgub nastalih delcev v plazmi z elektronskimi trki je torej stopnja reakcije in presek za reakcijo, ki je v poenostavljeni obliki povezan z verjetnostjo za trk P_t delca a z drugim delcem b :

$$P_t = 2r_a n_a \sigma_{ab} = \frac{2r_a}{n_a v_b} R_r = \frac{2r_a n_a}{v_a} k_r \quad (14)$$

kjer je n_a gostota delcev a , r_a radij mirujočega delca (brez gibanja in prekrivanja) ter v_b hitrost, s katero se giblje delec b . Verjetnost za reakcijo oz. trk in vrednost σ sta odvisni od temperature elektronov oz. njihove energije (slika 1 in tabela 3).

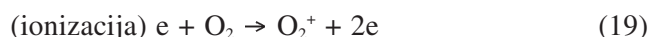
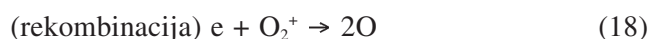
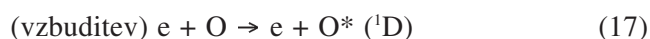
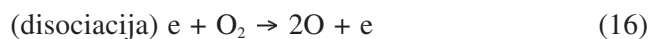
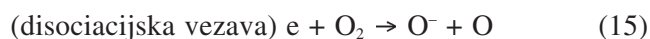
Homogene reakcije med delci v plazmi.

Kemijske reakcije v plazmi delimo na homogene in heterogene reakcije. Homogene reakcije potekajo med delci v plinski fazi kot posledica neprožnih trkov med elektroni in različnimi težkimi delci ali s trki med samimi težkimi delci. Heterogene reakcije pa potekajo med plazemskimi delci in površinami trdih snovi.

Najverjetnejši procesi, ki potekajo v kisikovi plazmi, so vezani na trke elektronov z delci. Elektroni v plazmi dobijo energijo od zunanjega elektromagnetnega polja in jo prenesejo v plin. Večina energije elektronov se prenese na težke delce z neprožnimi trki, ki sprožijo vrsto reakcij. Verjetnost, da poteče določena vrsta reakcije z elektronom, je podana s konstanto stopnje reakcije in karakterističnim presekom za trk. Več teh reakcij je zapisanih v tabeli 3. Reakcije elektronov s kisikovimi radikali v plazmi, kot npr. disociacijska vezava, disociacija, vzbuditev in rekombinacije molekularnih ionov so zelo odvisne od energije elektronov. To je pokazano tudi na sliki 1,

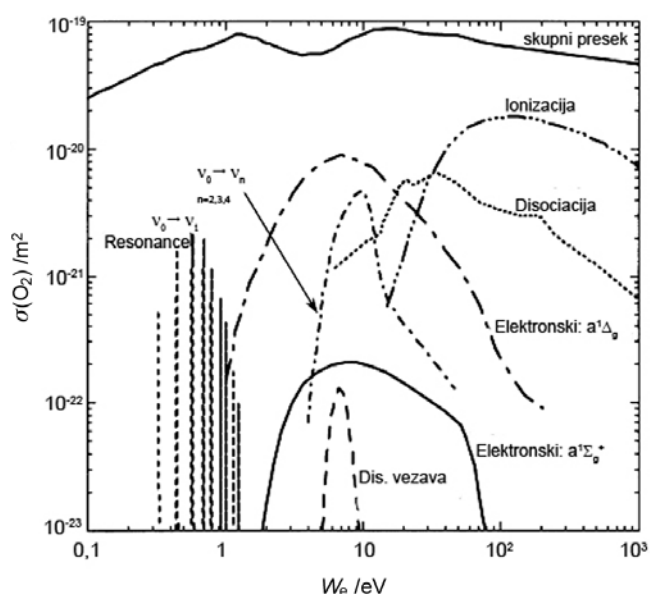
energija elektronov pa je odvisna od moči razelektritve, s katero generiramo plazmo.

Najpogostejše reakcije v kisikovi plazmi z elektroni so:



Te reakcije so odvisne od energije elektronov v plazmi. Za povprečno energijo (temperaturo) elektronov 5 eV so izračunane konstante stopenj reakcij za zgoraj navedene reakcije pri tej energiji: $1,6 \cdot 10^{-15} \text{ m}^3 \text{s}^{-1}$ za reakcijo (15), $1,9 \cdot 10^{-15} \text{ m}^3 \text{s}^{-1}$ za (16), $7,5 \cdot 10^{-15} \text{ m}^3 \text{s}^{-1}$ za (17), $9,8 \cdot 10^{-15} \text{ m}^3 \text{s}^{-1}$ za (18) in $2,3 \cdot 10^{-16} \text{ m}^3 \text{s}^{-1}$ za (19). Mnogo manjše so verjetnosti za reakcije ionizacije ($e + \text{O}_2 \rightarrow \text{O} + \text{O}^+ + 2e$) s konstanto stopnje reakcije $9,2 \cdot 10^{-15} \text{ m}^3 \text{s}^{-1}$, vzbuditev molekule $\text{O}_2^* (^1\Delta_g)$ z $8,9 \cdot 10^{-16} \text{ m}^3 \text{s}^{-1}$ ali disociacijsko vezavo po ($e + \text{O}_2 \rightarrow \text{O}^- + \text{O}^+ + e$) z $7,4 \cdot 10^{-20} \text{ m}^3 \text{s}^{-1}$. Za druge, manj pogoste reakcije v kisikovi plazmi lahko razberemo konstante stopenj reakcij za dane reakcije iz tabele 3. ^(16,18,19)

Na sliki 1 so prikazani izmerjeni preseki za trk posameznih reakcij elektronov v kisikovi plazmi, ki ustrezajo pogostosti trkov oziroma verjetnosti za dano reakcijo. Če se omejimo na disociacijo in ionizacijo, ugotovimo, da je verjetnost za disociacijo pri povprečni energiji 5 eV večja kot za ionizacijo. Če se povprečna energija elektronov poveča, se poveča tudi verjetnost za ionizacijo. Pri energiji 30 eV je delež ionizacijskih in disociacijskih trkov enak. Pri povišani energiji elektronov pa ionizacija prevlada. To je



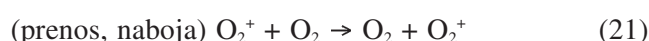
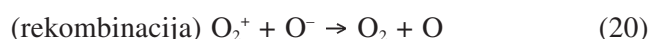
Slika 1: Presek za trk $\sigma(\text{O}_2)$ v odvisnosti od energije elektronov v kisiku O_2 ⁽¹⁷⁾

povezano tudi z energijami, potrebnimi za disociacijo molekule O_2 , ki je 5,13 eV (tabela 2). Za njeno ionizacijo pa potrebujemo 12,2 eV. Če torej želimo imeti višjo stopnjo disociacije kot pa ionizacije, moramo imeti v kisikovi plazmi energije elektronov, nižje od 30 eV. Resonančno vzbujanje molekul kisika v vibracijska stanja je za zagotavljanje dovolj hladne plazme zelo nezaželeno, ker vibracijsko vzbujene molekule z veliko verjetnostjo prenašajo svojo notranjo energijo preko nadprožnih trkov z atomi na translacijsko energijo, kar pomeni dvig temperature plina. Idealna energija elektronov za doseganje plazme z visoko stopnjo disociacije je zato nad disociacijsko in pod ionizacijsko energijo.

Tabela 2: Disociacijska energija W_d nekaterih vezi med atomi (20)

Vez	W_d/eV
O–O	1,47
O=O	5,13
S=O	5,42
C–O	3,72
C=O	8,29
C≡O	11,13
O–H	4,76
H–H	4,48

V plazmi potekajo tudi druge reakcije med delci, pri katerih ne sodelujejo elektroni. Te reakcije med težkimi delci so manj verjetne kot reakcije elektronov s težkimi delci. Pri tem je za te reakcije težje določiti konstante stopenj reakcij in jih opisati z modeli. Navadno za hladne plazme predpostavimo, da imajo težki delci maxwellsko porazdelitev pri sobni temperaturi T . Tu so najpogostejše reakcije med delci O , O_2 , O_2^+ in O^- . Med najverjetnejše spada proces rekombinacije in prenosa naboja:



V tabeli 3 so navedene še druge reakcije s pripadajočimi konstantami stopenj reakcij od $10^{-16} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ naprej. Vse prikazane reakcije potekajo v sistemu trkov dveh teles. Poznamo pa tudi reakcije v sistemu treh teles, ki pa so zapletene in mnogo manj verjetne. Njihove konstante stopenj reakcij imajo velikosti, nižje od $10^{-25} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$.⁽¹⁶⁾

Pogostost posamezne reakcije je odvisna od vrste plina in razelektritve, v kateri reakcija poteka, in je odvisna od minimalne energije za to reakcijo. Za zagotovitev hladne kisikove plazme torej potrebujemo neravnovesno termodinamsko stanje, kjer prenos kinetične energije med posameznimi delci in elektroni v plazmi ni pogost. Plazma nastaja v nizkotlačnih razelektrivah, kjer termodinamskega ravnovesja med elektroni in težkimi delci ni mogoče doseči niti na

lokaliziranem območju. Elektroni pri prožnih trkih predajajo težjim delcem le manjši del svoje energije (enačba 2). Temperatura elektronov (10^4 – 10^6 K oz. 1–100 eV) je zato mnogo večja od temperature težjih delcev in velja $T_e \gg T_i \gg T_p$. V plazmah lahko dobimo želene reakcije med delci s spreminjanjem načina generiranja plazme, frekvence, tlaka in razelektritvene moči ter zgradbe reaktorske komore.

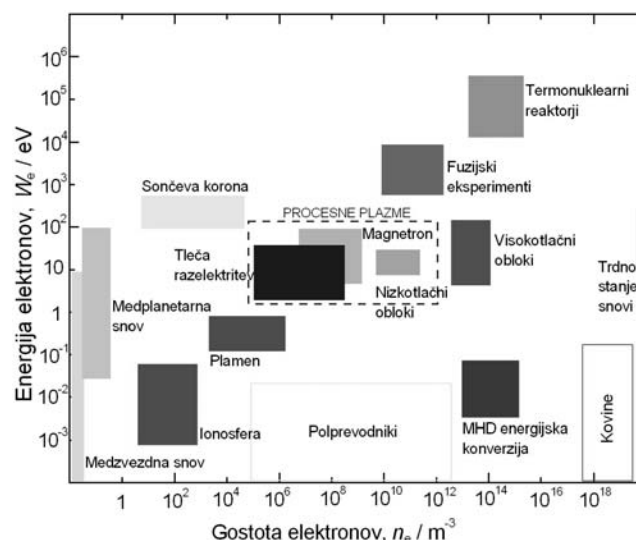
6 GENERIRANJE KISIKOVE PLAZME

Neravnovesno plazmo ustvarimo tako, da vpuščamo plin v vakuumski sistem, katerega sestavni del je reaktorska komora, ki se nahaja v električnem polju. Pri tem uporabimo enosmerno ali visokofrekvenčno napetost. Za doseganje visokih stopenj ioniziranosti plazme pogosto uporabimo še magnetno polje, v katerem trajektorije delcev ukrivljamo in preprečujemo difuzijo v smeri, pravokotno na smer magnetnega polja. V industrijskih procesih in laboratorijih največkrat uporabljamo t. i. procesno plazmo (slika 2), ki jo odlikuje gostota elektronov med 10^{12} m^{-3} in 10^{18} m^{-3} in temperatura med 10^4 K in 10^6 K (med 1 eV in 100 eV).

Neravnovesne plazme generiramo v različnih razelektrivah. Oglejmo si nekatere najpogostejše metode za generiranje procesne plazme, ki so predstavljene na sliki 2, in njihove najpomembnejše lastnosti.⁽²²⁾

6.1 Tleča razelektritev

Tleča razelektritev je ena najstarejših vrst razelektritev, ki jo ustvarjamo v plinu med dvema kovinskima elektrodama pri znižanem tlaku. Elektrodi navadno vežemo na enosmerno napetost velikosti



Slika 2: Prikaz različnih vrst plazem v odvisnosti od temperature in gostote elektronov v njih⁽¹⁸⁾

Tabela 3: Najpogostejše reakcije v hladni kisikovi plazmi, konstante stopnje reakcije (k_r) in največji preseki za trk (σ_{maks}).

Reakcija	$k_r / (\text{m}^3 \text{s}^{-1})$	$\sigma_{\text{maks}} / \text{m}^2$
e+O ₂ , prenos gibalne količine	$4,7 \cdot 10^{-14} T_e^{0,5} \text{ (21)}$	
Ionizacija		
1. $e + \text{O}_2 \rightarrow \text{O}_2^+ + 2e$	$2,34 \cdot 10^{-15} T_e^{1,03} e^{-12,29/T_e} \text{ (16)}$	$2,72 \cdot 10^{-20} \text{ (18)}$
2. $e + \text{O} \rightarrow \text{O}^+ + 2e$	$9,0 \cdot 10^{-15} T_e^{0,7} e^{-13,6/T_e} \text{ (16)}$	$1,54 \cdot 10^{-22} \text{ (18)}$
Disociacijska ionizacija		
3. $e + \text{O}_2 \rightarrow \text{O}^+ + \text{O} + 2e$	$1,88 \cdot 10^{-16} T_e^{1,699} e^{-16,81/T_e} \text{ (16)}$	$1,0 \cdot 10^{-20} \text{ (18)}$
Disociacijska vezava		
4. $e + \text{O}_2 \rightarrow \text{O}^- + \text{O}$	$1,07 \cdot 10^{-15} T_e^{1,391} e^{-6,26/T_e} \text{ (16)}$	$1,41 \cdot 10^{-22} \text{ (18)}$
5. $e + \text{O}_2 \rightarrow \text{O}^- + \text{O}^+ + e$	$7,1 \cdot 10^{-17} T_e^{0,5} e^{-17/T_e} \text{ (16)}$	$4,85 \cdot 10^{-20} \text{ (18)}$
6. $e + \text{O}_3 \rightarrow \text{O}_2^- + \text{O}$	10^{-17} (16)	
Disociacija		
7. $e + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{O} + e$	$6,86 \cdot 10^{-15} e^{-6,29/T_e} \text{ (16)}$	$2,25 \cdot 10^{-22} \text{ (18)}$
8. $e + \text{O}_2^+ \rightarrow 2\text{O}$	$2,2 \cdot 10^{-14} T_e^{0,5} \text{ (16)}$	
Nastanek metastabilnega delca		
9. $e + \text{O}_2 \rightarrow \text{O}_2^*(^1\Delta_g) + e$	$1,37 \cdot 10^{-15} e^{-2,14/T_e} \text{ (16)}$	$3,0 \cdot 10^{-24} \text{ (18)}$
10. $e + \text{O} \rightarrow \text{O}^*(^1D) + e$	$4,54 \cdot 10^{-15} e^{-2,36/T_e} \text{ (16)}$	
Ostale reakcije z e		
11. $e + \text{O}^- \rightarrow \text{O} + 2e$	$5,47 \cdot 10^{-14} T_e^{0,324} e^{-2,98/T_e} \text{ (16)}$	
12. $e + \text{O}_2^*(^1\Delta_g) \rightarrow e + \text{O}_2$	$2,06 \cdot 10^{-15} e^{-1,163/T_e} \text{ (16)}$	
13. $e + \text{O}_2^*(^1\Delta_g) \rightarrow \text{O} + \text{O}^-$	$4,19 \cdot 10^{-15} T_e^{-1,376} e^{-5,19/T_e} \text{ (16)}$	
14. $e + \text{O}^*(^1D) \rightarrow e + \text{O}$	$8,17 \cdot 10^{-15} e^{-0,4/T_e} \text{ (16)}$	
15. $e + \text{O}^*(^1D) \rightarrow \text{O}^+ + 2e$	$9,0 \cdot 10^{-15} T_e^{0,7} e^{-11,6/T_e} \text{ (16)}$	
Prenos naboja		
16. $\text{O}^+ + \text{O}_2 \rightarrow \text{O}_2^+ + \text{O}$	$2 \cdot 10^{-17} (300/T)^{0,5} \text{ (16)}$	
17. $\text{O}_2^+ + \text{O}^- \rightarrow \text{O} + \text{O}_2$	$2,6 \cdot 10^{-14} (300/T)^{0,44} \text{ (16)}$	$8 \cdot 10^{-20} \text{ (18)}$
18. $\text{O}_2^+ + \text{O}_2 \rightarrow \text{O}_3^+ + \text{O}$		$1 \cdot 10^{-20} \text{ (18)}$
19. $\text{O}_2^+ + 2\text{O}_2 \rightarrow \text{O}_4^+ + \text{O}_2$	$2,5 \cdot 10^{-20} \text{ (18)}$	
20. $\text{O}^- + \text{O}_2 \rightarrow \text{O}_2^- + \text{O}$	$3,4 \cdot 10^{-18} \text{ (18)}$	
21. $\text{O}^- + \text{O}_3 \rightarrow \text{O}_3^- + \text{O}$	$5,3 \cdot 10^{-16} \text{ (18)}$	
22. $\text{O}_2^- + \text{O} \rightarrow \text{O}^- + \text{O}_2$	$5 \cdot 10^{-16} \text{ (18)}$	
23. $\text{O}_2^- + \text{O}_2 \rightarrow \text{O}_3^- + \text{O}$		$< 10^{-22} \text{ (18)}$
24. $\text{O}_2^- + \text{O}_3 \rightarrow \text{O}_3^- + \text{O}_2$	$4 \cdot 10^{-16} \text{ (18)}$	
25. $\text{O}_3^- + \text{O}_2 \rightarrow \text{O}_2^- + \text{O}_3$		$4 \cdot 10^{-21} \text{ (18)}$
26. $\text{O}_4^- + \text{O} \rightarrow \text{O}_3^- + \text{O}_2$	$4 \cdot 10^{-16} \text{ (18)}$	
27. $\text{O}_4^- + \text{O}_2 \rightarrow \text{O}_2^- + 2\text{O}_2$	$6 \cdot 10^{-16} \text{ (18)}$	
Ločitev		
28. $\text{O}^- + \text{O} \rightarrow \text{O}_2 + e$	$(1,9; 3; 5) \cdot 10^{-16} \text{ (18, 16)}$	
29. $\text{O}^- + \text{O}_2 \rightarrow \text{O} + \text{O}_2 + e$		$7 \cdot 10^{-20} \text{ (18)}$
30. $\text{O}^- + \text{O}_2^*(^1\Delta_g) \rightarrow \text{O}_3 + e$	$2,2 \cdot 10^{-17} \text{ (16)}$	
31. $\text{O}_2^- + \text{O} \rightarrow \text{O}_3 + e$	$5 \cdot 10^{-16} \text{ (18)}$	
32. $\text{O}_2^- + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{O}_3 + e$		$7 \cdot 10^{-20} \text{ (18)}$
33. $\text{O}_2^- + \text{O}_2(^1\Delta_g) \rightarrow 2\text{O}_2 + e$	$\approx 2 \cdot 10^{-16} \text{ (18)}$	
Deekscitacija		
34. $\text{O}_2^*(^1\Delta_g) + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{O}_2$	$2,2 \cdot 10^{-24} (300/T)^{0,8} \text{ (16)}$	
35. $\text{O}_2^*(^1\Delta_g) + \text{O} \rightarrow \text{O}_2 + \text{O}$	$(1; 7) \cdot 10^{-22} \text{ (16)}$	
36. $\text{O}^*(^1D) + \text{O} \rightarrow 2\text{O}$	$8,0 \cdot 10^{-18} \text{ (16)}$	
37. $\text{O}^*(^1D) + \text{O}_2 \rightarrow \text{O}_2 + \text{O}$	$(6,4; 7) \cdot 10^{-18} e^{-67/T} \text{ (16)}$	
Rekombinacija elektron-ion		
38. $e + \begin{matrix} \text{O}^+ & \text{O} \\ \text{O}_2^+ & 2\text{O} \\ \text{O}_3^+ & \text{O} + \text{O}_2 \\ \text{O}_4^+ & 2\text{O}_2 \end{matrix} \rightarrow$		$< 10^{-13}$
Rekombinacija ion-ion		
39. $\begin{bmatrix} \text{O}^- \\ \text{O}_2^- \\ \text{O}_3^- \\ \text{O}_4^- \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} \text{O}^+ \\ \text{O}_2^+ \\ \text{O}_3^+ \\ \text{O}_4^+ \end{bmatrix} \rightarrow \begin{bmatrix} \text{O} \\ \text{O}_2 \end{bmatrix}$		$< 10^{-13}$
Rekombinacija atomov		
40. $2\text{O} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{O}_2$		
41. $3\text{O} \rightarrow \text{O} + \text{O}_2$		
42. $\text{O} + \text{O}_3 \rightarrow 2\text{O}_2$	$1,8 \cdot 10^{-17} e^{-2300/T} \text{ (16)}$	
43. $\text{O} \xrightarrow{\text{stena}} \text{O}_2$	γ_{material}	

okoli 10^3 V, zaporedno s plazmo pa vežemo upor za omejitev toka. Glavni vir primarnih elektronov, ki ustvarijo plazmo, je katodna elektronska emisija. Ta nastane kot posledica izbijanja elektronov iz katode zaradi bombardiranja površine katode z energijski ioni. Nastali elektroni se v močnem električnem polju ob katodi pospešijo in pomnožijo ob trkih z nevtralnimi molekulami in atomi plina. Razelektritev je stabilna, če je produkcija prostih elektronov ob katodi enaka izgubi elektronov na anodi, na stenah komore in v plazmi, torej imamo rekombinacijo nabitih delcev v plinu in na stenah reaktorske posode. Slabost takih razelektritev je erozija katode, ki jo povzroča razprševanje s pozitivnimi ioni.

6.2 Enosmerna razelektritev z vročo katodo

Enosmerna razelektritev z vročo katodo se v primerjavi s tlečo razelektritvijo odlikuje predvsem po stabilnosti razelektritve in relativno nizki napetosti, ki je potrebna za vzdrževanje plazme. Plazmo pogosto generiramo v vakuumski posodi, ki je narejena iz nerjavečega jekla in pomeni ozemljeno anodo, namesto katode imamo vrsto tankih žic iz volframa s torijem ali podobnega materiala z visoko termično emisivnostjo elektronov. Napetost med anodo in katodo je reda velikosti nekaj 10 V, kar je 100-krat manj kot pri tleči razelektritvi. Izvir primarnih elektronov ob katodi je termična emisija, za katero je potrebna visoka temperatura. Tovrstni način generiranja plazme je primeren le za inertne in reduktivne pline, kot so žlahtni plini Ar, Xe, He, Ne ter dušik in vodik. Oksidativni plini, kot so kisik ali mešanice plinov, ki vsebujejo kisik, na površini katode kemijsko reagirajo z volframom in tvorijo volframov oksid, ki odpari v vakuumski sistem že pri temperaturi 800 K.

6.3 Radiofrekvenčna razelektritev

Pomanjkljivost enosmernih razelektritev je v tem, da za vzdrževanje plazme zahtevajo ob katodi primarni vir prostih elektronov. Zahtevi po primarnih elektronih se izognemo z uporabo visokofrekvenčnih (VF) generatorjev za vzbujanje plazme. Če imamo frekvenco nihanja električnega polja večjo od 1 MHz, v razelektritveni komori sploh ne potrebujemo elektrod. Radiofrekvenčni (RF) generator priključimo kapacitivno ali induktivno na reakcijsko vakuumsko komoro. Pri kapacitivni sklopitvi se nabiti delci pri znižanem tlaku pospešujejo v električnem polju med ploščama kondenzatorja, pri induktivni pa v induciranem polju v tuljavi. Vsi VF-generatorji delujejo v območju od 1 MHz do nekaj gigahertzov (GHz), RF-generatorji pa tipično delujejo s frekvenco 13,56 MHz ali 27,12 MHz, ki sta mednarodno predpisani industrijski frekvenci za RF-območje.

Teorija vzbujanja plazme z električnim poljem temelji na gibanju delcev v tem polju. Če imamo električno polje z amplitudo E_0 in frekvenco ω , je jakost električnega polja enaka:

$$E = E_0 \cos \omega t \quad (22)$$

Enačba gibanja za nabiti delec, ki se giblje v smeri električnega polja, je:

$$m\ddot{x} = eE_0 \cos \omega t \quad (23)$$

kjer je m masa in e naboj delca. Hitrost in amplitudo delca izračunamo z zaporednim integriranjem enačbe (23):

$$\dot{x} = \frac{eE_0}{m\omega} \sin \omega t \quad (24)$$

$$x = -\frac{eE_0}{m\omega^2} \cos \omega t \quad (25)$$

Kinetično energijo delca izračunamo iz zgornjih enačb kot $(1/2)m\dot{x}^2$. Iz izračuna za največjo hitrost in energijo elektronov ter ioniziranih atomov ugotovimo, da pozitivni ioni kisika praktično ne čutijo vpliva električnega polja. To velja za različne jakosti RF-polja s frekvenco 27,12 MHz. Amplituda nihanja ionov je precej manjša od njihove povprečne proste poti (tabela 4). Njihova hitrost je manjša od povprečne hitrosti termičnega gibanja, zato je tudi njihova kinetična energija manjša od povprečne energije termičnega gibanja. Ta pri sobni temperaturi znaša 1/25 eV (slika 3). Če so energije delcev manjše od termične energije gibanja molekul pri sobni temperaturi, njihovo pospeševanje zanemarimo. Plazma, ki nastaja pri RF-razelektritvi, je tako zelo ugodna za nastanek atomarnih in vzbujenih vrst delcev, saj pri frekvenci 27,12 MHz dobimo zelo močno pospešene elektrone, medtem ko se ioni skoraj ne pospešujejo.

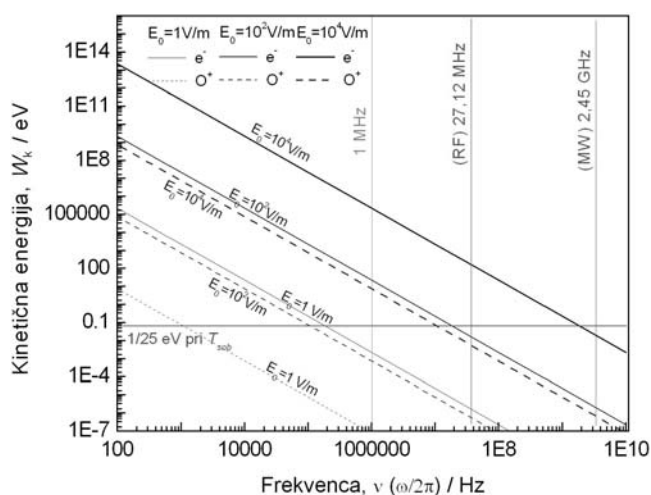
Tabela 4: Primerjava izračunanih karakteristik nihanja elektronov in pozitivno nabitih atomov v RF kisikovi plazmi.

E_0	x/m	$\dot{x}/(m\ s^{-1})$	$W_{k,maks}/eV$
Elektroni			
10	$6,06 \cdot 10^{-5}$	$1,03 \cdot 10^4$	$3,02 \cdot 10^{-4}$
10^2	$6,06 \cdot 10^{-4}$	$1,03 \cdot 10^5$	$3,02 \cdot 10^{-2}$
10^3	$6,06 \cdot 10^{-3}$	$1,03 \cdot 10^6$	3,02
10^4	$6,06 \cdot 10^{-2}$	$1,03 \cdot 10^7$	$3,02 \cdot 10^2$
Kisikovi ioni O^+ , O^-			
10	$2,03 \cdot 10^{-9}$	0,345	$1,04 \cdot 10^{-8}$
10^2	$2,03 \cdot 10^{-8}$	3,45	$1,04 \cdot 10^{-6}$
10^3	$2,03 \cdot 10^{-7}$	34,5	$1,04 \cdot 10^{-4}$
10^4	$2,03 \cdot 10^{-6}$	$3,45 \cdot 10^2$	$1,04 \cdot 10^{-3}$

V nizkotlačnih RF-plazmah pozitivni ioni ustvarijo oblak pozitivnega naboja. Ta s svojim potencialom preprečuje difuzijo elektronov proti stenam razelektritvene cevi in s tem izdatno rekombinacijo na površinah sten. Prav zaradi tega so plazme, ki jih generiramo v RF-razelektritvah, stabilnejše od plazem

Tabela 5: Povzetek in primerjava značilnosti posameznih plazem za različne vrste razelektritev ⁽¹⁶⁾

Razelektritev	DC	RF	MV	MV/ECR
Frekvenca		27,12 MHz	2,45 GHz	2,45 GHz
Tlak /mbar	0,1–10	0,1–2	0,1–2	10 ⁻⁴ –0,1
Gostota ionov /m ⁻³	10 ¹¹ –10 ¹⁵	10 ¹⁵ –10 ¹⁷	10 ¹⁶ –10 ¹⁸	10 ¹⁶ –10 ¹⁹
Stopnja ioniziranosti	10 ⁻⁷	10 ⁻⁵ –0,01	10 ⁻⁴ –0,1	10 ⁻² –0,9
Energija elektrona /eV	100	≈1	≈5	≈5
Velikost disociacije	nizka	velika	velika	velika
Plazemski potencial /V	> 100	1–300	<< 20	< 20

**Slika 3:** Prikaz kinetične energije v odvisnosti od frekvence $\nu = \omega/2\pi$, s katero vzbujamo elektrone e ali kisikove ione O^+ pri treh različnih jakostih električnega polja E_0 (1, 100 in 10^4) V/m.

v enosmernih razelektritvah. Difuzija pozitivnih ionov na stene razelektritvene komore je zaradi majhne kinetične energije počasen proces, zato lahko z VF-poljem vzbujamo plazmo tudi pri nizkih tlakih, kjer je prosta pot elektronov istega velikostnega reda kot dimenzije razelektritvene komore.

6.4 Mikrovalovna razelektritev

S povečanjem frekvence elektromagnetnega polja, s katerim vzbujamo plin oz. plazmo, do področja gigahertzov (GHz), postane amplituda nihanja elektronov vse manjša (25), kar velja tudi za hitrost elektronov (24). Prosti elektron, ki niha v električnem polju v vakuumu, ne more akumulirati energije, saj je fazni premik med frekvenco polja in elektrona $\pi/2$. Elektron lahko v polju pridobi dovolj energije le v primeru, ko se pri več zaporednih prožnih trkih s težkimi delci zaporedoma spreminja njegova smer gibanja, tako da kar najbolje izkoristi električno polje. Tak primer je mogoč le pri razmeroma visokih tlakih, ko je povprečna prosta pot elektronov približno enaka amplitudi nihanja v električnem polju. Pri frekvenci polja 1 GHz je amplituda nihanja elektronov reda velikosti 0,1 mm. Ker je pri tlaku 10^3 Pa prosta pot elektronov prav tako 0,1 mm, je pri tej frekvenci to optimalni tlak za vzbujanje plazme. Pri teh pogojih je

difuzija nabitih delcev na stene razelektritvene komore zaradi visokega tlaka počasen proces. Mikrovalovne (MV) razelektritve zato pogosto uporabljamo v primerih, ko želimo v majhnem volumnu generirati gosto plazmo pri razmeroma visokem tlaku.

6.5 Razelektritev v elektronsko-ciklotronski resonanci (ECR)

Razelektritev v elektronsko-ciklotronski resonanci ali ECR omogoča generiranje plazme pri nižjih tlakih kakor z RF-razelektritvijo, plazma pa ima tudi večjo gostoto elektronov ter primerno večjo stopnjo ioniziranosti. Pri teh plazmah dodamo visokofrekvenčnemu električnemu polju magnetno polje, kjer nabite delce izpostavimo vijačenju okoli magnetnih silnic z Larmorjevimi radijem

$$r_L = mv_{\perp} / eB = \frac{1}{eB} \sqrt{\frac{2W_{\perp}}{m}}$$

kjer je m masa nabitega delca in $v_{\perp}$ hitrostna komponenta delca pravokotna na magnetno polje in njena pripadajoča energija $W_{\perp}$. Karakteristični parameter takega sistema je ciklotronska frekvenca ali t. i. Larmorjeva frekvenca $\omega_c = eB/m$. Ta frekvenca elektronov, definirana z $m = m_e$, je v magnetnem polju 0,0875 T enaka 2,45 GHz in če za vzbujanje uporabljamo mikrovalove s frekvenco 2,45 GHz, dosežemo resonanco, ki lahko vzdržuje ECR-plazmo pri nizkem tlaku ($p \ll 200$ Pa). Prednost take plazme je povečana ionizacija plina z magnetnim ujetjem, zato ECR-izvire uporabljamo na širokem nizkotlačnem območju (tabela 5). Z magnetnim poljem torej predvsem povečamo gostoto elektronov v plazmi.

6.6 Kombinirane razelektritve

Pogosto se pri plazmah, ki se uporabljajo v industrijske namene, uporabljajo kombinacije zgoraj opisanih razelektritev. Vsaka razelektritev ima namreč svoje prednosti in pomanjkljivosti. Pogosto se v mikroelektroniki za jedkanje fotorezistov^(17,23) uporabljata kombinacija visokofrekvenčne in enosmerne razelektritve. Z visokofrekvenčno razelektritvijo ustvarimo plazme izbrane gostote, z enosmerno napetostjo pa poskrbimo za primerno velik padec

napetosti tik ob podlagi in s tem za ravno pravo kinetično energijo pozitivnih ionov, s katerimi jedkamo površino.

V tabeli 5 so prikazane nekatere osnovne značilnosti prej omenjenih plazem in nekateri njihovi parametri, ki prikazujejo razliko med posameznimi tipi razelektritve, s katerimi to plazmo generiramo. Navedene so DC-razelektritev v območju katode, induktivna RF-, MV- s surfatronom in ECR-razelektritev. Parametri se med seboj zelo razlikujejo tudi glede dodatnih razelektritvenih načinov, kot so sklopitve, ozemljitve, vložena energija ipd.

7 SKLEP

Nastanek termodinamsko neravnovesnih procesnih plazem je večinoma posledica močnega električnega polja, v katerem se prosti elektroni v plinu pospešijo in ob neprožnih trkih z atomi ali molekulami ionizirajo.

Plazmo v splošnem opisujemo s tremi tipi modelov: s trajektorijami delcev, kinetično ali statistično teorijo ali na osnovi hidrodinamskega približka plina. Pomembni parametri, s katerimi opišemo plazmo, so gostota in energija delcev v plazmi, povprečna prosta pot, Debyeova dolžina in potencial plazme. Reakcije v plazmi določajo predvsem nastali elektroni, ki delujejo kot posrednik pri prenosu energije iz zunanjega polja v plin. Pri neprožnih trkih nastajajo nove vrste plazemskih delcev. Nastanki novih vrst plazemskih delcev pa so določeni z energijami elektronov in delcev ter z verjetnostjo za trk teh delcev, določeno s presekom za trk ali konstantami stopnje reakcije. Prenos energije v plin zagotovimo s primernim električnim in/ali magnetnim poljem. To ustvarimo s tlečo razelektritvijo, enosmerno razelektritvijo z vročo katodo, RF-, MV- in ECR-razelektritvijo ter drugimi kombiniranimi razelektritvami. Najbolj reaktivno kisikovo plazmo, včasih imenovano tudi nizkotemperaturna kisikova plazma, ki se največkrat uporablja v proizvodnih procesih, generiramo z RF- ali MV-razelektritvijo.

Literatura

- ¹J. Strnad. Fizika 3 – Posebna teorija relativnosti, kvantna fizika in atomi, vol. 3. Društvo matematikov, fizikov in astronomov Slovenije, Ljubljana, 1992
- ²K. P. Huber and G. Herzberg. Molecular Spectra and Molecular Structure, volume IV Constants of Diatomic Molecules. Van Nostrand Reinhold Comp., New York, 1979
- ³J. Szekeely and D. Apelian. Plasma Processing and Synthesis of Materials. North Holland, New York, 1984
- ⁴M. Morvova, I. Morva, M. Janda, F. Hanic and P. Lukae. Combustion and carbonisation exhaust utilisation in electric discharge and its relation to prebiotic chemistry. International Journal of Mass Spectroscopy, 223(1-3):613–625, 2003
- ⁵A.B. Murphy and T. McAllister. Modeling of the physics and chemistry of thermal plasma waste destruction. Physics of Plasmas, 8(5):2565–2571, 2001
- ⁶T. Watanabe and S. Shimbara. Halogenated hydrocarbon decomposition by steam thermal plasmas. High Temperature Material Processes, 7(4):455–474, 2003
- ⁷D. Kolman, J. Heberlein, and E. Pfender. A three-dimensional two-phase model for thermal plasma chemical vapor deposition with liquid feedstock injection. Plasma Chemistry and Plasma Processing, 18(1):73–89, 1998
- ⁸R. Hippler, S. Pfau, M. Schmidt, and K.H. Schoenbach. Low temperature plasma physics, Fundamental aspects and applications. Wiley-VCH, Berlin, 2001
- ⁹J. Ziegler. Srim – the stopping and range of ions in matter, 2003. Koda-Program
- ¹⁰I. Čadež, R.I. Hall, M. Landau, F. Pichou, and C. Schermann. The influence of a thin gold film on vibrational excitation of hydrogen molecules. Journal of Chemical Physics, 106:4745–4755, 1997
- ¹¹M. Kurepa and B. Čobič. Fizika i tehnika vakuumu. Naučna knjiga, Beograd, 1988
- ¹²A. Ricard. Reactive plasmas. Societe Francaise du Vide, Paris, 1996
- ¹³M. Mozetič. Vakuumska znanost in tehnika. Društvo za vakuumsko tehniko Slovenije, Ljubljana, 2004
- ¹⁴J.D. Swift and M.J.R. Schwar. Electrical probes for plasma diagnostic. Iliffe Books, London, 1969
- ¹⁵I.B. Chapman. Glow discharge processes – Sputtering and plasma etching. John Wiley and Sons, New York, 1980
- ¹⁶M.A. Lieberman and A.J. Lichtenberg. Principles of plasma discharges and materials processing. Wiley Interscience, Hoboken, New Jersey, ZDA, 2 edition, 2005
- ¹⁷E. Meeks and P. Ho. Modeling plasma chemistry for microelectronic manufacturing. Thin Solid Films, 365:334–347, 2000
- ¹⁸A. Grill. Cold Plasma in Material Fabrication. IEEE Press, Piscataway, NJ, 1993
- ¹⁹E. Stoffels, W.W. Stoffels, and G.M.W. Kroesen. Plasma chemistry and surface processes of negative ions. Plasma Sources Science Technology, 10:311–317, 2001
- ²⁰Bond energies and bond lengths, 2004
- ²¹A.V. Phelps. Tabulation of cross section and calculated transport and reaction coefficients for electron collisions with O₂. Technical report, University of Colorado, Boulder, ZDA, 1985
- ²²Miran Mozetič. Interakcije vodikove plazme s površinami trdih snovi. Doktorska disertacija, Univerza v Mariboru, Ljubljana, 1997
- ²³Demetre J. Economou. Modeling and simulation of plasma etching reactors for microelectronics. Thin Solid Films, 365:348–367, 2000

UPORABA PIEZOELEKTRIČNE KREMENOVE MIKROTEHTNICE

Matjaž Finšgar, Ingrid Milošev

Institut "Jožef Stefan", Jamova 39, 1000 Ljubljana

POVZETEK

Tehnika kremenove mikrotehtnice je osnovana na nasprotnem piezoelektričnem efektu. Piezoelektrični material začne vibrirati pod vplivom radiofrekvenčnega električnega polja. Resonančna frekvenca piezoelektrika je določena z maso vibrirajočega telesa. Prvi, ki je predstavil uporabo kremenovega kristala za mikrotehtanje, je bil nemški znanstvenik Sauerbrey. Pokazal je, da se pri majhnih nanosih plasti na kremenov kristal spremeni resonančna frekvenca, sprememba pa je linearno odvisna od mase.

Applications of Piezoelectric Quartz Crystal Microbalance

ABSTRACT

Quartz crystal technique is based on converse piezoelectric effect. Piezoelectric material starts to vibrate with the application of the rf electric field. The resonant frequency of piezoelectric is determined by the total mass of the vibrating body. The first one who demonstrated usage of the quartz crystal for micro weighing purposes was German scientist Sauerbrey. He showed that the addition of low mass films on quartz crystal shifts resonant frequency. Frequency shift versus mass is linear depended.

1 UVOD

Za tehniko kremenove mikrotehtnice se v literaturi najpogosteje uporablja izraz QCM (*angl.* Quartz Crystal Microbalance) in v povezavi z elektrokemijskimi meritvami EQCM (*angl.* Electrochemical Quartz Crystal Microbalance). Z metodo EQCM lahko simultano merimo elektrokemijske parametre in spremembo mase na elektrodi. Mikrotehtnica je sestavljena iz kremenovega kristala, ki ga obdajata dve elektrodi v obliki sendviča, pri čemer je ena elektroda izpostavljena merjenemu mediju, druga pa je v notranjosti nosilca kristala. Najpogosteje sta elektrodi iz platine ali zlata. Ti dve kovini sta eni izmed redkih, pri katerih lahko pripravimo in vzdržujemo čisto površino.⁽¹⁾ Naloga elektrod je, da inducirata izmenično električno polje, ki povzroči mehansko oscilacijo kremenovega kristala (piezoelektrični efekt). Že majhna sprememba mase na elektrodi, ki je izpostavljena mediju, povzroči motnjo v resonančni frekvenci. Sprememba frekvence Δf je za majhne mase povezana s spremembo mase Δm po Sauerbreyevi enačbi:

$$\Delta f = - \frac{2\Delta m n f_0^2}{S\sqrt{\mu\rho}} \quad (1)$$

kjer je n večkratnik osnovne frekvence in predstavlja nadton (*angl.* overtone number), f_0 je osnovna resonančna frekvenca kremenovega kristala (pred spremembo mase na elektrodi), S je ploščina elektrode v

kvadratnih centimetrih, μ je razteznostni koeficient kremena ($2,95 \cdot 10^{11} \text{ g cm}^{-1} \text{ s}^{-2}$) in ρ je gostota kremena ($2,65 \text{ g cm}^{-3}$). Iz enačbe (1) je razvidno, da se pri povečanju mase na površini elektrode zmanjša resonančna frekvenca. Tako je mogoče zaznati tudi spremembo mase 1 ng cm^{-2} (takrat ne govorimo več o kremenovi mikrotehtnici, ampak o kremenovi nanotehtnici – QCN (*angl.* Quartz Crystal Nanobalance)).

Tehnika EQCM je zelo uporabna pri študiju adsorpcijskih procesov, kar pa je zanimivo pri študiju inhibicije korozije zaradi visoke občutljivosti za spremembo mase. Tako lahko dobimo takojšnjo informacijo o masi inhibitorja, ki se je adsorbiral ali kako drugače vezal na elektrodo. Hkrati z opazovanjem spremembe mase na elektrodi lahko opazujemo elektrokemijske procese pri eksperimentih s kontroliranim potencialom in kontroliranim tokom.⁽²⁾

2 TEORIJA KREMENOVE MIKROTEHTNICE

Resonančno frekvenco mehanskega vibrirajočega sistema določa poleg nekaterih fizikalnih parametrov celotna masa vibrirajočega telesa. Pri dodajanju ali odvzemanju določene snovi na vibrirajočo telo se tako spreminja njegova resonančna frekvenca. Ob izpolnjevanju določenih pogojev lahko ta fenomen izkoristimo za določevanje mase. Vibrirajoči sistem moramo na neki način vzbuditi, po navadi to dosežemo na električen način. Frekvenca merilnega sistema mora biti povezana z vibrirajočim sistemom brez motenj in precizno določena v določeni časovni periodi. Sprememba frekvence zaradi spremembe mase vibrirajočega sistema mora biti večja, kot je sprememba frekvence zaradi nestabilnosti sistema, torej mora biti sprememba resonančne frekvence zaradi zunanjih vplivov (fluktuacije temperature, tlaka, zunanje mehanske napetosti, prisotnosti električnega in magnetnega polja) majhna v primerjavi s spremembo frekvence zaradi nanosa mase na vibrirajočem telesu. Da bi lahko ta sistem povezali v neko analitsko tehniko, mora biti odvisnost spremembe frekvence od spremembe mase znana.

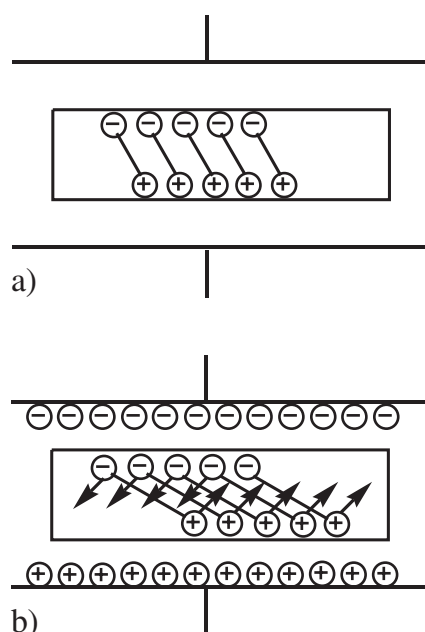
Večino teh zahtev izpolnjujejo piezoelektrične kremenove ploščice s specifično kristalografsko orientacijo. Ti resonatorji so po navadi majhni, kemijsko stabilni in nimajo izrazite temperaturne odvisnosti v določenem temperaturnem intervalu. Če povežemo elektrode direktno s površino kremenove ploščice z ustreznim vezjem, dobimo oscilator, katerega reso-

nančno frekvenco lahko merimo elektronsko. Tako lahko kremenove resonatorje uporabimo za detektiranje ekstremno majhnih sprememb mase pri različnih vrstah uporabe.

Čeprav je možno narediti primerne resonatorje tudi iz drugih piezoelektričnih materialov, se le-ti danes ne uporabljajo pogosto zaradi ogromnega števila informacij, ki jih je možno pridobiti z uporabo kremenovega kristala, prav tako pa dosegljivost in nizka cena kremenovih ploščic ne spodbuja razvoja drugih materialov. Na drugi strani pa je videti, da je potencial uporabe kremenovih resonatorjev s točno določeno konfiguracijo ali kristalografsko orientacijo dosegel svoj vrhunec in se bo v prihodnosti z željo po še bolj-ših lastnostih tega sistema treba ozirati tudi po drugih materialih.

3 PIEZOELEKTRIČNI EFEKT

Leta 1880 sta Jacques in Pierre Curie odkrila, da mehanska sila na površini določenih kristalov (kremen, $\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6$, turmalin) povzroči električno polje v kristalu. Jakost tega polja je sorazmerna deformaciji kristala. Ta lastnost kristalov se imenuje piezoelektrični efekt, izhaja pa iz grške besede piezein, kar pomeni pritisniti. Le materiali, ki nimajo centra simetrije, imajo to lastnost. V acentričnem kristalu imamo dipole zaradi določene orientacije atomov v kristalni rešetki. Napetost se generira v kremenovem kristalu zaradi premikov dipolov, ki so posledica uporabljene sile na kristal. Jakost in smer polja sta odvisni od orientacije dipolov in kristalne



Slika 1: Shematska predstavitev nasprotnega piezoelektričnega efekta za lateralno gibanje: a) kristal med elektrodama, brez priključene napetosti in b) deformacija kristala zaradi inducirane električne polja.

površine. Za tehniko QCM pa se uporablja tako imenovani nasprotni piezoelektrični efekt, kjer se kristal deformira zaradi vpliva električnega polja (slika 1).

4 PIEZOELEKTRIČNI KREMENOVİ RESONATORJI

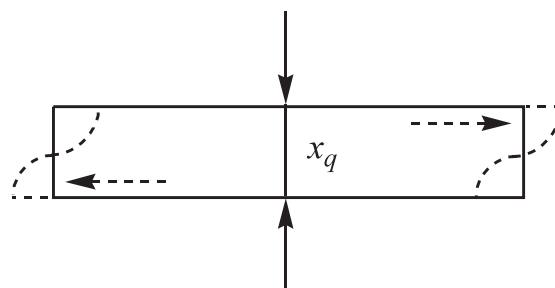
4.1 Načini vibracije

Piezoelektrični kremenov resonator je precizno izrezana ploščica iz naravnega ali sintetično pridobljenega kremenovega kristala. Elektrode, ki so pritrjene na kremenov kristal, so povezane z virom izmenične napetosti. Zunanje električno polje inducira v piezoelektričnem materialu mehansko napetost in kristal začne vibrirati. Kot vse mehanske strukture ima lahko kremen več načinov vibracije. Ploščica v obliki pravokotnika ima na primer tri različne načine: longitudinalno (raztežno), lateralno (strižno) in torzijsko. Sistem lahko vibrira tudi pri nadtonih osnovne frekvence. Za aplikativno rabo želimo največkrat en način brez drugih načinov vibracije. To lahko dosežemo z izrezom kremenove ploščice iz kremenovega kristala s specifično kristalografsko orientacijo in primerno obliko. Prav tako lahko na način vibracije kremenove ploščice vpliva nosilec za kristal in oscilacijsko vezje.

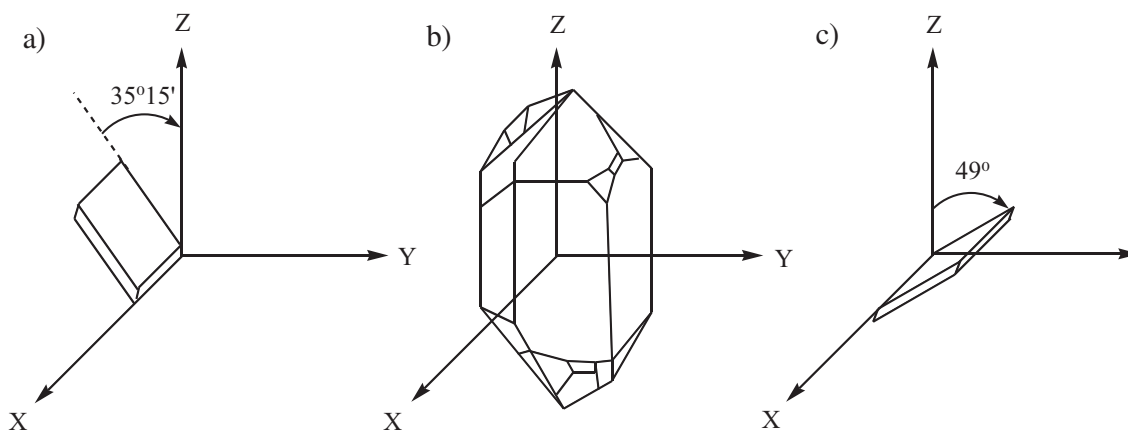
4.2 Kristalografska orientacija

Način vibracije, ki je najbolj občutljiv za dodajanje ali odvzemanje mase na kremenov resonator, je oblika lateralnega načina (*angl.* thickness-shear mode, TS). S slike 2 je razvidno, da sta obe glavni ravlini antinodalni. S to konfiguracijo je mogoče zavreti vse druge neželene načine vibracije.

Za doseg vibracije kremenove ploščice v tem načinu mora biti ploščica iz kremena izrezana s točno določeno konfiguracijo glede na kristalne osi. Na sliki 3 sta prikazana izreza ploščice iz kristala, ki ima točno določene ravnine glede na rotacijo okrog Y-osi. Enorotacijski izrez pri kotu $35^\circ 15'$ označimo kot AT-rez (*angl.* AT-cut), izrez pri kotu 49° pa kot BT-rez (*angl.* BT-cut).



Slika 2: Osnovna vibracija v lateralnem (*angl.* thickness-shear, TS) načinu



Slika 3: Shematski prikaz a) AT-reza, b) določitve osi kremenovega kristala in c) BT-reza

Majhna sprememba orientacije kremenove ploščice glede na kristalografske osi ne spremeni načina vibracije, spremeni se le vpliv temperature in napetosti na resonančno frekvenco. Uporaba ploščice z AT-rezom pri eksperimentih s kremenovo mikro-tehniko je zelo pogosta, ker se osnovna frekvenca s temperaturo zelo malo spreminja (v območju okrog sobne temperature je frekvenca praktično neodvisna od temperature).

4.3 Nadomestno vezje

Kremenov kristal je za svojo uporabo, kot detektor za spremljanje majhne spremembe mase povezan z osciloskopom, ki vzbuja kristal z resonančno frekvenco. To si lahko poenostavljeno predstavljamo, da kristal vzbudimo s frekvenco, ki je malenkost večja od resonančne, nato pa kristal preide v resonanco. Hkrati ko kristal preide v resonanco, osciloskop pomeni frekvenco.

Ob predpostavki osnovne vibracije (brez vseh drugih neželenih načinov vibracije) lahko piezoelektrični kremenov resonator, ki je v bližini resonance, predstavimo s preprostim nadomestnim električnim vezjem, kot je prikazano na sliki 4. Gibalna kapacitance C pomeni mehansko elastičnost vibrirajočega telesa. Gibalna induktanca L je merilo za vibrirajočo maso. Nadomestna upornost R pomeni izgubo celotne mehanske energije zaradi notranjega trenja, zunanega medija in nosilca kristala. Vzporredna kapacitance C_0 (*angl.* shunt capacitance) pomeni motečo kapacitanco (zaradi vzbujevalnih elektrod) in porazdeljeno kapacitanco (posledica nosilca kristala).

Da bi sistem prešel v resonanco, mora biti celotna impedanca kremenovega resonatorja samo posledica upora. Pri tem se pojavita dve frekvenci:

$$f_s = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{1}{LC}} \quad (2)$$

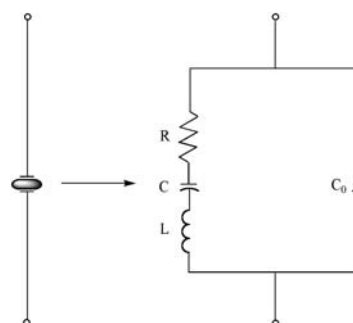
$$f_p = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{1}{LC} + \frac{1}{LC_0} + \frac{R^2}{L^2}} \quad (3)$$

Frekvenco f_s imenujemo zaporedna (*angl.* series) in frekvenco f_p vzporredna (*angl.* parallel). Za tipični kremenov resonator velja, da je $1/LC_0 > (R/L)^2$ in $C/C_0 \ll 1$. Enačbo (3) po navadi zapišemo bolj splošno:

$$f_p = \frac{1}{2\sqrt{LC}} \left(1 + \frac{C}{C_0} \right) = f_s \left(1 + \frac{C}{C_0} \right) \quad (4)$$

Kremenov resonator za mikrotehtanje deluje v zaporednem frekvenčnem načinu (vpliv paralelne frekvence je zanemarljiv). Iz enačbe (2) je razvidno, da f_s ni odvisen od C_0 , to je elektrod in nosilca.

Masno občutljivost kremenovega kristala lahko predstavimo kot motnjo gibalne induktance L . Povečanje ali zmanjšanje mase resonatorja vodi do spremembe L . Glede na enačbo (2) bo sprememba mase vodila do spremembe frekvence. Ta modelna interpretacija pomeni delovanje kremenovega resonatorja, vendar ni uporabna v kvantitativne namene, ker sta parametra L in C v nadomestnem vezju težko natančno določljiva. Tako lahko nadomestno vezje uporabljamo le za načrtovanje in razumevanje delovanja kremenovega resonatorja. Za kvantitativno analizo spremljanja spremembe frekvence v odvisnosti od mase je potrebna fizikalna razlaga piezoelektričnih resonatorjev.



Slika 4: Nadomestno vezje kremenovega resonatorja

5 FIZIKALNA RAZLAGA PIEZOELEKTRIČNE KREMENOVE MIKROTEHTNICE

5.1 Nanos plasti majhne mase

Možnost uporabe piezoelektričnega kremenovega resonatorja za določevanje mase je prvi prikazal Sauerbrey⁽³⁾. Princip delovanja je mogoče razložiti z idealnim fizikalnim sistemom (slika 5).

Za neomejen kremenov kristal, ki vibrira v TS-načinu, velja naslednja enačba:

$$\lambda_q = 2x_q \quad (5)$$

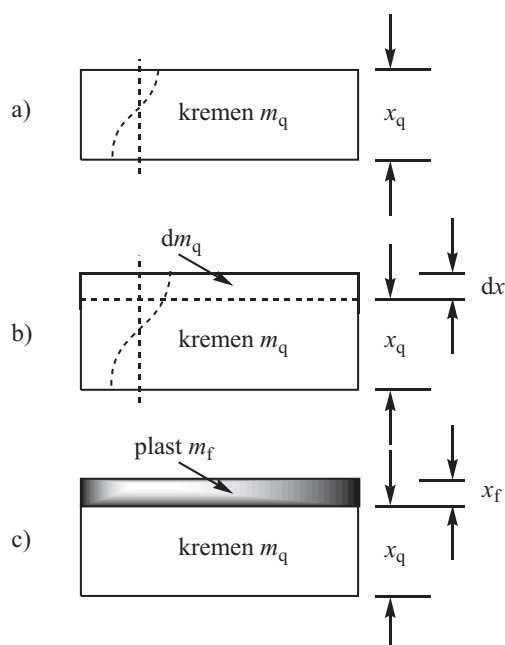
pri čemer je x_q debelina kremenove ploščice, λ_q pa je valovna dolžina elastičnega vala. Iz enačbe za hitrost elastičnega vala v_q ($v_q = f_q \cdot \lambda_q$) dobimo:

$$f_q = \frac{v_q}{2x_q} \quad (6)$$

Če to enačbo odvajamo po debelini kremenove ploščice, dobimo:

$$\begin{aligned} \frac{df_q}{dx_q} &= -\frac{v_q}{2x_q^2} \\ \frac{df_q}{f_q} &= -\frac{dx_q}{x_q} \end{aligned} \quad (7)$$

Torej pride pri infinitezimalni spremembi debeline do infinitezimalne spremembe resonančne frekvence.



Slika 5: Poenostavljen model delovanja kremenove mikrotehnice: a) v resonanci je valovna dolžina enaka dvakratni debelini kremenove ploščice, b) povečanje debeline kremenove ploščice vodi do zmanjšanja resonančne frekvence (poveča se valovna dolžina elastičnega vala) in c) masa nanesene plasti neke snovi se predpostavi kot ekvivalentna masa kremenovega kristala.

Vse lahko pretvorimo tudi v spremembo mase kremenovega kristala m_q . Dobimo:

$$\frac{df_q}{f_q} = -\frac{dm_q}{m_q}$$

Sauerbrey je prvi predpostavil, da lahko spremembo mase kremenovega kristala tretiramo kot spremembo zaradi dodatka neke druge snovi (slika 5c):

$$\frac{df_q}{f_q} = -\frac{dm}{m_q} \quad (8)$$

kjer je dm infinitezimalna sprememba mase neke snovi, ki je enakomerno porazdeljena na kremenovem kristalu. Sauerbreyeva enačba je torej veljavna samo v primeru dodatka poljubne, vendar majhne mase določene snovi. Če diferencialne pišemo kot majhne razlike, lahko enačbo (8) zapišemo kot:

$$\frac{f_c - f_q}{f_q} = -\frac{m_f}{m_q} \quad (9)$$

Simbol f_c pomeni resonančno frekvenco kremenovega kristala z določeno naneseno plastjo. Pri tem je treba omeniti, da ima ta formula omejitve, saj matematično ni natančna, elastične lastnosti nanesenega materiala so različne od kremenove, debelina tehničnega kremenovega kristala je končna, po navadi pa je tudi površina, na katero se nanaša določen material, manjša od površine celotnega kristala.

Če definiramo spremembo frekvence Δf kot razliko frekvenc po nanosu in pred njim določene snovi na kremenov kristal ($f_c - f_q$) in pišemo namesto $m_q = (v_q \rho_q S)/(2f_q)$, dobimo tako imenovano Sauerbreyevo enačbo:

$$\Delta f = -\frac{2f_q^2 m_f}{S \rho_q v_q} \quad (10)$$

Ta enačba velja za vibracijo pri prvem nadtonu, kristal pa lahko vibrira tudi pri višjih nadtonih. Da bi dobili splošno enačbo, je treba enačbo (10) pomnožiti z n ($n = 1, 2, 3 \dots$, n pomeni zaporedno številko nadtona). Za hitrost elastičnega vala, ki se širi po kremenovem, pa lahko zapišemo $v_q = \mu_q/\rho_q$. Če upoštevamo vse te faktorje, dobimo splošno Sauerbreyevo enačbo (1), ki velja za vibrirajoči kristal v TS-načinu.

Enačbo (1) lahko zapišemo v poenostavljeni obliki:

$$\Delta f = -K \cdot m_f \quad (11)$$

pri čemer je K masna občutljivost kremenove mikrotehnice. Za AT-rez kremenovega kristala je $\rho_q = 2,650 \text{ g/cm}^3$, $v_q = 3340 \text{ m/s}$. Masna občutljivost sistema, ki vibrira pri prvem nadtonu in $S = 1 \text{ cm}^2$, je $56,5 \text{ MHz g}^{-1}$ (tak sistem torej zazna pri spremembi frekvence 1 Hz spremembo mase $17,7 \text{ ng}$, frekvenco pa je možno meriti brez večjih težav na $0,1 \text{ Hz}$ natančno).

Ustreznost enačbe (1) je Sauerbrey prikazal s kristalom (AT-rez), ki vibrira pri 14 MHz. Pri nanoseni masi $20 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ je bila relativna napaka glede na teoretično vrednost manj kot 2 %.

Čeprav se eksperimentalni podatki dobro ujemajo z Sauerbreyjevo enačbo, pa je bilo treba razložiti, zakaj je možno spremembo mase kremenca nadomestiti s spremembo mase nekega drugega materiala. Tega se je lotil Stockbridge,⁽⁴⁾ ki je uporabil teorijo motenj (Rayleighovo analizo). Predpostavil je, da dodana masa ne vpliva na količino energije, ki jo prejme vibrirajoči sistem. To z drugimi besedami pomeni, da se akustični val ne širi v plast, ki je naložena na kremenovo ploščico. Frekvenca za enodimenzionalen vibrirajoči sistem, s katero sistem vibrira in je nastala zaradi motnje (dodatek plasti na kremenovo ploščico), je po Reyleighevi analizi:

$$f_c^2 = f_q^2 \left[1 - 2 \frac{m_f}{m_q} + 3 \left(\frac{m_f}{m_q} \right)^2 - \dots \right] \quad (12)$$

Vzamemo samo prve tri člene na desni strani enačbe in dobimo:

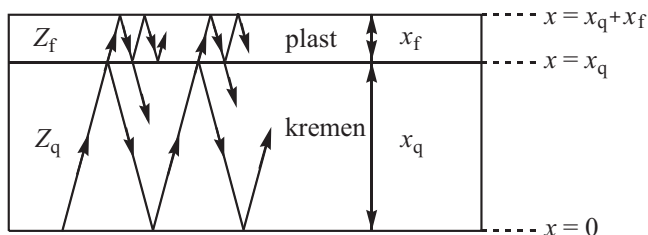
$$\frac{f_q - f_c}{f_q} - \frac{(f_q - f_c)^2}{2f_q^2} = \frac{m_f}{m_q} - \frac{3}{2} \left(\frac{m_f}{m_q} \right)^2 \quad (13)$$

Zanemarimo člene drugega reda ($m_f \ll m_q$ in $f_q - f_c \ll f_q$) in dobimo znano Sauerbreyjevo enačbo (9):

$$\frac{f_c - f_q}{f_q} = - \frac{m_f}{m_q} \quad (14)$$

Razlaga Stockbridgeja je veljavna le za zelo tanke nanose, pri debelejših plasteh pa ne pride v poštev, saj bi morali upoštevati člene višjih redov.

Miller in Bolef⁽⁵⁾ sta izbrala drugačen način in obravnavala kremenov kristal z naloženo plastjo kot sestavljen resonator, tako da se akustični val širi v to plast, kar pa je protislovno po Stockbridgevi teoriji. Predvidevala sta, da bi morali pri nanosu nekega materiala upoštevati tudi njihovo gostoto namesto gostote kremenca (enačba (10)).



Slika 6: Shematski prikaz interferenc akustičnih valov za akustični sestavljeni resonator iz kremenovega kristala debeline x_q in nanosene plasti debeline x_f . Smer širjenja valov je pravzaprav pravokotna glede na obe horizontalni ravnini.

Resonančna frekvenca kremenca (brez kakršnekoli naložene plasti) je odvisna od njegovih elastičnih lastnosti, pri tem pa je presenetljivo, da bi prišlo do spremembe frekvence zaradi nanosa nekega materiala, katerega elastične lastnosti ne bi imele vpliva. Stockbridgeva teorija je sicer matematično natančna, vendar premalo fizikalno potrjena. Miller in Bolef sta se najprej ukvarjala (še preden sta se lotila razlage spremembe frekvenc kremenovemga kristala) z akustično analizo sestavljenega resonatorja⁽⁶⁾, ki je prikazan na sliki 6. Sistem sta zasnovala podobno kot njuna predhodnika, Sauerbrey in Stockbridge (zanemarila sta vpliv elektrod, ki generirajo radiofrekvenčno napetost).

Predpostavila sta piezoelektrično generiran kontinuiran akustični val frekvence f_c , ki se širi kot dušen val od spodaj ($x = 0$) v smeri proti nanoseni plasti. Pri stičišču $x = x_q$ se val delno odbije, del pa se prenese naprej po nanoseni plasti. Koeficient hitrosti odbitega in prenesenega vala sta definirala kot $r_{q \rightarrow f} = (Z_q - Z_f) / (Z_q + Z_f)$ in $t_{q \rightarrow f} = 2Z_q / (Z_q + Z_f)$, kjer sta $Z_q = v_q \cdot \rho_q$ in $Z_f = v_f \cdot \rho_f$ karakteristični akustični impedanci za kremen in nanoseno plast. Prav tako sta še definirala, da je $r_{q \rightarrow f} = -r_{f \rightarrow q}$, ter predvidevala totalni odboj vala pri $x = 0$ in $x = x_q + x_f$. S predpostavko, da so akustične izgube zanemarljive, sta Miller in Bolef za niz resonančnih frekvenc f_c predpostavila enačbo (15):

$$2r \left[\cos\left(\frac{2\pi f_c}{f_f}\right) - \cos\left(\frac{2\pi f_c}{f_q}\right) \right] + (1 + r^2) \left[1 - \cos\left(\frac{2\pi f_c}{f_q}\right) \cdot \cos\left(\frac{2\pi f_c}{f_f}\right) \right] + (1 - r^2) \sin\left(\frac{2\pi f_c}{f_q}\right) \sin\left(\frac{2\pi f_c}{f_f}\right) = 0 \quad (15)$$

kjer je $f_q = \frac{v_q}{2x_q}$, $f_f = \frac{v_f}{2x_f}$ in r koeficient hitrosti

odboja. Pred nanosom plasti ($x_f = 0$) dobimo za $f_f = \infty$. Tako so kosinusni členi, ki vsebujejo f_f , enaki 1, sinusni členi pa 0 in iz enačbe (15) odpadejo. Iz tega dobimo prejšnjo poenostavljeno enačbo:

$$(1 + r)^2 \left[1 - \cos\left(\frac{2\pi f_c}{f_q}\right) \right] = 0$$

Ker r ne more biti -1 , pomeni da mora biti drugi člen enak 0, to pa je ravno takrat, ko je $f_c = n f_q$ ($n = 1, 2, 3 \dots$). Ugotovljamo, da je takrat f_c enaka frekvenci izoliranega kremenovega kristala. To potrjuje veljavnost enačbe (15).

Pri $r = 1$ ($Z_f = 0$) ima enačba (15) rešitev $f_c = f_q$ za poljubno vrednost x_f , to pomeni, da ne pride do

širjenja akustičnega vala v nanoseno plast in se frekvenca resonatorja ne bo spremenila.

Predpostavimo, da resonator na začetku vibrira pri frekvenci f_q in da je $\Delta f = f_c - f_q$ zaradi nanosene plasti, ter definirajmo parameter $\delta = (q_f x_f)/(q_q x_q)$ (zaradi praktičnih razlogov vzamemo, da je $\delta \ll 1$). Potem lahko δ zapišemo kot:

$$\delta = \frac{(1-r) f_q}{(1+r) f_f} \quad (16)$$

Če vstavimo za $r = (Z_q - Z_f)/(Z_q + Z_f)$ in celotno enačbo pomnožimo z $(Z_q + Z_f)$, dobimo (upoštevamo še, da je $m_f = \rho_f x_f S$, pri čemer je S ploščina površine, na katero se nanaša plast):

$$\delta = \frac{(Z_q + Z_f) - (Z_q - Z_f) \frac{f_q}{f_f}}{(Z_q + Z_f) + (Z_q - Z_f) \frac{f_q}{f_f}} = \frac{2Z_f \frac{f_q}{f_f}}{2Z_q \frac{f_q}{f_f}} = \frac{2v_f \rho_f \frac{2x_f f_q}{v_f}}{2v_q \rho_q \frac{2x_f f_q}{v_f}} = \frac{2f_q}{\rho_q v_q S} m_f \quad (17)$$

Enačba (15) je izražena v implicitni obliki in pomeni niz premaknjenih frekvenc sestavljenega resonatorja. Enačbo želimo rešiti in jo v ta namen najprej poenostavimo. Pomagamo si z razvojem sinusa in kosinusa v Taylorjevo vrsto:

$$\sin x = x - \frac{x^3}{3!} + \frac{x^5}{5!} - \frac{x^7}{7!} + \dots$$

$$\cos x = 1 - \frac{x^2}{2!} + \frac{x^4}{4!} - \frac{x^6}{6!} + \dots$$

Člene od tretje potence naprej zanemarimo; za majhne x bo torej veljalo $\sin x \approx x$, $\cos x \approx 1 - x^2/2$. Vemo, da je $f_c/f_f \ll 1$, zato:

$$\sin\left(\frac{2\pi f_c}{f_f}\right) \approx \frac{2\pi f_c}{f_f} \quad (18)$$

$$\cos\left(\frac{2\pi f_c}{f_f}\right) \approx 1 - \frac{1}{2} \left(\frac{2\pi f_c}{f_f}\right)^2 \quad (19)$$

Po drugi strani razmerje f_c/f_q ni majhno, je pa majhno razmerje $(f_c - f_q)/f_q$, ki ga lahko vstavimo v sinus in kosinus namesto razmerja f_c/f_q , saj sta kotni funkciji periodični z 2π :

$$\sin\left(2\pi \frac{f_c}{f_q}\right) = \sin\left(2\pi \frac{f_c}{f_q} - 2\pi\right) = \sin\left(2\pi \frac{f_c - f_q}{f_q}\right) \approx 2\pi \frac{f_c - f_q}{f_q} \quad (20)$$

$$\cos\left(\frac{2\pi f_c}{f_q}\right) = \cos\left(2\pi \frac{f_c}{f_q} - 2\pi\right) = \cos\left(2\pi \frac{f_c - f_q}{f_q}\right) \approx 1 - \frac{1}{2} \left(2\pi \frac{f_c - f_q}{f_q}\right)^2 \quad (21)$$

Če vstavimo enačbo (16) v enačbo (15) in hkrati upoštevamo približke (18)–(21), pridemo do:

$$(f_c - f_q)^2 + 2\delta f_c (f_c - f_q) + \delta^2 f_c^2 = 0 \quad (22)$$

Rešitev te enačbe pa je:

$$f_c = \frac{f_q}{1 + \delta} \quad (23)$$

Prej smo predpostavili, da je δ majhen, zato lahko pišemo (za majhne y velja, da je $1/(1+y) = 1 - y + y^2 - y^3 + \dots$)

$$\frac{1}{1 + \delta} \approx 1 - \delta$$

Za frekvenco f_c torej dobimo:

$$f_c = f_q (1 - \delta) \quad (24)$$

Če sedaj vse skupaj združimo v želeno spremembo frekvence Δf , pridemo tudi na matematičen način do Sauerbreyeve enačbe, ki seveda velja za prvi nadton:

$$\Delta f = f_c - f_q = f_q (1 - \delta) - f_q = f_q - f_q \delta - f_q = -\frac{2f_q^2 m_f}{\rho_q v_q S} \quad (25)$$

Z določenimi poenostavitvami torej Miller-Bolefova teorija potrjuje Sauerbreyevo enačbo. Ta velja za enodimenzionalni model, komplicirani matematično-fizikalni efekti, kot so vstavitve kristala v nosilec kristala, temperatura, hidrostatski in atmosferski tlak ter upoštevanje vibracij v treh dimenzijah, so vključeni v členih višjega reda enačbe (15). Ti efekti pri nanosih plasti majhne mase nimajo pomembnega vpliva na veljavnost Sauerbreyeve enačbe.

5.2 Nanos plasti večje mase

Za nanose plasti manjše mase ($m_f \ll m_q$) se torej da na več teoretičnih načinov prikazati frekvenčno-masno odvisnost. Uporaba teh enačb za nanos plasti večjih mas nas lahko privede do pomembnih napak, ki jih ni možno kvantitativno določiti. Iz enačbe (11) je razvidno, da je občutljivost K proporcionalna kvadratu resonančne frekvence kremena f_q pred nanosom plasti. Če je K konstanten, je sprememba frekvence linearno odvisna od spremembe mase. Vemo, da resonančna frekvenca pada z maso plasti, zato bi pri uporabi enačbe (11) tudi občutljivost K s spremembo mase padala. Behrndt in Love^(7,8) sta za nanos večjih mas namesto enačbe $\Delta f = -K \cdot m_f$, kjer je $K = 2f_q^2/(\rho_q v_q S)$, uporabila korigirano enačbo, pri čemer sta frekvenco f_q nadomestila z f_c ($f_c = f_q - \Delta f$):

$$\Delta f = -K' m_f$$

$$K' = \frac{2f_c^2}{\rho_q v_q S} \quad (26)$$

To enačbo sta Behrndt in Love zapisala z diferenciali:

$$dm_f = -\frac{\rho_q v_q S}{2f_c^2} df_c \quad (27)$$

in integrirala:

$$\int_0^{m_f} dm_f = -\frac{\rho_q v_q S}{2} \int_{f_c}^{f_q} \frac{1}{f_c^2} df_c \quad (28)$$

Dobimo:

$$m_f = \frac{\rho_q v_q S}{2} \left(\frac{1}{f_c} - \frac{1}{f_q} \right)$$

$$\text{ali } dm_f = C' d\tau \quad (29)$$

Če to izrazimo z gostoto in debelino plasti, dobi enačba (29) obliko:

$$\rho_f x_f = \frac{\rho_q v_q S}{2} \left(\frac{1}{f_c} - \frac{1}{f_q} \right) \quad (30)$$

Člena $1/f_c$ in $1/f_q$ pomenita periodi oscilacije τ_c in τ_q kremenovega resonatorja z naneseo plastjo in brez nje. Enačbi (29) in (30) sedaj podajata linearno odvisnost mase in debeline nanese plastje od periode oscilacije. Konstanta C' je sedaj neodvisna od debeline nanosa plasti (ne zajema člena za frekvenco). Tako je torej bolj primerno uporabljati instrumentacijo, ki meri periodo oscilacije namesto spremembo frekvence. Eksperimentalno je bilo dokazano,⁽⁷⁾ da je enačba (30) bolj točna kot enačba (10) tudi pri spremembi frekvence f_q do 10 %. Kljub eksperimentalno bolj trdno podprti enačbi (30) pa je s teoretičnega stališča še vedno dvomljiva, saj še vedno vsebuje zamenjavo mase kremen z maso nanese plastje, tako da se Behrndt-Lovovo enačbo lahko obravnava le kot empirično. Prav tako je ta enačba dvomljiva z matematičnega stališča, saj se pri izpeljavi enačbe (27) do diferencialne oblike enkrat upošteva df kot infinitezimalno spremembo frekvence, drugič pa ta člen pomeni dejansko spremembo frekvence.

Lu in Lewis⁽¹⁰⁾ sta za svojo razlago nanosa plasti večjih mas uporabila Miller-Bolefovo enačbo (15), ki sta jo preoblikovala v preprostejšo obliko:

$$\tan\left(\frac{\pi f_c}{f_q}\right) = \frac{\rho_f v_f}{\rho_q v_q} \tan\left(\frac{\pi f_c}{f_f}\right) \quad (31)$$

Izpeljava te enačbe je naslednja:

Da bi malo olajšali pisanje v enačbi (15), vstavimo $\frac{\pi f_c}{f_f} = F$ in $\frac{\pi f_c}{f_q} = Q$ ter dobimo:

$$2r[\cos^2 F - \sin^2 F - \cos^2 Q + \sin^2 Q] + (1+r^2)[1 - (\cos^2 Q - \sin^2 Q)(\cos^2 F - \sin^2 F)] + (1+r^2) \cdot 4 \sin Q \cos Q \sin F \cos F = 0$$

Formula za dvojne kote pravi, da je $\cos(2\alpha) = \cos^2 \alpha - \sin^2 \alpha = 2 \sin^2 \alpha - 1$, zato lahko za prvi in drugi člen zapišemo:

$$\begin{aligned} 2r(2 \cos^2 F - 1 - 2 \cos^2 Q + 1) &= 4r \cos^2 F - 4r \cos^2 Q \\ 1 - (\cos^2 Q - \sin^2 Q)(\cos^2 F - \sin^2 F) &= \\ 1 - (2 \cos^2 Q - 1)(2 \cos^2 F - 1) &= \\ 1 - 4 \cos^2 Q \cos^2 F + 2 \cos^2 Q + 2 \cos^2 F - 1 &= \\ 2 \cos^2 Q + 2 \cos^2 F - 4 \cos^2 Q \cos^2 F \end{aligned}$$

Potem dobimo:

$$\begin{aligned} 4r \cos^2 F - 4r \cos^2 Q + 2(1+r^2) \cos^2 Q + \\ + 2(1+r^2) \cos^2 F - 4(1+r^2) \cos^2 Q \cos^2 F + \\ 4(1+r^2) \sin Q \cos Q \sin F \cos F = 0 \\ 2(1+r)^2 \cos^2 F + 2(1-r)^2 \cos^2 Q + 4 \cos Q \cos F \cdot \\ \cdot [(1-r)^2 \sin Q \sin F - (1+r)^2 \cos Q \cos F] = 0 \end{aligned}$$

Cel izraz pomnožimo z $\frac{1}{2 \cos^2 F \cos^2 Q}$ in upoštevamo, da je $\frac{1}{\cos^2 \alpha} = 1 + \tan^2 \alpha$:

$$(1+r)^2(1+\tan^2 Q) + (1-r)^2(1+\tan^2 F) + 2(1-r^2) \tan Q \tan F - 2(1+r^2) = 0$$

Sedaj odpravimo oklepaje:

$$(1+r)^2 + (1-r)^2 - 2(1+r^2) + (1+r)^2 \tan^2 Q + (1-r)^2 \tan^2 F + 2(1+r)(1-r^2) \tan Q \tan F = 0$$

Ugotavljamo, da je:

$$(1+r)^2 + (1-r)^2 - 2(1+r^2) = 0$$

Člene, ki ostanejo, pa lahko zapišemo:

$$[(1+r) \tan Q + (1-r) \tan F]^2 = 0$$

Kvadrat števila je 0, ko je število samo enako 0:

$$(1+r) \tan Q + (1-r) \tan F = 0$$

Za člene $(1+r)$ in $(1-r)$ pišemo:

$$\begin{aligned} 1+r &= 1 + \frac{Z_q - Z_f}{Z_q + Z_f} = \frac{2Z_q}{Z_q + Z_f} \\ 1-r &= 1 - \frac{Z_q - Z_f}{Z_q + Z_f} = \frac{2Z_f}{Z_q + Z_f} \end{aligned}$$

in dobimo:

$$\frac{2Z_q}{Z_q + Z_f} \tan Q + \frac{2Z_f}{Z_q + Z_f} \tan F = 0$$

Enačbo pomnožimo z $\frac{Z_q + Z_f}{2}$ in dobimo:

$$Z_q \tan Q + Z_f \tan F = 0$$

Sedaj pa vstavimo še za simbola $\frac{\pi f_c}{f_f} = F$ in $\frac{\pi f_c}{f_q} = Q$ ter zvezo za akustične impedance $Z_q = v_q \rho_q$ in $Z_f = v_f \rho_f$ ter dobimo enačbo, ki sta jo predpostavila Lu in Lewis.

$$\tan\left(\frac{\pi f_c}{f_q}\right) = -\frac{\rho_f v_f}{\rho_q v_q} \tan\left(\frac{\pi f_c}{f_f}\right)$$

Za nanose majhnih mas velja, da je $\frac{f_c - f_q}{f_q} \ll 1$ in

$\frac{f_c}{f_f} \ll 1$. Za tangens velja, da je periodična funkcija s π , ter da za majhne x velja $\tan x \approx x$. Potem lahko zapišemo:

$$\tan\left(\frac{\pi f_c}{f_q}\right) = \tan\left(\frac{\pi f_c}{f_q} - \pi\right) = -\tan\left(\frac{\pi(f_c - f_q)}{f_q}\right) \approx -\frac{\pi(f_c - f_q)}{f_q}$$

$$\tan\left(\frac{\pi f_c}{f_f}\right) \approx \frac{\pi f_c}{f_f}$$

in jo vstavimo v enačbo (31):

$$\frac{f_c - f_q}{f_q} = -\frac{\rho_f v_f}{\rho_q v_q} \frac{f_c}{f_f} \quad (32)$$

Enačbo (32) preoblikujemo:

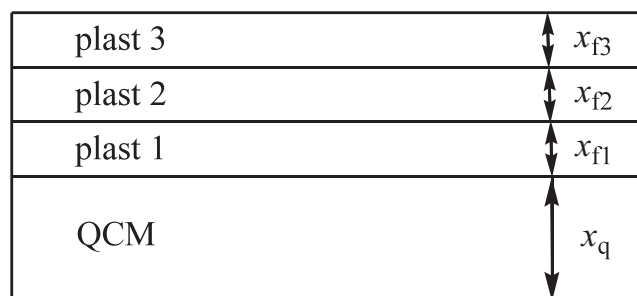
$$\frac{f_c}{f_q} = 1 - \frac{\rho_f v_f}{\rho_q v_q} \frac{f_c}{f_f} \quad (33)$$

Če vzamemo, da je razmerje f_c/f_f majhno (za majhne x velja, $(1+x)^{-1} \approx 1-x$ in zamenjajmo še $v_f/f_f = 2x_f$ in $v_q/f_q = 2x_q$, dobimo:

$$\frac{f_c}{f_q} = \left(1 + \frac{\rho_f x_f}{\rho_q x_q}\right)^{-1} \quad (34)$$

Ugotavljamo, da je sedaj enačba (34) enaka enačbi (30). Dejstvo je, da je enačba (31) brez kakršnihkoli poenostavitvev pri enakih akustičnih impedancah ($\rho_f l_f = \rho_q l_q$) enaka enačbi (30). Iz tega lahko sklepamo, da je enačba (30) natančna le v primeru nanosa kremen na kremenov resonator. Tako sta Lu in Lewis tudi teoretično potrdila enačbo, ki sta jo predpostavila Behrndt in Love.

Za enačbo (33) se prav tako da enostavno pokazati, da je enaka enačbi (10) (Sauerbreyeva enačba). Ker ima večina materialov gostoto le za en velikostni red višjo od kremen, velja Sauerbreyeva enačba samo za $x_f \ll x_q$. Lu in Lewis sta torej pokazala, da s privzeto Miller-Bolefovo teorijo predpostavljena enačba (31) zajema Sauerbreyevo teorijo v primeru nanosa



Slika 7: Kremenov resonator z naloženimi več različnimi plasti

majhnih mas in enačbo Behrndt-Love za merjene periode oscilacije. Lahko bi rekli, da sta predpostavila splošno enačbo za spremljanje nanosa mase plasti na kremenovo ploščico in da so vse prejšnje izpeljave (razen Stockbridgeva) limitni primeri enačbe (31).

V svojem delu sta pokazala,⁽¹⁰⁾ da je možno meriti spremembo mase z instrumentacijo za merjenje periode oscilacije in uporabo enačbe (31) do spremembe frekvence f_q za 20 % s 5-odstotno relativno napako za nanose bakra in srebra. Predpostavila sta, da je odmik od enačbe (31) posledica akustičnih izgub.

Pri nanosih več različnih plasti, kot je prikazano na sliki 7, na kremenovo ploščico, enačba (31) ne drži več. Teoretično je sicer možno razširiti razlago enodimenzionalnega sestavljenega resonatorja z različnimi fizikalnimi lastnostmi, vendar matematična analiza z vsako novo plastjo postane izredno zapletena. Takšna analiza je bila z uporabo računalnika sicer narejena,⁽¹¹⁾ ampak se uporablja le za akademske razlage.

6 SKLEP

Lahko bi rekli, da je imel Sauerbrey v svoji enačbi s predpostavko majhne spremembe mase kremen s spremembo mase poljubne snovi na kremenovem oscilatorju kar precejšno srečo, da je ta veljavna, saj s fizikalnega stališča ni sprejemljiva. Kasnejša razlaga Behrndta in Lova je eksperimentalno bolj podprta, vendar še vedno vsebuje Sauerbreyeve predpostavke, hkrati pa prav tako ni matematično natančna. Ključno vlogo pri študiju vibracije kremenovega kristala za uporabo mikrotehnice bi lahko pripisali Miller-Bolefovi teoriji piezoelektrikov. To teorijo sta kasneje razširila Lu in Lewis ter izpeljala splošno enačbo, ki velja tako za nanose majhnih kot večjih mas. Za vse prejšnje primere pa sta pokazala, da so le limitni primeri njune teorije.

Literatura

- ¹L. Huang, P. Zeppenfeld, J. Chevrier, G. Comsa, *Surf. Sci.*, **352–354** (1996), 285–289
- ²M. R. Deakin, H. Byrd, *Anal. Chem.*, **61** (1989), 290–295
- ³G. Z. Sauerbrey, *Z. Phys.*, **115** (1957), 206

⁴C. D. Stockbridge, in K. H. Behrndt (Ed.), *Vacuum Microbalance Techniques*, Plenum Press, New York, 1966, str. 193

⁵J. G. Miller, D. I. Bolef, *J. Appl. Phys.*, **39** (1968), 5815–5816

⁶J. G. Miller, D. I. Bolef, *J. Appl. Phys.*, **39** (1968), 4589–4593

⁷K. H. Behrndt, *Trans. 7th Nat. Vacuum Symp.*, 1960, Pergamon Press, London, 1961, str. 137

⁸K. H. Behrndt, R. W. Love, *Vacuum*, **12** (1962), 1

⁹K. H. Behrndt, *J. Vac. Sci. Technol.*, **8** (1971), 622–626

¹⁰C. Lu, O. Lewis, *J. Appl. Phys.*, **43** (1972), 4385–4390

¹¹J. S. Heyman, W. E. Miller, *J. Vac. Sci. Technol.*, **15** (1978), 219

NAVODILA AVTORJEM

NAVODILA AVTORJEM PRI PRIPRAVI PRISPEVKOV ZA STROKOVNI ČASOPIS VAKUUMIST

Vakuumist je časopis, ki objavlja originalne in pregledne članke s področja vakuumskih znanosti, tehnike in tehnologij, vakuumske metalurgije, tankih plasti, fizike površin trdnih snovi in nanostruktur, analitike površin, fizike plazme in zgodovine vakuumske znanosti in tehnologij. Znanstveni in strokovni prispevki so recenzirani. Prispevki morajo biti napisani v slovenskem jeziku, naslov članka in povzetek pa v slovenskem in angleškem jeziku. Če je članek sprejet (po recenzentovem in lektorjevem pregledu), avtor vrne popravljen članek uredniku Vakuumista.

PRIPRAVA ROKOPISA

Prispevek naj bo napisan v enem od bolj razširjenih urejevalnikov besedil (npr. Word for Windows) ali temu kompatibilnem programu (tekst, urejen s programom LaTeX, ni zaželen). Če avtor uporablja kakšen drug urejevalnik, naj ga konvertira v navaden format ASCII. Celoten rokopis članka obsega:

- naslov članka (v slovenskem in angleškem jeziku)
- podatke o avtorjih (ime in priimek, brez akademskega naziva, ime in naslov institucije)
- povzetek v slovenskem in angleškem jeziku (največ 250 besed)
- besedilo članka v skladu s shemo IMRAD (uvod, eksperimentalne metode, rezultati in diskusija, sklepi)
- slike (risbe, fotografije), ki naj bodo priložene posebej
- tabele, preglednice z nadnapisi
- podnapise k slikam
- pregled literature

Obvezna je raba merskih enot, ki jih določa Odredba o merskih enotah (Ur. l. RS št. 26/01), tj. enot mednarodnega sistema SI (glej prispevek: P. Glavič: Mednarodni standardi – Veličine in enote (ISO 31-0 do 31-13), *Vakuumist*, **22** (2002) 4, 17–22). Enačbe se označujejo ob desni strani besedila s tekočo številko v okroglih oklepajih.

ILUSTRACIJE

Črno-bele ilustracije (risbe, diagrami, fotografije) morajo biti oštevilčene, priložene posebej. Črkovne oznake na diagramu naj bodo take velikosti, da je po pomanjšavi na širino enega stolpca (7,9 cm) velikost števil in (velikih) črk od 1,2 do 2,4 mm. Diagrami in slike naj bodo v formatih BMP, TIF ali JPG. Za risanje naj bo po možnosti uporabljen CorelDraw. Kvaliteta slikovnega gradiva mora biti dovolj visoka, da omogoča neposredno reprodukcijo.

LITERATURA

Literaturni viri so zbrani na koncu članka in so oštevilčeni po vrstnem redu, kakor se pojavijo v članku. Vsak vir, ki mora biti popoln (okrajšave *ibid.*, *idem.*, et al., etc. niso dovoljene), mora biti opremljen s podatki, ki omogočajo bralcu, da ga poišče. Knjige, periodične publikacije, deli knjig, članki v periodičnih publikacijah, patenti, članki in drugi prispevki v elektronski obliki morajo biti citirani kot npr.:

- Monografije
Zgled: S. Južnič, *Zgodovina raziskovanja vakuuma in vakuumskih tehnik*, Društvo za vakuumsko tehniko Slovenije, Ljubljana, 2004, str. 203
- Članki v periodičnih publikacijah
Zgled: M. Čekada, P. Panjan, *Vakuumist*, **24** (2004) 4, 4–10
- Prispevki v zbornikih posvetovanj
Zgled: P. Panjan: Novejši razvoj PVD trdnih zaščitnih prevlek za zaščito orodij in strojnih delov, *Zbornik posvetovanja Orodjarstvo*, Portorož, 2003, 121–124
- Članki in drugi prispevki v elektronski obliki
Zgled: P. Panjan, M. Čekada, B. Navinšek. *Surface and Coatings Technology* [online], 174–175, 2003, 55–62, dosegljivo na domači strani: <http://www.sciencedirect.com/>

AVTORSKE PRAVICE

Avtorji prispevka so v celoti odgovorni za vsebino objavljenega sestavka. Z objavo preidejo avtorske pravice na izdajatelja. Pri morebitnih kasnejših objavah mora biti periodična publikacija *Vakuumist* navedena kot vir.

Uredništvo periodične publikacije *Vakuumist*:

- odloča o sprejemu članka za objavo
- poskrbi za strokovne ocene in morebitne predloge za krajšanje ali izpopolnitev prispevka
- poskrbi za jezikovne popravke

Rokopise pošljite na naslov:

dr. Peter Panjan
glavni in odgovorni urednik *Vakuumista*
Institut "Jožef Stefan"
Jamova 39
1000 Ljubljana, Slovenija
elektronska pošta: peter.panjan@ijs.si
tel.: (01) 477 32 78
faks: (01) 251 93 85

POSPEŠEVALNIKI IN TANKE PLASTI V SENCI (JUGO)SLOVENSKE A-BOMBE (ob 55-letnici poimenovanja Instituta "Jožef Stefan" dne 24. 5. 1952)

Stanislav Južnič

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

POVZETEK

Opisujemo manevriranje slovenske znanstvene politike Peterlinovih dni, ki je v senci prizadevanj za bombo razvijala druge, pogosto dovolj neodvisne panoge znanosti, med njimi pospeševalnike in tankoplastne tehnologije. Peterlinovo učinkovitost primerjamo z nekaj let starejšim Oppenheimerjevim načinom dela in najdemo vzporednice tako pri njuni uspešnosti, kot pri dejanjih njunih nasprotnikov. Iz časov, ko je bila znanstvena prodornost še bolj zmes sposobnosti uma in komolcev kot dandanes, skušamo povleči nauke za prihodnost.

Accelerators and Thin Films at the Shadow of (Yugo)Slovenian A-Bomb (55th anniversary of the Institute Josef naming on May 24, 1952)

ABSTRACT

The article describes Peterlin's 1949-1959 managing of Jožef Stefan Ljubljana Institute in comparison with J. Robert Oppenheimer's (* 1904 New York; † 1967 Princeton New Jersey) 1943-1954 work. Oppenheimer had General Groves and Senator McCarthy, but Peterlin eventually had to deal with Yugoslavian Communist authorities. In his pursuit to grant more money for his macromolecular research Peterlin had to accept the opportunity to build the nuclear institute at Ljubljana, but after a decade of hard work faced a similar destiny as Oppenheimer did five years earlier. During his Ljubljana work Peterlin was able to develop the accelerator and thin films research. He paved the way for our modern achievements at that fields.

1 UVOD

Raziskovanje tankih plasti na IJS se je razvilo ob jugoslovanskem jedrskem programu. Rankovičeva prizadevanja za jugoslovansko atomsko bombo so trajala dve desetletji (1947-1966). Notranji minister Ranković je kot podpredsednik Zveznega izvršnega sveta (ZIS) (1955) in podpredsednik države (1963-1966) vpregel svojo moč drugega človeka v državi v iskanje jugoslovanskih jedrskih surovin, šolanje kadrov in pripravo reaktorjev. Čeravno je bil poglobitni center Savičeva Vinča pri Beogradu, je velik del sredstev pritekal tudi na IJS pod Peterlinovim in pozneje Osredkarjevim vodstvom.

Peterlin je upal po vzoru na Američana Oppenheimerja, da bodo v senci razvoja bombe na ljubljanskem fizikalnem inštitutu vseskozi napredovali tudi drugi znanstveniki. Na zeleno vejo so splezali predvsem snovalci novih materialov in pospeševalnikov, ki so bili Peterlinu najbližje.

Z bogatašve mize jedrskih raziskav so se dohodki prav radi sipali še med različne prirodoslovne smeri raziskovanja na Fizikalnem inštitutu. Po prvotni Peterlinovi shemi, ki se je v marsičem ohranila do danes, so to bile predvsem različne oblike raziskovanja (trdne) snovi: po eni strani Marinkovičev laboratorij za analizo materialov z rentgenom in elektronskim mikroskopom Carla Zeissa, nabavljenim oktobra 1954, po drugi pa naglo razvijajoča se Deklevova in Cilenškova masna spektroskopija s pospeševalniki.

2 PREISKOVANJE MATERIJ V SENCI ATOMSKE GOBE

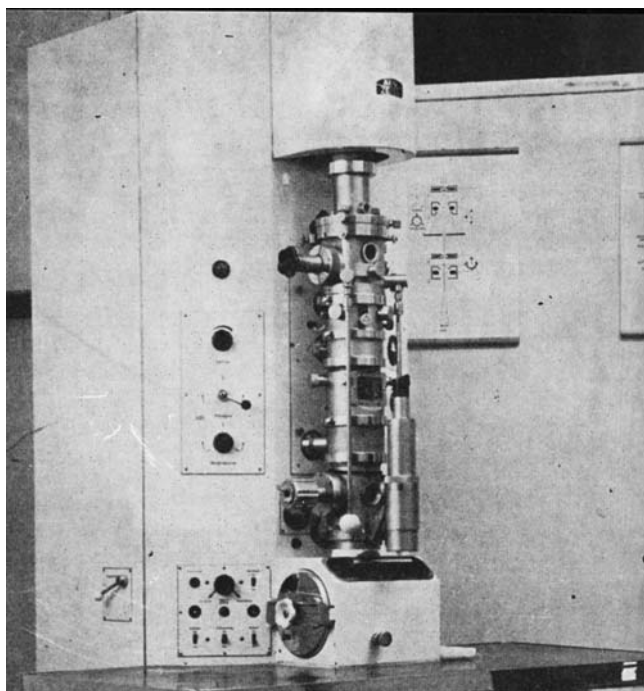
Velibor Marinković je skupaj z Ljubom Knopom vse do jeseni 1956 pridobival tudi težko vodo z elektrolizo in termodifuzijo. Izkazalo se je, da so prizadevanja te vrste zgolj zapravljanje časa in denarja, saj je bil uvoz jedrskih surovin in tehnologije reaktorja sproščen že med Peterlinovim gostovanjem v ZDA, pred Prvo mednarodno konferenco za miroljubno uporabo jedrske energije v Ženevi 8.-20. 8. 1955, ki sta se je z IJS udeležila Kosta in Dekleva. Države brez ustreznih tehniških možnosti za lastno proizvodnjo jedrskih surovin, predvsem obogatene urana in težke vode, so odtlej lahko dobile le-te na prostem trgu, dejansko pa celo z ameriški darili. Po Peterlinovem poročilu na prvi seji upravnega odbora IJS pod Kraigherjevim vodstvom je to povsem zasukalo položaj,¹ verjetno pa obenem spodkopalo službo češkega Zagrebčana Havlička pri IJS. Peterlin je začel pošiljati ljudi na usposabljanje v ZDA.

Dne 9. 10. 1956 je Peterlin pisal v Beograd generalnemu tajniku ZKNE² Slobodanu Nakićenoviću o Knopovem predlogu za postopno opustitev oddelka za težko vodo, ki je postajal le še finančna obremenitev, odkar je bil uvoz sproščen. Savić se je s predlogom strinjal,³ čeravno sicer ni ravno prepogosto podpiral Peterlinovih domislic. Odtlej se je Marinković lahko domala povsem posvetil študiju snovi in površin. Leta 1956 je dal pregledati deset domačih in tri inozemske vzorce PVC. Določali so molekulske mase polimerov in uporabljali najnovejše preparativne postopke za

¹ ARS, AS 1961 škatla 71, mapa 722

² Zvezna komisija za nuklearno energijo = SKNE, Savezna komisija za nuklearno energijo

³ ARS, AS 1961, škatla 6, mapa 13



Slika 1: Elektronski mikroskop v Marinkovičevemu laboratoriju IJS

napajanje ogljika ter plastične odtise s poliestrom v vakuumu. Alenka Dekleva je preučevala eritrocite za študij kultur virusov; pri Marinkoviću je raziskovala med letoma 1954 in 1960, nato pa je zaradi vedno težavnejšega pridobivanja sredstev za preučevanja makromolekul po Peterlinovem odhodu prevzela profesuro na Medicinski fakulteti v Ljubljani.⁴ Z elektronskim mikroskopom so snemali tudi za zunanje naročnike, saj so bili skorajda brez tekmecev, dokler ni pomladi leta 1955 Aleš Strojnik sestavil elektronski mikroskop s 50 kV in ločljivostjo 5–2,5 nm na Fakulteti za elektrotehniko Tehniške visoke šole v Ljubljani. Marinkovičeva skupina je leta 1956 skozi elektronski mikroskop za Geološki zavod posnela vzorca jezerske krede, za Cinkarno Celje pa osemdeset primerkov cinkovega oksida. Leta 1957 se je Marinkovičevemu laboratoriju za elektronsko mikroskopijo pridružil še Boris Navinšek.⁵ V Marinkovičevi skupini so preučevali tudi sipanje rentgenskih žarkov na kristalih v obliki prahu po Debyeovi (1916) metodi, ki jo je Peterlin dobro poznal še iz časov svojih berlinskih študijev.

3 POSPEŠEVALNIKI IN VAKUUM

Odlični elektroniki in vakuumisti so bili temelj Peterlinovega instituta, med njimi predvsem Dekleva in Cilenšek, ki sta v slovenskih razmerah postala prava

naslednika ameriškega Nobelovca Lawrencea, njegovega pomočnika Livingstona in Van de Graaffa. Dne 2. 1. 1950 in 3. 10. 1950 je Peterlin izjemoma v rokopisu, in ne tipkano, poročal ministru Borisu Kidriču⁶ o postavitvi čim izdatnejšega nevtronskega generatorja. Poročal je o osnovnih meritvah jedrskih presekov za načrtovanje uranske kope. V drugem pismu je povedal, da ni kupil generatorja na 1 MeV. Načrtoval je nabavo elektrostatskega Van de Graaffovega generatorja za 200.000 dolarjev, prvič sestavljenega leta 1931 kot izboljšava elektrofornega elektrostatičnega generatorja z idejo transformatorja za povečevanje napetosti po starih Guerickejevih idejah (1671). Naelektritev elektrostatskega generatorja s tekočim trakom je prvi opisal Righi, ko je leta 1890 v Bologni priredil starejšo W. Thomsonovo idejo o generatorju na nabite kapljice vode. Dne 27. 11. 1954 so na IJS v laboratoriju Edvarda Cilenška "za gradnjo in vzdrževanje akceleratorjev" začeli uporabljati električni del Van de Graaffovega pospeševalnika lastne izdelave po dolgotrajnem načrtovanju, konstruiranju, sestavljanju in preizkušanju posameznih delov (1953–1957). IJS-jev Van de Graaff zaprtega tipa pod tlakom 10 bar dušika je lahko usmerjal elementarne delce na tarčo v območju med 200 kV in 2,3 MV. Za visoki vakuum v pospeševalni cevi so uporabili difuzijsko črpalko s črpalno hitrostjo 500 L/s. Maja 1956 so prvič pospešili žarek skozi cev z napetostjo 2 MV pri tlaku 8 bar. Po Peterlinovem odhodu je bil marca 1961 končan še pospeševalnik za 1,8 MeV.

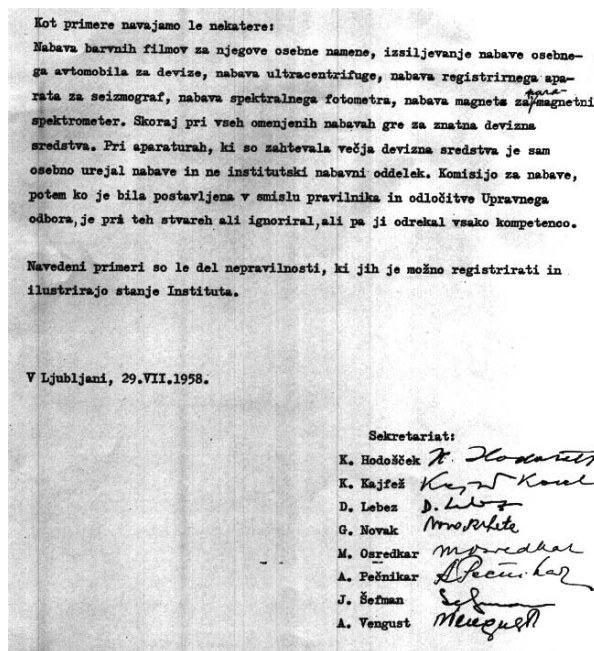
Zaradi zanimanja vodje spektroskopskega laboratorija Dekleve za drobni pospeševalnik *mikrotron*, je Peterlin povabil dva inženirja, ki sta gradila kar vsak svoj *mikrotron*. Namenili so ga za medicino namesto betatrona, čeravno je bila zaradi nizke energije njegova uporaba dvomljiva. Inženirja sta šla za en mesec na Švedsko, *mikrotron* pa so prikazali na Gospodarskem razstavišču leta 1977 ob razstavi elektronike kot gotovo napravo, čeprav to še ni bila in je Znanstveno svet sklenil, da se IJS ne bo udeleževal razstav. Mikrotron je bil seveda veliko manj hrupen in zato primernejši za javne razstave od Van de Graaffovega reaktorja, ki je z iskrenjem povzročal precej neprijetnega šuma. Eden obeh inženirjev je bil Alojz Paulin, ki je že leta 1948/49 postal Peterlinov študent demonstrator na Fizikalnem inštitutu, oktobra 1955 pa je začel delati v laboratoriju J. Dekleve.⁷ Paulinu sta pomagala Svetlin in Franc Požar, ki je delal na IJS med letoma 1956 in 1963, nato pa je odšel na Nizozemsko. Deklevova skupina za masno spek-

⁴ Osredkar, Polenec, 2000, 319

⁵ Panjan, 2002, 43; ARS, AS 1961, škatla 9, mapa 20

⁶ ARS, AS 1961, škatla 1, mapa 1

⁷ Kajfež, pismo Peterlinu 10. 10. 1955, prejeto 13. 10. 1955 (Gradivo družine Peterlin, hrani Tanja Peterlin-Neumaier)



Slika 2: "Analiza sekretariata OO ZKJ o razmerah na inštitutu" predana Borisu Kraigherju sredi prve poletne vročine (ARS, Vlada Republike Slovenije, 1945–1992, AS 223, škatla 701, za pomoč se zahvaljujem Alešu Gabriču)

troskopijo R-5 je po preimenovanju v E-2 dne 15. 12. 1958 poleg masne spektroskopije (V. Furman, V. Vrščaj, S. Vrščaj, M. Rupnik, A. Debevc, J. Marsel) obsegala še mikrotrom (Paulin, Požar, Svetlin), NMR (Blinč, Pirkmajer, Levstek, Schara z I. Zupančičem v Angliji) in paramagnetno resonanco (Poberaj, Pintar, Strnad).⁸ Paulin je na 3- cm 10-centimetrskem mikrotromu s toleranco 1: 108 delal dve leti, dokler mu to niso Peterlinovi nasledniki ročno prepovedali in je moral dobiti posebno dovoljenje, da je lahko napravo preizkušal popoldan v svojem prostem času. Problem ga je posebej zanimal, čeravno je imel zaradi slabe kontrole pred sevanjem kar nekaj težav s počasnim strjevanjem lastne krvi. Po sedmih letih službe na IJS je leta 1962/63 odšel na novo FERi v Maribor.⁹

Ob vedno bolj zastarelih Van de Graaffu, betatronu in nevtronskem generatorju sta se Peterlin in Dekleva zanimala še za druge ameriške pospeševalnike. Po prvem modelu iz stekla je Lawrence ob pomoči učenca Livingstona sestavil drugi ciklotron iz kovine. Z napetostjo 2000 V je lahko pospešil vodikove ione do energij 80 keV. Livingston je v doktoratu z dne 14. 4. 1931 dokazal uporabnost principa ciklotronske resonance.¹⁰ Lawrence in Livingston sta prva pospešila protone nad 1 MeV; nista pa razbila jedra atoma pred uspehom Cockrofta in Waltona v britanskem Cavendishevem laboratoriju. Livingston je leta 1952

skupaj z E. Courantom in neodvisno od dve leti starejših prizadevanj N. Kristofiloda objavil idejo močnega fokusiranja kot osnove dela vseh poznejših močnih pospeševalnikov. Na svojem osemmesečnem obisku v ZDA je Peterlin leta 1955 dodobra spoznal položaj ob naslednje leto umrlem Lawrenceu in vzpenjajoči se Livingstonovi zvezdi. K Livingstону je sklenil poslati enega svojih poglavitnih sodelavcev, Deklevo. Dne 20. 10. 1957 je direktor IJS Karl Kajfež pisal Deklevi v ZDA, da mu je žena Nina gotovo že povedala, kako mu je IJS odobril po enem letu še nadaljnje leto neplačanega dopusta v ZDA, kjer se mu bi pridružila še sama. Vendar pa je Kajfež kot vesten direktor v prijateljskem tonu od Dekleve zahteval, naj na IJS pošilja obljubljena poročila. Red pač mora biti. Dekleva se je ob Peterlinovem padcu vrnil na IJS, nato pa znova k M. S. Livingstону v ZDA.¹¹

Poleti 1959 je Livingston kot direktor 6 GeV cambriškega pospeševalnika, namenjenega za Harvard in MIT, obiskal IJS, da bi se dogovoril za nadaljnje Deklevovo gostovanje. Vendar je novi direktor IJS Lucijan Šinkovec "ventilček" ob Rankovičevem pritisku za urno gradnjo ljubljanskega reaktorja kar čez noč spremenil mnenje in poklical Deklevo domov.

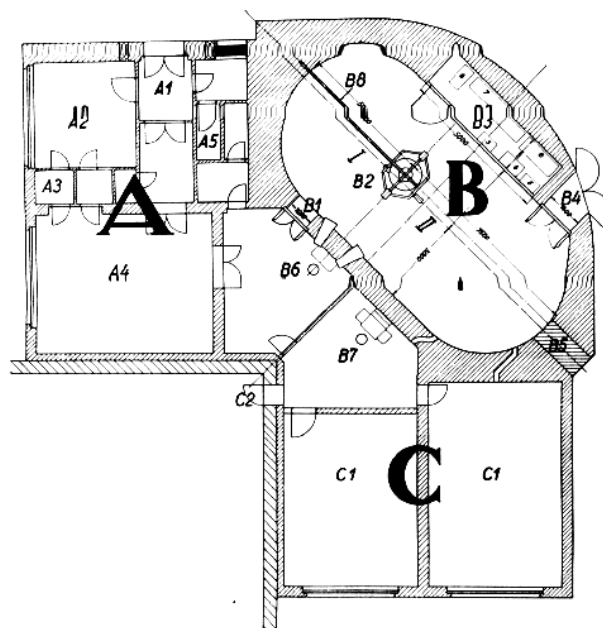


Fig. 1. Grundriss des Betatrongebäudes

A. Der medizinische Teil:

1. Eingang
2. Warteraum.
3. Umkleidekabinen.
4. Laboratorium.
5. Toiletten.

B. Betatronraum

1. Haupteingang.
2. Betatron.
3. Maschinenraum.
4. Eingang für schwere Metallprüflinge.
5. Austrittsfenster für den Strahl.
6. Wartungsraum.
7. Vorratsraum.

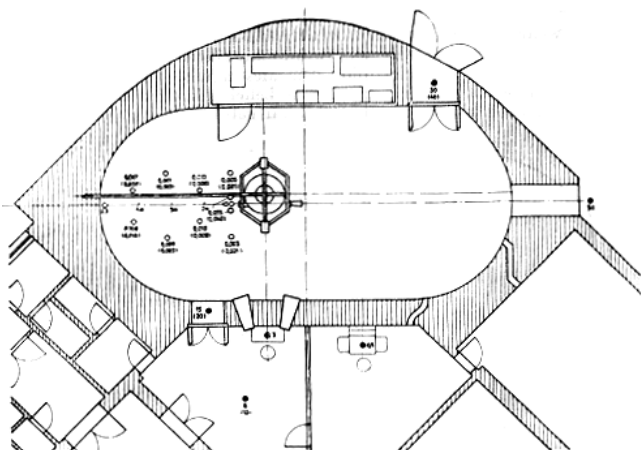
Slika 3: Betatron na IJS (Peterlin, 1955. Das 31 MeV Betatron, 34)

⁸ Dekleva, 2000, 203

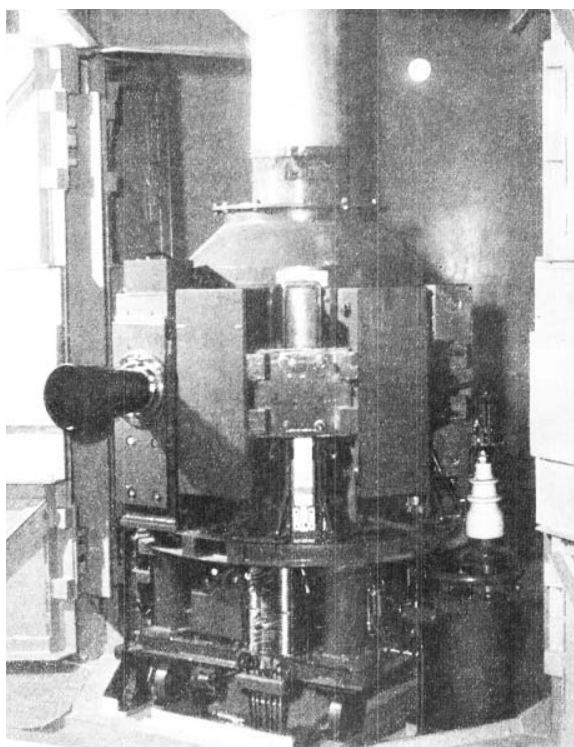
⁹ Alojz Paulin, sporočilo 6. 2. 2007

¹⁰ Livingston, Blewett, 1962, 134

¹¹ ARS, AS 1961, škatla 11, mapa 25



Slika 4: Skica strojnega prostora betatrona na IJS (Peterlin, 1955. Das 31 MeV Betatron, 35)



Slika 5: Fotografija betatrona na IJS (Peterlin, 1955, Das 31 MeV Betatron, 38)

Decembra 1959 je bil Dekleva znova na IJS. Kot vodja do tedaj Cilenškovega odseka za pospeševalnike in elektrofizikalne naprave je usposobil pospeševalnik Van de Graaff za delo jedrskih fizikov. Njegov sodelavec inženir Anton Brinšek je vzdrževal betatron, leta 1961 pa so za reaktorske fizike sestavili dva pulzirajoča nevtronska generatorja. Razvila sta magnetni masni spektrometer za kemijski oddelek in masni spektrometer *omegatron* za detekcijo vakuumске

netesnosti do $1,33 \cdot 10^{-9}$ mbar L/s. Avgusta 1963 je Cilenšek začel redno predavati na splitski Fakulteti za elektrotehniko, strojništvo in ladjedelništvo, pozneje pa na ljubljanski Fakulteti za strojništvo.¹²

Nasprotno od sovjetskemu bloku naklonjenih Beograjčanov z instituta Vinča sta bila Peterlinov ljubljanski in Supkov zagrebški Fizikalni institut usmerjena predvsem na zahod. Leta 1946 se je delegacija SAZU skupaj s predsednikom F. Kidričem res odpravila na obisk v Sovjetsko zvezo,¹³ pozneje pa se je Peterlinovo sodelovanje omejilo predvsem na Poljake. Dne 14. 5. 1957 so na seji ZKNE v Supkovi odsotnosti potrdili sporazum s Poljsko o mirnodopski uporabi jedrske energije. Dne 5. 11. 1957 je Barbarić sporočil na IJS, da bodo v Ljubljano poslali na prakso Lecha Borowskega in druge Poljake po sporazumu, ki ga je odobril ZKNE. Vendar se je Kajfež močno jezil, ker kljub napovedi Poljakov ni bilo v Ljubljano. Po tej izmenjavi je Cilenšek novembra in decembra 1957 odšel za mesec dni v Varšavo, Osredkar pa za tri tedne.¹⁴ Pozneje je na izpopolnjevanje v varšavski fizikalni oddelek odšel tudi Navinšek, da bi svoje poznanje Strojnikove elektronske mikroskopije dopolnil z natančnimi postopki merjenja mrežnih konstant tankih plasti z uklonom elektronov.¹⁵

Po Navinškovem prihodu se sposobni elektrotehniki "šibkotočniki" na IJS niso več uveljavljali le pri Cilenškovem, Deklevovem ali Bremšakovem oddelku za pospeševalnike, masno spektroskopijo ali elektroniko,¹⁶ temveč tudi v oddelku za preiskavo materialov (R-9) kemika Marinkovića. Vse se je na prenovljenem ljubljanskem Fizikalnem institutu začelo z nevtronskim generatorjem, ki so ga trije Antoni (Kuhelj, Moljk, Peterlin) takoj po vojni z mačkom v žaklju skušali nabaviti v Vincenzi. Ko je Kidrič nabavo pozneje le omogočil, poskusi nikakor niso ostali omejeni na bombna in reaktorska prizadevanja. Iz nevtronskega generatorja, ki je bil v slabem in v dobrem stalnica prvega desetletja razvoja ljubljanskega fizikalnega instituta, je elektrotehnik Navinšek po vrnitvi iz Hamburga leta 1961 uporabil curek radiofrekvenčnega izvira za prve meritve razpršilnih koeficientov. Pri pripravah jugoslovanskega jedrskega programa je IJS vseskozi razvijal napredno vakuumsko tehnologijo, predvsem pa so se izkazale uspešne metode za ionsko jedkanje radioaktivnih materialov z ionskim curkom argona. Površine keramičnih vzorcev UO_2 in reaktorskega grafita je bilo namreč mogoče jedkati oziroma pripraviti za analize površinske mikrostrukture le z

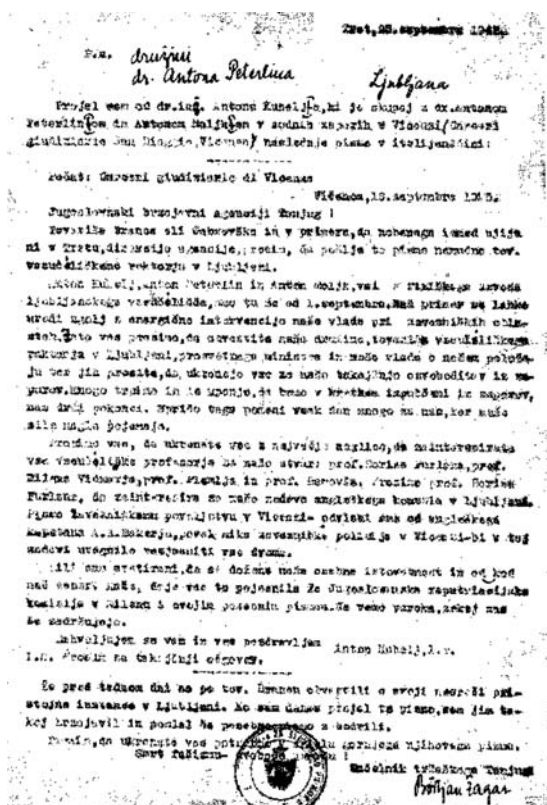
¹² Dekleva, 2000, 202-205; Osredkar, 2000, 319

¹³ Sporočilo Aleša Gabriča 31. 1. 2007

¹⁴ ARS, AS 1961, škatla 11, mapa 25

¹⁵ Navinšek, 2000, 160; Panjan, 2002, 43

¹⁶ Dekleva, 2000, 201



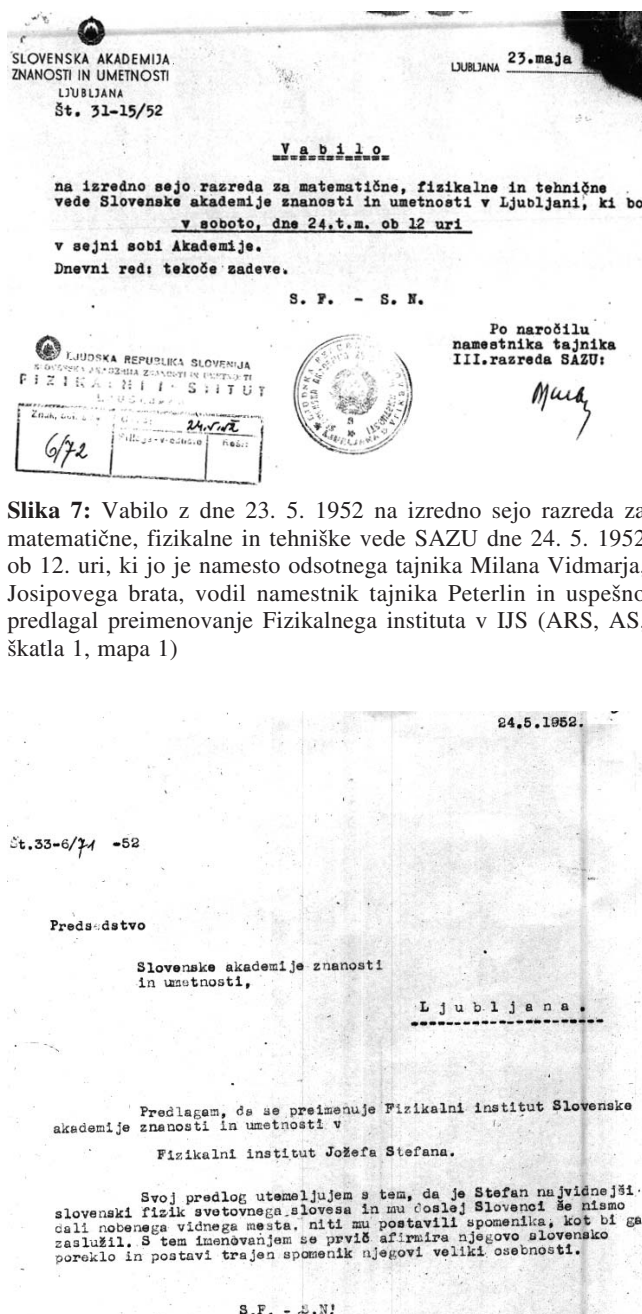
Slika 6: Kuhljevo pismo "na pomoč" iz italijanskih zaporov, kjer so trpeli trije Antoni z ljubljanske univerze po neuspešnem nakupu nevtronskega generatorja (GDP)

ioni argona energije nekaj kiloelektronvoltov. Tako je ionsko bombardiranje postalo ena temeljnih tehnologij reaktorske fizike tudi pri nas še pred postavitvijo reaktorja TRIGA v Podgorici. Tisto, kar si je Peterlin zamislil kot sodelovanje raziskovalcev makromolekul z industrijo, se je pravzaprav takoj po njegovem odhodu iz Ljubljane začelo dogajati predvsem pri slovenskih tankoplastnih tehnologijah. Tako kot so za Manhhattanski projekt izdelave atomske bombe med 2. svetovno vojno John Backus in sodelavci razvili ionizacijske merilnike na hladno katodo, leta 1943/44 pa izumili merilnik netesnosti v vakuumskem sistemu z masnim spektrometrom, si je tudi slovenska fizika opomogla na krilih bombe. Z eno samo "neznatno" razliko: Američani so bombo res sestavili, Jugoslovani pa so jo odstavili na Brinskem plenumu skupaj z Rankovičem.

Po propadu oziroma bankrotu jugoslovanskega bombnega programa in Rankovičevi upokojitvi je poldrugo desetletje po letu 1975 postalo zanimivo študirati nastajanje mehurčkov (*blistering*) v (homogenem) reaktorskem jedru in intenzivne erozije prve stene reaktorske posode, za katero je bilo težko najti dovolj odporne stene tako pri fuzijskih (termo-nuklearnih) reaktorjih, kot pred tem pri homogenih

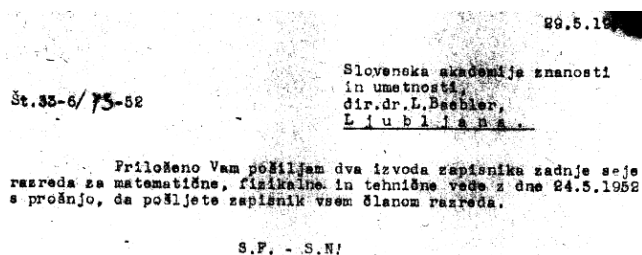
¹⁷ Panjan, 2002, 43

¹⁸ Kokole, 1969, 62



Slika 8: Peterlinov predlog za sejo razreda za matematične, fizikalne in tehniške vede SAZU o preimenovanju Fizikalnega instituta v IJS z zanj značilnim zaključkom S.F – S.N! (Smrt fašizmu – svoboda narodu) (ARS, AS, škatla 2, mapa 5)

fizijskih reaktorjih, ki jih je spodbujala Peterlinova skupina. Ionsko bombardiranje trdnih snovi in proizvodnja tankih kovinskih plasti sta postali temeljnega pomena kmalu potem, ko se je leta 1957 odseku za elektronsko mikroskopijo Veliborja Marinkovića pridružil Boris Navinšek.¹⁷ Marinković je diplomiral na kemiji, doktoriral 29. 12. 1965 in promoviral dne 25. 2. 1966 pri Samčevem nekdanjem doktorandu Branku Brčiću.¹⁸ Med Marinkovićevimi doktorandi je



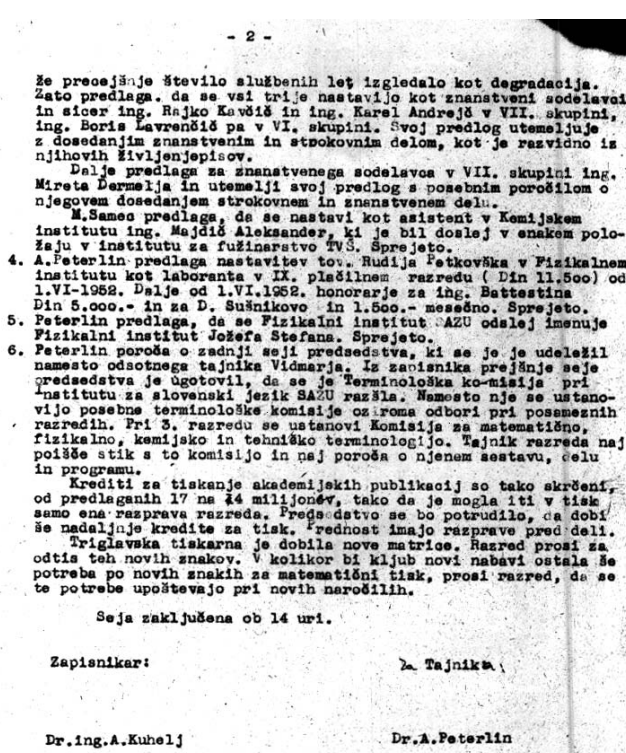
Slika 9: Peterlinov spremni zapis k Kuhljevemu zapisniku izredne seje razreda za matematične, fizikalne in tehniške vede SAZU dne 24. 5. 1952, poslan direktorju SAZU Levu Baeblerju pet dni pozneje (Smrt fašizmu – svoboda narodu) (ARS, AS, škatla 1, mapa 1)

bil Jože Gasperič (1968), medtem ko je Navinšek diplomo, magisterij in doktorat (po enoletnem študiju v Liverpoolu) dosegel pri Alešu Strojniku na Fakulteti za elektrotehniko. Na Fakulteti za elektrotehniko sta nekoliko pred Navinškom doštudirala Cilenšek in Dekleva. Vsekakor je študij tankih plasti zahteval skupino različnih strokovnjakov kemikov, fizikov in elektrotehnikov.

4 NOVI MATERIALI IN VAKUUMSKE TEHNIKE ZA HOMOGENI REAKTOR

Osnovni problem Peterlinovega homogenega reaktorja je bil preprečevanje korozije reaktorske posode pri visokih tlakih, ki bi morala obenem prepuščati dovolj nevtronov. Titan, cirkonij ali rutenij so imeli prve dve prednosti, vendar so absorbirali preveč nevtronov. Peterlinova zamisel o dveh stenah ni bila posebno uspešna, potem ko se je podoben problem stopnjeval pri reaktorjih na zlivanje jeder. Navinškova skupina za ionsko bombardiranje trdnih snovi se je zato vključila v skupino profesorja Kaminskega z *Aragonne National Laboratory* pri Chicagu v raziskavo pod naslovom "Študij erozije in ujetja lahkih ionov v površine materialov prve stene". Za potrebe raziskovanja so na IJS zgradili nizko-energijski pospeševalnik lahkih ionov z dvojnimi magnetnim fokusiranjem ionskega curka, da bi raziskali jekla *AISI 316 L*, *Inconel 600* in 625, ki so jih tedaj uporabljali v komorah vseh (poskusnih) reaktorjev na zlivanje jeder.¹⁹ Tako so Peterlinova ljubljanska razmišljanja iz 1950-ih let ostala pomembna dolga desetletja pozneje. Ob preprečevanju korozije reaktorske posode je ostal vpliven predvsem njegov račun persistenčne dolžine molekule DNK oziroma njene elastične konstante, ki ga je poslal iz Ljubljane v revijo *Nature* dne 5. 6. 1952, izjemno zanimanje pa je požel komaj v času Peterlinove smrti.

¹⁹ Navinšek, 2000, 162.



Slika 10: Druga stran tipkopisa Kuhljevega zapisnika izredne seje razreda za matematične, fizikalne in tehniške vede SAZU dne 24. 5. 1952, kjer je Peterlin pod peto točko uspešno predlagal preimenovanje Fizikalnega inštituta v IJS (ARS, AS, škatla 1, mapa 1)



Slika 11: Prva stran rokopisa Kuhljevega zapisniku izredne seje razreda za matematične, fizikalne in tehniške vede SAZU dne 24. 5. 1952, kjer je Peterlin uspešno predlagal preimenovanje Fizikalnega inštituta v IJS (ARS, AS, škatla 1, mapa 1)

...in, izdelave v strohane izdelave ...
 rano tedaj, če se ti na svojih mestih mislo obnese.
 Kato predlaga postaviti naslednje predloge, ki
 jih razred soglasno sprejme:

Ing. Rajko Kavčič naj se zaradi nujnega
 domačega dela in prostosti prevede v po-
 ložaj inženirskega izdelave f. skupine,

Ing. Andrej naj se po enakih načelih
 prevede v položaj inženirskega izdelave f. skupine,

Ing. Druželj naj se v skladu s navedenimi
 prostostmi in službenimi leti prevede v f. skupino,

Ing. Boris Lavrenčič naj zaradi dej-
 stvene dolo pride v položaj inženirskega
 izdelave f. skupine.

Dalje predlaga, da naj se preimenuje
 kot asistent v kemijemski inštitut SAZU
 ing. Majdič Aleksander, ki je bil doslej za
 enajst let pri inštitutu za fiziko in
 TVS. Sprejeto.

Peterlin predlaga imenovanje in preime-
 novanje fizikalnega inštituta SAZU v ...

Asistent kemijemskemu inštitutu ...
 je se predložil disertacijo, ki jo bo komisija
 pregledala in ocenila. Na predlog akademika
 Saurca shlene razred, da naj bo obramba
 disertacije v prvi polovici junija.

Obradovnik Peterlin poroča, da se je za
 minototno komisijo pri razredu za pri-
 sloje razpisala in da je ob tej prilož-
 bila dodolpna komisija za tehniško

Slika 12: Druga stran rokopisa Kuhljevega zapisnika izredne seje razreda za matematične, fizikalne in tehniške vede SAZU dne 24. 5. 1952, kjer je Peterlin predlagal preimenovanje Fizikalnega inštituta v IJS (ARS, AS, škatla 1, mapa 1)

bi razredu na prihodnje, ostane razred imenovan
 kemijemski inštitut III. razreda. Shlene se obrati o
 te komisije nastanek in podoben in poročati na
 naslednji seji.

I. seje predsedstva poroča akademik Peterlin,
 da so predložili na tiskanje akademski publikaci-
 cij zelo številni in da bo treba zato odločiti
 velik del programa. Predsedstvo je shlenilo, da
 imajo razprave pri tiskanju prednost pred deli,
 ker pa so krajše in v večini primerov bolj
 brljive zaradi odlaganja.

Razred shlene razpravi predsedstvo za vseh
 novih matric, ki jih je akademski inštitut
 pred kratkim prejela, da bodo imeli status
 pregleda čez mesec dni, ki jih tiskarna tudi
 oblikuje. Peterlin poroča, da je bil v
 razpisu v Ljubljani v zvezi s tiskanjem
 časa, toda brez pohitva. Nekateri inštituti
 se zanimajo za stvar, da bi si sedeli v
 njihovi poštinski dom.

Na seji predsedstvo so tudi spregovorili o
 nje imenovanja novih članov. Razred shlene
 razpravljati o tem na prihodnji seji.

Sejo zaključuje prof. Peterlin ob 19. uri 19.

Slika 13: Tretja stran rokopisa Kuhljevega zapisnika izredne seje razreda za matematične, fizikalne in tehniške vede SAZU dne 24. 5. 1952 (ARS, AS, škatla 1, mapa 1)

SLOVENSKA AKADEMIJA
 ZNANOSTI IN UMETNOSTI
 LJUBLJANA
 Fizikalni inštitut

1. oddelak za jedrske metode.

1. nevtronski generator na devterij: 1 dipl. fizik, 1 dipl. elektroinženir, 1 elektrotehnik (glej delavnica)

a) napetostna naprava za 400 kV (istotermno), 1-2 mA; in vse pomožne napetosti s kontrolnimi instrumenti, regulatorji in avtomatskim varovanjem.

b) cev za nevtrone: ionski izvor za D^+ na ionski tokov lok električno lažje za usmerjanje in pospeševanje curka magnetni separator za monohromatizacijo curka tarča na D_2O s hlajenjem na tekoči snovi

črpalna naprava s motorno predčrpalno in 4stopno difuzijsko črpalno s vsemi varnostnimi in kontrolnimi napravami.

zaščitna naprava pred prodornim žarkovjem (vodni in parafinski tanki)

potencialometrična aparatura za uravnavo električnega lažja

napetostna naprava za ionski tokov lok prestresalo in regenerator neizrabljenega devterija

c) filtri in zaslonke za prepuščanje nevtronov in obsevanje preparatov pri direktnem delu s nevtronskim curkom

2. števci za opazovanje inducirane radioaktivnosti in detekcijo nevtronov: 1 dipl. fizik, 1 radijski tehnik (glej delavnica), 1 laborantka

Števci za delce α, β, γ : akumulacijsko štetje za ugotavljanje štetne aktivnosti in s tem koncentracije (traseometrijska metoda zasnovanih atomov), raspadne dobe itd.,

Števci za nevtrone za direktne meritve rezultirajo-
 čem nevtronskem snopu (razklon pri prehodu skozi materijo, absorpcijo raznih materialov in s tem kontrola čistosti materialov)

Števci za meritve nevtronskih indikatorjev

Slika 14: Prva stran tipkopisa Peterlinovega predloga Kidriču za notranjo organizacijo Fizikalnega inštituta SAZU avgusta 1948. V "I. 1. b)" našteva vakuumsko črpalke (ARS, AS, škatla 1, mapa 1)

- 2 -

SLOVENSKA AKADEMIJA
 ZNANOSTI IN UMETNOSTI
 LJUBLJANA
 Fizikalni inštitut

3. masni spektroskop za isotopsko analizo: pride v izgradnjo po zaključku 1 in 2! (tracerska analiza, analiza materiala) kot dopolnilo pride k temu delu 1 kemika, ki s kemijskimi metodami skrbi za koncentracijo aktivnih izotopov (isotopski koncentraciji) in ločitev teh koncentratov od drugih elementov.

Ves oddelak potrebuje v letu 1949. za svojo izgradnjo poleg doma v Jugoslaviji dosegljivih surovin in produktov iz inozemstva aparatov, specialnih materialov in kemikalij za okroglo 30.000 \$, ki bi se razdelili nekako takole:

Amerika	8.000.- \$
Anglija, angl. funtov za	5.000.- \$
Češka, Kčs za	2.000.- \$
Nemčija	5.000.- \$
Holandaka, hol. forintov za	1.600.- \$
Švica, švic. frankov za	4.400.- \$
Italija, it. lir za	2.000.- \$
Madžarska, madž. forint. za	2.000.- \$
	30.000.- \$

Slika 15: Druga stran tipkopisa Peterlinovega predloga Kidriču za notranjo organizacijo Fizikalnega inštituta SAZU avgusta 1948 z masnim spektroskopom (ARS, AS, škatla 1, mapa 1)

SLOVENSKA AKADEMIJA
ZNANOSTI IN UMETNOSTI
LJUBLJANA
Fizikalni inštitut

II. Oddelak za klasično fizikalne preiskave makromolekul.

1. Viskozimetrija pri statični in dinamični meritvi:
 - 1 dipl. fizik ali kemik, 1 laborantka
 - Viskozimetri sa območja 0,01; 0,1; 1, Poise brez vnanje-
ga tlaka.
 - Viskozimetri sa območja 1; 10; 100; 1000 Poise s vnanjim
tlakom
 - Dinamični viskozimeter sa spremljivo obtežbo
 - 4 ultratermostati
 - termostatska oprema delovne sobe
 - 4 daljnogledi, skale, razsvetljava za opazovanje
 - štoparice, dinamometri, optične in električne merilne
kontrolne in varnostne naprave, sv. avtomatsko regi-
striranje
2. Difuzija in osmosa: 1 dipl. fizik ali kemik
 - celice sa difuzijo in osmoso (nitroceluloza)
 - interferometrična merilna naprava sa koncentracijo
(Jaminov interferometer)
 - naprava sa fotografsko registrirano difuzijo (Lammova
refraktometrična metoda)
 - komparator sa meritev fotografiranih (glej tudi 5.)
 - 2 ultratermostata + termostatska soba
3. Sipanje svetlobe in refrakcije: 1 dipl. fizik ali kemik
 - diferencialni refraktometer
 - spektralni fotometer
 - živosrebrna obločnica na maksimalni tlak kot izvor
svetlobe
 - 2 ultratermostata + termostatska oprema sobe
4. Dvojni lom: 1 dipl. fizik
 - 1 laborantka
 - generator sa stalno električno napetost 30 kV (praktično
braz obratnovalnik)
 - prevažnik (multivibrator) sa kratke definirane na-
petostne sunke do 30 kV
 - elektronmagnet + permanentni magnet s spremljivim vaku-
umskim kompenzatorjem
 - akustični generator sa akustični dvojni lom
 - 4 Bracovki kompenzatorji sa meritev dvojnega loma
 - živosrebrna obločnica na maksimalni tlak kot izvor svetl.

sa program bi se
izvesti: Conette
je deloma še tu,
izlize elektromagnet

Slika 16: Tretja stran tipkopisa Peterlinovega predloga Kidriču za notranjo organizacijo Fizikalnega inštituta SAZU avgusta 1948: makromolekule (ARS, AS, škatla 1, mapa 1)

SLOVENSKA AKADEMIJA
ZNANOSTI IN UMETNOSTI
LJUBLJANA
Fizikalni inštitut

- 4 ultratermostati + termostatska oprema sobe
 - fotocelčni merilniki prepuščane svetlobe
 - ustrezni kontrolni in varnostni instrumenti, registrirne
naprave
 5. Rentgenografija: 1 dipl. fizik
 - rentgenska aparaturna s tehniškimi cevi sa tehnično
preiskavo (aparaturna je tu, cevi so uničene)
 - rentgenska aparaturna na vakuumski črpalki sa izmenjavno
antikatođe in sv. izgraditve rotirajoče antikatođe
 - ionizacijska kamera sa vlakna in tekočine s registrirno
aparaturo
 - fotografska kamera sa filme in večje kose (rückstrahl-
verfahren)
 - komparator sa izmeritev fotografiranih
 - fotometer sa meritev intenzitet
 - 1 ultratermostat
- Delavnica: 1 mehanik
1 elektrotehnik - mehanik
1 radijski tehnik
1 steklopihač
1 stružnica
1 reskar "Prvomajka", Jesenice, "Saturnus"
1 shaping Zagreb, Ljubljana
1 vrtni stroj
s priborom, orodjem sa elektro in radijsko delo
1 steklaraka delovna miza s gorilniki in brusilnikom

Ves oddelak II. s delavnico potrebuje v letu 1949. sa svojo
izgradnjo (le del tu naštetega načrta) poleg doma v Jugosla-
viji dosegljivih surovin in aparaturn (strojev) in inozemstva
aparatur, spec. materialov in kemikalij; sa okroglo 20.000.- \$,
ki bi se razdelili nekako takole:

Amerika	5.000.- \$
Anglija, angl. fantov sa	2.000.- \$
Češka, KČs sa	1.000.- \$
Holandaka, hol. forintov sa	1.000.- \$
Nemčija	3.000.- \$
Švice, švic. frankov	4.000.- \$
Italija, lir sa	2.000.- \$
Ozraka, mad. forint. sa	2.000.- \$

Slika 17: Četrta stran tipkopisa Peterlinovega predloga Kidriču za notranjo organizacijo Fizikalnega inštituta SAZU avgusta 1948 z rentgenskimi napravami in vakuumskimi črpalkami (ARS, AS, škatla 1, mapa 1)

1. Oddelak za fizikalne preiskave makromolekul.

1. Viskozimetrija pri statični in dinamični meritvi: 1 dipl. fizik, 1 dipl. elektrotehnik (glej delavnico)

2. Difuzija in osmosa: 1 dipl. fizik ali kemik, 1 laborantka

3. Sipanje svetlobe in refrakcije: 1 dipl. fizik ali kemik

4. Dvojni lom: 1 dipl. fizik

5. Rentgenografija: 1 dipl. fizik

6. Delavnica: 1 mehanik, 1 elektrotehnik, 1 radijski tehnik, 1 steklopihač, 1 stružnica, 1 reskar, 1 shaping, 1 vrtni stroj, 1 steklaraka delovna miza s gorilniki in brusilnikom

7. Ves oddelak II. s delavnico potrebuje v letu 1949. sa svojo izgradnjo (le del tu naštetega načrta) poleg doma v Jugoslaviji dosegljivih surovin in aparaturn (strojev) in inozemstva aparatur, spec. materialov in kemikalij; sa okroglo 20.000.- \$, ki bi se razdelili nekako takole:

Amerika	5.000.- \$
Anglija, angl. fantov sa	2.000.- \$
Češka, KČs sa	1.000.- \$
Holandaka, hol. forintov sa	1.000.- \$
Nemčija	3.000.- \$
Švice, švic. frankov	4.000.- \$
Italija, lir sa	2.000.- \$
Ozraka, mad. forint. sa	2.000.- \$

Slika 18: Prva stran rokopisa Peterlinovega predloga Kidriču za notranjo organizacijo Fizikalnega inštituta SAZU 15. 12. 1948. V "I. 1. b)" našteva vakuumске črpalke enako kot prej avgusta 1948 (ARS, AS, škatla 1, mapa 1)

1. Oddelak za fizikalne preiskave makromolekul.

1. Viskozimetrija pri statični in dinamični meritvi: 1 dipl. fizik, 1 laborantka

2. Difuzija in osmosa: 1 dipl. fizik ali kemik, 1 laborantka

3. Sipanje svetlobe in refrakcije: 1 dipl. fizik ali kemik

4. Dvojni lom: 1 dipl. fizik

5. Rentgenografija: 1 dipl. fizik

6. Delavnica: 1 mehanik, 1 elektrotehnik, 1 radijski tehnik, 1 steklopihač, 1 stružnica, 1 reskar, 1 shaping, 1 vrtni stroj, 1 steklaraka delovna miza s gorilniki in brusilnikom

7. Ves oddelak II. s delavnico potrebuje v letu 1949. sa svojo izgradnjo (le del tu naštetega načrta) poleg doma v Jugoslaviji dosegljivih surovin in aparaturn (strojev) in inozemstva aparatur, spec. materialov in kemikalij; sa okroglo 20.000.- \$, ki bi se razdelili nekako takole:

Amerika	5.000.- \$
Anglija, angl. fantov sa	2.000.- \$
Češka, KČs sa	1.000.- \$
Holandaka, hol. forintov sa	1.000.- \$
Nemčija	3.000.- \$
Švice, švic. frankov	4.000.- \$
Italija, lir sa	2.000.- \$
Ozraka, mad. forint. sa	2.000.- \$

Slika 19: Druga stran rokopisa Peterlinovega predloga Kidriču za notranjo organizacijo Fizikalnega inštituta SAZU 15. 12. 1948. Makromolekule, rentgenske naprave in vakuumске črpalke (III. 5.) (ARS, AS, škatla 1, mapa 1)

Predlog zazidave kompleksa ob Marmontovi ulici
merilo 1:2800

Legenda:

1. Znanstveni inštitut
2. DID za 80 otrok /ca 280 m²/
3. I.nadstropne stanov.sgradba
4. Poljskumsko polje
5. Marmontova
6. Jadranska
7. Vrhovnikova
8. Vrtniščica

100 0 100

[illegible]

Hand-drawn sketch of a building layout. The sketch shows a rectangular structure with several labeled sections and measurements.

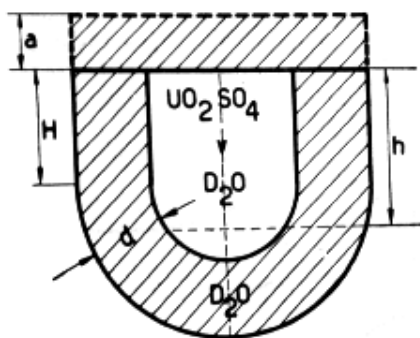
- Top Section:** Labeled "Kutubkhana" in the center. To the right, there is a handwritten note "Mar 1911".
- Left Section:** Labeled "530." at the top left and "523" below it. Below "523" is the label "530".
- Right Section:** Labeled "530." at the top right and "523" below it. Below "523" is the label "530".
- Bottom Section:** Labeled "530." at the bottom left and "523" at the bottom right. Below "523" is the label "530".
- Central Section:** Labeled "Kutubkhana" in the center.
- Measurements:**
 - A vertical line on the left is labeled "530".
 - A vertical line on the right is labeled "530".
 - A horizontal line at the bottom is labeled "530".
 - A horizontal line at the top is labeled "530".
- Other Labels:**
 - "Kutubkhana" is written twice, once in the center and once on the right side.
 - "530." is written four times at the corners.
 - "523" is written four times below the corner labels.
 - "530" is written four times below the "523" labels.

An aerial photograph of the University of Illinois at Chicago campus. The image shows several large, modern buildings. On the left is the 'MAIN BUILDING' with a curved facade. In the center is a 'WORKSHOP' building. To the right is the 'MAIN LABORATORY BUILDING' and a 'RESEARCH' building. A 'BUS STOP' is visible near the center. The campus is surrounded by trees and a parking lot.

51



Slika 25: Peterlinova skica homogenega reaktorja v Los Alamosu, zgrajenega leta 1944, kot ga je želel imeti v Sloveniji (Peterlin, 1957 Fizika reaktorja, 11)



Slika 26: Peterlinova skica homogenega reaktorja z aktivno sredico, označeno z "A", kot ga je želel imeti v Sloveniji (Peterlin, 1956 Boyling, 21)

5 SKLEP

Rankovičev obračun s Peterlinovo dediščino je šel skozi dve fazi. Najprej ga je nadomestil s fiziki iz sosednje stavbe na Jadranski 19, ki so nadvse nespretno prevzeli oblast na IJS s pomočjo reaktorskih

strojnikov. To je bil le manever, ki naj bi prikril dejanski prevzem oblasti od ZKJ, ki je po novem letu 1963 urno prevzela direktorski stolček, predsedovanje Strokovnemu odboru in Znanstvenemu svetu IJS. Od vseh udeležencev boja za oblast pa se s kipa pred IJS slej ko prej smehlja edinole poraženi zmagovalec – Peterlin.

VIRI IN LITERATURA

Viri

Arhiv IJS v Podgorici – Arhiv Instituta "Jožef Stefan" v Podgorici v nad tisoč škatlah, ki je bil med marcem in junijem 2003 strokovno urejen pod vodstvom ARS
ARS, AS 1961–85 nad tisoč škatel, ki so bile prenesene 18. 12. 2003 iz Arhiva IJS v Podgorici v Arhiv republike Slovenije, Zvezdarska 1, Ljubljana
GDP – Gradivo družine Peterlin, hrani Tanja Peterlin-Neumaier v Münchnu.

Literatura

Dekleva, Janez. 2000. Povzetki iz mojih spominov na delo v FI SAZU (IJS, NIJS) in mentorja akademika A. Peterlina. *Pripovedi o IJS ob 50-letnici Instituta "Jožef Stefan"* (Osredkar, Milan; Polenec, Natalija (ur.)). 197–205
Kokole, Jože. 1969. Bibliografija doktorskih disertacij univerze in drugih visokošolskih in znanstvenih ustanov v Ljubljani 1920–1968. Ljubljana
Navinšek, Boris. 2000. Od reaktorskih materialov do površinskega naprejanja. (Osredkar, Milan; Polenec, Natalija (ur.)). *Pripovedi o IJS*. 160–164
Osredkar, Milan; Polenec, Natalija (ur.). 2000. *Pripovedi o IJS*. Ljubljana: IJS
Osredkar, Milan. 2000. Nastanek in prva desetletja IJS. (Osredkar, Milan; Polenec, Natalija (ur.)). *Pripovedi o IJS*. 19–69
Panjan, Peter. 2002. Prof. dr. Boris Navinšek – sedemdesetletnik. *Vakuumist*. 22/2-3: 43–45
Peterlin, Anton. Maj 1955. Das 31 MeV Betatron. *Reports*. 2: 53–59
Peterlin, Anton (ur.). 1956. *Radioaktivnost*. Ljubljana: Institut "Jožef Stefan"
Peterlin, Anton. 1956. Boiling Column Homogenous Research Reactor. *Bulletin Scientifique*. 3/2: 41
Peterlin, Anton. Oktober 1956. Boiling Column Homogenous Reactor with Adjustable Reflector Level. *Reports*. 3: 19–30
Peterlin, Anton. 1957. Fizika reaktorja (predavanje na plenumu Zveze društev matematikov in fizikov Jugoslavije v Ljubljani 7. 10. 1956). *Nastava matematike i fizike (Beograd)*. 1: 1–14
Peterlin, Anton. 1957. Nekateri fizikalni in kemijski problemi homogenega reaktorja. *Vestnik slovenskega kemijskega društva*. 4/1–2: 57–63

DRUŠTVENE NOVICE

POROČILO O POMEMBNEJŠIH AKTIVNOSTIH DVTS V OBDOBJU OD 2003 DO 2007

Od marca 2003 do maja 2007 smo imeli 17 sej IO. 16 sej je vodil predsednik Janez Šetina, zadnjo 17. sejo pa je v predsednikovi odsotnosti vodil Miran Mozetič. Največ sej smo imeli v letu 2004, ko smo organizirali konferenco JVC-10.

Vsako leto so izšli celotni letniki revije VAKUUMIST s po 4 številkami. Za redno izhajanje revije gre zahvala predvsem glavnemu uredniku Petru Panjanu in tudi uredniškemu odboru ter tehničnim sodelavcem.

KRATEK KRONOLOŠKI PREGLED AKTIVNOSTI

2003

- Organizacija 10. mednarodnega znanstvenega sestanka (DVTS-HVD) "Vakuumska znanost in tehnika", Brdo pri Kranju, 22. maja 2003
- številčna udeležba članov DVTS na mednarodni konferenci 8th European Vacuum Congress, Berlin 23. do 26. junija 2003
- 23. slovensko vakuumsko posvetovanje v Portorožu 1.–3. oktober 2003 v okviru 11. konference o materialih in tehnologijah
- priprava in izvedba tečaja "Osnove vakuumске tehnike", 26.–27. 11.2003, ki se ga je udeležilo 12 tečajnikov
- izdaja znanstvene monografije "Vakuumska znanost in tehnika", december 2003
- sponzorstvo pri izdaji knjige našega člana S. Južniča: "Avguštin Hallerstein, kitajski astronom iz Mengša"

2004

- Organizirali smo mednarodno konferenco 10th Joint Vacuum Conference, ki je bila združena z 11. srečanjem slovenskih in hrvaških vakuumistov ter 24. slovenskim vakuumskim posvetovanjem, (28. september – 2. oktober 2004, Portorož). V krog organizatorjev smo sprejeli Čehi in Slovence.
- številčna udeležba članov DVTS na mednarodni konferenci IVC-16 (16th International Vacuum Congress), ICSS-12 (12th International Conference on Solid Surfaces) NANO-8 (8th International

Conference on Nanometer-scale Science and Technology), 28. junij – 2. julij 2004, Benetke, Italija

- Sodelovali smo pri obsežni knjigi (362 strani) S. Južniča: "Zgodovina raziskovanja vakuuma in vakuumskih tehnik", september 2004

2005

- V novembru 2005 smo pri mednarodni založbi Elsevier izdali posebno številko revije VACUUM z izbranimi prispevki s konference JVC-10. Gostujoči uredniki so bili Janez Šetina, Monika Jenko in Anton Zalar. (Od prejetih 82 prispevkov je bilo izbranih 49, ki so ustrezali visokim kriterijem znanstvene kakovosti, ki jih za objavo postavlja revija VACUUM.)
- DVTS je bil skupaj s Hrvatskim vakuumskim društvom soorganizator 12. mednarodnega sestanka "Vakuumska znanost in tehnika", Trakošćan, 18. maja 2005. Na sestanku je bilo predstavljenih 21 prispevkov naših članov (predavanja in postri).
- 19. decembra 2005 smo organizirali strokovno ekskurzijo v Nuklearno elektrarno Krško. (Ekskurzije so se poleg članov društva lahko udeležili tudi drugi strokovnjaki, ki jih je zanimala tematika nuklearne energetike. Ekskurzija je bila zelo dobro obiskana: 41 članov DVTS in 7 nečlanov.)

2006

- Pripravili smo poseben tečaj "Osnove vakuumске tehnike za mlade raziskovalce". Potekal je od 11. do 12. aprila 2006. Udeležilo se ga je 12 mladih raziskovalcev iz IJS, IMT in Kemijskega inštituta ter tudi 3 udeleženci iz gospodarstva.
- Na našo internetno stran smo postavili arhiv revije Vakuumist od 1998 do 2005 (objavljeni članki v PDF-formatu) in kazalo revije za letnike od leta 1981 do 2005
- DVTS je bil skupaj s HVD soorganizator 13. mednarodnega sestanka "Vakuumska znanost in tehnika", Koprivnica, 13. junija 2006

Srečanja se je udeležilo 24 naših članov s 15 znanstvenimi prispevki (predavanja in postri)

- Sodelovali smo pri organizaciji in izvedbi 11th Joint Vacuum Conference (JVC-11), ki je bila v Pragi (Češka) od 24. do 28. septembra 2006. Člana organizacijskega odbora sta bila Miha Čekada in Lidija Irmančnik Belič, v programskem odboru pa sta sodelovala Janez Šetina in Janez Kovač.

**Sodelovanje v mednarodni zvezi IUVESTA
(International Union of Vacuum Science,
Technique and Applications (triletno obdobje
2004-2007))**

Delegata DVTS v tekočem triletnem obdobju sta Janez Šetina in Miran Mozetič (namestnik).

Monika Jenko bila izvoljena za predsednico sekcije ASSD (Applied Surface Science Division), Janez Šetina pa za predsednika VSTD (Vacuum Science and Technology Division).

Janez Šetina in Monika Jenko sta se udeležila 5 sej izvršilnega odbora IUVESTA (Executive Council Meeting):

- 97. seja ECM, februar 2005, Lanzarote, Španija
- 98. seja ECM, oktober 2005, Dunaj, Avstrija
- 99. seja ECM, april 2006, San Diego, ZDA
- 100. seja ECM, september 2006, Seul, Koreja
- 101. seja ECM, februar 2007, Bern, Švica

Na vakuumskem kongresu IVC17, ki bo v Stockholmu od 2. do 6. 7. 2007, Monika Jenko predseduje mednarodnemu programskemu odboru za področje ASSD, J. Šetina pa za področje VSTD. Zaupanje te zahtevne naloge je priznanje za zelo aktivno delo in tudi strokovnost naših predstavnikov v IUVESTA. Nobena druga država nima dveh predsednikov sekcij ali programskega odbora.

dr. Janez Šetina
predsednik DVTS

SmartTest



The solution for your quality requirements



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

PFEIFFER  **VACUUM**

Pfeiffer Vacuum Austria GmbH

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

SCAN d.o.o Slovenija

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

www.pfeiffer-vacuum.net

Calling Captain Vacuum! You have to stop Dr. NoVac! He's sabotaging the outer space turbo-vacuum pump plant.

That scoundrel wants to repeal the laws of nature and seize power. You've got to cut off his air!

May the Void be with you!

Mission possible, Commander! Dr. NoVac will soon have taken his last breath. I have what it takes to save all the vacuum! I'm always ready, willing and able when the Void needs me!

Later, at the outer space vacuum plant.

Ha ha, I've defeated the vacuum! Air for my empire!

Gasp ... Captain Vacuum?!

This will keep the air outside, Dr. NoVac ... and keep the vacuum where it's needed!

Dr. NoVac drifts vacuumized in space; the Captain is victorious. Now he sets about stabilizing the vacuum in outer space. His special vacuum belt has everything he needs to get the plant running again.

TO BE CONTINUED ...

The experts for perfect vacuum.

Over the course of the company's more than 100-year history of innovation, we have been driven by a quest to transform nothing into perfection. Custom-tailored solutions for your processes and the durability of our products make for secure investments. Pfeiffer Vacuum, the inventor of the turbomolecular pump – your strong partner for all applications.

As a leading manufacturer of components and systems for generating, measuring and analyzing vacuum, Pfeiffer Vacuum is your guarantee of quality, reliability and service. Our worldwide 24/7 service organization is unrivaled in being able to perform bearing changes right on site. Short downtimes – an unbeatable advantage when it comes to efficiency and cost-effectiveness.

Ingenuous solutions for your company:
www.pfeiffer-vacuum.net

Vacuum is nothing, but everything to us!

PFEIFFER  **VACUUM**