

VAKUUMIST

ČASOPIS ZA VAKUUMSKO TEHNIKO IN TEHNOLOGIJE, FIZIKO TANKIH
PLASTI IN POVRŠINI, FIZIKO PLAZME IN VAKUUMSKO METALURGIJO

LJUBLJANA, JUNIJ 94

LETNIK 14, ŠT. 2, 1994



VSEBINA

- Vakuumska mikroelektronika (V. Nemanič)

- Rentgenska fotoelektronska spektroskopija (I. Milošev)

- Masnospektrometrična metoda za študij kinetike heterogenih sistemov: plin-trdna snov (A. Popović)

- Vakuumske prevodnice (A. Pregelj, M. Drab, M. Mozetič, A. Paulin)

- Zgodovina vakuumske tehnike (IV. del) (S. Južnič)

- NASVETI

Slika na naslovni strani prikazuje merilno glavo najnovejšega vakuumskega merilnika firme **Balzers** iz Liechtensteina. Merilno območje vakuumetra je od 1000 do 5×10^{-9} mbar.

OBVESTILO

NAROČNIKE VAKUUMISTA PROSIMO, da čim prej PORAVNATE NAROČNINO ZA LETO 1994.

CENA štirih števil, kolikor jih bo izšlo v letošnjem letu, je 1000,00 tolarjev.

SPONZORJI VAKUUMISTA:

- Ministrstvo za znanost in tehnologijo Slovenije
- Ministrstvo za šolstvo in šport Slovenije
- Institut "Jožef Stefan", Ljubljana
- balzers Balzers Hochvakuum Ges. m.b.H., Dunaj

VAKUUMIST

- Izdaja Društvo za vakuumsko tehniko Slovenije
- Glavni in odgovorni urednik: Peter Panjan
- Uredniški odbor: Andrej Demšar, dr. Jože Gasperič (urednik za področje vakuumske tehnike in sistemov), dr. Bojan Jenko, dr. Monika Jenko (urednica za področje vakuumske metalurgije), dr. Alojzij Križman, mag. Miran Mozetič, mag. Vinko Nemanič, Marijan Olenik, mag. Andrej Pregelj, dr. Vasilij Prešern in dr. Anton Zalar
- Lektorja: dr. Jože Gasperič in mag. Bojan Povh
- Naslov: Uredništvo Vakuumista, Društvo za vakuumsko tehniko Slovenije, Teslova 30, 61000 Ljubljana, tel. (061)123-13-41
- Številka žiro računa: Društvo za vakuumsko tehniko Slovenije, 50101-678-52240
- Grafična obdelava teksta: Jana Strušnik
- Grafična priprava in tisk: Biro M, Žibertova 1, Ljubljana
- Naklada 400 izvodov

VAKUUMSKA MIKROELEKTRONIKA

Vinko Nemanič, Inštitut za elektroniko in vakuumsko tehniko, Teslova 30, Ljubljana

Vacuum Microelectronics

ABSTRACT

Vacuum microelectronics (VM) is a new scientific and technological discipline where technology which enables to make details below micron (microelectronics) is applied for realization of densely packed field emitters (vacuum). Such a structure represents a very bright cathode (emission density exceeds 1000 A/cm²) which enables someone to create better electron beam devices, like electron guns for microscopes and other devices, klystrons to operate in THz range, flat HDTV displays etc.

Several technical and technological problems should be overcome before benefits of VM could be widely applied. Dynamics of transfer from labs to industry will depend of course on economy in next years.

POVZETEK

Tehnološki napredek pri izdelavi polprevodniških mikrovezij je omogočil razvoj nove znanstvene in tehnične panoge, vakuumске mikroelektronike (VM). S postopki, kakršni se uporabljajo v izdelavi polprevodniških vezij, je izdelana struktura diskretnih elektronskih izvirov. Zaradi majhnih razdalj dobimo s hladno emisijo tok prostih elektronov že z napetostjo nekaj sto ali celo le nekaj deset voltov. Gostota emitiranega toka lahko presega 1000 A/cm², kar je nekaj velikostnih razredov več kot pri termičnih katodah.

Že današnje napovedi o možnostih izboljšanja znanstvenih analiznih metod (npr. AES) do uporabe v profesionalnih napravah (nove generacije klistronov za območje THz, elektronsko optične naprave za litografijo) in celo izdelkih za široko uporabo (ploščati zaslon za HDTV), nakazujejo, da bo VM izredno zanimivo področje raziskav in razvoja v naslednjih desetletjih. Dinamiko prenosa v prakso pa bo prej ali slej določalo ekonomsko stanje v družbi.

1 Uvod

Elektronski tunelski mikroskop (TSM), ki sta ga izdelala G. Binnig in H. Rohrer 1982 /1/ in je bil odmevno predstavljen širši javnosti ob podelitvi Nobelove nagrade 1986, ni bil razvit na podlagi odkritja novega fizikalnega pojava, temveč je njegovo izdelavo omogočil splošni napredek tehnike in tehnologije. Več kot pol stoletja po odkritju in teoretičnem opisu kvantnega pojava hladne emisije je postal TSM instrument, ki prikazuje mikrosvet na atomski skali in je dostopen takorekoč vsem velikim laboratorijem (glej prispevek Dr. V. Marinkoviča, "Tunelska mikroskopija", Vakuumist št. 26, 1992/1).

Precej podoben opis razvoja bo lahko veljal čez nekaj let za vakuumsko mikroelektroniko (VM). Kvantni pojav hladne emisije izkoristimo v VM tako, da ustvarimo gosto mrežo elektronskih mikroizvirov s kontrolno elektrodo in anodo. S tako strukturo pa lahko ustvarimo elektronski curek, kratek elektronski impulz ali prostorsko in časovno moduliran vzorec, ki ga zaznamo na anodi.

Struktura lahko deluje v visokem in ultravisokem vakuumu. Bistvena razlika med mikroelektroniko in VM je ravno v načinu interakcij oz. gibanju elektronov. V trdni snovi so elektroni vezani in

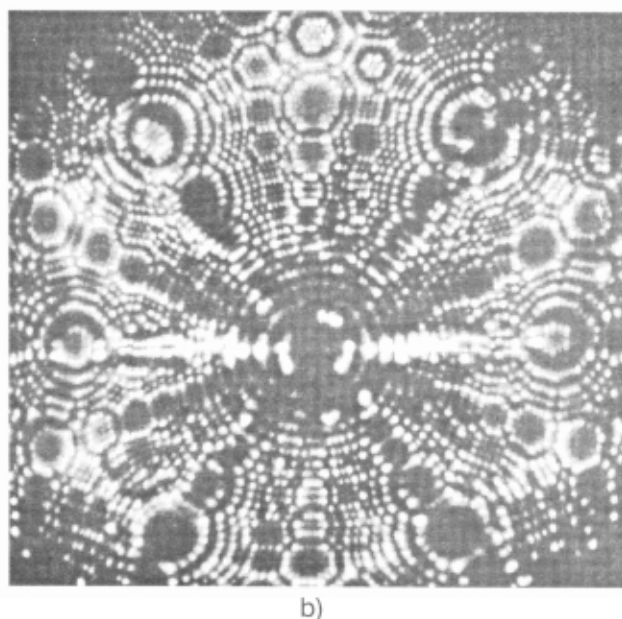
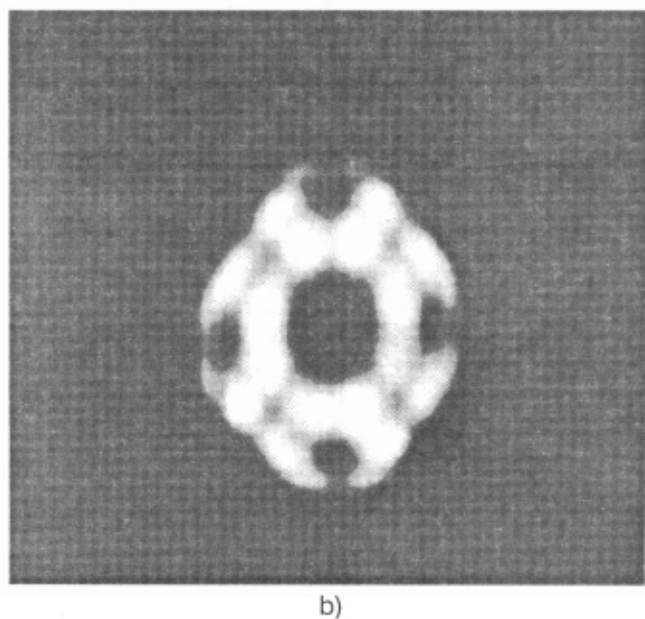
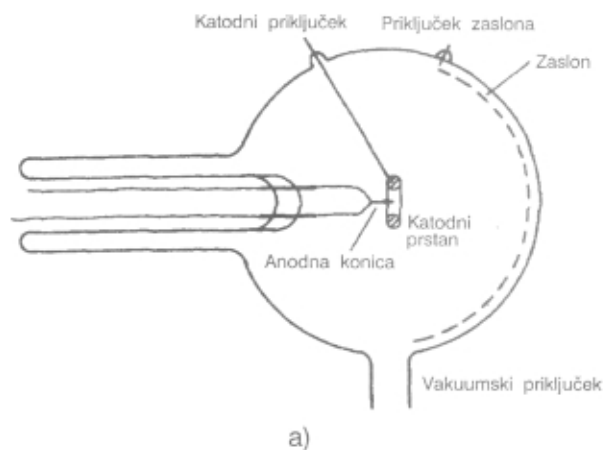
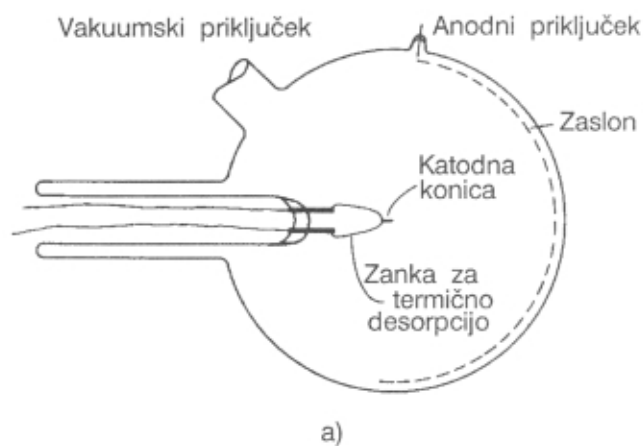
omejeni na trdno snov, VM pa temelji tudi na gibanju prostih elektronov v vakuumu. Predpona mikro se nanaša na dimenzije in se je zadnja desetletja manjšala: ob integraciji transistorjev je bila v področju nekaj mikrometrov, potem okrog mikrometra, v zadnjih letih pa le del le-tega. Za VM kot mlado vedo se "mikro" nanaša na obvladovanje podmikrometrskih detajlov in se spogleduje z nanotehnologijo. Že današnje napovedi o možnostih izboljšanja znanstvenih analiznih metod do uporabe v široko-porabnih izdelkih nakazujejo, da bo vakuumska mikroelektronika izredno zanimivo področje raziskav in razvoja v naslednjih desetletjih.

Tehnike nanosa tankih plasti z vakuumskimi metodami so bralcem poznane. V izdelavi mikrovezij, ki temelje na siliciju, pripravi njegovih oksidov, dopiranj in jedkanju, so danes dosegljive in nadzorovane dimenzije pod mikrometrom. Ponovljivost metod in zahteve po izločitvi defektov so na osupljivo visokem nivoju. Cena mikrovezij pa je v velikih serijah nepojmljivo nizka. S tem tehnološkim znanjem je ideja o mikroizvirih elektronov postala uresničljiva.

2 Fizikalni opis pojava in principi uporabe hladne emisije

2.1 Tunelski efekt

Tunelski efekt je eden od primerov uporabe kvantne fizike, nazorno opisan v učbenikih. Potencial, ki veže elektrone na snov, se v zunanem električnem polju spremeni. "Debelina" stene potencialne bariere se zmanjša, kar dopušča, da pri kratkotrajnem gibanju elektronov v prepovedanem območju, nekateri tudi brez potrebne energije zapustijo atom oz. trdno snov - tunelirajo. Pojav je praktično merljiv v električnem polju z jakostjo ~5.10⁷ V/m. S klasično fiziko ga ni moč opisati. V primeru, da ioniziramo atome plina, imenujemo to poljska ionizacija, v primeru da ioniziramo trdno snov, imenujemo pojav poljska ali hladna emisija (angl. field (cold) emission). Poglejmo si dva fizikalna instrumenta, ki sta desetletja omogočala vpogled v snov na atomski ravni. Prvi je neposredni predhodnik današnjih TSM, drugi nam daje nazoren prikaz vpliva močnega polja na pline in atome v srednjem vakuumu. Razumevanje dogajanja nam bo pomagalo razumeti težave v VM. Prve slike atomov so dobili z elektronskim emisijskim mikroskopom, ki ga je izdelal 1937 E. W. Müller, /2/, slika 1. Ostra konica katode v močnem električnem polju emitira elektrone (~1μA), ki zadevajo zaslon iz luminiscentne snovi, ki je na potencialu nekaj kilovoltov. Kotna porazdelitev elektronov je odvisna od zloga atomov na samem vrhu katode. Za delovanje tega mikroskopa z isto konico je treba v vakuumski komori s premerom decimeter ali dva vzdrževati tlak najmanj 10⁻⁷ mbar.



Slika 1. Emisijski mikroskop a) shema delovanja, b) značilna slika vrha konice železa

Slika 2. Ionski mikroskop a) shema delovanja b) slika vrha volframske konice, ki jo zariše helij

Tudi ionski mikroskop je bil desetletja zanimivo orodje za posredno opazovanje atomov trdne snovi [3], slika 2. V močnem polju ob konici pride do ionizacije razredčenega plina, ki je kotno znova odvisna od lokalnega polja ob samem vrhu. Nastale pozitivne ione usmerimo na zaslon, kjer tvorijo značilne vzorce, "podpis" reliefa konice. Zaradi kemijske inertnosti in majhne molekulske mase je delovni plin največkrat helij pri tlaku 10^{-3} - 10^{-4} mbar.

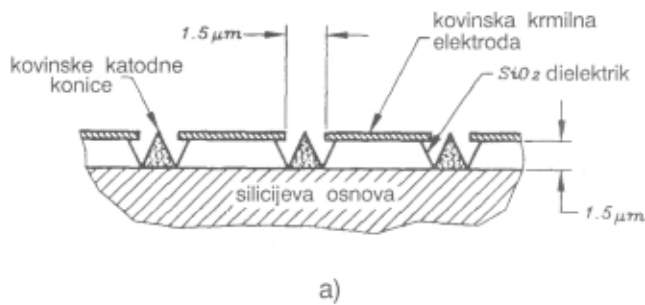
2.2 Hladna katoda

Hladna katoda kot stabilen izvir elektronov je bila davna želja načrtovalcev elektronsko - optičnih naprav. Tudi najskrbneje izdelane katodne konice so bile podvržene ionskemu jedkanju, prebojem, bodisi po vakuumski reži ali po izolatorjih. Zaradi tega se, razen v znanstveno eksperimentalnih napravah, širše niso nikoli uveljavile. Dovolj ostre katode se da izdelati s kemijskim jedkanjem monokristalov, whiskerjev ipd.

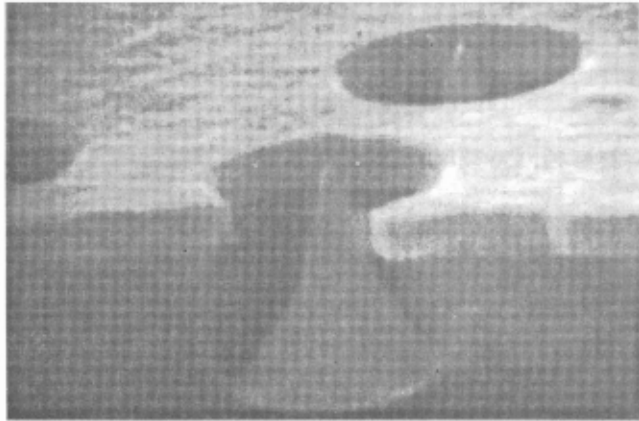
Hladne katode imajo vsaj dve bistveni prednosti pred vročimi (termionskimi). Prvo je večja gostota emisijskega toka, drugo pa ožja hitrostna porazdelitev elektronov. Praktična prednost je tudi zanemarljiva poraba energije, saj oksidne katode delujejo na 1100 K, kovinske na 1800-3000 K in porabijo za samo ogrevanje ogromno energije.

2.3 Delovanje mikroemitorjev

Oglejmo si princip delovanja in zunanost mikroemitorjev, za katere se je uveljavila okrajšava FEA (field emitter array), slika 3. Na silicijevi podlagi so nanosene katodne konice, obdane z modulacijsko elektrodo, od katode ločeno s plastjo silicijevega oksida. Anoda na tej sliki ni narisana na pravi razdalji. Za primer anodne napetosti 400 V, je razdalja, ki omogoča doseči ob vrhu katod dovolj močno lokalno električno polje, okvirno 0,2 mm. Modulacijska elektroda omogoča uravnavanje emisije od zaporne točke do maksimalne dovoljene vrednosti.



a)



b)

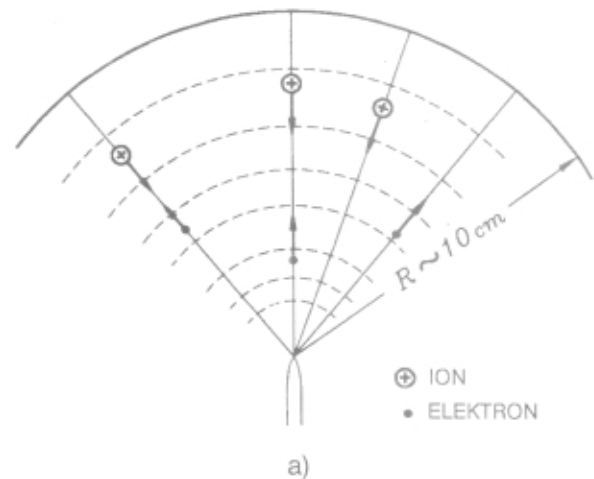
Slika 3. FEA: a) shema delovanja in okvirne dimenzije, b) detajl, posnet z vrstičnim elektronskim mikroskopom

Emisijski tok iz posamezne konice določata anodna in modulatorska napetost in izstopno delo materiala, iz katerega je narejena. Od temperature teoretično ni odvisna. Močno električno polje in znaten tok, ki izhaja iz majhne površine, omejujeta izbor materialov. Med kovinami so to le refrakcijske, npr. molibden, obetavne so še trdine, npr. titanov karbid, izbrani polprevodniki, npr. silicij, in nekateri dielektriki, npr. diamant. Konica je podvržena tako ionskemu jedkanju kot lokalnemu segrevanju, znatna je tudi sila, ki jo povzroča polje, kar jo lahko v kratkem času uniči. Razmere pri delovanju FEA so glede ionskega jedkanja pozitivnih ionov vseeno milejše kot pri emisijskem mikroskopu s slike 1. Pri sferični geometriji letijo ioni natanko v center, kjer se nahaja katoda, pri FEA pa ioni zaradi večje mase zadevajo njeno širšo okolico, slika 4.

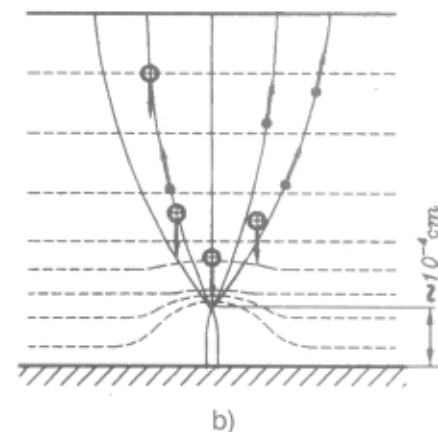
Tok iz posamezne konice je lahko do nekaj desetink μA , kar pomeni pri danes dosegljivi gostoti izdelave (razdalja med emitorji okvirno $10 \mu\text{m}$) gostoto toka nad 1000 A/cm^2 . Značilne vrednosti gostote toka za oksidno katodo so 1 A/cm^2 , za impregnirano $\sim 10 \text{ A/cm}^2$. Interes za uporabo FEA katod je torej več kot razumljiv, saj pred desetletjem še ni bilo obetov za povečanje emisivnosti za več razredov velikosti.

2.4 Postopki izdelave

VM je nastala na močni tehnološki osnovi izdelave integriranih vezij z najširšo paleto metod nanašanja, litografije, jedkanja, kontaktiranja in kontrole. Bistveni detajl, ki loči VM od navadne IC tehnologije je



a)



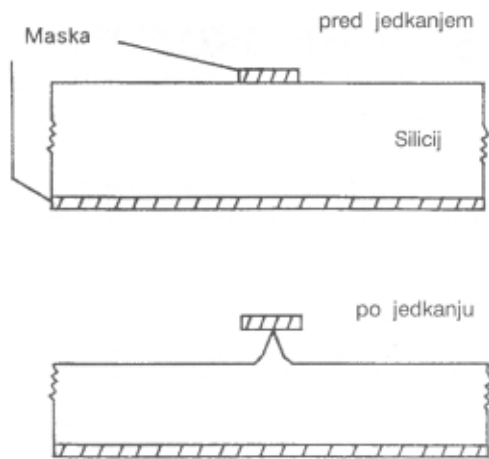
b)

Slika 4. Degradacija katodne konice je pri FEA (a) bistveno manjša kot pri emisijskem mikroskopu (b)

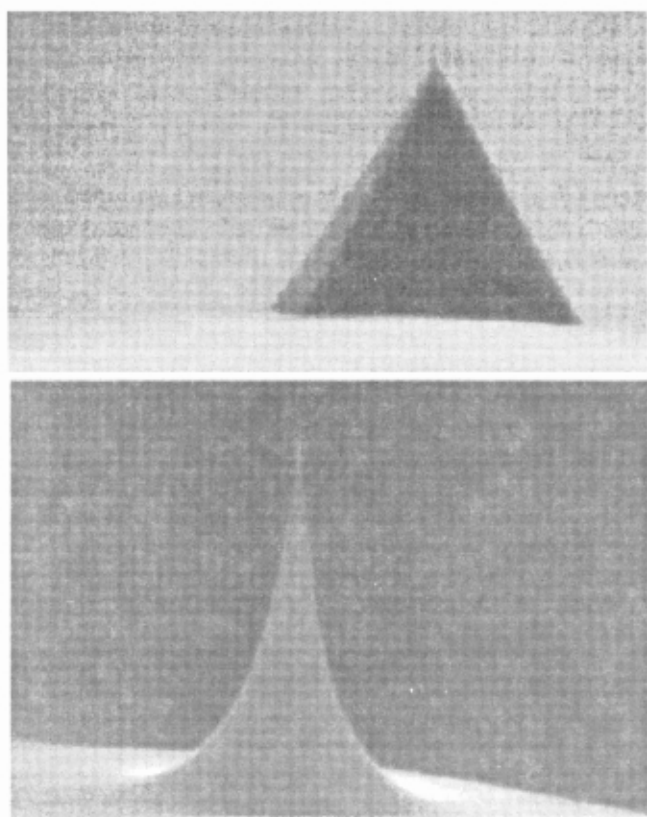
izdelava konic z radijem od 30 do 40 nm oziroma drugih možnih mikro konfiguracij, ki omogočajo hladno emisijo /4/. Oglejmo si bistvene faze izdelave konic z litografijo in jedkanjem, slika /5/.

2.5 Možnosti uporabe

Na podlagi merjenja karakteristik laboratorijskih vzorcev se mnoge od privlačnih možnosti uporabe FEA uresničujejo. Večja gostota emisijskega toka je le ena od izjemnih lastnosti FEA. Drugačni zakoni gibanja elektronov v vakuumu kot v trdni snovi omogočajo hitrejše odzive na spremembe električnega polja. Vakuumska mikroelektronika bo v doglednem času omogočila izdelati hitrejša vezja /5/, delovanje klistronov v THz območju, /6/, ustvarjanje in odklanjanje tanjših elektronskih curkov, primernih za novo generacijo mikrovezij (litografija) /7/, spominskih enot ipd, miniaturnih elektronskih mikroskopov, drugih vakuumskih optoelektronskih naprav in izdelavo resnično ploščatega TV zaslona z izjemno ločljivostjo in kontrastom. Poglejmo si za ilustracijo shemo njegovega delovanja, slika 6. Vsak slikovni element je sestavljen iz svojega FEA, krmilne modulatorske elektrode, ki v danem trenutku prepusti



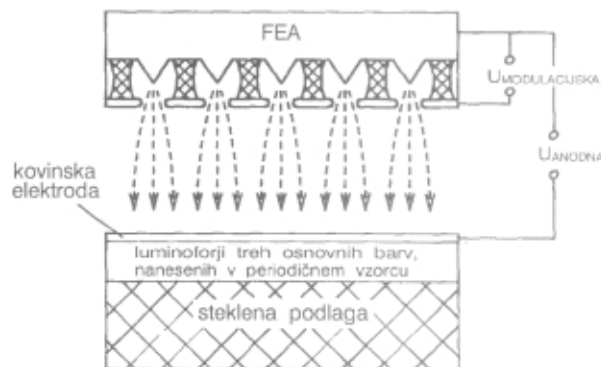
a)



b)

Slika 5. Izdelava silicijeve konice: a) pod okroglo masko zjedkamo silicij do zelene globine b) od razmer pri jedkanju sta odvisni ostrina in oblika piramide oz. stožca

ustrezno velik tok, in pripadajočega dela anode, to je zaslona, kakršnega uporabljamo v barvnih TV elektronkah. Današnji laboratorijski modeli, četudi skromnega premera /5/, omogočajo vzbuditi domišljijo o ploskem HDTV zaslonu premera meter in več, ki pa bo verjetno zaživel v 21. stoletju.



Slika 6. Princip delovanja ploščatega zaslona s FEA

3 Sklep

Doba VM se je torej začela, a mnoge od evforičnih prednosti zbledijo ob srečanju s prakso. Kot visokovakuumska komponenta je FEA podvržena vplivu delovanja residualne atmosfere, ki dobi v prisotnosti električnega polja še usodnejšo vlogo. Degradacija emisijskih mest, ki z otopitvijo izgubijo svoje lastnosti, je prva zahteva za kvaliteto vakuum, slika 4. Ultra vakuumске razmere, pri katerih danes testirajo vzorce, bodo v prihodnje omiljeni, kljub temu bo visoki vakuum drago delovno okolje FEA. Prebojna varnost milijonov emisijskih mest bo zahtevala izredno skrbne postopke ves čas izdelave kateregakoli uporabnega izdelka s FEA. Brezprašnost, kot ena od zahtev za sprejemljiv izkoristek v mikroelektroniki, bo v VM kvečjemu zaostrena, saj snovalci načrtujejo zaslone velikih razsežnosti. Še te, druge plati je dinamika prenosa izsledkov raziskav v velikoserijske izdelke še vprašljiva. Nepredvideno velika vlaganja bodo odvisna od ekonomskih razmer v družbi v desetletju, ki se je že začelo.

4 Literatura

- /1/ G. Binnig, H. Rohrer, Helv. Phys. Acta 55, 726, 1982
- /2/ E.W. Müller, Ergeb. exakt. Naturwiss. 27, 290, 1953
- /3/ R. Gomer, Field Emission and Field Ionization, Harvard Univ. Press, 1961
- /4/ J.M. Kim et al, Fabrication and characterization of lateral "cusp-edge" and "knife edge" geometry cathodes, J. Vac. Sci. Technol. B11(2), Mar/Apr, 1993, 459
- /5/ T. Utsumi, Vacuum microelectronics for future display technology, Journal of the SID, 1/3, 1993, 313
- /6/ C.A. Spindt et al, Field-emitter-array development for high frequency operation, J. Vac. Sci. Technol. B11(2), Mar/Apr 1993, 468
- /7/ J. Ximen et al: Electron optical properties and aberrations of field emission microsources, J. Vac. Sci. Technol. B11(2), Mar/Apr 1993, 275

Dodatek

Avtor članka se je pri razvojno-raziskovalnem delu na področju miniaturnih katodnih elektronk zadnjih deset let srečeval s hladno emisijo med elektrodami kot stranskim in neželenim pojavom. Emitorji, ki jih je bilo najtežje uničiti pri napetostnem kondicioniranju, so bili vključki mikrokristalov karbida, preostanek razogličjenja nerjavnega jekla.

RENTGENSKA FOTOELEKTRONSKA SPEKTROSKOPIJA

Ingrid Milošev, Institut "Jožef Stefan", Jamova 39, 61111 Ljubljana

X-ray photoelectron spectroscopy

ABSTRACT

The X-ray photoelectron spectroscopy is one of the most common techniques in surface analysis. Its background and instrumentation, as well as some typical spectra, namely survey spectra, core level and valence band spectra, will be presented.

POVZETEK

Rentgenska fotoelektronska spektroskopija je ena od najpogostejše uporabljenih metod za študij površin trdnih snovi, ki omogoča kvalitativno in kvantitativno kemijsko analizo. Obravnavali bomo fizikalno-kemijske osnove te metode in aparaturu ter si ogledali primere pregledanih spektrov, spektrov notranjih nivojev ter spektrov valenčnega pasu.

1 Uvod

Študij lastnosti površin in tankih plasti, kot tudi razvoj novih materialov, si ni mogoče predstavljati brez uporabe metod za analizo površine. Procese, kot so na primer adsorpcija, oksidacija, kontaminacija, obraba, pasivacija, interdifuzija, adhezija, dopiranje, rast kristalov, lahko kontroliramo z metodami za analizo površin, ki omogočajo visoko globinsko ločljivost. Razvoj komor za ultra visoki vakuum in detektorjev elektronov sredi šestdesetih let je omogočil tudi razvoj komercialnih instrumentov, ki so se začeli pogosteje uporabljati v sedemdesetih letih. Od tedaj pa do danes je bilo razvito večje število metod. Danes se najpogosteje uporabljajo: spektroskopija Augerjevih elektronov (AES¹), rentgenska fotoelektronska spektroskopija (XPS²), sekundarna ionska masna spektroskopija (SIMS³) in spektroskopija sipanih ionov (ISS⁴) /1/. Njihova skupna značilnost je, da lahko analizirajo območje na površini, ki je debelo samo do nekaj atomskih plasti /2/. V tem prispevku bo obravnavana rentgenska fotoelektronska spektroskopija (XPS).

Osnovne principe fotoelektronskega efekta je razložil že Einstein v svojem znamenitem delu, za katerega je leta 1921 dobil tudi Nobelovo nagrado /3/. Eksperimenti so pokazali, da obstaja minimalna frekvenca (ali minimalna energija fotona)*, pod katero svetloba, ne glede na njeno intenziteto, iz površine trdne snovi ne more izbiti elektronov. Einstein je pokazal, da je svetloba sestavljena iz fotonov z energijo:

$$E = h \nu, \quad (1)$$

kjer je h Planckova konstanta in ν frekvenca. Minimalna frekvenca, ν_c , torej odgovarja minimalni

energiji, $e\phi$, potrebni za prenos elektrona iz kovine do vakuuma:

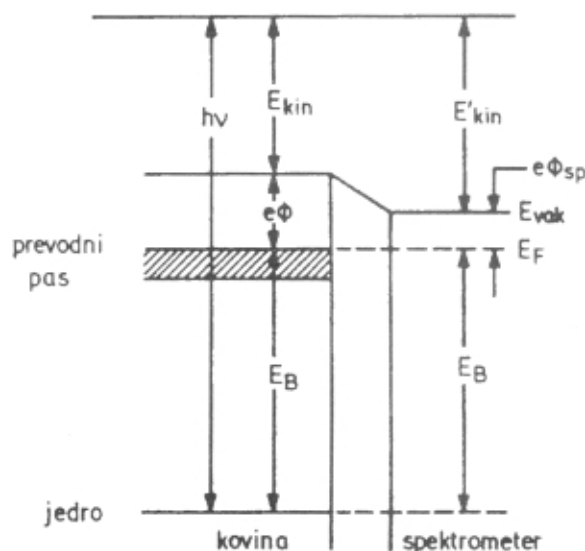
$$e\phi = h\nu_c \quad (2)$$

ϕ imenujemo tudi izstopno delo, e pa je naboj elektrona. Navadno ima ϕ vrednost med 2 in 6 eV. Na sliki 1 je prikazan diagram energijskih nivojev pri procesu fotoemisije. Pri višjih frekvencah se fotoelektroni izbijajo v vakuum z maksimalno kinetično energijo, $E_{\max,k}$, ki izraža presežek energije fotona nad izstopnim delom:

$$E_{\max,k} = h\nu - e\phi \quad (3)$$

Maksimalna kinetična energija je povezana s tistimi elektroni, ki so izbiti iz neposredne bližine Fermijevega nivoja, slika 1. Če elektrone izbijemo iz globljih nivojev, slika 1, je njihova kinetična energija za ustrezno vrednost manjša, in sicer za vrednost vezne energije, E_B :

$$E_k = h\nu - E_B - e\phi \quad (4)$$



Slika 1. Shema energijskih nivojev pri fotoemisiji /5/

Ko nam je torej znana kinetična energija posameznega elementa, lahko po enačbi (4) izračunamo tudi vezno energijo. Če izvajamo eksperiment s fotoni, katerih energija je veliko večja od vrednosti izstopnega dela, bo spekter kinetične energije direktno izražal razporeditev zasedenih elektronskih stanj. Siegbahn in njegovi sodelavci z

1 Auger Electron Spectroscopy (AES)

2 X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS)

3 Secondary Ion Mass Spectroscopy (SIMS)

4 Ion Scattering Spectroscopy (ISS)

Univerze v Uppsali na Švedskem so opravili pionirske raziskave rentgenske fotoemisije in pokazali, da s to metodo lahko pridobimo podatke o kemijski sestavi analizirane površine /4/. Metodo so imenovali elektronska spektroskopija za kemijsko analizo ali **ESCA** (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis). Danes se za to metodo uporablja drugačna oznaka, ki označuje vrsto vzbujevalnih delcev, namreč rentgenska fotoelektronska spektroskopija ali **XPS** (X-ray Photoelectron Spectroscopy), ko uporabljamo rentgenske žarke, in ultravijolična fotoelektronska spektroskopija ali **UPS** (Ultra-violet Photoelectron Spectroscopy), ko uporabljamo ultravijolično svetlobo.

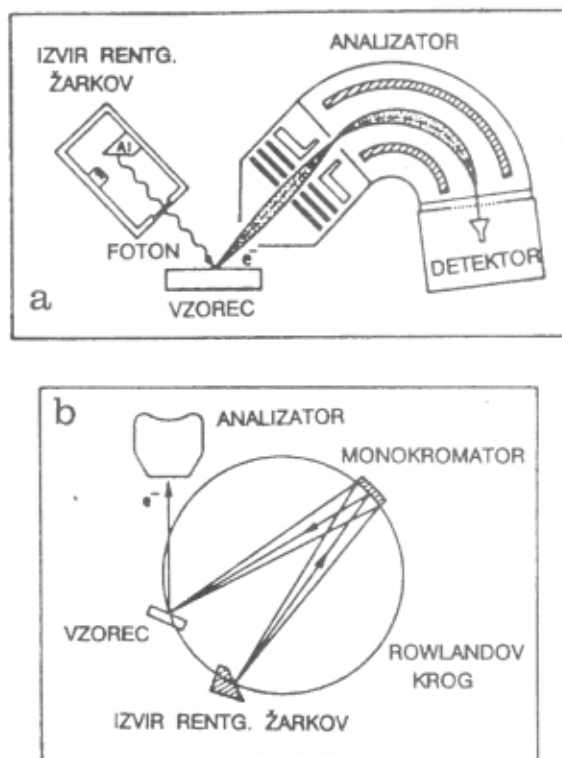
2 Instrumentacija

Osnovna procesa pri fotoelektronski spektroskopiji sta absorpcija kvanta rentgenske svetlobe z energijo $h\nu$ in izbijanje fotoelektrona, čigar kinetična energija je povezana z vezno energijo elektrona v atomu vzorca. Pri tem procesu vpadni fotoni v celoti prenesejo svojo energijo elektronu v trdni snovi. Kemijska analiza je potem zasnovana na meritvi energije elektrona, ki je izbit iz trdne snovi brez izgube energije. Na sliki 2a je prikazana shema rentgenskega fotoelektronskega spektrometra /5/.

Kot izvire rentgenskih žarkov običajno uporabljamo anode Mg ali Al. Izbiro izvira določa potreba po visokem fluksu fotoelektronov in dobri ločljivosti. Približno polovica rentgenskih žarkov, ki nastajajo z bombardiranjem anod Al ali Mg s curkom elektronov iz katode, so $K\alpha$ rentgenski žarki (odgovarjajo prehodu $2p_{3/2} \rightarrow 1s$). Žarki $K\alpha$ Mg imajo energijo 1253,6 eV in širino vrha 0,7 eV, medtem ko imajo žarki $K\alpha$ Al energijo 1486,6 eV in širino vrha 0,85 eV (širina vrha se nanaša na širino na polovični višini). Glede na energijo žarkov $K\alpha$ sta Mg in Al $K\alpha$ "mehka" rentgenska izvira. Danes so v večini komercialnih spektrometrov vgrajene dvojne anode⁵, ki omogočajo izbiro bodisi Mg ali Al izvira. Za večino aplikacij je ločljivost v spektru, ki je določena s širino vrha vzbujevalnega žarka, dovolj visoka. Da bi dosegli višjo ločljivost, lahko uporabimo monokromator, navadno kremenov kristal, ki rentgenski žarek natančno usmerja na vzorec, slika 2b. Pri uporabi monokromatorja se moramo zavedati, da bo povečanje ločljivosti spektra spremljalo ustrezno zmanjšanje intenzitete signala. Najboljši izvir predstavlja sinhrotronska svetloba, ki ustvarja kontinuirni spekter z mnogo večjo intenziteto od tiste, ki jo omogočajo klasični izviri rentgenskih žarkov. Žal zaradi omejenega dostopa do sinhrotrona njegova uporaba za kemijske preiskave še ni rutinska.

Žarek na poti od izvira do vzorca prehaja skozi režo, ki je iz materiala, prepustnega za rentgenske žarke, navadno Al ali Be, slika 2a. Po procesu fotoemisije merimo v analizatorju kinetično energijo nastalih fotoelektronov. Splošno poznamo dve vrsti analizatorjev: odklonske⁶, kjer elektroni potujejo vzdolž ekvipotencialnih linij, in zrcalne⁷, kjer elektroni potujejo prečno na ekvipotencialne linije. Pri odklonskih analizatorjih, slika 2a, obstaja potencialna razlika med dvema koncentričnima ploškama. Elektron

potuje skozi analizator, ne da bi pri tem spremenil svojo energijo. Sistem detekcije je zasnovan na "channeltronih", slika 2a, ki so cevi z visoko uporabnostjo iz polprevodnega stekla z visokim koeficientom sekundarne emisije (do 10^8).



Slika 2. Shema rentgenskega fotoelektronskega spektrometra (a) in sistema z monokromatorjem /6/

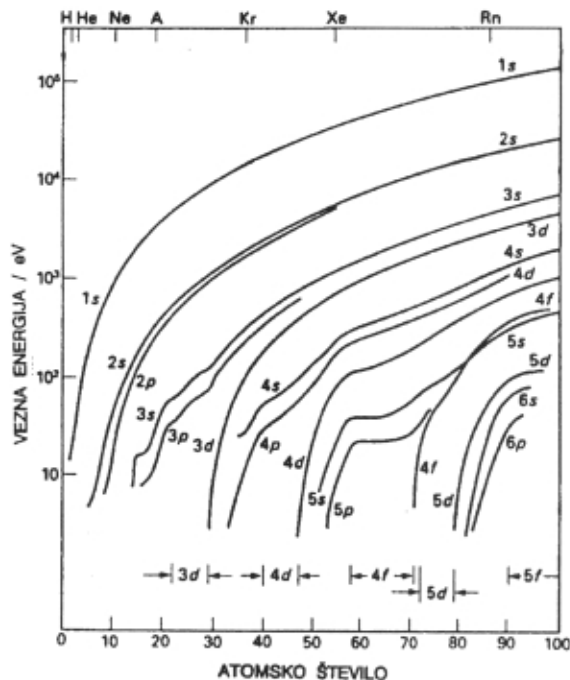
3 Značilni spektri

Kinetična (oziroma vezna) energija fotoelektrona je specifična za vsak posamezen element, kar predstavlja osnovo za **kemijsko analizo** z rentgensko fotoelektronsko spektroskopijo /5,6,7/. Kot je razvidno s slike 3, je vezna energija specifična tudi za vsak posamezen nivo v elementu. Vezne energije vrhov v spektrih fotoelektronov preiskovanih vzorcev primerjamo z znanimi podatki o veznih energijah za posamezne elemente, ki so tabelirani in dostopni v priročnikih /5/. Na ta način *kvalitativno* določimo sestavo površine preiskovanega vzorca.

Splošno so vrhovi, ki jih dobimo v spektru, vzbujenem z rentgenski žarki, posledica emisije treh vrst elektronov: notranjih, valenčnih in Augerjevih. Oglejmo si najprej celotni spekter, ki je bil posnet v širokem energijskem območju (0 - 1486,6 eV za Al $K\alpha$). Na absciso je nanesena vezna energija, na

5 twin anode
6 deflector-type
7 mirror-type

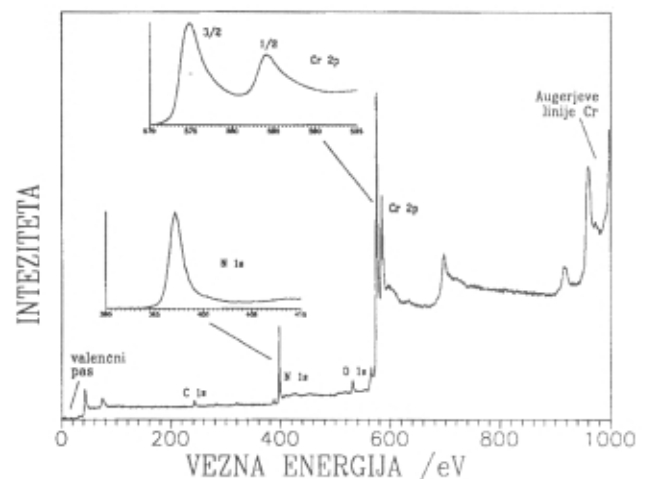
ordinato pa intenziteta, slika 4 /8/. Ostri vrhovi pri določenih veznih energijah odgovarjajo posameznim energijskim nivojem. Spekter na sliki 4 je bil posnet na površini ionsko jedkanega vzorca CrN. Pri veznih energijah 574,5 eV in 397,1 eV se pojavljata ostra vrhova, ki sta povezana s fotoelektroni Cr 2p in N 1s. Na površini je tudi nekaj kisika (O 1s), čigar signal se pojavlja pri 530 eV, kot tudi ogljika (C 1s) pri 287 eV. Oznaka vrha v spektru je sestavljena iz kemijskega simbola elementa, glavnega kvantnega števila n ($n=1,2,3,\dots$), stranskega kvantnega števila l (0,1,2,3 za nivoje s,p,d,f) in kvantnega števila j , ki predstavlja vsoto stranskega in spinskega kvantnega števila s , ki ima vrednost $\pm 1/2$, ($j=l+s$).



Slika 3. Vezne energije notranjih nivojev posameznih elementov /5/

Spekter, posnet v širokem območju energij, kaže prisotnost vseh elementov, ki so na površini vzorca. Če nas zanima samo spekter določenega elementa, ga posnamemo v ožjem energijskem območju. Na sliki 4 sta zgloda za Cr 2p in N 1s signal. Signal Cr 2p je sestavljen iz dveh vrhov, medtem ko kaže signal N 1s le en vrh. Pojav enega ali dveh vrhov v spektru je direktna posledica atomske strukture elementa. Elektronska stanja, katerih stransko kvantno število l je različno od nič, se kažejo v spektru kot dublet (npr. Cr 2p). Dva vrhova odgovarjata končnima stanjema $j_+=l+s=3/2$ in $j_-=l-s=1/2$, kjer je $l=1$ za nivo p in $s=\pm 1/2$, slika 4. Razmerje intenzitet vrhov je podano z razmerjem $(2j_++1)/(2j_++1)$, kar je 1:2 za $p_{1/2}:p_{3/2}$, 2:3 za $d_{3/2}:d_{5/2}$ in 3:4 za $f_{5/2}:f_{7/2}$ vrhove. Pri signalu dušika N 1s je stransko kvantno število l enako nič in je torej $j=1/2$. Vrh je enojen.

Poleg tega, da je kinetična energija fotoelektrona vsakega posameznega elementa specifična, je tudi odvisna od kemijskega okolja tega elementa. Ta pojav imenujemo **kemijski premik** in je v molekularnih sistemih povezan s stopnjo kovalentnosti. Odvisno od tipa vezi bo jedro odbijalo ali privlačilo valenčne elektrone. Splošno velja: čim večja je elektronegativnost vezanega elementa, tem večji bo prenos naboja in tudi večja bo vezna energija notranjih elektronov osnovnega elementa. Na sliki 5a je prikazan primer kemijskega premika fotoelektronov kromovega nitrida (CrN) in kromovega(III) oksida (Cr_2O_3) glede na fotoelektrone Cr 2p kovinskega kroma /8/. Z večanjem oksidacijskega števila kroma se torej postopoma večja tudi njegova vezna energija. Med kovinskim kromom in kromovim nitridom je kemijski premik le 0,3 eV, medtem ko se vrhova Cr 2p_{3/2} v kromovem nitridu in kromovem(III) oksidu razlikujeta za 1,6 eV. Pri titanovih spojinah, titanovem nitridu, TiN, in titanovem(IV) oksidu, TiO_2 , je pojav kemijskega premika še bolj izrazit, slika 5b /8/. Energija vrha Ti 2p_{3/2} v titanovem(IV) oksidu je kar za 4 eV višja od tiste v titanovem nitridu.

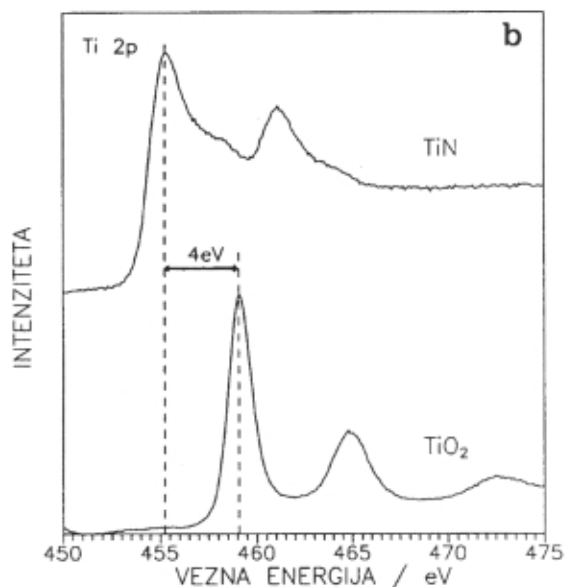
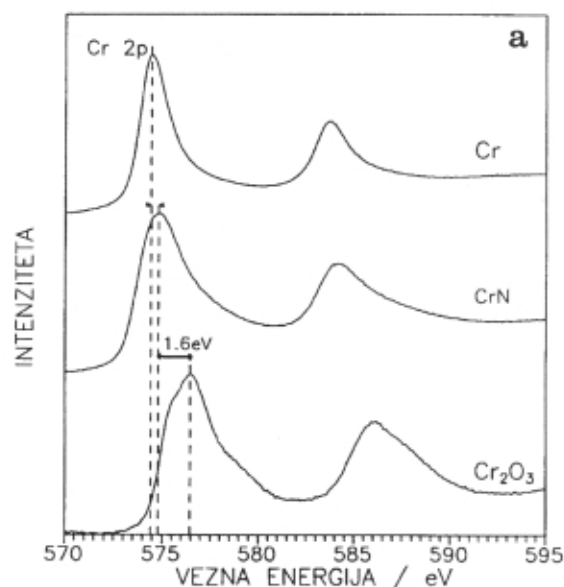


Slika 4. Zgled za **kemijsko analizo** - pregledni spekter, posnet na površini ionsko jedkanega vzorca kromovega nitrida /8/

Kemijski premik omogoča uporabo rentgenske fotoelektronske spektroskopije v **analitične namene**, za ugotavljanje posameznih oksidacijskih stanj atomov na površini trdne snovi.

Pri vzbujanju atomov nastajajo poleg fotoelektronov tudi Augerjevi elektroni, slika 4. Pozicije vrhov Augerjevih elektronov so znane in zbrane v priročnikih /5/. Za razliko od fotoelektronov pa kinetična energija Augerjevih elektronov ni odvisna od energije rentgenskih žarkov in se lahko s pozicijo Augerjevih vrhov preverja točnost kalibracije spektrometra.

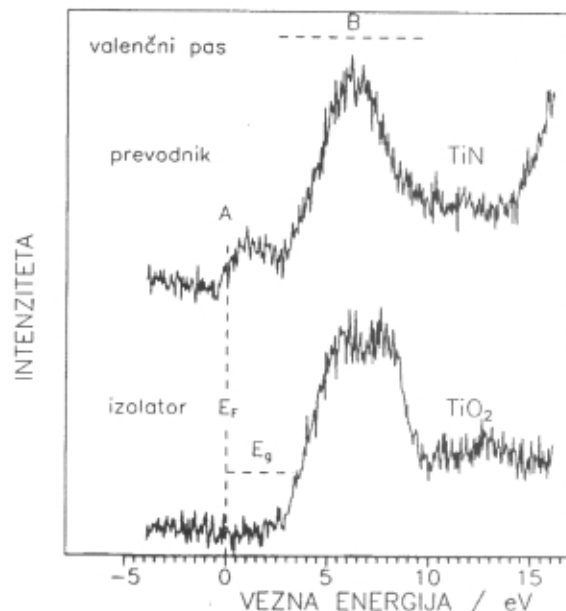
Valenčni nivoji so zasedeni z elektroni z nizko vezno energijo (od 0 do 20 eV), slika 4, in so vključeni



Slika 5. Zgled za **kemijski premik** - primerjava vrhov Cr 2p v Cr, CrN in Cr₂O₃ (a) in vrha Ti 2p v TiN in TiO₂ (b) [8]

v delokalizirane ali nevezne orbitale. Spekter je v tem področju sestavljen iz velikega števila bližnjih nivojev, ki tako tvorijo pas. Pri izolatorju je valenčni pas ločen od praznega prevodnega pasu, medtem ko se pri kovinah oba prekrivata. Najvišje ležeče zasedeno stanje se imenuje Fermijev nivo, E_F . V primeru rentgenske fotoelektronske spektroskopije je kinetična energija valenčnih elektronov takšna, da dobljena oblika spektra fotoelektronov valenčnega pasu dobro izraža začetno gostoto zasedenih stanj. Rentgenska fotoelektronska spektroskopija se lahko uporablja za študij tipa **kemijske vezi in elektronske strukture** materiala. Eksperimentalno določeno strukturo valenčnega pasu lahko primerjamo z teoretično izračunanim diagramom gostote stanj.

Kot zgled si oglejmo spektra valenčnih pasov TiN in TiO₂, slika 6 [8]. Titanov nitrid kaže izredne lastnosti, kot so na primer relativno visoka električna prevodnost, visoka temperatura tališča in visoka trdota. Struktura valenčnega pasu nam lahko razloži vzroke za tako kombinacijo lastnosti. Pri Fermijevem nivoju E_F obstaja določena gostota stanj (točka A), kar je karakteristično za kovine. Posledica tega je električna prevodnost titanovega nitrida. V območju energij od 3 do 10 eV, območje B, prihaja do prekrivanja kovinskih (Ti 3d) in nekovinskih (N 2s) nivojev, kar je značilnost kovalentnih spojin, kot so na primer diamantu podobne spojine. Delno kovalentni značaj kemijske vezi je odgovoren za visoko temperaturo tališča TiN in njegovo visoko trdoto. Končno, zaradi prenosa naboja od titanovih proti dušikovim atomom ima kemijska vez delno tudi ionski karakter. Nasprotno od titanovega nitrida pa pri titanovem (IV) oksidu leži Fermijev nivo znotraj prepovedane cone. Titanov (IV) oksid je zato označen kot izolator. Širina prepovedanega pasu, E_g , je približno 3 eV.



Slika 6. Zgled za analizo **elektronske strukture** - spektri valenčnega pasu TiN in TiO₂ [8]

4 Ločljivost in občutljivost

Rentgenski fotoelektronski spektri so dobljeni v zelo tanki plasti na površini vzorca. Da jim lahko izmerimo kinetično energijo, morajo fotoelektroni, ki nastajajo v globini trdne snovi preiti najprej do površine vzorca, potem pa skozi vakuum do analizatorja spektrometra. Že na poti skozi trdno snov se fotoelektroni, ki so nastali v globljih nivojih, neelastično sipajo, pri čemer se zmanjša njihova kinetična energija. Oster vrh, ki ga dobimo v spektru, se torej nanaša samo na tiste fotoelektrone, ki so nastali v neposredni bližini površine, in se na njihovi

poti kinetična energija ni spremenila. To pot imenujemo srednja neelastična prosta pot elektronov, λ_n , in je 2-3 nm, kar je obenem tudi globina analize, dosežena z rentgensko fotoelektronsko spektroskopijo. Srednja neelastična prosta pot elektronov je specifična za vsak element. Seah in Dench sta na podlagi analize velikega števila empiričnih podatkov prišla do enačbe, ki podaja razmerje med srednjo prosto potjo elektrona in kinetično energijo /5,9/. Za kinetične energije, večje od 150 eV, velja enačba:

$$\lambda_n = B \sqrt{E} \quad (5)$$

kjer je λ_n srednja prosta pot elektronov (nm), B konstanta (0,054 za elemente in 0,096 za anorganske spojine /9/) in E kinetična energija (eV).

Intenziteta posameznega signala v rentgenskem fotoelektronskem spektru je odvisna od fotoionizacijskega preseka, σ , srednje proste poti elektronov, λ , površinske hrapavosti, prisotnosti nečistoč in še nekaterih drugih parametrov. Vrednosti fotoionizacijskega preseka izračunamo iz masnih absorpcijskih koeficientov. Najpogosteje uporabljamo podatke po Scofieldu /10/. Vrednost fotoionizacijskega preseka vodika in helija je prenizka, zato ta dva elementa ne moremo zaznati v rentgenskem fotoelektronskem spektru.

Pri starejših komercialnih spektrometrih je analizirana površina vzorca reda velikosti nekaj mm². Uporaba visoko ločljive rentgenske fotoelektronske spektroskopije (SAXPS⁸) omogoča analizo manjše površine, do premera približno 100 μ m.

Na gladkih in čistih površinah vzorcev s homogeno sestavo lahko dosežemo občutljivost rentgenske fotoelektronske spektroskopije okrog 0,1 at. %. Priprava površine vzorca je pomembna za natančnost analize.

5 Kvantitativna analiza

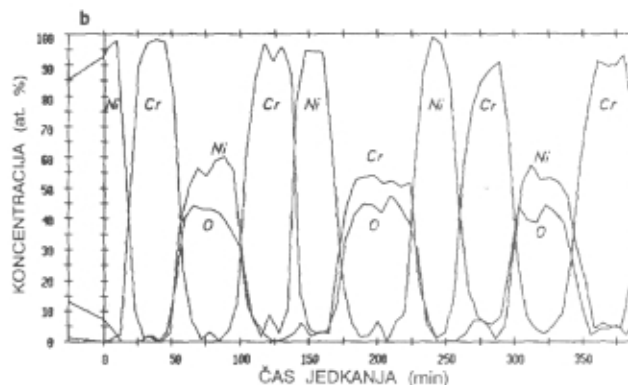
Intenziteta signala, ki odgovarja površini pod vrhom v spektru, je direktno proporcionalna koncentraciji tega elementa na površini. Rentgenska fotoelektronska spektroskopija zato omogoča poleg kvalitativne tudi kvantitativno kemijsko analizo vzorca. V enem izmed naslednjih prispevkov bosta evalvacija in kvantitativna analiza rentgenskih fotoelektronskih spektrov obravnavani posebej.

V kombinaciji z ionskim jedkanjem lahko izvajamo analizo tankih plasti po njihovi globini (*profilna analiza*). Na sliki 7 je primer profilne analize večplastnega vzorca Ni/Cr/NiO/Cr₂O₃ /11/.

6 Sklep

⁸ Small Area X-ray Photoelectron Spectroscopy (SAXPS)

Rentgenska fotoelektronska spektroskopija je ena od najpogosteje uporabljenih metod za analizo površin trdnih snovi. Možnost kvalitativne in kvantitativne kemijske analize ter pridobivanje informacij o oksidacijskem stanju posameznega elementa ji je odprla možnost uporabe na področjih, kjer preučujemo spremembe na površinah, ki so posledica različnih fizikalno-kemijskih procesov, na primer adsorpcije, desorpcije, oksidacije, korozije, pasivacije in drugih. Žal v Sloveniji rentgenskega fotoelektronskega spektrometera še nimamo in tako bomo tudi v prihodnosti prisiljeni izvajati analize v različnih laboratorijih v tujini.



Slika 7. Zgled za profilno analizo - globinski fotoelektronski spekter večplastnega vzorca Ni/Cr/NiO/Cr₂O₃ /11/

7 Literatura

- /1/ A. Zalar, Vakuumist, **22**(1), 6 (1991).
- /2/ S. Hofmann, Surface and Interface Analysis, **9**, 3 (1986).
- /3/ A. Einstein, Annalen der Physik, **17**, 132 (1905).
- /4/ K. Siegbahn, C. Nordling, G. Johansson, J. Hedman, P.F. Heden, K. Hamrin, U. Gelius, T. Bergmark, L.O. Werme, R. Manne, Y. Baer, "ESCA applied to free molecules", North Holland, Amsterdam (1969).
- /5/ "Practical Surface Analysis for AES and XPS", D. Briggs in M.P. Seah (urednika), John Wiley&Sons, Chichester, New York (1990).
- /6/ L.C. Feldman, J.W. Mayer, "Fundamentals of Surface and Thin Film Analysis", North Holland, New York, Amsterdam, London (1986).
- /7/ "Solid State Chemistry Techniques", A.K. Cheetham in P. Day (urednika), Oxford Science Publications, New York (1987).
- /8/ I. Milošev, Doktorsko delo, Fakulteta za naravoslovje in tehnologijo, Univerza v Ljubljani (1993).
- /9/ M.P. Seah, W.A. Dench, Surface and Interface Analysis, **1**, 2 (1979).
- /10/ J.F. Scofield, Journal of Electron Spectroscopies and Related Phenomena, **8**, 129 (1976).
- /11/ A. Zalar, B. Praček, M. Drab, S. Hofmann, P. Panjan, V. Kraševac, Vacuum, **43**, 489 (1992).

MASNOSPEKTROMETRIČNA METODA ZA ŠTUDIJO KINETIKE HETEROGENIH SISTEMOV: PLIN-TRDNA SNOV

Arkadije Popović, Institut "Jožef Stefan", Jamova 39, 61111 Ljubljana

Mass spectrometric method for studying the kinetics of heterogeneous gas-solid reactions

ABSTRACT

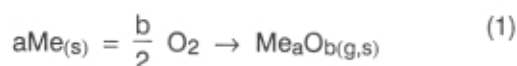
Mass spectrometric method is introduced, for studying the kinetics of the heterogeneous reactions in broad range with respect to pressure and temperature. The basic idea and flow-reactor are described together with mathematical treatment of the experimental data. A special attention is paid to review the various possibilities, the method can provide. Several examples for different application possibilities are shown such as: oxidation of Ni by NO gas, halogenation kinetics of polycrystalline W, desorption kinetic measurement of molecular Br₂ from technical grade polycrystalline W surface. Results obtained were used to predict the slowest step in halogenation of tungsten.

POVZETEK

Opisana je masnospektrometrična metoda, s katero je možno študirati kinetiko heterogenih reakcij v širokem intervalu tlaka in temperature. Predstavljena sta osnovna ideja eksperimenta in natančen matematični postopek obdelave eksperimentalnih podatkov. Poseben poudarek je posvečen raznovrstnosti informacij, ki jih metoda nudi. Posamezni zgledi njene uporabe so: oksidacija Ni z NO, halogeniranje in oksidacija polikristaliničnega W in merjenje kinetike desorpcije Br₂ s površine polikristaliničnega W. Rezultate raziskav sistema W-Br smo uporabili za sklepanje o mehanizmu kinetike bromiranja W.

1 Uvod

Čeprav je metoda, ki jo želimo predstaviti v tem sestavku, uporabna na splošno v praktično vseh heterogenih sistemih (kot to predvideva naslov), se bomo kljub temu v njeni razlagi osredotočili na visokotemperaturno oksidacijo kovin, ker je pač to eden od najzanimivejših in najbolj raziskanih procesov. Oksidacija kovine s kisikom, ki jo sumarično popišemo z enačbo:



je sicer na pogled ena najpreprostejših kemijskih reakcij, vendar je po drugi strani rezultat zapletenih zaporednih procesov, ki se dogajajo na površini kovine. Ti so odvisni od eksperimentalnih parametrov, kot so tlak plina (p), temperatura površine (T), trajanje reakcije (t) in lastnosti površine. Poglejmo najprej na kinetiko oksidacije s časovnega stališča.

2 Začetna adsorpcija plina na popolnoma čisti površini kovine

Pri interakciji plinske molekule, ko prileti na čisto površino kovine, pride najprej do adsorpcije oziroma, če temperatura ni prenizka, do disociativne adsorpcije. Verjetnost, da se to zgodi, imenujemo koeficient lepljenja. Ta je, ko je površina še čista, enak ena in pade na vrednost nič, ko je površina pokrita z ravnotežno koncentracijo adsorbiranih molekul. Na splošno se to zgodi zelo hitro, že v dveh sekundah pri tlaku plina 1×10^{-4} Pa. Ta stopnja oksidacije je ostala razmeroma neraziskana vse do uvedbe ultra visokovakuumske tehnologije, s katero je bilo mogoče obdržati površino čisto dovolj časa in do uvedbe modernih metod za opazovanje površine. Časovno odvisnost oksidacije v tej stopnji (nizkotemperaturna oksidacija) najbolje popisuje logaritemska funkcija:

$$x = k_{\log} (t + t_0) + C_{\log} \quad (2)$$

ali njej podobna obratna logaritemska funkcija

$$\frac{1}{x} = B - k_{i\log} \cdot \log(t) \quad (3)$$

Tu x predstavlja količino porabljenega plina (oksidanta), debelino nastale plasti oksida ali količino oksidirane kovine.

3 Parabolična oksidacija

Pri povišani temperaturi, ko je že omogočena difuzija oksidanta oziroma kovine skozi nastalo oksidno plast, se hitrost oksidacije v mnogih primerih podreja paraboličnemu hitrostnemu zakonu, ki ga popisuje enačba:

$$x^2 = k_{pt} + c_p \quad (4)$$

Ugotavljamo, da hitrost oksidacije v tem primeru s časom pojema; omejuje jo namreč difuzija reaktantov skozi nastajajočo oksidno plast in ne, kot v prejšnjem primeru, hitrost dotoka plina na površino kovine. Ta reakcijski mehanizem popisuje znana Wagnerjeva teorija parabolične oksidacije /1/.

4 Linearna oksidacija

Z nadaljnjim debelenjem oksidne plasti, lahko začne le ta pokati (če je molski volumen plasti večji od molskega volumna kovine). Dostop molekul plina na površino postane neoviran. Difuzija v tem primeru ni več omejujoč faktor in hitrost oksidacije postane neodvisna od časa. Popišemo jo lahko z linearno enačbo:

$$x = k_{lin} \cdot t + C_{lin} \quad (5)$$

Reakcijska hitrost je tedaj odvisna od hitrosti tvorbe aktivacijskega kompleksa na površini kovine. Našteti trije tipi časovne odvisnosti oksidacije so seveda le idealni, realni primeri pa se v resnici med seboj na razne načine kombinirajo, zato je mnogokrat zelo težko iz eksperimentalnih podatkov z gotovostjo ugotoviti, za kateri tip oksidacije gre. Tu naj še omenim, da je hitrost oksidacije od časa neodvisna tudi v primerih, ko nastajajo hlapni produkti (oksidi W, Mo) ali kakšni drugi hlapni produkti (halogenidi). Poglejmo sedaj še, kako na hitrost reakcije vplivata še druga dva eksperimentalna parametra, tlak plina in temperatura.

4.1 Odvisnost od tlaka

Pri reakcijah, katerih hitrost določa hitrost adsorpcije na podlagi, kažejo veliko odvisnost od tlaka. Če eksperimentalno ugotovimo, da je reakcijska hitrost linearno odvisna od tlaka plina, lahko trdimo, da je hitrost adsorpcije reaktanta tisti proces, od katerega je odvisna kinetika oksidacije. Pri skrajno nizkih tlakih, kjer je hitrost dotoka molekul na površino omejujoč proces, prav tako opazimo linearno odvisnost hitrosti od tlaka. Pri višjih tlakih, je ta odvisnost proporcionalna $p_{O_2}^{1/2}$, kar kaže na predhodno disociativno adsorpcijo. Hitrost tedaj določa koncentracija atomov plina v prvi plasti. Gre torej za hitrost vzpostavljanja prve atomarne plasti na površini, se pravi za hitrost disociacije.

V procesih, ki jih omejuje difuzija skozi reakcijske produkte, je hitrost dotoka plina v vsakem primeru mnogo večja. Wagner v svoji teoriji predpostavlja termodinamsko ravnotežje na faznih mejah kovina/oksid in oksid/kisik. Če je disociativni tlak kisika (ki je tudi funkcija števila defektov) v oksidni plasti višji od tlaka reaktantnega kisika, ta teorija predpostavlja, da je parabolična oksidacija neodvisna od tlaka za okside neprevodnostnega tipa (ZnO, Al₂O₃) in proporcionalna $p_{O_2}^{1/n}$ za okside p-tipa (NiO, CoO, Cr₂O₃). Tu je $n > 2$ in je funkcija števila potujočih defektov v oksidni plasti.

V primerih, ko so nastajajoči produkti hlapni, na splošno velja, da so reakcijske hitrosti od tlaka neodvisne, ko gre za močno adsorbirane reaktante in linearno odvisna v primerih, ko so ti šibko vezani na površino.

4.2 Odvisnost reakcijske hitrosti od temperature

Temperaturno odvisnost konstante reakcijske hitrosti k pri konstantnem tlaku p popisuje Arrheniusova empirična enačba:

$$k = A \exp \left[- \frac{E_a}{RT} \right] \quad (6)$$

Tu pomeni E_a aktivacijsko energijo reakcije. Predeksponencialni faktor A v okviru eksperimentalnih napak ni odvisen od temperature. E_a je mogoče eksperimentalno določiti iz diagrama $(\ln k)/(1/T)$. Konstanto k in njeno odvisnost od temperature navadno določajo iz serije izotermnih meritev. V naši metodi pa, kot bomo videli kasneje, jo določimo iz ene same meritve, pri kateri linearno spreminjamo temperaturo. Natančna interpretacija faktorja A je problem, ki presega okvire te razlage. Kvalitativno lahko rečemo, da predstavlja Arrheniusova enačba poseben primer splošne Boltzmanove enačbe, ki povezuje temperaturo sistema z deležem molekul z energijo, višjo od E_a . Praviloma ta ostaja konstantna, vse dokler se v sistemu ne spremeni mehanizem, ki določa hitrost reakcije. Žal odstopanja od tega pravila niso redka.

5 Nekaj eksperimentalnih pristopov k študiju kinetike sistemov: trdna snov-plin

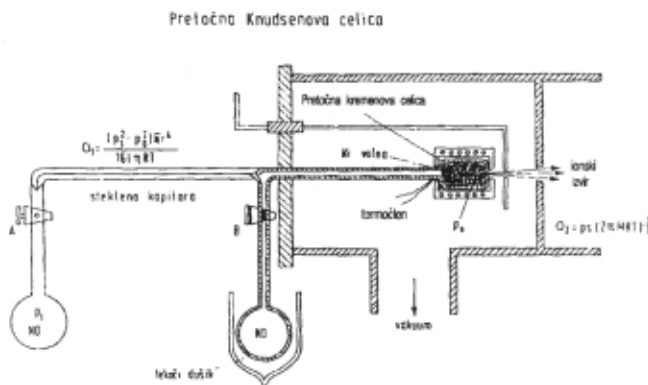
Da bi dodobra razumeli mehanizme posameznih procesov pri oksidaciji kovin, moramo pri študiju uporabiti metode, s katerimi opazujemo reakcije s stališča vseh treh do sedaj omenjenih parametrov (p , T , t), poleg tega pa še s stališča nastajajočih produktov. V primerih, ko gre za trdne produkte (predvsem okside), ki nastajajo na površini, so nam na voljo številne moderne površinske metode, kjer vsekakor prednjačijo LEED (low energy electron diffraction), ki daje dvodimenzionalno sliko površine, LEIS (low energy ion scattering), s katero dobimo podatke o adsorpcijskih plasteh, in spektroskopija z Augerjevimi elektroni, ki lahko daje informacije tudi po globini plasti.

Večina metod, ki merijo časovno odvisnost reakcijskih hitrosti, je zasnovanih na zaznavanju spremembe mase vzorca, ko se na njem tvori plast oksida oziroma ko z njega odletavajo plinasti produkti. Metoda se imenuje termometrija, aparature pa termotehnice. Značilna občutljivost takih tehnic je 0,05 mg/cm² vzorca. Torzijska izvedba dosega še višje občutljivosti, do 1 μg/cm². Kremenove tehnice (merijo spremembo frekvence nihanja kremenovega kristala) pa celo do 10⁻¹⁰ g/cm². Izjemno visoka občutljivost termotehnic pa po drugi strani povzroča veliko občutljivost za mehanske in razne druge motnje okolja. Najresnejši problem predstavlja termovzgonski tok plina, ki obdaja vzorec. Kljub temu so to metodo najpogosteje uporabljali prav pri

študiju oksidacije kovin. Razen termometrije so v uporabi še druge metode, pri katerih spremljajo hitrost debelenja oksidne plasti z merjenjem kakšne od fizikalno-kemijskih lastnosti nastajajočega oksida oziroma merijo tanjšanje vzorca, ko gre za hlapne produkte. Končno lahko tudi spremljamo časovno upadanje tlaka reaktantnega plina, ko se ta porablja pri reakciji. Prav ta način smo uporabili tudi pri nas, na odseku za masno spektrometrijo IJS, kjer smo za detektor tlaka reaktantnega plina (O₂, Br₂, Cl₂, HCl, NO) in identifikacijo plinastih produktov uporabili masni spektrometer. Metodo, ki vam jo sedaj predstavljamo, smo razvili in prvič uporabili pri študiju oksidacije NiTe₂ s kisikom [2].

5.1 Pretočni reaktor

Pretočni reaktor je shematsko prikazan na sliki 1. Iz bučke A, ki v tem primeru vsebuje reaktantni plin NO pri tlaku p₁ (okoli 1000 Pa), vodimo skozi dolgo in tanko (φ = 0,1 mm, L = 50 cm) stekleno kapilarno v pretočni reaktor, napolnjen z vzorcem (konkretno, žico iz polikristalnega niklja). Reaktor je nameščen v pečici, ki jo lahko segrevamo do 1200°C. V dnu reaktorja je efuzijska odprtina s premerom 0,05 mm. Skozi to odprtino izstopajo molekule reaktanta v obliki molekulskega curka v ionski izvir masnega spektrometra. Signal (ionski tok), ki ga dobimo iz masnega spektrometra je sorazmeren gostoti



Slika 1. Pretočni reaktor za študij kinetike heterogenih reakcij. Dotok reaktanta v celico z vzorcem omejuje kapilara. Nezreagirana del izteka skozi odprtino celice v ionski izvir masnega spektrometra.

molekul v curku, ta pa tlaku plina v reaktorju. Če poznamo sorazmernostni faktor K, lahko iz merjene intenzitete signala I_{NO}⁺ izračunamo trenutni tlak v reaktorju p₀ po enačbi:

$$p_0 = K \cdot I_{NO}^+ \cdot T \quad (7)$$

Pri takih razmerah (mišljena sta tlak v buči A in dimenzije kapilare) je pretok skozi kapilarno oziroma

dotok reaktanta v reaktor laminaren. Odvisen je samo od tlaka v buči in neodvisen od tlaka v reaktorju. Dotok reaktanta je zato konstanten, ne glede na trenutni tlak v reaktorju. Poraba reaktanta s kemično reakcijo se zato pokaže v padcu tlaka reaktanta, kar zasledimo kot zmanjšanje signala (ionskega toka) I_{NO}⁺. Laminaren dotok plina v reaktor Q₁(mol/s) opisuje enačba:

$$Q_1 = \frac{4}{16L\eta RT} \cdot r^2 \cdot \pi \cdot (p_1^2 - p_0^2) \quad (8)$$

Tu pomenijo:

- r = polmer kapilare
- p₀ = tlak v reaktorju
- L = dolžina kapilare
- T = temperatura kapilare
- p₁ = tlak plina v buči
- η = viskoznost plina
- R = plinska konstanta

Če velja še p₁ >> p₀, druge parametre pa združimo v konstanto k₁, lahko zapišemo za dotok plina krajše:

$$Q_1 = k_1 \cdot p_1^2 \quad (9)$$

Za iztok nezreagirane reaktanta iz reaktorja Q₂ (število molov v eni sekundi) pa velja Knudsenova enačba efuzije:

$$Q_2 = p_0 \cdot A \cdot (2\pi MRT)^{1/2} \quad ,$$

kar lahko napišemo krajše:

$$Q_2 = k_2 p_0 T^{-1/2} \quad , \quad (10)$$

kjer sta: A = presek efuzijske odprtine in

$$k_2 = A(2\pi RM)^{-1/2} \quad .$$

V stacionarnem stanju, in če ni kemijske reakcije, je dotok plina v reaktor enak iztoku Q₁ = Q₂. Če se pa nekaj plina porablja tudi za reakcijo, velja, da je hitrost le-te enaka razliki med dotokom in odtokom plina:

$$\dot{n} = Q_1 - Q_2 \quad (11)$$

Ker pa je Q₁ stalen, sledi, da se reakcijska hitrost izraža s padcem iztoka. Z odvajanjem enačbe (11) po temperaturi dobimo ob upoštevanju enačbe (7),

ki povezuje intenziteto ionov I^+ s tlakom v reaktorju, p :

$$\frac{d\dot{n}}{dT} = -k_2 \cdot K \cdot d(I_{NO}^+ \cdot T^{1/2}) / dT \quad (12)$$

Integracija te enačbe med T_0 in T daje končno:

$$\dot{n}(T) = k_2 \cdot K (I_0^+ \cdot T_0^{1/2} - I^+ \cdot T^{1/2}) \quad (13)$$

pri tem sta I_0^+ in T_0 ionski tok in temperatura, ko reakcija še ne poteka. Ugotavljamo, da v enačbi (13) ne nastopa konstanta k_1 , ki jo določajo lastnosti kapilare. Konstanto K določimo s kalibracijo, z merjenjem intenzitete I_{NO}^+ pri temperaturi reaktorja, ko se reaktant NO še ne porablja. Ventil A je tedaj zaprt, odprta pa je termostatirana bučka B. Tlak NO je definiran s temperaturo bučke B. k_2 je, kot smo videli, določen s fizikalnimi konstantami in presekom efuzijske odprtine.

Za hitrost reakcije, pri kateri se istočasno spreminjata temperatura in tlak, velja naslednja enačba:

$$\dot{n}_{(p,T)} = A \cdot p^\alpha \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right), \quad (14)$$

ki je nam že znana Arrheniusova enačba, kjer nastopa kot parameter tudi tlak. Če obe strani delimo s p^α in nato logaritmujemo, dobimo:

$$-\left(\frac{E_a}{R}\right) \cdot \frac{1}{T} + \ln A = \ln\left(\frac{\dot{n}_{(p,T)}}{p^\alpha}\right) \quad (15)$$

Enačba (15) omogoča konstrukcijo premice, katere naklon je $-\left(\frac{E_a}{R}\right)$. Vsekakor pa moramo za to prej določiti še eksponent α , ki določa red reakcije glede na tlak.

5.2 Določanje reda reakcije

Pri konstantni temperaturi preide enačba (14) v:

$$\dot{n}_{(p)} = C \cdot p^\alpha \quad (16)$$

V reaktor uvajamo skozi kapilaro namesto čistega NO mešanico z inertnim plinom, denimo Ar, pri več različnih tlakih p_1 . Temperaturo reaktorja držimo stalno, a na vrednosti, ko reakcija že v znatni meri poteka. Pri tem merimo razmerje ionskih intenzitet argona in NO v odvisnosti od tlaka p_1 . Matematični formalizem je naslednji:

za NO velja: $Q_{1(NO)} = Q_{2(NO)} + \dot{n}$,

za Ar pa: $Q_{1(Ar)} = Q_{2(Ar)}$

Z upoštevanjem enačbe (8) lahko zapišemo:

$$k'_1 \cdot \frac{p_{1(NO)}^2}{\eta_{(NO)}} = k'_2 \cdot p_{(NO)} \cdot M_{(NO)}^{-1/2} + \dot{n}$$

in

$$k'_1 \cdot \frac{p_{1(Ar)}}{\eta_{(Ar)}} = k'_2 \cdot p_{(Ar)} \cdot M_{(Ar)}^{-1/2}$$

Enačbi nato delimo, uporabimo enačbo (7) in dobimo:

$$A = B \times R + \frac{\dot{n} \cdot M_{(Ar)}^{1/2}}{k'_2 \cdot p_{(Ar)}} \quad (17)$$

$$A = \left(\frac{\eta_{(Ar)}}{\eta_{(NO)}} \times \frac{p_{1(NO)}^2}{p_{1(Ar)}^2} \right)$$

$$B = \left(\frac{M_{(Ar)}}{M_{(NO)}} \times \frac{K_{(NO)}}{K_{(Ar)}} \right)$$

$$R = \left(\frac{I_{(NO)}^+}{I_{(Ar)}^+} \right)$$

Enačbo (17) uredimo, logaritmujemo in ob upoštevanju enačbe (16) dobimo končno uporabno obliko:

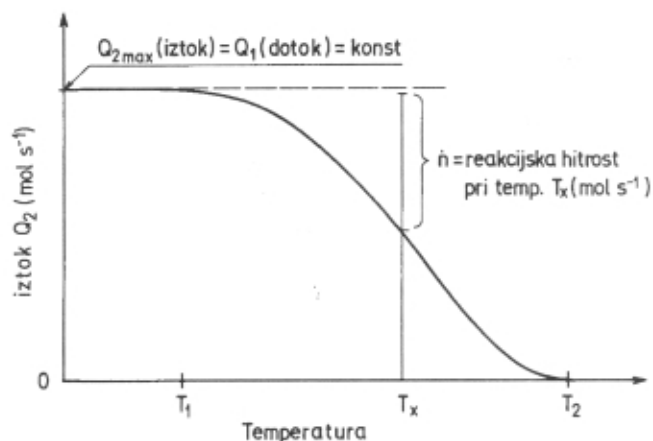
$$\ln[(A - B \cdot R) \cdot I_{(Ar)}^+ \cdot T] = \alpha \cdot \ln(I_{(NO)}^+ \cdot T) + \ln\left(\frac{C \cdot K_{(NO)}^\alpha \cdot M_{(Ar)}^{1/2}}{k'_2 \cdot K_{(Ar)}}\right) \quad (18)$$

To je enačba premice z naklonom α in odsekom

$$\ln\left(\frac{C \cdot K_{(NO)}^\alpha \cdot M_{(Ar)}^{1/2}}{k'_2 \cdot K_{(Ar)}}\right).$$

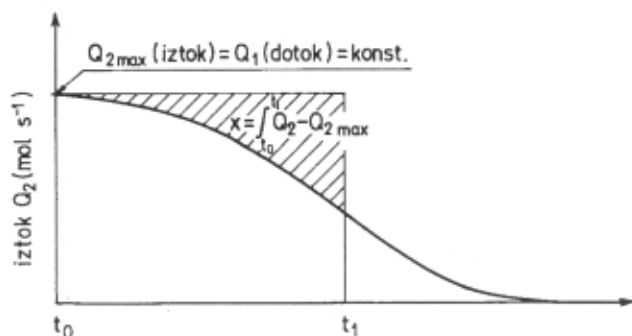
Pri tem nas zanima le naklon, ki je eksponent tlaka v enačbah (14) in (16) in pomeni red reakcije z ozirom na tlak. Dobljena vrednost v primeru oksidacije Ni z NO je 0,79.

Ob prebiranju matematičnega formalizma, bralec morda ne dobi nazorne predstave o metodi. Poglejmo zato sliko 2a. Ordinatna os predstavlja velikost iztoka reaktantnega plina (ki je v neposredni, linearni zvezi s signalom iz masnega spektrometra) iz



Slika 2a. Odvisnost iztoka reaktantnega plina od temperature. Pri T_1 je reakcija že zaznavna, pri T_2 je reakcijska hitrost ravno enaka dotoku plina skozi kapilaro, iztok je tedaj enak nič. Pri temperaturi T_x je hitrost reakcije enaka polovici dotoka.

reaktorja v molih/s. Z višanjem temperature (abscisa os) se velikost iztoka manjša, ker se del plina porabi za reakcijo, medtem ko dotok v reaktor ostaja konstanten. Tako lahko pri vsaki temperaturi vemo, kolikšna je reakcijska hitrost. Iz tega lahko izračunamo energijo aktivacije za določen neto proces (enačba (15)) oziroma sestavimo Arrheniusovo enačbo zanj. Na sliki 2b pa je prikazan časovni potek iztoka. Šrafirana površina predstavlja količino porabljenega plina in je enaka integralu $\int (Q_1 - Q_2) dt$.



Slika 2b. Časovni odvisnosti iztoka; t_0 ustreza temperaturi T_1 , ko reakcijo opazimo, t_1 pa temperaturi T_x . Šrafirana površina predstavlja količino zreagirane reaktanta v času od t_0 do t_1 .

Poglejmo sedaj na metodo še s časovnega stališča. Denimo, da v reaktor doteka plin s hitrostjo 1×10^{-12} mol/s, reaktor pa segrejemo toliko, da pade signal na eno polovico. Tedaj vemo, da je reakcijska hitrost $0,5 \times 10^{-12}$ mol/s. Če nadalje pri stalni temperaturi zapisujemo hitrost iztoka (intenziteto signala) v odvisnosti od časa, je le-ta lahko konstanten, raste ali celo pada. Če je konstanten, pomeni, da je

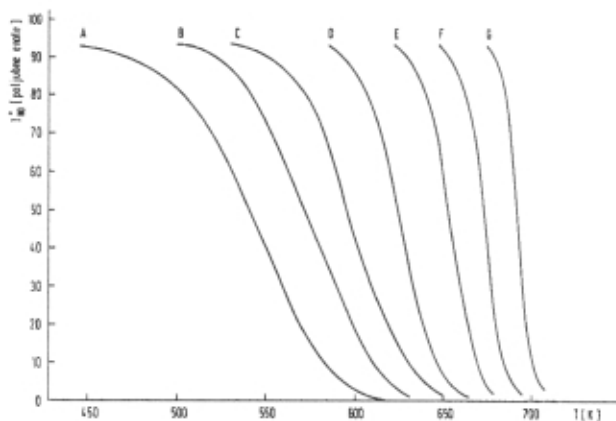
reakcijska hitrost časovno neodvisna (največkrat, ko gre za hlapne produkte). Rastoči iztok (časovno upadanje reakcijske hitrosti) pa izkazuje enega ali kombinacijo večreakcijskih zakonov, o katerih smo pisali v uvodu. Nenaden padec iztoka (zmanjšanje signala) v nekem trenutku pa bi si lahko razlagali s pokanjem oksidne plasti in nastopom drugega mehanizma oksidacije, prehoda iz paraboličnega v linearni hitrostni red. Iz takega spektra lahko torej sklepamo, za kakšen hitrostni red gre v danem primeru (prilagoditve podatkov na enačbe (2) do (5)).

Naredimo sedaj še oceno občutljivosti metode. Vzemimo, da je najnižji tlak plina v reaktorju, ki ga še lahko zanesljivo merimo, ko izteka iz odprtine s premerom 0,1 mm, 0,01 Pa, kar je spodnja meja detekcije našega spektrometra, lahko pa je še nižja. Iz Knudsnove efuzijske enačbe /3/ sledi, da je število molov kisika, ki iz nje pri teh razmerah izteče, $2,7 \times 10^{-12}$ mol/s oziroma $1,6 \times 10^{-12}$ molekul/s, kar z drugimi besedami pomeni, da lahko zasledujemo reakcije, v katerih zreagira le 10^{12} molekul v sekundi, kar predstavlja le eno tisočinko monoplasi na površini 1 cm². Zgornja meja tlaka v reaktorju, ki jo vakuumski sistem spektrometra še prenese, je okoli 1000 Pa. Eksperimente lahko torej izvajamo v dinamičnem obsegu tlaka 1 : 100 000.

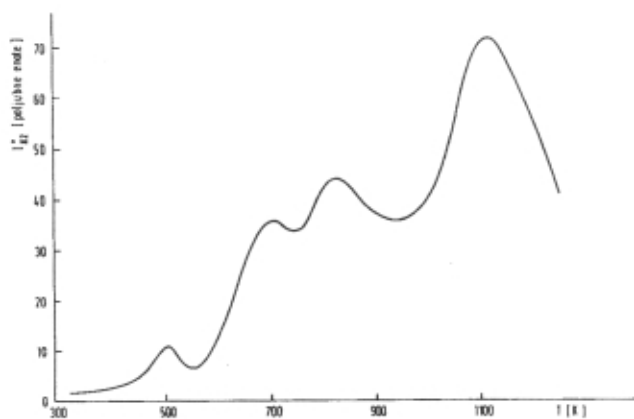
Ni slučajno, da smo v gornji razlagi uporabili NO za zgled oksidacije Ni. To nam bo v nadaljevanju omogočilo predstaviti metodo še s stališča adsorpcijsko-desorpcijskih procesov. Poglejmo sliko 3. Prikazana je serija krivulj, od katerih vsaka predstavlja posamezno meritev, posnetih zaporedno od A do G, kjer krivulja A predstavlja meritev hitrosti oksidacije čistega Ni (žica 0,35 g, površine 66,6 cm², predhodno reducirano s H₂), vsaka naslednja pa meritev iz predhodne meritve že delno oksidirane površine. Ugotovimo, da je pri krivulji A (čisti površini Ni) poraba NO opazna že pri 500 K, medtem ko se pri vsaki naslednji meritvi meja "hitro" pomika proti višji temperaturi do mejne vrednosti 700 K, ko ostane konstantna, ne glede na nadaljnjo debelitev oksidne plasti. Tako hitro pojemanje (mišljeno po času) reakcijske hitrosti se ne da pojasniti s paraboličnim ali celo kubičnim tipom oksidacije, še posebno, ker je v danem primeru šlo za zelo tanke plasti (začetna stopnja oksidacije), ko še ni moglo priti do pokanja oksida in prehoda v linearni tip oksidacije. Razlog za ta pojav smo našli v naslednjem: Pri reakciji NO s površino Ni pri temperaturi 450-600 K pride najprej do disociativne adsorpcije dušikovega oksida in nato do oksidacije s kisikom, pri čemer dušik ostaja adsorbiran na površini.



Znano je, da so v mnogih primerih plini kompetitivno vezani na površino /4/, kar bi lahko v našem primeru pomenilo, da se napredovanje oksidacije ustavi, če je na površini vezan dušik. Da bi to dokazali, smo vzorec v stanju "G" (slika 3) segrevali s konstantno hitrostjo (brez uvajanja NO) in istočasno spremljali intenziteto izhajajočega dušika z masnim spek-



Slika 3. Družina krivulj od A do G predstavlja zaporedne meritve porabe dušikovega oksida pri oksidaciji Ni. Zaradi zaostalega dušika, ki ostaja vezan na površino niklja, se meja "začetka" reakcije pomika proti višjim temperaturam do 700 K.



Slika 4. Desorpcijski spekter dušika, po stanju G (slika 3). Vidimo štiri vrhove, ki predstavljajo štiri različna adsorpcijska mesta dušika.

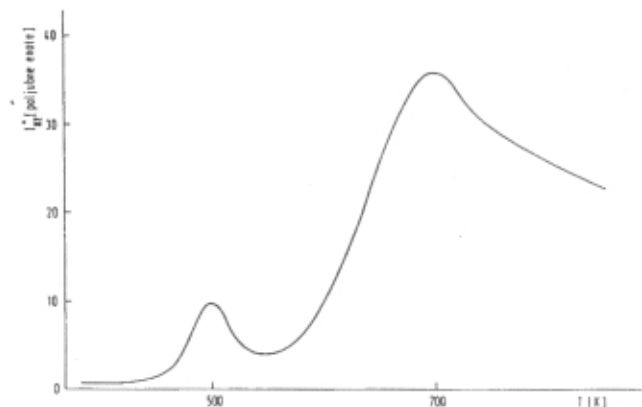
trometrom. Dobili smo "desorpcijski spekter", prikazan na sliki 4. Ta nam pove, da je dušik vezan na površini na štiri energijsko različne načine, o čemer bomo nekaj več povedali kasneje. Ko smo nato z istim vzorcem ponovili meritev oksidacije, se je izkazalo, da je le ta ponovno "hitra", ponovila se je namreč krivulja A s slike 3. Ko smo po tem eksperimentu ponovili "spekter desorpcije", smo dobili rezultat, prikazan na sliki 5. Opazimo, da prva dva vrhova (500 K in 700 K) sovpadata, medtem ko drugih dveh vrhov v tem primeru ni. Predvsem je zanimiv vrh pri 700 K. Energija aktivacije, ki ustreza tej temperaturi je 177 kJ/mol /5/. To je toliko, kot je potrebno za desorpcijo molekule N₂, po predhodni rekombinaciji dveh atomov dušika v molekulo, namreč:



$E(\text{Ni} - \text{N})$ pomeni energijo adsorpcije N na Ni

$E(\text{N} - \text{N})$ pomeni energijo disociacije molekule N₂

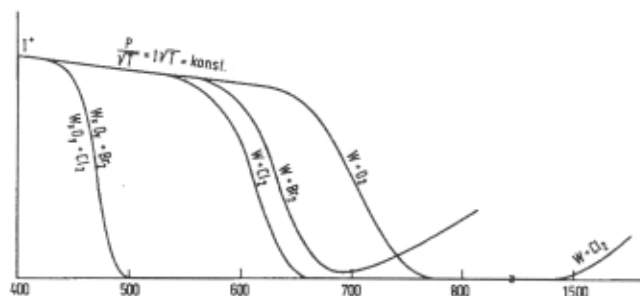
Iz navedenega lahko sklenemo, da je v začetni stopnji oksidacije Ni z NO, ko plast oksida še ni predebela, in temperaturi nižji od 700 K, hitrost reakcije ovirana zaradi adsorbiranega atomarnega dušika neposredno na površino Ni. Pri višjih temperaturah, kot lahko sklepamo iz desorpcijskih spektrov, ta plast ne obstaja, zato se hitrost oksidacije podreja drugim mehanizmom (difuzija). Opazili smo tudi, da se površina pod vrhom pri 1100 K (slika 3) linearno povečuje s časom predhodne oksidacije, medtem ko površine pod drugimi vrhovi ostajajo enake. Iz tega sklepamo, da utegne biti količina tega dušika odvisna od volumna nastalega oksida oziroma da gre pri tem za topnost N₂ v oksidni plasti. Pomembna ugotovitev te raziskave /6/ je, da nizkotemperaturno oksidacijo ($T < 700 \text{ K}$) Ni z dušikovim oksidom zavira tvorba atomarno vezanega dušika.



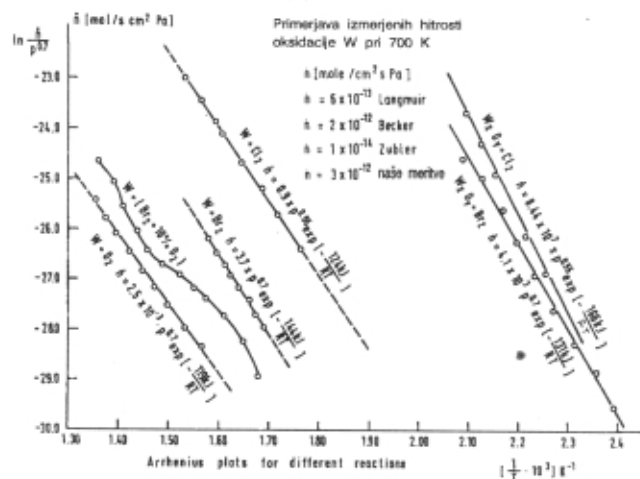
Slika 5. Desorpcijski spekter po stanju A. Vrh pri 700 K predstavlja desorpcijo molekul N₂, nastalih po rekombinaciji dveh atomov, vezanih neposredno na površino Ni. Vezavna energija, ki ustreza temu vrhu je 177 kJ/mol. Po našem mnenju nastanek te plasti zavira dostop reaktantnega plina do površine.

Za naslednji zgled uporabe metode si pogledjmo sliko 6. Študirali smo kinetiko halogeniranja polikristaliničnega W. Ugotavljamo, da je halogeniranje predhodno oksidirane površine najhitrejše, sledita kloriranje in bromiranje, oksidacija W pa je najpočasnejša reakcija. Zanimiva je krivulja bromiranja, ki ima minimum pri 700 K. To pomeni, da je pri tej temperaturi reakcija najhitrejša, nato pa z naraščajočo temperaturo pada. Razlog je v tem, da je produkt reakcije WBr₄ termično neobstoje. Pri 700 K se v sistemu (reaktorju) vzpostavi med reaktanti in produkti termodinamsko ravnotežje, zato meritve kinetike nimajo več smisla. Podobno ravnotežje se vzpostavi tudi v primeru kloriranja,

vendar pri znatno višji temperaturi (1500 K). Avtorji, ki so tudi študirali kinetiko tega sistema /7/, so ugotovili veliko odstopanje (1000x) med teoretičnimi izračuni in meritvami, ki so jih sami izvajali pri temperaturah okoli 1100 K, torej v področju, ko že prevladuje termodinamsko ravnotežje, česar pa v teoretičnih izračunih niso upoštevali (teorija prehodnega kompleksa). Rezultati izračunov pa so se po drugi strani v celoti ujemali z našimi meritvami. Na sliki 6a so prikazani Arrheniusovi diagrami, izvedeni na osnovi meritev (slika 6), z uporabo enačbe 15.



Slika 6a. Meritve hitrosti oksidacije, kloriranja in bromiranja volframa in oksidirane površine volframa. Krivulja bromiranja W ima minimum pri 690 K, kar predstavlja temperaturo, pri kateri je bromiranje najhitrejše (pri tlaku 10 Pa).



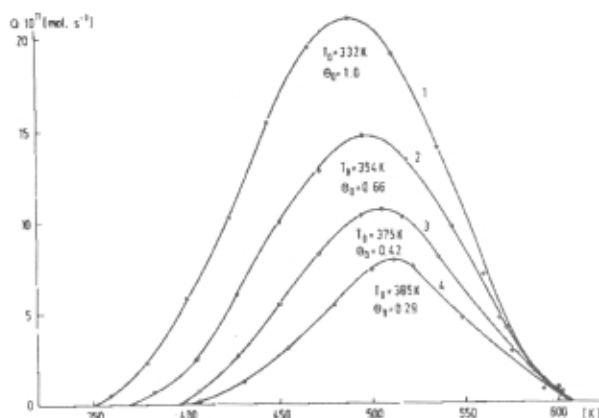
Slika 6b. Arrheniusovi diagrami za razne reakcije s slike 6a, izračunani na osnovi enačbe (15). Podana je tudi primerjava našega rezultata za oksidacijo W z literaturnimi podatki.

Kot zadnji zgled za možnost uporabe naše metode naj predstavimo še meritve desorpcije broma s polikristaliničnega volframa. Zanimala nas je količina broma, ki po dolgotrajnem odčrpanju pri določeni

temperaturi, še ostaja vezana na površini. V ta namen smo na čisto površino W pri določeni temperaturi uvajali Br₂ (slika 1, namesto Ni in NO, sedaj W in Br₂). Po prenehanju uvajanja smo med odčrpanjem opazovali upadanje intenzitete Br₂ toliko časa, dokler ta ni padla na 0,01% prvotne vrednosti (do 60 minut). Da bi ugotovili količino preostalega broma, smo reaktor začeli segrevati s konstantno hitrostjo in istočasno spremljali intenziteto Br₂ z masnim spektrometrom. Na sliki 7 je serija desorpcijskih spektrov, dobljenih pri različnih začetnih temperaturah. Ker so na sliki intenzitete že pretvorjene na absolutno vrednost iztoka v molih/s broma, predstavlja površina pod njimi že kar množino broma, ki je bila pri določenih začetnih temperaturah še adsorbirana (ki je ni bilo mogoče odstraniti samo z odčrpanjem). Rezultati so zbrani v spodnji tabeli.

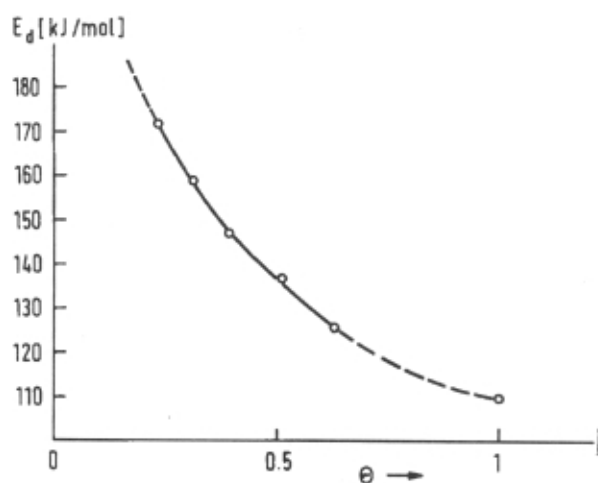
T [K]	št. molekul [x10 ¹⁵ molekul/cm ²]	pokritje (Θ)
332K	1,28	1,00
354K	0,84	0,66
375K	0,55	0,42
285K	0,29	0,29

Iz tabele je razvidno, da je na primer pri temperaturi 332 K tudi po dolgotrajnem odčrpanju površina W še vedno popolnoma pokrita s plastjo molekul Br₂, medtem ko je pri 285 K zasedenost monoplasi le še 0,29. Na polikristaliničnem W je približno 2,4x10¹⁵ adsorpcijskih mest. Ob upoštevanju faktorja hrapavosti 2, iz oblike spektrov in velikosti molekul Br₂ glede na medatomsko razdaljo W smo ugotovili, da je v tem primeru šlo za desorpcijo prvega reda, kar pomeni, da je bil desorbiran brom molekularno vezan na vsako drugo prosto mesto. Iz zbirke desorpcijskih spektrov smo po grafični obdelavi /8/ dobili odvisnost aktivacijske energije od pokritja.



Slika 7. Desorpcijski spektri Br₂ s polikristalnega W pri različnih začetnih pokritjih. Iz površin pod zvonastimi krivuljami smo izračunali množino desorbiranega broma, iz njihove oblike pa sklepali na način vezave.

Rezultati so grafično prikazani na sliki 7. Taka odvisnost je značilna za Freundlichovo adsorpcijsko izotermo, ko gre za srednje močno vezane reaktante. Ko gre $\Theta \rightarrow 0$ se energija desorpcije eksponentialno povečuje in je $E_{d(max)} \gg RT$. Iz meritev je razvidno (slika 6b), da je hitrost bromiranja sorazmerna $p^{0,7}Br_2$, kar je prav tako lastnost srednje močno vezanih reaktantov, kot je bilo omenjeno že v uvodu. Zato lahko sklenemo, da je reakcijska hitrost bromiranja W odvisna od površinske koncentracije molekularno vezanega broma, iz česar končno sledi, da je disociacija broma tisti proces, ki določa reakcijsko hitrost in ne tvorba WBr_4 . Če bi veljalo slednje, bi bila reakcijska hitrost od tlaka neodvisna, saj je poznano /4/, da je površina W popolnoma



Slika 8. Diagram prikazuje odvisnost energije desorpcije Br_2 s površine polikristalnega volframa v odvisnosti od pokritja. Dobljena odvisnost kaže na Freundlichovo adsorpcijsko izotermo.

pokrita z atomi broma celo pri 1400 K in tlakih pod 10^{-4} Pa.

6 Sklep

Če strnemo poglobilne značilnosti opisane eksperimentalne metode, lahko na splošno rečemo, da ta omogoča neposredno spremljati kinetiko heterogenih reakcij v odvisnosti od časa, tlaka in temperature. Še posebno jo odlikuje izjemno visoka občutljivost in široko dinamično območje tako po tlaku kot temperaturi, saj nam omogoča študirati reakcijske hitrosti od 10^{-12} mol/s do 10^{-6} mol/s, pri temperaturah od sobne do 1500 K. Uporaba masnega spektrometra zagotavlja poleg visoke občutljivosti tudi, kot smo videli v zgledih, izjemno možnost identifikacije nastajajočih produktov. Metoda omogoča snemanje desorpcijskih spektrov, iz katerih lahko sklepamo na količino adsorbirane snovi, vezavno energijo posameznih adsorpcijskih mest in nenazadnje na mehanizem (red) desorpcije.

7 Literatura

- /1/ C. Wagner, Z. Phys. Chem., B 21, 25 (1933)
- /2/ A. Popović and J. Marsel, Advances in Mass Spec. 8a, Proc. 8th Int. Mass Spec. Conf. Ed. A. Quale, Oslo, 1979
- /3/ M. Knudsen, Ann. Physik, 47, 697, 1915
- /4/ B.J. de Maagt, G.C. Rouweler, Philips J. Res., 33, 95-103, 1980
- /5/ F. C. Tompkins, Chemisorption of Gases on Metals, Academic Press, London 1978
- /6/ Cvitković Lea, Masnospektrometrične raziskave interakcije dušikovega oksida s površino niklja, diplomsko delo, FNT, Ljubljana 1984
- /7/ G. Rouweler and B. J. de Maagt, Philips Res. 33, 1-9, 1978
- /8/ A. Popović, Kinetika desorpcije broma s polikristalinske površine volframa, diplomsko delo, FNT, Ljubljana 1983

Izvršni odbor Društva za vakuumsko tehniko Slovenije obvešča, da je razpis za oblikovanje grafične podobe društva podaljšan za dva meseca. Pogoji razpisa so bili objavljeni v prejšnji številki Vakuumista. Predloge, označene s svojo šifro, pošljite na naslov Društva do 5. julija 1994.

Boris Navinšek:

TRDE ZAŠČITNE PREVLEKE, Uporaba trdih zaščitnih prevlek v industrijski proizvodnji,

Institut "Jožef Stefan", november 1993, 240 str.

Knjigo lahko naročite na naslovu:

Institut "Jožef Stefan", prof. dr. Boris Navinšek, Jamova 39, 61111 Ljubljana

VAKUUMSKE PREVODNICE

A. Pregelj, M. Drab, M. Mozetič, A. Paulin*

Inštitut za elektroniko in vakuumsko tehniko, Teslova 30, 61000 Ljubljana,

*Tehniška fakulteta, Univerza v Mariboru, Smetanova 17, 62000 Maribor

Vacuum Feedthroughs

ABSTRACT

Technology processes in vacuum demands for their realization the support of different kinds of energy from outside in the hermetically closed working vessel. Components enabling the vacuum sealed transfer of electrical leads, tubes for fluids, motion links, poles and axes are named vacuum feedthroughs. In this category of elements belong also the windows making possible to pass electromagnetic waves. In all cases it is significant the grade of vacuum for which they are used, while the price is rising with technological (manufacturing) requirements. Considering different purposes of application (medium, high and ultra high vacuum) feedthroughs are made of specially selected materials. They are designed to be built in by demountable connections or by welding, brazing and sticking. The contribution gives a survey on principal types of feedthroughs and the properties of particular realizations.

POVZETEK

Procesi v vakuumu zahtevajo za svoj potek dovajanje snovi in energije v tej ali oni obliki iz okolice v hermetično zaprto delovno komoro. Sestavne dele, ki omogočajo vakuumsko tesen prehod električnih vodnikov, cevk za fluide ter gibalnih vzvodov, drogov in osi, imenujemo vakuumске prevodnice. V to kategorijo vakuumskih sestavnih delov spadajo tudi okna, ki prepuščajo različna elektromagnetna valovanja. V vseh primerih je pomembno vedeti, za kateri nivo vakuuma jih potrebujemo, kajti z zahtevo po tesnosti raste preciznost oz. težavnost izdelave in s tem cena. Prispevek pregledno prikazuje glavne principe, načine oz. tehnologije tesnjenja ter lastnosti posameznih izvedb.

1 UVOD

Vakuumске prevodnice omogočajo hermetično tesen prehod elementov za prenos električnega toka, plinov in tekočin, mehanskih gibanj in svetlobe iz okolice v vakuumsko posodo. Iz osnovnega namena njihove uporabe sledi, da morajo biti sestavljene najmanj iz dveh delov, in to iz prirobnice za spoj na komoro ter iz prevodnega elementa; pri električnih nujno nastopa še izolator. Očitno je za zagotavljanje hermetičnosti potrebno doseči čim tesnejši spoj med nastopajočimi materiali. Glede na področje uporabe (srednji, visoki in ultra visoki vakuum) so ti materiali ustrezno izbrani in je tesnjenje med njimi in recipientom doseženo z bolj ali manj zahtevno konstrukcijo oz. tehnološko izvedbo. Prirejene so za vgradnjo z razstavljivimi spoji s tesnilkami (navoji, ISO-CF, ISO-KF, ISO-K ipd.) ali za spajanje z varjenjem, spajkanjem in lepljenjem. Obstaja veliko različnih prevodnic, ki jih lahko razdelimo glede na vrsto vakuuma, na število prevodov, na način tesnjenja, na medij, ki ga prenašajo, na prebojno trdnost itd; najobičajnejša delitev je po vrsti prenesene energije in po njej razlikujemo:

- električne prevodnice
- prevodnice za fluide

- prevodnice za prenos različnih gibanj
- okna za prenos svetlobe

Pri vseh je poleg osnovne funkcije najpomembnejša tesnost, kajti spoji različnih snovi, ki so pri teh elementih nujni, vnašajo potencialno nevarnost puščanja vakuumskega sistema.

2 ELEKTRIČNE PREVODNICE

Pri prenosu električne energije je enkrat pomembnejša napetostna, drugič tokovna funkcija. Z ozirom na to razlikujemo:

- napetostne prevodnice ter
- tokovne prevodnice (visokoamperske) in
- prevodnice za merilne tokove

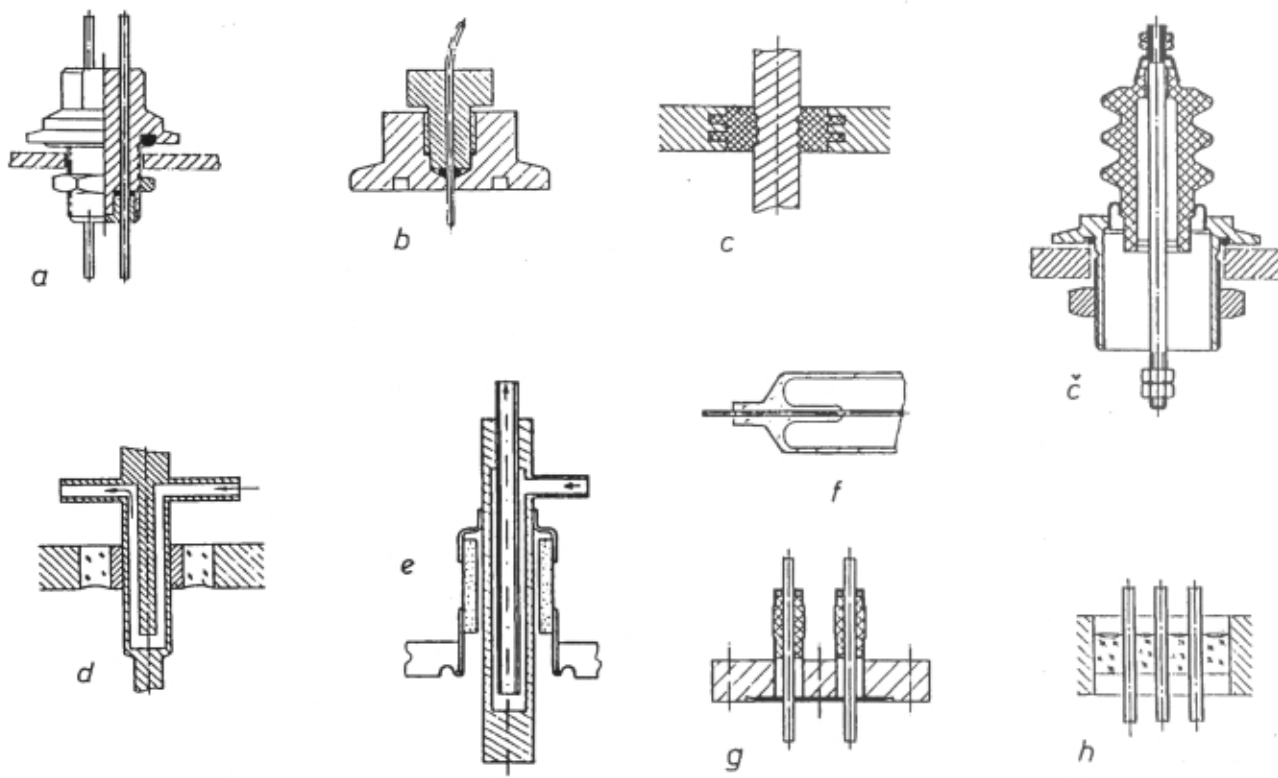
Pri vseh je lahko tesnilni in izolacijski material enak. Izbira stekla, keramike, elastomerov ali kake druge plastične snovi je odvisna od zahtev po tesnosti, izolacijski upornosti, pregrevnosti in tudi od izdelavne cene, možnosti demontaže itd.

Napetostne prevodnice uporabljamo največkrat za sorazmerno majhne tokove pri visokih napetostih (5 in tudi do 20 kV). Zato so vodniki navadno majhnih presekov, zaradi zahtev po visoki prebojni trdnosti pa imajo velike izolatorje, oblikovane kot cevke ali cevi s čim daljšo potjo za zračni ali plazeči preboj (npr. sl. 1č). Zgledi: vnos visokonapetostnega potenciala v elektronski mikroskop, TV elektronke, ionsko getrske črpalke, Penningove merilne sonde itd.

Tokovne prevodnice praviloma rabijo za transport velikih tokov (npr. 5-100 A) pri nizkih napetostih (od nekaj V pa tudi do 220 oz. 380 V). Karakterističen zanje je velik presek vodnika. Za povečanje dovoljene tokovne obremenitve so mnoge tovrstne prevodnice izvedene tako, da jih je možno hladiti z vodo (sl. 1d in 1e). Nekaj zgledov: dovodi toka za gretje ladjic v naparevalnih napravah, za gretje žarilne nitke v močnih svetilih, za grelnike v vakuumskih pečeh in sušilnikih itd.

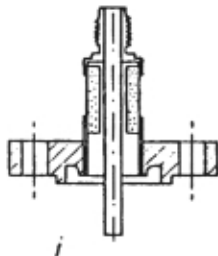
Električne merilne prevodnice rabijo za prenos signalov raznih senzorjev, torej nizkih tokov in napetosti. Pogosto je pri tem pomembno to, da so zaščitene pred vplivi elektromagnetnih motenj od sosednjih signalov ali od naprav iz okolice (npr. koaksialno zaščiteni skozniki za priklop koaksialnih kablov).

Posebnost pri merilnih prevodnicah so tudi izvedbe z večžilnimi skozniki v standardiziranih oblikah razporeditve. Zanimiva je izvedba s cevkami, skozi katere napeljemo npr. žici termočlena neprekinjeno od instrumenta do merilnega mesta in jih v cevko hermetično zaspajkamo (sl. 1a in 1h) s "cinom".



Slika 1. Primeri različnih električnih prevodnic:

- a,b – vodnik, tesnjen z elastomerom v telesu iz umetne snovi
 c – vodnik, tesno zalit z lepilom (araldit)
 č – visokonapetostna prevodnica s keramičnim telesom
 d,e – princip in izvedba visokoamperske prevodnice, ki je hlajena s tekočo vodo
 f – žica, zataljena v steklen vakuumski sistem ali hermetični element (npr. žarnica, TV elektronka,..)
 h – kompresijski spoj žic, ali cevki in stekla v steni ohišja oziroma v pribornici iz nerjavnega jekla
 g,i – izvedbe el. prevodnic s spojem: keramika-kovina



Pri električnih prevodnicah sta kot izolatorja zelo pomembna materiala steklo in keramika; na ohišje ju lahko pritrdimo in tesnimo z elastomernimi tesnili ali pa z neposrednim spojem na kovino, ki je seveda najkvalitetnejši.

Že od izdelave elektronk na začetku stoletja je dobro poznan spoj steklo-kovina z določenimi tehničnimi stekli in njim ustreznimi vtalnimi kovinami. Tovrstni spoji se dandanes, ko je doba elektronk že minila, še vedno mnogo uporabljajo tudi pri velikoserijskih izdelkih (npr. v rentgenskih in TV elektronkah, žarnicah itd.); pri njih imajo pari nastopajočih materialov bolj ali manj usklajene termične raztezke v temperaturnem območju vtaljevanja (sl. 1f). Izdelava mnogih električnih prevodnic pa temelji na principu temperaturno neusklajenega spoja. V tem primeru mora biti steklena izolacija vodnika obdana s kovino, navadno

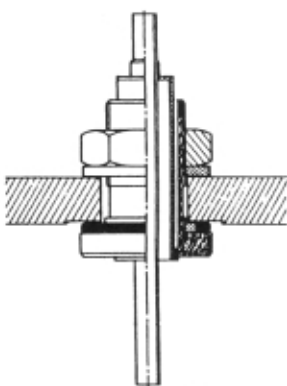
z nerjavnim jeklom, ki ima večje skrčke od vložka (sl. 1h); tak spoj je tudi pri spremembah temperatur vedno tlačno obremenjen in ga zato imenujemo kompresijski. Vezna plast pri spojih steklo-kovina je pravilno pripravljen oksid uporabljene kovine oz. zlitine.

Spoji keramika-kovina, ki so se do svoje popolnosti razvili šele v zadnjih treh desetletjih, prekašajo tiste s steklom po trdnosti in po višji možni temperaturi pregrevanja. Temeljijo na visoko glinični keramiki (>96% Al_2O_3), ki je na stičnem mestu metalizirana; kovinsko plast nanese v obliki specialne paste in nato pri visokih temperaturah sintramo na podlago. Nastala vezna plast omogoča trdo spajkanje keramike na primerne kovine (npr. Cu) oz. zlitine (npr. kovar). Primeri takih spojev na sliki 1 so: č, e, g in i.

Za manj zahtevne aplikacije se zelo pogosto uporablja ulite epoksidne smole (araldite) in razna druga lepila (sl. 1c), ki hkrati izolirajo in tesnijo.

3 PREVODNICE ZA PLINE IN TEKOČINE

To so cevi, navadno iz bakra ali iz nerjavnega jekla, vgrajene v steno recipienta ali v prirobnico. Lahko so izvedene razstavljivo z elastomernimi tesnili in holandskimi maticami ali pomožnimi prirobnicami, lahko pa tudi nerazstavljivo z varjenjem, spajkanjem ali lepljenjem. Poseben tovrsten element je npr. cev za pretok tekočega dušika (-196 °C) skozi "toplo" steno recipienta; realiziran je (sl. 2) s pomočjo pomožne dolge tankostenske cevi, ki prepreči pretok toplote s tem, da na sebi ohranja ves temperaturni gradient.



Slika 2. Izvedba prevodnice za pretok tekočega dušika

4 PREVODNICE ZA PRENOS GIBANJA

Že od samih začetkov vakuumske tehnike so nekateri tehnološki postopki zahtevali vnos različnih gibanj v delovno komoro; npr.: obračanje ponve v vakuumski metalurški peči, vrtenje izdelkov pred izvirom kovinskih par v naparjevalni komori, pomik varjenca pod elektronskim curkom, nameščanje vzorcev na položaj za detekcijo površine v analiznih aparaturnah itd. V osnovi so ta gibanja predvsem linearna in rotacijska, vendar v praksi pogosto želimo imeti tudi kombinacije, kot so: koordinatni pomiki ($X + X$, $X + Y$, $X + Y + Z$), obračanje in linearni pomik, polarno gibanje, polarno, kombinirano z linearnim itd. Naštete zahteve so med razvojem privedle do posameznih rešitev, ki so se obdržale kot primerne za posamezne namene in zahteve. Razdelimo jih lahko v štiri značilne skupine:

- tesnjene, drsno s tiščočimi tesnili
- tesnjene, statično tesno z gibkimi membranami in mehovi
- magnetni sklop skozi nemagnetno steno
- tesnjene z magnetno tekočino

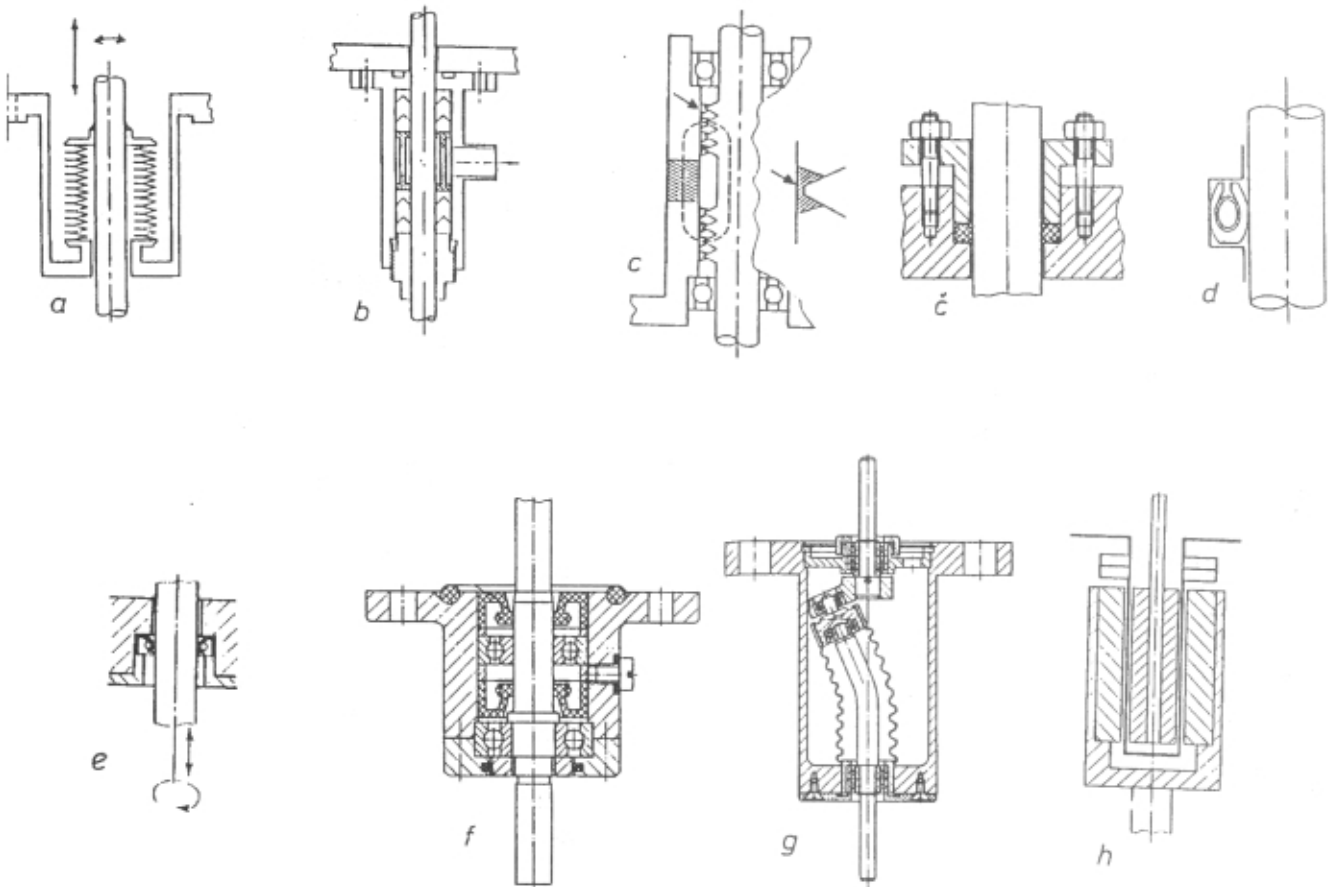
Prvo omenjene so najpogosteje uporabljene gibalne prevodnice. Nekaj osnovnih zgledov prikazuje slika 3. Kot tesnila se uporabljajo standardni elastomerni obroč in manšete, ki jih poznamo iz fluidne tehnike in strojništva. Omogočajo vrtenje in premo gibanje; so enostavni za montažo in razmeroma poceni. Pri višjih temperaturnih zahtevah je potrebno namesto navadne tehnične gume (NBR) uporabiti viton in po potrebi hladiti vrtečo se os v notranjosti s tekočo vodo. Za višje vakuumske zahteve predvidimo namesto ene, dve ali tri tesnilne zapore in po potrebi vmesne prekate posebej dinamično evakuiramo (3b) tako, da dosežemo na posameznem tesnilu manjšo tlačno razliko. Pri napravah za grobi vakuum je navadno prostor med dvema tesnili napolnjen z mastjo ali oljem (3f). Tu je prav, da opozorimo tudi na nove izvedbe tesnilnih obročev, kot so: 4-kotni presek, votli presek z vgrajeno vzmetjo, kombinacija teflona za drsni stik in elastomera za tiščanje; zanimivi so tudi novi tesnilni materiali (kombinacije s teflonom in gume z grafitnim prahom, ki ne zahtevajo mazanja).

Da tovrstni spoji kvalitetno tesnijo dalj časa, jih je potrebno primerno vzdrževati, (čiščenje osi, namaščanje tesnilnega roba) in v primeru poškodb ali obrabe zamenjati. Kljub nekaterim pomanjkljivostim (možnost puščanja po daljši uporabi in nezagotovljena odsotnost ogljikovodikov) se prevodnice s tiščočimi tesnili uporabljajo pri mnogih VV napravah.

Statično tesnjene prevodnice (3a) uporabljamo v primerih, ko se zahteva čim manjše puščanje ter kadar je potrebno pregrevanje in odsotnost ogljikovodikov. Zelo kratke gibe lahko enostavno dosežemo z elastomerno ali kovinsko membrano, daljše pa z membransko ali gubasto ("meh") cevjo. Omogočajo dokaj enostavno izvedbo za prenos linearnih in polarnih gibanj, zahtevnejša konstrukcija pa je potrebna za prenos rotacije. Tovrstne vrtilne prevodnice so bistroumno konstruirane z uporabo dvojne ročice in gibkih zglobov (sl. 3c), pri tem se meh le zvijajoče upogiba. Tehnične rešitve so prilagojene namenu uporabe ter deloma tudi oblikovalnim in tehnološkim sposobnostim proizvajalca.

Posebna varianta za tesnjenje prenosa rotacije je težko hlapljiva tekočina, pomešana z magnetnim prahom (suspenzija delcev Fe_2O_3). Le-ta se zadržuje v malih režah vležajenja rotirajoče osi, ki so magnetno polarizirane z vgrajenimi permanentnimi magnetki in tako preprečuje pretok plina skozi špranjo (3c). Firma Ferrofluidics priporoča ta svoj patent za različna področja uporabe (za vakuume do 10^{-8} mbar).

Pogost način prenosa rotacijskega in translatornega gibanja v hermetično zaprto komoro je tudi z magnetno sklopko skozi primerno oblikovan izrastek komore. Ta princip je pravzaprav najbolj idealen, kajti stena sploh ni prekinjena in ni izpostavljena pregibanju (3h). Tovrstne prevodne sklope je možno pregrevati, ne omogočajo pa povsem preciznega prenosa gibov (mrtvi hod). Uporabljajo se lahko



Slika 3. Principi in izvedbe prevodnic za prenos gibanja

- a – aksialno in polarno gibanje, doseženo z membrano ali z membranskim mehomo
- b – stisnjena tesnila in evakuiranje vmesnega prostora
- c – tesnjenje gredi z magnetno tekočino
- č, d, e – princip tesnjenja z različno oblikovanimi in različno stisnjenimi tesnili
- f – izvedba vleženja gredi, tesnjene z dvema radialnima oljnima tesniloma
- g – UV prevodnica za prenos rotacije, izvedena z mehomo
- h – prenos sile oz. momenta z magnetno sklopko

permanentni magneti in elektromagneti (npr. pri elektromagnetnih ventilih itd.)

Poleg naštetih osnovnih principov obstaja v praksi še veliko zanimivih izpeljank (npr. elektromotorji v vakuumskem sistemu). Pomembni, predvsem v proizvodnji, so avtomatizirani podajalniki.

5 OKNA

Okna omogočajo prestop vseh vrst svetlobe oz. elektromagnetnih valovanj v vakuumski sistem ali iz njega. Za določeno vrsto sevanja moramo samo izbrati ustrezen prepustni material. Tako npr. uporabimo za opazovalna okna (za fotografiranje, za pirometrične meritve...) kovarsko steklo, zataljeno na kovarski obroč (sl. 4); za prenos UV in IR svetlobe se uporabljajo kremenova ali safirna okna, za

rentgenske žarke pa berilijevo okno. Prenos visokofrekvenčne energije (mikrovalovi) omogočajo posebna stekla in keramike. Tesnjenje je lahko izvedeno kot kompresijski spoj ali z lepljenjem in tudi z elastomernimi tesnili, odvisno od vakuumskih zahtev aparature.



Slika 4. Dve izvedbi okna s steklom, zataljenim v kovarski obroč

6 SKLEP

Predstavili smo osnovne tipe različnih vakuumskih prevodnic. Mnoge izvedbe so že dolgo v uporabi in so standardni program vseh večjih proizvajalcev vakuumske opreme, veliko pa je posebnih konstrukcij, izdelanih za določen namen. Nenehni razvoj na področju materialov tudi tu prinaša nove rešitve.

7 Literatura

- /1/ H. Bollinger et al.: Industrielle Vakuumtechnik, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 1981
- /2/ Prospekti različnih proizvajalcev
- /3/ M. Wutz, A. Adam, W. Walcher: Theorie und Praxis der Vakuumtechnik, F. Vieweg & Sohn, Braunschweig/Wiesbaden, 1982
- /4/ E. Kansky, A. Zalar, Reaktivni spoji keramika-kovina, Zbornik referatov 5. jug. vak. kongres, maj 1971, Bilten JUVAK-11
- /5/ D. Gorjan, J. Zoubek, E. Kansky, A. Gala: Preiskave spojev domače visokoglinične keramike s kovinami za elektronske sestavne dele, poročilo za RSS, IEVT 1982



- VAKUUMSKI SISTEMI
- VAKUUMSKE KOMPONENTE

IEVT - oddelek za razvoj vakuumskih komponent in sistemov

Imamo več kot 30-letne izkušnje z načrtovanjem in izdelavo vakuumskih sistemov ter pri razvoju visokih tehnologij. Naši izdelki so standardni ali izdelani po naročilu in so 100% preizkušeni na tesnost. Uvajanje standarda ISO-9000, uporaba kvalitetnih materialov (nerjavno jeklo, Al itd) in modernih tehnoloških postopkov (specialna varjenja, leak detekcija, analiza materialov itd.) nam omogočajo doseganje kvalitete, ki je na področju tehnike visokega vakuuma nujno potrebna.

Sistemi:

- za grobi, srednji, visoki in ultravisoki vakuum
- ročni, računalniško krmiljeni
- laboratorijski, proizvodno tehnološki (prijemalne naprave, impregnacija, sušenje, polnjenje elementov, naparevanje,...)

Komponente:

- spojke in prirobnice: ISO-KF, ISO-CF, ISO-K
- prevodnice: električne, za prehod plinov in tekočin ter za prenos gibanja
- spojni cevni kosi: reducirni ter oblike I,L,T,X
- ventili: ročni, el.pnevmatski, za različna področja vakuuma in uporabe (ravni, kotni, ploščati, dvopotni, igelni itd...)
- črpalke: membranske, rotacijske, difuzijske
- merilniki s senzorskimi glavami (Pirani, Penning), merilniki grobega vakuuma
- adsorpcijske pasti, filtri, okna, stekleni deli
- komore in zvonovi s standardnimi in specialnimi priključki, s hlajenjem oz. z ogrevanjem itd.
- prehodni kosi: kovinski mehovi, spoji steklo-kovina, keramika-kovina

Storitve:

- testiranje tesnosti in odkrivanje netesnih mest s helijevim leak detektorjem
- hermetični spoji: kovina-keramika, kovina-steklo, kovina-kovina (TIG, laser, mikroplazma, spajkanje)
- VV in UVV inženiring ter svetovanje
- servisi, meritve, priklop in zagon naprav ter vzdrževalna dela
- razvoj in postavitve vakuumskih tehnoloških postopkov
- izobraževanje kadrov (v sklopu z Društvom za vakuumsko tehniko Slovenije)
- nanos tankih plasti (naparevanje, naprševanje)
- visokozahtevna steklopihaška dela
- toplotne obdelave manjših predmetov v vakuumu in v inertni atmosferi
- mikroanalize sestave površine in globinskih profilov materialov (AES, SEM)

Za vse standardne komponente so na voljo tudi posamezni prospekti s tehničnimi podatki. Podrobnejše informacije dobite na oddelku "Vakuumski sistemi in komponente".



INŠTITUT
ZA ELEKTRONIKO
IN VAKUUMSKO
TEHNIKO p. o.

TESLOVA ULICA 30, POB 59, 61111 LJUBLJANA,
SLOVENIJA
TELEFON: (061) 123-13-41, 263-461
TELEFAX: (061) 263-098, TELEX: 39714/IEVT

ZGODOVINA VAKUUMSKE TEHNIKE (IV. del)

Stanislav Južnič*

The history of vacuum technique (part IV)

ABSTRACT

Article ends with the description of vacuum electronics in the second half of the 19th-century. Special concern is put to the research in the Habsburg monarchy.

POVZETEK

Razpravo končujemo z opisom razvoja vakuumne v elektroniki v drugi polovici 19. stoletja. Posebej poudarjamo pomemben prispevek raziskovalcev iz naše tedanje domovine, habsburške monarhije.

5) Uporaba vakuumne v elektroniki

a) Geisslerjeve cevi, teorije Hittorfa, Plückerja

Uporaba vakuumne v parnih strojih je bila v stoletju med leti 1760 in 1860 zunaj prevladujočih smeri raziskovanja v fiziki. Nova odkritja v začetku druge polovice 19. stoletja so znova oživila raziskovanje vakuumne.

Leta 1854 je Julius Plücker (1801-1868), matematik in fizik na univerzi v Bonnu, naročil svojemu steklopihalcu Heinrichu Geisslerju (1814-1879) izde-

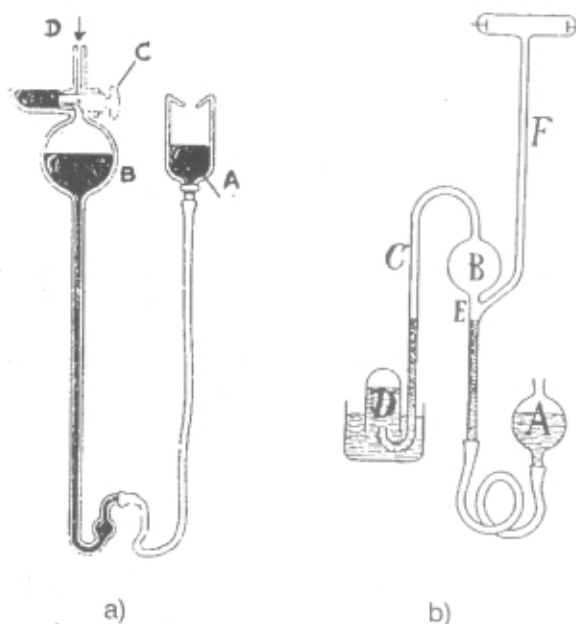


Slika 1. Julius Plücker (1801-1868)

* Stanislav Južnič je profesor fizike in računalništva na srednji šoli v Kočevju. Leta 1980 je diplomiral iz teledišne fizike na Fakulteti za naravoslovje in tehnologijo, magistriral pa leta 1984 iz zgodovine fizike na Filozofski fakulteti v Ljubljani.

lavo steklene zračne črpalke, ki bi omogočila raziskovanje praznenj v razredčeni atmosferi. Enak problem je raziskoval tudi Plückerjev vzornik, tisti čas že ostareli Michael Faraday (1791-1867).

Leta 1858 je Plücker opazoval vpliv nižanja tlaka in magnetnega polja na praznenje v Geisslerjevih ceveh. Po letu 1860 je Plückerjeva raziskovanja nadaljeval njegov učenec Johann Wilhelm Hittorf (1824-1914) (Sparnaay, 1992, 63-66), profesor na univerzi v Münstru.



Slika 2. Živosrebrna zračna črpalka, ki jo je leta 1855 izdelal Geissler (a), in izboljšana verzija, ki jo je skonstruiral Töpler (b) [Vakuum Technik 35, Heft 4+5, st. 129]

b) Raziskovalci vakuumne v državi naših prednikov: Töpler v Gradcu (1862), Robida v Celovcu, Šubic v Gradcu in Puluj v Pragi

Geissler je v svoje cevi postavil kovinske spojke iz platine in stekla. Geisslerjeva črpalka ni imela mrtvega teka pri svojem delovanju. Lahko je dosegala tlak do 0,011 mbar.

Leta 1862 je Töpler črpalko tako predelal, da niso bile več potrebne zaporne pipe. S tem je tlak znižal še za štirinajstkrat. Avgusta leta 1868 je bil Töpler izbran za rednega profesorja (eksperimentalne) fizike v Gradcu, kjer je do odhoda v Dresden 2.7.1876 poučeval veliko slovenskih študentov. 17.7.1876 je bil v Gradcu poročna priča sodelavcu Ludwigu Boltzmannu (1844-1906) in svoji nekdanji študentki

Henriette von Aigentler (1854-1936), po rodu štajerski Slovenki.

Novih dognanj seveda niso hkrati sprejeli vsi raziskovalci. Stefanov gimnazijski profesor v Celovcu Karel Robida (1804-1877) je trdil, da je vakuum popoln električni izolator (Robida, 1857, 5). Vendar popolnega vakuuma ni mogoče doseči (1857, 11, 12).

Robida ni mogel opraviti tehtnih poskusov brez primernih črpalk in tesnil, saj leta 1857 še ni nabavil Geisslerjeve cevi. Zato se je skliceval na poskuse berlinskega profesorja P.T. Reisa (1805-1883) iz leta 1838. Ni navedel podobnih raziskovanj berlinskega profesorja Paula Ermana (1764-1851) iz leta 1802. Oba sta menila, da so trajne le magnetne lastnosti snovi (naravnega magneta), ne pa električne. Zato se vsaka snov sčasoma razelektri.

Domnevo o vakuumu kot izolatorju je mogoče pripisati tudi zgodnjemu delu Simona Šubica (1830-1903). Na temelju poskusov Avstrijca dr. Retlingerja (Wien. Ber. 43 (1861)) je domneval, podobno kot Clausius leta 1858, da je povprečna prosta pot molekule obratno sorazmerna gostoti medija. Vendar je Šubic od tod napačno sklepal, da redkejši plini bolje prevajajo električne in toplotne motnje od gostejših (1862, 113). Trditev je bila v



Slika 3. Simon Šubic (1830-1903)

nasprotju z Maxwellovo kinetično teorijo iz let 1859 in 1860, po kateri toplotna prevodnost ni odvisna od tlaka in gostote plina. Maxwellovo domnevo sta od meritvami potrdila Magnus leta 1860 v Berlinu in Stefan leta 1870 in 1875 na Dunaju (Strnad 1985, 35, 37).

Že von Guericke (1672), Boyle in Hooke (1658) so ugotavljali, da vakuum ne ovira delovanja električne sile. Meritev je potrdilo Faradayevo odkritje fluorescenca v novih Geisslerjevih ceveh, ki ga je podrobneje raziskal Plücker leta 1858.

Praznjenje v vakuumskih ceveh je postalo modna smer eksperimentalnega raziskovanja. V nekaj letih so postale tudi učni pripomoček.

Šubičeva teorija samostojnega prevajanja elektrike v plinih

Šubičeva in Hittorfova teorija elektrolize sta temeljili na gibanju in trkanju molekul (1862, 106). Podobne ugotovitve je Šubic prenesel tudi na pline. Pri tem ga je najbolj zanimalo dogajanje v vakuumski cevi, ki ji na krajišča pritisnemo električno napetost.

Šubic je nabavil več Geisslerjevih cevi med 18 elektromagnetnimi instrumenti za zbirko fizikalnega kabineta v Pešti leta 1858/60, le štiri leta po iznajdbi. Med poučevanjem na dunajski realki Rossau med leti 1861 in 1864 Šubic ni nabavil Geisslerjevih cevi med skupaj 51 instrumenti za preučevanje elektrike.

Mitteis je za fizikalni kabinet gimnazije v Ljubljani nabavil 5 Geisslerjevih cevi šele leta 1862-63, tri leta za Šubicem. Ob njih je nabavil še Ruhmkorfov indukcijski aparat in močan magnet s tremi lamelami, ki je lahko vzdignil 7 kg.

Vse te naprave so bile namenjene preučevanju katodnih žarkov v Geisslerjevi cevi. Ruhmkorfov aparat so uporabljali za vir napetosti več kilovoltov. Magnet so uporabljali za odklon žarkov. Trije do štirje členi v Grovejevi bateriji Zn-Cu so dajali zadosten tok, s katerim je bilo mogoče v Ruhmkorfovi tuljavi inducirati višjo napetost kot v najmočnejši Leydenski steklenici (Ganot 1877, 800 in 803). To je bilo potrebno za poskuse z Geisslerjevimi cevmi. Komplet z več kot deset Geisslerjevimi cevmi različnih oblik in Ruhmkorfov indukcijski aparat so pozneje nabavili v nižji realki v Kočevju, ustanovljeni leta 1872, ki je med leti 1908-1911 prerasla v višjo. V tamkajšnjem fizikalnem kabinetu so te naprave še danes deloma uporabne.

Leta 1867/68 je Jakop Rumpf, tedanji kustos fizikalnega kabineta gimnazije v Ljubljani, nabavil še elektromagnetni aparat za vrtenje Geisslerjevih cevi. Opis v gimnazijskih Izvestjih je nekoliko zavajajoč. Bržkone gre za de la Rivejev elektromagnet, prirejen za sukanje in rotacijo svetlobnega loka v Geisslerjevi cevi. Napravo je pozneje izpopolnil še sam Geissler (Ganot 1877, poglavje 892).

Geisslerjave cevi se tako že kmalu po iznajdbi postale predmet srednješolske fizike. Tedanji srednješolski profesor je lahko mnogo bolj kot danes kompetentno razmišljal o problemih sodobne fizike, tudi po eksperimentalni plati.

Šubic je v svojem srednješolskem učbeniku električni tok v izpraznjeni cevi le omenil kot "krasen", ne da bi sploh opisal kakšen poskus z Geisslerjevimi cevmi (1874, 345). Glede na siceršnjo eksperimentalno naravnost učbenika domnevamo, da je bil Šubic med leti 1872 in 1874 v dvomih glede teorije Geisslerjevih cevi.

Šubičeva razlaga dogajanja v Geisslerjevi cevi je v mnogočem podobna kot pri elektrolizi. Hitrost razširjanja trkov med molekulami, napetost, prevodnost in dolžina iskre so obratno sorazmerni gostoti plina v vakuumski cevi. Torej imajo redkejši plini večjo hitrost širjenja molekulskih trkov, so boljše prevodniki in bolj svetijo (1862, 113).

Zgornje ugotovitve vsaj deloma nasprotujejo sodobni kinetični teoriji, ki se je razvila v sedemdesetih letih 19. stoletja. Raziskovanja so pokazala, da toplotna prevodnost plina sploh ni odvisna od njegovega tlaka in gostote na širokem območju, vse dokler pri nizkih tlakih ne postanejo pomembne interakcije na površini plina (Brush 1976, 84). Vendar leta 1862 Šubic bržkone še ni poznal teorije prevodnosti plinov Jamesa Clarka Maxwella (1831-1879) iz leta 1859-60, ki jo je Clausius popravil leta 1862. Zato pa je bržkone poznal Heinrich Magnusove (1802-1870) poskuse, ki so leta 1860 končno pokazali, da plin v resnici prevaja toploto (Strnad 1985, 35).

Od vseh pojavov v Geisslerjevi cevi je Šubica (1862, 106) najbolj zanimalo zlaganje električne svetlobe (iskrenje). Bržkone je že tedaj domneval, da gre pri tem iskrenju za zvezno praznjenje električne nape-tosti v plinu. Hittorff je leta 1876 menil, da do prasketanja pride le, če je napetost prešibka za stalno svetlobo. Takšnemu mnenju so nasprotovali Gassiet 1863, Stokes 1864, de la Rive 1867 in Wiedemann 1872 in 1867 (Hittorff 1889, 181).

Po Šubicu plin v Geisslerjevi cevi seva svetlobo zaradi gretja ob prevajanju elektrike, ki ga povzroča električni upor oziroma notranje trenje. Šubic (1862, 109) je povzemal Reitlingerjevo (Wien. Ber. 43(1861), 15) mnenje, potrjeno s spektralno analizo. Vodnik naj bi bil tem svetlejši, čim večji je njegov električni upor. Kot večina raziskovalcev je tudi Šubic (1862, 107) menil, da v Geisslerjevih ceveh ni kemijskih reakcij, ali pa so zelo počasne.

Po Šubicu (1862, 113) velja za prevajanje v plinih:

- povprečna prosta pot delcev je obratno sorazmerna gostoti plina
- masa delcev plina je obratno sorazmerna kvadratu njihove hitrosti.

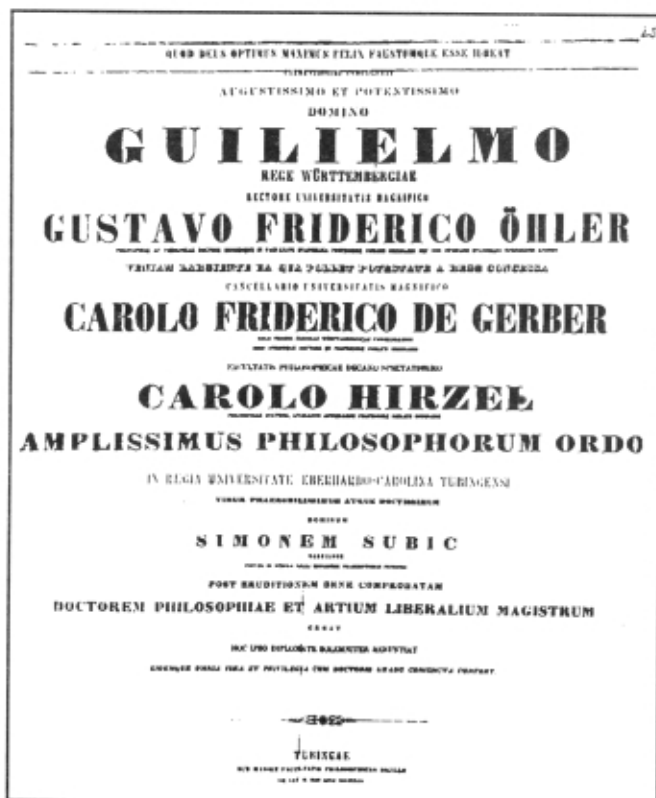
Obe trditvi izhajata iz kinetične teorije. V plinih je upor sredstva mnogo manjši kot v kapljevinah, kjer po Šubicu (1862, 92-93) druga trditev ne velja. Tam je hitrost gostejših delcev večja od hitrosti redkejših, če je polmer gostejših delcev večji ali enak polmeru redkejših.

Šubic je temno področje ob katodi (negativni elektrodi) Geisslerjeve cevi pojasnil s širjenjem trkov med molekulami, ki so v njegovi teoriji sinonim za električni tok (1862, 202). Neposredno ob viru gibanja v katodi še ne more biti toliko trkov z molekulami plina v vakuumski cevi, da bi opazili svetlobo. Svetlikanje opazimo v bolj oddaljenih delih Geisslerjave cevi.

Šubičeve ideje so tu zelo podobne William Crooke-sevim (1832- 1919) iz leta 1869. Vendar ni naravnost zapisal, da je bila dolžina temnega področja ob katodi kar sorazmerna s povprečno prosto potjo molekul v plinu. Temno področje katode danes imenujemo po Crookesu. Pri normalnem praznjenju, kjer gostota električnega toka ni odvisna od njegove intenzitete, velja Crookesova teorija. Dolžina "temnega področja" je tam obratno sorazmerna s tlakom oziroma gostoto plina v cevi. Pri zelo nizkih tlakih se lahko "temno področje" raztegne čez vso cev (Yavorski 1975, 402-403).

Po Šubicu (1862, 112) se plin zgosti v ozkih področjih Geisslerjeve cevi, saj se tam pri enaki masi plinske snovi zmanjša njena prostornina. Pretok snovi skozi cev je torej zvezen, saj nima ne ponorov ne izvirov v cevi s samo dvema elektrodama. Po Šubičevem mnenju se torej dejansko zgoščuje plinasta vsebina cevi in ne le njen sevajoči del.

Podobno se je Šubicu (1862, 109) zdelo, da je svetilnost sorazmerna z uporom plinastega medija v cevi. Tako plini, podobno kot elektroliti, prevajajo



Slika 4. Naslovna stran Šubičeve doktorske disertacije

elektriko z gibanjem ionov. To je v nasprotju s sodobno teorijo, po kateri v katodni cevi ne gre za gibanje ionov, temveč za katodne žarke, sestavljene iz elektronov.

Sodobni teoriji prevajanja v vakuumski cevi je mnogo bližje Hittorfova (1889, 157) teorija. Po njej imamo v plinih, vzporedno z gibanjem ionov, še drug način prevajanja. Ta povzroča svetlikanje v plinu (danes bi rekli prehode med vzbujenimi stanji plinskih atomov).

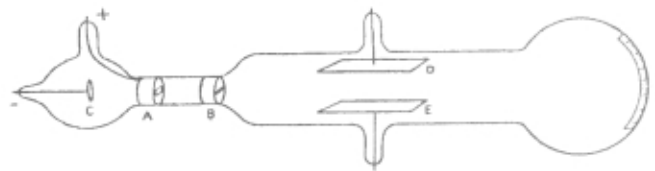
Ta drugi način prevajanja ima pri Hittorfu vse značilnosti sevanja. Čeravno Hittorf te analogije ni navedel, je dogajanje v Geisslerjevi cevi pri njem povsem analogno toplotnim pojavom. Ti prav tako združujejo oba mehanizma, prevajanje in sevanje. Prav v času, ko je praški profesor fizike Johann Puluj (1845-1918) leta 1888 zasnoval svojo teorijo prevajanja elektrike v razredčenih plinih, je Heinrich Rudolf Hertz (1857-1894) v Berlinu zaznal elektromagnetne valove in s tem dokončno potrdil Maxwellovo teorijo elektromagnetnega polja.



Slika 5. J. J. Thomson

Že 10 let pozneje se je z J. J. Thomsonovim odkritjem elektrona (leta 1897) pokazalo, da sevanja in prevajanja v plinih le ne moremo pojasniti s samim valovanjem. Katodne žarke v vakuumski cevi sestavljajo delci, ki jim je J. J. Thomson nameril razmerje med nabojem in maso. Delcev se je prijelo ime elektroni, ki jim ga je dal George Johnstone Stoney (1826-1911) že leta 1891. Obveljala je Crookesova domneva o korpuskularnosti katodnih žarkov (Asimov 1975, 493).

Šubičev zapis iz leta 1862 je nastal celo desetletje prej, preden je raziskovanje Geisslerjevih cevi začelo



Slika 6. Thomsonova elektronska cev
(Philos. Mag., 44 (1897) 298)

obetati razrešitev problema električne substance in končno zanikanje obstoja električnega imponderabla (Hittorf 1889, 157). Šubic v svoji obravnavi niti ni zapisal bistvenega: da je sevanje, ki izhaja iz katode, negativno nabito in ga je mogoče odkloniti z magnetom.

Nabite žarke danes neposredno povezujemo z delci. Pred sto leti pa jih je večina nemških raziskovalcev interpretirala znotraj valovne teorije katodnih žarkov, ki so jo poleg Šubica zagovarjali še: Goldstein 1880, E. Wiederman 1880, Hertz 1883-92 in Puluj 1888 (Puluj 1888, 305). S Perrinovimi poskusi leta 1895 je prevladala korpuskularna britanska teorija katodnih žarkov raziskovalcev: C. Varelya, W. Crookesa (1878-1879), W. Gieza (1885) in A. Schusterja (1882 in 1884) (Mladenović 1986, 219-227).

c) Britanski vakuumisti in William Crookes (1832-1919)

Leta 1876 je Eugen Goldstein (1850-1931) nadomestil točkasto katodo s ploščo, iz katere so pravokotno izhajali katodni žarki. Leta 1874 je H. MacLeod sestavil manometer, ki ga je uporabljalo več generacij raziskovalcev.

Leta 1873 je Crookes sestavil radiometer za preučevanje gibalne količine sevanja. Svoja dognanja je povezal z raziskovanjem vakuumskih cevi in leta 1876 zasnoval teorijo o četrtem agregatnem stanju snovi.

Radiometer je bil med leti 1873-1876 zelo popularen v znanstvenih časopisih. Sam Crookes je bil v tem času udeležen tudi pri spiritualističnih raziskavah (Brush 1969 in 1976, 211), kar je gotovo vplivalo na drznost njegovih hipotez. Vendar se je kmalu izkazalo, da razlika tlakov, ki poganja radiometer, izvira iz temperaturnih razlik in ne meri tlaka valovanja.

d) SKLEP: Vakuumska tehnika postane univerzalna znanost

Leta 1879 je Thomas Alva Edison (1847-1931) začel s proizvodnjo žarnic z ogljeno nitko pri tlakih tisočinko tor. V Evropi se je podobna proizvodnja uveljavila šele konec stoletja. Vakuumska tehnika je s tem postala temelj velike industrijske proizvodnje.

Prve monografije o vakuumu so izšle med leti 1906-1926. Z njimi postaneta teorija in eksperiment v vakuumu univerzalni del temeljev fizike (Kansky 1993, 7).

Literatura

- /1/ Asimov Isaac, Biographical Encyclopedia of Science and Technology, London, 1975
- /2/ Brush Stephen in Everitt, Maxwell, Osborne Reynolds and the Radiometer, HSPS, 19(1969)
- /3/ Ganot, Elements de physique, Šesti francoski ponatis iz leta 1856
- /4/ Hittorf, O prevajanju elektrike v plinih, Pogg. Ann. 136 (1869), 1874, 1879. Ponatis v Physical memoirs, Physical Society of London, London, 1889
- /5/ Kansky Evgen in Jenko M., Zgodovinski oris razvoja vakuumske tehnike, v zborniku Vakuumska tehnika za srednješolske predavatelje urednika Bojana Jenka, Društvo za vakuumsko tehniko, Ljubljana, 1993
- /6/ Mladenović Milorad, Razvoj fizike, Električna in magnetizacija, IRO, Građevinska knjiga, Beograd, 1986
- /7/ Puluj J., Radiacijska elektrodna snov in tako imenovano četrto agregatno stanje, Praga, februar 1888, ponatis v Wien..Ber. v štirih delih leta 1889
- /8/ Robida Karl, Vibrations-Theorie der Elektrizität, Izvestja gimnazije Celovec, 1857, 1-37
- /9/ Sparnaay M. J., Adventures in vacuum, North-Holland, Amsterdam, 1992
- /10/ Strnad Janez, Jožef Stefan, Presek 13 (1985) št. 5, 1-64
- /11/ Šubic Simon, Grundzüge einer Molekular-Physik, Wien, 1862, recenzija razprave Karla Robide, Erklärung der Lichterscheinungen, Zeit. Gymn., 13 (1862) 320
- /12/ Yavorsky B. in A. Detlaf, Handbook of Physics, MIR, Moskva, 1975

NOVICE

Strokovni sestanek slovenskih in hrvaških vakuumistov

Na Inštitutu za kovinske materiale in tehnologije (IMT) je bilo 26. maja 1994 2. srečanje slovenskih in hrvaških strokovnjakov s področja vakuumske tehnike in tehnologij. Prvi tovrstni sestanek je bil lansko pomlad na Inštitutu za fiziko v Zagrebu. Tedaj je bilo predstavljenih 29 krajših referatov z naslednjih področij: vakuumska znanost (meritve in proizvodnja vakuuma), tanke plasti, znanost o površinah, fizika plazme, vakuumska metalurgija in nanotehnologije.

Letošnje srečanje sta vsebinsko sestavljali naslednji dve področji:

a) sinhrotron v Trstu in slovenska žarkovna linija sinhrotronske svetlobe; teme predavanj so bile naslednje:

- Osnove sinhrotrona in možnosti njegove uporabe (dr. M. Pleško)
- Metoda EXAFS na slovenski žarkovni liniji (dr. I. Arčon)
- Zahteve za eksperimentalno komoro za analizo površin (mag. D. Cvetko)
- Izdelava VV in UVV elementov pospeševalnika (mag. A. Pregelj in M. Drab)

b) elektronska mikroskopija

- Karakteristike i možnosti elektronskega mikroskopa JEM 2010/STEM (dr. A. Tonejc)
- Visokorazločujoča elektronska mikroskopija (dr. O. Milat)
- SEM i EDS mikroanalize (D. Blagović)
- Tunelsko mikroskopske raziskave kovinskih depozitov na plastnih kristalih (dr. M. Remškar).

Med opoldanskim odmorom je bil organiziran ogled nove naprave za ionsko nitriranje kovin v plazmi (na Inštitutu za kovinske materiale in tehnologije) in vrstičnega tunelskega mikroskopa ter mikroskopa na atomsko silo (na Inštitutu "Jožef Stefan").

Predstavniki obeh društev in inštituta gostitelja so bili z izvedbo in z udeležbo (47 prisotnih) zelo zadovoljni. Po zaključku so v prijateljskem vzdušju sklenili, da bodo leta 1995 srečanje organizirali v "močnejši" zasedbi ter povabili vakuumiste iz sosednjih držav. Srečanje bo najverjetneje sočasno s strokovno delavnico mednarodne zveze za vakuumsko znanost in tehnologije, ki bo na Brdu pri Kranju v maju.

mag. A. Pregelj



NASVETI

Regeneracija Dewarjevih posod

Dewarjeve posode uporabljamo zato, ker so toplotno izolirane od okolice in lahko v njih shranjujemo različne snovi pri neki "stalni" temperaturi. V gospodinjstvih poznamo steklene Dewarjeve posode (termos steklenice ali termovke) za shranjevanje (toplih ali hladnih) pijač ali hrane. V tehniki, pa tudi v biologiji, medicini, farmaciji jih uporabljamo predvsem za shranjevanje utekočinjenih plinov, ki imajo zelo nizke temperature vrelišča (npr. helij 4,2K, vodik 20,3K, dušik 77,4K). Uporabne prostornine teh posod so navadno zelo raznolike, od 1 litra do nekaj tisoč litrov. Manjše Dewarjeve posode so steklene, večje navadno kovinske, ki imajo ohišje ali plašč iz aluminija, da so lažje prenosljive. Skupna značilnost vseh teh posod je, da uporabljajo visoki vakuum kot toplotno "superizolacijo". Kljub temu, da so te posode dobro toplotno izolirane od okolice, pa ne zagotavljajo popolne in stalne izolacije. Iz fizike je znano, da toplota prehaja iz toplejše snovi na drugo, hladnejšo zaradi prevodnosti (kondukcije), sevanja in konvekcije (prenos toplote z molekulami obdajajočega plina). Visoki vakuum, ki omejuje konvekcijo med plaščem ali zunanjo posodo in notranjo, ki je namenjena shranjevanju utekočinjenega plina, je navadno najbolj kritična stvar, vse drugo je bolj ali manj pogojeno s konstrukcijo, ki pa je ne moremo spreminjati. Tlak v tem medprostoru mora biti praviloma nižji od 10^{-4} mbar. Če je višji, npr. 10^{-3} do 10^{-2} mbar se toplotne izgube sicer povečajo, vendar ne toliko, da bi bila uporaba take "dewarce" že neekonomična. Če pa tlak naraste na 10^{-1} mbar, pa je ponovna evakuacija nujno potrebna, ker so izgube (npr. tekočega dušika, ki se v tehniki nizkih temperatur največ uporablja) že tako velike, da onemogočajo normalno delo (eksperimentalno, raziskovalno, proizvodno), če nas stroški "pospešene" nabave utekočinjenega plina (osebno) dovolj ne prizadenejo.

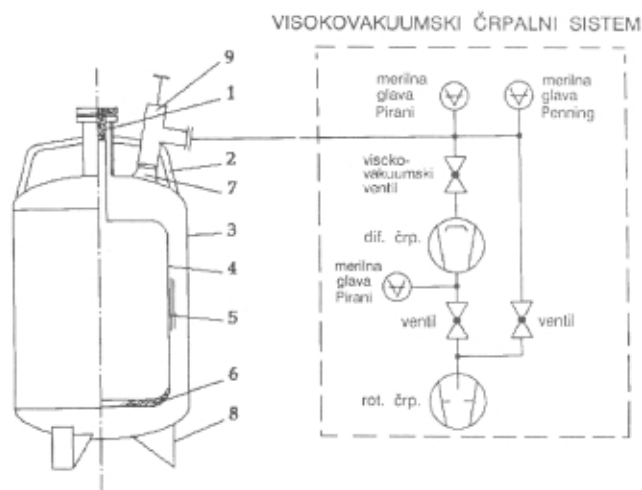
Ker se vakuumisti dobro zavedamo, da vsaka evakuirana posoda pušča, tudi visoki vakuum Dewarjevih posod ni večer. Ker vakuum v teh posodah (tj. v medprostoru med zunanjo in notranjo posodo) ne moremo izmeriti, moramo posredno ugotoviti, kdaj je že skrajni čas, da jo regeneriramo. Proizvajalci Dewarjevih posod za utekočinjene pline, npr. tekoči dušik, navajajo podatek, da smejo biti masne izgube zaradi izparevanja na dan okoli 1% za posode s koristno prostornino nad 500 litrov ter tja do 4% za manjše, npr. 25 l. V splošnem velja, da imajo manjše posode večje izgube, kar je fizikalno popolnoma umevno (manjša prostornina ima proporcionalno večjo površino, ta pa je "odgovorna" za oddajanje oz. sprejemanje toplote).

Izgube utekočinjenega, to je izparelega plina, lahko torej določite sami s tehtanjem posode, kar pa ni vedno priročno.

Drug način merjenja učinkovitosti vakuumske izolacije Dewarjevih posod je naslednji. Posodo napolnimo z vročo vodo (npr. 95°C) in merimo njeno temperaturo vsakih nekaj ur (predvidevamo, da je okoliška temperatura prostora stalna, npr. 20°C). Narišemo lahko tudi diagram odvisnosti temperature vode od časa. Po prvih 10 urah sme pasti temperatura za 25%, v našem primeru na 70°C, tj. 2,5% na uro. Pri 5% na uro (pri posodah do 25 l) pa je učinkovitost vakuumske izolacije že na kritični meji; posodo bo potrebno regenerirati.

Potek regeneracije ali ponovnega črpanja na visoki vakuum

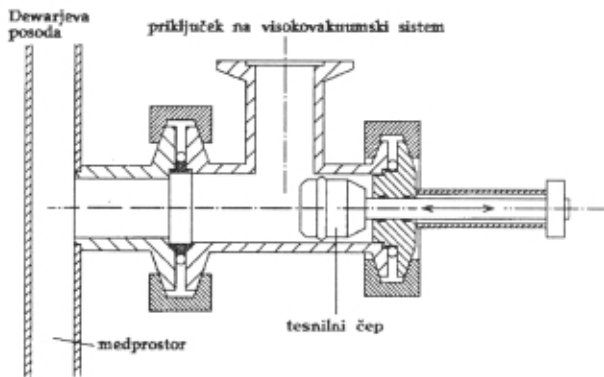
Praktično se dajo regenerirati le kovinske Dewarjeve posode (pa tudi razne vrste kriostatov, vakuumsko izoliranih cevi za pretakanje utekočinjenih plinov itd), ki imajo vgrajeno posebno odprtino, zatesnjeno s tesnilnim čepom (ventilom), skozi katero lahko ponovno evakuiramo medprostor. Različni proizvajalci uporabljajo različne izvedbe zapiranja s čepi, ki se jim morajo prilagoditi popravilalci s svojimi priključki. Slika 1 shematsko prikazuje črpalni sistem za visoki vakuum, ki ga uporabljamo za doseganje tlakov, ki so nižji od $1 \cdot 10^{-4}$ mbar. Poleg črpalk (rotacijske in difuzijske) ter merilnika (Pirani-Penningov vakuumeter), potrebujemo še specialni ventil, ki



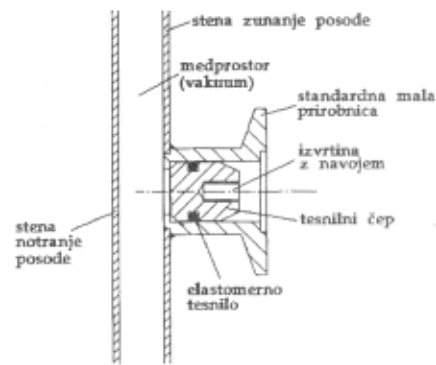
Slika 1. Shematski prikaz visokovakuumskega črpalnega sistema za črpanje Dewarjevih posod za shranjevanje utekočinjenih plinov (npr. tekoči dušik ali helij)

Sestava Dewarjeve posode:

- 1 pokrov, 2 - ročaj, 3 - zunanja posoda,
- 4 - notranja posoda, 5 - izolacija,
- 6 - absorber, 7 - vakuumski priključek,
- 8 - noga, 9 - specialni ventil



Slika 2. Specialni ventil za izvlečenje tesnilnega čepa pod vakuumom (čep izvlečen)



Slika 3. Črpalni nastavek na Dewarjevi posodi s tesnilnim čepom in elastomernim tesnilom

ga prispojimo na črpalni nastavek Dewarjeve posode (sl. 2). Na sliki 3 je le-ta prikazan v preseku. Njegova naloga je, da omogoči pod vakuumom izvlečenje tesnilnega čepa, tako da je omogočeno črpanje, po končanem črpanju pa ponovno zaprtje (zatesnitev), kot je prikazano na sliki 2. Pri regeneraciji ali ponovnem evakuiranju je potrebno ugotoviti tudi vakuumsko tesnost posode (medprostora). Le-ta mora biti boljša od 10^{-6} mbar l/s, teoretično pa bi morala biti še za nekaj dekad boljša. Pri vzdrževanju visokega vakuumu v Dewarjevi posodi samodejno prispeva hlajenje notranje stene (ko je v posodi npr. tekoči dušik), recimo mu kriostatsko hlajenje. Hlajene stene posode delujejo namreč kot adsorpcijska

črpalna. Ko torej natočimo v posodo npr. tekoči dušik ali helij, se vakuum v medprostoru izboljša. V tem medprostoru je navadno še nek trdni izolant ter absorpcijska snov (zeolit), ki veže preostale (residualne) pline oz. pare. Pri ponovnem črpanju ju je treba dobro razpliniti, kar traja brez dodatnega pregrevanja nekaj ur dlje.

Na Institutu "Jožef Stefan" opravljamo regeneracije Dewarjevih posod, kriostatov in "transfer" cevi za lastne potrebe. Pripravljeni pa smo pomagati tudi zunanjim naročnikom, našim bralcem.

Dr. Jože Gasperič,
Institut "Jožef Stefan",
Jamova 39, 61111 Ljubljana

IZOBRAŽEVANJA V LETU 1994

Društvo za vakuumsko tehniko Slovenije

organizira že več kot dve desetletji različne strokovno izobraževalne tečaje s področja vakuumistike. Za leto 1994 razpisujemo naslednje:

1. Vzdrževanje vakuumskih naprav

(15.-17. november)

Na tečaju bo predvsem obravnavana tematika, ki jo srečujemo v tehniki grobega vakuumu, to je: delovanje, vzdrževanje in popravila rotacijskih črpalk, pregled in uporaba različnih vrst črpalk, ventilov in drugih standardnih elementov, meritve vakuumu, hermetičnost in odkrivanje netesnosti v vakuumskih sistemih, materiali za popravila ter tehnike čiščenja in spajanja. Tečaj bo trajal 20 ur, od tega več kot tretjina praktičnih prikazov in vaj. Cena tečaja je 24.000 SIT. Vsak tečajnik prejme tudi brošuro "Vzdrževanje vakuumskih naprav" in potrdilo o opravljenem tečaju.

2. Osnove vakuumske tehnike

(18.-20. oktober)

Tečaj podrobneje obravnava ista področja kot prvi, poleg tega pa še: pomen in razvoj vakuumske tehnike, fizikalne osnove, črpalke za visoki vakuum, tankoplastne in druge vakuumske tehnologije, čiste postopke, analize površin ter doziranje plinov, čiščenje in preiskave plinov - skupno 22 ur z vajami in ogledom Instituta za elektroniko in vakuumsko tehniko. Cena tečaja je 20.000 SIT. Udeleženci

prejmejo zbornik predavanj "Osnove vakuumske tehnike" in potrdilo o opravljenem tečaju.

3. Vakuumska tehnika za predavatelje srednjih šol (avgust, september, november)

Vsebina tečaja v obliki delavnice je podobna kot pri "Osnovah vakuumske tehnike". Poudarek je na prikazu fizikalnih pojavov v vakuumu in na predstavitvi pomembnosti vakuumskih postopkov v sodobnih tehnologijah. Več je vaj, ki so izbrane tako, da jih je možno z nekaj osnovne opreme izvajati tudi v šolskih laboratorijih za dijake. V delavnico je vključena tudi izdelava seminarske naloge po pravilniku Ministrstva za šolstvo in šport, ki udeležbo na tej delavnici točkuje z 1 točko pri dopolnilnem izobraževanju.

Vsi tečaji se bodo pričeli ob 8,00 uri v knjižnici Instituta za elektroniko in vakuumsko tehniko, Teslova 30, Ljubljana.

Prosimo zainteresirane, da se informativno prijavijo čimprej, za dokončno potrdilo udeležbe pa velja kopija položnice o plačilu - najkasneje štiri dni pred pričetkom tečaja, na naslov: **Društvo za vakuumsko tehniko Slovenije, Teslova 30, 61111 Ljubljana (št. ŽR: 50100-678-52240).**

Prijave sprejema organizacijski odbor (Koller, Spruk, Mozetič, Nemanič), ki daje tudi vse dodatne informacije; (tel. 061 123-13-41).

I.O. DVTS

balzers

Your partner for advanced vacuum technology

Good news!

We have a local cooperation-partner for you:

MR. SLAVKO ŽIŽEK

c/o Scan d.o.o.

Zastopniško Servisno Podjetje

Breg ob Kokri 7

SLO-64205 Preddvor

Tel: 064/45383

Fax: 064/45050

Mr. Žižek is looking forward to your inquiries and would be pleased to hearing from you soon.

balzers

Balzers Hochvakuum GesmbH

Diefenbachgasse 35

A-1150 Vienna

Tel.: +43/1/894 17 04

Fax: + 43/1/894 17 07



PRODAJNI PROGRAM

Vakuumske črpalke:

- rotacijske vakuumske črpalke in pribor - eno in dvostopenjske, od 1 do 1200 m³/h
- Roots vakuumske črpalke od 150 do 13.000 m³/h
- črpalke z zapiralno loputo, eno in dvo-stopenjske, do 250 m³/h
- dvostopenjske membranske in ejektorske vakuumske črpalke
- difuzijske črpalke od 40 do 50.000 l/s
- turbomolekularne črpalke od 50 do 3.500 l/s in pribor
- sorpcijske črpalke, kriočrpalke, ionsko-getske in sublimacijske titanske črpalke

vakuumski črpalni sistemi:

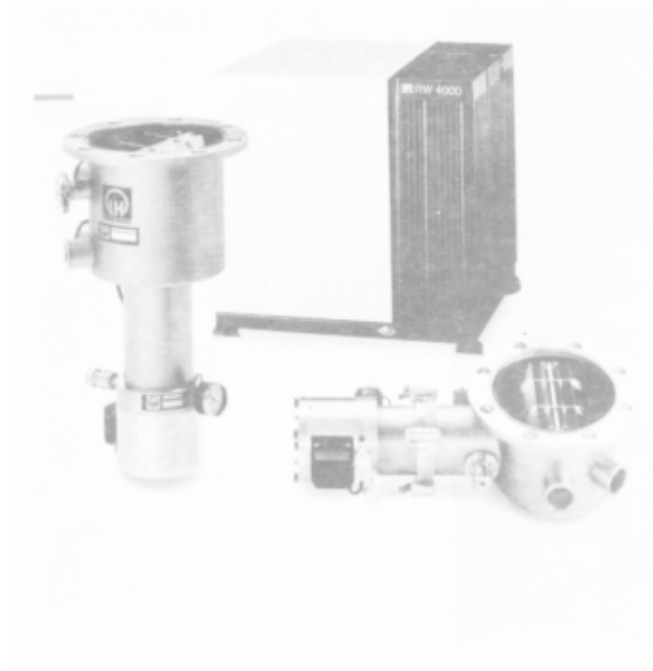
- za kemično in drugo industrijo

vakuumski ventili:

- pretočni ali kotni KF, ISO-K, ISO-F od 2 do 1.000 mm,
- loputni in UVV ventili

vakuumske prirobnice:

- serije KF, ISO-K, ISO-F in UHF, objemke in steklena okna



Kriočrpalke



Turbomolekularne črpalke

mehanske in električne prevodnice

merilniki vakuuma in kontrolni instrumenti:

- od 1.10⁻¹² do 2.000 mbar, absolutni ali merilniki delnih tlakov

procesni regulatorji

detektorji netesnosti (prepuščanja) in sistemi

- helijski, frigenjski detektorji

masni spektrometri in pribor

- od 1 do 200 ame

IZDELAVA STROJEV IN TEHNOLOGIJE ZA:

- **skupina UB** - trdi sloji, kondenzatorske in pakirne folije, naparevanje velikih površin, npr. steklo, naparevanje video in audio trakov, CD in video plošče, plošče za shranjevanje podatkov
- **skupina UC** - fina optika, očala (komponente - merjenje tankih plasti, elektronski topovi), LCD prikazalniki, okrasne tanke plasti, plasti za mikro-elektroniko, naprave za izdelavo kristalov
- **skupina UM** - vakuumske indukcijske peči (tudi za vlivanje), vakuumska metalurgija

ZASTOPSTVO IN SERVIS

MEDIVAK

MEDIVAK d.o.o., Šolska ulica 21, 61230 Domžale
Tel.: (061) 713-060, Fax: (061) 713 060

SCAN

ZASTOPNIŠKO SERVISNO PODJETJE, Breg ob Kokri 7,
64205 PREDDVOR
d.o.o. Tel. 064/45-383, Fax 064/45-050

DA NE BOSTE REKLI, DA VAM NISMO POVEDALI ...



ČE MORATE SVOJ KONTEJNER POLNITI DNEVNO ALI TEDENSKO ...,

ČE HRANITE SVOJO DEWARJEVO POSODO V HLADILNIKU ...,

POTEM

POKLIČITE NAS.

DEWARJEVE POSODE, KI JIH PRODAJAMO, SO LAHKE, PRIROČNE IN PREDVSEM DOLGO OHRANIJO TEKOČI DUŠIK. IZDELANE SO IZ NERJAVNEGA JEKLA ALI ALUMINIJA IN SO VELIKE OD 0,5 L DO 1000 L ALI VEČ.

ZASTOPSTVO
AEG
OLYMPIA

Direktni uvoz nam je omogočil
še bolj znižati cene **računskih,**
pisalnih in fotokopirnih strojev
vrhunske kvalitete. Po tako
nizkih cenah jih na sloven-
skem tržišču še ni bilo. Redna
preskrba z rezervnimi deli je
zagotovljena.

2 leti garancije in lasten servis;
AEG OLYMPIA in **olivetti**



olivetti

Registrske blagajne,
računski in fotokopirni
stroji ter potrošni
material zanje po
izredno nizkih cenah.

TRGOVINA-SERVIS

KOTAR

SLOVENIJA, 61115 Ljubljana, Zihlerova c. 6
tel.: (386) 061/125-71-64, 125-72-20, 222-313



PC
KOTAR

- * računalniki
- * konfiguracije po vaših željah in potrebah
- * obnovljiva garancija na posamezne komponente

3 letna garancija

Samo najboljši analitski instrumenti so dovolj dobri za nas in naše stranke. Da so res najboljši, pove že njihova znamka, za njihovo uglasitev pa poskrbimo mi.

Področja uglašenosti naših inštrumentov

- biotehnologija
- atomska spektroskopija
- ICP
- ICP-MS
- upravljanje podatkov
- GC-IR
- FT-IR
- elementna analiza
- termična analiza
- LC
- LC-MS
- GC
- GC-MS
- UV/VIS
- fluorescenca



KemoAnalitika

družba z omejeno odgovornostjo
zastopstvo Perkin Elmer za Slovenijo
Rožna dolina V/24
tel. 061 / 274-231
fax 071 / 123-1230