

ICONISMUS XI



VAKUUMIST

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



LJUBLJANA, JULIJ 2000

ISSN 0351-9716

LETNIK 20, ŠT. 2, 2000

UDK 533.5.62:539.2:669-982

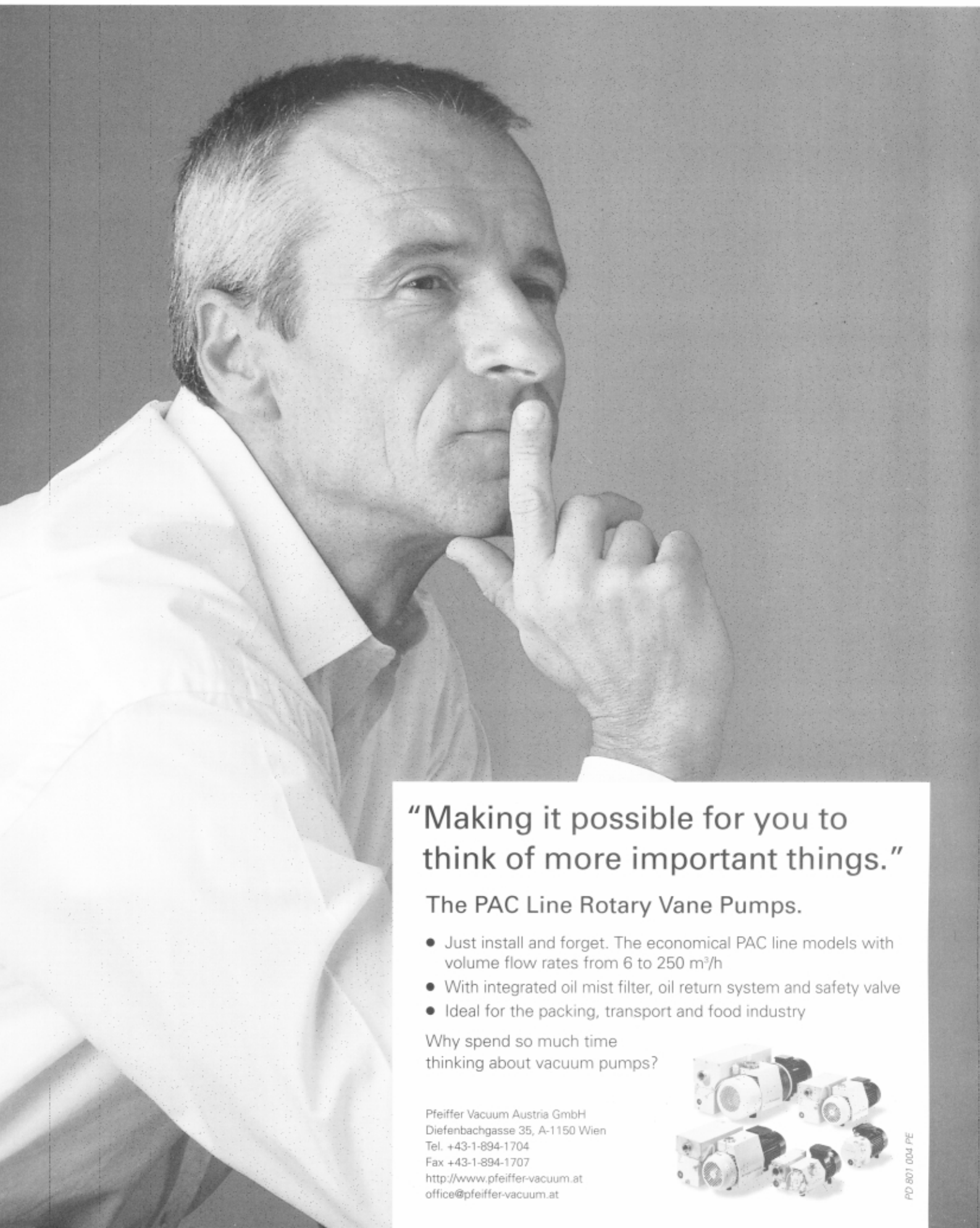


SCAN d.o.o., zastopniško servisno podjetje
Breg ob Kokri 7, 4205 Preddvor, Slovenija
Tel. +386 64 458 020, Fax +386 64 458 0240

PFEIFFER



VACUUM



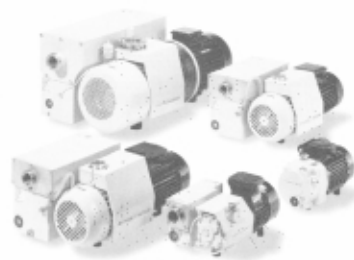
**"Making it possible for you to
think of more important things."**

The PAC Line Rotary Vane Pumps.

- Just install and forget. The economical PAC line models with volume flow rates from 6 to 250 m³/h
- With integrated oil mist filter, oil return system and safety valve
- Ideal for the packing, transport and food industry

Why spend so much time
thinking about vacuum pumps?

Pfeiffer Vacuum Austria GmbH
Diefenbachgasse 35, A-1150 Wien
Tel. +43-1-894-1704
Fax +43-1-894-1707
<http://www.pfeiffer-vacuum.at>
office@pfeiffer-vacuum.at



VSEBINA

- ☐ Sol-gel postopek za pripravo luminescenčnih spojin, 1. del (L. Županc-Mežnar)
- ☐ Biokompatibilnost materialov za izdelavo umetnih kolčnih sklepov (A. Minovič, I. Milošev)
- ☐ Določanje koncentracije atomarnega kisika s titracijo (A. vesel, M. Mozetič, A. Ricard)
- ☐ Merjenje tlaka v vakuumski tehniki (S. Južnič)
- ☐ NASVETI
- ☐ NOVICE - OBVESTILA

Obvestilo

Naročnike Vakuumista prosimo, da čim prej poravnate naročnino za leto 2000.

Cena štirih števil, kolikor jih bo izšlo v letu, je 2000,00 tolarjev.

SPONZORJI VAKUUMISTA:

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

- ☐ VAKUUMIST
- ☐ Izdaja Društvo za vakuumsko tehniko Slovenije
- ☐ Glavni in odgovorni urednik: dr. Peter Panjan
- ☐ Uredniški odbor: mag. Andrej Demšar, dr. Jože Gasperič (urednik za področje vakuumске tehnike in sistemov), dr. Bojan Jenko, dr. Monika Jenko (urednica za področje vakuumске metalurgije), dr. Stanislav Južnič, Janez Kovač, dipl. ing., dr. Ingrid Milošev, dr. Miran Mozetič, dr. Vinko Nemanič, Marjan Olenik, dr. Boris Orel, mag. Andrej Pregelj, dr. Vasilij Prešern in dr. Anton Zalar
- ☐ Lektor: dr. Jože Gasperič
- ☐ Korektor: mag. Miha Čekada
- ☐ Naslov: Uredništvo Vakuumista, Društvo za vakuumsko tehniko Slovenije, Teslova 30, 1000 Ljubljana, tel. (061)177 66 00
- ☐ Elektronska pošta: DVTs.group@guest.arnes.si
- ☐ Domača stran DVTs: <http://www2.arnes.si/guest/ljdvt/index.htm>
- ☐ Številka žiro računa: Društvo za vakuumsko tehniko Slovenije, 50101-678-52240
- ☐ Oblikovanje naslovne strani: Ignac Kofol
- ☐ Grafična obdelava teksta: Jana Strušnik
- ☐ Tisk: Littera picta, d.o.o., Rožna dolina, c. IV/32-36, 1000 Ljubljana
- ☐ Naklada 400 izvodov

SOL-GEL POSTOPEK ZA PRIPRAVO LUMINESCENČNIH SPOJIN (1. del)

Lea Županc-Mežnar, Inštitut za tehnologijo površin in optoelektroniko, Teslova 30,
1000 Ljubljana

Preparation of luminescent films by sol-gel technique (Part I)

ABSTRACT

Sol-gel method enables the preparation of homogeneous and pure materials. From the sol state various special forms of the products can be obtained such as thin films, plates, monoliths, fibers and monosized powders. The advantages that sol-gel method offers can also be applied to solid luminescent material (phosphor) preparation. In the first part the main properties and applications of luminescent materials are presented together with the fundamental principles of sol-gel process. Two synthesis routes are shown for the preparation of $\text{SnO}_2\text{:RE}^{3+}$ and $\text{SiO}_2\text{:RE}^{3+}$ luminescent compounds.

POVZETEK

Sol-gel postopek omogoča sintezo čistih in homogenih snovi. Iz pripravljenega sola kot izhodne spojine lahko pripravimo različne oblike končnega produkta: tanke plasti, ploščice, monolite, vlakna ali prahove, katerih delci imajo želeno morfologijo - obliko in velikost delcev. Vse navedene prednosti sol-gel metode so odgovor na zahteve pri luminescenčnih snoveh.

V prvem delu so predstavljene najpomembnejše lastnosti in uporaba luminescenčnih snovi ter osnove sol-gel postopkov. Podani sta dve sintezni poti za pripravo $\text{SnO}_2\text{:RZ}^{3+}$ in $\text{SiO}_2\text{:RZ}^{3+}$ luminescenčnih spojin.

1 Uvod

Luminescenčna snov ali luminofor (angl. phosphor) je trdna snov, ki pretvarja določeno vrsto energije v elektromagnetno valovanje /1-3/. Luminescenčne snovi morajo imeti ustrezne morfološke značilnosti (okrogla zrna s premerom pribl. 1 mikrometer), optične lastnosti (barva izsevane svetlobe, čas pojemanja svetlosti po končanem vzbujanju, učinkovitost) in veliko kemijsko stabilnost, da snov ohrani svoje lastnosti med postopkom nanašanja plasti in vzbujanjem.

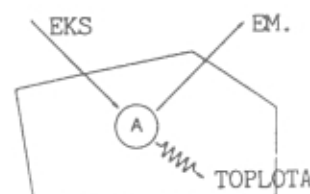
Luminescenčne snovi srečujemo na vsakem koraku, najdemo jih v fluorescenčnih svetilih ali njihovih pomajšanih različicah, varčnih žarnicah, v osrčju laserjev, so sestavni del zaslonov pri računalnikih ali pa televiziji, rentgenskih aparatih itn. (tabela 1). Če snov segrevamo, oddaja infrardeče valovanje, medtem ko luminescenčne snovi najpogosteje sevajo v vidnem delu spektra.

Opisanih je mnogo vrst luminescence, ki se med seboj razlikujejo glede na način vzbujanja in se po njem tudi imenujejo. Če v visokem vakuumu zberemo snop elektronov in ga potem vodimo po zaslonu, imenujemo pojav **katodoluminescenca** /4/. To je osnovni princip delovanja velike in najstarejše družine prikazovalnikov - katodnih elektronk. Navadne katodne elektronke imajo eno elektronsko puško, ploskovni prikazovalniki pa emitirajo elektrone iz nove generacije hladnih katod (angl. field emitters, /5/).

Pojav **fotoluminescence**, kjer snov vzbujamo z UV-žarki, se izkorišča v industriji fluorescenčnih svetil /6,7/, pa tudi pri proizvodnji trdninskih laserjev /8/. **Elektroluminescenčne** snovi sevajo svetlobo, če skozi nje steče električni tok /9/. Plazemski prikazovalniki delujejo na osnovi iono- ali anodoluminescence /10,11/. Če neko

snov vzbujamo z visokoenergijskimi rentgenskimi žarki, je pojav znan kot **rentgenoluminescenca** /3/, **kemoluminescenca** pa je emisija svetlobe kot posledica energije, ki se sprosti pri kemijski reakciji. **Bioluminescenca** srečamo pri živih organizmih, npr. globokomorskih ribah in kresnicah. Manj znani pojavi so še: **triboluminescenca** (trenje), **radioluminescenca** (radioaktivne snovi), **sonoluminescenca** (zvok visokih frekvenc) in **termoluminescenca** (višja temperatura).

Pri vzbujanju zrna luminescenčne snovi potekajo naslednji procesi: aktivator absorbira valovanje, s katerim snov vzbujamo, zaradi česar preide v vzbujeno stanje (slika 1). Iz vzbujenega stanja se vrne v osnovno, pri tem pa izseva svetlobo. Proces, ki tekmuje z luminescenco, je nesevalni, kjer se energija vzbujenega stanja porabi za vzbujanje višjih vibracijskih stanj osnovne mreže (za segrevanje). Pri $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:Cr}^{3+}$ (rubin) in $\text{Y}_2\text{O}_3\text{:Eu}^{3+}$ (rdeč luminofor za izdelavo zaslonov ali svetil) sta osnovni mreži aluminijev in itrijev oksid, aktivatorja pa kromov in evropijev ion, oba v oksidacijskem stanju 3+.



Slika 1: Luminescenčni ion (A) v osnovni mreži vzbujamo (eks), pri tem lahko odda energijo v obliki svetlobe (em.) ali toplote

Pri spremljanju luminescenčnih procesov sta pomembna emisijski in ekscitacijski spekter ter razmerje sevalnih in nesevalnih prehodov, ki določa učinkovitost luminescenčne snovi. $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:Cr}^{3+}$, ki daje temnordeč odziv pri vzbujanju z UV ali vidno svetlobo, je preučeval Becquerel že leta 1867. Za vzbujanje je uporabil kar sončno svetlobo. Ugotovil je, da potekata absorpcija in emisija le na ionu Cr^{3+} , osnovna mreža brezbarvnega Al_2O_3 pa v optičnih procesih ne sodeluje in se uporablja le kot nosilec (gostitelj) za vgradnjo aktivatorja.

Na sliki 2 je prikazan proces, kjer energijo vzbujanja absorbirajo atomi enega elementa (sensitizer, S) in jo potem oddajo atomom aktivatorja. Primer je luminofor s kemijsko sestavo $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F:Sb}^{3+}, \text{Mn}^{2+}$, ki se uporablja v fluorescenčnih svetilih. UV-svetlobo absorbira le antimon, emisija pa lahko poteka tako na ionih Sb^{3+} (modra svetloba) kot na Mn^{2+} (rumena svetloba). Če v bližini vzbujenega iona Sb^{3+} ni ionov Mn^{2+} , luminofor emitira le modro svetlobo. Procese ponazarjajo naslednje enačbe:

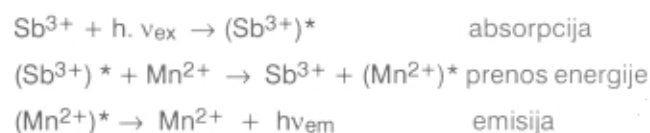


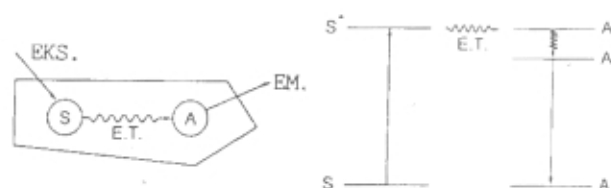
Tabela 1: Načini vzbujanja luminescenčnih snovi in naprave, v katerih se uporabljajo

vzbujanje	naprave		
Elektroni v vakuumu (1-30 kV)	Katodna elektronka v televizorju	Barvna TV Črno-bela TV Projekcijska TV Iskalo pri kameri	
	Katodna elektronka kot zaslon pri PC	Barvna Monokromatska	
	Merilne katodne elektronke	Osciloskop Osciloskop s spominom	
	Druge elektronke	"Flying spot scanner" Radar	
	Vakuumski fluorescenčni prikazovalnik	Izpisi nizke ločljivosti	
(1-10 kV)	Prikazovalnik s hladnimi katodami	PC-zaslone	
	Veliki zasloni za zunanjo uporabo		
UV-žarki (254 nm)	Fluorescenčna svetila	Svetila za široko porabo	Širokopasovni tip Tribarvni tip
		Posebna uporaba	LCD osvetlitev Zunanji prikazovalniki Kopirni stroji V medicini V kmetijstvu
(250-400 nm)	Visokotlačna živosrebrna žarnica	Ulične svetilke	
(UV v vakuumu)	Plazemski prikazovalnik Neonski znaki, neonske cevi	PC-zaslone	
UV-vidna-IR	Luminescenčne barve in pigmenti, označbe, pretvorba IR-vidna Laserji		
Visokoenergijska sevanja (rentgenski žarki idr.)	Profesionalne naprave za raziskave v fiziki in medicini	Zaslone za ojačanje slike Scintilatorji Slikovni ojačevalniki (vhodni zaslon) Rtg.-zaslone Dozimetri	
Električno polje	Elektroluminescenčni (EL) prikazovalniki	Tankoplastni EL Debeloplastni EL Svetleče diode Polprevodniški laserji Za osvetlitev LCD	

Koncentracija luminescenčnih centrov je navadno 1 mol%. Pri nekaterih luminoforjih pa je koncentracija aktivatorja tudi 100%, kar kaže na precej zapleteno naravo teh snovi. Najbolj znan primer je CaWO_4 , kjer je volframatna skupina luminescenčni center in hkrati gradbena enota, saj osnovno mrežo sestavljajo ioni Ca^{2+} in skupine WO_4^{2-} . Uporablja se pri rentgenskih napravah, lahko pa jo vzbujamo tudi z UV-svetlobo, kar izkoriščajo rudarji pri iskanju volframove rude. Podrobneje so lastnosti luminescenčnih snovi opisane v literaturi /3, 12-14/.

V Sloveniji so v letih od 1986-1990 potekale raziskave na področjih vakuumske optoelektronike /15/ in novih materialov v profesionalni elektroniki /16/. Pripravljene in karakterizirane so bile tankoplastne elektroluminescenčne (EL) strukture ZnS:Mn z napajanjem v vakuumu /17/ ter debeloplastne EL strukture

ZnS:Mn,Cu /18,19/. Prav tako sta bili razviti dve vrsti miniaturnih katodnih elektronk /20,21/.



Slika 2: Prenos energije vzbujanja (energy transfer, E.T.) z atoma S na atom aktivatorja A; vzbujena stanja atomov aktivatorja so označena z zvezdico A*

2 Sol-gel postopek

Naj na kratko predstavim kemijske in fizikalne osnove sol-gel postopka, ki zajemajo naslednje faze: pripravo sola, geliranje sola in odstranitev topila iz gela v fazah sušenja in termične obdelave. Sol-gel raziskave so v zadnjih dvajsetih letih doživele močan razcvet (22-24). Preučili so posamezne faze sol-gel procesa in postavili trdne temelje za bodoče tehnološke razvojne dosežke. V začetku so bile študije posvečene predvsem silicijevemu oksidu in silikatnim steklom, kasneje pa se je preučevanje razširilo na mnoge keramične in kompozitne materiale. Sol-gel postopek so sprva uporabljali za nanašanje tankih plasti in za pripravo prahov, kasneje pa tudi za proizvodnjo vlaken in večjih predmetov iz stekel. Postopek ima naslednje prednosti: nižje temperature pri procesiranju, visoko homogenost in čistočo produktov ter možnost priprave različnih procesov.

Sol lahko pripravimo iz raztopin anorganskih soli ali organskih snovi (alkoksidov). Sestavljajo ga lahko kompaktni delci ali polimerne verige, ki jih z optičnim mikroskopom ne vidimo. Koloidni delci imajo nekatere specifične lastnosti, ki izhajajo iz njihovega velikega razmerja med površino in volumnom. V koloidni suspenziji so delci veliki od 1 do 1000 nm in je vpliv sile težnosti na delce zanemarljiv, nanje delujejo le sile kratkega dosega, kot so van der Waalsove sile, in interakcije zaradi naboja na površini. Za koloidne suspenzije je značilno Brownovo gibanje. Prekursor ali izhodna spojina za pripravo koloida je sestavljena iz kovinskega iona, obdanega z različnimi ligandi. Prekursorji so lahko anorganske soli (ne vsebujejo ogljika) ali organske spojine, kot je npr. alkoksid $\text{Si}(\text{OEt})_4$. Alkoksi

skupina je ligand, ki ga dobimo, če alkoholu, npr. metanolu (CH_3OH), odvzamemo proton ($\bullet\text{OCH}_3$). Silicijev atom je vezan na alkilno skupino preko kisika.

Koloidni delci se lahko povežejo v neurejeno in po celotnem volumnu razvejeno mrežo in pri tem nastane **gel**. Potekata dve osnovni reakciji: **hidroliza**, kjer pri prekursorju pride do zamenjave alkoksi-skupin s hidroksilnimi ($-\text{OH}$) skupinami, in **(poli)kondenzacija**, kjer pride do povezovanja med hidroksilnimi skupinami. Ker je izhodiščna snov anorganska sol v vodni raztopini ali organska spojina (alkoksid) v organskem topilu, ki omogoča tvorbo mreže, ločimo dva osnovna postopka sol-gel sinteze: anorgansko ali koloidno in organsko ali alkoksidno.

Anorganski ali koloidni postopek. Hidroliza vodne raztopine prekursorja, ki je anorganska sol, npr. nitrat, klorid ali acetat, poteče ob spremembi pH, sočasno s kondenzacijo [22]. Kadar dobimo agregate koloidnih delcev v dispergirnem sredstvu ali suspenzijo, lahko oborino **peptiziramo** z dodatkom elektrolita (kisline ali baze), kar povzroči ponovno razdružitev delcev. Pri dodatku elektrolita spremenimo potencial površine koloidnih delcev in tako vplivamo na njihovo stabilnost v raztopini. Primer sinteze anorganskega sola za pripravo spojine $\text{SnO}_2:\text{RZ}$ ($\text{RZ} = \text{Eu}$, Ce ali Tb) je prikazan na sliki 3, morfologija dobljenih gelov po sušenju pa na sliki 4.

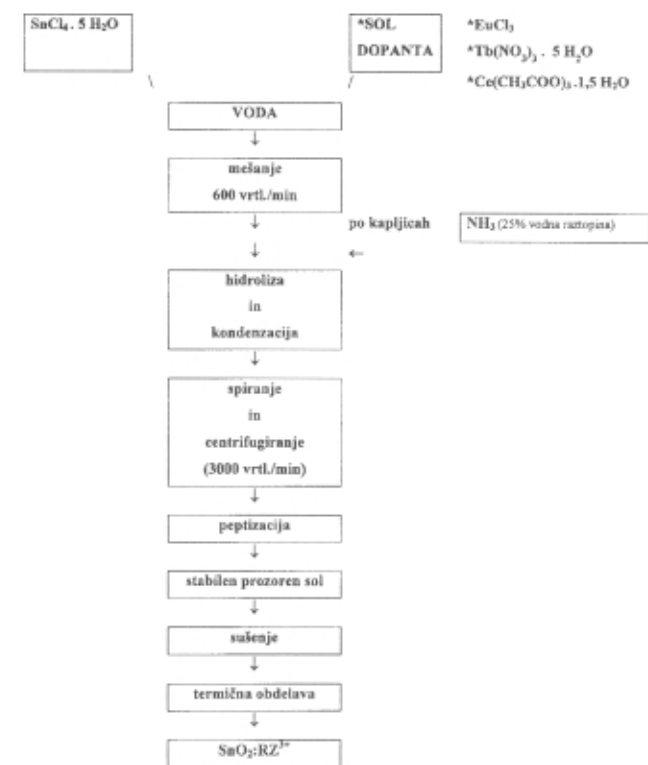
Organski ali alkoksidni postopek. Pri alkoksidni poti uporabljamo kot prekursor kovinski alkoksid, spojino, kjer je na kovino preko kisika vezana alkilna veriga poljubne dolžine. Glede na parametre (izbran katalizator je kislina ali baza) lahko nastanejo različne oblike produktov: koloidne disperzije, koloidni geli, polimerni geli ali oborine. Tabela 2 prikazuje primer sestave sola, ki je osnova za pripravo prozornih monolitnih gelov spojin $\text{SiO}_2:\text{RZ}$. Morfologija nedopiranega monolita je prikazana na sliki 5.

3 Sklepi

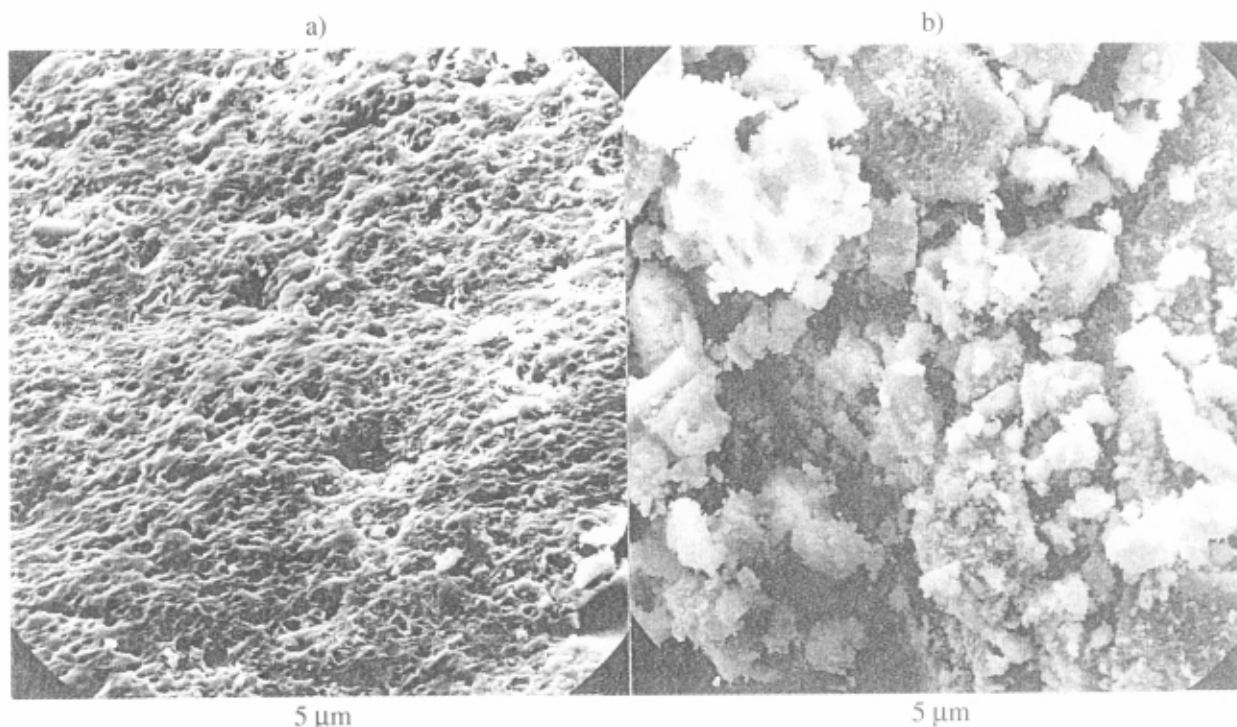
Dejstvo, da kar 90 odstotkov informacij prihaja v možgane skozi oči, s pridom ozkorišča informacijska tehnologija. Sto let stara dama - katodna elektronka ima mnogo prednosti pred ostalimi prikazovalniki in le eno slabost, preobilna je. Nadomeščajo jo ploskovni (flat panel) prikazovalniki, ki so v zadnjem desetletju doživeli velik razcvet. Luminescenčne snovi, primerne za katodno elektronko, pa ne ustrezajo pogojem delovanja v ploskovnih prikazovalnikih, zato zavzeto iščejo nove spojine in nove sintezne poti, med katerimi ima sol-gel metoda zagotovo pomembno mesto.

Tabela 2: Sestava sola za pripravo luminescenčnih $\text{SiO}_2:\text{RZ}$ -spojin

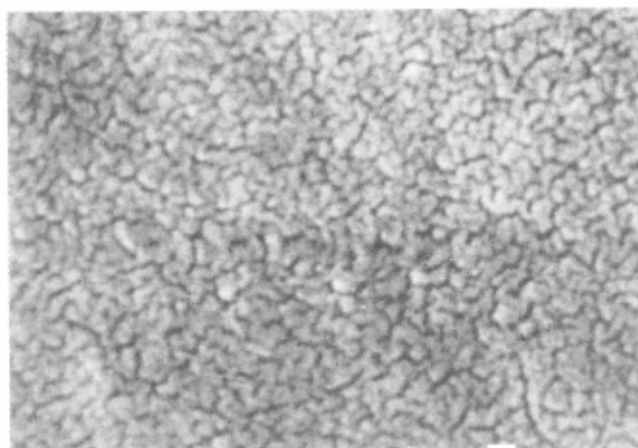
TEOS	12,5 g	
etanol	18,8 g	
H_2O	11,8 g	
5 mol% dopanta (RZ)	$\text{Ce}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot 1,5 \text{ H}_2\text{O}$ (344 mg) Eu_2O_3 (176 mg) $\text{Tb}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot 5 \text{ H}_2\text{O}$ (336 mg)	
HCl (37 mas.%)	0,15 g	



Slika 3: Shematski prikaz priprave mešanega gela Sn-RZ^{3+} in končnega produkta - luminescenčnega prahu $\text{SnO}_2:\text{RZ}^{3+}$ ($\text{RZ} = \text{Eu}$, Ce ali Tb)



Slika 4: a) Morfologija površine gela $\text{SnO}_2:8\text{mol}\%\text{Eu}$, pripravljenega iz vodnega sola;
b) delci kserogela $\text{SnO}_2:8\text{mol}\%\text{Eu}$, pripravljenega iz acetatnega sola [25]



Slika 5. SEM-posnetek morfologije monolita SiO_2
(katalizator pri hidrolizi: HCl) po segrevanju do
 $1000\text{ }^\circ\text{C}$ [25]

4 Literatura

1. Phosphor handbook, S. Shionoya, W.M. Yen, eds., CRC Press, Boca Raton, 1999
2. R.C. Ropp, Luminescence and the Solid State, Elsevier, Amsterdam, 1991
3. G. Blasse, B.C. Grabmaier, Luminescent materials, Springer-Verlag, Berlin, 1994
4. P.A. Keller, The cathode-ray tube, technology, history, and application, Palisade Press, New York, 1991
5. J.M. Kim, N.S. Lee, J.E. Jung in drugi, Development of high voltage operated 5,2" full color field emission displays, Technical Digest of the 12th International Vacuum Microelectronics Conference, Darmstadt, 1999, 54-55
6. K.H. Butler, Fluorescent lamp phosphors, Pennsylvania State University Press, 1980
7. Proc. 5th International Symposium on the science and technology of light sources, York, 1989
8. CRC Handbook of laser science and technology, Vol.I, Laser and masers, M.J. Weber, ed., CRC Press, Boca Raton, 1982
9. T. Nire, T. Watanabe, N. Tsurumaki, A. Miyakoshi, S. Tanada, Electroluminescence, Springer Proceedings in Physics, 38, S. Shionoya, H. Kobayashi, eds., Springer, Heidelberg, 1989
10. E. Tannas, Flat-panel displays and CRTs, Van Nostrand Reinhold, New York, 1985
11. J. Koike, Present and future prospects of phosphors for plasma display, Proc. IIIrd International Conf. on Display Phosphors, 1997, 13-16
12. A. Wedam, P. Starič, V. Nemanič, L. Županc-Mežnar, S. Južnič, Sto let Braunove elektronke - začetki sodobne televizije, M. Pavlič (ured.), Tehniška založba Slovenije, 1997
13. L. Županc-Mežnar, Luminescentne snovi (I. del), Vakuumist, 16 (1996), 14-19
14. L. Županc-Mežnar, Zasloni za katodne elektronke (II. del), Vakuumist, 16 (1996), 13-17
15. B. Jenko, Vakuumska optoelektronika, RSS, Ljubljana, 1990
16. M. Jenko, E. Kinsky, A. Banovec, R. Tavzes, M. Murko-Jezovšek, Novi materiali, tehnologije in preiskovalne metode. Raziskave tankih plasti za komponente profesionalne elektronike, RSS, Ljubljana, 1986
17. B. Stariha, Študij tankoplastne elektroluminescentne strukture ZnS:Mn , diplomsko delo, Ljubljana, 1986
18. B. Paradiž, Procesi formiranja in vpliv atmosfere na električne in svetlostne karakteristike debelooplastne ZnS:Mn,Cu elektroluminescentne strukture, magistrsko delo, Ljubljana, 1993
19. V. Nemanič, B. Paradiž, D. Kohlenbrand, Gas evolution in DCPEL panels during forming process, Vacuum, 38 (1988) 853-855
20. V. Nemanič, Miniaturna katodna elektronka, Tehniška fakulteta, VTO Elektronika, računalništvo in informatika, magistrsko delo, Maribor, 1991
21. V. Nemanič, L. Županc-Mežnar, M. Žumer, SVGA-compatible 1-in. CRT, SID 94 Digest, J. Morreale, ed., 25 (1994), 523-526
22. C.J. Brinker and G.W. Scherer, Sol-gel science, Academic Press, New York, 1990
23. R.K. Iler, The chemistry of silica, Wiley, New York, 1979
24. J. Zarzycki, Past and present of sol-gel science and technology, J. of Sol-Gel Science and Technology, 8 (1997), 17-22
25. L. Županc-Mežnar, Sol-gel priprava in karakterizacija kositrovih, silicijevih in itrijevih oksidov, dopiranih z oksidi evropija, terbija ali cerija, doktorska disertacija, Ljubljana, 1999, str. 62-97

BIOKOMPATIBILNOST MATERIALOV ZA IZDELAVO UMETNIH KOLČNIH SKLEPOV

Aleksandra Minovič, Ingrid Milošev, Institut "Jožef Stefan", Jamova 39, 1000 Ljubljana, Slovenija

Biocompatibility of materials used in manufacture of orthopaedic implants

ABSTRACT

In this paper the materials i. e. alloys, ceramics and polymers, used in the orthopaedics are presented. The reasons for aseptic loosening are also described.

POVZETEK

V članku so predstavljeni materiali, ki se uporabljajo v ortopedski namene, in sicer zlitine, keramika in polimeri. Opisani so tudi vzroki za aseptično omajanje umetnih kolčnih sklepov.

1 UVOD

Materiali, ki jih uporabljamo pri implantaciji v človeško telo, morajo izpolnjevati osnovne pogoje biokompatibilnosti. Kemijsko biokompatibilnost določa korozijska odpornost materiala. Le-ta mora biti izredno visoka, saj je človeški organizem, z visoko koncentracijo klorida ter drugih ionov in proteinov, relativno agresivno okolje. Hitrost korozije sodobnih zlitin, ki jih uporabljamo v ortopedski namene, je relativno majhna, in sicer zaradi tvorbe tanke zaščitne hidratizirane plasti na njihovi površini. Mehansko biokompatibilnost določajo intrinzične lastnosti materialov in načini obremenitve teh materialov. Ker ni idealnega in univerzalnega materiala, se moramo pri izbiri odločati glede na funkcijo posameznega dela umetnega kolčnega sklepa. Pri tem sklepamo kompromise med mehanskimi lastnostmi, korozijsko stabilnostjo, načinom obremenitve, primer-nim tipom komponente proteze in možnostmi izvajanja kirurške tehnike.

Na svetu vsako leto vstavijo okrog milijon in pol novih umetnih kolkov. Težave pri doseganju dolgoročno uspešnih rezultatov pri umetnih kolčnih sklepih lahko razumemo, če primerjamo umetni in zdravi sklep. Zdravi sklepni hrustanec omogoča gladko drsenje z zelo nizkim koeficientom trenja (0,008) v zelo širokem razponu (130 stopinj) pod visokimi obremenitvami (14 MPa), v milijonih ciklov v povprečno osemdesetih letih. S tako izrednimi dosežki naravnega sistema se umetni kolčni sklep težko primerja. Dosežki v znanosti o materialih, tipu posameznih sestavin in izpopolnjevanje kirurških tehnik postopoma omejujejo pojav omajanja. Aseptično omajanje je v 74% primerov odgovorno za zamenjavo umetnega kolka /1/. Devet let po vstavitvi umetnega kolka je v 6% primerov potrebna revizijska operacija, povprečno pa do te operacije pri-haja po šestih letih. Zaradi omajanja je bilo razvitih več sto tipov umetnih kolčnih protez s kombinacijo različnih materialov, oblik in površinskih obdelav, vendar ni direktnih dokazov, da je katera od teh protez boljša od Charnleyeve iz leta 1968 /2/.

2 MATERIALI

Med biomateriale, ki jih uporabljamo pri izdelavi umet-nih kolčnih sklepov, spadajo kovine, keramika in poli-

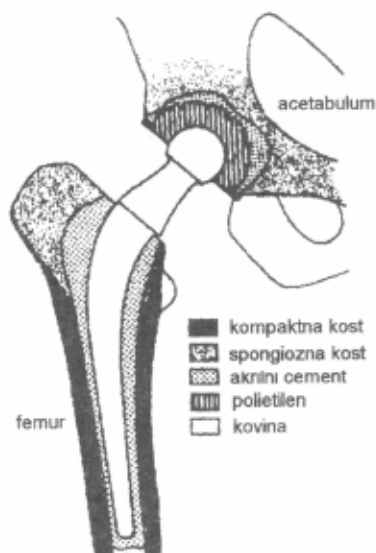
meri (tabeli 1 in 2). Čeprav obstaja veliko različnih oblik umetnih kolčnih sklepov, je za vse značilno, da vsebujejo acetabulumsko čašico, izdelano iz visoko-moleku-larnega polietilena, kovinsko ali keramično femoralno glavo in kovinsko femoralno deblo (sliki 1 in 2). Do-datno lahko vsebujejo tudi kovinsko ponvico. V sklep so lahko pritrjeni z akrilnim cementom ali brez njega.

Tabela 1: Sestava posameznih biomaterialov

Material	AISI 316L (ASTM F138)	Zlitina Co-Cr-Mo (ASTM F75)	Zlitina Ti-Al-V (ASTM F136)
Sestava (mas.%) /3/	Cr: 17-19,5	Cr: 27-30	Al: 5,5-6,5
	Ni: 13-15,5	Mo: 5-7	V: 3,5-4,5
	Mo: 2,5-4	Ni: 1-2,5	
	C: 0,03	Fe: 0,75	C: 0,08
	Mn: 2	C: 0,35	Fe: 0,25
	P: 0,03	Si: 1	O ₂ : 0,13
	Si: 0,75	Mn: 1	H ₂ : 0,012
	razlika Fe	razlika Co	razlika Ti

Tabela 2: Mehanske lastnosti posameznih biomaterialov

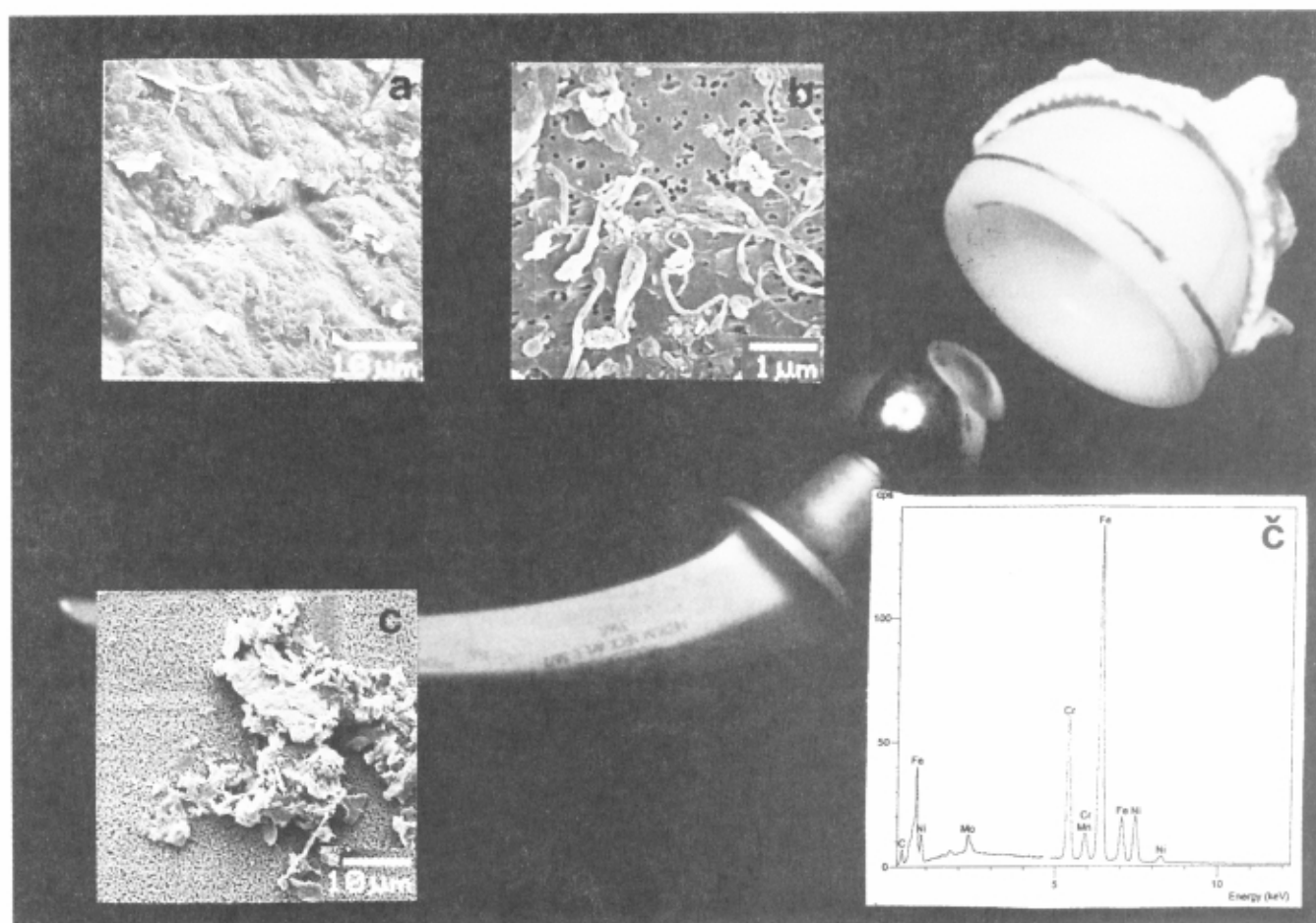
Material	Elastični modul (GPa) /4/	Natezna trdnost (MPa)	Zlomna žilavost (MPa·m ^{1/2})	Gostota (g·cm ⁻³)
Nerjavna jekla FeCrNiMo	190	551-620 /5/	20-170	7,6-8 /6/
Kobaltova zlitina CoCrMo	215	920 /4/		8,9 /6/
Titanove zlitine TiAlV TiAlNb	115	965-1070/ 5/	50-80	4,5 /6/
Keramika Al ₂ O ₃	390	300 /4/	2-5 /4/	4,0 /4/
ZrO ₂ -Y ₂ O ₃	290	45 /4/	8,5-9,5 /4/	6,1 /4/
Visokomol. polietilen	0,5-0,7	15-20 /4/		0,94 /4/
Kostni cement	2	30		1,1



Slika 1: Shema značilnega implanta kolčnega sklepa [7]

2.1 ZLITINE

Danes se za izdelavo femoralnih komponent uporabljajo tri vrste kovinskih materialov: nerjavna jekla, zlitine na osnovi kobalta in zlitine na osnovi titana. Vsak izmed teh materialov ima posebno kombinacijo lastnosti in določene prednosti ter slabosti. V tabeli 2 so podane nekatere lastnosti teh materialov. Elastični modul je intrinzična lastnost materiala, ki vpliva na togost strukture, ki je iz tega materiala izdelana. Čim večja je togost materiala, tem večjo težo prenaša, okoliško tkivo pa manjšo. Nerjavna jekla in kobaltova zlitina imajo visok elastični modul glede na kost. Prednost titanovih zlitin je skoraj za polovico manjša velikost elastičnega modula in gostote. Pomembne so tudi lastnosti, ki določajo trdnost. Natezna trdnost je najmanjša za nerjavna jekla in največja za titanove zlitine. Krhkost materiala je odvisna od zlomne žilavosti, ki je tudi mera za odpornost proti napredovanju razpok. Zlomne žilavosti so visoke za kovinske materiale in nizke za keramične, kar pomeni, da se bodo natezni zlomi pogosteje pojavljali pri keramičnih materialih.



Slika 2: Umetni kolčni sklep iz nerjavnega jekla s polietilensko čašico in cementno fiksacijo:

- (a) SEM-posnetek površine polietilenske čašice,
- (b) SEM-posnetek polietilenskih delcev, izoliranih iz tkiva ob protezi,
- (c) SEM-posnetek delcev nerjavnega jekla, izoliranih iz tkiva ob protezi,
- (č) EDS-spekter delcev nerjavnega jekla

Najbolj pogosto uporabljeno nerjavno jeklo v ortopediji je AISI 136L. To je avstenitno jeklo, ki je stabilizirano z nikljem. Nizka vsebnost ogljika pripomore k boljši korozijski obstojnosti v kloridnih raztopinah. Zaradi povečane korozijske stabilnosti je ovirana tvorba plasti karbida na površini jekla, kjer so preferenčna mesta za korozijo. Prisotnost molibdena poveča odpornost jekla proti jamičasti koroziji, najpomembnejši legirni element pa je krom, ki omogoča tvorbo pasivne plasti kromovega oksida /8/.

Kobalt-kromove zlitine so v ortopediji tudi cenjene zaradi dobrih mehanskih in korozijskih lastnosti, pri tem kobalt prispeva k večji trdnosti materiala, krom pa k boljši korozijski odpornosti. Dodatek ostalih elementov, kot sta železo in molibden, poveča odpornost proti visokim temperaturam in abrazijsko odpornost /8/.

Titanove zlitine imajo slabe obrabne lastnosti in jih torej ne moremo uporabljati kot nosilne površine pri kontaktni obrabi, kot je npr. pri femoralni glavi. Prednost titanovih zlitin je njihovo bioaktivno delovanje (biofiksacija). S posebno obdelavo postane površina titanovih zlitin zelo porozna, kar omogoča proces kontinuirnega vraščanja in obnavljanja. Poleg tega so tudi dobro korozijsko odporne.

2.2 KERAMIKA

V zadnjih dvajsetih letih se je povečalo zanimanje za uporabo keramičnih materialov v kliničnih aplikacijah. Uspeh keramičnih materialov temelji na njihovih kemijskih in fizikalnih lastnostih ter biokompatibilnosti. Keramični materiali so trdi, krhki, z relativno slabo natezno trdnostjo. Po drugi strani imajo ti materiali odlično tlačno trdnost in visoko odpornost proti obrabi. Ker jo lahko zelo visoko spoliramo, je površina keramike odlična drsna površina.

Keramika, ki se uporablja za implantacijo in klinične namene, vsebuje aluminijev oksid (Al_2O_3), ki je delno stabiliziran s cirkonijevim oksidom (ZrO_2), ali kombinacijo itrijevega in magnezijevega oksida ($\text{Y}_2\text{O}_3\text{-MgO}$), kalcijev fosfat, stekla in biostekla. Hidroksiapatit s formulo $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \times \text{Ca}(\text{OH})_2$ je po strukturi in kemijski sestavi zelo podoben mineralni sestavi kosti. Pomanjkljivost hidroksiapatita pa je v tem, da ni odporen proti obrabi in ga tako ne uporabljamo pri aplikacijah, kjer prihaja do kontaktne obrabe. To pomeni, da bomo femoralne glave izdelali iz trde aluminijeve keramike z dodatkom cirkonijevega oksida. Na splošno, če primerjamo stopnjo obrabe in vivo, izkazuje inertna keramika najnižjo, polimeri pa najvišjo hitrost obrabe.

2.3 POLIMERI

V biomedicini uporabljamo veliko polimernih materialov, med katerimi sta za ortopedске namene najbolj pomembna visokomolekularni polietilen (UHMWPE) in polimetilmetakrilat (PMMA). Zaradi njune izredne kemijske in obrabne odpornosti uporabljamo prvega za izdelavo acetabulumskih čašic, drugega pa za fiksacijo komponent (akrilni cement). Čeprav imajo polimerni materiali elastični modul podoben kosti, nimajo drugih zadovoljivih mehanskih lastnosti in jih ne moremo uporabljati za izdelavo femoralnega debla.

Visokomolekularni polietilen doseže visoko stopnjo polimerizacije. Mehanske lastnosti polietilena so od-

visne od trdnosti molekularnih verig in stopnje kristalizacije polimera. Z naraščanjem molekulske mase se veča tudi odpornost materiala. Komponente izdelujejo z ekstrudiranjem ali tlačnim vlivanjem. Pri uporabi polietilena je pomembno, da je sosednja drsna površina čim bolj spolirana. Če je hrapava, se polietilen prekomerno obrablja, pri čemer se tvorijo mikrometrski obrabni delci /8/.

Glavni namen cementa v ortopediji je zapolnitev vrzeli med protezo in kostjo ter prenos stresa s proteze na kost. Njegove lastnosti so odvisne od kemijske sestave, fizikalnih lastnosti in načina obdelave. Najpogosteje se uporablja polimetilmetakrilni cement. Pogosto mu dodajajo tudi BaSO_4 , ki poveča prepoznavnost cementa na rentgenskih posnetkih kolkov. Dokazano je, da prisotnost BaSO_4 zmanjša trdnost cementa. Zaradi viskoelastičnih lastnosti cementa nastajajo pri stresu na površini cementa mikrorazpoke, kjer se tvorijo delci cementa in povzročajo omajanje proteze /8/.

3 ASEPTIČNO OMAJANJE UMETNIH KOLČNIH SKLEPOV

Omajani umetni kolčni sklepi in z njimi povezane histološke slike tkiva nosijo celotno zgodovino o obrabi proteze, vendar je zaporedje dogodkov skoraj nemogoče ugotoviti. To je kompleksen proces z mnogimi faktorji, ki so povezani z implantom (vrsta proteze, popolnost posameznih komponent, stopnja obrabe), s kirurgijo (kvaliteta začetne fiksacije, ustrezna rekonstrukcija biomehanike sklepa) in s pacientom (aktivnost, občutljivost posameznika na biomaterial). Ti faktorji vplivajo na mehaniko in biologijo povezave kost/proteza.

V zgodnjih raziskavah o aseptičnem omajanju umetnih kolčnih protez so raziskovalci opazili radiolucentne cone ob implantu, poškodovane ali zlomljene komponente in migracijo le-teh v kost /9/. Te neuspehe so pripisovali predvsem pomanjkljivi cementni (polimetilmetakrilatni) fiksaciji proteze v kost. Osteoliza pri cementnih umetnih kolčnih sklepih je bila imenovana cementna bolezen /10/ in je bila razlog za razvoj in uporabo brez cementnih umetnih kolkov. Šele z uporabo brez cementnih umetnih kolčnih sklepov je postalo jasno, da je ime cementna bolezen napačno oziroma nekorektno. Osteoliza se je namreč začela pojavljati z vedno večjo pogostnostjo tudi pri brez cementnih protezah. Osteolitične lezije so se pojavljale pri cementnih kot tudi pri brez cementnih umetnih kolčnih sklepih po daljšem času po vstavitvi proteze. Šele po izolaciji polietilenskih (slika 2b) oziroma kovinskih delcev (slika 2c) je postalo očitno, da ne gre za cementno bolezen, temveč za bolezen, ki jo povzročajo delci /11/. Ti delci lahko povzročijo tako imenovano granulomatozno tkivno reakcijo, ta pa je vzrok za nastanek osteolize, kar je osnova za omajanje kolčne proteze.

3.1 MEHANSKI FAKTORJI PRI ASEPTIČNEM OMAJANJU

Pri delovanju umetnih kolčnih sklepov prihaja do procesov adhezijske in abrazijske obrabe ter obrabnega poliranja, pri čemer se tvorijo mikrometrski delci.

Adhezijska obraba se pojavlja pri drsenju dveh gladkih površin ene ob drugo, pri tem se odtrgajo delci z ene površine in "prilepijo" na drugo. Razlog za ta pojav je, da so makroskopsko gladke površine dejansko hrapave na mikroskopskem nivoju. Pri obremenitvi dveh površin v kontaktu, le-ta ni ustvarjen na celotni površini, ampak na relativno majhnem številu kontaktnih točk, kjer pod obremenitvijo prihaja do adhezije in v končni fazi do odtrganja delcev. V veliki večini primerov je adhezijska obraba prva stopnja v procesu obrabe, ki s časom prehaja v abrazijsko obrabo.

Abrazijska obraba je bolj agresivna oblika obrabe, ki se pojavlja, ko hrapava, trda površina drsi po mehkejši površini, ali ko trdi delci pridejo med dve drsni površini. Ta proces povzroči brazdanje površine in material znotraj brazd se sprošča v obliki obrabnih delcev. O dvoplastni abraziji govorimo, ko sta v medsebojnem kontaktu le dva materiala, medtem ko abrazijo zaradi delcev med dvema stičnima površinama označujemo kot troplastno abrazijo. Ti vmesni delci so lahko mikrometrski delci polietilena, kovine, kostni delci ali delci cementa. Pri abrazijski obrabi je izredno pomembna trdota materiala. Znano je, da so titanove zlitine slabo odporne proti tej vrsti obrabe. Pri revizijskih operacijah omajanih titanovih endoprotez se pogosto opaža močna obarvanost tkiva ob endoprotezi, kar je posledica sproščanja titanovih delcev. Razlog je v trdoti oksidne plasti (TiO_2), ki se tvori na površini in ki je nekajkrat večja od trdote osnovne zlitine. Če se v procesu obrabe oksidna plast na posameznih mestih poškoduje, prihaja do obrabe spodaj ležeče zlitine, ki je zelo mehka in se zlahka obrablja.

Obrabno poliranje je posebna vrsta abrazijske obrabe, ki je posledica delovanja izredno majhnih, mikrometrskih in submikrometrskih abrazivnih delcev. Obrabljena območja dajejo zelo gladek in odseven videz. Obrabno poliranje se navadno pojavlja pri manjših obremenitvah oz. manjših delcih, za večje obremenitve ali večje obrabne delce pa so značilne različne poškodbe na površini.

Na sliki 2a je prikazan SEM-posnetek obrabe polietilenske čašice po 11 letih *in situ*. Na površini so vidne jamice, tvorijo se tudi podolgovati in okrogli delci, pritrjeni na površino, ki se kasneje odlučijo in prehajajo v okoliško tkivo. Te delce smo iz tkiva tudi izolirali z metodo bazičnega razkroja /12/. Delci so veliki $0,05\text{--}5\ \mu\text{m}$ in le redko večji (slika 2b). Identificirali smo jih s tehniko FTIR, kjer so vidni značilni vrhovi pri 2917, 2850, 1470 in $721\ \text{cm}^{-1}$.

Pomembno je upoštevati, da pri kolčnem sklepu lahko pride do omajanja femoralnega debla in acetabulum-ske čašice. Mehanizem omajanja teh komponent ni enak. Pri femoralnih komponentah je mehanizem omajanja dejansko nezdruženost med cementom in kovinskim deblom, ali pa med kostjo in kovinskim delom. Torej je začetna stopnja omajanja mehanske narave. Pri omajanju acetabulumskih čašic pa je situacija drugačna. Sproščanje in kopičenje obrabnih delcev v tkivu ob endoprotezi, tvorba makrofagov, njihova aktivacija in v končni fazi resorpcija kosti se pojavljajo kot glavni vzroki za omajanje čašice. To je torej biološko povzročeno omajanje. Tudi pri omajanju acetabulum-ske čašice je prva stopnja pri procesu mehanske

narave, to je obraba, toda s časom preide v biološko odvisen proces, medtem ko pri omajanju femoralnega debla omajanje ostane večinoma mehansko odvisen proces.

3.2 BIOLOŠKI FAKTORJI PRI ASEPTIČNEM OMAJANJU

Odziv telesa na proteze kot tujke je podoben modelu celjenja ran, ki pa se ne konča zaradi stalne navzočnosti proteze. Makrofagi in celice velikanke neprestano sproščajo encime kot odziv na nerazgradljive delce. Izločki makrofagov so glavnega pomena pri dolgoročnem odzivu telesa na proteze in omajanju le-teh. Makrofagi lahko izločajo različne produkte, med katerimi so interleukin-1, tumorski nekrozni faktor in prostaglandin E_2 najbolj pomembni pri resorpciji kosti. Obrabni delci zaradi svoje anorganske narave predstavljajo za celico metabolni izziv, ker jih, nasprotno od bakterij in drugih naravnih delcev, ne morejo razgraditi. To se izraža v kroničnem vnetju in neprestani produkciji osteoliznih substanc. Ščasoma celica odmre, vendar se s tem delci spet sprostijo in so znova fagocitirani /13/.

4 TVORBA KOVINSKIH KOROZIJSKIH PRODUKTOV PRI UMETNIH KOLČNIH SKLEPIH

Minimalne sprejemljive zahteve za uporabo umetnih kolčnih sklepov vključujejo kemijsko stabilnost, biokompatibilnost in dobre mehanske lastnosti materialov za izdelavo protez. Kovine morajo biti tudi korozijsko odporne, kar dosegajo s tvorbo pasivne oksidne plasti na površini in se s tem izolirajo pred korozijsko agresivnim *in situ* okoljem. Kljub dobrim korozijskim lastnostim uporabljenih kovinskih materialov pa prihaja do korozijskega utrujanja. Z oksidacijo kovinskih protez v organizmu nastajajo kloridi, oksidi in hidroksidi teh kovin.

V svetu se je v zadnjih letih pojavilo veliko število raziskav, povezanih z biokompatibilnostjo kovinskih materialov za ortopedske vsadke. Te obsegajo *in vitro* in *in vivo* študije procesov obrabe kovin, korozijske lastnosti le-teh ter vpliv korozijskih produktov in produktov obrabe na človeški organizem. Kovinske korozijske produkte so našli v kostnem mozgu, jetrih, vranici in limfnih žlezah. Koncentracije kovinskih ionov so bile povišane tako pri pacientih z omajanimi protezami kot tudi pri tistih brez vidne obrabe /14/. Povečane koncentracije kovinskih ionov so našli v urinu in serumu pri pacientih z omajanimi umetnimi kolčnimi sklepi /15,16,17/.

Poleg kovinskih korozijskih produktov pa nastajajo v okoliškem tkivu tudi obrabni delci kovin, ki so, tako kot polietilenski delci, vključeni v procese fagocitoze in so prisotni pri vnetnih reakcijah tkiva /18/. Na sliki 2c so prikazani delci nerjavnega jekla, izolirani iz tkiva ob kolčni protezi. Delci so veliki $1\text{--}10\ \mu\text{m}$ in tvorijo večje gručice. Identificirali smo jih s tehniko EDS (slika 2č).

4.1 TOKSIKOLOGIJA SESTAVIN ZLITIN

Odziv organizma na lokalno prisotnost produktov obrabe je odvisen od velikosti, množine in stopnje

akumuliranja. Telo poskuša nevtralizirati tuje delce z granulomskim odzivom na tujke in z odstranitvijo le-teh skozi limfne kanale. Preferenčna vezava kovinskih ionov se odvija znotraj celic za kobaltove in kromove (VI) ione, zunaj celic na albumin za nikljeve in kromove (III) ione ter na transferin za kromove, kobaltove in nikljeve ione. Kadar lokalna akumulacija korozijskih produktov preseže zmoglosti telesa, da jih nevtralizira ali izloči iz organizma, takrat delci migrirajo iz mesta obrabe na odmaknjena področja, tudi na površine kost/cement ali kost/proteza in povzročajo omajanje umetnih sklepov. Takšne lokalne in sistemske koncentracije korozijskih produktov lahko vodijo tudi do preobčutljivosti za vsadek, metabolične toksičnosti ali celo do rakastih obolenj /19/.

Pri obravnavi toksičnosti posameznih kovin je treba poudariti, da ima večina sproščenih kovin iz klasičnih zlitin, ki se sedaj uporabljajo v ortopedskih namene, znano biološko funkcijo v človeškem organizmu, z izjemo titana. Tako so problematične le prekomerne koncentracije teh zvrsti v organizmu /19/.

5 SKLEP

V prispevku so opisani materiali, ki se najpogosteje uporabljajo v ortopedskih namene. Kljub dobrim fizikalnim lastnostim se pri uporabi teh materialov pojavljajo problemi, povezani z obrabo in korozijo, kar privede do omajanja umetnih sklepov. Raziskave, usmerjene v razvoj novih kombinacij materialov za posamezne dele protez, pa tudi novi načini obdelave le-teh, vlivajo upanje v dolgotrajnejšo rešitev tega problema. Predvsem pa so pomembne raziskave o vplivu posameznih obrabnih in korozijskih produktov na človeški organizem, ki nam omogočajo razjasniti vzroke za omajanje ortopedskih vsadkov.

6 LITERATURA

- /1/ L. Ahnfelt, P. Herberts, H. Malchau, G. B. J. Andersson, Prognosis of total hip replacements. A Swedish multicenter study of 4664 revisions, *Acta Orthop. Scand.*, 66 (1990), 1-26

- /2/ S. B. Goodman, The effects of micromotion and particulate materials on tissue differentiation, *Acta Orthop. Scand.*, 65 (1994), 1-43
 /3/ 1988 Annual Book of ASTM Standards, Vol. 13.01 Medical Devices, Easton, USA
 /4/ B. Bhushan, Handbook of tribology, B.K. Gupta, Ed., McGraw-Hill, New York (1991)
 /5/ Chemical Engineers' Handbook, 5th Edition, R.H. Perry, C.H. Chilton, Eds., McGraw-Hill, New York (1973)
 /6/ I. Gotman, *J. Endourology*, 11 (1997), 383-389
 /7/ K.L. Dahm, I.A. Anderson, P.A. Deanley, Hard Coatings for Orthopedic Implants, *Surface Engineering*, 11 (1995), 138-150
 /8/ D. F. Williams, "Materials Science and Technology, A Comprehensive Treatment", R. W. Cahn, P. Haansen, E. J. Kramer 14 (1987)
 /9/ H.C. Amstutz, Arthroplasty of the hip. The search for durable component fixation, *Clin. Orthop.*, 200 (1985), 343-361
 /10/ L.C. Jones, D.C. Hungerford, Cement disease, *Clin. Orthop.*, 225 (1987), 192-206
 /11/ P. Campbell, S. Ma, B. Yeom, H. McKellop, T.P. Schmalzried, H.C. Amstutz, Isolation of predominantly submicron-sized UHMWPE wear particles from periprosthetic tissues, *J. Biomed. Mat. Res.*, 29 (1995) 127-131
 /12/ A. Minovič, Diplomsko delo, Univerza v Ljubljani; 1997
 /13/ P. Campbell, "On aseptic loosening of total hip replacements: The role of UHMWPE wear particles", Doktorska disertacija (1995), 21-26
 /14/ C.P. Case, V.G. Langkamer, C. James, M.R. Palmer, A.J. Kemp, P.F. Heap, L. Solomon, Widespread dissemination of metal debris from implants, *J. Bone Joint Surg.*, 76-B (1994), 701-712
 /15/ D.N. Kreibich, C.G. Morgan, H.T. Delves, T.D. Owen, I.M. Pinder, Systemic release of cobalt and chromium after uncemented THR, *J. Bone Joint Surg.*, 78-B (1996), 18-21
 /16/ F.W. Sunderman, S.M. Hopfer, T. Swift, W.N. Rezuze, L. Zieba, P. Highman, B. Edwards, M. Folcik, H.R. Gossling, Cobalt, chromium, and nickel concentrations in body fluids of patients with porous-coated knee or hip prostheses, *J. Orthop. Res.*, 7 (1989), 307-315
 /17/ W. Brodner, P. Bizan, V. Meisinger, A. Kaider, F.G. Wolf, R. Kotz, Elevated serum cobalt with metal-on-metal articulating surfaces, *J. Bone Joint Surg.*, 79-B (1997), 316-321
 /18/ C.P. Case, V.G. Langkamer, C. James, M.R. Palmer, A.J. Kemp, P.F. Heap, L. Solomon, Widespread dissemination of metal debris from implants, *J. Bone Joint Surg.*, 76-B (1994), 701-712
 /19/ M.G. Rock, Toxicity oncogenesis, Case Reports, Biological material and mechanical considerations of joint replacement, (B.F. Morrey, Raven Press, New York 1993), 339-351

IZOBRAŽEVALNI PROGRAM DRUŠTVA ZA VAKUUMSKO TEHNIKO SLOVENIJE - 2000

OSNOVE VAKUUMSKE TEHNIKE

10. do 12. oktober 2000 (tridnevni)

VZDRŽEVANJE VAKUUMSKIH NAPRAV

25. do 26. oktober 2000 (dvodnevni)

NETESNOST SISTEMOV IN NAPRAV

9. november 2000 (enodnevni)

TEČAJI "OSNOVE VAKUUMSKE TEHNIKE ZA SREDNJEŠOLSKO PREDAVATELJE"

(tridnevni, namenjeni za popestritev pouka fizike in tehničnih znanj na srednjih in višjih šolah) - ob četrtkih, petkih in sobotah. Podroben razpis zanje bo objavljen v Katalogu izobraževalnih programov MŠŠ.

Vsi tečaji se pričnejo **ob 8.00 uri** v knjižnici Inštituta za elektroniko in vakuumsko tehniko, Teslova 30, Ljubljana. Podrobnosti o tečajih bodo objavljene tudi na domači strani DVTS na internetu:

<http://www2.arnes.si/guest/ljdvts/index.htm>.

DOLOČANJE KONCENTRACIJE ATOMARNEGA KISIKA S TITRACIJO

Alenka Vesel, Miran Mozetič, Inštitut za tehnologijo površin in optoelektroniko, Teslova 30, 1000 Ljubljana, Slovenija

André Ricard, Centre de Physique des Plasmas et Applications de Toulouse, Université Paul Sabatier Bât. IIIR2-118, Route de Narbonne, 31062 Toulouse Cedex 4, France

Determination of atomic oxygen concentration with titration

ABSTRACT

Determination of the O-atom density by the NO titration method is described. The method is based on the introduction of NO into the oxygen discharge. Oxygen atoms react with NO to produce meta-stable NO_2^* . From the intensity variation of emission spectrum of NO_2^* versus NO the concentration of O-atom density can be deduced. At our experiments the O-atom density was measured by the NO titration method in Ar- O_2 microwave post-discharge. Plasma was generated with the surfatron MW generator with the frequency of 2.45 GHz and the output power of 60 W. The measurements showed that the density of oxygen atoms in Ar- O_2 discharge at the argon flow of 0.6 l/min (1.3 mbar) and 0.4 l/min (1 mbar) was in the range between 10^{20} and 10^{21} m^{-3} .

POVZETEK

Predstavljamo metodo za določanje koncentracije atomarnega kisika v plazmi z NO-titracijo, ki sloni na reakciji atomarnega kisika z NO, ki ga spuščamo v razelektritveno komoro. Pri tem nastaja metastabilni produkt NO_2^* , ki pri prehodu v osnovno stanje seva svetlobo, ki jo lahko detektiramo. Z merjenjem intenzitete izsevane svetlobe lahko sklepamo na koncentracijo atomarnega kisika v plazmi. Eksperimentalne meritve koncentracije atomarnega kisika v plazmi Ar- O_2 z NO-titracijo so pokazale, da je gostota kisikovih atomov pri toku argona 0,6 l/min ter tlaku 1,3 mbar in 0,4 l/min ter tlaku 1 mbar v območju med 10^{20} in 10^{21} m^{-3} . Plazma je bila generirana z mikrovalovnim generatorjem s frekvenco 2,45 GHz in močjo 60 W.

1 Uvod

Kisikova plazma se pogosto uporablja v mnogih tehnoloških procesih v industriji kot npr. v elektronski, kemični in avtomobilski industriji. Tehnologije, ki temeljijo na uporabi kisikove plazme, so: aktivacija površin, čiščenje, selektivno jedkanje, sežiganje materialov, hladno upepeljevanje bioloških in medicinskih vzorcev, plazemska sterilizacija.../1/ Omenjene tehnologije slonijo na interakciji aktivnih delcev, nastalih v plazmi, s površinami trdnih snovi. Različne vrste tehnologij zahtevajo plazmo z določenimi parametri (tlak, gostota nabitih ali vzbujenih delcev, gostota nevtralnih delcev). Pogosto zahtevamo veliko gostoto nevtralnih kisikovih atomov. Le-ta je odvisna tlaka, velikosti in oblike razelektritvene komore in materiala, iz katerega je komora izdelana. Za določanje gostote atomarnega kisika so bile razvite različne metode. Najbolj pogosto uporabljeni metodi za določanje gostote atomarnega kisika sta s katalitično sondo in z NO-titracijo. Metoda s katalitično sondo, ki jo uporabljamo tudi pri nas, temelji na rekombinaciji atomarnega kisika ($\text{O} + \text{O} \rightarrow \text{O}_2$) na površini kovine (sonde) v obliki majhnega diska, ki je povezana s termočlenom. Zaradi energije, ki se sprošča pri rekombinaciji kisikovih atomov, se sonda segreva. Iz časovnega poteka temperature sonde lahko izračunamo gostoto kisikovih atomov /10/:

$$n_o = \frac{4Mc_p}{v\gamma W_D \pi r^2} \frac{dT}{dt} \quad (1)$$

kjer je n_o gostota kisikovih atomov, M masa sonde, c_p specifična toplota sonde, v povprečna termična hitrost kisikovih atomov, γ rekombinacijski koeficient kisikovih atomov na površini sonde, W_D disociacijska energija molekule kisika, r radij sonde in dT/dt časovni odvod temperature sonde ob vklopu (izklopu) vira atomov. Predstavitev metode z NO-titracijo /3-7/ sledi v nadaljevanju.

2 NO-titracija

Metoda določanja koncentracije atomarnega kisika v plazmi z NO-titracijo sloni na reakciji atomarnega kisika, nastalega v plazmi, z dušikovim oksidom NO, ki ga spuščamo v razelektritveno komoro. Poteče naslednja reakcija /1-2/:



pri kateri kot reakcijski produkt nastaja metastabilna molekula NO_2^* . Le-ta pri prehodu v osnovno stanje seva svetlobo, ki jo lahko detektiramo s spektrometrom:



Število nastalih metastabilnih produktov NO_2^* je odvisno od gostote atomarnega kisika v plazmi in volumnskega toka $Q(\text{NO})$, ki ga dovajamo v komoro. Sledi, da je intenziteta izsevane svetlobe $I(\text{NO}_2^*)$ sorazmerna s koncentracijo atomarnega kisika $[\text{O}]$ in koncentracijo dušikovega oksida $[\text{NO}]$, kar lahko zapišemo v naslednjo zvezo /1/:

$$I(\text{NO}_2^*) = K_1(\lambda) \cdot [\text{O}] \cdot [\text{NO}] \quad (2)$$

kjer je $K_1(\lambda)$ konstanta, ki je odvisna od spektralne občutljivosti spektrometra, energije fotona in od hitrosti poteka reakcij (a) in (b). Enačbo (2) lahko zapišemo kot:

$$I(\text{NO}_2^*) = r_1 \cdot [\text{NO}] \quad (3)$$

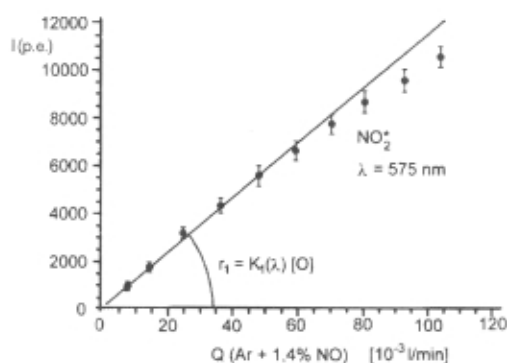
kjer je:

$$r_1 = K_1(\lambda) \cdot [\text{O}] \quad (4)$$

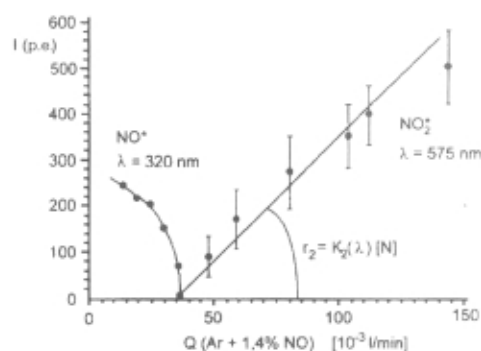
kar kaže, da intenziteta izsevane svetlobe $I(\text{NO}_2^*)$ linearno narašča z naraščajočim volumnskim tokom NO z naklonom r_1 . Primer je prikazan na sliki 1.

Iz znanega naklona premice r_1 , ki ga dobimo z merjenjem intenzitete izsevane svetlobe $I(\text{NO}_2^*)$ v odvisnosti od volumnskega toka NO, lahko izračunamo koncentracijo atomarnega kisika $[\text{O}]$. Konstanto $K_1(\lambda)$ pa moramo določiti s kalibracijo, ki jo ponavadi izvedemo z dušikom.

Pri spuščanju NO v dušikovo plazmo so reakcije, ki potečejo, odvisne od volumnskega toka $Q(\text{NO})$. Pri



Slika 1: Spreminjanje intenzitete izsevane svetlobe $I(\text{NO}^*_2)$ z naraščajočim tokom $Q(\text{Ar}-1,4\%\text{NO})$ v $\text{Ar}-4\%\text{O}_2$ plazmi pri tlaku 3 mbar, toku Ar 0,521 l/min in moči 130 W

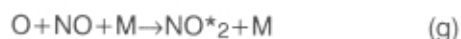


Slika 2: Spreminjanje intenzitete izsevane svetlobe $I(\text{NO}^*_2)$ z naraščajočim tokom $Q(\text{Ar}-1,4\%\text{NO})$ v $\text{Ar}-4\%\text{N}_2$ plazmi pri tlaku 3 mbar, toku Ar 0,520 l/min in moči 130 W

majhnem volumskem toku $Q(\text{NO}) < Q(\text{N})$ potečejo reakcije /3/, /11/:



pri velikem volumskem toku $Q(\text{NO}) > Q(\text{N})$ pa potečejo naslednje reakcije:



Pri majhnem volumskem toku NO nastaja torej NO^* , ki seva modro, pri velikem pa NO^*_2 , ki seva zeleno /13/, /14/. Do prehoda iz enega v drugo področje (extinction point) pride, ko sta volumska tokova NO in N enaka: $Q(\text{NO}) = Q(\text{N})$. Tedaj sta koncentraciji $[\text{N}]$ in $[\text{NO}]$ enaki /3/, /4/:

$$[\text{N}] = [\text{NO}]_{\text{ext}} \quad (5)$$

V prehodnem področju se vsi dušikovi atomi v plazmi porabijo pri reakciji z NO in sevanje plina ugasne (slika 2). Prehod emisije NO^* (modra barva) v NO^*_2 (zeleno barva) omogoča določitev gostote atomov dušika, ki jo določimo iz naslednje relacije /9/, /12/:

$$\frac{n(\text{N})}{n(\text{N}_2)} = \frac{[\text{N}]}{[\text{N}_2]} = \frac{[\text{NO}]_{\text{ext}}}{[\text{N}_2]} = \frac{y}{x} \cdot \frac{Q(\text{Ar} - y \cdot \% \text{NO})}{Q(\text{Ar} - x \cdot \% \text{N}_2)} = \eta \quad (6)$$

kjer je $Q(\text{Ar}-y\%\text{NO})$ volumski tok mešanice $\text{Ar}-\text{NO}$ ter y delež NO v Ar in $Q(\text{Ar}-x\%\text{N}_2)$ volumski tok $\text{Ar}-\text{N}_2$ ter x delež N_2 v Ar . Gostota dušikovih atomov sledi iz enačbe:

$$n(\text{N}) = \eta \cdot n(\text{N}_2) = \eta \cdot \frac{p}{kT} \quad (7)$$

Za volumske tokove $S[\text{NO}] > S[\text{NO}]_{\text{ext}}$ gostota NO^*_2 in s tem tudi intenziteta svetlobe linearno narašča z $[\text{NO}]$

z naklonom r_2 . Podobno kot v primeru kisikove plazme (enačba (2)) sledi tudi za dušikovo plazmo, da je intenziteta izsevane svetlobe:

$$I(\text{NO}^*_2) = K_2(\lambda) \cdot [\text{N}] \cdot [\text{NO}] = r_2 \cdot [\text{NO}] \quad (8)$$

kjer je

$$r_2 = K_2(\lambda) \cdot [\text{N}] \quad (9)$$

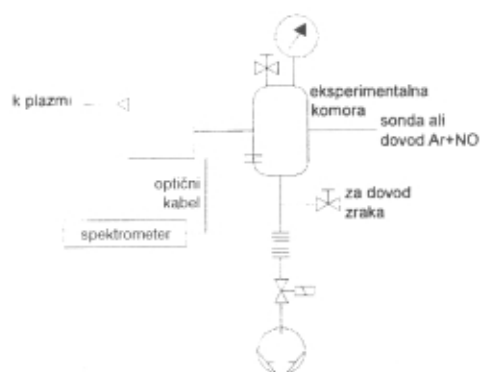
Konstanti $K_1(\lambda)$ in $K_2(\lambda)$ lahko vzamemo za približno enaki /3/. Iz enačb (4) in (9) sledi, da je gostota oziroma koncentracija atomov kisika enaka:

$$[\text{O}] = [\text{N}] \frac{r_1}{r_2} \quad (10)$$

3 Eksperimentalno delo

Z omenjeno metodo NO -titracije smo merili gostoto nevtralnih kisikovih atomov v mešanici argonove in kisikove plazme, vzbujane z mikrovalovnim generatorjem s frekvenco 2450 MHz in močjo 60 W (slika 4). Meritve so potekale pri različnih deležih kisika v $\text{Ar}-\text{O}_2$ plazmi. Delež kisika v $\text{Ar}-\text{O}_2$ plazmi smo spreminjali s preciznim dozirnim ventilom v območju od 2 % do 50%. Eksperimenti so potekali v vakuumskem sistemu, prikazanem na sliki 3. Glavni del sistema je bila eksperimentalna komora iz pyrex-stekla premera 15 cm in višine 20 cm, ki je bila črpana z rotacijsko črpalko s hitrostjo 48 m³/h. Razelektritvena cev s premerom 6 mm je bila izdelana iz kremenovega stekla in povezana z reakcijsko komoro preko cevi premera 2 cm in dolžine 20 cm, izdelane iz pyrex-stekla.

Gostoto atomarnih kisikovih atomov v reakcijski komori smo merili pri različnih tlakih v območju od 0,8 do 1,4 mbar. Tlak smo merili v eksperimentalni komori z absolutnim vakuummetrom. V reakcijsko komoro smo preko dozirnega ventila z merilnikom toka dovajali mešanico plina Ar z 2% NO in merili intenziteto sevanja plazme. Tok $\text{Ar}-\text{NO}$ smo spreminjali v območju od 0 do 1,5 l/min. Sevanje smo detektirali z optičnimi vlakni, ki so bili povezani s spektrometrom Jobin-Yvon 270M, opremljenim s 1024×256 UV CCD-detektorjem (z dvema uklonskima mrežicama 1200/mm v rdečem delu spektra in 2400/mm v modrem delu spektra). Sevanje smo merili pri valovnih dolžinah 320 in 575 nm.



Slika 3: Shema eksperimentalnega sistema

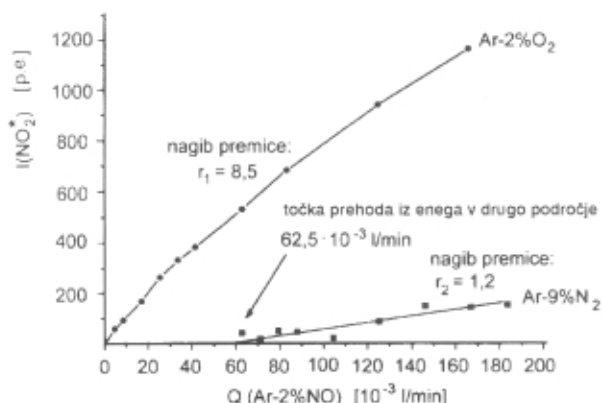


Slika 4: Izvir plazme

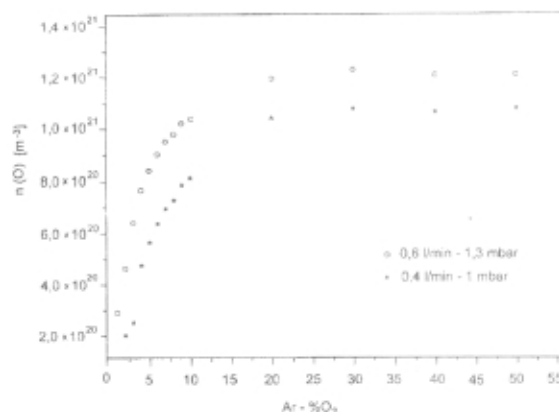
4 Rezultati in diskusija

Z NO-titracijo smo merili gostoto atomov kisika v mešanici Ar- in O-plazme v odvisnosti od deleža kisika v Ar. Delež kisika smo spreminjali od 2% do 50%. Tok Ar, ki smo ga spuščali v eksperimentalno komoro, je bil v enem primeru 0,6 l/min, v drugem pa 0,4 l/min.

Primer spreminjanja intenzitete sevanja NO_2^* z naraščajočim tokom mešanice Ar-2%NO v Ar-O₂-plazmi z deležem kisika 2% je prikazan na sliki 5. Intenziteta izsevane svetlobe je naraščala z naklonom $r_1 = 8,5$. Kalibracija je bila narejena z mešanico Ar z 9% N₂. Iz točke, kjer je $[\text{N}] = [\text{NO}]_{\text{ext}} = 0,0625$ l/min sledi, da je bila gostota dušikovih atomov enaka $9,5 \cdot 10^{19} \text{ m}^{-3}$, intenziteta izsevane svetlobe pa je naraščala z naklonom $r_2 = 1,2$. Za gostoto kisikovih atomov po enačbi (10) sledi, da je bila $6,7 \cdot 10^{20} \text{ m}^{-3}$.



Slika 5: Spreminjanje intenzitete sevanja NO_2^* v odvisnosti od toka Ar-2% NO, dovedenega v mikrovalovno plazmo iz Ar-9%N₂ ($p = 3,5$ mbar, $Q = 1,1$ l/min) in Ar-2%O₂ ($p = 3,2$ mbar, $Q = 1,2$ l/min). Moč je bila 60 W. V teh razmerah je bila gostota dušikovih atomov $n(\text{N}) = 9,5 \cdot 10^{19} \text{ m}^{-3}$ in gostota kisikovih atomov $n(\text{O}) = 6,7 \cdot 10^{20} \text{ m}^{-3}$.



Slika 6: Gostota atomarnih kisikovih atomov v Ar-O₂-plazmi v odvisnosti od deleža kisika v Ar-O₂-plazmi. Ena skupina meritev je bila narejena pri toku Ar 0,6 l/min in tlaku 1,3 mbar, druga pri toku Ar 0,4 l/min in tlaku 1 mbar. Moč je bila 60 W.

Rezultati meritev gostote nevtralnih kisikovih atomov pri različnih deležih kisika v Ar-O₂-plazmi so povzeti na sliki 6. Ena skupina meritev je bila narejena pri toku Ar 0,6 l/min in tlaku 1,3 mbar, druga skupina meritev pa pri toku Ar 0,4 l/min in tlaku 1 mbar. Slika 6 prikazuje, da gostota atomov kisika narašča z naraščajočim deležem kisika v Ar in pri vsebnosti 20% doseže konstantno vrednost.

5 Sklep

Z metodo NO-titracije smo merili gostoto atomarnih kisikovih atomov v Ar-O₂-plazmi, vzbujani z MV-generatorjem s frekvenco 2,45 GHz in močjo 60 W. Delež kisika v Ar-O₂-plazmi smo spreminjali v območju med 2 in 50 %. Gostota kisikovih atomov, določenih z NO-titracijo se je pri toku Ar 0,4 l/min ter tlaku 1,3 mbar in toku 0,6 l/min ter tlaku 1 mbar gibala v območju med 10^{20} in 10^{21} m^{-3} . V primeru, ko je bil tok Ar 0,6 l/min, je bila koncentracija kisikovih atomov višja kot pri toku Ar 0,4 l/min.

6 Literatura

- 1/ Campbell I.M., Thrush B.A., Proc. Roy. Soc., A 296 (1967), 201
- 2/ Young R., Sharpless L., J. Chem. Phys., 39 (1963), 1071-1102
- 3/ Czerwec T., Gavillet J., Belmonte T., Michel H., Ricard A., J. Phys. III, 6 (1996), 1205-1212
- 4/ Gaillard M., Sarrette J-P., Ricard A., Proc. 14th Int. Symp. Plasma Chem., Praga, 1999
- 5/ Ricard A., De Souza A.R., J. Phys. III, 4 (1994), 2593-2600
- 6/ Ricard A., Deschamps J., Godard J.L., Falk L., Michel H., Mat. Sci. Eng., A139 (1991), 9-14
- 7/ Ricard A., Malvos H., Bordeleau S., Hubert J., J. Phys., 27D (1994), 504-508
- 8/ Mozetič M., Panjan P., Vakuumist, 20(2000)1, 9-11
- 9/ Ricard A., Tétreault J., Hubert J., J. Phys., 24B (1991), 1115-1123
- 10/ Šorli I., Ročak R., J. Vac. Sci. Technol., A18 (2000)
- 11/ Ricard A., Reactive plasmas, Société Française du Vide, Paris, 1996
- 12/ Ricard A., Besner A., Hubert J., Moisan M., J. Phys., B21 (1988), L579-L583
- 13/ Kaufman F., J. Chem. Phys., 28 (1958), 992
- 14/ Harteck P., Reeves R.R., Mannela G., J. Chem. Phys., 29 (1958), 608-610

MERJENJE TLAKA V VAKUUMSKI TEHNIKI

Stanislav Južnič*

The measurement of pressure in vacuum technique

ABSTRACT

The article surveys the development of the measurement of pressures in three hundred years up to the middle of the 20th century. The data are given in chronological order, but on some occasions the development of each type of the manometer is described separately. Most manometers used in schools in lands inhabited by Slovenes are enumerated for each period.

POVZETEK

Opisujemo razvoj merjenja tlaka v vakuumski tehniki v tristo letih do srede 20. stoletja. Dosežki posameznih raziskovalcev so podani v časovnem vrstnem redu, ponekod pa je razvoj posameznih manometrov opisan tudi posebej. Popisali smo tudi manometre, ki so bili v posameznih obdobjih na voljo v šolah na ozemlju, naseljenem s Slovenci.

1 UVOD

Zmogljivosti vakuumskih črpalk so včasih zaostajale za zmogljivostmi manometrov, drugič pa so jih spet prehitevale. V prejšnjih številkah Vakuumista smo opisali razvoj črpalk, to pot pa opisujemo razvoj merilnikov.

2.1 Izum barometra

Najstarejši barometer je bil bržkone "črpalka", ki jo je Gasparo Berti postavil ob svoji hiši v Rimu leta 1640 in je bržkone neposredno vplival na Galilejeve učence /1/. Bertijev naprava je bila barometer na vodo, vendar je morala še počakati na pravilno razlago /2/.

Evangelisto Torricelli (1608-1647) je sledil obračanju antičnih vprašanj svojega učitelja Galileja. Namesto da bi raziskal, kako "horror vacui (strah pred praznoto)" vleče stolp Hg navzgor na zaprti strani U-cevi, je pojasnil, da ga z odprte strani potiska navzgor zračni tlak. S spremembo vprašanja je "strah pred praznoto" postopoma izgubil pomen, saj ga je nadomestil pojem (znižanega) zračnega tlaka.

Naslednji korak je bil storjen na Francoskem. 15.11.1647 je Pascal iz Pariza pisal sodnemu uslužbencu Florinu Périerju (1605-1672), možu svoje starejše sestre Gilberte. Prosil ga je, naj izmeri višino okoli 4 kg živega srebra v barometru na vrhu 1465 m visoke gore Puy-de-Dôme v bližini Pascalovega rojstnega kraja Clermont-Ferrand v Auvergne, 150 km zahodno od Lyona. Rezultat naj primerja z meritvijo ob vznožju gore. Šele 10 mesecev pozneje, 19.9.1648, je Périer s spremljevalci opravil več meritev. Za spremljevalce si je vzel ugledne meščane Clermonta, ki so potrdili uspeh poskusa: opata Boniera, kanonika Moniera, svetnika dvornega sveta Lavoille in Begonne, in zdravnika Laporte. V samostanskem vrtu ob vznožju hriba so ob 8. uri zjutraj v treh poskusih z dvema

enakima barometroma izmerili enako višino živostrebrnega stolpa, vsakič po 26 inčev (doimov) in 3,5 linije (66 cm) /3/. Nato so eno od obeh cevi s Hg nesli na vrh z relativno višino 500 toisov /4/. Tam so izmerili za 3 inče in poldrugo linijo manj (8 cm). Poskus so ponovili še petkrat na različnih krajih in v različnih razmerah: v zavetrju in na odprtem, pri lepem vremenu, v dežju in v megli. Rezultat je bil vedno enak: 23 doimov in 2 linije (58 cm). Nazaj grede so na nižjem mestu »nekoliko nad samostanskimi vrtovi« namerili 25 doimov (62,5 cm).

Ko so se vrnili v samostanski vrt, jim je oče Chastain poročal, da je Hg v tam shranjeni U-cevi vseskozi ostalo na enaki višini, čeravno se je vreme menjalo z vetrom, nekajkratnim dežjem in meglo. Périer je nato še nekajkrat izmeril višino Hg v cevi, ki jo je imel s sabo na vrhu, in vsakokrat nameril 26 doimov in 3,5 linije (66 cm). Poskusu v vrtu je prisostvoval tudi opat de la Mare, ki je naslednji dan predložil meritev na vrhu zvonika cerkve Notre-Dame-de-Clermont, ki je bil postavljen 27 toisov (53 m) nad vrtom. Tam se je stolp Hg znižal za 2,5 linije (5,6 mm).

O poskusu je Périer poročal Pascalu 22.9.1648 in predložil meritve stolpa Hg na vsakih 100 toisov (195 m) višine. Pascal je poskuse ponovil na stolpu Saint-Jacques z višino okoli 25 toisov (49 m). Razlika med površinama Hg je bila več kot dve liniji (4,5 mm). Na vrhu stopnišča z okoli 90 stopnicami je nameril razliko pol linije /5/.

Konec istega leta je Pascal svoje in svakovo pismo objavil skupaj z rezultati meritev z barometrom v različnih francoskih krajih: v Parizu, v domači pokrajini Auvergne in v mestu Dieppe severozahodno od Pariza. Skupno teža zraka v atmosferi je ocenil na $8,5 \cdot 10^9$ francoskih funtov /6/.

Aprila 1652 je v pariškem salonu sorodnice Richelieu demonstriral delovanje svojega aritmetičnega računalja in razlagal svojo teorijo vakuuma. Pascalove raziskave so pozneje prerasle v hidrostatiko, o kateri je leta 1653 napisal *Traité de la Pesanteur de la Masse de l'Air in Traité de l'Equilibre des Liqueurs*, ki sta bili objavljeni šele posmrtno leta 1663. V prvi razpravi je dokazoval, da vreme vpliva na zračni tlak /7/.

S tem je Pascal zaključil svoja fizikalna raziskovanja. Njegovo delo so nadaljevali drugi. Guericke je ponovil Périerove poskuse in leta 1660 za dve uri vnaprej napovedal nevihto v Magdeburgu /8/. Konec 17. stoletja so barometre za prodajo že proizvajali v Angliji, v naslednjem stoletju pa tudi drugod v Evropi.

2.2 Merjenje tlaka v izčrpani posodi in prvi tekočinski manometri

Razvoj prvih merenj tlaka je manj dokumentiran od razvoja barometra. Kot pred desetletjem Pascal je tudi Boyle v Oxfordu svoje poskuse z vakuumom opravil kot del širšega raziskovanja lastnosti tekočin. Pascalov barometrijski poskus je ponovil v laboratoriju. Uporabljal je po vrsti tri črpalke, med katerima je prvi dve sestavil Hooke. Že Grotius je skušal izboljšati Guerickevo

* Dr. Stanislav Južnič je profesor fizike in računalništva na srednji šoli v Kočevju. Leta 1980 je diplomiral iz tehnične fizike na Fakulteti za naravoslovje in tehnologijo, magistriral leta 1984 iz zgodovine fizike na Filozofski fakulteti v Ljubljani, kjer je leta 1999 tudi doktoriral.

črpalko. Vendar je bila njegova naprava po Hookovem mnenju prevelika za koristno uporabo. Zato je sestavil svoj model, imenovan »Pneumatic Engine or Air Pump« /9/. Poskuse, opravljene v letu 1658 in 1659 s to prvo Hookovo batno črpalko z živosrebrnim manometrom v zvonu, je Boyle opisal leta 1660 /10/. 2.1.1661 je družba, ki se je poldrugo leto pozneje preimenovala v RS, prosila Boyla naj prinese svojo »Pneumatic Engine« in pokaže poskuse z njo /11/.

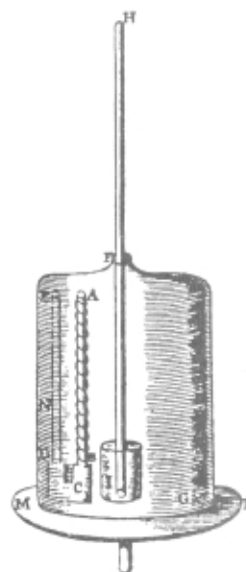
Robert Boyle (1627-1691) je bil rojen na Irskem kot sedmi sin grofa (Earl of Cork). Šolal se je privatno in potoval po Evropi do leta 1645. Od leta 1654 je živel v Oxfordu, kjer je v času kuge leta 1664 vodil RS, ki jo je pred tem pomagal ustanoviti, in izdajal Phil.Trans. Leta 1768 se je preselil v London in aktivno sodeloval v RS. Leta 1680 je bil izbran za predsednika RS, vendar položaja ni sprejel. Poleg kemije in fizike se je ukvarjal tudi s teologijo. Robert Hooke (1635-1703) je bil rojen v družini duhovnika na otoku Wight. Šolal se je v Westminsteru in na Oxfordski univerzi, kjer se je tako zanj kot za njegovega sorodnika Christopherja Wrena zavzel dr. John Wilkins, ki je bil skupaj z Oldenburgom tudi prvi tajnik RS. Wilkins je Hooka tudi priporočil Boylu za asistenta. Od 12.11.1662 je bil Hooke skrbnik poskusov (curator of experiments) pri RS in s tem prvi profesionalni znanstvenik v Britaniji. Leta 1664 je postal profesor geometrije na univerzi Gresham, kjer je stanoval vse do smrti. 11.1.1665 je bil izbran za dosmrtnega skrbnika poskusov pri RS, kjer je bil po Oldenburgovi smrti med letoma 1677-1683 tudi tajnik in urednik Phil.Trans. Hooke je prispeval k razvoju številnih znanosti: fizike, horologije, fiziologije, geologije, astronomije, meteorologije in arhitekture /12/.

Boyle in Hooke sta imela barometer za odličen merilnik tlaka. Gotovo sta ga uporabljala že pred prvo objavo pnevmatskih poskusov leta 1660, ki je vsebovala meritve tlakov do 7,9 mbar /13/ s Hg-manometrom. V istem času je Guericke ocenil tlak pri Torricellijevem poskusu na 13 mbar.

Leta 1665 je Boyle objavil skico »živosrebrnega merilnika«. Različne različice tega izuma so bile dve stoletji edini manometri, vse do McLeodovih izboljšav /14/. Tako se je začelo več stoletij plodno tekmovanje med črpalkami in manometri glede najnižjih tlakov, ki so jih še sposobni izčrpati oziroma izmeriti.

Leta 1662 je Boyle v drugi izdaji »New Experiments Physico-mechanical, Touching the Spring of the Air and its Effects, Defensio contra Franciscum Linus« objavil meritve tlakov do 42 mbar.

Januarja 1671 je Hooke poročal RS, da je sestavil dovolj veliko posodo, da lahko v njej sedi človek, in jo je mogoče povezati z zračno črpalko. Želel je raziskati vpliv znižanega tlaka na človeški organizem. 23.2.1671 je poročal RS, da je četrto uro sedel v izčrpani posodi in ni občutil posebnih težav. Člani RS so mu naročili, naj poskuse ponovi z živalmi in z gorečo svečo. Poskuse je ponovil pri tlaku 0,1 bar, vendar ni občutil težav, razen bolečine v ušesih. 20.5.1671 je poskuse ponovil tako, da je z mehonom izčrpaval zrak in tlak meril z manometrom. Sveča je ugasnila veliko prej, preden je občutil neprijetnosti v ušesih. Srčni utrip se mu med poskusom ni povečal /15/.



Slika 1: Boylov Hg-manometer "za ugotavljanje stopnje razredčenosti ali stisnjenosti zraka" /14/

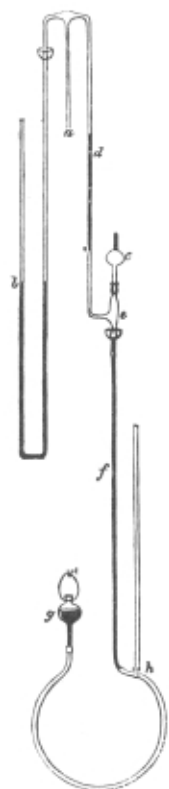
Tretjo črpalko je Boylu sestavil Papin, ki je bil njegov asistent med letoma 1675-1680. Izboljšal jo je tako, da je vakuum napolnil z »umetnim zrakom«, ogljikovim dioksidom, pridobljenim z namakanjem koral v kislini. To črpalko z dvema cilindroma, ki je dosegala 1/100 bara, je Boyle opisal leta 1682 v New Experiments Physico-Mechanical, Second Continuation /16/.

Stopnjevanju zmogljivosti črpalk in manometrov so v naslednjih stoletjih botrovali tudi številne izboljšave. Hookov barometer na kolo, ki je bil posebej prirejen za vremenske spremembe, je Henri Victor Regnault (1810-1878), profesor fizike in kemije v Parizu, priredil za merjenje tlakov, manjših od atmosferskega. Naprave se je prijelo ime »diferencialni barometer« /17/.

3 Druga polovica 19. stoletja in McLeodov kompresijski manometer

Sredi 19. stoletja so s Hg-manometri lahko merili le tlake malo pod 1 mbar. Izboljšane črpalke so zahtevale boljši merilnik, ki ga je izumil Anglež Herbert G. McLeod (1841-1923).

McLeod je kot asistent leta 1863/64 spremljal profesorja Augusta Wilhelma von Hofmanna (1818-1892), ki se je iz Anglije vrnil v Bonn. Tam sta raziskovala Geissler in Plücker, tisti čas najpomembnejša raziskovalca katodnih elektronov. Po Hofmannovem imenovanju za profesorja kemije v Berlinu se je McLeod kot priznan raziskovalec razelektritev v vakuumu vrnil v Anglijo na mesto asistenta na Royal College of Chemistry. Od leta 1868 je bil tudi svetovalec oxfordskega diplomanta Lorda Roberta Cecila tretjega markiza Salisbury (1830-1903) pri njegovih poskusih v »Hatfield House«, ki jo je tedaj podedoval skupaj z naslovom markiza. Salisbury je bil izbran za FRS leta 1869 in je še isto zimo južno krilo hiše osvetlil z obločnicami. Prav tedaj je McLeod objavil razpravo o črpalki, ki jo je Sprengel izumil v Londonu 4 leta prej. Leta 1873 je Salisbury, ki je bil leta 1866 in 1874 sekretar za Indijo, z McLeodovo pomočjo objavil v Phil. Mag. raziskave



Slika 2: McLeodov manometer (Madedy (ur.), n.d., 1984, str. 102)

razelektritev v bližini Hg-termometrov. McLeod je pozneje v zapisu ob Salisburyjevi smrti povzel poročilo Kaysera iz Bonna o Salisburyjevi razpravi kot prvega dokazu, da lahko plin pri nizki temperaturi oddaja jasen spekter vidne svetlobe. McLeod je leta 1878 in 1879 raziskoval dinamo in električno žarnico ter pomagal tedanjemu zunanjemu ministru Salisburyju osvetliti notranjosti hiše z energijo iz lastne hidrocentrale. Njuno sodelovanje, kot primer visokega položaja znanosti v tedanji angleški družbi, je prenehalo šele med leti 1885-1902, ko je bil Salisbury s kratkimi presledki ministrski predsednik /18/.

Leta 1874 je McLeod stiskal plin pod stolpom Hg do merljivega višjega tlaka, iz katerega je potem po Boylevem zakonu izračunal prvotni tlak do milijoninke mbar. Merilnik je povezal s Sprenglovo črpalko, vakuumsko posodo in sifonskim barometrom, ki je imel okoli 5 mm široko cev. Posoda merilnika je imela prostornino okoli 48 cm³ in se je pri vrhu zožila v cev z merilom. Spodaj je bila povezana z okoli 800 mm dolgo cevjo,

ki je bila s spodnjim koncem povezana z zbiralnikom Hg. Dotok iz zbiralnika je uravnaval s pipo in opazoval premikanje površine Hg skozi teleskop. McLeodov manometer se še danes uporablja za meritve od 1 do 10⁻⁶ mbar.

William de la Rue in Hugo W. Muller sta leta 1878 v pariških Annalen de Chemie et de Physique objavila razpravo o kombinaciji Geisslerjeve črpalke s Sprenglovo in o McLeodovem vakuumskem merilniku. Prevod njune razprave je bral tudi Edison in konec leta 1879 nabavil McLeodov manometer za svoj laboratorij v Menlo parku /19/. Gaede je McLeodov manometer razvil v obliko z vrtljivo osjo, ki se uporablja še danes /20/.

3.1 Manometri v deželah, poseljenih s Slovenci pred 20. stoletjem

Med 51 napravami, ki jih je 17.9.1755 profesor matematike Erberg popisal na jezuitskem kolegiju v Ljubljani, je bil na 29. mestu zapisan "Barometer za meteorološka opazovanja" /21/. Bržkone so ga uporabljali še leta 1811, ko je Janez Krstnik Kersnik (1783-1850) v kabinetu za kemijo Centralnih šol v Ljubljani popisal dva aerometra. Med posodami iz stekla in kristala je popisal štiri steklene valje za aerometer. V oddelku "hidrostatika" kabineta za fiziko in matematiko je popisal dva barometra, ki ju je znova popisal leta 1847 pod številkami 109-111. Leta 1847 je popisal še barometrijske cevi, izdelane v Sagarjevi tovarni stekla med letoma 1809-1845, in pred letom 1811 nabavljene barometre različnih vrst: na nateg z noniusom, potovalni z noniusom in Vehtovo barometrijsko cev. Imel je tudi dva barometra za vaje, ki ju je izdelal Fanzoy med letoma 1809-1845.

Tabela 1: Naprave za merjenje tlaka in nadtlaka po popisih Liceja in Gimnazije v Ljubljani iz leta 1847 ali 1866

Naziv naprave	Leto nabave	Leto popisa, evidenčna številka	Leto odpisa	Izdelovalec	Cena v fl:kr
Barometri: - potovalni z noniusom - potovalni po de Saussurju (1740-1799) - kovinski Burdonov na nateg z noniusom - na nateg s termometrom, noniusom - barometrijska cev - dva barometra za vaje	1809-45	1847(110), 1866		Hanaczik	28:35
	1809-45	1847, 1866			12:60
	pred 1809	1865 1847(109)	1866		40: 0
	1861				36: 0
	1809-45	1847(111), 1866		Veht	5:77
	1809-45	1847(113)	pred 1867	Fanzoy	
Aerometri: - atmometer (železna pločevina) - Nicolsonov iz medenine - Meisnerjev, s stekleno cevjo, stojalom - Mohsov iz medenine - Beaumov iz medenine - Beaumov iz stekla; lesa ter iz Ag in Cu	1809-45	1847(355)			
	1809-45	1847, 1866	pred 1866	Freyberger Riebler	1:57
	1809-45	1847, 1866		Hanaczik	42: 0
	1809-45	1847, 1866		Hanaczik	2:10
	1809-45	1847, 1866		Hanaczik	1: 5
	1809-45	1847	pred 1866	Hanaczik	
Recipienti: 2 zračno tesnjena; 3 navadna steklena	1809-45	1847(100)		Samassa	
Barometrijske cevi	1853				
Barometer z receptorjem	1853				
Bleichov barometer	1858				

Tabela 2: Naprave za merjenje tlaka po popisih gimnazij v Kopru, Celovcu in Ljubljani v drugi polovici 19. stoletja.

Naziv naprave	Leto nabave	Inventarna številka	Popisan v izveštjih gimnazije:
navadni barometer s skalo	1852		Celovec
Fortinov barometer	1853		Celovec
barometrijske cevi	1853		Ljubljana
barometer z receptorjem	1853		Ljubljana
Bleichov barometer	1858		Ljubljana
cev z Hg	pred 1858	8	Inventar gimnazije Koper
barometer s skalo in termometrom	1861		Ljubljana
Kapellejev barometer v posodi	1862		Ljubljana
aneroidni barometer	1863	143	Koper, tudi inventar
barometer Williama Nicholsona (1753-1815)	1864	159	Inventar gimnazije Koper
Bourdonov kovinski barometer	1865		Ljubljana
aneroidni barometer	1870		Celovec
naprava za prikaz Torricellijevega zakona	1871	278	Koper, tudi inventar
aneroidni barometer	1872		Celovec
Fortinov in Bourdonov barometer, manometer	1875		Koper
aneroidni barometer s termometrom	1893		Koper
barometer	1895		Koper
model aneroida, gazometer	1901		Koper

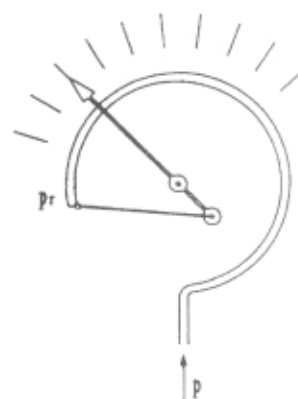
V dobi hitrega razvoja raziskovanja vakuumu po izumu katodne elektronke v drugi polovici 19. stoletja so tudi šole na Slovenskem dopolnjevale svoje fizikalne kabinete s sodobnejšimi manometri. 22.9.1870 so v Ljubljani na prvi samostojni razstavi učnih pripomočkov kazali tudi "fizikalne aparate v podobah", ki so bile last "c.kr. učiteljske izobraževalnice" (učiteljsišča). Med drugim so razstavili tudi slike "plinometra in plinohrana" /22/.

Tabela 1 kaže naprave za merjenje tlaka in nadtlaka po popisih Liceja in Gimnazije v Ljubljani med Kersnikovim popisom iz leta 1847 in Mitteisovim popisom fizikalnega kabineta gimnazije v Ljubljani leta 1866 /23/.

Tudi v šolah zunaj Ljubljane so nakupovali številne manometre. Tako so Bourdonov kovinski barometer kupili na gimnaziji v Kopru leta 1875, deset let za gimnazijo v Ljubljani. Z njim so merili upogib, ki jo fluid povzroča na elastičnem elementu.

Tabela 2 kaže naprave za merjenje tlaka po inventarjih in popisih gimnazij v Kopru, Celovcu in Ljubljani v drugi polovici 19. stoletja.

Tudi goriški gimnazijski profesor Anton Šantel je leta 1883 pri sestavi lastne Hg-črpalke uporabljal manometer, s katerim je ocenjeval, ali je črpanje zraka iz recipientov zadosti hitro za praktično uporabo naprave. Objavil je, da je merilnik že po 1 minuti pokazal "gostoto nič", ko ni bilo več mogoče videti razlike gladin živega srebra v krakih. Ni pa zapisal tipa uporabljenega manometra.



Slika 3: Bourdonov manometer na (italijanski) gimnaziji v Kopru, nabavljen leta 1875

4 Merilniki tlaka konec 19. stoletja in v 20. stoletju

Z McLeodovim manometrom so tlak določali posredno po meritvi višjega tlaka. Poznejši raziskovalci so idejo posrednega merjenja še stopnjevali. Izkazalo se je, da tlak plina lahko določimo tudi posredno iz povsem drugačnih lastnosti plina: toplotne prevodnosti, viskoznosti, radiometrijskega pojava in razelektritev. Prva dva našeta pojava sta po Maxwellovi kinetični teoriji sicer neodvisna od tlaka, vendar le za povprečne proste poti

molekul, veliko manjše od posode, kar pri vakuumu ne velja /24/. Viskoznost, radiometriške in električne pojave je za posredno merjenje tlaka uporabljal že Crookes sredi poletja 1876 vzporedno z McLeodovim manometrom /25/. Kljub temu so uporabne manometre razvili šele dve desetletji pozneje.

4.1 Merilniki tlaka na viskoznost

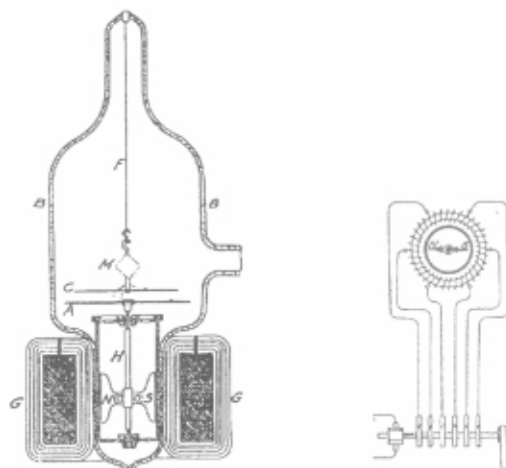
Sutherland je leta 1896 skušal obnoviti zanimanje za pojave v radiometru. Po njem imenujemo enačbo, ki opisuje spreminjanje viskoznosti s temperaturo. Leta 1897 je opisal določanje tlaka z merjenjem viskoznosti plina. Njegovo idejo je uporabil Hogg leta 1906, sedem let pozneje pa Langmuir, ki je istega leta objavil (Langmuirjev) zakon termoionske emisije. Uporabljal je vlakno iz kremena, ki je nihalo v plinu. Pojemanje amplitude nihanja je merilo tlak plina. Langmuirjev opis je sodelavec Saul Dushman (1883-1954) leta 1915 uporabil v merilniku z vrtljivim valjem za meritve do 10^{-7} mbar /26/. Leta 1916 je Langmuir opisal svojo inačico manometra in visokovakuumsko črpalko.

Saul Dushman (1883-1954) je bil rojen v judovski družini v Rostovu v Rusiji. Leta 1892 se je družina odselila v Kanado. Študiral je v Torontu, kjer je leta 1912 tudi doktoriral iz fizikalne kemije. Nato je odšel k GE v Schenectady, kjer je vseskozi tesno sodeloval z Langmuirjem. Leta 1917 je postal državljani ZDA. Med letoma 1923-1925 je vodil raziskovanja v prvi GE tovarni žarnic "Edison Lamp Works" v Harrisonu, New Jersey. Od leta 1928 do upokojitve 1948 je bil pomočnik direktorja raziskovalnega laboratorija GE. Leta 1949 je izdal knjigo o znanstvenih temeljih vakuumске tehnike, ki je postala nepogrešljiva na svojem področju /27/.

J.W. Beams je v petdesetih letih povečal zanimanje za manometre na viskoznost. Pokazal je, da lahko tlak v vakuumu določimo z merjenjem frekvence vrtenja lebdede jeklene krogle v magnetnem polju. Frekvenca je bila okoli 1 MHz. Tako je lahko v principu meril do 10^{-9} mbar. Pozneje, leta 1972, je napravo izpopolnil J.K. Fremery in se danes uporablja za meritve med 10^{-2} in 10^{-7} mbar /28/. Vendar manometri na viskoznost niso bili zelo uporabljani pred izboljšavami W. Steckelmacherja leta 1973.



Slika 4: Saul Dushman (1883-1954)



Slika 5: Dushmanov merilnik z vrtljivim valjem (Redhead, The birth of electronics, J. Vac. Sci. Technol. 16 (3) (May/Jun 1998) str. 1399)

4.2 Uporaba radiometriškega pojava za merjenje tlaka

Martin Knudsen (1871-1949) je marca 1910 na univerzi v Kopenhagenu sestavil manometer na radiometriški pojav, ki v njegovem času sicer še ni bil povsem pojasnjen, so pa v grobem poznali odvisnost radiometriškega pojava od tlaka. Knudsen je meril celotni tlak v prostoru, ne pa parcialnih tlakov kot McLeod, ki ni mogel npr. meriti tlaka Hg-pare. Zato je Knudsen svojo napravo imenoval "absolutni manometer" po podobnosti z "absolutnim elektrometrom", ki ga je leta 1855 opisal William Thomson (1824-1907), poznejši Lord Kelvin.

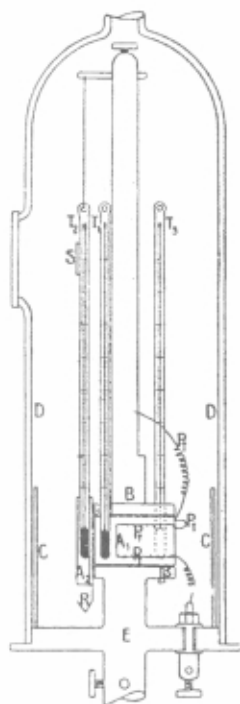
Knudsen je meril navor zaradi prenosa gibalne količine od segrelih molekul plina na eni strani do hladnejših molekul na drugi strani plošč. Vzporedno k segreti kovinski plošči je postavil gibljivo kovinsko ploščo kot ročico torzijske tehtnice za merjenje odbojne sile. Plošči sta bili zelo tanki, debeline $2,5 \cdot 10^{-4}$ cm oziroma 0,01 cm. Zato je odsev premika plošče na majhnem zrcalu opazoval skozi teleskop.

V Knudsenovih poskusih je bila razdalja med ploščama veliko manjša od povprečne proste poti molekul. Med izčrpavanjem plina odbojna sila med ploščama narašča obratno sorazmerno s tlakom do neke najvišje vrednosti, nato pa se manjša sorazmerno s tlakom. Podobne ugotovitve so objavili že Crookes in drugi leta 1875 in 1876. Vendar je Knudsen prvi izpeljal enostavno enačbo za sorazmernost odbojne sile in tlaka pri znanem korenu razmerja temperatur. Tako je lahko odčital velikost tlaka iz meritve odbojne sile med ploščama. Sestavil je več manometrov. Prvi je imel Cu-valj polmera 1,63 cm, najbolj priročni pa cev iz stekla debeline 0,41, širine 1,4 cm in višine 2,95 cm. Temperature je meril z Hg-termometrom. Črpal je z Gaedeovo Hg-črpalko do tlaka $4-5 \cdot 10^{-3}$ mbar H_2 , O_2 ali CO_2 , ki ga je obenem meril še z McLeodovim manometrom.

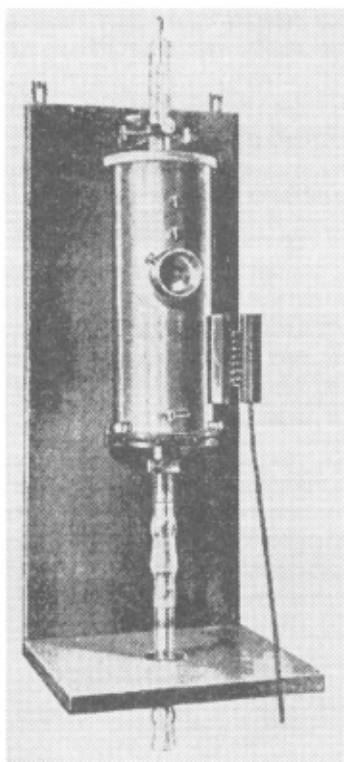
Poljak Smoluchowski (1872-1917), profesor na univerzi v Lvovu, je nemudoma objavil teorijo toka razredčenega plina in novembra 1910 opisal delovanje Knudsenovega merilnika z Maxwellovo kinetično teorijo.

Medtem ko je pohvalil Knudsenove meritve, je kritiziral njegovo teorijo, po kateri v ozkem pasu nad robom večji tlak zaradi višjih hitrosti molekul prevlada nad zmanjšanjem tlaka zaradi manjše proste poti ob oviri in tako skupni tlak naraste. Spor je nadaljeval starejšo polemiko Maxwella in Oskarja Emila Meyerja (1834-1909) z univerze v Breslau proti Irskim raziskovalcem Stoneyu iz Galwaya in Fitzgeraldu iz Dublina. Fitzgerald in Stoney sta trdila, da je odboj med loputami radiometra površinski pojav. Maxwell pa je pravilno domneval, podobno kot pozneje Knudsen, da "do tlaka zaradi neenakosti temperatur pride le blizu robov plošč, kjer drugi odvod temperature po prostornini ni enak nič" /29/.

Poljski vitez **Marian (Maryan) von Smolan Smoluchowski** (1872-1917) je bil rojen v okolici Dunaja, kjer je študiral pri Stefanu in leta 1894 promoviral. Nekaj časa se je izpopolnjeval v laboratorijih Gabriela Lippmanna v Parizu, Lorda Kelvina v Glasgowu in Emila Gabriela Warburga (1846-1931) v Berlinu. Poučeval je na avstrijskih univerzah. Med letoma 1898-1913 je bil profesor na univerzi v Lvovu, nato pa v Krakovu, na koncu kot rektor. Leta 1898 je s povprečno prosto potjo v kinetični teoriji molekul pojasnil preskok temperature (in hitrosti) med površino plošče in plinom. Pojav sta odkrila August Adolf Kundt (1839-1894) in Warburg pri merjenju razredčenega plina postavljenega med plošči različnih temperatur na univerzi v Strassbourgu leta 1875 /31/. V letih 1905 in 1906 je Smoluchowski razvil Boltzmannov opis Brownovega gibanja sočasno in neodvisno od Einsteina v Bernu. Leta 1907 in 1908 je s statistično teorijo pojasnil opalescenco. Bil je med najpomembnejšimi zagovorniki Boltzmannovega opisa drugega zakona termodinamike. Umrli je v Krakovu med prvo svetovno vojno za epidemijo kolike.



Slika 6: Eden izmed Knudsenovih manometrov na radiometriški pojav iz leta 1910



Slika 7: Gaedov molekularni vakuum-meter

Smoluchowski je zapisal, da Knudsenov manometer ne daje absolutnih rezultatov, saj naj bi bila meritev pri majhnih temperaturnih razlikah med ploščama odvisna tudi od materiala plošče /30/. Vendar je bil Knudsenov referat o "absolutnem radiometru" s silo sorazmerno tlaku sprejet že na 1. Solvayskem kongresu med 30.10. in 3.11.1911 v Bruslju. Tam sta z avstrijskih univerz sodelovala le Einstein iz Prage in Fritz Hasenöhrl (1854-1915) z Dunaja, ne pa tudi Smoluchowski.

Knudsenov manometer je leta 1934 izboljšal tudi Gaede, ki ga je imel najraje med vsemi merilniki /32/. Danes se ne uporablja več, razen v posebnih okoliščinah /33/.

4.3 Toplotna prevodnost pri merjenju tlaka

Spor glede absolutne veljavnosti meritev Knudsenovega manometra sta Knudsen in Smoluchowski nadaljevala in v plodni debati v naslednjem letu 1911 analizirala še delovanje manometra na toplotno prevodnost, ki ga danes imenujemo po Piraniju. Nista omenjala Stefanovih meritev z diatermometrom, temveč predvsem meritve toplotne prevodnosti, ki sta jih opravila Kundt in Warburg leta 1875. Ugotovila sta, da do okoli 1 mbar toplotna prevodnost ni odvisna od tlaka, kar je bilo v skladu z Maxwellovo napovedjo. Knudsen pa je raziskoval nižje tlake, pri katerih je povprečna prosta pot molekul plina veliko večja od velikosti posode /34/.

Pri merjenju plina med ploščama različne temperature sta August Adolf Kundt (1839-1894) in Warburg odkrila temperaturni skok med površino plošče in plinom, ki ga ni bilo mogoče pojasniti drugače kot s kinetično teorijo molekul, ki jo je objavil Smoluchowski leta 1898 /35/.

Piranijevemu izumu so botrovale nerodnosti pri delu z McLeodovimi merilniki pri Siemens & Halske v Berlinu. Tam je Pirani pri raziskovanju Ta-žarnic uporabljal okoli 50 mcLeodov. Vsak je vseboval okoli 2 kg Hg, zato je pogosto prihajalo do razbijanja in je bilo strupeno živo srebro razlito vsepovsod po tleh laboratorija. V stiski se je redoljubni Pirani že junija 1906 odločil za razvoj



Slika 8: Marcello Pirani (1880-1968)

naprave za posredno določanje tlaka v vakuumskih posodah z merjenjem toplotne prevodnosti plina. Sprememba električne upornosti segretega vodnika v vakuumu je merila toploto, izgubljeno s prevajanjem skozi plin. Tako je dobil mero za tlak. Nekaj mesecev pred Piranijem sta W. Voegé v Hamburgu in pozneje Rohn razvila podobne manometre z uporabo termična ali termistorja /36/, ki so marsikje nadomestili McLeoda /37/.

Marcello Pirani (1880-1968) je bil rojen v Berlinu staršem italijanskega rodu. Po študiju na tehnični univerzi v Berlinu se je tam pridružil Nemškemu fizikalnemu društvu, ki so ga vodili Max Planck in drugi. Po doktoratu se je oktobra 1904 zaposlil pri tovarni žarnic Siemens & Halske v Berlinu. Od leta 1918 je bil tudi profesor na Tehnični univerzi v Berlinu in po ustanovitvi Osrama leta 1919 vodja njegovih raziskovalnih laboratorijev. Okoli leta 1930 je namesto žarnic začel uporabljati razelektritve v razredčenih plinih za razsvetljavo. Leta 1930 je že proizvajal svetilke z 70% izkoristkom, naslednje leto pa je začel prodajo svetilk z Na-paro in nato fluorescenčnih svetilk. Leta 1936 je Pirani zaradi nasprotovanja nacističnim oblastem odšel v Anglijo k General Electric Co. v Wembley, kjer so že leta 1923 raziskovali njegov manometer. Leta 1953 se je vrnil v München in dve leti pozneje k Osramu v Berlin.

V tridesetih letih so razvili še drugačne merilnike tlaka preko toplotne prevodnosti v plinu. Nekateri so uporabljali bimetalni termometer, drugi pa so merili hitrost izparevanja v Dewarjevi posodi /38/.

4.4 Mehanski manometer

Leta 1929 sta Američana A.R. Olsen in L.L. Hurst opisala manometer na kapacitanco, s katerim sta lahko merila tlake med 10 in 10^{-4} mbar. S tem sta kronala stoletje razvoja neposrednih merilnikov tlaka, s katerimi je Boyle najprej opazoval stolp kapljevine, McLeod pa je pozneje meril tlake in prostornine pri povišanem tlaku. Olsenovemu in Hurstovemu podobne mehanske manometre sta sestavila že Bourdon in Lorenz leta 1917, ki sta z upogibom cevi merila tlake od 1 bar do 30 mbar. Z mehanskimi manometri na membrano so merili tlake tudi do 0,1 mbar /39/.

4.5 Ionizacijski merilniki na vročo katodo

Merilniki nizkih tlakov so pred prvo svetovno vojno zaostajali za dosežki črpalk. Uporabni manometri so bili le McLeodov, Knudsenov in Langmuir-Dushmanov z vrtljivim valjem /40/. Zadnja dva sta bila zapletena, počasna in nista merila dovolj nizkih tlakov. Zato so iskali boljše rešitve. Šele izum ionizacijskega merilnika na vročo katodo je omogočil razvoj sodobnih vakuumskih manometrov. O. von Baeyer je leta 1909 na univerzi v Berlinu z nadaljevanjem Lenardovega raziskovanja počasnih elektronov iz segrete Wehneltove oksidne katode pokazal, da je triodo mogoče uporabiti kot manometer v vakuumu. Za izumitelja ionizacijskega merilnika na vročo katodo imamo O.E. Buckleya, ki je leta 1916 pri Ameriški telefonski in telegrafski družbi meril podtlak s pogostostjo ionizacij na vroči triodi. Tri Pt-elektrode, zataljene v 6 cm dolgo stekleno elektronko, je uporabljal za katodo, anodo in zbiralec pozitivnih ionov. V popolnem vakuumu elektroni letijo od katode k anodi, tako da tok ne teče na

zbiralnik. V plinu pa elektroni s trki ustvarjajo pozitivne ione. Ti letijo proti zbiralniku, ki je negativen glede na katodo. Buckley je meril od tlaka odvisno razmerje med kolektorskim in anodnim tokom na območju med 10^{-2} mbar in $5 \cdot 10^{-4}$ mbar. Rezultate so potrdile vzporedne meritve z McLeodovim in Knudsenovim manometrom. Podobno razmerje kot v zraku je izmeril tudi v H_2 in Hg. Ker v triodi ni bilo premičnih delov, vibracije niso motile meritev. Ionizacijski merilnik je bil tudi mnogo cenejši, hitrejši in enostavnejši od svojih predhodnikov, saj je tlak določala meritev na galvanometru. Z ionizacijskim merilnikom je bilo mogoče meriti tudi tlak par kovin, nasprotno od starejših merilnikov, možne pa so bile tudi miniaturne izvedbe.

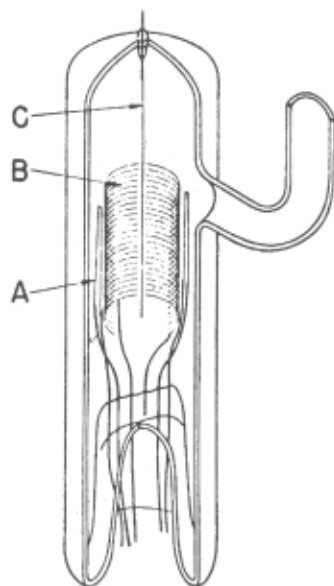
Buckleyev merilnik se je uporabljal do srede 20. stoletja za meritve tlakov do 10^{-8} mbar in manj, ki jih je dosegel npr. P.A. Anderson v Washingtonu leta 1935 pri merjenju kontaktne napetosti med Ba in W po Kelvinovi metodi /41/. Pri nižjih tlakih so meritev motili mehki rentgenski žarki, ki nastajajo zaradi obstreljevanja anode z elektroni in povzročajo stalni tlak okoli 10^{-8} mbar /42/. Zanje so vedeli proizvajalci katodnih elektronk, ne pa njim sorodni raziskovalci vakuumске tehnologije pred letom 1947. Neodvisnost preostalega toka od tlaka sta sicer opisala že E.K. Jaycox in H.W. Weinhard leta 1931 ter Wayne B. Nottingham s MIT 6 let pozneje, vendar njihovih meritev niso uporabili za novo obliko ionizacijskega manometra. Zaradi neodvisnosti preostalega toka od tlaka pod 10^{-8} mbar tam ni veljala linearna odvisnost toka ionov od tlaka pri dani emisiji elektronov, ki jo je Dushman izmeril med 10^{-2} in $4 \cdot 10^{-5}$ mbar /43/.

Problem je bil jasno zastavljen v Nottinghamovem referatu na 7. konferenci fizikalne elektronike v ZDA leta 1947. Ni bilo treba več dolgo čakati na rešitev, ki jo je Denis Alpert iz Westinghousovih raziskovalnih laboratorijev predstavil leta 1950 na MIT. Namesto valjaste plošče v osi črpalke je uporabil ionski zbiralnik iz tankega vodnika. Tako je močno znižal pretok mehkih rentgenskih žarkov iz mrežice. Z zmanjšanjem površine ionskega zbiralnika je lahko meril do 10^{-11} mbar, kolikor je še meril tlak zaradi preostalega toka zaradi rentgenskih žarkov na tanki vodnik.

Paul Aveling Redhead je bil rojen v Angliji leta 1924 in je dvajsetleten končal študij fizike v Cambridgeu. Do leta 1947 je raziskoval mikrovalovne katodne elektronke za Britansko ministrstvo za morarico, nato pa je odšel k Nacionalnemu raziskovalnemu svetu v Kanado.

Ena od pomanjkljivosti ionizacijskih manometrov je bila, da so na kolektorju lovili ione plina in tako znižali tlak, ki naj bi ga merili. Alpert je problem izrabil za izboljšavo črpalke. Obenem je predložil uporabo povsem kovinskih zaklopk za izolacijo sistema od črpalke, uporabljenih pri višjih tlakih, in uporabo ionizacijskega merilnika za glavno črpalko pri nizkih tlakih. S tem je dotlej samostojen razvoj črpalk in merilnikov po treh stoletjih združil v enotno napravo.

Alpertovo odkritje je pokazalo, da so že leta 1931 dosegali 10^{-9} mbar, čeprav tako nizkega tlaka niso znali izmeriti /44/. Alpertove ideje so razvijali v črpalkah s pastmi, ki so molekule plina lovile na površine znotraj sistema, ne da bi jih odstranjevali. Izboljšave so kmalu znižale mejo vakuumu od 10^{-8} na 10^{-11} mbar, npr. v

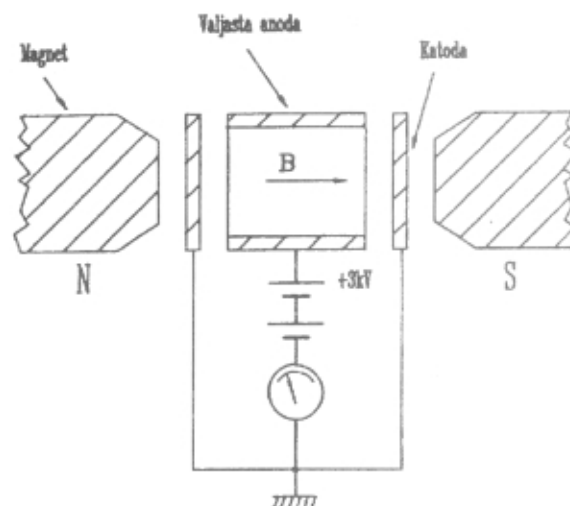


Slika 9: Prvotna oblika Bayard-Alpertove ionizacijske črpalke z vlaknom A, mrežico B in kolektorjem C (Redhead, n.d., 1984, str. 34)

Redheadovem moduliranem merilniku iz leta 1960 in "ekstraktorju" iz leta 1966.

4.6 Ionizacijski merilniki na hladno katodo

Napravo je izumil F.M. Penning leta 1937 pri podjetju Philips. V medsebojno pravokotnem električnem in magnetnem polju je dobil razelektritev, imenovano po Angležu Johnu Edwardu Townsendu (1868-1957), katere tok je bil pogosto nelinearna funkcija tlaka. Penningov manometer je meril do 10^{-6} mbar, izboljšave po 2. svetovni vojni pa delujejo do 10^{-12} mbar /45/. Enostavne merilne naprave te vrste so veliko uporabljali, saj so nasprotno od McLeoda hitro dajale nepre-



Slika 10: Shema Penningovega ionizacijskega merilnika s hladno katodo

kinjene rezultate, dobro vidne tudi z razdalje. Zaradi nelinearnosti in občasnih napak Penningov merilnik ni uporaben pri zelo natančnih meritvah. V industriji ga uporabljamo za tlake med 10^{-2} in 10^{-7} mbar.

Za potrebe projekta Manhattan za izdelavo atomske bombe med 2. svetovno vojno so Backus in sodelavci v ZDA razvijali ionizacijske merilnike na hladno katodo. Leta 1943 ali 1944 so izumili tudi iskalnik razpok v vakuumskem sistemu z masnim spektrometrom, ki je prišel v prodajo konec vojne.

V petdesetih letih so dognali, da je mogoče uporabiti križanje polj za odpravo pomanjkljivosti Penningovega manometra s spremembo oblike katode za izboljšanje lovljenja elektronov. Izboljšani manometri na hladno katodo so lahko merili do 10^{-14} mbar.

Tabela 3: Časovni razvoj naprav za merjenje tlaka v vakuumu do srede 20. stoletja

leto	izumitelj	vrsta merilnika in merjena količina	merilno območje
pred 1660	Boyle	neposredni, kapljevinski	1 bar - 0,1 mbar
1874	McLeod	kompresijski	10^2 mbar - 10^{-7} mbar
1897	Sutherland	viskoznostni na torzijsko tehniko	1 mbar - 10^{-4} mbar
1906	Hogg	viskoznostni, na torzijsko tehniko	
1906	Pirani	toplotna prevodnost	1 bar - 10^{-4} mbar
1906	Voegelé	toplotna prevodnost, s termočlenom	1 bar - 10^{-4} mbar
1909	von Baeyer	ionizacijski na vročo katodo	10^{-3} - 10^{-8} mbar
1910	Knudsen	prenos gibalne količine	10 mbar - 10^{-3} mbar
1913	Langmuir	viskoznostni, na nihajoče vlakno	1 mbar - 10^{-4} mbar
1917	Lorenz, Bourdon	neposredni, mehanski	1 bar - 30 mbar
1929	Olsen, Hurst	neposredni, mehanski, na kapacitanco	10 mbar - 10^{-4} mbar
1937	Penning	ionizacijski, na hladno katodo	10^{-3} mbar - 10^{-6} mbar
1946	Downing, Mellen	ionizacijski na hladno katodo, radioaktivnost	0,3 bar - $5 \cdot 10^{-4}$ mbar
1950	Bayard, Alpert	ionizacijski, na vročo katodo	10^{-4} mbar - $5 \cdot 10^{-12}$ mbar

5 SKLEP

Razvoj merilne tehnike je važen del zgodovine vsake znanosti, saj spodbuja njen razvoj in se z njim prepleta. Kratek sprehod skozi preteklost vakuumetrov nam je približal medsebojne vplive med vakuumskimi črpalkami in merilniki ustvarjenega tlaka.

6 LITERATURA

- /1/ M.H. Hablanian, Comments on the history of vacuum pumps (v zborniku: Theodore E. Madey in William C. Brown (ur.)), History of Vacuum Science and Technology, American Institute of Physics, New York 1984, str. 18
- /2/ Madey, n.d., 1984, str. 9
- /3/ 66 cm. Pravičen rezultat bi moral biti višji
- /4/ Fathomov, okoli 1 km. Hrib ima nadmorsko višino 1465 m
- /5/ 1,1 mm (M.J. Sparnaay, Adventures in vacuums, North-Holland 1992 str. 15 in 17; E.M. Kljauš, I.B. Pogrebisskii, U.I. Frankfurt, Pascal, Nauka, Moskva 1971, str. 402; Boris Tarasov, Paskal, Molodaja gvardija, Moskva 1979, str. 128-129)
- /6/ 4 milijone ton (Pascal, Récit de la Grande Expérience... Poročilo o velikem poskusu z ravnovesjem tekočin, zamišljenim po g. B.P. za izdelavo traktata, ki ga je obljubil v svojem povzetku o praznem, in opravljenem po g. P.P. na eni najvišjih planin v Auvergnu, 1648; S.G. Gindikin, Rasskazi o fizikah i matematikah, Nauka, Moskva 1985, str. 130-131)
- /7/ Jean Bernhardt, La question du vide chez Hobbes, Rev.Hist.Sci. XLVI/2-3 (1993) str. 227; Tarasov, n.d., 1979, str. 330
- /8/ Sparnaay, n.d., 1992, str. 39-40; U. Frankfort in A. Frenk, Christiaan Huygens, Mir, Moskva 1976, str. 98
- /9/ Nichols, n.d., 1999, str. 22 in slika za stranjo 86
- /10/ Boyle, New Experiments Physico-Mechanical, Touching the Spring of the Air; Made, for the Most Part in a Pneumatic Engine, Oxford 1660
- /11/ Nichols, n.d., 1999, str. 26-27
- /12/ Richard Nichols, Robert Hooke and the Royal Society, The Book Guild Ltd, Sussex 1999, str. 1, 5, 9 in 22; A.N. Bogoljubov, Robert Hooke, Nauka, Moskva 1984, str. 47, 52, 54 in 229
- /13/ Redhead, The ultimate vacuum, Vacuum 53 (1999) str.137-138
- /14/ Redhead, The measurement of vacuum pressures, v zborniku Madey (ur.), n.d., 1984, str. 31
- /15/ Nichols, n.d., 1999, str. 60
- /16/ Latinsko Boylovo delo Experimentorum novorum physico-mechanicorum continuatio secunda, Geneve, Tournes, 1682 je Wilde popisal v knjižnici Liceja v Ljubljani leta 1803, danes pa jo hranijo NUK pod sign. 8340, vezano s šestimi deli drugih avtorjev
- /17/ Elementary treatise of phisic, experimental and apilled, for the use of college and schools, translated and edited from Ganot's, Éléments de physique, New York 1886, str. 159, pogl. 186
- /18/ E.A. Marland, Herbert McLeod, Vacuum 23, No. 5, str. 171-174; Heinrich Kayser (1853-1940), Handbuch der Spectroskopie, Leipzig 1900, vol. 1, str. 204
- /19/ Robert Friedel in Paul Israel, Edison's Electric Light, Rutgers University Press, New Brunswick, New Jersey, 1986, str. 61-62
- /20/ Günter Reich, Wolfgang Gaede, v Redhead (ur.), Vacuum Science and Technology, Pioners of the 20th Century, History of vacuum science and technology, Vol. 2, AIP Press, 1994, str. 53
- /21/ A. Müllner, Die Realistischen Discipline in Laibacher Jesuiten Collegium, Argo IX (1901) str. 171
- /22/ Učiteljski tovariš, 1870, str. 317
- /23/ Kersnikov popis iz leta 1847, Zgodovinski muzej Ljubljana, akc. fond 1, Arh. enota 76; Heinrich Mitteis (1822-1878), Inventarium der Instrumente, Apparate, Sonstigen Unterrichtsbehelfe und Einrichtungsstücke des physikalischen Kabinetes an k.k.Gymnasium in Laibach mit Ende des 2. Semesters 1866, Zgodovinski muzej Ljubljana, akc. fond.1, Arh. enota 49
- /24/ Penning, High vacuum gauges, Philips Tech.Rev. 2 (1937) str. 202-203
- /25/ Robert K. DeKosky, William Crookes and the Quest for Absolute Vacuum in the 1870s, v Madey, n.d., 1984, str. 97-98
- /26/ William Sutherland (1859-1912), Phil.Mag. 42 (1896) str. 373-391 in 476-492 ter 43 (1897) str.83; Brush in Everit, Maxwell, Osborne Reynolds and the Radiometer, HSPS 1 (1969) str. 124; I.Langmuir, J.Am.Chem.Soc 35 (1913) str.107 in Phys.Rev. I (1913) str. 337; Saul Dushman, Phys.Rev 5 (1915) str. 212
- /27/ J.M. Lafferty, Saul Dushman, v Redhead (ur.), n.d., 1994, str. 34-41
- /28/ Redhead, n.d., 1984, str.32; W. Steckelmacher, Vacuum 23 (1973) str.165-169; J.K. Fremery, J.Vac.Sci.Technolog. 9 (1972) str.108; J.W. Beams, D.M. Spitzer, J.P. Wide, Rev. Sci. Instrum. 33 (1962) str. 151
- /29/ Georg Johnston Stoney (1826-1911), Sc. Trans. Roy. Dublin Soc. (2) 1 (1878) str. 39; Georg Francis Fitzgerald (1851-1901), Phil. Mag. (5) 7 (1879) str. 15; Maxwell, On stresses in rarified gases arising from inequalities in temperature, Phil. Trans. 170 (1879) str.332; Knudsen, n.d., 1910, str. 810-811
- /30/ Smoluchowski, Ann. Phys. 32 (1910) str. 182-184; 35 (1911) str. 1002
- /31/ Kundt in Warburg, Ann. Phys. 155 (1875) str. 337-366 in 156 (1875) str. 177-211; Smoluchowski, Wien. Ber. 107 (1898) str. 304 in 108 (1899) str. 14; Einstein, Mairan von Smoluchowski, Naturwiss. 5 (1917) str. 737. Ponatis v Sobranie naučnih trudov, IV, Nauka, Moskva 1967, str. 36-37
- /32/ Gaede, Z.techn.Phys. 15 (1934) 664; Reich, n.d., 1994, str. 53
- /33/ Redhead, n.d., 1984, str. 32
- /34/ Ann. Phys. 33 (1910) str. 1435 in 1559; 34 (1911) str. 182-184, 593 in 823; 35 (1911) str. 389 in 983; 36 (1911) str. 871; 44 (1914) str. 525; 46 (1915) str. 641; 83 (1927) str. 385; H. Adam in Steckelmacher v Vacuums science and technology, n.d., 1994, str. 76
- /35/ Einstein, n.d., 1917, str.737
- /36/ Pirani, Selbstzeigendes Vakuum-Messinstrument, Verh. d. D. Phys. Ges. 8 (1906) str. 686; W. Voegé, Ein neues Vakuummeter, Phys. Z. 7 (1906) 498-500; Redhead, n.d., 1984, 32
- /37/ N.R. Campbell, B.P. Dudding in J.W. Ryde (GE Wembley, Anglija), A substitute for McLeods gauge, Nature 112 (3.11.1923) str. 651; Marland, n.d., str. 171.
- /38/ Penning, n.d., 1937, str. 202-203.
- /39/ A.R. Olsen in L.L. Hurst, J. Am. Chem. Soc. 51 (1929) str. 2378; Redhead, n.d., 1984, str. 33
- /40/ Redhead, n.d., 1999, str. 143
- /41/ O. von Baeyer, Über langsame Kathodenstrahlen, Phys. Z. 10 (1909) str. 168.; O.E. Buckley, An ionization manometer, Proc. Nat. Acad. Sci. 2 (1916) str. 683-685; Paul A. Anderson, The Contact Difference of Potential Between Tungsten and Barium, The External Work Function of Barium, Phys.Rev. 47 (1935) str. 960; Redhead, n.d., 1984, str. 33
- /42/ H.A. Steinherz in Redhead, Ultrahigh vacuum, Sci. Am. (March 1962) str. 2, ponatis v Madey, n.d., 1984, str. 146
- /43/ E.K. Jaycox in H.W. Weinhart, Rev.Sci.Instrum. 2 (1931) str. 401; W.B. Nottingham, J. App. Phys. 8 (1937) str. 762; Saul Dushman, Phys. Rev. 17 (1921) str. 7
- /44/ Steinherz in Redhead, n.d., 1994, str. 148
- /45/ Redhead, n.d., 1994, str. 33

NASVETI

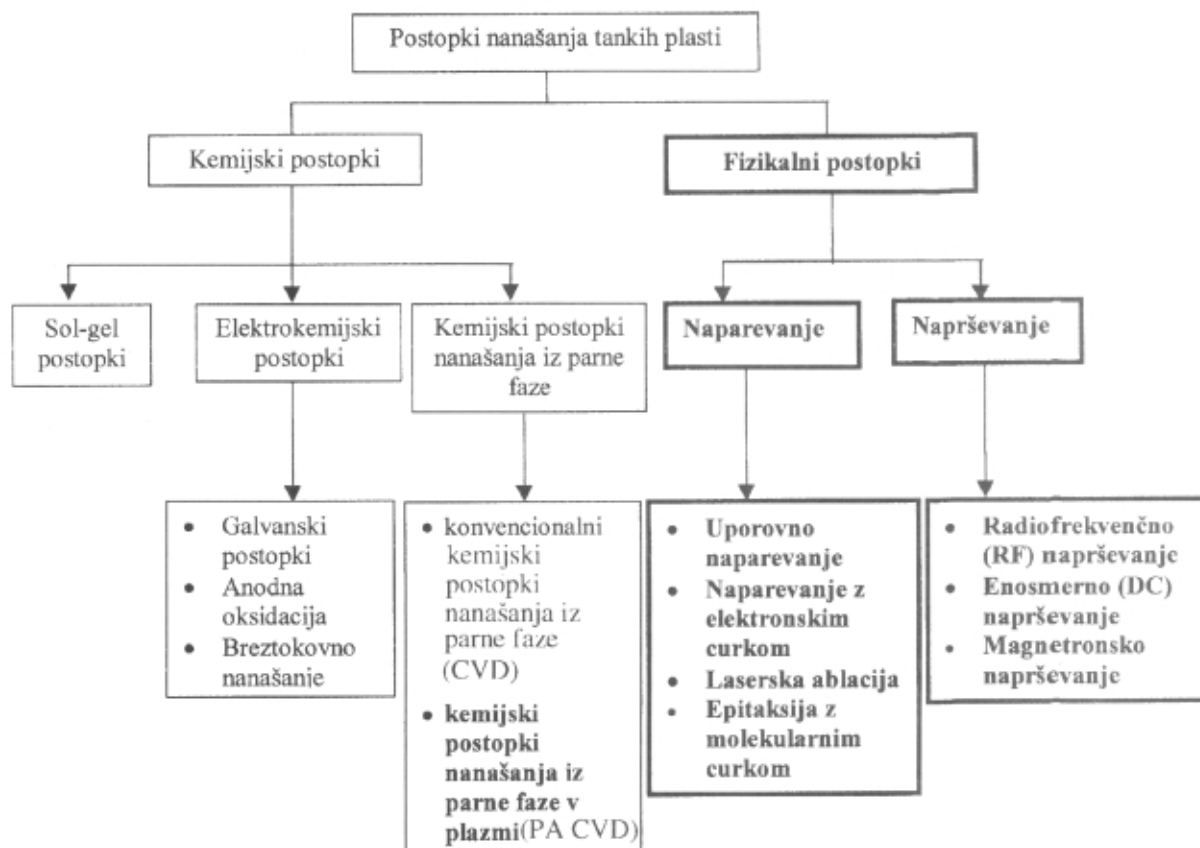
Prednosti in slabosti različnih vakuumskih postopkov nanašanja tankih plasti

1 Uvod

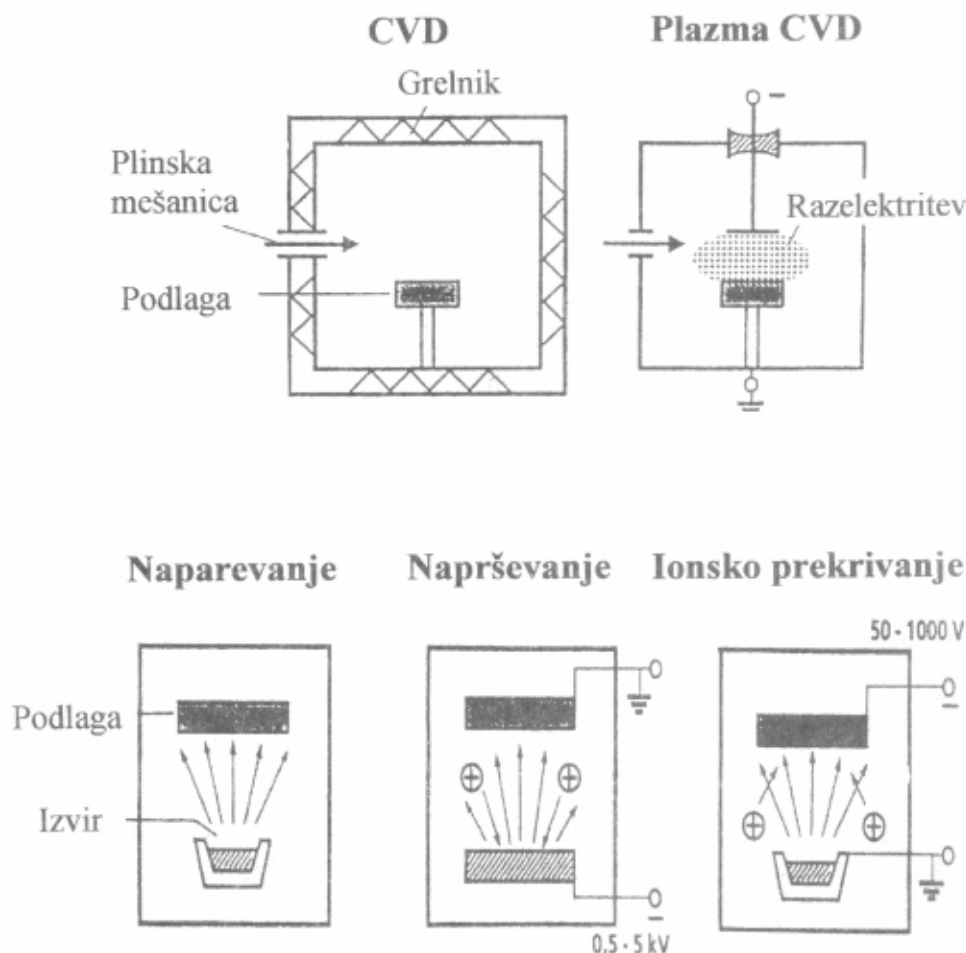
Vakuumski postopki nanašanja tankih plasti nasprotno od konvencionalnih (elektrokemijskih, pršilnih, sol-gel) potekajo v vakuumu ali v nizkotlačni plazmi. Mednje uvrščamo t.i. fizikalne vakuumске postopke (physical vapour deposition, PVD), nizkotlačne kemijske postopke nanašanja iz parne faze (low-pressure chemical vapour deposition, LPCVD) in nizkotlačne plazemske pršilne postopke (low-pressure plasma spraying, LPPS). Kakšen je pomen vakuumu pri teh postopkih nanašanja tankih plasti? V vakuumu je tlak preostalega plina veliko manjši od atmosferskega, zato je prosta pot atomov oz. ionov veliko večja. Zato lahko uparjeni atomi potujejo naravnost od izvira do podlag, ne da bi na svoji poti trčili ob atome oz. molekule preostalih plinov. Vakuum v posodi za nanašanje takih plasti mora biti zato pod 10^{-4} mbar. Tudi kontaminacija rastoče plasti s plini iz preostale atmosfere se v primerno visokem vakuumu zmanjša na sprejemljivo raven. Za pripravo zelo čistih plasti potrebujemo visoki (10^{-7} mbar) ali celo ultra visoki ($<10^{-9}$ mbar) vakuum. In zakaj pri

večini vakuumskih naprav potrebujemo plazmo (tj. delno ioniziran plin)? Nizkotlačna plazma je izvir ionov in elektronov, ki jih lahko v električnem polju pospešimo do visokih energij. Elektroni iz plazme ionizirajo uparjene atome iz izvira, atome reaktivnega in inertnega plina. Visokoenergijske ione inertnega plina lahko uporabimo za razprševanje materiala tarče. V nekaterih primerih (ionsko prekrivanje) pa z ioni obstreljemo rastočo plast, z namenom, da spremenimo njene lastnosti. Pri reaktivnih postopkih nanašanja tankih plasti (bistvo postopka je uparjanje materiala čistega elementa v atmosferi reaktivnega plina) uporabimo plazmo tudi za kemijsko aktivacijo reaktivnega plina in atomov uparjenega materiala iz izvira oz. za fragmentacijo par vhodne snovi pri plazemsko spodbujenih kemijskih postopkih nanašanja tankih plasti iz parne faze (PECVD).

Na sl. 1, ki prikazuje klasifikacijo postopkov nanašanja tankih plasti, so posebej označeni vakuumski postopki. V tabeli 1 pa so zbrani značilni parametri kemijskega in fizikalnega nanašanja tankih plasti iz parne faze.



Slika 1: Klasifikacija postopkov nanašanja tankih plasti. Z odebeljenim tekstom in okvirjem so označeni vakuumski postopki



Slika 2: Shematski prikaz kemijskih in fizikalnih postopkov nanašanja tankih plasti

Tabela 1: Značilni parametri nanašanja tankih plasti

	CVD	Plazma CVD	Naparevanje	Naprševanje	Ionsko prekrivanje
Tlak (mbar)	> 10-1000	~10	10^{-5}	10^{-2}	10^{-2}
Temperatura nanašanja (°C)	700-1500	~500	< 100	100-300	300-400
Energija delcev (eV)	0,1-0,3	0,1-0,3	0,1-0,5	1-40	50-1000
Delež ionov (%)	0	< 0,1	0	< 0,1	20-100

2 Fizikalni (vakuumski) postopki nanašanja tankih plasti

Pri fizikalnih (vakuumskih) postopkih nanašanja (PVD) material v izviru ali tarči uparimo z različnimi tehnikami. Pare nato potujejo skozi vakuum ali nizkotlačno plazmo do podlag, na katerih kondenzirajo. Uparjen material je lahko čisti element, spojina ali zlitina. Pri t.i. reaktivnih PVD-postopkih nanašanja pa med uparjanjem čistega elementa uvajamo v sistem reaktivni plin, ki pri primerno izbranih pogojih nanašanja reagira s parami iz izvira. PVD-postopki nanašanja se uporabljajo za nanos tankih plasti z debelino od nekaj nm do nekaj tisoč nm.

a) Vakuumsko naparevanje

Vakuumsko naparevanje (skupaj s sublimacijo) je PVD-proces nanašanja tankih plasti, kjer material iz izvira s segrevanjem uparimo. Pare materiala potujejo iz izvira skozi vakuum in dosežejo podlage, ne da bi na tej poti trčile z molekulami plina. Pare zato potujejo naravnost. Med naparevanjem je značilen tlak v vakuumski posodi od 10^{-5} do 10^{-9} mbar (v tem območju tlakov je prosta pot atomov zelo velika, tj. od $5 \cdot 10^2$ do 10^5 cm), odvisno od tega, kako visoko koncentracijo nečistoč dopuščamo v tanki plasti. Da bi dosegli sprejemljivo hitrost naparevanja, mora biti temperatura materiala v izviru tako visoka, da je parni tlak 10^{-2} mbara ali več. Večina trdnih snovi izpareva (npr. Al, Au, Cu), nekatere sub-

limirajo (npr. Cr, Cd, Mg, As, C, Mo, Pd, Fe, V, Si), nekaj pa je takih, ki so neke vmes med izparevanjem in sublimiranjem (Sb, Se, Ti). Material med segrevanjem sublimira, če ima parni tlak 10^{-2} mbar pri temperaturi, ki je precej manjša od temperature tališča. Tako ima npr. krom parni tlak 10^{-2} mbar 600°C pod temperaturo tališča. Nasprotno imajo npr. aluminij, kositer in galij zelo nizek parni tlak pri temperaturi tališča. Kositer ima parni tlak 10^{-2} mbar 1000°C nad temperaturo tališča, aluminij in svinec pa 500°C . Večina elementov izpareva (sublimira) v obliki atomov, nekateri (npr. Sb, Sn, C, Se) pa delno tudi v obliki gruč atomov.

Pri naprejanju lahko segrevamo material uporovno, induktivno (RF), z visokoenergijskim elektronskim curkom ($10\text{--}20\text{ kV}$), nizkoenergijskim elektronskim curkom ($\sim 50\text{ V}$) in z laserjem (laserska ablacija). Če so temperature, ki so potrebne za naprejanje pod 1500°C , potem material v izviru (ki ima obliko žice, ladjice ali lončka) segrevamo uporovno. Če pa so temperature, potrebne za naprejanje, višje od 1500°C , potem za segrevanje uporabimo visokoenergijski elektronski curek, ki ga fokusiramo na površino materiala v izviru (lonček). Materiali, ki so primerni za ladjice pri uporovnem naprejanju, so: W, Ta, Mo, C in BN/TiB₂ kompozitna keramika. Uporovno segrevanje poteka pri majhni izmenični napetosti ($<10\text{ V}$) in velikih tokovih ($>\text{nekaj sto amperov}$). Elektronski curek se uporablja za naprejanje refraktornih materialov, kot so keramike, stekla, ogljik in refraktorne kovine. Primeren je tudi pri naprejanju večje količine materiala. Pri naprejanju z laserjem moramo za vsak material posebej izbrati valovno dolžino svetlobe ter energijo in dolžino posameznega pulza. Tako npr. za naprejanje YBaCuO superprevodnih tankih plasti uporabimo Nd-YAG laser ($532/242\text{ nm}$), energija posameznega pulza, ki traja od 10 do 30 ns, pa je 0,2 do 1 J.

Prednosti vakuumskega naprejanja tankih plasti so:

- visoka čistota tankih plasti (uporabiti moramo seveda zelo čist izhodni material)
- merjenje in kontrola hitrosti naprejanja je relativno enostavna
- ker potujejo pare materiala naravnost, lahko z maso omejimo površino, na katero se nanaša plast
- velike hitrosti nanašanja
- materiali za naprejanje so relativno poceni
- naprejanje je najcenejši PVD-postopek nanašanja tankih plasti.

Slabe strani naprejanja so:

- relativno majhna energija uparjenih atomov ($<0,2\text{ eV}$) in zato nekoliko slabša adhezija
- zelo težko ali nemogoče je pripraviti tanke plasti mnogih spojin in zlitin
- ker potujejo pare uparjenega materiala naravnost in ker je površina izvira omejena, je nanos enakomerno debele plasti na večje površine mogoč samo z ustrezno rotacijo podlag
- lastnosti plasti lahko kontroliramo le z majhnim številom procesnih parametrov
- količina materiala v izviru, ki ga lahko uparimo, je omejena
- med naprejanjem se sprošča relativno veliko toplote

- da zagotovimo sprejemljivo razdaljo med vročim izvirom in podlagami so potrebne relativno velike vakuumske posode.

Vakuumsko naprejanje se uporablja za pripravo optičnih interferenčnih prevlek (antirefleksne prevleke, filtri), zrcal (npr. reflektorji za žaromete), dekorativnih prevlek (npr. Al, Au na plastiki), električnih prevodnih plasti (npr. Ti-Au, Ti-Pd-Au, Al, Al-Cu-Si, Cr-Au, Ti-Ag), metalizacijo folij za kondenzatorje (npr. Zn, Al), nanos korozijskih zaščitnih plasti (npr. Al na jeklo), zapornih prevlek na folijah za pakiranje (npr. Al in SiO₂) itd.

b) Napršejanje

Napršejanje je netermičen način uparitve snovi, pri katerem material tarče obstreljujemo z visokoenergijskimi ioni iz plazme ali ionske puške. Za napršejanje potrebujemo dober vakuum ($<10^{-5}$ mbar). Tlak delovnega plina (argona) pa je praviloma manjši od 10^{-3} mbar. Za napršejanje se najpogosteje uporablja ti. planarni magnetron, kjer plazmo z magnetnim poljem zgostimo pred tarčo. Pri »neuravnoteženih« (unbalanced) magnetronih je magnetno polje oblikovano tako, da del elektronov pobegne v prostor pred podlage. Tam zato nastane plazma, ki je izvir ionov, s katerimi lahko obstreljujemo rastočo plast na podlagi, da tako izboljšamo njeno adhezijo in mikrostrukturo.

Prednosti napršejanja so:

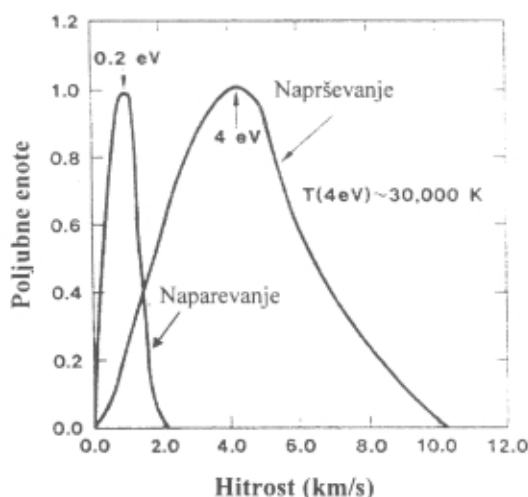
- relativno velika energija uparjenih atomov in ionov ($1\text{--}10\text{ eV}$) in zato dobra adhezija plasti na podlage
- napršujemo lahko vse vrste materialov: čiste elemente, zlitine in spojine
- tarča za napršejanje je stabilen izvir z dolgo trajnostjo
- oblika izvirov za napršejanje je lahko prilagojena geometriji podlage
- napršujemo lahko v reaktivni atmosferi
- med napršejanjem se sprošča relativno malo toplote zaradi sevanja
- razdalja med izvirom in podlagami je lahko relativno majhna
- pri reaktivnem napršejanju se reaktivni plin aktivira v plazmi
- vakuumska posoda za napršejanje ima lahko majhen volumen.

Slabe strani napršejanja pa so:

- hitrost nanašanja je precej manjša od tiste pri naprejanju
- pri večini konfiguracij prostorska porazdelitev toka razpršenih atomov ne zagotavlja enakomerno debele tanke plasti na podlagah s komplicirano obliko, zato jih moramo vrteti
- tarče za napršejanje so drage, njihova izraba pa slaba
- večina energije vpadlih ionov se pretvori v toploto, ki jo je treba odvajati
- nekatere tarče, zlasti tarče izolatorjev, so zelo občutljive na temperaturni gradient
- segrevanje podlag z elektroni je lahko močno
- obsevanje rastoče plasti s kratkovalovnim sevanjem iz plazme lahko pokvari njene lastnosti

- v nekaterih primerih se molekule preostalega plina »aktivirajo« v plazmi, kar poveča nevarnost kontaminacije tanke plasti
- pri reaktivnem naprševanju moramo skrbno nadzorovati tlak reaktivnega plina, da preprečimo nastanek reakcijskih produktov na površini tarče, ki močno zmanjšajo hitrost razprševanja tarče.

Z naprševanjem lahko pripravimo prevodne plasti (npr. Al, Mo, Mo/Au, Ta, Ta/Au, Ti, Ti/Au, Ti/Pd/Au, Ni-Cr, W, W-Ti/Au) za mikroelektronska vezja in polprevodniške naprave, prevodne plasti v obliki silicidov prehodnih kovin (WSi_2 , TaSi_2 , MoSi_2 , PtSi) za nanos prevlek na arhitekturna stekla, kovinske optične plasti (zrcala, polprepustna zrcala, npr. Cr, Al, Ag), dielektrične optične plasti (antirefleksne prevleke, filtri, npr. MgO , TiO_2 , ZrO_2), magnetne plasti za spominske elemente (npr. Fe-Al-Si, Co-Nb-Zr, Co-Cr, Fe-Ni-Mo, Fe-Si, Co-Ni-Cr, Co-Ni-Si), fotomaske (npr. Cr, Mo, W), uklonske mrežice (npr. C/W), presojne in plinsko neprepustne zaporne prevleke na folije (npr. SiO_{2-x} , Al_2O_3), presojne električno prevodne tanke plasti na steklo (npr. InO_2 , SnO_2 , In-Sn-O (ITO)), suha maziva v obliki tankih plasti (npr. MoS_2 , WSe_2), trde zaščitne prevleke za orodja (npr. TiN, (Ti,Al)N, Ti(C,N)) in dekorativne obrabno odporne prevleke (npr. TiC, TiN, ZrN, Ti(C,N), (Ti,Al)N, CrN, HfN).



Slika 3: Primerjava energijske porazdelitve izparjenih in razpršenih atomov tarče

c) Nanašanje s katodnim ali anodnim lokom

To je način uparjanja katode ali anode z nizkonapetostnim in visokotokovnim električnim lokom v vakuumu. Pri nanašanju s katodnim lokom električni lok potuje po površini trdne tarče. Konfiguracija z anodnim lokom pa je primerna za stalitev materiala, ki je v lončku za izparevanje. Uparjeni material se intenzivno ionizira pri prehodu skozi lok.

Prednosti nanašanja s katodnim lokom so:

- plazma v loku zelo učinkovito ionizira uparjen material in reaktivni plin
- nastale ione lahko na poti do podlag pospešimo do visoke energije

- med nanašanjem s katodnim lokom se sprošča relativno malo toplote
- reaktivni plin se aktivira v plazmi, kar spodbudi kemijske reakcije pri reaktivnem nanašanju
- prekritje površine tarče (katode) z reakcijskimi produkti je bistveno manjši problem kot pri reaktivnem naprševanju.

Slabe strani nanašanja tankih plasti z električnim lokom so:

- uparimo lahko samo električno prevodne materiale
- pri uparjanju z anodnim lokom se sprosti veliko toplote
- iz izvira izparevajo makroskopski skupki atomov, ki bistveno povečajo hrapavost tanke plasti.

d) Ionsko prekrivanje

Bistvo postopka je uparjanje materiala v tlivni plazmi. Elektroni iz plazme delno ionizirajo uparjeni material na poti od izvira do podlag. Ione uparjenega materiala, reaktivnega in inertnega plina pospešimo na podlage z napetostjo -50 do -100 V. Tako lahko bistveno spremenimo oz. kontroliramo sestavo in lastnosti tanke plasti ter izboljšamo oprijemljivost in enakomernost prekritosti površine podlage. Material iz izvira oz. tarče uparimo z naprevaljanjem, naprševanjem ali električnim lokom.

Visokoenergijski delci, s katerimi obstreljujemo tanko plast, so praviloma ioni inertnega ali reaktivnega plina ter ioni uparjenega materiala tarče oz. izvira. Ioni, s katerimi obstreljujemo rastočo plast, izvirajo iz plazme ali pa iz ionske puške, ki je sestavni del sistema za ionsko prekrivanje (v tem primeru govorimo o nanašanju z ionskim curkom - ion beam assisted deposition, IBAD).

Prednosti ionskega prekrivanja so:

- z obstreljevanjem z visokoenergijskimi delci lahko dovedemo relativno veliko energije na površino rastoče plasti
- na tak način povečamo gostoto tanke plasti
- prekritost površine podlage je veliko boljše (efekt razprševanja in redepozicije)
- z obstreljevanjem spremenimo lastnosti tankih plasti, kot so npr. oprijemljivost, gostota, notranje napetosti, optične lastnosti
- obstreljevanje z ioni spodbudi kemijske reakcije, hkrati pa tako odpršimo nezreagirane delce s površine rastoče plasti
- v nekaterih primerih uporabimo plazmo, da aktiviramo reaktivne delce in da ustvarimo nove kemijske delce, ki se lažje adsorbirajo.

Slabe strani ionskega prekrivanja so:

- postopek zahteva kontrolo številnih parametrov nanašanja
- pogosto je težko doseči enakomerno gostoto toka ionov po celotni površini podlage
- segrevanje podlag zaradi obstreljevanja je lahko veliko
- v nekaterih primerih se atomi inertnega plina, s katerimi obstreljujemo rastočo plast, vgradijo vanjo
- problem so lahko tudi relativno velike kompresijske notranje napetosti

lonsko prekrivanje je postopek, ki se uporablja za nanašanje trdih zaščitnih prevlek, optičnih prevlek z visoko gostoto itd.

3 Kemijsko nanašanje iz parne faze v plazmi

Pri konvencionalnem kemijskem postopku nanašanja tankih plasti iz parne faze uvajamo v sistem pare kemijske spojine, ki vsebuje elemente, ki jih želimo nanesti v obliki tanke plasti. V atmosferi izbranih plinov in pri visoki temperaturi ($>900^{\circ}\text{C}$) pride do kemijske reakcije, pri kateri se izloči zelena spojina. Če uporabimo plazmo, lahko temperaturo, pri kateri steče kemijska reakcija, bistveno znižamo. Postopek lahko uporabimo za pripravo tankih plasti organskih in neorganskih snovi. Tako pripravimo npr. tanke plasti amorfnega silicija (Si-H) za sončne celice, zaporne plasti $\text{SiO}_2\text{-x}$ iz heksametilsiloksana in tanke plasti organskih polimerov iz organskih monomerov.

Prednosti kemijskega nanašanja iz parne faze v plazmi so:

- pripravimo lahko tanke plasti različnih elementov, zlitin, stekel in spojin
- mikrostruktura tako pripravljenih plasti je lahko zelo različna (amorfn, polikristaliničen, monokristalna)
- velike hitrosti nanašanja
- podlage s komplicirano površino lahko prekrijemo enakomerno
- naprave so kompatibilne z drugimi vakuumskimi procesi

Slabe strani pa so:

- relativno visoka temperatura, ki je praviloma potrebna za popolno dekompozicijo par vhodnih snovi in za reakcijo
- nekatere vhodne snovi, potrebne za kemijsko reakcijo, so zelo drage, nevarne ali nestabilne

- procesni plini in pare, ki jih moramo odčrpati iz sistema, so pogosto zelo korozivni
- proces zahteva kontrolo velikega števila procesnih parametrov, kot so tlak par, sestava plina, temperaturni gradient v peči in način dovajanja plinov
- nepopolna dekompozicija par vhodne snovi povzroči vgradnjo nezaželenih nečistoč v tanko plast
- izhodni plini so okolju škodljivi.

V polprevodniški tehnologiji se ta postopek nanašanja tankih plasti uporablja za nanos izolacijskih in zaščitnih plasti ter amorfnega in polikristaliničnega silicija. Enak postopek je primeren tudi za pripravo diamantu podobnih plasti.

4 Sklepi

Marsikateri uporabnik tankoplastnih tehnologij ne pozna dobro razlik med številnimi vakuumskimi postopki nanašanja tankih plasti. Ker pa so lastnosti le-teh v veliki meri odvisne od postopka njihove priprave, sem v prispevku podrobneje opisal, v čem se razlikujejo in kdaj jih lahko uporabimo.

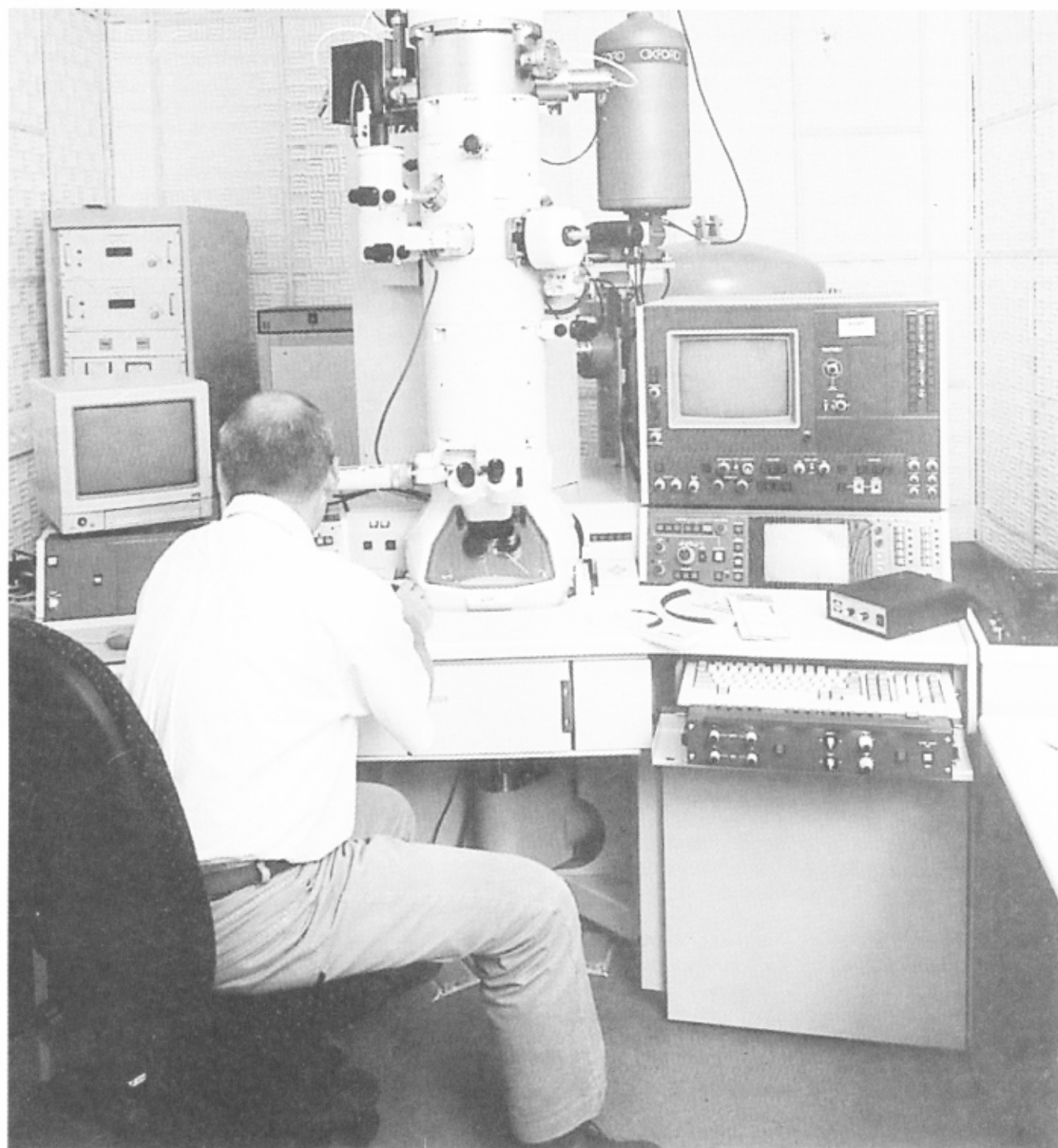
5 Literatura

- /1/ D.M. Mattox, Handbook of physical vapour deposition (PVD) processing, Noyes Publications, Westwood, New Jersey, 1998
- /2/ M. Ohring, The Materials Science of Thin Films, Academic Press, Inc., Boston, 1992
- /3/ Thin Film Processes II, Ed. J.L. Vossen, W. Kern, Academic Press, Inc., Boston, 1991
- /4/ H. Freller, Vacuum, 45, N°10/11, 997-1000, 1994
- /5/ K. Reichelt, X. Jiang, Thin Solid Films, 191 (1990) 91-126

Dr. Peter Panjan
Institut "Jožef Stefan"
Jamova 39
1000 Ljubljana

NOVICE - OBVESTILA

Predstavitev novega analitskega elektronskega mikroskopa na Odseku za keramiko, Instituta »Jožef Stefan«



Slika 1: Pogled na analitski elektronski mikroskop JEM-2010F razkriva vso kompleksnost aparature. V ozadju mikroskopa je viden visokonapetostni tank, ki zagotavlja izredno stabilno pospeševalno napetost elektronov 200 kV. Izjemna občutljivost aparature za motnje iz okolice (vibracije, elektromagnetne motnje) zahteva posebno adaptacijo prostora.

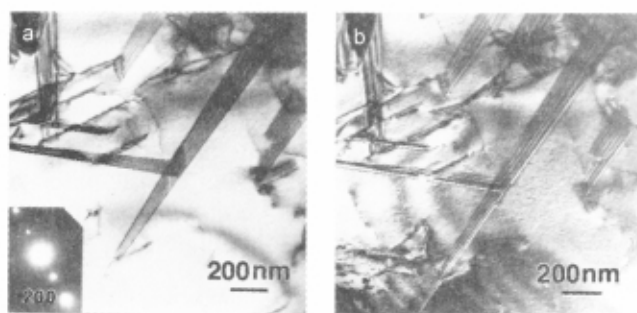
Pri preiskavah keramičnih materialov je nujna uporaba različnih metod elektronske mikroskopije, ki omogočajo nedestruktivni pogled v morfologijo in strukturo materialov, kot tudi določevanje njihove kemijske sestave pri zelo velikih povečavah. Zato je Odsek za keramiko že pred petindvajsetimi leti kupil prvi vrstični elektronski mikroskop (SEM), ki so mu kasneje sledili še drugi vrstični elektronski mikroskopi in leta 1986 presevni (transmisijski) elektronski mikroskop (TEM). Pred nekaj leti pa se je izoblikovala ideja o nujnosti nakupa novega presevnega elektronskega mikroskopa z boljšo ločljivostjo in dodatnimi analitskimi sistemi za kemijsko analizo preiskovanih vzorcev. Dolgotrajni proces pridobivanja podpore in sredstev se je končal 22. junija letos, ko je na Institutu »Jožef Stefan« potekalo uradno odprtje novega analitskega elektronskega mikroskopa Jeol JEM-2010F.

Novi analitski elektronski mikroskop Jeol JEM-2010F spada po načinu delovanja med t.i. presevne (transmisijske) elektronske mikroskope in omogoča poleg opazovanja materialov pri zelo velikih povečavah tudi kvalitativno in kvantitativno kemijsko analizo preiskovanega vzorca, tako rekoč na atomarnem nivoju. Kot pri vseh presevnih elektronskih mikroskopih tudi pri JEM-2010F »opazujemo« material z uporabo pospešenih elektronov v visokem vakuumu. Kot vir elektronov uporablja JEM-2010F poseben, t.i. *field-emission* vir, pri katerem elektroni tunelirajo iz zelo ostre konice monokristala volframa v visoki vakuum. Krivinski radij na koncu igle meri samo nekaj nm ($1 \text{ nm} = 1 \text{ nanometer} = 1 \cdot 10^{-9} \text{ m} = 10 \text{ Å}$). V električnem polju ($2 \cdot 10^5 \text{ V}$) se elektroni pospešijo vzdolž kolone mikroskopa in se z magnetnimi lečami oblikujejo v zelo tanek curek. Magnetne leče imajo podobno vlogo kot brušene steklene leče pri optičnih mikroskopih. Curek elektronov nato usmerimo na ustrezno pripravljen vzorec materiala. Osnovna zahteva je, da je vzorec preseven za elektrone (od tod tudi ime presevena oz. transmisijska elektronska mikroskopija). To pa pomeni, da morajo biti vzorci pravzaprav zelo tanke folije materiala, debele samo nekaj deset nm. Elektroni, ki prodrejo skozi vzorec, na koncu trčijo v fluorescenčni zaslon in s pojavom luminescence tvorijo sliko materiala, ki jo lahko neposredno opazujemo ali posnamemo na negativ, ali pa shranimo v digitalni obliki. Posebnost slik, posnetih s presevnim elektronskim mikroskopom je v tem, da na zaslonu opazujemo dvodimenzionalno sliko tridimenzionalnega vzorca, saj slika predstavlja povprečje skozi celotno debelino vzorca. Povečave, pri katerih lahko opazujemo vzorce z analitskim elektronskim mikroskopom JEM-2010F, so res zelo velike, od nekaj tisočkrat pa celo do nekaj milijonkrat. Pri tako imenovani konvencionalni presevnih elektronski mikroskopiji je rezultat slika preiskovanega materiala v svetlem oziroma temnem polju ali pa uklonska slika, ki daje podatke o kristalni orientaciji in celičnih parametrih preiskovanega dela materiala. S slikanjem v svetlem in temnem polju lahko tako opazujemo napake v kristalih (dislokacije, planarne napake), meje med zrni v polikristaliničnih materialih, tridimenzionalne precipitate, faze v večfaznih materialih in določamo kristalografske zveze med različnimi fazami v preiskovanem materialu. Povečave, ki jih uporabljamo pri konvencionalni presevnih elektronski mikroskopiji, so od nekaj tisoč- pa do nekaj sto tisočkrat, detajli, ki jih opazujemo, pa imajo

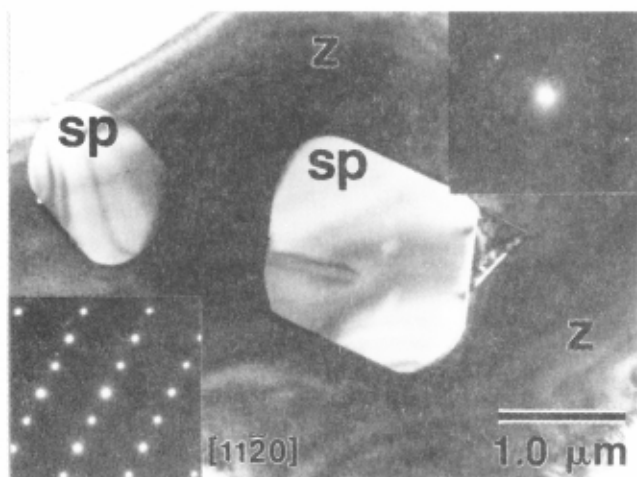
dimenzije nekaj deset nm. Seveda omogoča mikroskop JEM-2010F zaradi izredno kvalitetne izdelave magnetnih leč in zelo stabilnega vira pospeševalne napetosti tudi precej večje povečave s končno ločljivostjo med dvema točkama pod $0,19 \text{ nm}$. Za primerjavo lahko navedemo, da sta si dva natrijeva atoma v kristalu kuhinjske soli oddaljena približno $0,56 \text{ nm}$. Zaradi tako visoke ločljivosti lahko uporabljamo analitski elektronski mikroskop JEM-2010F tudi kot visokoločljivostni presevni elektronski mikroskop, in pri povečavah od nekaj sto tisoč- pa do 1,5-milijonkrat lahko opazujemo atomske kolone v urejeni tridimenzionalni strukturi kristalov. Visokoločljivostna mikroskopija nam tako »pričara« svet urejenosti na atomarnem nivoju in omogoča direktno opazovanje položajev atomov v kristalih, na napakah in mejah med temi oziroma različnimi fazami. Kako pomembne za makroskopske lastnosti materialov so lahko spremembe v samo nekaj atomskih plasteh na površini urejenega kristala oziroma posameznega zrna v polikristaliničnem materialu, kažejo številne novejša raziskave široko uporabljanih keramičnih materialov, kot so varistorji, pozistorji, feroelektrične in dielektrične tanke plasti, mikrovalovna keramika, superprevodniki. Visokoločljivostni posnetki atomskih kolon pa omogočajo tudi direktno primerjavo z izračunanimi strukturnimi modeli in so lahko eksperimentalna potrditev strukturnega modela.

Novi analitski elektronski mikroskop JEM-2010F ne omogoča samo slikanja materialov pri velikih povečavah, ampak tudi določevanje kemijske sestave preiskovanih materialov *in situ*. Kvalitativno in kvantitativno kemijsko analizo opravljamo z dvema različnima spektroskopskima metodama. Prva je t.i. disperzijska spektroskopija rentgenskih žarkov (EDS). Pri interakciji elektronskega curka z materialom se namreč nekaj energije elektronov porabi za nastanek karakterističnih rentgenskih žarkov elementov, ki material sestavljajo. Z ustreznim detektorjem lahko posnamemo energijski spekter rentgenskih žarkov, iz katerega dobimo podatek o kemijski sestavi. Druga spektroskopska metoda je t.i. spektroskopija izgub energije elektronov (EELS). Pri prehodu elektronov skozi material namreč vsi elektroni ne ohranijo enake energije. Z analizo spektra, ki prikazuje, kako so elektroni izgubili energijo pri prehodu skozi material, dobimo poleg podatkov o sestavi tudi pomembne podatke o koordinaciji in valenčnem stanju atomov. Da lahko opravljamo kemijsko analizo z omenjenima spektroskopskima metodama s čim manjšega področja vzorca, je seveda zaželeno, da ima mikroskop čim manjši premer elektronskega curka, ki ga s posebno »vrstično enoto« lahko kontrolirano pomikamo po vzorcu. Premer elektronskega curka je pri JEM-2010F prav neverjetno majhen in lahko pri posebnih nastavitvah mikroskopa meri samo $0,5 \text{ nm}$! To pa pomeni, da lahko postavimo elektronski curek na določeno kolono atomov in določimo njeno kemijsko sestavo.

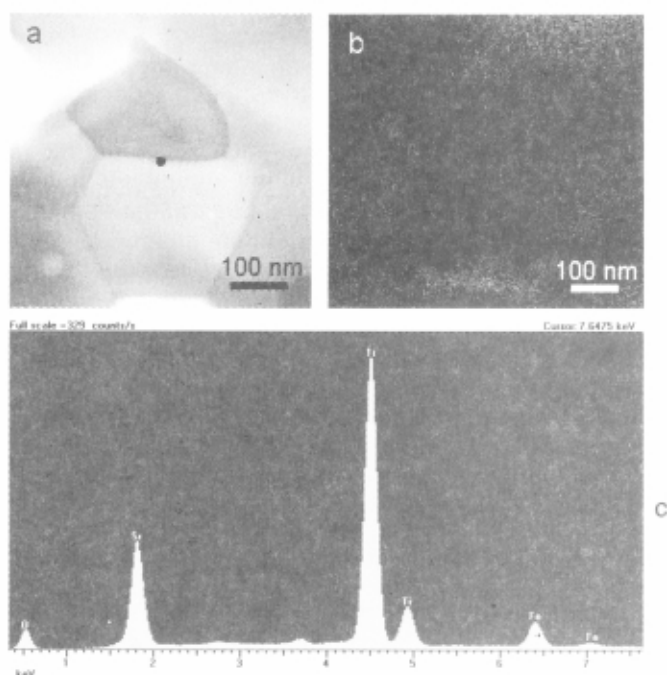
Analitski elektronski mikroskop JEM-2010F je zelo kompleksna vrhunska aparatura, ki omogoča celovito strukturno in kemijsko karakterizacijo materialov v zelo širokem področju povečav in celo na atomarnem nivoju. Z nakupom omenjenega mikroskopa se je bistveno zmanjšala razlika med opremljenostjo v našem prostoru in tisto v tujih laboratorijih, ki se ukvarjajo z raziskavami materialov z metodami elektronske



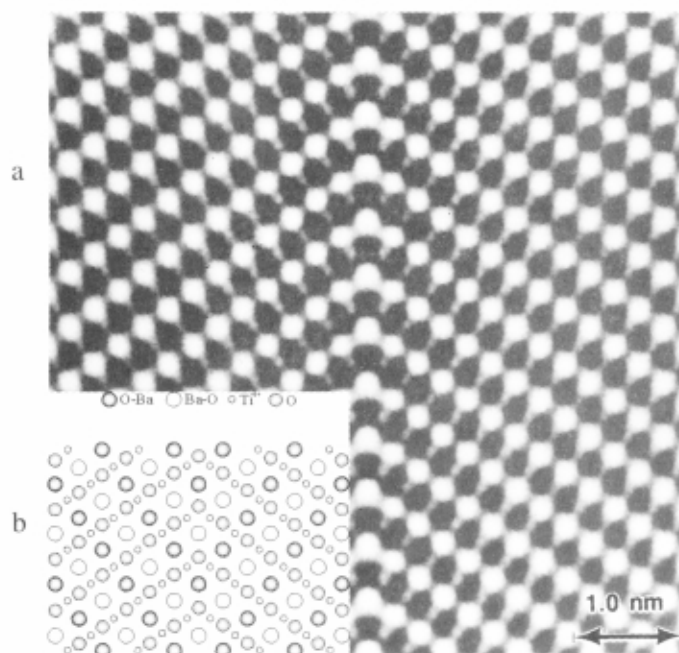
Slika 2: Konvencionalna presečna elektronska mikroskopija ploskovnih izločkov v keramiki BaTiO_3 . Detajl je bil posnet v svetlem (a) in temnem (b) polju.



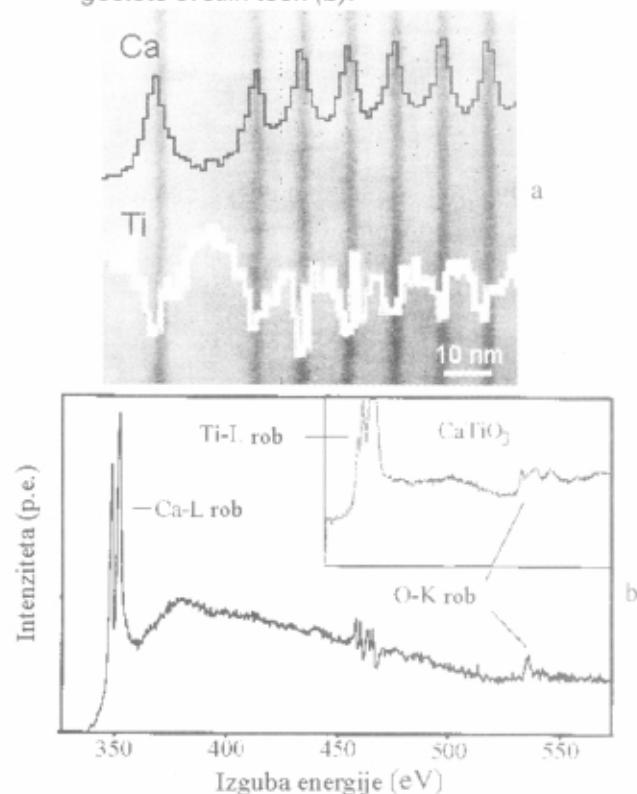
Slika 3: Posnetek vključkov faze spinela (sp) v varistor-ski keramiki (z). Uklonska slika elektronov pokaže, da so vključki poljubno orientirani v keramiki.



Slika 5: Kemijska analiza keramike SrTiO_3 z dodatkom železa z rentgensko spektroskopijo (EDS). Slika keramike prikazuje majhna zrna SrTiO_3 (a). Na mejah med posameznimi zrnji je povečana koncentracija železa, kar je razvidno iz rentgenskega spektra, posnetega v označeni točki na meji, kot tudi iz večje gostote svetlih točk (b).



Slika 4: Visokoločljivostna presečna elektronska mikroskopija dvojčične meje v feroelektrični keramiki BaTiO_3 s perovskitno strukturo in strukturi model napake. Svetle pike ustrezajo položajem atomskih kolon, ki so paralelne z elektronskim curkom.



Slika 6: Koncentracijski profili kalcija in titana preko ploskovnih napak v nestehiometrični keramiki. Koncentracija kalcija je veliko večja na 0,2 nm debelih plasteh (temne proge), kot v preostalem vzorcu. Koncentracijski profil je bil narejen na podlagi spektroskopije izgub energije elektronov (EELS) in s kontroliranim pomikom elektronskega curka po preiskovanem področju pri povečavi 8 milijonkrat.

Pozdravni govor prof. dr. Marije Kosec, vodje Odseka za keramiko IJS, ob odprtju analitskega elektronskega mikroskopa JEM-2010F, dne 22. junija 2000 na Institutu "Jožef Stefan" v Ljubljani

Gospo in gospodje,

dobrodošli na slavnostnem delu odprtja novega analitskega elektronskega mikroskopa JEM-2010F na Odseku za keramiko Instituta "Jožef Stefan".

Danes je za skupino za mikroskopijo na Odseku za keramiko, ki je obenem vključena v Nacionalni center za mikrostrukturno in površinsko analizo, za vse sodelavce Odseka za keramiko, za mnoge druge sodelavce IJS pa tudi za mnoge druge v raziskovalnem okolju in industriji, ki delajo z materiali, velik dan. Nova oprema, ki z jutrišnjim dnevom začne uradno delovati, omogoča namreč analize strukture in sestave na nanonivoju. Mnogi od vas, ki delate na področju materialov, veste, da je srž lastnosti, ki omogočajo delovanje različnih elementov, ne le v neki povprečni strukturi in kemijski sestavi, pač pa prav v specifični strukturi in sestavi majhnih področij. Zato si danes ne moremo zamisliti niti raziskovalnega niti razvojnega dela brez tovrstne opreme. Brez nje smo raziskovalci preprosto slepi. Tega se seveda na Odseku za keramiko dobro zavedamo in v skladu s tem imamo kar nekaj primerne opreme.

O novem, zmogljivejšem analitskem elektronskem mikroskopu smo začeli sanjati že davno, leta 1995. Vložili smo prijavo na MZT in po mnogih utemeljitvah dobili odobritev sofinanciranja. Pri nakupu so prispevali sredstva še Kemijski inštitut, Ljubljana, Inštitut za kovinske materiale in tehnologije, Ljubljana, Naravoslovno-tehniška fakulteta, Ljubljana in nekateri odseki IJS: Odsek za fiziko trdne snovi, Odsek za tanke plasti in površine ter Odsek za fizikalno in organsko kemijo.

Vsem se za to toplo zahvaljujem.

Taka oprema je seveda velika prednost, obenem pa tudi velika odgovornost in obremenitev. Resnično bi bili veseli, da bi tovrstna oprema delovala v centrih, ki upam, da bodo tako kot v svetu zaživi tudi pri nas.

Za to nabavo seveda stoji mnogo ljudi na MZT, na Institutu "Jožef Stefan", na Odseku za keramiko, vendar dovolite, da posebej omenim naše kolege iz skupine Elektronska mikroskopija materialov, ki jo vodi dr. Miran Čeh, in ki so speljali izbiro, ureditev prostora, montažo, skratka vse, da lahko danes mikroskop deluje. Če me občutek ne vara, dr. Miran Čeh v zadnjih dveh letih niti enega dne ni preživel brez tega mikroskopa.

Še komu gre zahvala, pa je žal ne more slišati. Našemu učitelju, prof. Kolarju, ki nas je učil o vrednostih analitskih rezultatov pri našem delu. On bi bil verjetno danes najbolj vesel. Naj bo njegovemu spominu posvečeno vsaj nekaj trenutkov današnje slovesnosti.

Hvala za pozornost.

mikroskopije. Tako je danes na Odseku za keramiko zbrana vrhunska in edinstvena oprema v Republiki Sloveniji za preiskave anorganskih materialov z metodami elektronske mikroskopije, ki vključuje poleg novega analitskega elektronskega mikroskopa še tri vrstične elektronske mikroskope, en presevalni elektronski mikroskop in aparature za pripravo vzorcev. Omenjena oprema je obenem del infrastrukturnega Centra za mikrostrukturno in površinsko analizo (CEMP), ki ga je Ministrstvo za znanost in tehnologijo ustanovilo leta 1992 kot prvi instrumentalni center v Republiki Sloveniji. Z elektronskimi mikroskopi delajo visoko specializirani in kvalificirani raziskovalci, kot tudi mladi raziskovalci v okviru njihovega podiplomskega izobraževanja. Analize z mikroskopi se izvajajo v okviru številnih raziskovalnih in razvojnih projektov nacionalnega programa, projektov za domačo in tujo industrijo ter mednarodnih projektov. Številne pa so tudi raziskovalne in izobraževalne institucije ter domača industrija, ki pogosto uporablja servisne storitve elektronske mikroskopije. Naj jih naštejemo samo nekaj: Kemijski inštitut, Ljubljana; Fakulteta za farmacijo, Ljubljana; NTF, Oddelek za geologijo, Ljubljana; NTF, Oddelek za materiale in metalurgijo, Ljubljana; Inštitut za kovinske materiale in tehnologije, Ljubljana; Narodni muzej,

Ljubljana; Restavratorski center RS, Ljubljana; Lek, d.d., Ljubljana; Swaty, d.d., Maribor; EMO, d.o.o., Celje; Akripol, d.d., Trebnje; AET, d.o.o., Tolmin; Termoelektrarna-Toplarna, Ljubljana; Mehanika, d.d., Trbovlje in Sinter, Ljubljana.

Za nakup analitskega elektronskega mikroskopa JEM-2010F so prispevali sredstva naslednji sovlagatelji: Ministrstvo za znanost in tehnologijo Republike Slovenije, Kemijski inštitut, Ljubljana, Inštitut za kovinske materiale in tehnologije, Ljubljana, Naravoslovnotehniška fakulteta Univerze v Ljubljani in naslednji odseki Instituta »Jožef Stefan«: Odsek za fiziko trdne snovi, Odsek za tanke plasti in površine ter Odsek za fizikalno in organsko kemijo.

Dr. Miran Čeh
Odsek za keramiko, IJS

Posnetke so prispevali: dr. Aleksander Rečnik, dr. Darko Makovec, Nina Daneu, univ. dipl. inž., Sašo Šturm, univ. dipl. inž., dr. Miran Čeh.

Osma vakuumška konferenca sosednjih dežel, JVC-8

Od 4. do 9. junija 2000 je v Puli na Hrvaškem potekala že osma konferenca z uradnim nazivom **"8th JOINT VACUUM CONFERENCE of Croatia, Austria, Slovenia and Hungary"**. Prvi taki srečanja sta bili v Györu na Madžarskem (1979) in Brunnu am Gebirge (1981) samo med Avstrijci in Madžari, nato se je priključila še Jugoslavija in sledila so konferenčna mesta: Debrecen (1985), Portorož (1988), Dunaj (1991, ko je bil JVC- 5 združen z evropskim vak. kongresom), Bled (1995, to je že po razpadu Jugoslavije, ko sta v krog sosednjih dežel vstopili Slovenija in Hrvaška, in smo Slovenci prvič organizirali mednarodno konferenco povsem samostojno) in Debrecen (1997).

Tudi letošnje srečanje je obravnavalo vsa standardna področja, ki so: znanost o površinah materialov, vakuumška znanost in tehnologije, tanke plasti, vakuumška metalurgija, materiali za elektroniko, uporabna znanost o površinah ter znanost o plazmi in nanotehnologije. V petih dneh se je zvrstilo 79 predavanj in je bilo predstavljenih okrog 100 (uradno 108, a jih je nekaj manjkalo) postrov. Med predavanji je bilo 6 plenarnih, zelo kvalitetnih preglednih in 11 vabljenih z vseh bistvenih področij, ki so jih predstavili mednarodno priznani strokovnjaki. Vse dogajanje je potekalo v kongresni dvorani hotela Histria (ki je bila prijetno hlajena) ob obali Verudelskega polotočka. Med vabljenimi predavatelji so od Slovencev nastopili dr. M. Mozetič, dr. B. Podgornik (namesto prof. Vižintina) in dr. B. Erjavec, poleg njih pa še: mag. B. Šuštaršič, dr. D. Korošak, B. Zajec, dr. M. Jenko, mag. M. Čekada in dr. A. Zalar. Naše postre so razstavili mag. A. Kosmos, mag. A. Pregelj, dr. Đ. Mandrino, dr. M. Jenko, M. Godec, (vsi prisotni), K. Požun, dr. V. Nemanič, dr. D. Kek, mag. D. D. Skobir, A. Vesel in B. Praček. Kot predsedujoči so sodelovali dr. Jenkova, dr. Zalar in mag. Pregelj. Vse dni je bila v sosednji dvorani odprta razstava vakuumskih elementov, na kateri so se predstavljale večini dobro poznane firme: CABURN, ALCATEL, LEYBOLD, BALZERS-PFEIFFER, in KURT-LESKER. Predavanja so potekala v skladu z urnikom od 9.00 do 13.30 in po kosilu od 15.00 do 19.00; povprečno je bilo prisotnih 90 -100 (pogosto pa tudi nekaj deset več) udeležencev. Med premori ter ob ogledu razstave in postrov, kar je bilo popestrjeno še s kavo in različnimi piškoti, smo imeli obilo priložnosti za pogovore in navezovanje stikov.

V sredo popoldne je bil organiziran (štirje avtobusi) ogled zanimivega istrskega mesteca Vodnjan, sprehod

po znamenitem Motovunu nad dolino reke Mirne in pod noč večerja v stari domačiji, kjer je bilo poskrbljeno za kulturo, hrano in dobro voljo.

Vseh udeležencev je bilo okrog 180, med njimi 19 Slovencev. Glede na narodnost smo ocenjevali, da so prišli iz 25 različnih držav, med njimi so bili najštevilnejši poleg držav organizatorke še Čehi (16), Slovaki (9) in Nemci (7). Večino držav srednje in vzhodne Evrope je zastopal vsaj en udeleženec, nekaj pa jih je prišlo tudi iz zunajevropskih držav (Kitajska, Južna Afrika,...). Vsak je že na začetku prejel ličen nahrbtnik s knjižico povzetkov konference in turističnimi prospekti Istre.

V imenu organizatorja, Hrvaškega vakuumškega društva, so za naše dobro počutje skrbeli dr. Milorad Milun in dr. Nikola Radić ter njuni sodelavci. Resnično so se potrudili in uspelo jim je pripraviti srečanje na strokovnem nivoju, hkrati pa prijetno in zanimivo, tako da bo vsem še dolgo ostalo v lepem spominu:

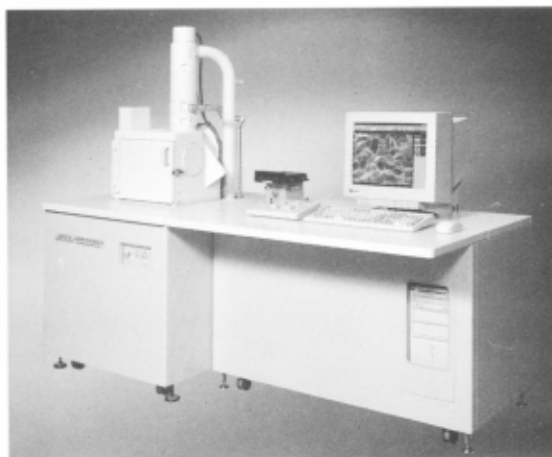
Kar se tiče prav teh naših konferenc, naj povemo še to, da se države organizatorke brez nekih pisanih pravil dogovarjajo zanje. Vsakič pride ena država na vrsto, ciklično, na dve ali tri leta. Kdor je izbran za organizatorja naslednje konference (sedaj je to Avstrija, dogodek bo spomladi leta 2002 v Gradcu ali okolici), je tudi koordinator vseh aktivnosti v tem predhodnem obdobju. Ves čas obstoja teh srečanj je navzoča misel, da naj bodo le-ta majhna, prijetna, med tremi ali štirimi manjšimi državami tega dela Evrope. Vendar zaradi uspešnosti in priljubljenosti, morda tudi zaradi nizke cene, udeležba na njih raste in pred letom in pol sta Češko in Slovaško vak. društvo naslovili na vse sedanje članice organizatorke prošnjo, da bi se vključili v naš "klub", kjer bi aktivno sodelovale. Napisan je bil negativen odgovor, vendar ne odposlan, ker ga avstrijsko društvo ni podprlo. V Puli smo se predstavniki društev o tem kar precej dolgo pogovarjali, vendar še ni prišlo do poenotenja mnenja, ki pa je sedaj bolj naklonjeno sprejetju kot pred enim letom. Dogovori so šli v smer, da bo treba čim prej spisati neka skupna pravila oz. statut, kjer bodo opredeljeni cilji, smiselna velikost konference, način delovanja (predvsem ali odloča večina ali mora biti doseženo polno soglasje), odnos do evropskih vakuumskih konferenc itd.

Mag. Andrej Pregelj



SCAN d.o.o., zastopniško servisno podjetje
Breg ob Kokri 7, 4205 Preddvor, Slovenija
Tel. +386 64 458 020, Fax +386 64 458 0240
E-pošta: scan@siol.net, <http://www.scan.si>

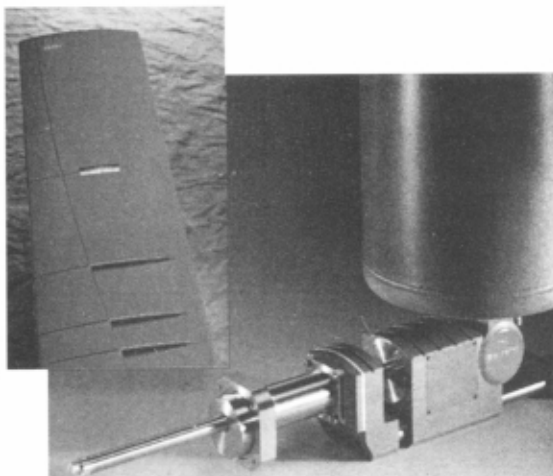
JEOL



Nudimo Vam visoko kvalitetne vrstične (SEM) in presevne elektronske mikroskope (TEM) firme JEOL, kot tudi visoko kvalitetne energijsko disperzivne (EDS) in valovno dolžinske (WDS) spektrometre firme OXFORD INSTRUMENTS MICROANALYSIS.

Oglejte si spletne strani:

www.jeol.co.jp in **www.oxford.instruments.com/mag**.



DANI

Digitalni plinski kromatograf DANI GC 1000
(The Digital Gaschromatograph
DANI GC 1000)



MILESTONE



MICROWAVE
LABORATORY SYSTEMS

Mikrovalovni reaktor serije ETHOS CFR za
uporabo v organski kemiji (The ETHOS CFR
Series of Microwave Reactor)



ENVIRONICS
INDUSTRY OY

Detektor nevarnih plinov MGD-1
(Gas Detector MGD-1)



1989



1999

Podrobnejše informacije dobite v podjetju
DR. NEMO, d.o.o.
proizvodnja, zastopstvo, tehnična podpora
in svetovanje
Štrekljeva 3, 1000 Ljubljana

tel.: 061 / 241 0 300
fax: 061 / 241 0 310
elektronska pošta: dr-nemo@dr-nemo.si