

# VAKUUMIST

GLASILO DRUŠTVA ZA VAKUUMSKO TEHNIKO SLOVENIJE

LJUBLJANA, december 93

letnik 13, št. 4, 1993



**Srečno novo leto!**

## VSEBINA

- Površinske modifikacije NbSe<sub>2</sub> s tunelskim mikroskopom (M. Remškar, A. Prodan, V. Marinković, A. Pribaković-Borštnik, K.A. Pischow)

---

- Sinhrotronska svetloba (M. Mozetič, M. Štuhec)

---

- Kalibracija ionizacijskih merilnikov na IEVT (B. Povh, J. Šetina, B. Jenko)

---

- Ramansko sipanje na kristalih (M. Ambrožič)

---

- Trde zaščitne prevleke (I. del) (P. Panjan, B. Navinšek, A. Žabkar)

---

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

---

- NASVETI

---

Slika na naslovni strani je naslovnica nove knjige **prof. dr. Borisa Navinška "Trde zaščitne prevleke"**, ki jo je izdal Institut "Jožef Stefan". Slika prikazuje zbirko najrazličnejših orodij, ki so jih v Centru za trde prevleke v Domžalah prekrili z "zlatimi" trdimi prevlekami iz titanovega nitrida.

### Popravek

*V prejšnji številki sem pri razlagi slike na naslovni strani naredil spodrseljaj. Podnapis k sliki se pravilno glasi: "Slika na naslovni strani prikazuje laserske module, ki so jih izdelali v Iskri Elektrooptiki".  
Bralcem Vkuumista in kolegom iz Iskre Elektrooptike se za napako opravičujem.*

*Urednik Vakuumista*

### SPONZORJI VAKUUMISTA:

- Ministrstvo za znanost in tehnologijo Slovenije
- Ministrstvo za šolstvo in šport
- balzers Balzers Hochvakuum Ges. m.b.H., Dunaj

- VAKUUMIST
- Izdaja Društvo za vakuumsko tehniko Slovenije
- Glavni in odgovorni urednik: Peter Panjan
- Uredniški odbor: Andrej Demšar, dr. Jože Gasperič (urednik za področje vakuumske tehnike in sistemov), dr. Bojan Jenko, dr. Monika Jenko (urednica za področje vakuumske metalurgije), dr. Alojzij Križman, mag. Miran Mozetič, mag. Vinko Nemanič, Marijan Olenik, Bojan Paradiž, Andrej Pregelj, dr. Vasilij Prešern, mag. Bojan Povh in dr. Anton Zalar
- Lektorja: dr. Jože Gasperič in mag. Bojan Povh
- Naslov: Uredništvo Vakuumista, Društvo za vakuumsko tehniko Slovenije, Teslova 30, 61000 Ljubljana, tel. (061)267-341
- Številka žiro računa: Društvo za vakuumsko tehniko Slovenije, 50101-678-52240
- Grafična obdelava teksta: Jana Strušnik
- Grafična priprava in tisk: Biro M, Žibertova 1, Ljubljana
- Naklada 400 izvodov

# POVRŠINSKE MODIFIKACIJE NbSe<sub>2</sub> S TUNELSKIM MIKROSKOPOM

**Maja Remškar<sup>1</sup>, Albert Prodan<sup>1</sup>, Velibor Marinković<sup>1,2</sup>, Ana Pribaković-Borštnik<sup>1,3</sup> in Kaj A. Pischow<sup>4</sup>,** <sup>1</sup>Institut "Jožef Stefan", Jamova 39, Ljubljana; <sup>2</sup>Oddelek za montanistiko, Fakulteta za naravoslovje in tehnologijo, Univerza v Ljubljani; <sup>3</sup>Slovenski inštitut za kakovost in meroslovje; <sup>4</sup>Laboratory of Processing and Heat Treatment of Materials, Helsinki University of Technology, Finland

## Surface modification of NbSe<sub>2</sub> by using a scanning tunneling microscope

### ABSTRACT

The surface of a NbSe<sub>2</sub> crystal was modified by means of scanning tunneling microscopy, where craters between five and a few ten nanometers were produced. A model explaining their production is suggested.

### POVZETEK

S tunelskim mikroskopom smo na površini plastnega kristala NbSe<sub>2</sub> delali kraterje s premeri od pet do nekaj deset nanometrov. Predlagan je model za razlago njihovega nastanka.

## 1 UVOD

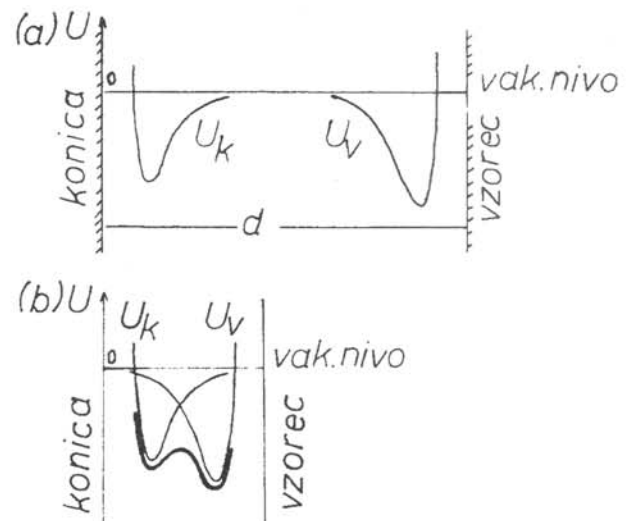
Potreba po povečanju gostote zapisa informacij in nadaljnji miniaturizaciji elektronskih sestavnih delov zahteva vstop v nov svet, v katerem se dimenzije ne merijo več z mikrometri, ampak z razdaljami med atomi. Eno od orodij, s katerim lahko opazujemo in spreminjamo ta mali svet, je tunelski mikroskop. Njegovo delovanje je bilo v Vakuumistu opisano pred kratkim /1/, zato si le z nekaj stavki osvežimo spomin.

Fizikalni pojav, po principu katerega deluje tunelski mikroskop, je tuneliranje elektronov med dvema kovinskima elektrodama, ki ju ločuje ozka vakuumna reža ali zelo tanka plast izolatorja. Elektron kot klasični delec ne more skozi to prepreko. V kvantnomehanski sliki pa elektron opišemo z valvnimi funkcijami. Pri zelo majhni razdalji med elektrodama (nekaj desetink nm) se repa verjetnostnih gostot za lego elektrona z obeh elektrod prekrijeta in elektron lahko preide skozi tak "verjetnostni tunelček", t.j. tunelira iz ene elektrode v drugo. Velikost tunelskega toka eksponentno poje ma z razdaljo med elektrodama, kar omogoča slikanje površine bodisi pri konstantnem tunelskem toku bodisi pri konstantni razdalji med elektrodama. V mikroskopu ima ena elektroda obliko zelo ostre konice, ki potuje nad električno prevodnim vzorcem.

Pri mikroskopiranju navadno ne pride do poškodb opazovane površine vzorca, saj so tunelski tokovi le nekaj nA. Primerna izbira materialov in pogojev tuneliranja (tunelski tok, napetost med konico in vzorcem) pa omogoča spreminjanje površine v nanometriškem merilu. Z močnim električnim poljem med konico in površino je mogoče odstranjevati različno velike gruče atomov, jih premikati po površini ali odlagati atome s konice na površino vzorca /2/.

Preprost model, ki razlaga izmenjavo materiala med konico in vzorcem /2/ temelji na predpostavki, da je vrh konice ploskev, vzporedna s površino vzorca

(model paralelnih nabitih ploskev). Dokler je razdalja  $d$  med ploskvama velika, se potenciali atomov konice  $U_k$  in vzorca  $U_v$  ne prekrivajo (sl.1a). Atomi ne morejo zapustiti niti konice niti površine vzorca brez dodane energije, potrebne za razcep kemijskih vezi in desorpcijo s površine. Pri manjših razdaljah (nekaj desetink nm) pa pride do prekrivanja obeh potencialov, kar povzroči znižanje energijske pregrade za prehod atomov s konice na vzorec in obratno. Smer prehoda je odvisna od izbire materialov in od smeri električnega polja med konico in vzorcem.

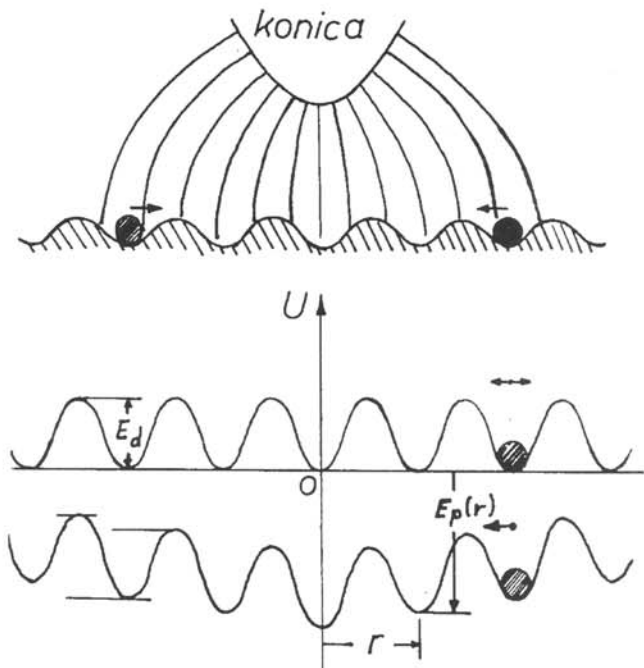


Sl. 1. Pri veliki razdalji  $d$  med konico in površino se potenciala atomov konice  $U_k$  in vzorca  $U_v$  ne prekrivata (a). Ko se konica približa površini vzorca, se potenciala prekrijeta in pod vplivom polja atomi prehajajo preko nizke energijske pregrade s konice na vzorec ali obratno (b).

Model za premikanje atomov po površini vzorca upošteva stožčasto obliko tunelske konice in razlaga pojav površinske difuzije atomov v smeri največje jakosti električnega polja na naslednji način /3/. Pulz električnega polja povzroči tik pod konico največjo spremembo polarizacijske energije. Dipolni moment atoma v električnem polju  $\vec{E}$  je v linearnem približku:  $\vec{p} = \vec{u} + a\vec{E}$ , kjer je  $u$  statični in  $a\vec{E}$  inducirani dipolni moment. Zaradi specifične oblike konice je potencialna energija atoma v električnem polju radialno odvisna:

$$U_E(r) = -\vec{u} \cdot \vec{E}(r) - \frac{1}{2} \alpha \vec{E}(r) \cdot \vec{E}(r) + \dots$$

Gradient električnega polja povzroči znižanje aktivacijske energije za difuzijo tik pod konico in s tem proti središču električnega polja usmerjeno površinsko difuzijo (sl.2).



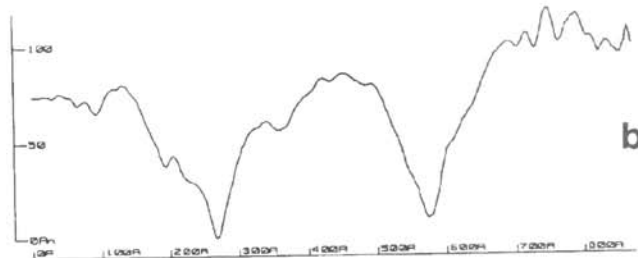
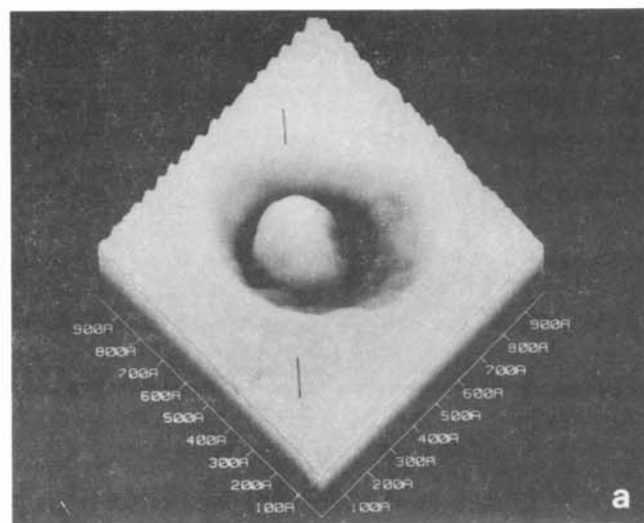
Sl. 2 Adsorbirani atomi potujejo med napetostnim pulzom proti področju največje poljske jakosti [3].

## 2 EKSPERIMENTALNO DELO IN REZULTATI

Za poskuse modifikacije površin s tunelskim mikroskopom (Omicron) smo uporabili atomsko gladke razkolne ploskve (0001) kristalov NbSe<sub>2</sub>. Kristali so plastni in zgrajeni iz sendvičev Se-Nb-Se, ki so med seboj povezani z relativno šibkimi Van der Waalsovimi vezmi. Mrežni parametri so: a = 0,3434 nm, c = 1,2692 nm. Zaradi plastne strukture je specifična upornost anizotropna in je pri sobni temperaturi  $\rho_a = 1,6 \cdot 10^{-4} \Omega\text{cm}$  vzporedno s plastmi in  $\rho_c = 5 \cdot 10^{-3} \Omega\text{cm}$  v pravokotni smeri. Opisana sta dva načina modifikacije površine: pri mirujoči konici in pri potujoči.

Mirujoča konica Pt/Ir je bila med napetostnim pulzom zelo blizu površini vzorca, tako da je med njima tekla tunelski tok 45 nA, nakar je bila polariteta napetosti obrnjena z -1V na +1V. Na površini vzorca je nastal krater s premerom od 70 do 90 nm (sl.3a). Iz preseka slike (sl.3b) je razvidno, da je globina kraterja približno 7.5 nm. V njegovi sredini je nakopičen material, čigar višina nekoliko presega raven prvotne površine. Material je nakopičen tudi na robovih kraterja v višini nekaj atomski plasti. Pri enakih pogojih je bil narejen krater

na sl.4a. Premer kraterja je manjši, tudi globina ne presega 4 nm (sl.4b). Material v sredini kraterja in na njegovem obrobju pa je še vedno jasno viden.



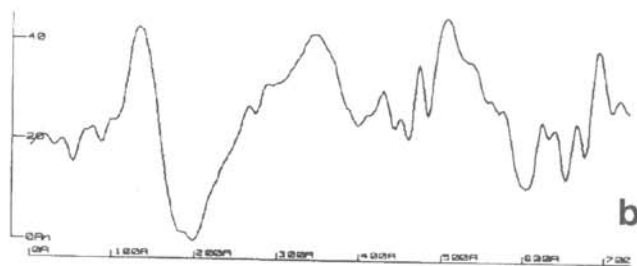
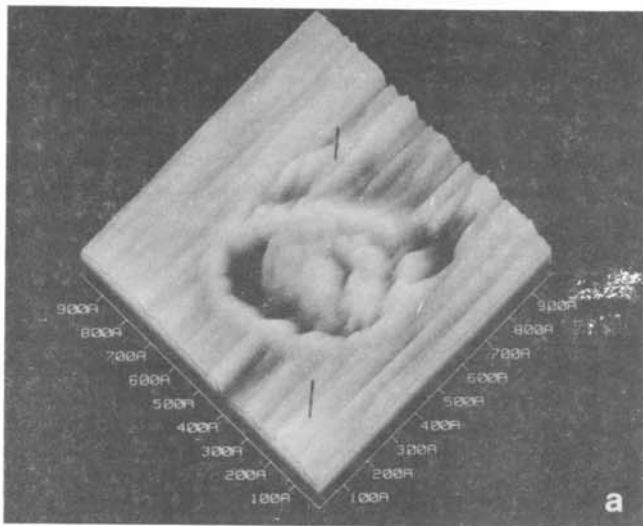
Sl. 3a,b Prvi krater (a) in profil vzdolž linije (b)

Vsak naslednji napetostni pulz je povzročil manjšo spremembo površine. Najmanjša modifikacija je vidna na sl.5a,b, kjer je premer spremenjenega področja manjši od 5 nm, globina pa je samo 0,1 nm.

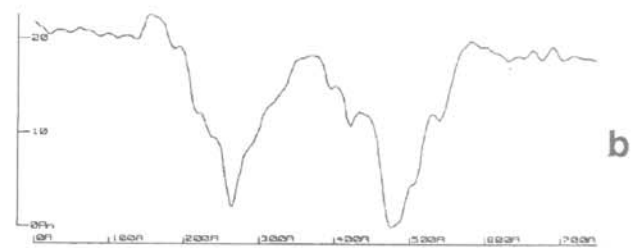
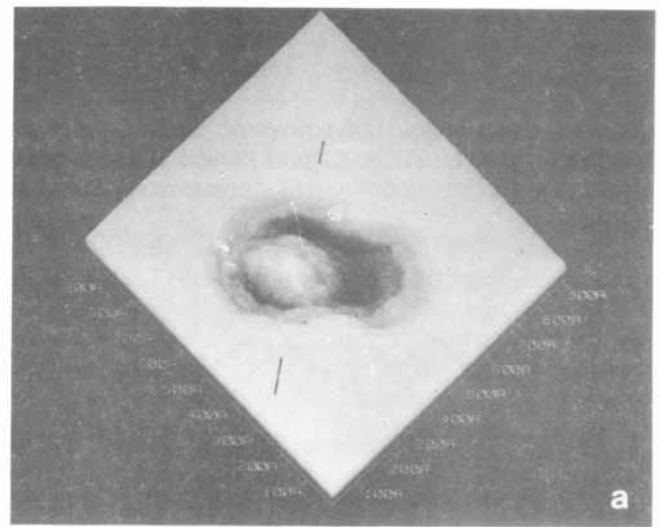
Po preteku 24 ur smo eksperiment ponovili pri enakih pogojih in z isto konico. Krater, ki je nastal (sl.6a), je imel podobno obliko kot na sl.3a, bil pa je nekoliko plitvejši (sl.6b), kar dokazuje, da se konica med napetostnim pulzom ni trajno spremenila.

Modifikacijo površine, prikazano na sl.7a, smo dobili pri enakih pogojih, vendar s konico, ki je imela deformiran vrh. Največja globina kraterja je bila spet okrog 7,5 nm (sl.7b), vendar le-ta zaradi nepravilne oblike konice ni imel krožne simetrije.

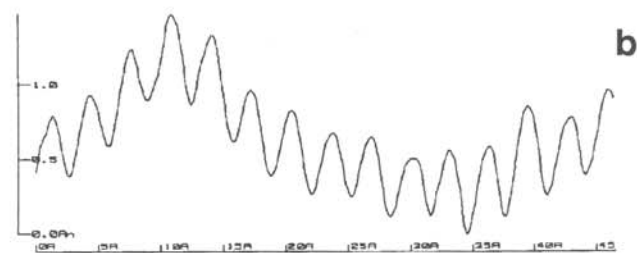
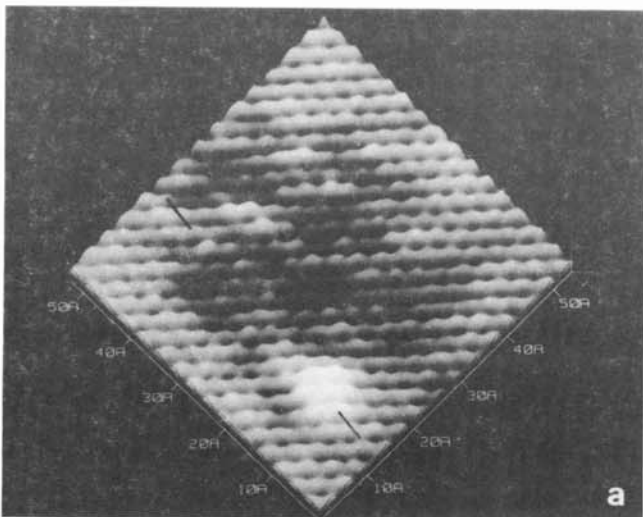
Na sl.8a je prikazana modifikacija, ki je nastala pri enakih pogojih, vendar z novo konico. Največja globina je bila približno 9 nm (sl.8b), v sredini pa je ostalo več kupčkov materiala. V nasprotju z že opisanimi kraterji, ki se med opazovanjem niso spremenili, se je vrhni sendvič Se-Nb-Se zaradi napetosti, ki so med pulzom nastale v plasti, premaknil proti levi strani slike (sl.8c). Njegovo premikanje je ustavil šele v sredini prvotnega kraterja nakopičeni material, ki je segal nad nivo nepoškodovane površine. Iz presekov (sl.8č) je jasno



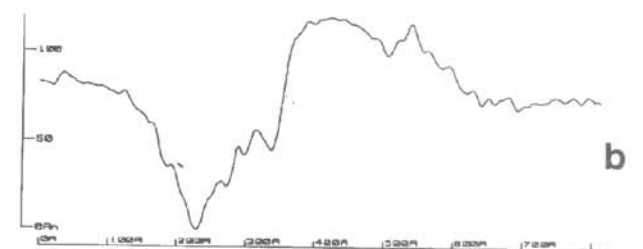
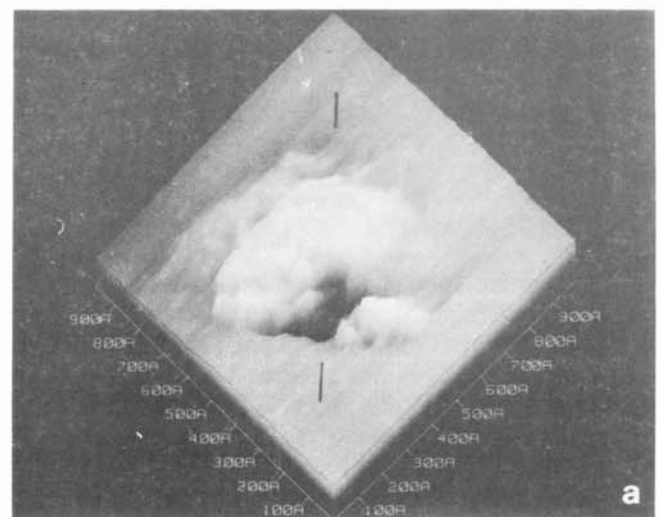
Sl. 4a,b Drugi krater ima premer od 50 do 70 nm.



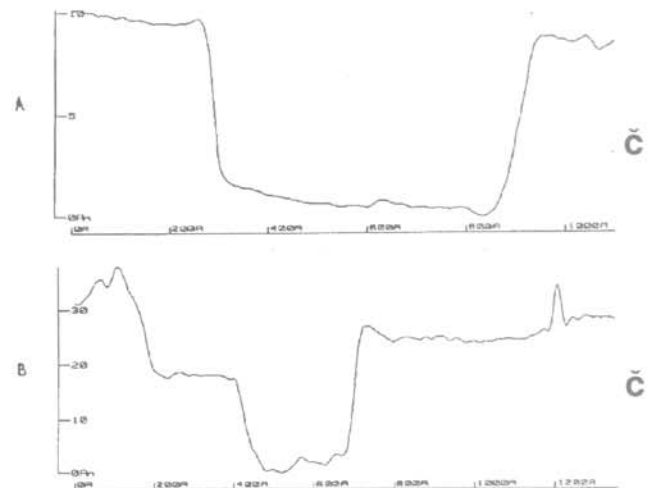
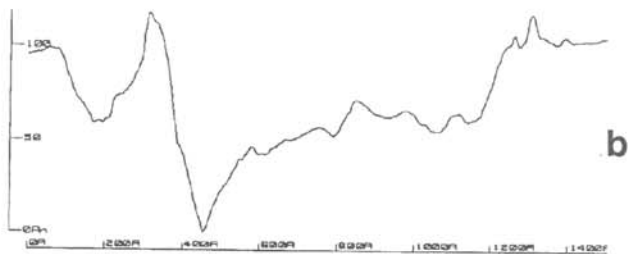
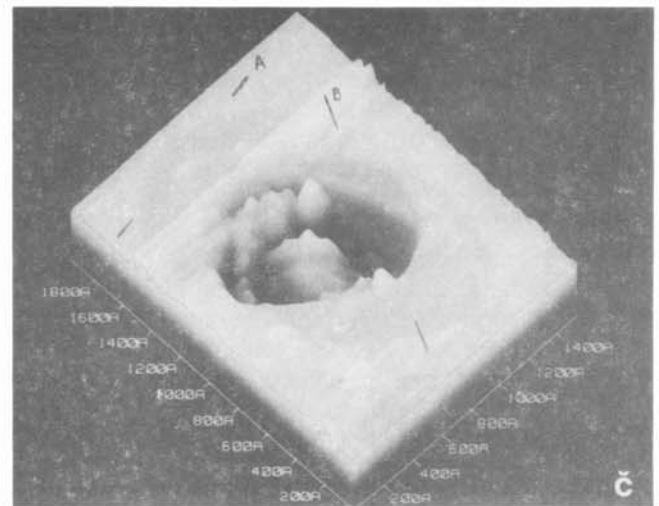
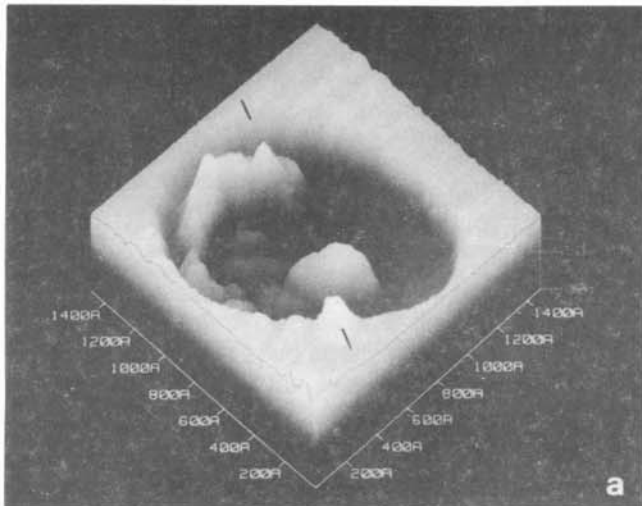
Sl. 6a,b Oblika kraterja, ki je bil narejen po enem dnevu z isto konico in pri enakih delovnih pogojih, je bila zelo podobna prvemu (sl.3a,b).



Sl. 5a,b Najmanjša modifikacija je imela premer manj kot 5 nm in globino komaj 0,1 nm.



Sl. 7a,b Modifikacija površine, povzročena s tunelsko konico z deformiranim vrhom, ni imela krožne simetrije.



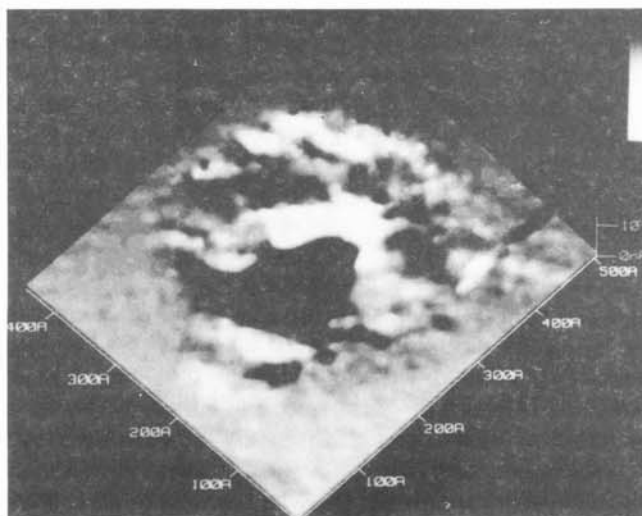
Sl. 8a,b Krater, narejen z novo tunelno konico, je imel globino 9 nm.

razvidno, da gre za premikanje sendvičev Se-Nb-Se, ker se globina teh premikajočih se blokov ujema s c-osjo osnovne celice NbSe<sub>2</sub>.

Pri drugem načinu površinske modifikacije smo spreminjali predznak napetosti pri potujoči konici. Na sl.9 je krater, povzročen s spreminjanjem napetosti od

Sl. 8c,č Vrhnji sendvič Se-Nb-Se se je premaknil do kupčka materiala sredi kraterja, ki je segal nad nivo prvotne površine.

-0.1 V na +0.1 V pri tunelskem toku 1 nA, pri čemer je konica potovala na konstantni oddaljenosti od vzorca. Z velikim številom manjših napetostnih pulzov narejen krater je imel premer 10 nm.



Sl. 9 Krater s premerom 10 nm je bil narejen pri potujoči konici z velikim številom majhnih napetostnih pulzov.

### 3 RAZLAGA

Tunelski tok eksponentno pojema z razdaljo  $d$  med konico in vzorcem [5], zato ga določajo predvsem valovne funkcije tistega atoma konice, ki je najbližji vzorcu [6]. K električnemu polju med konico in vzorcem pa prispevajo tudi atomi v okolici zadnjega atoma konice, saj jakost električnega polja upada obratno sorazmerno z razdaljo  $d$ . Zmanjševanje premerov in globin kraterjev, povzročenih z zaporednimi pulzi električnega polja, je najverjetneje posledica prehajanja atomov selena s površine vzorca na konico. Zato je prišlo do zmanjšanja izstopnega dela za elektrone, ki so tunelirali iz konice na vzorec, in s tem do povečanja tunelskega toka. Ker so bili kraterji narejeni pri konstantnem tunelskem toku, to pomeni, da je bila

konica pri vsakem naslednjem napetostnem pulzu bolj oddaljena od površine vzorca. Vedno šibkejše električno polje je povzročalo zmanjševanje premerov modifikacij. Po nekaj urah je prišlo do desorpcije atomov selena s konice in do vzpostavitve njene prvotne oblike, zato sta si kraterja, narejena v 24-urnem presledku, tako podobna (sl. 3 in sl. 6). Za zdaj lahko le ugibamo, kaj se dogaja s posameznimi atomi na površini vzorca med pulzom električnega polja. S tunnelskih slik je razvidno, da so kraterji obdani z venčkom izrinjenega materiala in da sredi kraterjev material zastaja, ali se celo kopiči, saj njegova višina večkrat presega raven prvotne površine. Zaradi zelo podobne oblike kraterjev in luknjic, ki nastanejo pri laserskem zapisovanju podatkov, predlagamo kombiniran model za razlago površinskih modifikacij, povzročenih z električnim poljem, ki so dovolj velike za makroskopski opis.

Zaradi zelo visokih električnih poljskih jakosti, ki dosejajo tik pod konico vrednosti nekaj deset milijonov V/cm, so vezi med atomi in s tem vrednosti površinske napetosti zelo motene. Zaradi gradienta električne poljske jakosti nastane tudi gradient v površinski napetosti. Sila, ki na obroček z radijem  $r$  deluje zaradi gradienta površinske energije, je  $1/r$ :  $F_{\gamma}(r) = 2\pi r(d\gamma/dr)$ , kjer je  $\gamma$  koeficient površinske napetosti. Tik pod konico je gradient poljske jakosti zanemarljiv, zato tam material ostaja, medtem ko z radijem gradient zelo hitro raste in preko gradienta površinske napetosti povzroči difuzijo materiala v radialni smeri ter njegovo nalaganje na robovih luknjice.

#### 4 SKLEP

Dokazali smo vpliv oblikovanosti konice na obliko sorazmerno velikih kraterjev, ki imajo premer nekaj deset nm. Modifikacije se ujemaajo z nedavno objavljenimi tunnelsko-mikroskopskimi slikami na MoS<sub>2</sub> /8/ in potrjujejo teorijo njihovega nastanka /3/.

Poskuse modifikacije površine bomo nadaljevali v smeri čim manjših sprememb površine. Končni cilj je premikanje, odzemanje in dodajanje posameznih atomov ali nekaj atomskih gruč ter povzročanje kemijskih reakcij med njimi. Preprosto kreiranje zelo majhnih jamic s pulzi električnega polja bi bilo uporabno za digitalni zapis podatkov v nanotehnologiji, saj so premeri nastalih kraterjev za več velikostnih redov manjši kot pri laserskem zapisu.

#### 5 LITERATURA

1. V. Marinković, Vakuumist, št. 26 (1992) 3
2. T. T. Tsong, Phys. Rev. B, 44 (1991) 13 703
3. L. J. Whitman, Science, 251 (1991) 1206
4. F. Levy, Intercalated Layered Materials, D. Reidel Publishing Company, The Netherlands, 1979
5. B. Das in J. Mahanty, Phys. Rev. B, 36 (1987) 898
6. C. J. Chen, Phys. Rev. B, 42 (1990) 8841
7. P. Kivits, R. De Bont, B. Jacobs in P. Zalm, Thin Solid Films 87 (1982) 215
8. S. Hosoki, Appl. Surf. Sci. 60/61 (1992) 643

## INŽENIRSKA ZBORNICA

Ena najpomembnejših aktivnosti Zveze inženirjev in tehnikov Slovenije (ZITS) so v tem času priprave za ustanovitev Inženirske zbornice.

V končni fazi izdelave sta statut in zakon o pooblaščenih inženirjih. Pripravljalno komisijo ZITS sestavljajo člani vseh inženirskih zvez in društev. Njihov predlog bo objavljen v reviji Nova proizvodnja. Pred sklicem ustanovne skupščine je bil 25.11.93 sklican na Inštitutu za varilstvo informativni sestanek skupine inženirjev različnih strok, ki imajo strokovni izpit; prisotni so se med drugim opredelili do nekaterih vprašanj, ki se v predlogu zakona pojavljajo kot alternativne možnosti.

Jasno je, da bo šele ustanovitev INŽENIRSKÉ ZBOR-NICE popolnoma uveljavila poklic pooblaščenega inženirja in mu uredila poklicni, stanovski in socialni status, tako da mu bo omogočila svobodno, samostojno izvajanje poklica kot posameznika ali pa lastnika inženirskega podjetja. Taka ureditev naj bi uredila sedanje neustrezno stanje, ko se registrirajo tki.

podjetja za "consulting in ingeniring", za katere pa je v mnogih primerih bilo ugotovljeno, da ne zaposlujejo niti tehnika, kaj šele inženirja.

Kot strokovnjaki, ki se ukvarjamo s proizvodnjo, razvojem in raziskavami - torej z dejavnostmi, ki so direktno vezane na ustvarjanje denarja, imamo pogosto občutek, da o usodi naših področij pretežno odločajo drugi. Nič nimamo proti temu, da se sprejemajo zakoni in odločitve, ki so ekonomsko smiselni in utemeljeni, vendar smo pogosto priča neaktivnosti pri stvareh, ki bi jih bilo treba hitro urediti ali pa se celo deluje v napačno smer. Ne bojimo se prevzeti svojega dela odgovornosti; doseči bi želeli, da bi bilo potrebno tehničnega strokovnjaka in znanje nasploh pravno bolj spoštovati kot doslej. Glede na razpravo na omenjenem sestanku bodo to glavne naloge Inženirske zbornice in zato so vsi prisotni izražali močno podporo njeni čimprejšnji ustanovitvi.

A. P.

# SINHROTRONSKA SVETLOBA

**Miran Mozetič** in **Matjaž Štuhec\***, Inštitut za elektroniko in vakuumsko tehniko Teslova 30, 61111 Ljubljana, \* Institut "Jožef Stefan", Jamova 39, 61111 Ljubljana

## Synchrotron radiation

### ABSTRACT

Basic principles of the synchrotron are presented and some characteristics of the synchrotron radiation are described. Some results of recent experiments performed at different laboratories are briefly mentioned.

### POVZETEK

V prispevku opiševa princip delovanja sinhrotrona in nekaj lastnosti sinhrotronske svetlobe. Na kratko omeniva nekaj rezultatov novejših raziskav, ki so jih opravili na sinhrotronih po svetu.

## 1 Uvod

Verjetno je malo kapitalsko tako zahtevnih projektov, ki jih države velikodušno financirajo, kot je postavitve izvirov sinhrotronske svetlobe. Le ti namreč rastejo po svetu kot gobe po dežju. Sinhrotrone, ki veljajo več sto milijonov dolarjev, postavljajo ne samo v razvitih državah, ampak tudi v državah tretjega sveta, npr. Indiji in Braziliji. Najbolj osuplo je morebiti dejstvo, da pri tem ne gre za vojaške projekte (kot je bil npr. projekt Vojna zvezd), ampak za pretežno znanstvene raziskave. Prepričati parlament neke države, da investira toliko denarja v izgradnjo tako dragih laboratorijev, je na prvi pogled nemogoče. Vendar pa ...

Znanstvenikom je očitno uspelo prepričati politike, da je vredno vlagati denar v tovrstne raziskave. Konec osemdesetih let tega stoletja so namreč odkrili, da ponuja sinhrotronska svetloba neslutene možnosti raziskav na področju medicine, biologije, kemije in drugih ved. Prof. Bradner npr. napoveduje odkritje zdravila za nekatere vrste raka že za konec tega desetletja /1/. Dr. Thompsonu je s sinhrotronsko svetlobo uspelo odkriti spremembe med pasivnim in aktivnim stanjem nekaterih virusov /2/. S tem se ponuja možnost za tolmačenje delovanja virusa HIV in s tem odkritje zdravila proti drugi kugi 20. stoletja, AIDS-u. Raziskave s sinhrotronsko svetlobo omogočajo tudi natančno določitev kemisorbiranih stanj molekul na površinah, sprotno opazovanje katalitičnih procesov in s tem ponujajo rešitev za mnoge pereče ekološke probleme naše civilizacije.

## 2 Sinhrotron

Zgodovina sinhrotronskega sevanja sega v 50. leta, ko so skonstruirali prvi sinhrotron za pospeševanje delcev, sevanje pa je v začetku predstavljalo le neželene izgube za fizike visokih energij. Sinhrotron je velik vakuumski sistem v obliki pravilnega mnogokotnika. Vakuumski sistem sestavljajo cevi, po katerih se gibljejo skupki elektronov, ki jih vbrizgajo v cev v določenih časovnih zaporedjih. Elektroni imajo energijo reda velikosti 1 GeV. Pri tej energiji se hitrost elek-

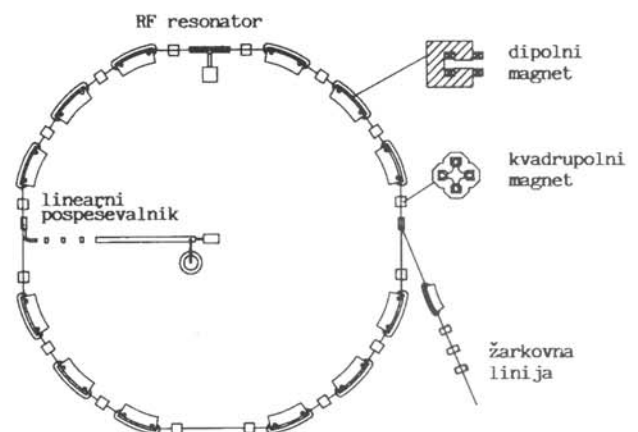
tronov le malo razlikuje od hitrosti svetlobe v vakuumu. Tolikšne energije elektronov seveda ne moremo zlahka doseči, zato je sestavni del vsakega sinhrotrona linearni pospeševalnik, ki pospeši elektrone do visokih energij, preden jih vbrizgajo v mnogokotnik.

Če naj bi se elektroni gibali po začrtani poti skozi razmeroma ozko vakuumsko cev, ki sestavlja mnogokotnik, jim moramo v vsakem oglišču spremeniti smer gibanja. To bi lahko storili z močnim magnetnim ali električnim poljem. Iz popolnoma praktičnih razlogov raje uporabimo magnetno polje, saj so pri električnem polju velike težave s preboji. Gostoti magnetnega polja 0,1 T ustreza namreč jakost električnega polja 300000 V/m. Homogeno magnetno polje gostote B odkloni elektrone s hitrostjo blizu svetlobni,  $c$ , v krožnico z radijem  $R$  po enačbi:

$$R = \frac{E}{ecB} \quad (1)$$

Velikost sinhrotrona torej raste z energijo elektronov. Za doseganje večjih energij pa ne moremo poljubno večati gostote magnetnega polja  $B$ . Z navadnimi magneti dosežemo namreč danes do 1,5 T, s superprevodnimi pa kvečjemu 5 T.

Z dipolnim magnetom torej uspešno kontroliramo smer gibanja gruče elektronov v vakuumskem sistemu. Vendar pa se vsak skupek delcev prej ko slej razširi, zato ga je treba občasno spet zgostiti. Pri tem si pomagamo z elektronsko optiko. Skupek elektronov fokusiramo v magnetnem polju kvadrupolov. Za bolj fine korekcije elektronske orbite uporabljamo še sekstapolne magnetne.



Slika 1. Sinhrotron

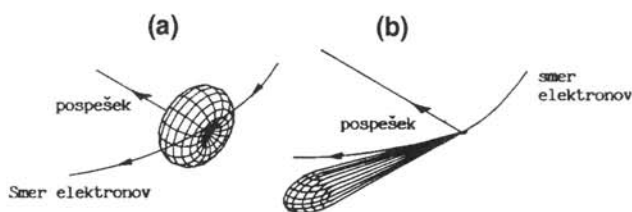


Pomemben del sinhrotrona je tudi resonančna votlina, v kateri pospešimo skupke elektronov z RF električnim poljem, da nadomestimo izgube kinetične energije zaradi sevanja. Elektron namreč pri spremembi smeri gibanja seva kvante elektromagnetnega valovanja - fotone. Iz fizike je znano, da vsak pospešeni nabiti delec seva svetlobo. Izguba energije zaradi t.i. sinhrotronskega sevanja je sorazmerna s četrto potenco energije krožečega elektrona. Pri nizkih energijah sinhrotronsko sevanje ni omembe vredno. Bistveno prispevajo šele elektroni z energijami nekaj 10 MeV. Celotna izsevana moč pa je razen od energije elektronov odvisna še od števila oziroma toka elektronov v obroču. Velja zveza:

$$P = \frac{e \gamma^4}{3 \epsilon_0 R} I, \quad (2)$$

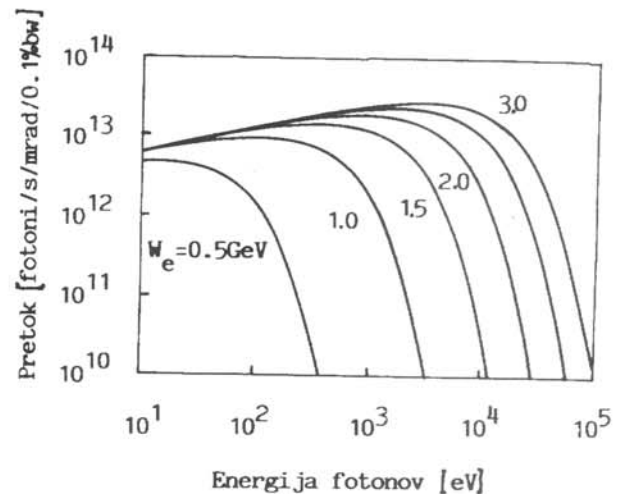
kjer je  $\gamma$  energija elektrona deljena z njegovo mirovno energijo ( $m_0 c^2$ ),  $R$  pa krivinski radij elektronske orbite. Pri toku 200 mA dobimo za elektrone z energijo 1.5 GeV na krožnici z radijem 3 m izsevano moč 26 kW. To pa je v primerjavi s klasičnimi izviri žarkov X izredno velika vrednost. Prva prednost sinhrotronskega sevanja je torej izredno velika intenziteta izsevane svetlobe, ki kar za nekaj redov velikosti prekaša vse dosedanje izvire.

Elektroni, ki vstopijo v območje magnetnega dipola, se pospešijo pravokotno na smer gibanja. Pospešeni elektron seva svetlobo, kot je napovedal že Herz, s prostorsko porazdelitvijo prikazano na sliki 2a. To velja v inercialnem opazovalnem sistemu, ki se giblje skupaj z elektronom. Vendar pa uporabnik sinhrotrona opazuje elektrone iz inercialnega sistema, ki ima proti elektronu skorajda svetlobno hitrost. Fizika hitrih delcev nas pouči, da seva elektron za opazovalca v laboratoriju predvsem v smeri njegovega gibanja. Velikost prostorskega kota, v katerega pospešeni elektron seva, je odvisna od energije elektronov in je  $2/\gamma$ . Na primer: elektroni z energijo 1 GeV sevajo v ozkem stožcu s kotom reda tisočinke radiana (glej sliko 2b). Velika prednost sinhrotrona pred klasičnimi izviri žarkov X je prav odlična kolimiranost svetlobnega curka.



Slika 2. Kotna porazdelitev sinhrotronskega sevanja

Spekter sevanja iz dipolnega magneta je zvezen in sega od energij reda 1 eV, kar ustreza valovnim dolžinam vidne svetlobe, preko UV področja, pa vse do nekaj 10 keV, kar je že v področju rentgenske svetlobe. Tudi po širokem spektralnem območju je sinhrotron edinstven izvir svetlobe. Na sliki 3 je značilen spekter v log-log skali (glej sliko 3).



Slika 3. Spekter sevanja iz dipolnega magneta

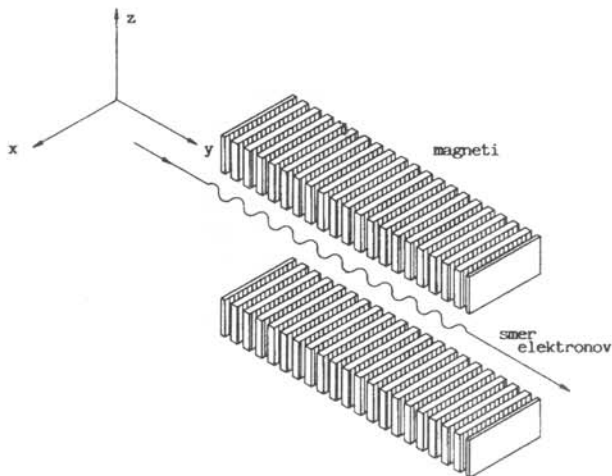
Energijo, pri kateri začne intenziteta padati, določa t.i. kritična frekvenca,

$$\omega_c = \frac{3c\gamma^3}{2R}. \quad (3)$$

Spekter dobimo namreč s Fourierjevo analizo časovnega poteka sevanja. Časovni potek pa je hitro zaporedje (reda MHz) kratkih pulzov, ko ozek svetlobni curek posveti na opazovano točko pri vsakem obhodu elektronov. Kritična frekvenca je tedaj povezana s širino časovnega intervala enega svetlobnega pulza. Odvisna je od energije elektronov  $\gamma$ .

Pri dolgem dipolnem magnetu, ki skrbi za pravilno smer elektronov v sinhrotronu, elektroni spontano sevajo svetlobo na vsej svoji poti skozi magnet. Če se na njej ukrivijo za, recimo,  $15^\circ$ , je lastnost ozke kotne divergence curka, ki je reda  $1/\gamma$ , izkoriščena le v navpični smeri, v vodoravni smeri pa je očitno enaka  $15^\circ$ . Ker so navadno vzorci majhnih dimenzij, raziskovalec dejansko ne razpolaga s celotno izsevano svetlobo, ampak le s tistim delom, ki ga uspe zbrati z optičnim sistemom zaslonk in ukrivljenih zrcal. Zaradi tega dipolni magneti pravzaprav niso najbolj optimalen izvir sinhrotronske svetlobe. Za doseganje velikih gostot izsevanega svetlobnega toka v majhen prostorski kot uporabljamo dodatne naprave, ki jih namestimo na ravne dele mnogokotnika. Naprave se imenujejo undulatorji in viglerji, sestavljeni pa so iz množice kratkih magnetov s spreminjajočo se polariteto, kot je prikazano na sliki 4.

Pri prehodu elektronov skozi polje posameznega majhnega magneta se smer gibanja elektronov le malo spremeni. Zato je celotni prostorski kot izsevane svetlobe majhen. Temu primerno je majhen tudi izsevani energijski tok. Zato pa imamo v undulatorju ali viglerju več 10 posameznih magnetov in se energijski tok na posameznih zavojih seštevata. Razlika med viglerji in undulatorji je le v amplitudi vijuganja, ki ga vsilijo elektronom. Za undulatorje je značilno, da



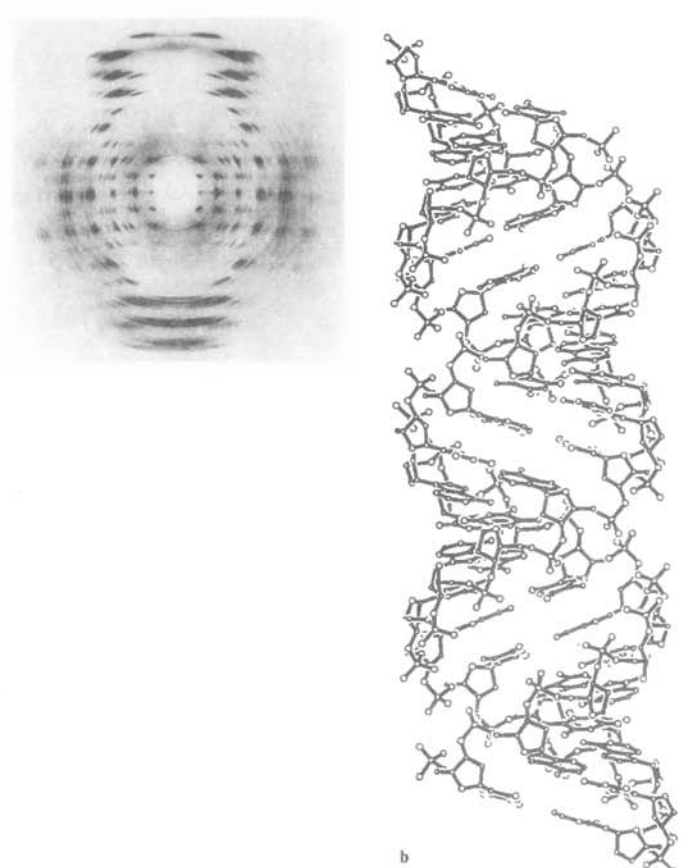
Slika 4. Vigler oziroma undulator

maksimalni odmik od nemotene poti elektronov ni večji od kotne divergence izsevane svetlobe. S tem pridobimo dodatno kvaliteto, to je, da se svetloba, izsevana na zaporednih zavojih, koherentno sešteje. Razen zveznega dela spektra kot vigler, ima undulator še ostre črte enobarvne koherentne svetlobe. (V tej smeri tudi tečejo intenzivne raziskave za izdelavo rentgenskega laserja visoke moči). Z undulatorji ali viglerji tako res dobimo velike gostote izsevanega energijskega toka v zelo majhnem prostorskem kotu.

### 3 Nekatere aplikacije sinhrotronske svetlobe

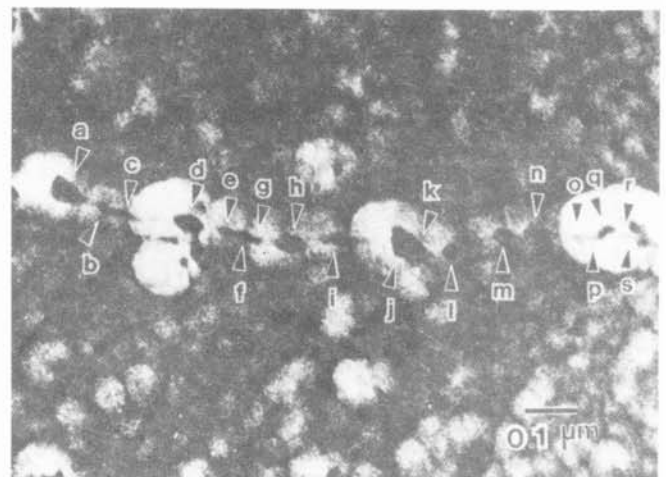
Nazadnje si še oglejmo, kje vse lahko izkoristimo to veliko intenziteto sinhrotronske svetlobe v širokem energijskem področju. Najpreprostejši eksperiment, ki si ga lahko zamislimo, je kar meritev absorpcijskega koeficienta preiskovane snovi v odvisnosti od energije vpadne svetlobe. Eksperiment zahteva le dva števca, ki merita intenziteto vpadnega in prepuščenega toka, in seveda monokromator, ki izreže iz belega spektra poljuben energijski pas. Absorpcijski robovi dajo informacijo o elementih, ki sestavljajo preiskovano snov. Pri tekočih ali trdnih vzorcih dobimo s t.i. metodo podaljšane fine strukture absorpcijskih robov (EXAFS) tudi informacijo o lokalni okolici izbranega atoma (npr. oddaljenost, vrsto in število sosedov). Zaradi velike intenzitete sinhrotronskega sevanja je posamezna meritev hitra (traja lahko le nekaj sekund), kar omogoča časovno spremljanje kemijskih procesov. Kolimiranost curka lahko izrabimo za absorpcijsko spektrometrijo majhnih vzorcev (velikosti milimetra). Primer takih meritev so raziskave snovi pod visokimi pritiski v stiskalnici z diamantnimi okni, s čemer simulirajo dogajanje v zemeljski sredici.

Naslednje široko področje raziskav s sinhrotronsko svetlobo so vse mogoče difrakcijske metode /3/, ki so povezane z razvozlanjem zapletene strukture makromolekul v molekularni biologiji (glej sliko 5).



Slika 5. Difrakcijska slika in rekonstrukcija molekule DNA.

Povsem novo in zanimivo področje je rentgenska mikroskopija. Nove tehnologije tankih plasti so namreč omogočile izdelavo Fresnelovih leč za rentgensko svetlobo in s tem rentgenskega mikroskopa. Za mikrobiologe se tako odpira možnost preiskovanja tako rekoč živih vzorcev v epruveti, brez predhodnih priprav, ki jih zahteva elektronski mikroskop. Slika kromosoma /4/, posneta z rentgenskim mikroskopom na sinhrotronu Photon Factory na Japonskem, je prikazana na sliki 6.



Slika 6. Slika človeškega kromosoma.

Zapletenejši detektorski sistem zahteva elektronska spektrometrija. Ozek fokusiran snop sinhrotronske svetlobe premikamo po vzorcu in detektiramo izbite fotoelektrone. Iz energijske in prostorske porazdelitve izbitih elektronov sklepamo o strukturi preiskovane snovi, vrsti in razporeditvi atomov. Glede na vpadni kot curka lahko vzbujamo le površinske, ali pa tudi globlje plasti. Tako lahko preiskujemo plast za plastjo materiala. Na sliki 7 je posnetek 2 nm debelih trakov bora na silicijevi podlagi. Posnetek odlikuje skoraj 100

-odstotni kontrast, ki je dosegljiv le še z Augerjevim mikroskopom, vendar pa hitrejša sinhrotronska meritve omogoča dinamične raziskave procesa difuzije.

#### 4 Sklep

Ugotovili smo, da ponuja sinhrotronsko sevanje skoraj neomejene možnosti raziskav na raznih področjih znanosti in visokih tehnologij. Zdaj je tudi jasno, od kod toliko zanimanje za gradnjo dragih pospeševalnikov povsod po svetu. Očitno je, da bo moral imeti dostop do takšnih naprav, kdor bo hotel držati korak z razvojem novih tehnologij.

#### 5 Literatura

- /1/ F. Branden, Application of synchrotrone radiation in biology, 2nd School of the use of synchrotrone radiation, Trst (1993).
- /2/ A. Thompson, privatna diskusija, 2nd School of the use of synchrotrone radiation, Trst (1993).
- /3/ R.J. Greenall and W. Fuller, v Topics in Current Chemistry, str.32 Y. Kagoshima, Synchrotron radiation news, 6, Julij 1993.
- /4/ Y. Kagoshima, Synchrotron radiation news, 6, 27 Julij 1993
- /5/ B.P. Tonner, Synchrotron radiation news, 4, 19 Marec 1991

Slika 7. Posnetek borovih trakov na siliciju.

---



---

## IZOBRAŽEVANJA V LETU 1994

---



---

### Društvo za vakuumsko tehniko Slovenije

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

#### 1. Vzdrževanje vakuumskih naprav

(19.-21. april, 15.-17. november)

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

#### 2. Osnove vakuumske tehnike

(22.-24. marec, 18.-20. oktober)

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

#### 3. Vakuumaska tehnika za predavatelje

srednjih šol (3.-5. marec, avgust, september, november)

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

Vsi tečaji se bodo pričeli ob 8,00 uri v knjižnici Inštituta za elektroniko in vakuumsko tehniko, Teslova 30, Ljubljana. Prosimo interesente, da se informativno prijavijo čimprej, za dokončno potrdilo udeležbe pa velja kopija položnice o plačilu - najkasneje štiri dni pred pričetkom tečaja, na naslov:

Društvo za vakuumsko tehniko Slovenije, Teslova 30, 61111 Ljubljana (št. ŽR: 50100-678-52240).

Prijave sprejema organizacijski odbor (Koller, Spruk, Mozetič, Nemanič), ki daje tudi vse dodatne informacije; (tel. 061 263 461).

I.O. DVTS

# KALIBRACIJA IONIZACIJSKIH MERILNIKOV NA IEVT

**Bojan Povh, Janez Šetina\*, Bojan Jenko**, Inštitut za elektroniko in vakuumsko tehniko, Teslova 30, 61111 Ljubljana, \*Iskra Elektrooptika, Stegne 7, 61210 Ljubljana

## Calibration of ionization gauges at IEVT

### ABSTRACT

Primary vacuum calibration system at the Institute for Electronics and Vacuum Technique - IEVT was built several years ago. It was designed for calibration of vacuum gauges from atmospheric pressure down to  $10^{-5}$  Pa and is mainly used for primary calibration of ionization gauges manufactured at IEVT. The pressure generation in the calibration system in the range from  $10^{-1}$  to  $10^{-3}$  Pa by dynamic expansion method is described.

### POVZETEK

Primarni vakuumski kalibracijski sistem je bil zgrajen pred leti na Inštitutu za elektroniko in vakuumsko tehniko za umerjanje vakuumskih merilnikov od atmosferskega tlaka do  $10^{-5}$  Pa. Uporablja se predvsem za primarno kalibracijo ionizacijskih vakuumskih merilnikov, izdelanih na IEVT. Opisan je postopek vzpostavljanja tlaka v kalibracijskem sistemu v področju od  $10^{-1}$  do  $10^{-3}$  Pa z uporabo metode dinamične ekspanzije.

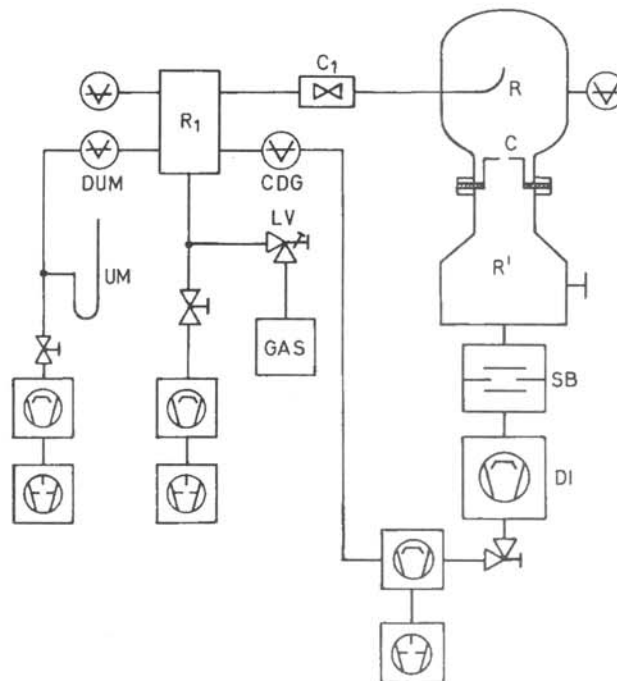
## 1 Uvod

Tudi pri nas se občasno kaže potreba po umerjanju vakuumskih merilnikov. Za to je še najbolj zainteresiran (oz. se je čutil poklicanega) IEVT, ki uporablja te merilnike pri raziskavah in tehnologijah, razen tega pa tudi sam izdeluje nekatere merilnike za prodajo. Ker na tem področju ni bilo pri nas nikakršne metrološke urejenosti, smo proti koncu 70. let zasnovali in zgradili kalibracijski sistem, s katerim naj bi zajeli vse področje od atmosferskega tlaka do  $10^{-5}$  Pa. Še najbolj smo se potrudili s tistim delom sistema, ki je namenjen za generiranje znanih tlakov v visokovakuumskega področja po metodi plinskega pretoka. To je aktualno za ionizacijske merilnike, ki jih v zadnjem času potrebujemo npr. za merjenje karakteristik drugih vakuumskih komponent. Zato smo sistem aktivirali, ponovno preverili njegove ključne parametre in ocenili doseženo točnost.

## 2 Vakuumski kalibracijski sistem

Ves sistem je dokaj kompleksen in ga tu v podrobnostih ne bomo opisovali. O tem smo namreč že pred časom poročali na nekaterih vakuumskih simpozijih /1,2,3,4/, po drugi strani pa delo še ni končano.

Kot je razvidno na poenostavljeni shemi na sl. 1, gre v osnovi za dva podsistema, ki imata vsak svoj črpalni sistem z rotacijskimi in difuzijskimi črpalniki ter ventili. Prvi ima manjšo valjasto komoro  $R_1$  prostornine okrog 3 l in je namenjen za kalibracijo merilnikov v področju grobega in srednjega vakuuma ali kot rezervoar plina pri redukciji tlaka s stacionarnim pretokom. Drugi ima večji recipient  $R$  s približno obliko krogle, s prostornino okrog 15 l, in je namenjen za kalibracijo v področju visokega vakuuma.



Slika 1. Shematsko prikazan vakuumski kalibracijski sistem

Plin vpuščamo v  $R_1$  skozi kovinski dozirni ventil LV in tam vzpostavljamo praviloma statične kalibracijske tlake, ki jih merimo s kapacitetnim membranskim merilnikom (capacitance diaphragm gauge - CDG) kot sekundarnim standardom (Baratron 170 M). Ta ima dve diferencialni merilni glavi z območjem do 1,33 hPa oz. do 1333 hPa. Le višjetlačno glavo lahko absolutno kontroliramo z živosrebrnim U-manometrom širokega preseka (UM na sliki). Nedavno smo to storili in ugotovili ujemanje, boljše kot na 0,5%. V principu lahko uporabimo za področje pod 133 hPa tudi diferencialni živosrebrni U-manometer z mikrometrskim vijakom (DUM).

Oba omenjena manometra sta povezana s tretjim vakuumskim sistemom, ki je pritrjen na steno. V DUM živo srebro zaradi konstrukcijskih pomanjkljivosti žal ne ostane dolgo čisto, zato ga zadnja leta ne uporabljamo. Potrebujemo bi hermetično zaprto napravo, kot je npr. ultrazvočni interferometrični manometer /5/. V načrtu smo imeli še izdelavo prav posebnega kompresijskega manometra, ki ga pa zaradi zahtevnosti nismo realizirali. Namesto tega smo skušali nizkotlačno glavo CDG preverjati po metodi statične ekspanzije iz majhnega znanega volumna pri glavi CDG, ki se da ločiti od  $R_1$ . Vendar ta metoda še ni dovolj dodelana, negotovost generiranega tlaka v  $R_1$  je znatno prevelika. Zato lahko trdimo, da moremo za zdaj primerno *in situ* kontrolirati le visokotlačno glavo.

Glavni podsistem se začneja z recipientom R, ki ima na valjastem ekvatorialnem delu stranske priključke za ionizacijske merilnike. V R vzpostavimo stalen pretok Q kalibracijskega plina v molekularnem področju. V vod od R<sub>1</sub> do R je vstavljen porozen čep z izmerjeno prevodnostjo C<sub>1</sub>. Velikost Q nastavimo z izbiro tlaka p<sub>1</sub> v R<sub>1</sub>. Dotok je usmerjen v kroglasti strop komore, kar je prvi od pogojev za doseg zadostne izotropnosti molekularnega fluksa v kalibracijskem recipientu.

R črpamo skozi odprtino C, nameščeno na spodnji strani na vstopu v kratko izhodno cev premera blizu 150 mm. Cev se nato razširi v pomožni recipient R' z notranjim premerom 250 mm. Med njim in veliko difuzijsko črpalko DI (z oljem DC 705) je še lovilnik (shell baffle - SB) enakega imenskega premera, tako da je spodnji volumen vsaj tako velik kot tisti, ki ga ima R. Črpalka ima nominalno črpalno hitrost 3000 l/s.

### 3 Porozni čep in njegova prevodnost

Palčke iz sintrane zmesi zrnca silicijevega karbida in kaolina, s trgovsko oznako Metrosil, smo dobili iz Anglije. Za njihovo rabo v take namene obstajajo dobre reference v literaturi. Vtalili smo jih v cevke iz trdega stekla. Tak čep smo vgradili v vod med R<sub>1</sub> in R že pred leti. Njegovo prevodnost C<sub>1</sub> merimo na osnovi upadanja tlaka v nekem manjšem zaprtem volumnu V<sub>0</sub> (del sistema med glavo CDG, čepom in ventilčki, ki ni posebej prikazan na shemi sl. 1), iz katerega izteka plin skozi čep. Tlak merimo z višjetlačno glavo merilnika CDG. Časovna konstanta upadanja je ravno V<sub>0</sub>/C<sub>1</sub> in iz dveh merskih točk, oddaljenih za čas Δt, dobimo

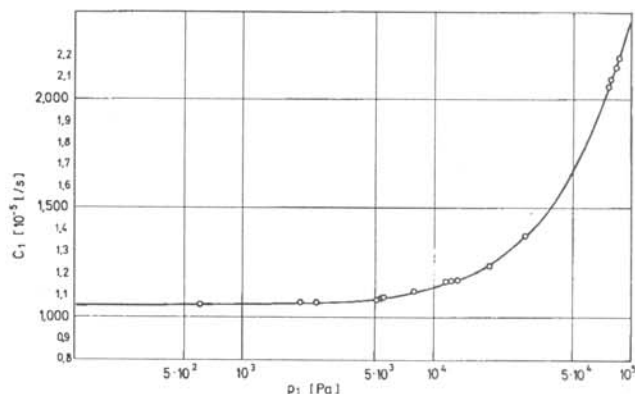
$$C_1 = -V_0 \frac{\Delta(\ln p)}{\Delta t} \quad (1)$$

Za sprejemljivo natančnost morata biti točki dovolj narazen, toda pri višjih p mora biti Δp < p, da lahko spremljamo odstopanje od molekularnega režima prepuščanja. V<sub>0</sub> smo določili z ekspanzijo plina iz bučke, katere volumen smo določili gravimetrično, upoštevali pa smo tudi vpliv ventilčka. Ker je za uravnoteženje po ekspanziji potrebno nekaj časa, plin pa začne že takoj odtekati skozi čep, moramo ekstrapolirati linearni potek p(t) do začetnega časa odprtja ventila. Po času t reda 100 s je pri časovni konstanti reda 15000 s eksponencialni potek p(t) še dobro linearen (odstopanje od linearosti je pod 23 ppm). Dobili smo V<sub>0</sub> = 165,08 cm<sup>3</sup> ± 0,8%.

Meritev v letu 1979, takoj po vgraditvi čepa, je dala C<sub>1</sub> = 1,103 · 10<sup>-5</sup> l/s ± 2,5% za argon, kar bi pomenilo po množenju s korenem razmerja molekularnih mas okrog 1,3 · 10<sup>-5</sup> l/s za zrak. Leta 1984 smo naredili orientacijsko kontrolno meritev z zrakom in dobili 1,05 · 10<sup>-5</sup> l/s, torej se je moral čep nekoliko zamašiti (zaradi selitve sistema, adsorpcije par ali staranja?). Natančnejša meritev konec leta 1991 pri (22,5 ± 0,5) °C s sušenim zrakom je dala pri tlakih pred čepom pod 10 hPa konstantno vrednost C<sub>1</sub> = 1,055 · 10<sup>-5</sup> l/s ± 1,3%. Lahko torej ugotovimo, da se prevodnost čepa za

sušeni zrak v obdobju 7 let, ko je bil čep praviloma hermetično zaprt na mestu vgradnje, praktično ni spremenila.

Proti višjim tlakom prevodnost čepa postopno narašča zaradi odstopanja od strogo molekularnega pretoka, kar prikazuje diagram na sliki 2. Pri višjih p<sub>1</sub> bi torej lahko uporabljali čep kot merilo za dotok le pogojno, ob upoštevanju pripadajoče vrednosti C<sub>1</sub>.



Slika 2. Prevodnost čepa v odvisnosti od tlaka

Temperaturno odvisnost za tovrstne čepa, vtaljene v cevke iz stekla pyrex, najdemo v literaturi /6/. Po eni strani mora molekularna prevodnost naraščati kot funkcija  $\sqrt{T}$ , po drugi pa se zrnca z rastočim T bolj raztezajo kot pyrex in se zato pore med njimi ožijo. Kombinacija obeh vplivov pripelje do tega, da je temperaturni koeficient prevodnosti v okolici 300 K (področje sobne temperature) negativen. Iz podatkov smo izluščili, da v tej okolici povzroči vsaka stopinja zvišanja temperature čepa zmanjšanje njegove prevodnosti za 0,14%. Pri uporabi čepa za umerjanje ionizacijskih merilnikov mora biti v pogonu tudi velika difuzijska črpalka, zato se čep segreje nekoliko bolj kot pri meritvi njegove prevodnosti; vpliva pa tudi od letnega časa odvisna sobna temperatura. Temperatura čepa merimo kar s živosrebrnim termometrom, pritrjenim na prirobnico, s katero je čep vgrajen.

Pri uporabi čepa kot vira znanega dotoka Q iz R<sub>1</sub> s tlakom p<sub>1</sub> v R z veliko nižjim tlakom p velja enačba:

$$Q = C_1 p_1 \quad (2)$$

kajti p je zanemarljiv proti p<sub>1</sub>. Če se temperatura T<sub>C</sub> kalibracijskega recipienta z odprtino znatno razlikuje od temperature čepa T<sub>Q</sub>, se efektivna vrednost pretoka v pV-enotah v komori spremenijo za faktor T<sub>C</sub>/T<sub>Q</sub> glede na prvotno po enačbi (2). Netočno poznavanje teh temperatur seveda ustrezno poveča merilno negotovost, zlasti če komoro segrevajo npr. merilniki.

#### 4 Odprtina in njena prevodnost

Krožna odprtina - zaslonka, ki je zdaj vstavljena, je narejena v 2,3 mm debeli plošči iz nerjavnega jekla, ki je na spodnji strani stožčasto posneta pod kotom 70° od osi, ostrina pa je, za boljše definiranje premera, valjasto posneta na premer 2r<sub>o</sub> = 10,132 mm ±0,09%. Za idealno odprtino bi veljala prevodnost C<sub>o</sub> = π r<sub>o</sub><sup>2</sup> √4, kjer je numerična vrednost srednje molekularne hitrosti (v metrih na sekundo) dana z:

$$\bar{v} = 145,5076 \sqrt{T/M} \quad (3)$$

Za M je potrebno tu vstaviti številsko vrednost mase kilomola v kg oz. mase mola v g. S tem dobimo za dušik pri izbrani "normalni" temperaturi T<sub>o</sub> = 296,15 K prevodnost C<sub>o</sub> = 9,5363 l/s, za argon pa 7,9857 l/s. Za zmes, npr. suh zrak, ne smemo vzeti kar srednje molarne mase, ki je po podatkih za standardno atmosfero (ISO 2533) 28,9644 (g/mol). Ker v molekularnem režimu vsaka komponenta doteka in odteka neodvisno, dobimo v kalibracijski komori enako sestavo zraka kot v rezervoarju (primerjaj DIN 28416). Toda za določitev C<sub>o</sub> moramo v formulo (3) vstaviti efektivno molarno maso M<sub>eff</sub>, dana z enačbo

$$1/\sqrt{M_{eff}} = \sum_i (x_i/\sqrt{M_i}) \quad (4)$$

kjer so x<sub>i</sub> molarni deleži komponent zraka. Z upoštevanjem devetih komponent (do kriptonu, ki ga je le še 1 ppm) dobimo M<sub>eff</sub> = 28,8738 g/mol in nato C<sub>o</sub> = 9,393 l/s.

Če se dejanska temperatura komore T<sub>c</sub> nekoliko razlikuje od T<sub>o</sub>, je treba vrednosti za C<sub>o</sub> pomnožiti s faktorjem √ T<sub>c</sub>/T<sub>o</sub>. Vsaka stopinja negotovosti pri T<sub>c</sub> prispeva 0,17% negotovost C<sub>o</sub>.

Valjasti del realne odprtine je imel po načrtu višino 0,15 mm, po izdelavi pa je brez posebnega orodja nismo mogli dobro izmeriti, temveč smo le ocenili, da je l = 0,175 mm ±50%. Za tako kratko "cev" premera d = 2 r<sub>o</sub> je koeficient prepustnosti zelo blizu vrednosti

$$W_o = (1 + l/d)^{-1} = 0,9830 \quad (5)$$

Številčni rezultat je negotov zaradi negotovosti l, in sicer v našem primeru kar za ±0,85%. To bi lahko izboljšali le z izdelavo orodja za optično merjenje roba odprtine pod določenim kotom.

Na izhodu iz valjastega dela je široko odprt stožec, ki praktično ne omejuje prevodnosti. Na osnovi podobnih primerov v literaturi lahko trdimo, da je njegova prepustitvena verjetnost oz. prepustnost gotovo nad 0,999, postavimo pa kar 1. Močnejši vpliv na prevodnost realne odprtine ima priključna cev pod njo. Ta problem smo splošno obdelali pred leti /3/, brez prenostavitvene predpostavke, da je cev dolga ali odprtina majhna. Cev je dolga 144 mm, široka pa v pov-

prečju ravno toliko, tako da je parameter s = L/R = 2 (dejansko je zgornja tretjina cevi nekoliko ožja, spodnji del pa širši, toda zaradi majhnega vpliva cevi se lahko zadovoljimo s povprečjem). Koeficient prepustnosti take cevi W<sub>t</sub> za molekule, ki vanjo vstopajo skozi odprtino, se izraža s presekom R<sup>2</sup> π in r<sub>o</sub><sup>2</sup> π, algebrajskimi funkcijami parametrov s in p (p = r<sub>o</sub>/R, v našem primeru 0,07) ter z nepopolnimi eliptičnimi integrali. Za konkretni primer smo dobili W<sub>t</sub> = 0,9965, čemur pripisujemo negotovost ±0,1% zaradi nepravilnosti cevi.

Prepustitvene verjetnosti zaporednih komponent kombiniramo na znan način (po Oatleyu), ki je popolnoma upravičen, če je sprednja komponenta tako kratka, da ne pokvari prvotnegaa fluksa vpadaajočih molekul. Za našo odprtino to gotovo drži. Ker sta že navedeni W<sub>o</sub> in W<sub>t</sub> blizu 1, lahko rezultat za skupno prepustnost W poenostavimo v:

$$W = W_o W_t = 0,9796 \pm 0,95\%$$

S tem dobimo končno molekularno prevodnost naše realne odprtine

$$C = W C_o \quad (6)$$

ki je za dušik pri 23 °C npr. 9,342 l/s ±1,13%, pri čemer smo upoštevali negotovost r<sub>o</sub>, medtem ko je eventualno negotovost merjenja temperature T<sub>c</sub> treba upoštevati posebej.

Ker smo doslej umerjali ionizacijske merilnike predvsem s sušenim zrakom (uporabljali smo kar silikagel, kar zadošča npr. pri merjenju črpalne hitrosti difuzijskih črpalk), moramo podati še prevodnost za zrak pri 23 °C: C = 9,201 l/s, vsak promile preostale vlage pa to vrednost zveča za 0,02 %.

V rezervi imamo še eno, večjo odprtino, primernejšo za kalibracije pri nižjih tlakih in z bolj aktivnimi plini. Njen premer je 2 r<sub>o</sub> = 30,124 mm ±0,04%, višina valjastega dela pa je 0,3 mm ±33%. Njen W<sub>o</sub> je 0,9901 ±0,33%, W<sub>t</sub> = 0,9725 ±0,1%, W = 0,9629 ±0,43% in za dušik pri 23 °C je C = 81,17 l/s ±0,51%.

Navedene vrednosti C veljajo, dokler je tok strogo molekularen in molekule priletavajo na odprtino od daleč, iz nezmotenega plina. Ko razmerje med povprečno prosto potjo λ in premerom odprtine d ni več veliko, se prevodnost efektivno poveča za neki korekcijski faktor μ, kajti molekulo blizu odprtine druge bolj verjetno suvajo k odprtini kot proč od nje:

$$\mu = 1 + ad/\lambda \quad (7)$$

kjer ima konstantna a po starejši literaturi vrednost 1/8, novejša /7/ pa navaja manjšo vrednost: 0,09 ±20%. Pri 10<sup>-2</sup> Pa je λ v dušiku pri 23 °C enak 65 cm, torej je korekcija za manjšo odprtino μ = 1,0014 v okviru naše natančnosti še zanemarljiva; pri 10<sup>-1</sup> Pa je že 1,014.

## 5 Zmanjšanje tlaka s stacionarnim pretokom

Sistem je treba poprej dobro izčrpati, da dosežemo v R čim nižji residualni tlak  $p_r$ . Nato vzpostavimo dotok plina po enačbi (2), in sicer s pripustitvijo plina iz rezervoarja  $R_1$  do izčrpanega čepa. Plin začne odtekati skozi odprtino prevodnosti C v pomožni recipient  $R'$  in naprej v črpalko in končno se po doseženem ravnotežju vzpostavi v R stalen kalibracijski tlak p. Da je p dobro definiran, mora biti molekularni fluks dovolj izotropen. Potreben pogoj za to je, da je ploščina odprtine dovolj majhna proti notranji površini R. To razmerje naj bi po priporočilih standardov ne bilo večje od  $10^{-3}$ ; v našem primeru je za vgrajeno odprtino manj kot  $0,3 \cdot 10^{-3}$ , za rezervno odprtino pa je nekoliko večje ( $2,4 \cdot 10^{-3}$ ).

Zaradi velike črpalne hitrosti  $S'$ , s katero črpamo  $R'$  (ocenjujemo jo na  $1420 \text{ l/s} \pm 20\%$  za zrak), je delež molekul, ki se iz  $R'$  vrača skozi odprtino v R, prav majhen. Upoštevamo ga lahko s privzetkom, da te molekule izvirajo iz enakomerne porazdelitve fluksa, povezane z nekim tlakom  $p'$  v komori  $R'$ , ki je za faktor  $C/S'$  manjši od tlaka p. Dovoljujemo si tako grobo oceno, ker gre za korekcijo, ki je manjša od 1%. Sicer je ortodoksna pot taka, da  $p'$  posebej merimo, ali, kot je v navadi pri nekaterih novejših sistemih te vrste /5,7/, izmerimo razmerje  $p'/p$  kot dan parameter sistema.

Kolikor lahko  $p_r$  zanemarimo, imamo pri ravnotežju pogoj:

$$C(p - p') = C_1 p_1, \quad (8)$$

kamor lahko za  $p'$  substituira še aproksimacijo

$$p' = \frac{C}{S'} p \doteq \frac{C}{S'} \cdot \frac{C_1}{C} p_1,$$

s čimer dobimo končno iskani kalibracijski tlak p, ki je bistveno manjši od izhodiščnega  $p_1$ :

$$p = \frac{C_1}{C} p_1 \cdot \frac{1}{1 - C/S'} \doteq \frac{C_1}{C} p_1 (1 + C/S') \quad (9)$$

Negotovost faktorja v oklepaju ocenjujemo na manj kot 0,2% (zaradi negotovosti  $S'$ ). Če k temu prištejemo še negotovosti merjenja  $p_1$  in določitve molekularnih prevodnosti C in  $C_1$ , dobimo skupno negotovost kalibracijskega tlaka  $\pm 3,1\%$  ali še nekaj promilov več, če upoštevamo tudi negotovost temperatur.

Pretok skozi čep je čisto molekularen le do  $p_1$  okrog 10 hPa, čemur ustrezajo tlaki p, ki niso znatno večji od  $10^{-3}$  Pa. Za višje p moramo upoštevati pripadajoče spremenjene vrednosti  $C_1$  (in v manjši meri tudi C), kar poveča negotovost. Na drugi strani pa pri nižjih p ne moremo več zanemariti residualnega tlaka. V kalibracijski komori brez pregrevanja ne moremo doseči  $p_r$  pod  $10^{-5}$  Pa. Pregrevanje je sicer možno, vendar ga doslej nismo izvajali. Pri naših hitrih kalibracijah ioni-

zacijskih merilnikov smo uporabljali celo elastomerna tesnila na merilnih priključkih in je bil značilni  $p_r$  komaj  $10^{-4}$  Pa. V tem primeru smo izbrali neko kompromisno velikost p okrog  $3 \cdot 10^{-3}$  Pa (med 2 in 4) in umerjali merilnike le na eno točko.

Za omenjeno točko je razmerje  $C_1/C$  za suh zrak  $1,159 \cdot 10^{-6} \pm 3\%$ ; negotovost smo zaokrožili navzgor, ker je težko zadeti ravno želeni p, temveč dopuščamo, da je med 2 in 4 mPa. Residualni tlak  $p_r$  (zračni ekvivalent) pomeni, da v R doteka dodatna količina plina C  $p_r$ , ki jo moramo prišteti na desni strani enačbe (8). Tej količini moramo pripisati znatno negotovost, recimo  $\pm 50\%$ . Zaradi tega in tudi zaradi razplinjevanja samega  $R'$  se poveča tudi  $p'$  na levi strani enačbe (8). Če se  $R'$  razplinjuje približno enako kot R, izteka iz njega  $Q' = C_1 p_1 + 2 C p_r \pm C p_r$ , kar ob črpanju z  $S'$  daje  $p' = Q'/S'$ . Iz tako popravljene enačbe (8) izrazimo kalibracijski tlak:

$$p = \frac{C_1}{C} p_1 + p_r + p' \quad (10)$$

Za primer  $p \doteq 3 \cdot 10^{-3}$  Pa in  $p_r = 10^{-4}$  Pa ( $\pm 50\%$ ) je 1. člen negotov na  $\pm 3,5\%$ , 2. člen je le 1/30 prvega in s svojo negotovostjo prispeva  $\pm 1,7\%$ , 3. člen  $p' = 2,1 \cdot 10^{-5}$  Pa ( $\pm 25\%$ ) pa pomeni 1/144 prvega in prispeva v vsoti  $\pm 0,2\%$ . S tem bi bila skupna negotovost p okrog 5,4%.

Tako bi lahko delali le ob predpostavki, da je vpliv residualnega plina enak v primeru brez dotoka skozi čep kot ob dotoku. Na njej temelji tudi postopek drugih standardnih laboratorijev /5,7/, ko za umeritev ionizacijskega merilnika upoštevajo le "generirane" tlake, t.j. prirastke nad residualnim, in le prirastke indikacije merilnika nad indikacijo pri residualnem tlaku. To ni neoporečno, a v praksi najbrž ustreza za delo z inertnimi plini. Pri delu z zrakom, in to še delno vlažnim, pa smo opažali, kot posledico adsorpcije, izraziti vpliv jakosti in trajanja vpuščanja na efektivni residualni tlak (merjen kmalu po prekinitvi dotoka). V teku posamezne kalibracijske serije se utegne efektivni  $p_r$  celo nekajkrat zvišati, kar lahko bistveno zviša negotovost kalibracijskega tlaka.

## 6 Sklep

Navedene napake niso prav precizno analizirane, vzete so pa dovolj široko, tako da poleg sistematične komponente zajemajo tudi slučajno. Dejstvo je, da naša kalibracija še ni na nivoju, kot je sedaj dosežen pri nekaterih nacionalnih laboratorijih za merilne standarde. Ker pa je naša težnja, da dobimo v nacionalnem merilu pooblastilo za kalibracije v področju srednjega in visokega vakuuma, bo potrebno naš laboratorij še dopolniti in izboljšati. Nekatere načrte v tej smeri navajamo ob koncu.

Na prvem mestu je potrebno vpeljati pregrevanje za izboljšanje  $p_r$ . Potem bi lahko generirali tudi nižje kalibracijske tlake.

Z meritvijo roba odprtine je treba zmanjšati negotovost C. Ker uporaba čepa resno omejuje dosegljive p navzgor, bi bilo dobro izdelati tokomer, ki meri količino plina na osnovi stiskanja meha pri stalnem tlaku plina. Za zanesljivejšo primarno kalibracijo CDG bi bilo dobro nabaviti preciznejši primarni standard, npr. manometer na bat ter boljši diferencialni živo-srebrni U-manometer. Nujno je dodelati statično ekspanzijo kot primarni standard za področje od 100 do  $10^{-2}$  Pa. Kot delovni standard za kalibracije v področju od 1 Pa (ali višje) do  $10^{-4}$  Pa bi bilo priporočljivo uporabljati merilnik na vrtečo se kroglico (spinning rotor gauge - SRG). Ta bi bil nujno potreben tudi za kakršne koli medsebojne primerjave z drugimi standardnimi laboratoriji. Sistem za stacionarni pretok je potrebno dopolniti s sredstvi za določitev in kontroliranje razmerja p'/p in z njim povezanega vpliva povratnega toka plina skozi odprtino.

## 7 VIRI

- /1/ B. Povh: Entwurf eines Systems für die Kalibrierung von Vakuummetern, 4. Gemeinsames Symposium des MPI, Stuttgart und IEVT, Ljubljana, 1977
- /2/ F. Lah, B. Povh: Zasnova in realizacija vakuumskega sistema za umerjanje vakuumetrov, 8. jugoslovanski vakuumski kongres, Bled, 1979, Zbornik referatov
- /3/ B. Povh: Prevodnost odprtine pri realni namestitvi, 9. jugoslovanski vakuumski kongres, Zagreb, 1983, Zbornik referatov
- /4/ B. Povh: Bestimmung des Leitwertes einer reellen Öffnung, 5. Gemeinsames Symposium des MPI, Stuttgart und des IEVT, Ljubljana, 1980
- /5/ High Vacuum Standard and Its Use, NIST Special Publication 250-34, Washington, 1989
- /6/ R.P.W. Lawson, Vacuum 25 (1975), 377
- /7/ W. Jitschin, K. Jousten, and D. Wandrey, J. Vac. Sci. Technol. A10 (1992), 3344

---



---

## NOVICE DVTS

---



---

### 70. seja izvršnega odbora IVUSTA

Seja izvršnega odbora IVUSTA (International Union for Vacuum Science, Technique and Applications) je bila tokrat v Orlandu na Floridi po končani vakuumski konferenci, ki so jo organizirali ameriški vakuumisti ob 40-letnici svojega društva.

Na seji je direktorij IVUSTA odobril sponzoriranje učne delavnice s področja znanosti površin in tematiko: "Majhne molekule na površinah" (Small molecules on the surfaces), ki ga bosta skupno organizirale Velika Britanija in Slovenija spomladi leta 1995 na Brdu pri Kranju.

Na skupni seji je predstavnik Italije predlagal, da bi nekaj dni pred učno delavnico organizirali vakuumsko konferenco Slovenije in Italije in morda še Hrvaške. Na ta način bi zagotovili za predavatelje priznane strokovnjake iz razvitega zahodnega sveta. Na področju znanosti površin bi v tem splošnem delu želeli izpostaviti tematiko: Segregacija atomov na površini kovin in zlitin, kjer bi poleg DVT Slovenije sodelovala kot organizatorja še IMT Ljubljana in MPI iz Düsseldorfa.

Končno obliko bo ta mednarodna manifestacija na področju vakuumskih znanosti dobila predvidoma spomladi 1994, ko bodo končani dogovori med posameznimi društvi in inštituti. Prav tako bi želeli prirediti 72. sejo izvršnega odbora IVUSTA v Sloveniji. Zadnja tovrstna seja je bila 1988. leta v Portorožu. Seveda pa bo zanjo huda konkurenca, ker si jo tudi Nemčija želi imeti v Berlinu leta 1995 ob 150-letnici društva fizikov.

Na tej seji je bilo odobreno sponzoriranje še dveh učnih delavnic s področja tankih plasti in vakuumskih tehnologij. Za obdobje 1992-95 je sponzorstvo vseh učnih delavnic zaključeno.

Obravnavani so bili zelo podrobno tudi problemi z organizacijo 45. svetovnega vakuumskega kongresa, ki bo v jeseni leta 1995 v Jokohami na Japonskem.

Iz mednarodne zveze vakuumskih društev IVUSTA so izključili Bolgarijo, ker že nekaj let niso poravnali članarine in se na opomine sploh ne odzivajo.

Sejo smo zaključili z izletom v Kennedy Space Center na Cape Canaveralu. Zelo zanimivo doživetje, ki navdaja obiskovalca z zelo mešanimi občutki. Po eni strani z navdušenjem in ponosom ter občudovanjem, kakšen dosežek za človeštvo in kakšen neslutni razvoj so dosegle na račun tega projekta nekatere panoge industrije, po drugi strani pa je ta projekt tako neznansko drag, da bi le z delom tega denarja nahranili človeštvo. Katera pot je torej prava?

Naslednji sestanek izvršnega odbora IVUSTA je predviden ob koncu 4. evropske vakuumske konference v Uppsali na Švedskem. Vsem bralcem revije Vakuumist, posebej pa še članom Društva za vakuumsko tehniko Slovenije želim vesele božične praznike in obilo uspehov na strokovnem področju in vse dobro v novem letu.

**dr. Monika Jenko**  
**Inštitut za kovinske materiale in tehnologije**  
**Lepi pot 11, 61000 Ljubljana**



# RAMANSKO SIPANJE NA KRISTALIH

Milan Ambrožič, Institut "Jožef Stefan", Jamova 39, 61111 Ljubljana

## RAMAN SCATTERING ON CRYSTALS

### ABSTRACT

This article presents the Raman scattering spectroscopy as a method for observation of vibrations of atoms in matter. We'll discuss Raman scattering on crystals in more detail.

### POVZETEK

V članku je predstavljena ramanska spektroskopija, metoda za opazovanje nihanj atomov v snovi. Posebej si bomo ogledali ramansko sipanje na kristalih.

## 1 Uvod

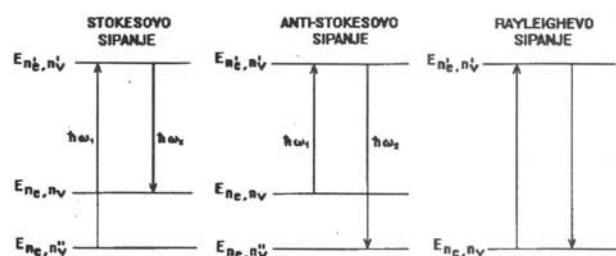
Ramansko sipanje je neelastično sipanje svetlobe na atomih v molekulah ali v kristalni mreži. Ime je dobilo po indijskem fiziku Ramanu, ki ga je odkril leta 1928. Ugotovil je, da se delu svetlobe, ki se siplje na nekaterih vzorcih, spremeni frekvenca. Frekvenčni premik je odvisen od kemijske strukture snovi. Za ta dosežek je dobil Nobelovo nagrado leta 1930.

Zdaj ta pojav dobro razumemo: povezan je s spremembo kvantiziranih nihanj atomov v snovi. Zato ležijo razlike med frekvenco vpadne in sipane svetlobe v infrardečem območju. V tem je ramanska spektroskopija sorodna infrardeči absorpciji. Velikokrat se metodi dopolnjujeta: nekatera nihanja so vidna za ramansko, druga pa za infrardečo spektroskopijo. Prednost prve je predvsem v tem, da je neobčutljiva za vodo. Zato lahko opazujemo vzorce tudi v vodni raztopini. Poleg tega tudi steklo ne moti ramanskih spektrov, zato je priprava celic za opazovanje tekočin in plinov veliko enostavnejša kot pri infrardeči spektroskopiji. Vendar se je ramanska spektroskopija zaradi zelo majhne intenzitete spektrov širše uveljavila šele z uporabo laserjev v šestdesetih letih. Z njo lahko preučujemo snovi v vseh treh agregatnih stanjih. Od kristalnih struktur lahko gledamo monokristalne, polikristalne vzorce in tudi tanke plasti. Metoda je (pri neprozornih snoveh) površinska - npr. pri  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  je vdorna globina zelene argonove svetlobe okrog 60 nm. Torej analiziramo le površinsko plast kristalov.

## 2 Teorija Ramanovega sipanja

Ko se absorbira foton s frekvenco  $\omega_1$  v opazovanem sistemu (v molekuli ali kristalu), preide elektronsko stanje sistema iz osnovnega v virtualno (navidezno) energijsko stanje. To leži med osnovnim in prvim vzbujenim kvantnim stacionarnim stanjem. Ta proces ni diskretno omejen. Energija vpadnega fotona sme imeti poljubno vrednost, vendar manjšo od razlike energij med prvim vzbujenim in osnovnim stanjem. Potem sistem odda nov foton; pri tem elektronsko stanje preide spet v osnovno, vibracijsko stanje se pa lahko spremeni. Glede na frekvenco  $\omega_2$  oddanega fotona imamo tri možnosti:

- $\omega_2 < \omega_1$ ; v tem primeru govorimo o Stokesovem ramanskem sipanju. Energija vibracijskega stanja sistema se poveča za razliko energij vpadnega in oddanega fotona.
- $\omega_2 > \omega_1$ ; to je anti-Stokesovo sipanje. Vibracijska energija se zmanjša za razliko energij obeh fotonov.
- $\omega_2 = \omega_1$ ; tega ne imenujemo Ramanovo, temveč Rayleighovo sipanje. Vibracijska energija sistema se ne spremeni.

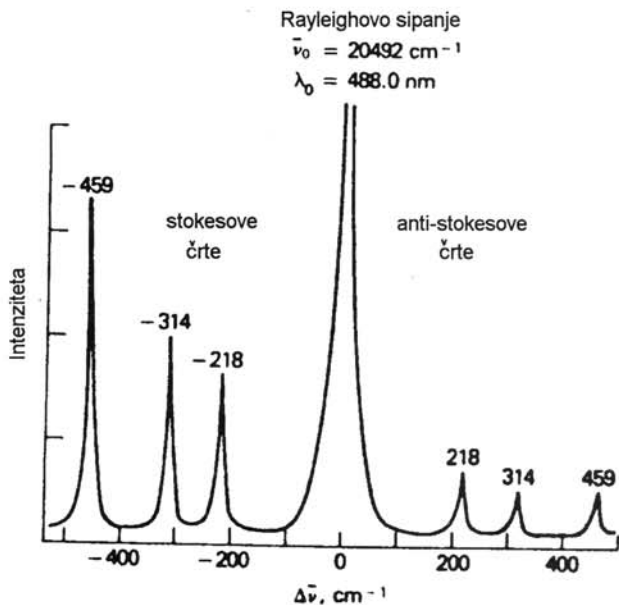


Slika 1. Stokesov, anti-Stokesov proces in Rayleighovo sipanje ( $n_e$  - elektronsko stanje,  $n_v$  - vibracijsko stanje,  $E_{n_e, n_v}$  - skupna energija elektronskega in vibracijskega stanja)

Opišimo na kratko osnovni mehanizem Ramanovega sipanja. Svetloba, ki pada na vzorec, ustvari izmenično električno polje s frekvenco svetlobe. Krajevno odvisnost polja v enostavnem modelu zanemarimo. V snovi se inducira električni dipolni moment, ki je enak produktu polarizibilnosti sistema in električnega polja. Polarizibilnost je odvisna od medatomskih razdalj. Te se med nihanjem atomov spreminjajo, zato tudi polarizibilnost periodično niha s frekvenco nihanja atomov. Nihajoč električni dipolni moment seva - dobimo torej svetlobo s frekvenco, ki se razlikuje od frekvence vpadne svetlobe.

Ko rišemo ramanske spektre, nanašamo na abscisno os frekvenčni premik svetlobe, na ordinatno pa intenziteto. Frekvenčni premik izražamo namesto v  $\text{s}^{-1}$  kar v  $\text{cm}^{-1}$  - gledamo namreč spremembo inverzne valovne dolžine svetlobe. Na sliki 2 je prikazan spekter za  $\text{CCl}_4$ , kjer so uporabili laser z valovno dolžino 488 nm.

Najpomembnejše lastnosti ramanskih spektrov so naslednje:



Slika 2. Ramanski spekter  $\text{CCl}_4$

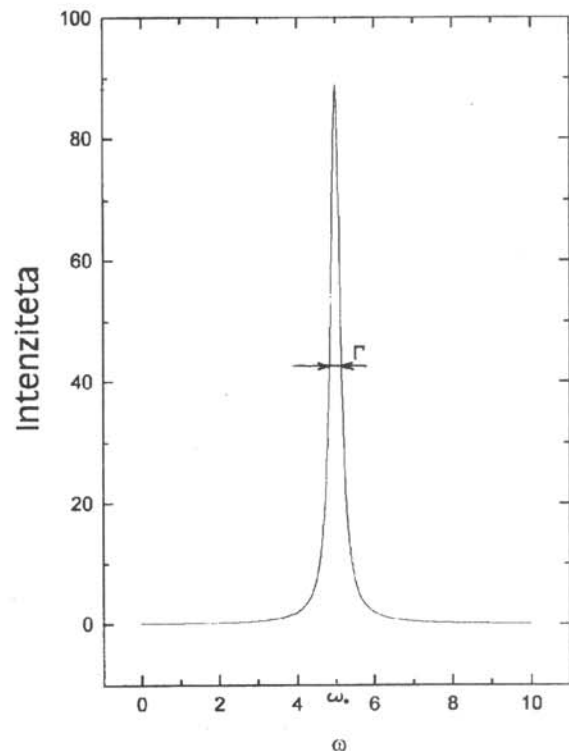
- a) spektri so neodvisni od valovne dolžine vpadne svetlobe (pod pogojem, da je ta dovolj velika, da svetloba ne povzroči elektronskih prehodov v vzbujena stacionarna stanja)
- b) ramansko sipanje je izotropno - spektri so neodvisni od kota odbite (ali prepuščene) svetlobe
- c) absolutne frekvenčne razlike Stokesovega in anti-Stokesovega sipanja so enake, vendar je intenziteta Stokesovih črt večja. To je posledica različne zasedenosti vibracijskih energijskih stanj. Ker je v termodinamskem ravnovesju osnovno vibracijsko stanje statistično bolj zasedeno kot vzbujena, je večje število prehodov iz osnovnega vibracijskega stanja v vzbujeno kot obratno. Vendar se razmerje med intenziteto anti-Stokesovih in Stokesovih črt veča z naraščajočo temperaturo.
- č) poleg ramanskih črt je vedno prisotna Rayleigheva črta z zelo veliko intenziteto
- d) intenziteta črt je sorazmerna s četrto potenco frekvence vpadne svetlobe
- e) če je nihanje vidno z ramansko in infrardečo spektroskopijo, je ramanska frekvenčna razlika enaka frekvenci absorbirane svetlobe pri infrardeči absorpciji
- f) pomembna je polarizacija vpadne in odbite svetlobe. Če pošljemo polarizirano svetlobo (točno določena smer električnega polja) na vzorec, se svetloba v splošnem depolarizira. Del svetlobe je polariziran pravokotno na vpadno polarizacijo. Razmerje med intenziteto pravokotno ( $I_{\perp}$ ) in vzporedno ( $I_{\parallel}$ ) polarizirane svetlobe imenujemo depolarizacijsko razmerje:

$$E_p = \frac{I_{\perp}}{I_{\parallel}}$$

- g) obliko posamezne ramanske črte lahko navadno opišemo z Lorentzovo funkcijo:

$$I(\omega) = \frac{A}{(\omega - \omega_0)^2 + (\Gamma/2)^2}$$

Najpomembnejši parameter je frekvenčni premik  $\omega_0$ , iz katerega lahko sklepamo, katera skupina atomov niha in na kakšen način. Parameter  $\Gamma$  je širina ramanske črte na polovični višini maksimuma, A pa določa absolutno intenziteto ramanske črte.



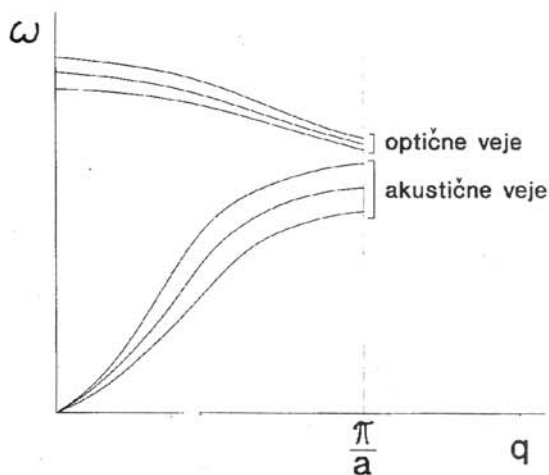
Slika 3. Lorentzova krivulja

- h) v spektru je tudi zvezno ozadje, katerega vzrok so lahko sklopitev med fononi, nečistoče itd.

### 3 Nihanja kristalne mreže

Oglejmo si nihanja atomov v kristalih in ramansko sipanje na njih. V kristalih so atomi razporejeni v pravilno periodično strukturo - kristalno mrežo. Kristal je sestavljen iz množice ekvivalentnih celic, imenovanih osnovne celice. V celici je K atomov, od katerih ima vsak točno določeno mesto. Vendar atomi ne mirujejo, temveč nihajo okrog svojih ravnovesnih leg. Nihanje ne zamre niti pri absolutni temperaturi nič zaradi kvantnih efektov. Nihanja vseh atomov lahko razstavimo na posebna kolektivna nihanja, ki jih imenujemo fononi. Za vsak fonon sta značilna valovni vektor  $\vec{q}$  in kotna frekvenca  $\omega(\vec{q})$ . Posledica končnih

dimenzij kristalov so diskretne možne vrednosti valovnega vektorja. Teh je toliko, kot je vseh osnovnih celic v kristalu. Frekvenca nihanja je odvisna od mas nihajočih atomov in od sil med njimi. Po analogiji z vzmetnim nihalom je nihanje tem hitrejše, čim lažji so atomi in čim večje so medatomske sile. Treba je poudariti, da nihajo istoležni atomi v vseh kristalnih celicah in je njihovo nihanje fazno povezano. Če je v osnovni celici  $K$  atomov, obstaja pri izbranem valovnem vektorju  $3K$  različnih vrednosti  $\omega$ . Če gledamo funkcijsko odvisnost  $\omega(\vec{q})$ , dobimo  $3K$  različnih krivulj (vej). Tri veje so take, da je pri valovnem vektorju nič tudi frekvenca nihanja enaka nič. Imenujemo jih akustične veje, drugih  $3K - 3$  vej pa optične. Da si to bolje predstavljamo, si oglejmo primer z dvema atomoma v osnovni celici. Imamo torej tri akustične in tri optične veje. Ker je  $\vec{q}$  vektor, bomo narisali sliko tako, da ga izberemo v določeni smeri in spreminjamo samo njegovo velikost.



Slika 4. Nihajne veje za dva atoma v osnovni celici

Ramansko sipanje je sipanje svetlobe na optičnih fononih. Foton z valovnim vektorjem  $\vec{k}_1$  in frekvenco  $\omega_1$  se v kristalu absorbira, rodi pa se foton z valovnim vektorjem  $\vec{k}_2$  in frekvenco  $\omega_2$ . Pri tem nastane ali se uniči fonon z valovnim vektorjem  $\vec{q}$  in frekvenco  $\omega(\vec{q})$ . Valovni vektorji in frekvence so povezani z zakonom o ohranitvi skupne gibalne količine in energije kristala in fotona.

a) Stokesov proces ( $\omega_2 < \omega_1$ , fonon nastane):

$$\vec{k}_1 - \vec{k}_2 = \vec{q}$$

$$\omega_1 - \omega_2 = \omega(\vec{q})$$

b) anti-Stokesov proces ( $\omega_2 > \omega_1$ , fonon izgine):

$$\vec{k}_2 - \vec{k}_1 = \vec{q}$$

$$\omega_2 - \omega_1 = \omega(\vec{q})$$

Od množice fononov (pri vsaki od  $3K$  vej je število dovoljenih valovnih vektorjev enako številu osnovnih celic v kristalu) jih je ramansko aktivnih le nekaj. To sledi iz dveh razlogov:

- ker je frekvenca svetlobe pri ramanskih meritvah (vidna svetloba) veliko večja od energije fononov pri sobni temperaturi, opazimo le fonone, ki imajo valovni vektor blizu 0
- izbirna pravila, ki izhajajo iz kvantne mehanike, skrajšajo obseg ramansko vidnih fononov

## 4 Eksperiment

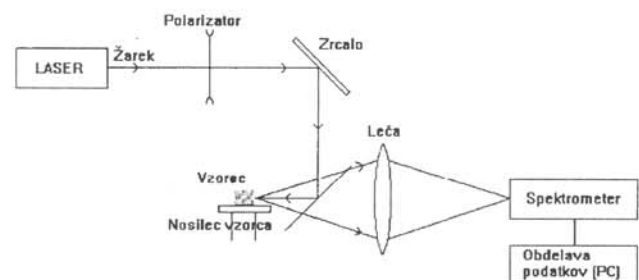
Aparatura za Ramanovo spektroskopijo je v glavnem sestavljena iz treh delov:

a) **svetlobni vir**. V prvem obdobju razvoja spektroskopije so uporabljali kar vidno svetlobo ali pa živosrebrne svetilke. Danes uporabljamo različne laserje: največ helij-neonov z valovno dolžino 632.8 nm, argonov (488,0 in 514,5 nm) in Nd-YAG laser (1064 nm). Prednosti laserjev so naslednje:

- močna intenziteta svetlobe. Zato je dovolj, da osvetlimo le majhno površino kristala. Torej ne potrebujemo velikih kristalov. Zgled: na Institutu Jožef Stefan imamo argonov laser z močjo do 50 mW in premerom žarka  $30 \mu\text{m}$ .
- majhna razpršitev svetlobnega snopa. Zato lahko postavimo vzorec daleč od svetlobnega vira. S tem se znebimo svetlobe drugih valovnih dolžin, ki spremlja osnovno lasersko svetlobo in je precej bolj razpršena. Poleg tega imamo dovolj prostora, da med vir in vzorec postavimo polarizatorje, zrcala in druge optične pripomočke.
- svetloba je polarizirana

b) **vzorec**. Ta je lahko v trdnem, tekočem ali plinastem agregatnem stanju. Nas zanimajo kristalni (trdni) vzorci. Take vzorce enostavno postavimo na nosilec. Najbolje je, če je nosilec opremljen s pomičniki na mikrometrski vijak za pomik v vseh treh smereh v prostoru.

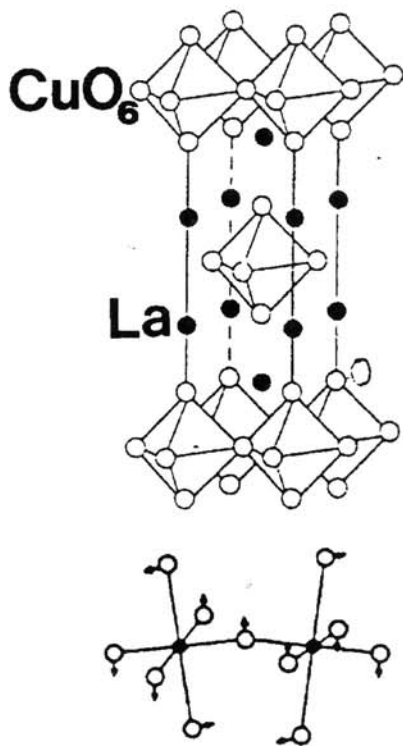
c) **spektrometer**, s katerim analiziramo odbito svetlobo. Največ uporabljamo dvojne monokromatorje.



Slika 5. Shema eksperimenta

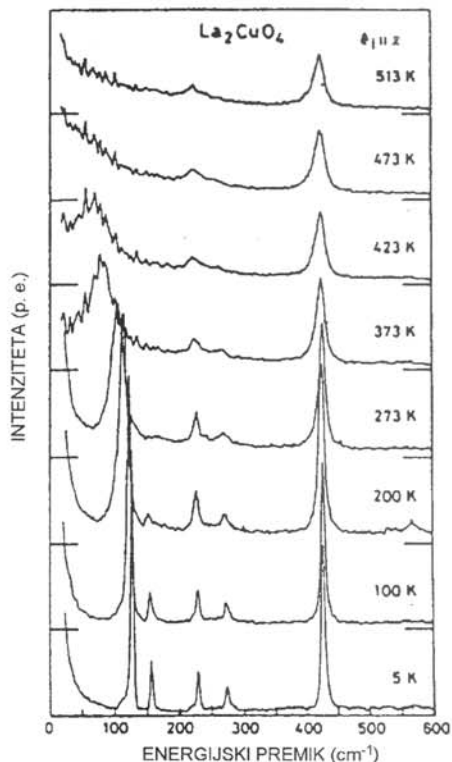
### 5 Ramanski spektri $\text{La}_2\text{CuO}_4$

Za zgled si oglejmo ramanske spektre  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ . Ta kristal je soroden z visokotemperaturnimi superprevodniki (VTSP), npr.  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ . Za standardne (nizkotemperaturne) superprevodnike dobro velja teorija BCS, ki razlaga superprevodnost s sklopitvijo med prevodnimi elektroni in fononi. Za VTSP ta teorija odpove, vendar pa je možno, da fononi na kak način sodelujejo pri mehanizmu superprevodnosti. Zato je zanimivo proučevanje mrežnih nihanj (predvsem kisikovih atomov) z ramansko spektroskopijo. Predstavo o mrežnih nihanjih v VTSP dobimo tudi z ramansko spektroskopijo  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ , pri katerem je lažje dobiti kvalitetne ramanske spektre. Sam  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  sicer ni superprevoden, z nadomeščanjem lantana s stroncijem ( $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ ,  $0,15 < x < 0,20$ ) pa ima temperaturo prehoda v superprevodno stanje 38 K. Zanimiva je tudi primerjava spektrov čistega  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  pri različnih temperaturah. Pri segrevanju preide kristal



Slika 6. Osnovna celica  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  v tetragonalni fazi

pri temperaturi  $T_c = 530 \text{ K}$  iz ortorombske v tetragonalno fazo. To se pozna tudi pri ramanski črti s frekvenco  $126 \text{ cm}^{-1}$  pri temperaturi 0 K. Ko se od spodaj približamo  $T_c$ , se ta črta močno razširi in se frekvenca bliža vrednosti nič, nad  $T_c$  pa ramanska črta izgine. To si razlagamo s tem, da je ravno ustrezno nihanje odgovorno za prehod v višjetemperaturno fazo. To nihanje ustreza nagibanju oktaedrov  $\text{CuO}_6$  v kristalu. V tetragonalni fazi nad  $T_c$  so oktaedri poravnani in nekoliko podaljšani v smeri osi c, v ortorombski fazi pa so nagnjeni za  $2,8^\circ$ .



Slika 7. Ramanski spektri  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  pri polarizaciji  $(x+z, z)$

### 6 Sklep

V primerjavi z drugimi spektroskopijami je ramanska razmeroma enostavna. Če opazujemo kristale, potrebujemo le majhen vzoreček z lepo površino. Postavimo ga na nosilec in naravnamo lego vzorca tako, da odbita svetloba pade fokusirana v vstopno režo spektrometra. Če hočemo izmeriti spektre pri nižjih temperaturah, potrebujemo še kriostat. Opazovalno okno kriostata je lahko kar stekleno.

Poleg navadne ramanske spektroskopije se zadnji čas uveljavljajo tudi druge: npr. resonančna ramanska spektroskopija, kjer je energija laserske svetlobe približno enaka razliki energij pri elektronskem prehodu. S tem se močno poveča intenziteta nekaterih ramanskih črt. Razvijajo se tudi razne nelinearne ramanske metode. Čeprav je preteklo od odkritja Ramanovega sipanja že 65 let, se na tem področju razvoj še zdaleč ni končal.

### 7 Literatura

- /1/ A. Anderson: The Raman effect, Vol. 1: Principles, Marcel Dekker, INC., New York 1971
- /2/ D. A. Skoog, J. J. Leary: Principles of Instrumental Analysis, Saunders College Publishing
- /3/ S. Sugai: Phonon Raman scattering in  $(\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x)_2\text{CuO}_4$  single crystals, Physical Review B 39 (1989), 4306-4314
- /4/ M. Ambrožič: Magistrsko delo "Anharmonska mrežna nihanja v  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ ", Ljubljana 1992

# TRDE ZAŠČITNE PREVLEKE (I. del)

Peter Panjan, Boris Navinšek in Anton Žabkar, Institut "Jožef Stefan", Jamova 39, 61111 Ljubljana

## Hard protective coatings

### ABSTRACT

Hard protective coatings are becoming increasingly important for many applications. They are used for protection against wear and corrosion at extreme operating conditions (such as elevated temperatures and corrosive environments). Hard coatings include a wide range of metals and ceramics materials. In the first part we will describe the hard coatings and substrate materials and their basic physical and chemical properties.

### POVZETEK

Trde zaščitne prevleke postajajo vse pomebnije za številne primere uporabe. Lahko jih uporabimo za zaščito pred obrabo in korozijo v najbolj ekstremnih pogojih dela (pri povišani temperaturi, delo v korozivnih medijih). Trde zaščitne prevleke vključujejo številne kovinske in keramične materiale. V prvem delu bomo opisali vrste trdih materialov in ustrezne materiale podlag, ter njihove osnovne fizikalno-kemijske lastnosti.

## 1 Uvod

Pri obdelavi materialov so orodja izpostavljena izredno hudim toplotnim in mehanskim obremenitvam. Rezilni rob orodja se v nekaterih primerih segreje tudi na temperaturo 800°C, mehanske obremenitve pa lahko presežejo njihovo lomno trdnost. Orodja narejena iz klasičnih materialov zato pogosto niso uporabna za obdelavo trdih in žilavih materialov. Če orodja oplemenitimo s trdimi zaščitnimi prevlekami (TiN, TiCN, TiAlN, CrN, ..), dobijo povsem nove lastnosti in omogočajo obdelavo materialov, ki jim prej nismo bili kos /1/.

Oplemenjenje površin orodij s trdimi zaščitnimi prevlekami, ki jih pripravimo z vakuumskimi postopki nanašanja (PVD), ni nova ideja. Že dolga desetletja so v rabi različni postopki za zaščito in poboljšanje lastnosti površin, kot so trdo kromanje, žarjenje v reaktivni atmosferi (nitiranje in karbonitriranje), nitiranje v plazmi, anodna oksidacija, boriranje in vanadiranje ter še mnogi drugi. Osnova teh postopkov so bodisi elektroliza, difuzija ali kemijske reakcije, skratka procesi, ki vodijo do spremembe sestave in strukture osnovnega materiala, kar pa ni zaželeno. Izboljšanje kvalitete (vzdržljivosti) orodij, ki jo dosežemo s temi postopki, je največ nekaj deset procentov, medtem ko dobimo s trdimi prevlekami tudi do desetkrat večjo vzdržljivost orodja.

Če se za trenutek ozremo v zgodovino orodjarstva, potem moramo povedati, da je prišlo do prvega večjega napredka na tem področju konec 19. stoletja, ko so se pojavila hitrorezna jekla. Nov velik napredek je bil dosežen, ko so se pojavili trdi kovinski materiali (to so nitridi in karbidi kovin 4., 5. in 6. prehodne skupine periodnega sistema). Začetki teh raziskav segajo v dvajseta leta tega stoletja. Konec šestdesetih let so se pojavile prve TiN in TiC trde prevleke, ki so jih pripravili s kemijskim nanašanjem iz parne faze (CVD). Visoka

temperatura nanašanja (1000°C) je omejila uporabo te tehnologije le na orodja iz karbidne trdine. Konec sedemdesetih let pa je razvoj vakuumskega nanašanja TiN trdih prevlek omogočil njihovo industrijsko uporabo. S tem so se odprle možnosti oplemenitenja orodij iz hitroreznega in drugih jekel, ki brez škode prenesejo segrevanje do 500°C. Razvoj na tem področju še ni končan; v uporabo prihajajo nove vrste zaščitnih prevlek: TiAlN, CrN, BN, diamantu podobne prevleke itd. Tudi razvoj orodnih materialov prinaša nove, boljše materiale, kot so sintrana jekla (npr. ASP, Uddeholm), kermeti.

## 2 Izbira materialov za orodja

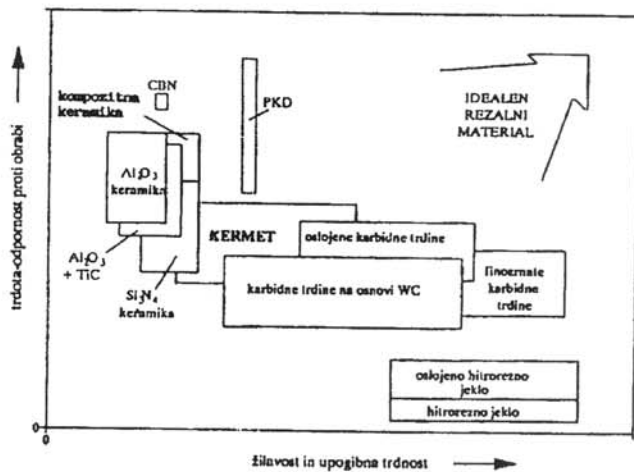
Zahteve, ki jih postavljamo pri izbiri orodnih materialov so naslednje: velika trdota (pri sobni in povišani temperaturi), velika žilavost in upogibna trdnost, kemijska inertnost (da ne pride do oksidacije, difuzije in s tem navarjanja materiala obdelovanca na orodje). Naštete zahteve se med seboj izključujejo, tako da je težko narediti idealen, tj. univerzalno uporaben material za orodja. Material za določeno orodje zato izberemo tako, da upoštevamo optimalno kombinacijo lastnosti. Pregled obrabno odpornih materialov je glede na njihove mehanske lastnosti prikazan na sliki 1 /1,2/. Glede zahteve strojniške obdelave (globina odrezavanja oz. podajanje in hitrost rezanja) so področja uporabe različno odpornih prevlek prikazana na sliki 2 /1,3/.

Večina orodij iz velikoserijske proizvodnje, kot so: vijačni svedri, navojna vrezila, povrtala, frezala, orodja za ozobljenje, žage, skobeljni noži itd. je izdelana iz hitoreznih jekel\*1, le majhne del iz karbidnih trdin in ASP jekel /1,4/. Poleg izbire jekla je pri izdelavi orodja pomembna pravilna toplotna (kaljenje in zlasti popuščanje) in mehanska obdelava /4,5/. Hitrorezna jekla popuščamo pri temperaturah nad 500°C. Rezne ploščice (za struženje) so iz različnih vrst karbidnih trdin\*2 (P,K,M) ter keramičnih materialov (kermeti\*3, TiC, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) /1,6,7/. Orodja, ki so namenjena za specifične primere uporabe (štance, prebijala, orodja za hladno preoblikovanje, vlečne matrice in orodja za globoki vlek), pa orodjarji najpogosteje izdelajo iz klasičnih orodnih jekel vrste OCR 12 (4150, 4650 in 4850) /1,5/.

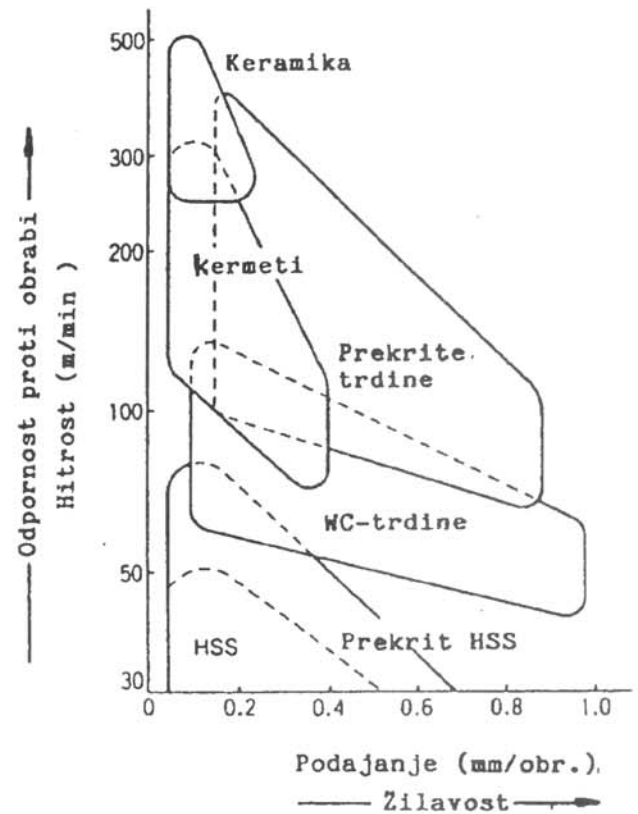
\*1 Hitrorezna jekla so visokolegirane zlitine Ni, Fe, Cr, Co, Mo, V, .. Legirni elementi imajo različne vloge; Ni in Mn izboljšata prekaljivost jekla, Co izboljša trdnost pri povišani temperaturi, karbidi legirnih elementov (CrC, WC, MoC, VC, ..) prispevajo k obrabni obstojnosti jekel.

\*2 Karbidne trdine vsebujejo karbidna zrna WC (tudi TiC ali TaNbC) v kobaltovem vezivu.

\*3 Kermeti so materiali sestavljeni iz keramične faze (TiC, TiN, ..) in kovinskega veziva



Slika 1. Pregled obrabno odpornih materialov glede na njihove mehanske lastnosti [1,2]



Slika 2. Področja uporabnosti različnih obrabno odpornih materialov [1,3]

Tabela 1: Mehanske in termične lastnosti trdih materialov [8].

Material	Temperatura tališča (°C)	Trdnost (HV)	Youngov modul (kN/mm <sup>2</sup> )	Koeficient termičnega raztežka (10 <sup>-6</sup> /K)	Toplotna prevodnost (W/mK)	Lomna žilavost (MPa m <sup>7/2</sup> )
<b>Ionski trdi materiali</b>						
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2047	2100	400	6.5	25	3.5
TiO <sub>2</sub>	1867	1100	200	9.0	9.0	
ZrO <sub>2</sub>	2710	1200	200	8.0	1.5	4-12
<b>Kovalentni trdi materiali</b>						
C (diamant)	3800	~8000	1050	1	1100	
BN	2730	~5000	440			
SiC	2760	2600	480	5.3	84	3
AlN	2250	1200	350	5.7		
<b>Kovinski trdi materiali</b>						
TiB <sub>2</sub>	3225	3000	560	7.8	30	
TiC	3067	2800	460	8.3	34	0.46
TiN	2950	2100	590	9.3	30	
WC	2776	2300	720	4.0	35	
<b>Podlage</b>						
Hitrorežno jeklo	1400	900	250	14	30	50-170
Karbidna trdnina (WC-6%Co)		1500	640	5.4	80	11.4
Ni-superzlitine	1280		214	12	62	>100

### 3 Izbira trdih prevlek

Materiale, ki pridejo v poštev za pripravo trdih zaščitnih prevlek, lahko razdelimo glede na naravo njihovih kemijskih vezi na tri skupine /8,9/:

- ionske ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , ...),
- kovalentne (boridi, karbidi in nitridi Al, Si in B, kakor tudi diamant) in
- kovinske trde materiale (boridi, karbidi in nitridi prehodnih kovin, kot npr.:  $\text{TiB}_2$ ,  $\text{TiC}$ ,  $\text{TiN}$ ,  $\text{ZrN}$ ).

Naštete materiale uvrščamo med t.i. keramične materiale. Sem spadajo tudi kermeti, ki so tudi potencialni kandidati za trde prevleke. Značilne mehanske in termične lastnosti pomembnejših trdih materialov so zbrane v tabeli 1. Za primerjavo so dodane še vrednosti za nekatere vrste podlag.

Tako kot imajo zlitine kovin boljše (mehanske) lastnosti kot posamične komponente, lahko tudi lastnosti spojin prehodnih kovin izboljšamo z mešanjem različnih binarnih karbidov in nitridov. Substitucijo lahko naredimo na mestih, ki jih v kristalni strukturi zasedajo kovinski atomi (npr.  $(\text{Ti},\text{V})\text{C}$ ), ali pa intersticijski atomi (npr.  $\text{Ti}(\text{C},\text{N})$ ). Predmet raziskav so tudi bolj komplicirani sistemi, kot npr.  $\text{Ti-V-C-N}$ . Večkomponentne trde prevleke, ki jih pripravimo na tak način, so v splošnem trše, bolj odporne na obrabo, adhezija plasti je boljša, žilavost pa večja kot pri enofaznih sistemih.

Tudi z večplastnimi strukturami trdih prevlek pogosto izboljšamo njihove lastnosti. V takem sistemu ima vsaka plast specifično vlogo, kot npr. izboljšanje adhezije, abrazijske, korozijske in oksidacijske odpornosti, lahko pa delujejo tudi kot difuzijske zapore.

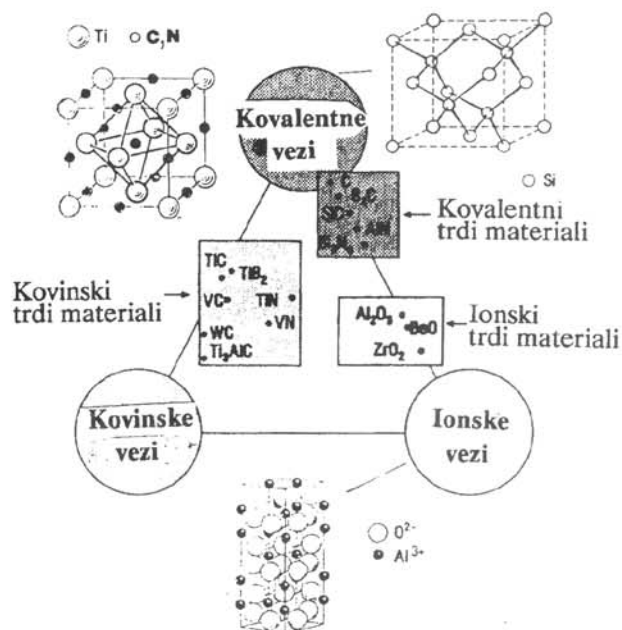
Komercialno so danes v uporabi poleg  $\text{TiN}$  trdih prevlek, ki predstavljajo 70% svetovne proizvodnje trdih prevlek, še  $\text{TiCN}$ ,  $\text{TiAlN}$ ,  $\text{CrN}$  in  $\text{DLC}$  (diamantu podobne prevleke). Posamezne vrste prevlek so bile razvite za posebne vrste uporabe.

### 4 Fizikalno-kemijske lastnosti trdih prevlek

Trde zaščitne prevleke imajo zelo zanimive mehanske, električne in optične lastnosti. To so ekstremno trdi materiali, kemijsko inertni, termično stabilni, dobri električni in toplotni prevodniki in nekateri med njimi so celo superprevodniki. Ta, za prakso izjemno ugodna kombinacija lastnosti trdih prevlek, ima seveda svoje ozadje v posebnostih njihove kristalne in elektronske strukture.

Po veliki trdoti, visoki temperaturi tališča, krhkosti so podobne materialom s kovalentnimi vezmi, medtem ko jih lahko po nekaterih drugih lastnostih (dobra električna in toplotna prevodnost, superprevodnost, kovinski sijaj) uvrščamo med kovine. Taka kombinacija lastnosti prevlek je posledica tega, da delujejo med kovinskimi in dušikovimi atomi hkrati kovalentne, kovinske in ionske vezi. Obstoj takšne kombinacije vezi je povezan z elektronsko strukturo teh materialov.

Strukturo elektronskih pasov lahko spreminjamo npr. s sestavo (stehiometrijo), z dodajanjem dopirnih elementov in nekaterimi drugimi parametri priprave plasti.



Slika 3. Skupina "keramičnih" materialov in značilne strukture v odvisnosti od vrste kemijske vezi /10/

Razmerje med stopnjo kovalentne, kovinske in ionske vezi (slika 3), je različno za različne vrste trdih prevlek, iz česar izvirajo tudi različne fizikalne lastnosti. Tako npr. v treh spojinah:  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{TiN}$  in  $\text{TiC}$  stopnja kovalentnosti vezi narašča, od  $\text{TiO}_2$  proti  $\text{TiC}$ ; v isti smeri narašča tudi trdota materialov.  $\text{TiN}$ ,  $\text{ZrN}$  in  $\text{CrN}$  kristalizirajo tako kot večina kovin v ploskovno centrirani kubični strukturi (slika 3). Pri tem so razdalje med atomi najmanjše in je zato takšna struktura najbolj gosta. Vsak atom dušika je v središču oktaedra, katerega ogljišča sestavljajo kovinski atomi in obratno.

(nadaljevanje prihodnjič)

### Literatura

- /1/ B. Navinšek, Trde zaščitne prevleke, Institut Jožef Stefan, Ljubljana, 1993
- /2/ H. Holleck, The constitution as the basis for recent and future development of wear resistant materials, Ed. N.R. Comins, J.B. Clark, Pergamon Press, 1982
- /3/ M. Tobioka et al., Refr.&Hard Mat., 10 (1991) 211
- /4/ L. Kosec, Zbornik predavanj "Trde zaščitne prevleke" (ured. B.Navinšek), Institut Jožef Stefan, Ljubljana, 1987, 307
- /5/ J. Pšeničnik, Splošna navodila za izbiro jekel v orodjarnah, Železarna Ravne, 1989
- /6/ S. Novak in M. Komac, Zbornik predavanj "Trde zaščitne prevleke" (ured. B.Navinšek), Institut Jožef Stefan, Ljubljana, 1987, 93
- /7/ M. Sokovič, B. Navinšek and S. Novak, Improvement of cermet performance by  $\text{TiN}$  (PVD) coating, Proceedings of "Third international conference on advanced manufacturing systems and technology, AMST'93", Udine (v tisku)
- /8/ Milton Ohring, The materials science of thin films, Academic Press, 1992
- /9/ B. Bhushan and B.K. Gupta, Handbook of tribology, McGraw-Hill, 1991
- /10/ H. Holleck, Surface and Coatings Technology, 43/44 (1990) 245

# ZGODOVINA VAKUUMSKE TEHNIKE (II. del)

Stanislav Južnič\*

## THE HISTORY OF VACUUM TECHNIQUE

### ABSTRACT

Second part of the article deals with the development of vacuum technology in the second half of 17th-century. Research in that time is connected with the later development of the steam engine.

### POVZETEK

Drugi del razprave zadeva razvoj vakuumске tehnologije v drugi polovici 17.stoletja. Tedanja odkritja povezuje z njihovo poznejšo uporabo v parnih strojih.

### c) Guericke in raziskovanje vakuuma v Nemčiji

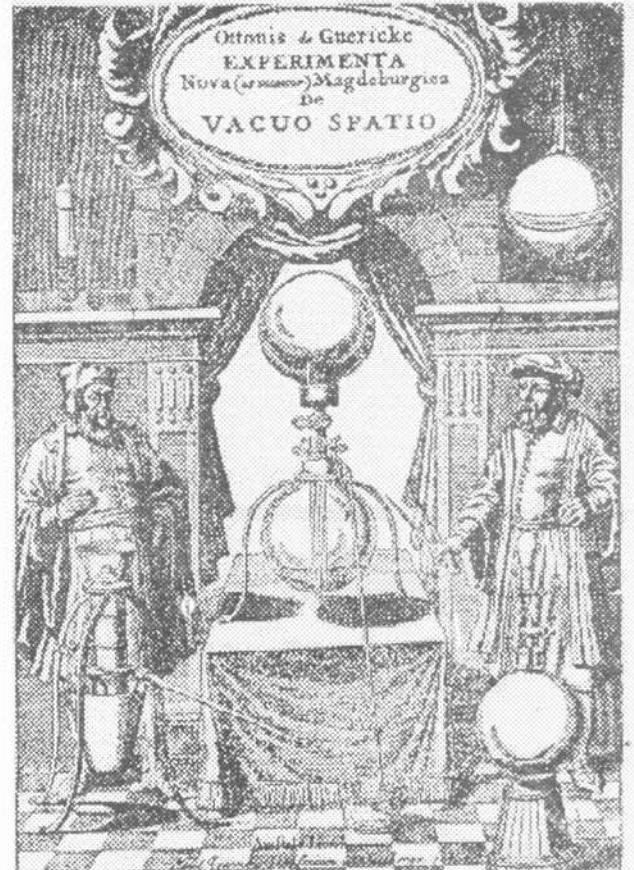
Leta 1644 je Descartes objavil Principijo. Ta je spodbudno delovala na njegove nasprotnike, naprej na Otta von Guericke (1602-1686), pozneje na Newtona.

Guericke je bil rojen v družini uradnikov in patricijev, ki so bivali v Magdeburgu že od leta 1315. Leta 1646 je Otto von Guericke postal župan v Magdeburgu (1986, 107). V tem času si je ogledal Descartovo delo z domnevo, da je treba spor okoli obstoja vakuuma rešiti s poskusi (Hablanian 1983, 18).

Leta 1650 je Guericke sestavil zračno črpalko, s katero je štiri leta pozneje pred cesarjem in knezi izpeljal sloviti poskus z Magdeburškima polkroglama. Leta 1657 je nemški jezuit Kaspar Schrott (1608-1666) objavil skice Guerickevih zgodnjih črpalk. Večje delo je objavil leta 1664 v Nürnbergu pod naslovom Technica Curiosa. 14.3.1663 in leta 1672 je Guericke objavil lastni knjigi.



Slika 1. Otto von Guericke (1602-1686)

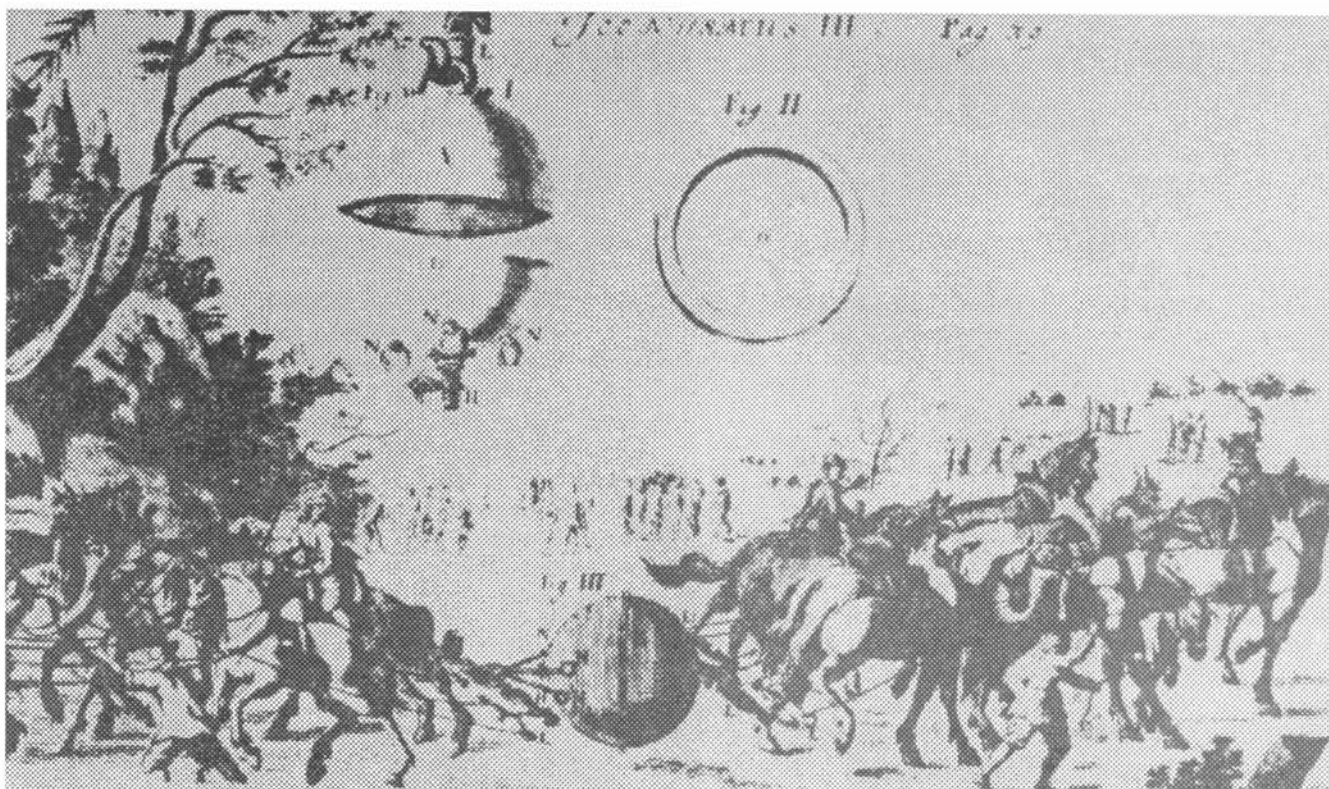


Slika 2. Naslovna stran Guerickeve knjige Eksperimenta Nova (ut Vocantur) Magdeburgica De Vacuo Spatio, Amsterdam, 1672

Prvi dve Guerickevi črpalki sta bili kar obrnjeni gasilski brizgalni. Sestavljal jih je bronasti valj, leseni bat in bakrena kroglja, ki je bila v drugi inačici uporabljena kot posoda za vakuum. Praznjenje sta opravila dva moška štiri ure dolgo. Kaže, da Guericke ni uporabil premičnih stikov, npr. stožcev in tulcev. Stiki med

\* 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 pa leta 1984 iz zgodovine fizike na Filozofski fakulteti v Ljubljani.





Slika 3. Guericikov eksperiment z magdeburškima polkrogla (iz Guericikove knjige *Eksperimenta Nova (ut Vocantur) Magdeburgica De Vacuo Spatio*, Amsterdam, 1672)

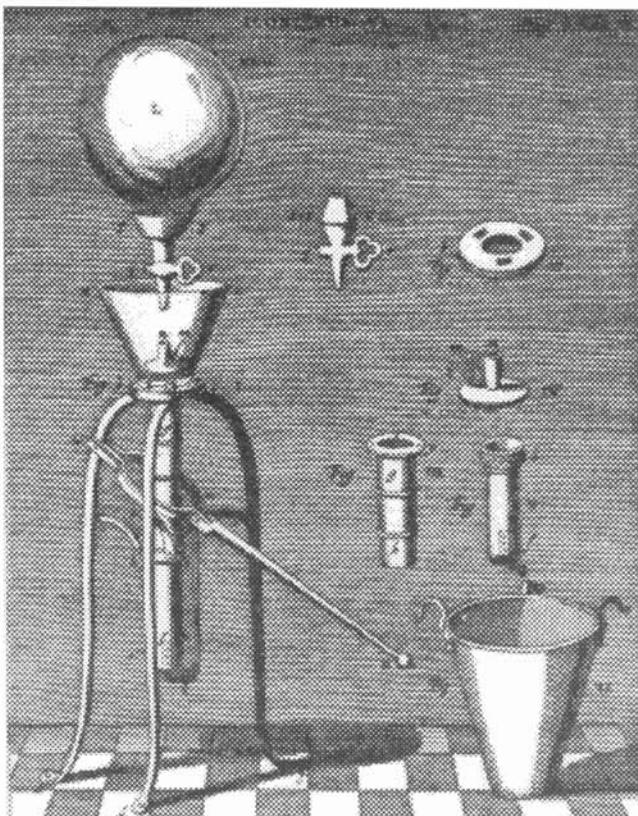
kovino in steklom so bili zatesnjeni s smolo. Včasih, tako pri slovitih magdeburških polkroglah, so uporabili mešanico voska in terpentina. Obe polkrogli iz bronu s  $3/4$  jarda v premeru sta bili prirejeni druga za v drugo.

Zatesnjeni sta bili s prstanom iz kože, pomočenim v mešanico voska in terpentina. Način praznjenja je Guericke leta 1672 označil kot "hiter".

Guericke je pozneje za črpanje uporabljal sistem vzvodov. Hooke in Boyle sta poenostavila črpanje z uporabo železne natezalnice in peresa. Ni jima bila po volji velika količina vode, ki jo je Guericke uporabljal za tesnjenje. Uporabljala sta zapiralne pipe, namazane z mazivom za stroje in zaklopke, ki jih je bilo treba odpirati in zapirati z roko, ter lesen bat, ki je premikal bronasti valj gor in dol. Da bi zagotovila trdno tesnjenje, sta uporabljala med batom in valjem "debel kos strojenega usnja za podplate". Njuno mazivo za stroje je bilo bržkone mešanica olivnega olja in drugih zelenjavnih sokov, skuhanih skupaj s svinčevim oksidom. Dodala sta še malo kuhinjskega olja, Salad oil), s katerim sta omočila bat in posodo za vakuum, ki je bila votla steklena kroglja. (Sparnaay 1992, 26-27).

Schrott in von Guericke sta kritizirala uporabnost Hookove in Boyleve črpalke in obratno. Nekaj kritik je izviralo tudi iz slabe obveščenosti, saj sta Hooke in Boyle poznala le prvo inačico Guericikove črpalke iz Schrottove knjige. Schrott in Guernice sta menila, da je črpalka njunih angleških kolegov slabo tesnjena. Kljub temu pa so si občasno drug od drugega izposojali ideje za posamezne elemente črpalke.

S tretjo svojo črpalke je Guericke prvi dognal, da lahko namesto kapljevine iz posode črpamo kar zrak. Svoje naprave je imenoval "syringes", Boule pa jih je imenoval "pneumatic machines". Naziva zračne in vakuumske črpalke sta se uveljavila pozneje.



Slika 4. Guericikova zračna črpalka, s katero je Guericicke uspel doseči zelo visok vakuum

Guerickove magdeburške polkrogle so ljubljanski jezuiti nabavili že leta 1754 za potrebe pouka na liceju. Stoletje pozneje, leta 1867/68, so na gimnaziji v Ljubljani ponovno nabavili napravo z enakim imenom. Vakuum je tedaj z Geisslerjevimi cevmi zopet postal zanimivo področje fizikalnega raziskovanja.

#### č) Boyle in raziskovanje vakuuma v Angliji

Robert Boyle (1627-1691) je bil rojen na Irskem kot sedmi sin grofa Earla of Cork. O Guerickovih poskusih je zvedel iz Schottove knjige iz leta 1657. S svojimi nazori o vakuumu je prišel v spor s filozofom Hobbsom. V Royal Society je fizikalnemu pojmovanju vakuuma nasprotoval celo njen ustanovitelj iz leta



Slika 5. Robert Boyle (1627-1691)

1662, kralj Charles II. 1.2.1662 se je norčeval iz prizadevanj Gresham College za določevanja gostote zraka, čeprav je takšno meritev izpeljal že Galileo leta 1613, ko je dobil približno dvakrat previsok rezultat. Tehtanje ali mešanje zraka se je neposvečenim gotovo zdelo izguba časa. Poznejši poskusi so bili bolj natančni, saj so v 17. stoletju znali določiti razliko v masi do 1 graina, kar je okoli 6,5 g (Sparnaay 1992, 17, 37).

Med leti 1658-1659 je Robert Hooke (1635-1703) pod Boylovim vodstvom sestavil črpalko. Leta 1660 jo je Boyle opisal v svoji knjigi, ki jo je bilo mogoče nabaviti tudi v Ljubljani v izdaji iz leta 1682.

Leta 1662 je Boyle objavil meritve tlaka razredčenega zraka (Sparnaay 1992, 41-44, Hurd 1964 258-263). Edme' Mariotte (1620-1684) je leta 1679 samostojno



Sl. 6. Boylova prva črpalka

opravi podobne meritve in ugotovil, da se gostota zraka manjša z naraščajočo temperaturo. Meritve je opravil Francoz Guillaume Amontons leta 1699. Tudi poznejše raziskave plinskih zakonov so opravili Francozi: Gay-Lussac leta 1807 ter Regnaultova skupina po letu 1840.

15.2.1665 sta Hooke in Boyle opravila poskusa z vakuumsko črpalko pred Royal Society.

Po Hookovi smrti je Newton postal predsednik Royal Society, Francis Hauksbee (1670-1713) pa je pripravil poskuse. Bil je Boylov učenec, vendar pri Royal Science ni bil stalno zaposlen kot pred njim Hooke. 15.12.1703 je uporabil izboljšano zračno črpalko. Leta 1704 je poročal, da je v dveh minutah izpraznil posodo s prostornino 0.7 l do 0,0025 bar.

#### d) Huygens in raziskovanje vakuuma v Parizu in na Nizozemskem

Spomladi leta 1661 je Boyle v Londonu obiskal njegov holandski vrstnik Christiaan Huygens (1629-1695). Christiaan je bil drugi sin Descartesovega prijatelja, diplomata in pesnika Constantijna Huygensa. Po ogledu Boylovih naprav je novembra 1661 v Haagu sestavil lastno črpalko, naslednje leto pa še drugo inačico. S Huygensovo preselitvijo v Pariz leta 1663 je tamkajšnja Academie Royale postala novo središče raziskovanja vakuuma.

Huygensova črpalka iz leta 1661 je prinesla takojšen uspeh, saj je "mehur ostal izpraznjen celo noč", torej kakih 8 ur. Uspeh je bil boljši kot pri Boylu in Hooku, ki sta uporabljala lesen bat. Leta 1662 je Huygens sestavil še drugo črpalko, ki je bila model za številne poznejše izvedbe. Položaj sestavnih delov prve črpalke je bil tu obrnjen na glavo. S sipanjem mešanice olja in vode v bat je bilo lažje zavarovati površino med batom in valjem od vlage in obenem obdržati dovolj vlage za obroč iz kože okoli valja. Zaklopka se je odprla, ko je šel valj navzdol in prepustila nekaj kapljevine. Vakuumsko posodo in črpalko sta bili vpeti v kovinsko ploščo.

Ker na Nizozemskem niso imeli na voljo izkušenih steklopihalcev, je Huygens za vakuum uporabil apotekarsko posodo. V poznejši inačici, ki jo je leta 1668 predstavil pred Académie Royale v Parizu, je bila kovinska plošča zamenjana z leseno desko debeline 2

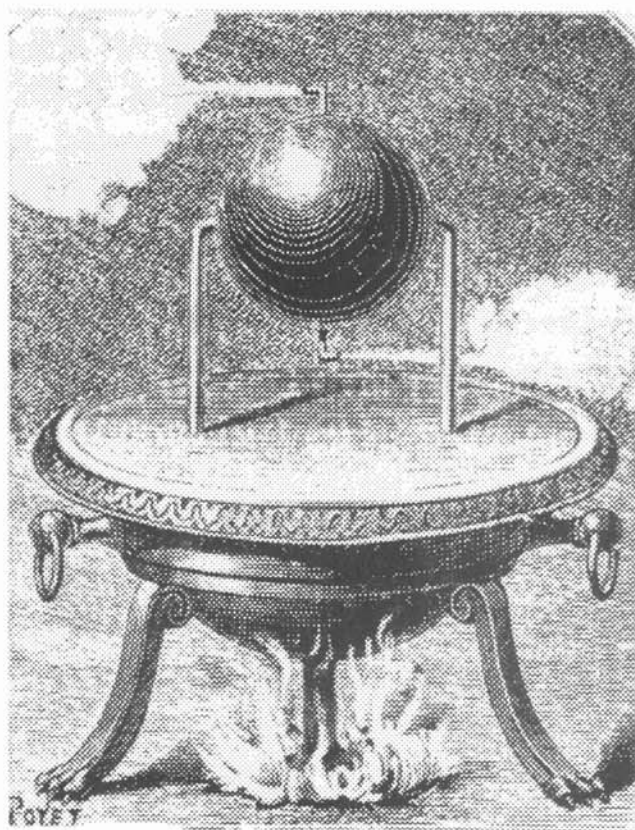


Slika 7. Christiaan Huygens (1629-1695)

inča. Nanjo je bila vpeta železna plošča, ki je pritrjevala črpalko. Bronasti "platine creuse" je bil uporabljen kot vakuumsko posoda. Izbira posod s širokimi odprtini je Huygensu omogočila raznovrstne poskuse. Problem tesnitve med posodo in osnovno ploščo je bil rešen z uporabo velikih količin mehke rumene mešanice voska in terpentina. Enak cement je uporabljal tudi Boyle, ki je ostal v pristnih odnosih s Huygensom.

Huygens je zračno črpalko predstavil skupini Herberta de Montmorja, ki je leta 1664 postala temelj Pariške akademije. Akademik Huygens je bival v Parizu med leti 1663-1683 s prekinitvami zaradi bolezni med leti 1670-1671 in 1676-1678 (Sparnaay 1992, 30). Leta 1673 je Huygens objavil načrt za pnevmatsko dvigalo. V njem naj bi eksplozija smodnika znižala tlak v posodi. Zračni tlak bi pognal bat vanjo in tako dvignil utež (Sparnaay 1992, 40). Proces seveda ni bil ponovljiv.

Delo prvih vakuumistov je bilo pogosto nevarno. 14.4.1668 je pri četrtem Huygensovem praznjenju valjaste posode pred Royal Society prišlo do eksplozije, po kateri so delci naprave leteli meter daleč. Na sestanku naslednji teden je Huygens prikazal poskus z uro, katere zvonjenje se skoraj ne sliši več, ko izčrpamo posodo, s katero je pokrita. Podoben poskus je opravil tudi von Guericke (Sparnaay 1992, 53-54).



Slika 8. Heron, aleksandrijski matematik, ki je živel v 1. st. pr.n.št., je naredil naslednji preizkus: v votlo kroglo je nalil vodo, ki jo je segrel do temperature, ko je začela skozi nasprotni ležeči cevčici izhajati para. Ker sta bili cevčici usmerjeni v nasprotni smeri, se je krogla zavrtela.

Hugenot Denis Papin (1647-1712) je bil Huygensov sodelavec od leta 1673. Iznašel je zaporno pipo s tremi potmi. Enako kot Huygens je moral tudi Papin drugam, saj za protestante ni bilo več prostora na Francoskem po ukinitvi Nantskega edikta leta 1685. Odšel je k Boyleu v London, kjer je razvil črpalko z dvema cilindroma, ki jo je Boyle opisal leta 1682. Po pariškem akademiku Mariottu, ki je kot katolik ostal doma, so bile Papinove črpalke cenejše in uporabnejše od Huygensovih.

Huygensovo delo je na Nizozemskem nadaljeval eden izmed izvrševalcev njegove oporoke de Volder v sodelovanju z delavnico van Musschenbroeka, očeta pozneje slovitiga znanstvenika Petra.

### 3 Parni stroji

S parnimi stroji je vakuumsko tehnika v 18. stoletju prvič postala znanost s široko uporabo v industriji.

Vrtavko, ki bruha paro, je znal sestaviti že Heron okoli leta 200 pred našim štetjem v Aleksandriji, v današnjem Egiptu. Njegovo zamisel so izboljševali

Blasco de Garay leta 1543, Solomon de Caus leta 1615, Italijan Giovanni Branca leta 1629 (Sittauer 1989, 7), Markiz de Worchester leta 1663 in sir Samuel Moreland. Francoz Denis Papin (1647-1712) je bil med leti 1675-1680 Boylov asistent, Hookov pomočnik in član Royal Society (Bogoljubov 1984, 209). Med leti 1690-1695 je sestavil prvi uporabni parni stroj na bat. Delo je opravil kot profesor matematike v Marburgu, saj kot hugenot ni smel več domov po ukinitvi Nantskega edikta leta 1685. Nekaj let je potoval po Italiji in Nemčiji, kjer je leta 1698 sestavljal parni stroj (Asimov 1975).

Anglež Thomas Savery (1650-1715) je leta 1698 uporabil Papinovo idejo ter Boylova in Guericckova raziskovanja vakuuma. Savinov stroj "Miners friend" (prijatelj rudarjev) s 500 konjskimi silami so uporabljali predvsem za črpanje vode iz rudnikov. Leta 1698 je Savery sprejel za partnerja Angleža Thomasa Newcomena (1663-1729). Ta je leta 1712 sestavil stroj, ki ni uporabljal pare pod visokim tlakom, temveč je delo opravil kar zračni tlak. Bati in valji so morali biti zato zelo dobro tesnjeni. Newcomenov stroj je ostal v splošni uporabi od leta 1725 do Wattovih izboljšav.

Podobne naprave sta konstruirala tudi Anglež John Cawley v letih 1711/1712 (Sittauer 1989, 11) in Šved Christopher Polhem (1661-1751) okoli leta 1700. Vendar tehnologi njihovega časa še niso znali sestaviti posod, ki bi varno delovale pod velikimi parnimi tlaki v stroju.

Leta 1844 je bila na prostorih današnje avtobusne postaje blizu hotela Pugled v Kočevju postavljena prva parna žaga z mlinom na Kranjskem in druga v slovenskem prostoru. Njena moč je bila 20 KS.

Tik pred marčno revolucijo so Auerspergi začeli postavljati parne stroje v svoji železarni na Dvoru. Leta 1875 so bratje Razinger postavili parni stroj v svoji steklarni v Kočevju. Uporabljali so premog, nakopan na Trati. Skupaj z očetom so se priselili v Kočevje že leta 1849.

V letu otvoritve železnice (1893) so v Kočevju imeli že parno žago z močjo 120 KS.

Železnice so se razvile iz naprav, ki so že zelo zgodaj uporabljale tračnice za prevoz materiala. Angleški izumitelj Rickard Trevithick (1771-1833) je leta 1796 sestavil lokomotivo na paro, ki je leta 1801 peljala vlak s potniki. Prvi je v naravi dokazal, da je med gladkimi kovinskimi kolesi in gladkimi kovinskimi tračnicami dovolj trenja za vožnjo vlaka. Svoje ideje je poskušal uveljaviti v Peruju v Južni Ameriki, vendar je ostal brez večjega zasluga.

Uspešnejši so bili drugi. Leta 1814 je George Stephenson (1781-1848) konstruiral in preizkusil svojo prvo parno lokomotivo (Sittauer 1989, 129). 27.9.1825 je demonstriral uporabo parnega stroja na progi Stockton-Darlington v Angliji. Stephenson je prvi uporabil kolesa s prirobnicami (flanged) na svojih strojih. Leta 1830 so spustili v promet osem Stephensonovih strojev na progi med Liverpoolom in Manchestrom.

Prvič v zgodovini je človek lahko potoval hitreje od galopirajočega konja. Že med letom 1838 je 24000 oseb potovalo na progi Pariz-Versailles. Sredi 19. stoletja so železnice sprožile industrijski in transportni "boom", saj so imele (in imajo še) nepremagljive prednosti pred drugimi vejami transporta.

Habsburška monarhija je imela leta 1837 le 146 kilometrov železniških tirov in je bila tako med zaostalimi deželami v Evropi. Prvi vlak na slovenskem narodnostnem ozemlju je zapeljal med Celjem in Mariborom leta 1846. Progo Dunaj-Ljubljana so odprili leta 1849, Trst-Ljubljana leta 1857, Ljubljana-Kočevje leta 1893 in Ljubljana-Novo mesto leta 1894.

## Literatura:

- /1/ M.H. Hablanvan, Hystory of Vacuum Science and Technology, American Institute of Physics, New York, 1984
- /2/ M.J. Sparnaay, Adventures in vacuum, North-Holland Amsterdam, 1992
- /3/ D.L. Hurd and J.J. Kipling (eds.), The Origins and Growth of Physical Science, Vol. 1, Penguin Books, 1964
- /4/ A.N. Bogoljubov, Robert Hooke, Nauka, Moskva, 1984
- /5/ I. Asimov, Biographical Encyclopedi of Science and technology, London, 1975
- /6/ H.L. Sittauer, James Watt, Leipzig, 1989

## NOVI KNJIGI

1. **Vakuumska tehnika za srednješolske predavatelje**, urednik J. Gasperič, Društvo za vakuumsko tehniko Slovenije, junij 1993, 113 str., 84 slik

Knjigo lahko naročite na naslov:  
DVT Slovenije, Teslova 30, 61111 Ljubljana,  
ali po telefonu (061) 263 461  
(dr. Bojan Jenko, Andrej Pregelj)

2. Boris Navinšek: **Trde zaščitne prevleke**, Uporaba trdih prevlek v industrijski proizvodnji, Institut "Jožef Stefan", november 1993, 240 str.

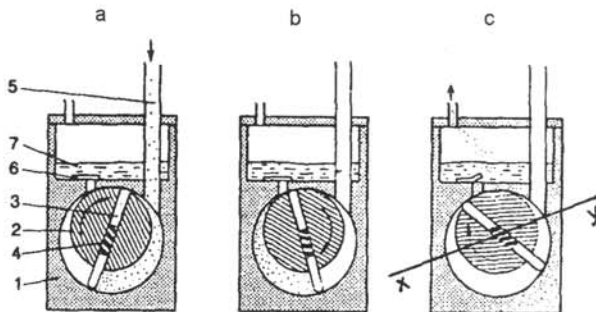
Knjigo lahko naročite na naslov:  
Institut "Jožef Stefan", prof. dr. Boris Navinšek,  
Jamova 39, 61111 Ljubljana



## NASVETI

### Smisel dodajanja zraka ("gas ballast") pri nekaterih pretočnih črpalkah

Pri vakuumskem sušenju, impregnaciji, destilaciji pa tudi pri "navadnem" črpanju iz vakuumskih posod nastajajo znatne količine kondenzirajočih se par. Rotacijske vakuumske črpalke so namenjene predvsem za črpanje permanentnih plinov, ki sestavljajo zračno atmosfero, pare, največkrat vodne, pa so nezaželene, vendar se jim pri črpanju ne moremo izogniti, saj so pomešane z drugimi plini (dušik, kisik). Te pare se v črpalki kondenzirajo (utekočinijo), se pomešajo z oljem in ga s tem onesnažijo, mu zmanjšajo njegove mazivne lastnosti, povzročajo korozijo notranjih delov črpalke ter poslabšujejo njen končni vakuum.

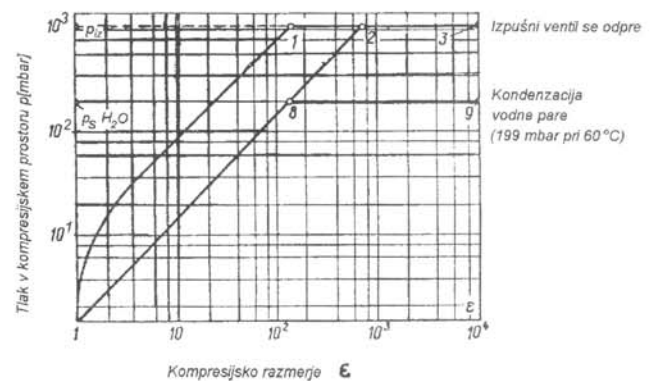


Slika 1. Konstrukcijska shema in delovanje rotacijske črpalke z drsnimi lopaticama (1 stator, 2 rotor, 3 lopatica, 4 vzmet, 5 črpani plin, 6 izpušni ventil, 7 olje)

O napravi, ki preprečuje kondenzacijo par, vedo tisti, ki uporabljajo vakuumske rotacijske črpalke, zelo malo ali skoraj nič. Vedo le, da ima črpalka "gasballast" (to je ventil za dodajanje zraka) in da ga je treba odpreti, če črpajo vlažne posode. To je navadno tudi vse znanje o dodajanju zraka. S temi nasveti želimo, da bi bolje spoznali delovanje rotacijske črpalke, npr. tiste z drsnimi lopaticami. Slika 1 prikazuje njeno konstrukcijsko shemo in delovanje. Slika 1a prikazuje sesanje zraka (in tudi par) skozi sesalno cev črpalke. Slika 1b: črpalka stiska zajeto količino zraka in par v kompresijskem prostoru tako dolgo, da se odpre izpušni ventil (sl. 1c), skozi katerega gre skoraj vsa zajeta količina zraka (ne pa tudi par) v izpuh, torej v atmosfero, ki nas obdaja. Nekaj zajete količine ostane v "mrtvem" ali "škodljivem" prostoru črpalke (med izpušno odprtino in dotikališčem rotorja s statorjem) in jo lopatica prenese v sesalni prostor, kar se ponavlja pri vsakem obratu rotorja dvakrat (če ima črpalka dve lopatici). S parami, ki so v začetku (na sesalni strani) pomešane z drugimi permanentnimi plini, pa ne gre tako gladko. Med komprimiranjem (sl. 2b) se lahko utekočinijo, še predno se odpre izpušni ventil, nastali kondenzat ostane v črpalki, se pomeša z oljem, se delno prenese na sesalno stran, kjer se upari, lopatica te pare prenese v

kompresijski prostor črpalke, kjer spet nastane kondenzat, in tako naprej. Skratka, vodna para oz. voda ostaja v črpalki, olje, ki ga črpalka nujno potrebuje za mazanje in tesnjenje, se počasi onesnaži in ni več sposobno opravljati svoje naloge. Ko črpalka miruje, korozija uspešno deluje in lahko kmalu popolnoma uniči črpalko, če tega pravočasno ne preprečimo z uporabo tki. dodajanja zraka.

Oglejmo si to zadevo še z druge strani, s spremljanjem tlaka v kompresijskem prostoru (na sl. 1c je to npr. spodnji del med statorjem in rotorjem ter lopaticama) in kompresijskega razmerja  $\epsilon = V_s/V_k$  ( $V_s$  je "sesalna" prostornina črpalke pod premico x-y na sl. 1c.  $V_k$  je "kompresijska" prostornina tistega dela črpalke, ki je na sl. 1b med lopatico in izpušnim ventilom oz. stičiščem rotorja in statorja). V začetku našega opazovanja je  $V_s = V_k$  oz. razmerje  $\epsilon = 1$ , nato pa se kompresijski prostor vedno bolj zmanjšuje ( $\epsilon$  se povečuje), dokler ne pride lopatica v lego, ko se ventil odpre (sl. 1c). Kompresijsko razmerje  $V_s/V_k$  pa se še nadalje zvišuje, dokler lopatica ne pride v najvišjo (zgornjo) lego (sl. 2).



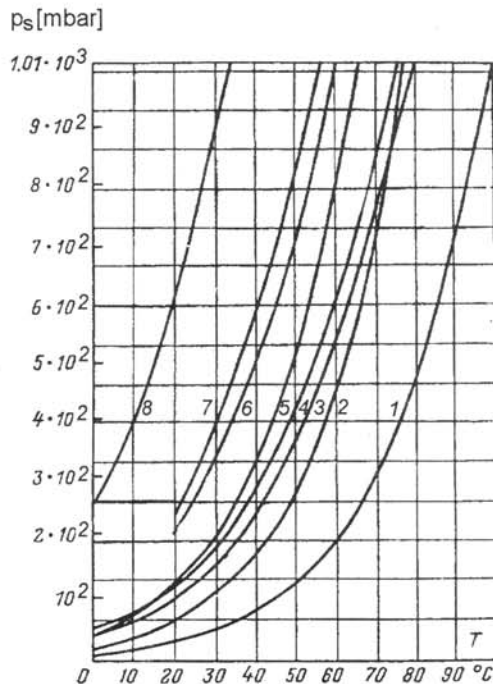
Slika 2. Naraščanje tlaka znotraj črpalke, t.j. v kompresijskem prostoru, v odvisnosti od kompresijskega razmerja  $\epsilon$

Naj bo tlak zraka na vходу (ustju) črpalke npr. 1 mbar. Ko to zajeto količino zraka stiskamo, naraste tlak na  $p_{iz} = 1200$  mbar in izpušni ventil se odpre\* (zlomljena črta v diagramu na sl. 2 od točk pri  $\epsilon = 1$  do 2 in 3). Prisotnost par pa stanje popolnoma spremeni. Ne moremo jih namreč bolj stisniti kot do tlaka nasičenja,  $p_s$  (diagram na sl. 3) pri dani temperaturi. Vsako nadaljnje stiskanje pripelje do kondenzacije par, parni tlak pa ostane nespremenjen. Če bi črpali npr. samo

\* Izpušni ventil se odpre šele pri 1200 mbar in ne pri 1013 mbar, kot je npr. okoliški atmosferski tlak, zaradi svoje teže in hidrostatičnega tlaka olja nad njim.

vodne pare, je to ponazorjeno v diagramu na sliki 2 z zlomljeno črto med točkami:  $\epsilon = 1$  do točk 8 in 9. Delovna temperatura črpalke je 60°C, tlak nasičene vodne pare  $p_s$  pa je pri tem 199 mbar. Kondenzat (voda), pomešan z oljem in zrakom, lahko tudi odpre ventil in se izloči, vendar se del te mešanice, ki je ostal ujet v "mrtvem" prostoru\*\*, prenese na sesalno stran, kar nam dela samo škodo, kot smo že opisali.

Ta pojav je mogoč le pri črpalkah, ki delujejo pri izpušnem tlaku, ki je enak oz. malenkostno večji od atmosferskega. Pri vseh drugih pretočnih črpalkah (Roots, turbomolekularnih, difuzijskih, ejektorskih), ki ne delujejo proti atmosferskemu tlaku, se pare ne utekočinjajo.



Slika 3. Tlak nasičenja  $p_s$  za vodno paro (1), etilni alkohol (2), benzen (3), ogljikov tetraklorid (4), metilni alkohol (5), kloroform (6), aceton (7) in etileter (8)

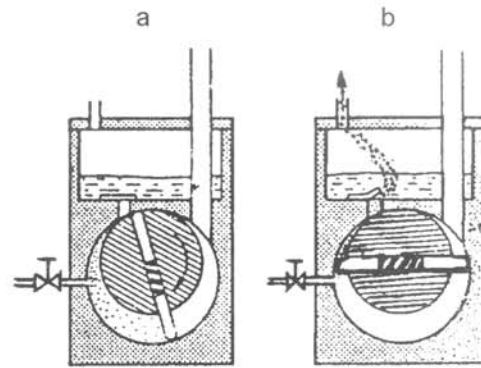
Zelo učinkovit način za preprečevanje kondenzacije par je dodajanje zraka v kompresijski prostor črpalke, kar je znano pod tujim imenom "gas ballast". Dodajamo ga skozi posebno odprtino in nepovratni ventil. Danes so vse pretočne rotacijske črpalke, ki iztiskajo zrak na atmosfero, opremljene z ventilom za dodajanje zraka. Shematsko je to prikazano na sl. 4.

Mešanico vsesanega zraka in par ter dodatno še "balastnega" zraka stisne črpalka proti izpušnemu ventilu, ki se odpre, še predno pride do kritičnega

\*\* "Mrtvi" ali "škodljivi" prostor imenujemo tisti del prostora v črpalki, ki je med izpušno odprtino statorja in dotikalščem statorja in rotorja.

kompresijskega razmerja, pri katerem bi se pare kondenzirale, in tako dovoli mešanici da izteče. To ponazarja krivulja od  $\epsilon=1$  do točke 1, ko se ventil odpre, ter dalje do točke 2 in 3. Onesnaženje (kontaminacija) olja ter s tem povezane nevsječnosti in poškodbe črpalke so s tem preprečene.

Količina dodanega zraka mora biti torej taka, da



Slika 4. Shema in delovanje rotacijske črpalke z ventilom za dodajanje zraka: a) dodatni zrak prihaja v kompresijski prostor b) izpušni ventil se odpre, še preden nastopijo razmere za kondenzacijo par.

skupni tlak mešanice doseže vrednost, ki je potrebna za odprtje izpušnega ventila, pri tem pa je delni tlak par (npr. vodne pare) pod nasičenjem.

**Zgled 1:** Delni tlak zraka na sesalni strani črpalke je npr. 1 mbar, delni (parni) tlak vodne pare pa 0,1 mbar. Skupni (totalni) tlak je torej  $1 + 0,1 = 1,1$  mbar. Ventil se odpre pri 1200 mbar. Kompresijsko razmerje  $\epsilon$  je  $1200:1,1 = 1091$ . Oba delna tlaka sta se torej povečala za 1091-krat, in sicer je sedaj delni tlak zraka 1091 mbar ( $1 \text{ mbar} \times 1091$ ), delni tlak vodne pare pa ( $0,1 \text{ mbar} \times 1091$ ) 109 mbar (skupaj torej 1200 mbar). Ventil se bo odprl, vodna para se ne bo kondenzirala, če je temperatura črpalke in tudi pare npr. 60°C, pri čemer je tlak nasičenja  $p_s$  za vodno paro 199 mbar, delni tlak vodne pare pa je v našem zgledu manjši, le 109 mbar. Če pa bi bila črpalka bolj hladna, npr. na začetku obratovanja 20°C, pri čemer je parni tlak vode le 23 mbar, pa bi se para kondenzirala in ostala v črpalki.

Iz tega zgleda sledi:

**Pri hladni črpalki (npr. ob zagonu) obvezno odpremo ventil za dodajanje zraka.**

**Zgled 2:** Delni tlak zraka na sesalni strani črpalke je npr. 1 mbar, delni (parni) tlak vodne pare pa 0,3 mbar. Skupni (totalni) tlak je torej  $1 + 0,3 = 1,3$  mbar. Ventil se odpira pri 1200 mbar. Kompresijsko razmerje  $\epsilon$  je  $1200:1,3 = 923$ . Oba delna tlaka naj bi se povečala za 923-krat, in sicer naj bi bil delni tlak zraka 923 mbar, delni tlak vodne pare pa 277 mbar, kar pa ni mogoče,

ker je pri temperaturi črpalke 60°C tlak nasičenja 199 mbar. Del vodnih par se bo spremenil v kondenzat, ventil pa se ne bo odprl, ker je celotni tlak (923 + 199 mbar) le 1122 mbar. Da bi izgnali vodno paro, moramo odpreti ventil za dodajanje zraka vsaj toliko, da bo skupni tlak 1200 mbar, da se bo odprl izpušni ventil. Tlak balastnega zraka ob izpuhu mora biti zato vsaj 78 mbar ( $923 + 199 + 78 = 1200$ ).

Iz tega zglada sledi:

**Čim večja je obremenitev črpalke s parami, tem večji mora biti dotok dodanega (balastnega) zraka.**

Količina dodanega zraka pa ne more iti v nedogled. Empirično je ugotovljeno, da je primerna količina največ 10% od tiste vrednosti, ki jo sicer črpalka črpa skozi sesalno odprtino. Brez dodajanja zraka (ventil za dodajanje zaprt) smemo črpati mešanico (zraka in par), v kateri je delež par največ 20%, če je notranja temperatura črpalke 60°C, oz. 26% če je 65°C ( $p_s = 250$  mbar).

Kdaj torej odpremo ventil za dodajanje zraka?

1. Pri hladni črpalci (ob zagonu), ne glede na to, ali črpamo "čisto in prazno" komoro
2. Ventil za dodajanje zraka je med obratovanjem črpalke obvezno in stalno odprt, če črpamo kakršne koli kondenzirajoče se pare (sušenje, liofilizacija, impregnacija, destilacija)

3. Po končanem črpanju vakuumskih posod (komor) naj črpalka teče vsaj še pol ure s popolnoma odprtim ventilom za dodajanje zraka, da izžene iz olja preostanke vlage. Črpalka je namreč ogreta na delovno temperaturo, pri kateri je izganjanje vlage najuspešnejše. Olje se bo očistilo, korozije črpalke (ko bo mirovala) ne bo.

Pri delovanju črpalke z odprtim ventilom za dodajanje zraka dobimo na sesalni strani nekoliko višji tlak (do enega velikostnega reda) zaradi prenašanja zraka iz kompresijske na sesalno stran črpalke, zaradi škodljivega ("mrtvega") prostora ter zaradi notranjih netesnosti (na lopaticah). Proizvajalci črpalk zato navajajo naslednje štiri podatke za končni tlak črpalke:

- delni (parcialni) tlak (permanentnih plinov) brez dodajanja zraka
- skupni (totalni) tlak (permanentni plini in pare) brez dodajanja zraka
- delni tlak z dodajanjem zraka.
- skupni tlak z dodajanjem zraka

Prav tako najdemo pri (resnih) proizvajalcih tudi podatek za najvišji parni tlak na sesalni strani črpalke (max. tolerable water vapor inlet pressure) v mbar in količino vodne pare, ki jo lahko s tako črpalco izčrpamo (water vapor capacity) v g/h. O tem pa morda kdaj kasneje.

**dr. Jože Gasperič**

**Institut "Jožef Stefan", Jamova 39  
61111 Ljubljana**

## 4. seminar o trdih zaščitnih prevlekah

V Smeltovi dvorani je bil 25. novembra že četrti seminar o trdih zaščitnih prevlekah, ki se ga je udeležilo 155 strokovnjakov iz 38 delovnih organizacij s področja strojništva, obdelave materialov, konstrukcij orodij in strojnih delov, metalurgije, fizike in kemije. Organizirali so ga Institut "Jožef Stefan", Smelt, Društvo za vakuumsko tehniko Slovenije, Društvo za obdelovalno tehniko materialov in Ministrstvo za znanost in tehnologijo. Teme seminarja so bile najmodernejše tehnologije oplemenitenja površin orodij in strojnih delov s trdimi zaščitnimi prevlekami. Seminar je vodil prof. dr. Boris Navinšek, vodja Odseka za tanke plasti in površine ter Centra za trde prevleke na Institutu "Jožef Stefan", ki je pred desetimi leti skupaj s sodelavci, vpeljal takrat tudi v svetu še novo in izredno obetajočo tehnologijo trdih zaščitnih prevlek TiN. Ta je namenjena, kot je podrobneje opisano v enem od prispevkov, oplemenitenju (tj. zaščiti pred obrabo, korozijo in oksidacijo) orodij in strojnih delov, ki se uporabljajo zlasti v kovinsko predelovalni industriji. Od vsega začetka so razvoj TiN tehnologije spremljali tudi preizkusi v industriji. Na osnovi

pridobljenega znanja in mednarodno registrirane blagovne znamke JOSTiN ter z velikodušno finančno pomočjo Smelt-a je Institut "Jožef Stefan" leta 1985 ustanovil Center za trde prevleke, v katerem so do danes prekrili blizu milijon kosov najrazličnejših orodij za več kot 1000 tovarn iz bivše Jugoslavije, nekaj pa tudi za naročnike iz Avstrije in Italije. Po razpadu Jugoslavije se je krog naročnikov zelo zožil, kar je Centru povzročilo resne ekonomske težave. V tem letu so se razmere normalizirale, zato je postala uporaba JOSTiN tehnologije ponovno ekonomsko bolj zanimiva. Ker so orodja in orodna jekla zelo draga in ker v Sloveniji nimamo proizvajalcev serijskega orodja, pomeni oplemenitenje orodij velik ekonomski prihranek. Hkrati omogoča TiN tehnologija nove, boljše tehnološke rešitve (konstrukcijo orodij z večjo učinkovitostjo) pri obdelavi materialov, poboljšanje kvalitete obdelave in povečanje produktivnosti.

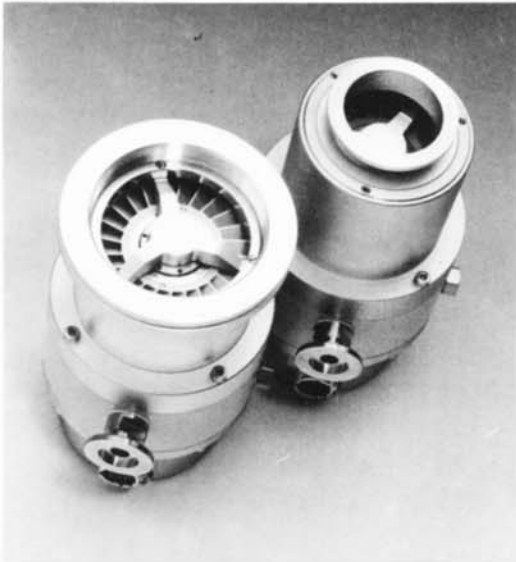
**Peter Panjan**

**Institut "Jožef Stefan", Ljubljana**

# *balzers*

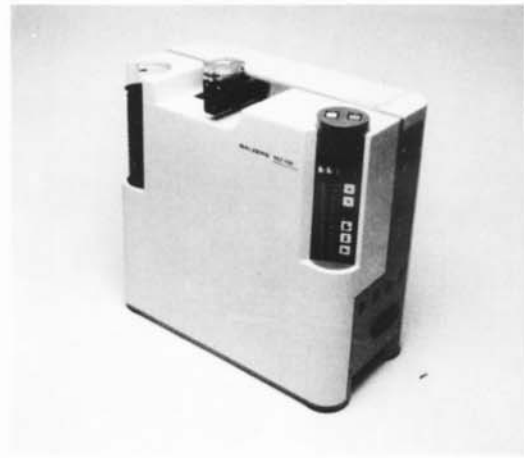
## TURBOMOLECULAR PUMPS

- Single and Double-flow standard pumps
- Wide range pumps
- Pumps with magnetic bearings
- Pumps for corrosive gas applications
- Electronic drive units



For further details, information and documentation please contact our sales engineer Ing. Karl Blümel.

## LEAK DETECTOR

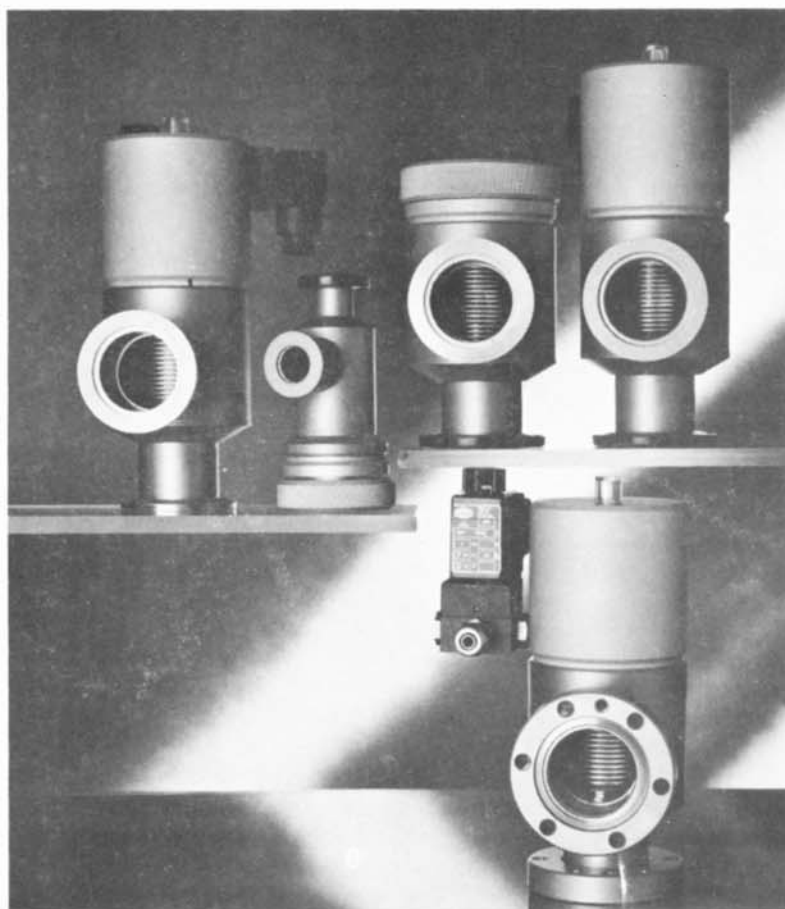


- SNP coarse vacuum leak detector system
- HLT 100 helium leak detector
- HLT 160 helium leak detector
- Frigo Sniff RXS 200 (for R134 a)

**Balzers Hochvakuum Ges. m.b.H.**  
 Diefenbachgasse 35  
 A-1150 Wien  
 Tel. (0222) 894 17 04, 894 17 05  
 Telefax (0222) 894 17 07



# IEVT



• **VAKUUMSKI SISTEMI:**

ročno ali računalniško krmiljeni

• **VAKUUMSKE KOMPONENTE:**

črpalke, merilniki, ventili, spojke, povezovalni in drugi elementi

## IEVT

INŠTITUT  
ZA ELEKTRONIKO  
IN VAKUUMSKO  
TEHNIKO p.o.

TESLOVA ULICA 30, POB 59, 61111 LJUBLJANA,  
SLOVENIJA  
TELEFON: (061) 267-341, 267-377, 263-461,  
TELEFAX: (061) 263-098, TELEX: 39714 IEVT



## PRODAJNI PROGRAM

### Vakuumske črpalke:

- ❖ rotacijske vakuumske črpalke in pribor - eno in dvostopenjske, od 1 do 1200 m<sup>3</sup>/h
- ❖ Roots vakuumske črpalke od 150 do 13.000 m<sup>3</sup>/h
- ❖ črpalke z zapiralno loputo, eno in dvostopenjske, do 250 m<sup>3</sup>/h
- ❖ dvostopenjske membranske in ejektorske vakuumske črpalke
- ❖ difuzijske črpalke od 40 do 50.000 l/s
- ❖ turbomolekularne črpalke od 50 do 3.500 l/s in pribor
- ❖ sorpcijske črpalke, kriočrpalke, ionsko-getrske in sublimacijske titanske črpalke

### vakuumski črpalni sistemi:

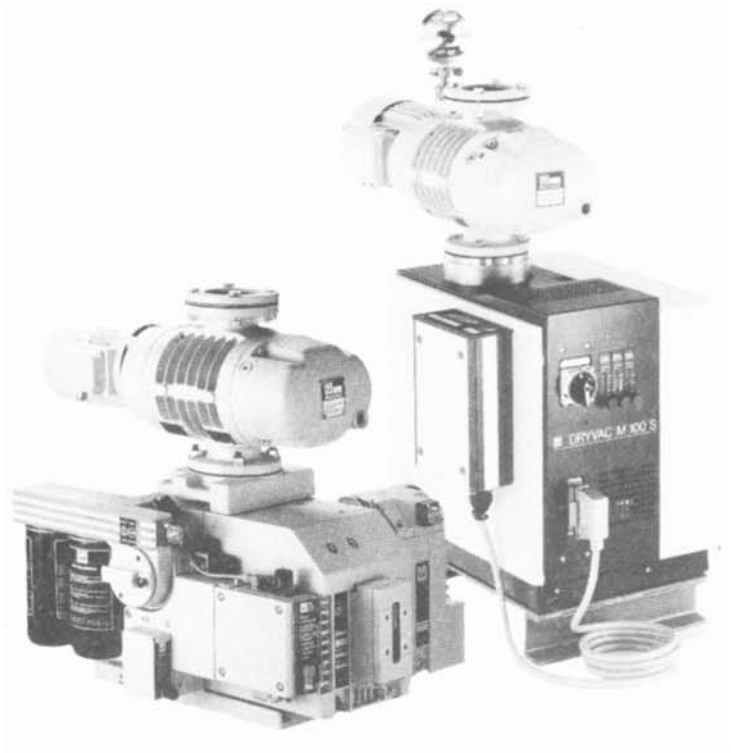
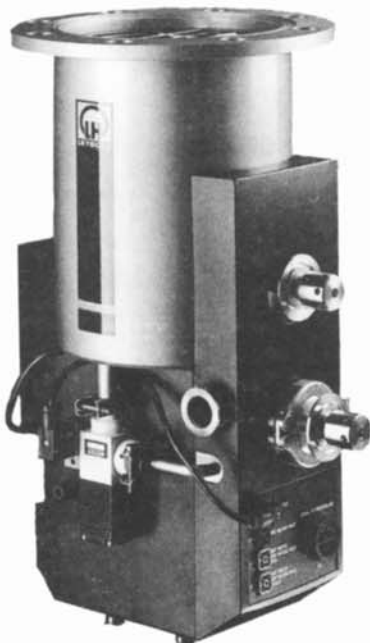
- za kemično in drugo industrijo

### vakuumski ventili:

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

### vakuumske prirobnice:

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



### mehanske in električne prevodnice

### merilniki vakuuma in kontrolni instrumenti:

- od  $1 \cdot 10^{-12}$  do 2.000 mbar, absolutni ali merilniki delnih tlakov

### procesni regulatorji

### detektorji netesnosti (prepuščanja) in sistemi

- helijski, frigenjski detektorji

### masni spektrometri in pribor

- od 1 do 200 ame

### IZDELAVA STROJEV IN TEHNOLOGIJE ZA:

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

## ZASTOPSTVO IN SERVIS

# MEDIVAK

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

## PRODAJA

# TEAM TRADE

Poštni naslov: TEAM TRADE,  
61241 Kamnik, p.p. 43, Slovenija

Pisarna: 61000 LJUBLJANA  
Cesta v Rožno dolino 42  
Telefon (061) 274-123  
Telefax (061) 274-125  
Račun SDK 50140-601-85343

**NDT - KONTROLA BREZ PORUŠITVE MATERIALA****OPTIČNA KONTROLA****- OLYMPUS, JAPONSKA**

- ❖ ogledala in povečala, endoskopi in fibroskopi, foto in TV dokumentacija ter TV kontrola cevi
- ❖ posebni prenosni aparati za optično kontrolo površine vseh vrst materialov s povečavo do 1000-krat
- ❖ metalurški in ostali mikroskopi

**Kontrola s penetrantskimi tekočinami****- HELLING, ZRN**

- ❖ MET-L-CHEK rdeče-beli in fluorescentni penetranti
- ❖ STANDARD CHEK penetranti, SUPER CHEK penetranti za visoke temperature, BY LUX penetranti
- ❖ kontrolni etaloni in aparati, ročni, pol-avtomatski in avtomatizirani sistemi
- ❖ UV luči za fluorescentno metodo

**Magnetna kontrola - HELLING, ZRN**

- ❖ oprema za magnetiziranje, permanentni magneti, ročni elektromagneti, prenosne enote - do 4000 A
- ❖ standardna stacionarna oprema in izdelava opreme po naročilu ter popolnoma avtomatizirana oprema
- ❖ aparati za demagnetiziranje, kontrolni aparati in etaloni
- ❖ sredstva za kontrolo: prahovi in suspenzije raznih barv in velikosti, UV luči za fluorescentno metodo

**Kontrola z vrtnčastimi tokovi - ROHMANN, ZRN****in ultrazvočna kontrola - PANAMETRICS, ZDA/ZRN**

- ❖ prenosni aparati za kontrolo materialov, merilniki debelin materialov



- ❖ visokofrekvenčni prenosni in stacionarni aparati, popolnoma avtomatizirani linijski sistemi
- ❖ vse vrste sond in pribora

**Radiografska kontrola - ANDREX, DANSKA, - HELLING, ZRN, - GRAETZ, ZRN**

- ❖ prenosni RTG aparati do 300 kV, stacionarni RTG aparati do 450 kV
- ❖ aparati za gama-radiografijo IR 192, CO 60 in pribor, izotopska polnjenja IR 192, CO 60 in ostalo
- ❖ radiografski pribor, aparati za pregled RTG filmov - iluminatorji
- ❖ radiološka zaščita - dozimetri
- ❖ konstrukcija in izdelava foto-RTG laboratorijev v vozilih, zabojnikih in drugih prostorih

**Industrijski RTG filmi in kemikalije - RAZLIČNI PROIZVAJALCI****Kontrola netesnosti / prepuščanja****- LEYBOLD, ZRN, - HELLING, ZRN**

- ❖ helijevi, freonski in ultrazvočni detektorji
- ❖ s fluorescentnimi tekočinami

**Analize materialov****- SPECTRO, ZRN, - LEYBOLD, ZRN**

- ❖ spektralne analize raznih vrst materialov:
  - optično emisijski spektrometri
  - rentgensko fluoroscentni spektrometri
- ❖ masni spektrometri za analizo raznih vrst plinov
- ❖ aparati za analizo tekočin in plinov
- ❖ pribor

**Druge vrste NDT kontrole - HELLING, ZRN, - MES, HOČE, - TEMPIL DIVISION, ZDA**

- trdote, hrapavosti, izolacije, vlažnosti, kontrola kvalitete in namazanosti ležajev
- debelin in kvalitete premazov ter zaščit na kovinah
- temperature - TEMPILSTIK in digitalni merilniki - DRUGI MERILNIKI

**TEAM TRADE** d.o.o.

Poštni naslov: TEAM TRADE, 61241 Kamnik, p.p. 43, Slovenija

 Pisarna: 61000 LJUBLJANA  
 Cesta v Rožno dolino 42  
 Telefon (061) 274-123  
 Telefax (061) 274-125  
 Račun SDK 50140-601-85343

# Samo najboljši instrumenti



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

 **KemoAnalitika**

Rožna dolina V/24, 61000 Ljubljana  
tel.: (061) 261-957, 274-231, fax 123-1230