

VAKUUMIST

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

LJUBLJANA, SEPTEMBER 94

letnik 14, št. 3, 1994



40 let masne spektrometrije v Sloveniji

VSEBINA

- Hibridni večsektorski masni spektrometer (D. Žigon)

- Ultra- in ekstremno visoki vakuum (J. Gasperič)

- Nizkoenergijski pospeševalnik za analizo materialov (M. Budnar)

- Zgodovina raziskovanja "katodnih žarkov" in (katodnega) razprševanja kovin (S. Južnič)

- NASVETI

Slika na naslovni strani prikazuje masni spektrometer AutospecQ (Fisons, VG Analytical Manchester), ki ga že nekaj let uporabljajo v Laboratoriju za masno spektrometrijo na Institutu "Jožef Stefan". Nakup te sodobne in zelo drage naprave so sofinancirali: Ministrstvo za znanost in tehnologijo, Lek, Krka, Kemijski inštitut in Fakulteta za naravoslovje in tehnologijo. Konec septembra smo na Institutu "Jožef Stefan" praznovali 40-letnico masne spektroskopije v Sloveniji.

OBVESTILO

NAROČNIKE VAKUUMISTA prosimo, da čim prej poravnate naročnino za leto 1994.

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

SPONZORJI VAKUUMISTA:

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

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

HIBRIDNI VEČSEKTORSKI MASNI SPEKTROMETER

Dušan Žigon, Institut "Jožef Stefan", Jamova 39, 61111 Ljubljana

Hibrid Multisector Mass Spectrometer

ABSTRACT

Mass spectrometry techniques have proven to be useful for addressing a wide variety of analytical problems and structure determination. This article provides an introduction to instrumental aspects and ion optics of sector mass spectrometers. Configurations of tandem sector instruments are introduced and discussed in the context of the requirements of different experiments. The use of AutospecQ mass spectrometer, which is installed in J. Stefan Institute, for analytical applications is also introduced and parts of instrument are described.

POVZETEK

Masna spektrometrija je vsestransko uporabna pri reševanju analitskih problemov in določanju struktur molekul. V tem prispevku so opisane osnove masnospektrometrične določitve in sestavni deli tandemskega sektorskega instrumenta. Posebej je predstavljen sodobni masni spektrometer AutospecQ, ki ga uporabljamo v laboratoriju za masno spektrometrijo na Institutu "Jožef Stefan" za raziskovalno in analitsko delo.

1 UVOD

Namen tega prispevka je predstaviti različne možnosti uporabe masnega spektrometra in obrazložiti rezultate meritev, ki jih lahko izvedemo z njim. Med vsemi spektroskopskimi tehnikami dobimo z masnim spektrometrom na podlagi spektrov najbolj raznovrstne informacije o strukturi molekule organske spojine. Raznovrstne podatke dobimo zaradi številnih instrumentalnih možnosti in poti, da pridemo s pomočjo masnega spektrometra do zelenih informacij o vzorcu. Sodobni masni spektrometri omogočajo s svojo konstrukcijsko zasnovo različne načine merjenja vzorca, s katerimi dobimo številne informacije o strukturi ionov in molekul. Prilagojenost posameznih delov masnega spektrometra zahtevam analize je omogočena z izbiro: a) različnih uvajalnih sistemov za vzorce, b) različnih metod ionizacije, c) možnosti snemanja spektrov različnih vrst ionov (stabilnih, metaštabilnih, ionov z večimi naboji, itd.). Velika pestrost instrumentalnih tehnik omogoča izbiro optimalnega analitskega postopka z masnim spektrometrom.

Poenostavljeno povedano, v masnem spektrometru se izvršita dva osnovna procesa. To sta tvorba ionov v plinski fazi iz nevtrálnih molekul in ločevanje ionov glede na maso in njegov naboj, to je m/z . Masni spektrometer je torej instrument, ki v plinski fazi ionizira molekule, nastale ione loči po masah in nabojih ter izmeri njihovo vsebnost. Zapis takšne masnospektrometrične meritve imenujemo masni spekter in nam omogoča identifikacijo komponent v vzorcu.

Posamezni deli spektrometra, s katerimi opravljamo te funkcije, so na kratko opisani v nadaljevanju.

2 Izvir ionov

Izvir ionov je področje masnega spektrometra, v katerem iz molekul organskih spojin tvorimo ione. V izviru ionov lahko pri ionizaciji določene spojine nastanejo ioni z različno elementarno sestavo in z različnimi vrednostmi m/z . Ioni z enako elementarno sestavo (isti m/z) pa so lahko strukturno različni in se razlikujejo po vsebnosti notranje energije, ki so jo prejeli pri ionizaciji. Zaradi različne vsebnosti notranje energije delimo ione glede na čas preleta iona od izvira ionov do detektorja masnega spektrometra, na:

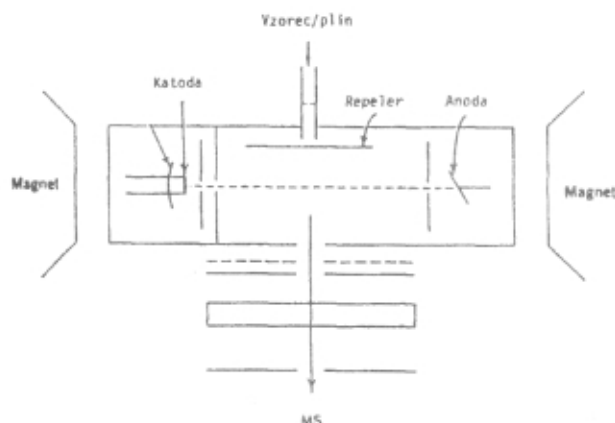
- stabilne ione (z življenjsko dobo $\tau > 10^{-5}$ s),
- metastabilne ione ($10^{-5} > \tau > 10^{-6}$ s) in
- nestabilne ione ($\tau < 10^{-6}$ s).

Ioni se zadržujejo v izviru ionov približno 10^{-6} s in potrebujejo za prelet skozi spektrometer 10^{-5} s. Pri masni analizi stabilnih ionov izmerimo jakost signala ionov in njihove vrednosti m/z . Zapis masne meritve imenujemo masni spekter merjene spojine. Masni spekter nam daje podatke (m/z in intenziteto) o stabilnih ionih in o fragmentih nestabilnih ionov, ki se razgradijo v izviru ionov.

Za ionizacijo molekul v plinski fazi lahko uporabimo različne ionizacijske metode [1]. V tem delu bom opisal le glavne in obenem najbolj široko uporabne.

2.1 Ionizacija z elektroni

V ionizacijski komori obstreljujemo molekule v plinski fazi s curkom elektronov, emitiranih iz vroče katode. Molekule spojin v plinski fazi interagirajo z elektroni v področju med katodo in anodo (Slika 1). Nekatere molekule pri tem izgubijo elektron in postanejo nosilci pozitivnega naboja. Verjetnost ionizacije z elektroni je relativno majhna, saj se v povprečju



Slika 1. Shema izvira za ionizacijo z elektroni

ionizira vsaka stotisoča molekula. Reakcijo ionizacije molekule M predstavimo kot:



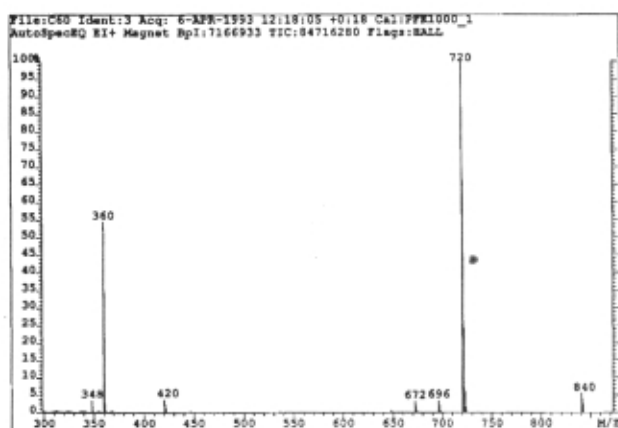
S simbolom $M^{\cdot+}$ označujemo molekulski ion-radikal, t.j. obenem pozitivni ion in radikal, ker so organske molekule sodo elektronske. Nastali ion ima enako maso kot nevtralna molekula in ga imenujemo molekulski ion. Proces, ki je nasproten tvorbi pozitivnih ionov, je zajetje elektrona v molekuli v plinski fazi, kar daje negativni ion radikal



Ta proces je manj pogost. Zato se bom v tem delu osredotočil le na ione s pozitivnim nabojem.

Ionizacijska energija ustreza energiji, potrebni za odstranitev elektrona z najvišje zasedene molekulske orbitale v molekuli M. Za ionizacijo večine organskih spojin zadošča že 7 do 13 eV, kar je ionizacijska energija teh spojin. Molekule v plinski fazi navadno obstreljujemo z elektroni energije 40 do 100 eV. Zato je energija, ki jo sprejme molekula od elektrona, večja od ionizacijske energije te molekule. Presežna energija v molekulskem ionu $M^{\cdot+}$ povzroči cepitev vezi in s tem disociacijo molekulskega iona v fragmentne ione. Molekulski ion disociira, tako da se odcepi radikal: $M^{\cdot+} \rightarrow A^{\cdot+} + B^{\cdot-}$ ali molekula: $M^{\cdot+} \rightarrow C^{\cdot+} + D^{\cdot-}$.

Delca B in D nista nosilca pozitivnega naboja in ju zato ne določamo v nadaljnjem procesu analize z masnim spektrometrom. Fragmentni ioni ($A^{\cdot+}$ ali $C^{\cdot+}$), katerih delež je pri ionizaciji z elektroni praviloma velik, dajejo potrebne informacije o strukturi preiskovane molekule spojine iz vzorca.



Slika 2. Masni spekter fulerena C_{60} , dobljen z ionizacijo z elektroni

S preprostim zgledom masne analize fulerena bomo ilustrirali uporabo ionizacije z elektroni in ionske zvrsti, ki pri tem nastanejo. Na sliki 2 je prikazan masni spekter vzorca fulerena, dobljen pri ionizaciji z elektroni. Pri ionizaciji fulerena z elektroni dobimo enostavni EI masni spekter, ki vsebuje poleg vrha

molekulskega iona C_{60} pri m/z 720 in vrha molekulskega iona C_{70} pri m/z 840 le še nekaj vrhov. Vrhova pri m/z 360 in m/z 420 predstavljata ione z dvema nabojema molekul C_{60} in C_{70} . Fragmentni ioni pri m/z 696 in 672 pa nastanejo z odcepljanjem dveh oz. štirih ogljikov iz molekulskega iona.

2.2 Kemijska ionizacija in ionizacija s hitrimi atomi ali ioni

Veliko organskih spojin je nehlapnih, polarnih, temperaturno neobstoje ali pa imajo visoko molekulsko maso (preko 1000 masnih enot). Takšne spojine ponavadi ioniziramo z "mehkima" ionizacijskima tehnikama, kot sta kemijska ionizacija in ionizacija s hitrimi atomi ali ioni (FAB). Pri teh sekundarnih ionizacijskih tehnikah nastanejo predvsem protonirani molekulski ioni MH^+ . Ker je prenos energije na ione pri "mehki" ionizaciji mnogo manjši, je zato tudi fragmentacija v večini primerov slabša. Zato na podlagi masnih spektrov, ki jih dobimo pri "mehkih" ionizacijskih postopkih, v večini primerov ne moremo identificirati spojine ali določiti njene strukture.

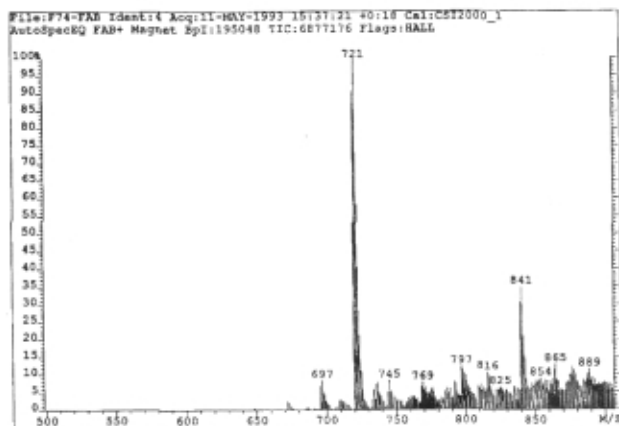
Kemijska ionizacija poteka pri reakciji med ioni reaktantnega plina in molekulami vzorca v izviru ionov. Plin se ionizira z elektroni (EI), t.j. pri emisiji elektronov iz vroče Re ali W katodne žice. Reaktantni plin uvajamo v izvir ionov masnega spektrometra pri tlaku 100 Pa in molekule te tega plina ioniziramo z elektroni. Pri takem tlaku je pogostost trkov ionov plina z nevtralnimi molekulami plina zelo velika. Ioni reaktantnega plina lahko skupaj s sekundarnimi ioni, ki nastanejo pri ionsko-molekulskih reakcijah v plinski fazi, ionizirajo molekule vzorca v izviru ionov. Izdatnost kemijske ionizacije oz. jakost ionskega toka je primerljiva z EI. Kot reaktantni plin največkrat uporabljamo metan, izobutan, amoniak in inertne pline.

Ionizacija molekul s hitrimi atomi ali ioni je zelo enostavna in praktična "mehka" ionizacijska metoda. V ta namen raztopimo vzorec v tekočem, težko hlapnem organskem topilu - matrici (glicerolu, 3-nitrobenzil alkoholu, dietil aminu ipd.), nanesemo na kovinsko tarčo s površino 10 mm² in obstreljujemo s hitrimi atomi oz. ioni. Difuzija molekul vzorca na površino kapljice raztopljenega vzorca je dovolj hitra, da omogoča stalno obnavljanje površine kapljice in s tem stabilen curek sekundarnih ionov organske spojine. Površino kapljice obstreljujemo s curkom hitrih Ar atomov ali Cs ionov s kinetično energijo 8 do 30 keV, in z masnim separatorjem analiziramo sekundarne ione, izbite iz zmesi topila in vzorca.

V masnih spektrih, dobljenih z mehkiimi ionizacijskimi metodami, je poleg vrhov protoniranih molekulskih ionov malo fragmentnih ionov, kar otežuje identifikacijo spojin v vzorcu na osnovi masnega spektra.

Tako dobimo pri ionizaciji s hitrimi delci (Cs^+) istega vzorca fulerena FAB masni spekter, ki je prikazan na sliki 3. V primerjavi z EI spektrom lahko ugotovimo, da je relativna intenziteta vrha C_{70}^+

15-krat večja. Razlog za to veliko spremembo razmerja vrhov C_{60}^+ / C_{70}^+ še ni raziskan /2/. Masni spekter FAB vsebuje veliko manj fragmentnih ionov, kar je značilno za "mehke" ionizacijske postopke.



Slika 3. Masni spekter fullerena C_{60} , dobljen z ionizacijo s hitrimi atomi (FAB)

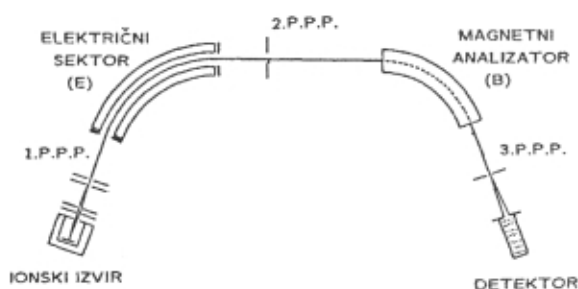
Druge ionizacijske metode se v organski masni spektrometriji bolj redko uporabljajo in so namenjene analizi specifičnih spojin, zato jih ne bomo naštevali v tem splošnem pregledu.

Ione, ki nastanejo v ionizacijski komori, potisnemo skozi izhodno režo izvira ionov z napetostjo na repelerju in pospešimo v analizatorski prostor.

3 Masni analizator

Analizatorsko polje je področje masnega spektrometra, v katerem se ioni ločujejo po masah in naboju.

Masne spektrometre v glavnem razlikujemo glede na vrsto masnega analizatorja /3/. To je delitev masnih spektrometrov po energijskem režimu potovanja ionov skozi spektrometer in principu ločitve ionov v analizatorju po masah in naboju (m/z). Med masnimi analizatorji so najbolj razširjeni: sektorski magnetni analizator, kvadrupolni masni filter, analizator na prelet ionov in ionsko ciklotronski analizator. Tukaj bomo na kratko opisali le osnove ločitve ionov



Slika 4. Shema sektorskega masnega spektrometra z dvojno fokusacijo

v sektorskem instrumentu z magnetnim analizatorjem kot najbolj pogostim v masnih spektrometrih.

Princip delovanja masnega spektrometra z uklonom ionov v magnetnem polju je prikazan na sliki 4.

Ion m_1^+ , ki nastane pri ionizaciji v izvira ionov, v prvi stopnji masnospektrometrične analize pospešimo s pospeševalno napetostjo V ($V=2-8$ kV). Pospešeni ion ima kinetično energijo:

$$\frac{m v^2}{2} = z V, \quad (1)$$

kjer m predstavlja maso iona, v hitrost iona, z naboj iona in V padeč napetosti pri pospeševanju ionov. Naboj iona z vključuje produkt elektrostatskega naboja e ($1,6 \times 10^{-19}$ As) in število enot naboja z' . Energijsko nehomogenost ionov pred prehodom v magnetno polje popravimo z električnim sektorjem. Električni sektor prepusti vse ione, ki imajo enako kinetično energijo. Energijsko homogeni ioni, ki vstopajo v magnetni analizator, se v magnetnem polju ločijo po masah oz. točneje po razmerju mase in naboja iona (m/z). Posamezen ion doseže detektor z magnetnim poljem B , skozi katerega se giblje po krožnici s polmerom r , pri čemer velja zveza:

$$\frac{m}{z} = \frac{B^2 r^2}{2 V} \quad (2)$$

S spreminjanjem B ali V torej ločujemo ione z različnimi masami in nabojem. Z zveznim spreminjanjem gostote magnetnega polja ali pospeševalne napetosti dobimo na kolektorju delne curke ionov. Iz izraza (2) izhaja, da se pri danih eksperimentalnih pogojih (B , V , r) poti lažjih ionov bolj "ukrivijo" kot poti težjih. Snemanje masnih spektrov s spreminjanjem pospeševalne napetosti je na prvi pogled enostavnejše, ker hitreje in lažje kontroliramo parametre snemanja. Vendar veliko spreminjanje pospeševalne napetosti privede do večjih sprememb pogojev v izvira ionov in s tem prevelikih izgub ionov, zato običajno snemamo masne spektre s spreminjanjem jakosti magnetnega polja.

Po masni separaciji ioni prehajajo skozi izstopno režo analizatorskega polja in z relativno visoko energijo priletijo v detektor. Detektor je prav tako zelo pomemben del masnega spektrometra, s katerim je optimizirana občutljivost in dinamično območje spektrometra. V masnih spektrometrih se uporablja kot detektor elektronska oz. fotoelektronska pomnoževalka ali njena polprevodniška izvedba chaneltron. Detekcijski sistemi merijo tokove ionskih curkov do jakosti 10^{-17} A. S pomnoževalko ojačimo signal do 10^9 -krat.

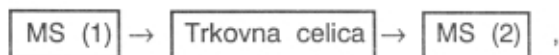
Izhodne napetostne signale, ki ustrezajo ionskemu toku posameznih m/z , digitaliziramo in shranimo v pomnilniško enoto računalnika. Iz tako shranjene

informacije o masni analizi dobimo z nadaljnjo obdelavo podatkov masni spekter, kromatogram na osnovi ionskega toka; masni spekter lahko primerjamo z masnimi spektri iz zbirke ali ga kvantitativno analiziramo. Z računalnikom krmilimo in nastavljamo parametre posameznih enot spektrometra. Poseben pomen ima računalnik v tandemski masni spektrometriji, ker omogoča sinhronizirano snemanje večsektorskega masnega spektrometra.

S sklopitvijo različnih masnih analizatorjev ob hkratni kompjuterizaciji masnih spektrometrov se je razvila nova tehnika: sklopitvena masna spektrometrija ali na kratko MS/MS, ki je danes nepogrešljiva v analitski kemiji in pri študiju ionov v plinski fazi. Na ta način dobimo s sklopitveno masno spektrometrijo MS/MS še bolj izčrpne podatke o strukturi molekule /4/.

4 Tandemska masna spektrometrija (MS-MS)

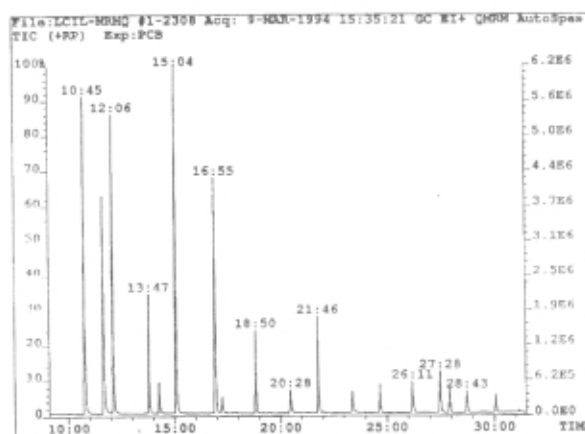
Razgradnja stabilnih ionov lahko poteka tudi izven izvira ionov pri trkih ionov z nevtralnimi molekulami plina. Pri MS/MS navadno izberemo z magnetnim sektorjem določen stabilen reaktantni ion M^+ in ga aktiviramo s trki z molekulami trkovnega plina, da razpade v produktne ione, ki jih nato izmerimo s pomočjo elektrostatskega ali kvadrupolnega analizatorja. Poenostavljeno ponazorimo eksperiment z modelom:



v katerem je trkovna celica nameščena med dvema masnima analizatorjema, označenima z MS (1) in MS (2). V trkovni celici se reaktantni ion, ki ga izberemo z MS(1), pri interakciji z molekulami plina razgradi v produktne ione, ki jih analiziramo z MS(2).

Tandemska masna spektrometrijo uporabljamo pri študiju struktur ionov v plinski fazi, analizah zmesi in določanju spojin v sledovih. Največjo uporabnost ima postopek MS-MS v analitiki zmesi v kombinaciji s plinsko kromatografijo (GC). Z navadno povezavo plinskega kromatografa in masnega spektrometra (GC-MS) v mnogih primerih ne dosežemo zadovoljive selektivnosti komponent v zmesi. Z GC-MS-MS je mogoče določiti komponente, ki se iz kromatografske kolone istočasno eluirajo, ker postopek omogoča veliko selektivnost in občutljivost analitske metode.

Zgled uporabe GC-MS-MS tehnike ponazarja kromatogram na sliki 5, ki predstavlja določanje polikloriranih bifenilov (PCB) v reki Krupici. Določitev teh človeku škodljivih strupenih organskih spojin /5/, ki so prisotne v vzorcu v koncentracijskem območju 1 $\mu\text{g}/\text{kg}$ (1 ppb), dosežemo z opazovanjem izbranih reakcij v plinski fazi (Multiple Reaction Monitoring, MRM), kjer detektiramo le produktne ione, ki nastanejo z razgradnjo ionov, značilnih za PCB /6/: $m^+ \rightarrow (m - ^{35}\text{Cl})^+ + ^{35}\text{Cl}$.



Slika 5. Kromatogram, dobljen na osnovi ionskega toka, izmerjenega pri opazovanju izbranih reakcij v plinski fazi (MRM), ki nastopijo pri razgradnjah ionov polikloriranih bifenilov: $m^+ \rightarrow (m - ^{35}\text{Cl})^+ + ^{35}\text{Cl}$

5 Masni spektrometer AutospecQ (VG Analytical)

Vsi prikazani rezultati so bili izmerjeni z masnim spektrometrom AutospecQ (Fisons, VG Analytical, Manchester) v laboratoriju za masno spektrometrijo na Institutu "Jožef Stefan". V nadaljevanju bomo na kratko opisali masni spektrometer AutospecQ, ki je nova pridobitev vrhunske analitske opreme v Sloveniji.

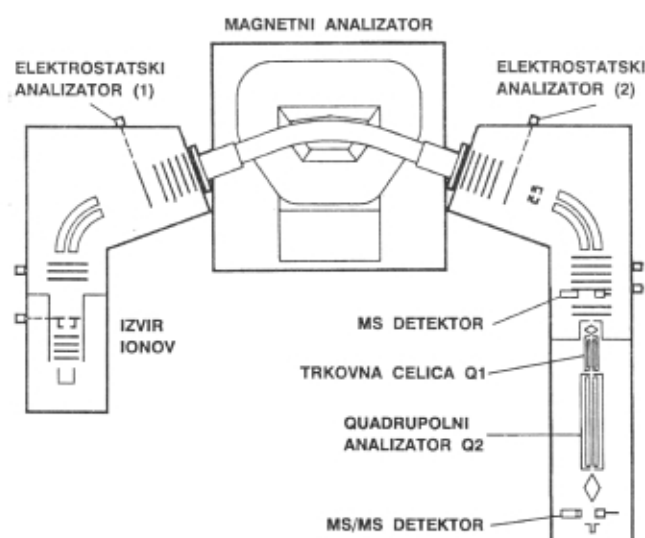
AutospecQ je hibridni večsektorski masni spektrometer, sestavljen iz treh sektorjev, ki si sledijo v zaporedju: elektrostatski analizator (ESA-1), magnetni analizator (B) in drugi elektrostatski analizator (ESA-2), ter dveh kvadrupolnih analizatorjev (Q1 in Q2, Slika 6). Sektorski analizatorji so razvrščeni tako, da se ionski curek ukloni v vsakem analizatorju v isti smeri, celotni odklon žarka je 180° . Sektorski kot obeh ESA je $72,5^\circ$, magnetnega analizatorja pa 35° . Masno območje pri največji pospeševalni napetosti 8000 V je 4500 masnih enot. Veliko hitrost snemanja spektra, ki je lahko 0,5 sekunde/masno dekada, omogoča magnetni analizator z lameliranimi jedri, ki preprečuje nasičenje magneta in zmanjša njegovo histerezo na minimum.

Elektronske leče za vertikalno in horizontalno usmerjanje curka ionov so nameščene ob celotni poti ionskega žarka med analizatorji. Z njimi optimiziramo prepustnost in obliko curka ionov in masno ločljivost instrumenta. Masna ločljivost je definirana kot najmanjša razlika mas, ki jih še lahko ločimo, tako da se vrhova, ki pripadata tema sosednjima masama, prekrivata v podnožju največ za 10 odstotkov. Masna ločljivost $m/\Delta m$ masnega

spektrometra AutospecQ je 5000:1 v prvem gorišču ionskega žarka za magnetom in 60000:1 v drugem gorišču za ESA-2.

Kvadrupolna analizatorja končujeta konfiguracijo instrumenta, pri čemer prvi kvadrupol deluje le v radiofrekvenčni modulaciji kot fokusirajoča trkovna celica. Drugi kvadrupolni analizator pa ima funkcijo masnega analizatorja.

Ione, ki dosežejo kolektor, detektiramo s fotopomnoževalko. Nameščena je zunaj optične osi ionov in jih detektira posredno z dvema konverznima dinodama in fosfornim zaslonom. To ji zagotavlja dolgo življensko dobo in linearno odzivnost na ione s pozitivnim in negativnim nabojem v širokem masnem območju.



Slika 6. Shema hibridnega trisekorskega masnega spektrometra AutospecQ (VG-Analytical)

5.1 Vakuumski sistem masnega spektrometra AutospecQ

Tlak v analizatorskem delu instrumenta je 10^{-5} Pa. Takšen vakuum je potreben zato, da omogočimo prelet ionov od izvira do detektorja brez trkov z drugimi molekulami ali ioni v vakuumski cevi. V AutospecQ vzdržujemo potrebni vakuum s tremi rotacijskimi in štirimi difuzijskimi črpalkami.

Pri uvajanju vzorca se poveča tlak v izvira ionov. Zato potrebujemo v tem delu spektrometra posebej učinkovit črpalni sistem, da zmanjšamo tlak molekul vzorca v področju okoli ionizacijske komore. S tem preprečimo ponovno uhajanje molekul vzorca v ionizacijsko celico, zaščitimo katodo in zmanjšamo verjetnost nezaželenih trkov ionov z molekulami residualnega plina.

Izvir ionov in analizatorski del črpamo diferencialno, tako da lahko izvajamo meritve celo pri uvajanju 10ml/min plinastega vzorca. To dosežemo z veliko difuzijsko črpalko v izvira ionov s črpalno hitrostjo 700 l/s. Delovni tlak v izvira ionov je običajno 10^{-3} Pa.

Analizatorski del evakuiramo s tremi difuzijskimi črpalkami, ki imajo hitrost črpanja 280 l/s.

Izvir ionov je zasnovan tako, da omogoča uporabo različnih ionizacijskih tehnik, kot so ionizacija z elektroni (Electron Ionization-El), kemijska ionizacija (Chemical Ionization-CI) in neposredna kemijska ionizacija (Desorptive Chemical Ionization DCI), FAB in ionizacija s hitrimi atomi s konstantnim pretokom (Continuous Flow FAB, CF-FAB).

Z izbiro ustrezne ionizacijske tehnike lahko analiziramo tudi polarne in termično nestabilne organske spojine. Konstrukcija izvira ionov v AutospecQ dovoljuje hitro menjavo izvirov ter njihovo čiščenje ali zamenjavo katode.

5.2 Elektronski in regulacijski sistem masnega spektrometra AutospecQ

Masni spektrometer AutospecQ upravljamo z elektronskimi enotami, ki so vodene računalniško preko treh mikroprocesorjev vmesnika. Mikroprocesor izvira ionov usklajuje delovanje izvira in vakuumskega sistema. Z drugim mikroprocesorjem kontroliramo delovanje magnetne enote, reguliramo spreminjanje polarnosti magnetnega polja za ione s pozitivnim in negativnim nabojem ter merimo gostoto magnetnega polja. Napajanje električnih sektorjev in elektronskih leč je vodeno z mikroprocesorjem, ki uravnava enoto za pot ionskega curka. V tej enoti je tudi napajalnik z nizko enosmerno napetostjo za nastavev položaja rež, delovanja relejev in napajanja grelnikov. Vmesna enota med računalnikom in masnim spektrometrom SIOS (Spectrometer Input Output System) ima precizijski digitalno-analogni pretvornik. Operacijski sistem z oznako OPUS, ki je naložen na delovni postaji Waxstation 3100 (Digital Equipment Corporation), je hitra in interaktivna programska oprema za masni spektrometer AutospecQ. OPUS opravlja dvojno nalogo: upravljanje in krmiljenje masnega spektrometra in interaktivno zajemanje ter obdelavo podatkov. Računalnik omogoča hitro procesiranje ionskih kromatogramov in masnih spektrov.

Računalnik posreduje rezultate v grafični obliki ali v tabelarnem zapisu. Masne spektre lahko interpretiramo z uporabo zbirke masnih spektrov NIST (National Institute of Standards and Technology, Washington, D.C.), ki vsebuje 50000 masnih spektrov organskih spojin. Iskalni sistem opravi primerjavo izmerjenega spektra s spektri referenčnih spojin v zbirki.

Obdelava masnih spektrov je velik problem, ki je rešljiv le z dovolj hitrimi in zmogljivimi računalniki. Že obsežna zbirka masnih spektrov NIST zavzema veliko pomnilniškega prostora v računalniku. Zahteva pa tudi iskalni program, ki omogoča hitro primerjavo spektra vzorca z referenčnim spektrom v zbirki.

5.3 Analitske sposobnosti masnega spektrometra

Pomembna značilnost masnega spektrometra Auto-specQ je njegova velika občutljivost, saj za meritev zadostuje že μg ali celo nekaj ng vzorca. Nasploh je masna spektrometrija analitska metoda, ki nam daje največ informacij o vzorcu ob najmanjši možni količini slednjega. To s pridom izkoriščamo v analitiki sledov nečistoč, strupov in aditivov npr. v zdravilih, pitni vodi in živilih. Hitro in ekonomično analiziramo le majhno količino vzorca. Ob uporabi drugih, manj občutljivih analitskih metod, bi morali predelati ustrezno večje količine preiskovane snovi.

Masna spektrometrija je nepogrešljiva v organski kemiji, biokemiji, kemiji okolja, geologiji in hidrologiji, farmacevtski in klinični kemiji, kemiji živil in pijač, kontroli poživil, kriminalistiki, sodni medicini, procesni

tehnologiji in na številnih področjih naravoslovnih raziskav.

6 Literatura

- /1/ J. R. Chapman, Practical Organic Mass Spectrometry, John Wiley & Sons, Chichester, 1985
- /2/ J. M. Miller, L. Z. Chen, Rapid Comm. Mass Spectrom., 6, (1992), 184
- /3/ A. M. Lawson, Mass Spectrometry, Walter de Gruyter, Berlin, 1989
- /4/ K. L. Bush, G. L. Gilsh, S. A. McLuckey, Mass Spectrometry/Mass Spectrometry, VCH Publishers, New York, 1988
- /5/ J. T. Borlakoglu, R. R. Dils, Chem. Br., 27, (1991), 815
- /6/ L. Zupančič-Kralj, J. Marsel, B. Kralj, D. Žigon, Analyst, 119, (1994), 1129

500 difuzijskih črpalk za tujega kupca v manj kot dveh letih

V obdobju reorganizacije se je na Inštitutu za elektroniko in vakuumsko tehniko (IEVT) formiral nov oddelek z imenom, ki opredeljuje njegovo področje delovanja - **Vakuumski sistemi in komponente**. V manj kot dveh letih obstoja je bilo vloženih veliko naporov in osebne iniciative za pridobitev naročil in dela. Po razpadu Jugoslavije so za skupino, kakršna je, domače potrebe po storitvah s področja vakuumske tehnike postale premajhne. Zato so se njeni sodelavci odločili za dolgoročni cilj, ki ga še vedno gojijo, to je pridobiti si posel (razvoj, proizvodnja, servis ...) in ime tudi v tujini. Navezanih je že več stikov z uporabniki vakuumske opreme v Italiji in Nemčiji, ponudbe pa gredo tudi v Avstrijo, na Hrvaško in druge evropske države. Osnovni tehnološki sposobnosti oddelka sta odlična delavnica in izdelava hermetičnih spojev, predvsem s postopki varjenja (TIG in mikroplazma), niso pa jim neznane niti druge tehnologije iz bogate zakladnice znanja IEVT. Prvi njihovi izdelki so bili nekateri VV-ventili, male difuzijske črpalke in spojni elementi - vse iz nerjavnega jekla, zvarjeno po postopku TIG. Med večjimi in uspešnimi deli, ki so jih člani opravili v času svojega obstoja, naj omenimo predvsem naslednje:

- izdelava vodno hlajenega recipienta zvonaste oblike ($\phi 800 \times 1000$ mm) iz nerjavnega jekla za naparevalno napravo Balzers v Iskri Vega,
- popravilo tunnelskega mikroskopa na IJS z reparaturnim varjenjem,
- izdelava difuzijskih črpalk $\phi 63$ iz nerjavnega jekla za italijansko firmo Galileo, delno po njihovih, delno že po svojih načrtih (322 kosov),
- razvoj difuzijske črpalke $\phi 100$ mm skupno z MZT (3 kosi),

- izdelava difuzijske črpalke $\phi 100$ mm za Galileo (130 kosov),
- izdelava difuzijske črpalke $\phi 63$ mm, izboljšana verzija, za Galileo (5 kosov),
- izdelava difuzijske črpalke $\phi 63$ mm, poenostavljena oblika, za Galileo (16 kosov),
- varjenje podsklopov različnih specialnih ventilov z mehovi in leak detekcija le-teh za IMP Trata d.o.o. (cca 4000 kosov),
- izdelava avtomatiziranega črpalnega sistema za istočasno merjenje treh difuzijskih črpalk (merilna metoda z zaslonko),
- zagon in meritve karakteristik difuzijske črpalke $\phi 650$ mm,
- izdelava različnih črpalnih sistemov po naročilu (več kot 10).

Mlada skupina, ki ji v zagnanosti daje zgled neumorni Marjan Drab, opravlja seveda še druga dela, kot npr. servis in zagone naprav, nudi pa tudi strokovno svetovanje. Še pred letom dni so se lotevali realizacije naročil po načelu "vse naredimo sami", sedaj pa že prehajajo na kooperantski način dela. Kljub recesiji na področju vakuumske tehnike jim je uspelo najti tržno nišo v prostoru Slovenije in sosednjih držav. Obvladujejo tako pilotno proizvodnjo kot tudi razvojno delo. Pri raziskavah in razvoju pričakujejo podporo MZT; v planu imajo razvoj ionskogeterske črpalke in sodelovanje pri gradnji slovenske linije tržaškega sinhrotrona. Skupina je aktivna tudi pri ustanavljanju Centra za vakuumsko tehniko in tehnologije - CVTT, kjer sta prednostni nalogi postavitve merilnega laboratorija in formiranje slovenskih standardov za področje vakuumske tehnike.

Andrej Pregelj

ULTRA IN EKSTREMNI VISOKI VAKUUM

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

ULTRA AND EXTREME HIGH VACUUM

ABSTRACT

The paper reviews the present stage of the generation of ultra high (UHV, 10^{-7} to 10^{-12} mbar) and extreme high vacuum (XHV, above 10^{-12} mbar). The construction material for the production of systems, the influence of surfaces, baking and outgassing on the ultimate pressure as well as pumps and modern vacuum gauges for UHV and XHV are discussed. As a synthesis of all described, at the end of the paper some shematical figures of UHV and XHV systems are shown.

POVZETEK

Članek podaja pregled sedanjega stanja na področju ustvarjanja ultravisokega (10^{-7} do 10^{-12} mbar) in ekstremno visokega vakuumu (nad 10^{-12} mbar). Obravnava materiale za gradnjo sistemov, vpliv površin, pregrevanja in razplinjevanja za doseganje končnih tlakov ter črpalke in sodobne merilnike za ti dve področji vakuumu. Kot sinteza vsega navedenega je na koncu še shematski prikaz nekaterih izvedb ultra- in ekstremno visokovakuumskih sistemov.

1 Uvod

Območje vakuumu, ki sega od atmosferskega tlaka do najnižjih, zaenkrat še nemerljivih tlakov, je dogovorno razdeljeno na posamezna področja. T.i. ultravisoki vakuum (UVV) zaseda tlačno področje od 10^{-7} do 10^{-12} mbar. Niže od 10^{-12} mbar je področje ekstremnega visokega vakuumu (EVV). Z začetkom UVV (nekako od leta 1950 dalje) je povezan tudi velik napredek v znanosti in tehnologiji. Poskuse s simulacijo vesolja, znanost o površinah⁽⁶⁾, razvoj polprevodniških integriranih vezij⁽¹⁴⁾ v mikroelektroniki, visokoenergijske pospeševalnike delcev, fuzijske reaktorje, visokoobčutljive fotoelektronke je omogočil že visoki vakuum. Vendar tudi to že postaja zgodovina, človek hoče še bolj prodreti v skrivnosti materije in vesolja. Pri teh raziskavah pa ne zadostujejo več ultra visokovakuumske razmere, ampak tlaki, nižji od 10^{-12} mbar, ki so danes že dosegljivi in tudi merljivi. Ekstremni visoki vakuum je vse bolj zanimiv za znanost o površinah. V prihodnje bodo elektronske komponente zgrajene tako, da bodo zlagali posamezne atome^(2,3). To pa zahteva ultra čiste površine podlag, tj. čistost površin na t.i. atomski ravni v ultra čistem okolju. Tudi naprave za tankoplastno proizvodnjo napredujejo v smeri UVV in doseganja tlakov reda 10^{-9} mbar v času, manjšem od pet minut⁽⁴⁾.

Tehnologija ustvarjanja UVV in EVV je zato zelo zahtevna. Če imamo pri tlakih od atmosferskega do nekako 10^{-5} mbar opravka s plinskimi in parnimi molekulami, ki se prosto gibljejo znotraj komore oz. vakuumske posode, pa je pri tlakih od 10^{-5} do 10^{-9} mbar glavna naloga črpalnega sistema odstranjevanje adsorbiranih plinov z notranjih sten komore. Količina adsorbiranih plinov v vakuumskem sistemu je končna in bo med črpanjem sčasoma počasi padala. Čas, ki je potreben za doseg nekega ravnotežnega tlaka, lahko skrajšamo s pregrevanjem sistema, kar imenujemo tudi razplinjevanje. Pri tlakih,

nižjih od 10^{-9} mbar, se v glavnem sproščajo le še plini iz materiala, iz katerega je narejena komora, in iz materialov, ki so v njej. Pri tlakih pod 10^{-11} mbar pa so v vakuumski posodi le še plini, ki pronicajo (permeirajo) skozi stene iz zunanosti⁽¹⁾. Prvenstveno je to vodik, pri steklu pa tudi helij. Pri tej grobi sliki dogajanja seveda predpostavimo, da je sistem, ki ga črpamo, hermetično tesen, da torej nima prav nobene netesnosti in da ni povratne difuzije plinov iz črpalke.

2 Materiali za gradnjo UVV- in EVV-sistemov

Za doseganje tlakov, nižjih od 10^{-12} mbar, je potrebno, da izbiramo take materiale za gradnjo sistemov, ki se malo izplinjujejo, in seveda ustrezne črpalke z velikimi črpalnimi hitrostmi in nizkim končnim tlakom. Če npr. predpostavimo, da bi bila velikost oz. hitrost odplinjevanja (degazacije) s površine notranjih sten komore stalna, npr. 10^{-13} mbar l s⁻¹ cm⁻², je pri tem mogoče doseči tlake pod 10^{-13} mbar le, če uporabimo črpalke s črpalno hitrostjo, večjo od 10.000 l/s za vsak m² notranje površine vakuumskega sistema. To pa bi bila že kar zmogljiva in tudi velika ter draga črpalka. Bolj preprosta rešitev bi bila zmanjšati odplinjevanje za kak velikostni red (na 10^{-14} mbar l s⁻¹ cm⁻²) na drug način, da bi lahko uporabili črpalke s črpalno hitrostjo le 1000 l/s za vsak m². Taki načini pa so praktično mogoči s pregrevanjem sistemov, kar bomo obravnavali posebej.

Od materialov za gradnjo UVV- in EVV-sistemov je najmanj, kar lahko zahtevamo, da se čim manj razplinjujejo in da se dajo pregrevati do 450°C. Te lastnosti imajo nerjavna jekla z majhno vsebnostjo ogljika (npr. 304 L⁽⁵⁾, 316 L⁽³⁾) in pa nekatere aluminijeve zlitine. Nerjavno jeklo ima skoraj idealne lastnosti za izdelavo komor, vendar slabo električno in še slabšo toplotno prevodnost (mnogo slabšo, kot jo ima katerakoli njegova osnovna sestavina). Samo za primerjavo naj navedemo, da ima jeklo 304 L le 0,16 W/cm °C, baker pa 3,9 W/cm °C.

Aluminij (oz. njegove zlitine) lahko zamenja nerjavno jeklo. Ima precej dobrih lastnosti, kot so nizka specifična masa, odlična električna in toplotna prevodnost, lahko ga mehansko obdelujemo, ima nizko residualno radioaktivnost in je nemagneten. Ima pa dve omejitvi: premehak je za bakrena kovinska tesnila (conflat - OFHC-baker), zato je treba uporabljati aluminijasta, pa čeprav so prirobnice dodatno prekrivane s trdo prevleko Cr₂N debeline 2 μm, ki ima trdoto 1200 vikersov (10g), ki je tudi dobra zaščita pred lepljenjem tesnila na prirobnico in pred poškodovanjem površine (npr. razenjem)⁽¹²⁾. Druga težava pa je, da ga je težko očistiti.

Od drugih kovin je sprejemljiv material OFHC-baker (oxygen free, high conductivity) ali njegova zlitina s

cirkonijem ter vse tiste kovine, ki imajo nizek parni tlak.

Od nekovin se lahko uporablja le steklo in nekatere keramike, od katerih je posebno primerna stružna keramika (Macor). Uporabi teflona naj bi se izogibali ali pa naj bi bila njegova raba kar se da majhna zaradi permeabilnosti helija in zaradi neugodnega razplinjevanja. Od elastomerov prideta v poštev za UV in UVV področje le viton oz. vitilan, ki se da rahlo pregrevati (do 150°C), ter polimide (do 270°C).

Našteli smo le nekaj glavnih materialov za gradnjo sistemov. Praktično navodilo za delo v UVV in EVV področju pa je, da ne vgrajujemo elementov z visokim parnim tlakom pri temperaturah pregrevanja. Tako je npr. zelo nevarno uporabljati znotraj komore vijake ali matice, ki so prekriti s kadmijem. Če ta odpari, je treba celotno notranjo površino komore kemijsko pojedkati in nato očistiti z destilirano vodo ter osušiti. Čiščenje s plazmo namreč ni mogoče, ker se kadmij seli in difundira med kristalna zrna, od koder se počasi odplinjuje. Priporočajo⁽²⁴⁾ uporabo nerjavnih vijakov in matic, prekritih s tanko srebrno plastjo (10 nm), da ne bi prišlo pri stiku z nerjavnim jeklom v UVV-komori do hladnega (difuznega) zvara.

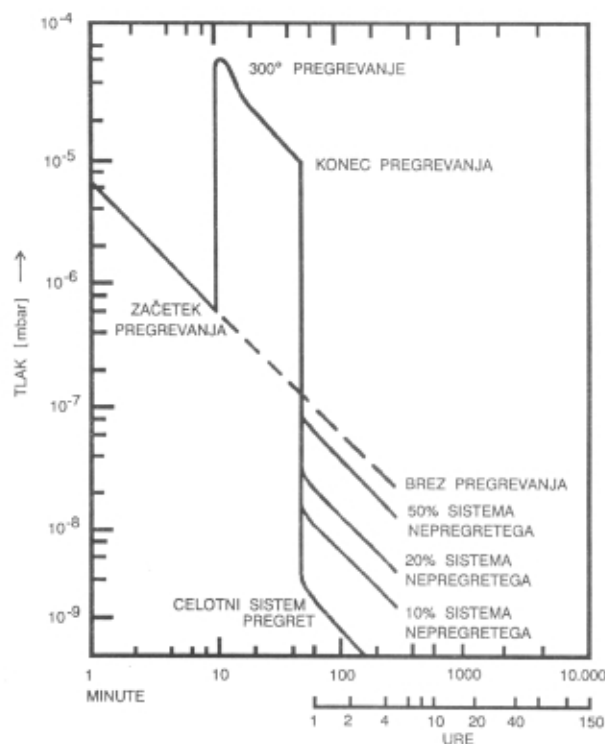
3 Vpliv površin in odplinjevanja na doseganje nizkih končnih tlakov

Vse površine vakuumске komore in vse druge notranje površine so z vakuumskega stališča zelo onesnažene. Prekrite so namreč z molekulami plinov in par v mnogo plasteh in so bolj ali manj vezane na podlago. Že kristalna struktura podlage (npr. stene posode) ima mesta, na katera so vezane molekule kake druge snovi. Na podlage pa se vežejo tudi različne plinske ali parne molekule. Govorimo o adsorpciji, absorpciji in kemisorpciji, odvisno od velikosti vezalne energije na podlago. Voda se npr. lahko kondenzira na vakuumski površini v nekaj tisoč enojnih plasteh (monoplasteh). Število molekul v monoplasti je funkcija velikosti molekul, približno jih je 10^{15} cm^2 ⁽⁵⁾. Če bi želeli te molekule odstraniti, da bi dosegli vakuum 10^{-12} mbar, potem bi morali črpati pri navadnih razmerah (sobna temperatura) in pri črpalni hitrosti črpalke, ki je v razmerju z volumnom oz. površino komore 10-krat večja, nekaj deset let. Tak čas pa je za prakso nesprejemljiv in ga lahko skrajšamo le s pregrevanjem, tj. z dodajanjem energije za hitrejšo desorpcijo. Pri pregrevanju pri 200°C naraste tlak v zaprti, delno evakuirani posodi za faktor 10^5 , pri 400°C pa za 10^8 . Koristnost pregrevanja se pokaže v nizkem dosegljivem končnem tlaku ali v skrajšanju celotnega časa črpanja za dosego določenega tlaka. Adsorbirani plini selektivno zapuščajo površino glede na vezalno energijo. Eksperimentalno dejstvo pa je, da je hitrost odplinjevanja v UVV režimu odvisna skoraj izključno od časa črpanja in od stanja na površini in ne od totalnega tlaka v sistemu. Če je del površine v komori zelo čist in tudi kemično reaktiven, nastane kemisorpcija desorbiranih plinskih molekul. Če je

vezalna energija velika, potem je tudi srednji čas obdržanja molekul v kemisorbiranem stanju velik v primerjavi z eksperimentatorjevimi zahtevami (tj. trajanje nekega procesa v UVV-komori). Močno vezane (kemisorbirane) plinske molekule ne sodelujejo v prostoru komore in torej ne prispevajo k povečanju totalnega tlaka, saj se vedejo kot trdna snov z visokim parnim tlakom.

Pregrevanje UV- in EWV-sistemov je torej nuja. Pomembna pri tem pa je enakomernost temperature po celotni pregrevani površini, saj sicer nastopi preseljevanje molekul iz toplejše površine (desorpcija) na hladnejšo (adsorpcija). Enakomernost pregrevanja lahko še najbolj dosežemo s pečjo. Spomniti se namreč moramo, da je nerjavno jeklo zelo slab prevodnik toplote. Navadno pa ima komora tudi mnogo priključkov, tj. ločenih kosov s precej spremenljivo toplotno prevodnostjo. V takem primeru je potrebno pomožno, istočasno pregrevanje (npr. velikih ali masivnih prirobnic) z grelnimi trakovi. Pregrevanje komor samo z grelnimi trakovi pa je velik nesmisel in je le potrata energije in časa. Če namreč ni mogoče pregrevanje s pečjo, potem je že bolje izdelati grelni plašč, ki zagotavlja kolikor toliko enakomerno pregrevanje. Diagram na sl.1 prikazuje črpalno karakteristiko, tj. odvisnost tlaka od časa črpanja za neko UVV-komoro in posledice, ko del sistema ni bil pregret⁽⁵⁾.

Pri prizadevanju, da bi zmanjšali odplinjevanje nerjavnega jekla in drugih kovin za vakuumске komore, pa je bil storjen velik napredek z uvedbo visokotemperaturnega pregrevanja in fine obdelave površin, (elektrolitsko-abrazivno poliranje⁽⁷⁾, elektrolit-



Sljka 1. Odvisnost tlaka od časa črpanja za UVV sistem, ki je bil pregrevan le delno in v celoti na 300°C 40 minut⁽⁵⁾

sko poliranje v raztopini fosforne in žveplene kisline⁽³⁾, zrcalno gladko poliranje). Tudi razne tehnike prekrivanja s kromovimi oksidi so uspešne. Kromov oksid naj bi bil bolj stabilen in gost ter zato bolj primeren za zadrževanje desorpcije iz notranjosti kot železov oksid⁽⁷⁾. Pri visokotemperaturnem pregrevanju (950 do 1000°C) nerjavnih delov v vakuumu (okoli 10^{-5} mbar) so ugotovili, da s tem izženejo vodik, ki je prevladujoč residualni plin v UVV- in EVV-sistemih. Po mehanski obdelavi toplotno obdelanega nerjavnega jekla je potrebno čiščenje, da bi odstranili ogljikovodike. Pri tem pa ne smemo uporabljati kemičnega jedkanja s kislinami. Te so sicer odlični odstranjevalec maščob, toda na novo uvedejo vodik v nerjavni material, kar izniči koristi vakuumskega prežarevanja. Priporočajo naslednji postopek čiščenja⁽⁸⁾:

- vroča perkloretilenska kopel
- vroča alkalijska kopel
- spiranje v destilirani vodi, 80°C
- sušenje na zraku pri 110°C.

Na tak način so dosegli⁽⁸⁾ hitrost izplinjevanja $2 \cdot 10^{-13}$ mbar l s⁻¹ cm⁻² za nerjavno jeklo ter $1 \cdot 10^{-12}$ mbar l s⁻¹ cm⁻² za molibden, aluminij in baker.

V literaturi najdemo tudi drugačne recepte za izganjanje vodika iz nerjavnega jekla. Npr. oksidiranje na zraku pri 200°C/3h⁽⁹⁾. Dosežena je bila celo hitrost izplinjevanja le $2 \cdot 10^{-14}$ mbar l s⁻¹ cm⁻², kar je zelo veliko znižanje. Oksidna plast na površini naj bi preprečila vodik, da bi difundiral iz kovine in "pobegnil" v vakuumski prostor. Ta plast je namreč zelo gosta. Vanjo vključenih plinov je relativno malo in z lahkoto desorbirajo pri pregrevanju⁽¹⁰⁾. Omejitve pri doseganju najnižjih hitrosti izplinjevanja je atomarni vodik, ki je okludiran v nerjavem jeklu in difundira skozi masivne stene posode. Sprošča se v obliki molekularnega vodika ali pa reagira v oksidni plasti in tvori vodne molekule⁽¹⁰⁾. Iz spektrov residualnih plinov v UVV-sistemih je razvidno, da je poleg vodika močno prisoten tudi ogljikov monoksid. Izvir tega pa je še nepoznan. Difuzija ogljika je mnogo manjša od vodika. Lahko bi potekala na mejah zrn, kjer bi ogljik reagiral s kisikom v oksidni plasti in tvoril CO ter se nato izločil s površine nerjavnega jekla.

Opravljene so bile tudi študije vpliva hrapavosti površine na hitrost izplinjevanja pri elektrolitsko-abrazivnem poliranju ter samo pri elektrolitskem poliranju nerjavnega jekla 316 L. Vzorci so imeli pri prvem načinu hitrost izplinjevanja od 4 do $8 \cdot 10^{-13}$ mbar l s⁻¹ cm⁻², pri čemer so imeli tisti s površinsko hrapavostjo 0,6 μm nekoliko večjo hitrost od tistih z 0,1 μm. Pri elektropoliranih vzorcih pa je bilo izplinjevanje nekoliko večje (v področju 10^{-12} mbar l s⁻¹ cm⁻²)⁽⁷⁾. Tudi drugi avtorji^(11,13) poročajo o drastičnem zmanjšanju izplinjevanja H₂ pri predgretem (v vakuumu na 1000°C nekaj ur; dosežena hitrost izplinjevanja $1 \cdot 10^{-14}$ mbar l s⁻¹ cm⁻²) in elektrokemičnem poliranju nerjavnega jekla, ki je zelo učinkovito za znižanje absorpcije H₂O in CO₂ molekul. V splošnem pa naj bi imel aluminij in njegove zlitine za en do dva velikostna reda manjšo

hitrost degazacije po pregrevanju v vakuumu pri enakih razmerah (okoli 10^{-13} mbar l s⁻¹ cm⁻²)⁽¹²⁾.

V zadnjem letu (1993) so Japonci⁽¹³⁾ uvedli novo tehniko obdelave površine aluminijevih zlitin za EVV-naprave. To je zrcalno poliranje, ki je neke vrste organo-mehanični postopek in daje zrcalno polirane površine brez povečanja oksidne plasti. Da se uporabljati tudi za nerjavno jeklo. Poročajo, da so z zrcalno poliranimi komorami (iz aluminijeve zlitine) dosegli samo s turbomolekularno in titanovo sublimacijsko črpalko ter hlajenjem pasti s tekočim dušikom in, seveda, pregrevanjem (24 ur na 150°C za komoro in 380°C za hladilno past) $4,9 \cdot 10^{-13}$ mbar⁽²⁰⁾. Tudi navaden način mehanske obdelave aluminija s struženjem ima lahko velik vpliv na hitrost izplinjevanja v vakuumu. Pri klasičnem načinu struženja je površina pod vplivom onesnažujoče atmosfere. Aktivna stružna površina se pri temperaturi okoli 500°C hitro prekrije s poroznim aluminijevim oksidom oz. hidroksidom debeline 12 nm (120 Å). Struženje pod kisikom in argonom v zaprti in predhodno evakuirani posodi⁽¹⁵⁾ pa ima za posledico, da se stružna površina prekrije s fino, neporozno in gosto oksidno plastjo debeline 3 nm. Ta postopek je drag in ni primeren za obdelovanje večjih kosov. Za te uporabljajo sicer navaden način struženja, le da je pri tem mazivno in hladilno sredstvo etanol. Tudi pri tem postopku se naredi na površini aluminija tanka oksidna plast. Etanol vsrka vodo in zadržuje ustvarjanje hidroksidne plasti. Tudi tu so izmerili debelino oksidne plasti okoli 3 nm, kar je le ena četrtina oksidne debeline, ki nastane pri navadnem struženju. Pri tem načinu obdelave so ugotovili, da je po pregrevanju v vakuumu (150°C/24 h) hitrost izplinjevanja 10^{-13} oz. 10^{-14} mbar l s⁻¹ cm⁻², glede na uporabljeno zlitino.

4 Črpalke za UVV in EVV

Za ustvarjanje visokega in ultravisokega vakuuma uporabljamo lahko difuzijske, turbomolekularne, ionsko razprševalne, sublimacijske oz. getske ter krio-črpalke in njihove kombinacije. Za doseganje ekstremnega visokega vakuuma pridejo v poštev predvsem krio-črpalke v kombinaciji s turbomolekularnimi in rotacijskimi kot predčrpalkami. Zelo pogoste so tudi druge kombinacije. Nekatere od teh bomo spoznali v zadnjem poglavju.

Oglejmo si najprej nekaj glavnih lastnosti omenjenih črpalk.

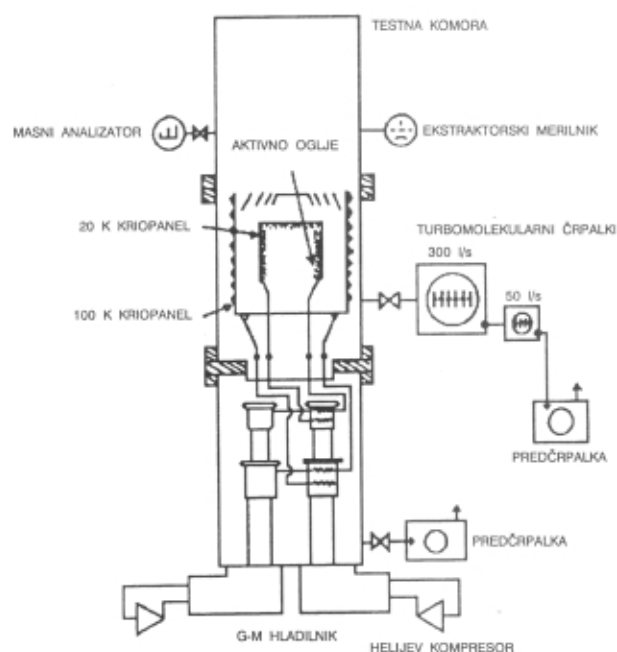
a) DIFUZIJSKE ČRPALKE so splošno znane iz visokovakuumske tehnike in jih tu ne bomo na drobno obravnavali. Dovolj je, da vemo, da je za dosego UVV potrebna difuzijska črpalka posebne vrste, z majhnim povratnim tokom oljnih par, polnjena s specialnim oljem (npr. santovac 5 firme Monsanto, ZDA) ter ustrezna rotacijska črpalka, med obema pa adsorpcijska past. UVV, ki ga lahko ta črpalka doseže, je velikostnega reda 10^{-8} do 10^{-9} mbar (končni tlak črpalke). Nevarnost onesnaženja komore zaradi nepravilnega dela s črpalko je zelo velika. Veliko onesnaženje UVV-komor povzročajo

že sledi olja iz rotacijske predčrpalke, zato smejo biti priključene na difuzijske črpalke le preko lovilnikov in adsorpcijske pasti (molekularna sita z zeoliti). Paziti je tudi treba, da material za molekularna sita ne pride v difuzijsko črpalčko ali komoro. Z dvema difuzijskima črpalčkama, vezanima zaporedno, dosežemo večje kompresijsko razmerje za vse pline, med njimi tudi za vodik, ki je večni spremljevalec VV-, UVV- in EVV-sistemov.

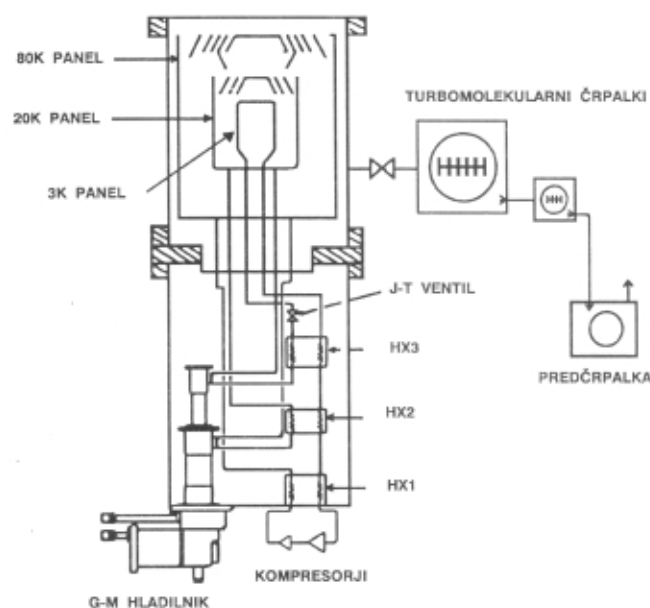
b) TURBOMOLEKULARNE ČRPALKE so tudi splošno znane. Njihov končni (totalni) tlak je v območju 10^{-7} do 10^{-9} mbar. Imajo sicer zelo veliko kompresijsko razmerje za pline z veliko molekularno maso ter majhno za lahke pline (za vodik samo 10^3). Končni tlak lahko izboljšamo z vezavo dveh turbomolekularnih črpalčk zaporedno (povečanje kompresijskega razmerja!). Tudi pri sistemih s turbomolekularnimi črpalčkami, ki morajo imeti ustrezne rotacijske predčrpalčke, velja enaka zahteva: med predčrpalčko in turbomolekularno črpalčko moramo vstaviti adsorpcijsko past kot lovilnik oljnih par.

c) KRIO-ČRPALKE. To so sorpcijske črpalčke. Navadne, komercialno dosegljive dosegajo končni tlak le okoli 10^{-10} mbar zaradi nizke dovoljene temperature pregrevanja ($70-100$ °C), ker so hladilne plošče (krio-paneli) direktno pritrjeni na hladilne glave hladilnika. Regeneracija teh plošč zaradi tega ni popolna. Te (navadne) črpalčke imajo po dva kriopanela: zunanji je na temperaturi 80 K in je za termično zaščito notranjega, ki je na 20 K za kondenzacijo in sorpcijo. (Hladilniki so kompresorski, polnjeni s helijem, znani so pod imenom Gifford - McMahonovi hladilniki.) Vodna para se kondenzira na zunanjem, 80 oz. 100 K panelu, N_2 , O_2 , CO_2 in CO pa na notranjem, 20 K panelu. H_2 , He, Ne, ki se ne kondenzirajo niti pri 20 K, adsorbiramo z aktivnim ogljem, ki se drži notranje površine 20 K panela. Tudi te črpalčke potrebujejo ustrezne predčrpalčke. Za doseganje nižjih tlakov, predvsem za področje EVV, so izdelali črpalčke, ki jih lahko pregrejajo do visokih temperatur ($150-200$ °C) (2,16,19,25), ker je hladilnik umaknjen iz pregrevalne cone, kot je shematično prikazano na sliki 2. Druga, boljša izvedba istega avtorja, ki je prikazana na sliki 3, pa ima tri hladilne stopnje, in sicer 3, 20 in 80 K. Panel 3K je hlajen z Joule-Tomsonovim hladilnikom in ima aktivno oglje, medtem ko ga panel 20 K nima. Obe črpalčki sta izdelani iz aluminijeve zlitine, notranje stene ohišja so prekrite s trdo prevleko TiN. Po pregrevanju črpalčke na 150 °C/44 ur so dosegli v obeh primerih $1 \cdot 10^{-12}$ mbar, le da je bil v drugem primeru čas mnogo krajši.

Izdelane so bile tudi druge pregrevalne (do 300 °C) krio-črpalčke⁽¹⁷⁾, kjer pa niso uporabili aktivnega oglja, ker je ta navadno prilepljen z organskim materialom (epoksi smolo), ki kviri EVV, okruški aktivnega oglja pa tvorijo prašne delce, ki so nezaželeni. Ostajajo pa težave z vodikom, ki je prevladujoči residualni plin pri tlakih pod 10^{-12} mbar. V splošnem so krio-črpalčke najbolj obetavne za doseganje EVV, saj črpajo vse pline, če je le temperatura krio-panelov dovolj nizka. Imajo veliko črpalčno hitrost, ne proizvajajo nobenih ogljikovodikov in imajo zelo



Slika 2. Shema nove krio-črpalke in preskusne EVV komore⁽¹⁶⁾



Slika 3. Shema tripanelne (80-20-3 K) krio-črpalke za EVV

majhen povratni tok za vodik. Pomembno je namreč, da ravnotežni tlak vodika spravimo na čim manjšo vrednost. Za boljšo predstavbo o tem navedimo, da ravnotežni tlak vodika pod 18 K močno pada, zato je priporočljivo spustiti temperaturo kriopanelov vsaj na 13 K, kjer je tri velikostne rede nižji.

č) TITANOVE SUBLIMACIJSKE ČRPALKE so sposobne doseči končni tlak do 10^{-12} mbar. Plasti neparjenega titana na hladno steno ohišja (hlajenega plašča) so odlični absorbent (geter), predvsem za vodik, ogljikova oksida pa tudi za vodo. Plasti, ki so bile izpostavljene zraku, morajo biti dobro pregrete pri ca 300°C , da se izplinijo (degazirajo) in tako aktivirajo. Obstajata dva potencialna vira onesnaženja titanovih plasti: absorbirani plini zaradi izpostave zraku in zaradi plinov, ki izhajajo iz izvira titana med njegovim napajanjem. Slednji so predvsem H_2 , CO , pa tudi argon, ki se je vgradil v titan med pretaljevanjem v argonski atmosferi pri industrijski rafinaciji. Za dosego EVV je potrebna posebna metoda aktivacije^(9,20), razplinjevanje izvira Ti vsaj 20 ur v UVV, razplinjevanje plasti Ti pri 310°C , napajanje dodatnega titana na dobro razplinjeno plast pri sobni temperaturi, kar sicer zmanjša adsorpcijo plinov, ki izhajajo iz izvira, in nato ohladitev na temperaturo tekočega dušika. Napajanje titana je občasno in navadno traja le nekaj minut.

Titanske sublimacijske črpalke ne črpajo inertnih plinov. Navadno jih uporabljamo v sodelovanju z ionskorazprševalnimi in turbomolekularnimi črpalkami.

d) GETRSKE ČRPALKE - NEG (neuparljivi getri)^(21,22). Ker imajo velike črpalne hitrosti za vodik, se da z njimi doseči tlake pod 10^{-14} mbar. Te črpalke izdeluje firma SAES-Getters iz Milana pod oznakama: St 707 NEG (70% Zr, 24,6% V, 5,4% Fe) in St 101 NEG. Geter moramo v črpalke pred uporabo aktivirati s tem, da ga segrejemo na določeno temperaturo, ki je za St 707 NEG okoli 450°C za St 101 NEG pa 740°C . Za aktiviranje so v črpalke vgrajeni uporovni grelniki, lahko pa je aktivacija tudi pasivna, s pregrevanjem celotnega vakuumskega sistema do 450°C s NEG-črpalke vred. Osrčje črpalke so plošče, na katere so pritrjeni trakovi z getskim materialom, ki se na omenjeni pasivni način aktivacije pregrejejo vsaj do 350°C , kjer je tudi največja črpalna hitrost za vodik. Črpalna hitrost je pri tej črpalke (St 707 NEG) dvakrat višja od St 101 NEG, ki jo moremo aktivirati pri 740°C . Ni nujno, da ima črpalke svoje samostojno ohišje, trakove (širina 5 cm, dolžina 25 cm) z getskim materialom lahko pritrdimo kar na notrahnje stene vakuumske komore. Črpalna hitrost je odvisna od celotne površine neuparljivega getra. NEG-črpalke ne črpajo metana.

e) IONSKORAZPRŠEVALNE ČRPALKE⁽²³⁾. Osnova teh črpalke je Penningova dioda, ki jo v visokovakuumske tehniki srečamo kot merilnik. V funkciji črpalke ima ta dioda cilindrično anodo iz nerjavnega jekla, ki je postavljena med dve ploščati katodi iz titana, ki sta na potencialu nič, medtem ko je anoda na visokem pozitivnem (3 do 7 kV). Elektrode so v nerjavnem ohišju, ki ga oklepa permanentni magnet, katerega homogeno magnetno polje poteka vzdolž osi črpalke. Zaradi visoke napetosti nastane ionizacija. Ioni zadevajo v katodo in jo razpršujejo. Napršeni titan vsrkava pline, medtem ko kemično aktivni plini reagirajo s titanom in tvorijo stabilno

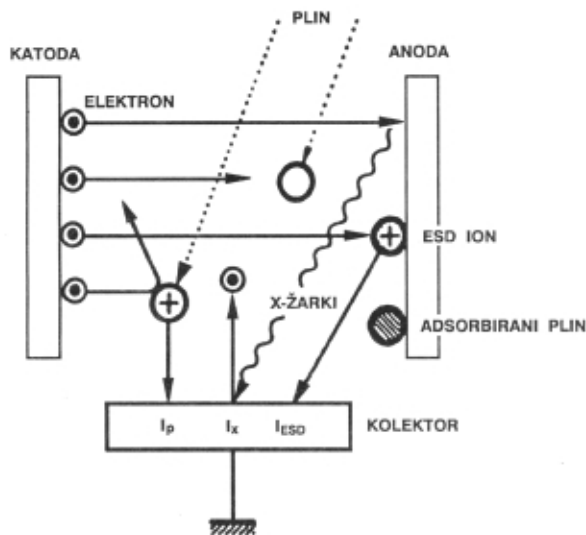
trdno fazo (kemisorpcija). Napršena titanska plast med delovanjem črpalke stalno raste in vsrkava pline, ki zadanejo njeno površino. Izvedb teh črpalke je veliko. Opisali smo le osnovno zaradi boljšega razumevanja delovanja. V splošnem niso primerne za črpanje žlahtnih plinov, ker je njihova hitrost zanje zelo majhna, pa tudi nestabilna. Sodobne črpalke imajo katodo sestavljeno iz različnih getskih materialov, med njimi je tudi tantal, s katerimi dosega večje črpalne hitrosti za žlahtne pline, prav tako pa so delno rešili tudi problem nestabilnega delovanja. Največji dovoljeni tlak za črpalke je 10^{-3} mbar, črpajo lahko do 10^{-10} mbar, vendar je "vžig" plazme pod 10^{-10} mbar otežen (zaradi majhnega števila elektronov in plinskih molekul, ki povzročijo ionizacijo pri trkih). Uporabne so povsod, kjer je potreben čisti vakuum, navadno nastopajo v kombinaciji z drugimi črpalkami, predvsem s titanskimi sublimacijskimi, v zadnjih letih pa tudi z NEG-črpalkami.

5 Merjenje UVV in EVV

Predno začnemo projektirati kakršen koli vakuumski sistem, moramo vedeti, pri katerem tlaku naj bi se odvijal tehnološki postopek oz. raziskava. Podan mora biti zahtevani končni tlak v vakuumski komori. Vakuumetra, ki bi pokrival celotno področje od atmosferskega tlaka do EVV, nimamo. Pomagamo si zato s kombinacijami merilnikov, ki delujejo po različnih principih. Za obravnavana področja prideta v poštev le ionizacijska merilnika s hladno oz. vročo katodo. Merilnik s hladno katodo, t.i. Penningov vakuummeter, potrebuje za svoje delovanje magnetno polje, odvisnost ionskega toka od tlaka pa ni linearna, posebno ne v področju pod 10^{-10} mbar, kjer so tudi pogoste nestabilnosti in oscilacije ionskega toka, kar onemogoča meritev. Smer razvoja gre zdaj v prid ionizacijskih merilnikov z vročo katodo, ki imajo tudi omejitve.

Na kratko lahko opišemo konstrukcijo ionizacijskega merilnika z vročo katodo takole: to je elektronka, ki ima tri elektrode (trioda) - anodo, ki je v obliki mrežice oz. spiralno zvite kovinske žice (navadno Mo), vročo katodo (navadno je žareča W nitka) ter ionski kolektor. Elektrone, ki izstopajo iz vroče katode, pospešimo proti anodi (slika 4). Na svoji poti zadevajo ob plinske molekule in jih nekaj tudi ionizirajo. Del teh ionov zbere kolektor. Nastali kolektorski tok je sorazmeren tlaku; meritev le-tega je torej posredna. Celotni ionski (kolektorski) tok pa ni sestavljen samo iz tega toka. Obstajata vsaj še dva dodatna vira kolektorskega toka, ki sta neodvisna od tlaka in ki omejujeta uporabo tega merilnika kot vakuummetera.

a) Omejitev zaradi rentgenskega žarkovja. Na anodi, ki sicer zbira elektrone, nastane zaradi njihovih trkov (energija ca 150 eV) mehko rentgensko žarkovje, ki povzroči na kolektorju, ki je na negativnem potencialu ali tudi potencialu nič, fotoemisijo elektronov. Ta tok elektronov pa teče v isti smeri kot kolektorski ionski tok, ki ju zato ne moremo razlikovati med seboj. Da pa se približno določiti njegovo velikost.



Slika 4. Principialna shema delovanja ionizacijskega merilnika

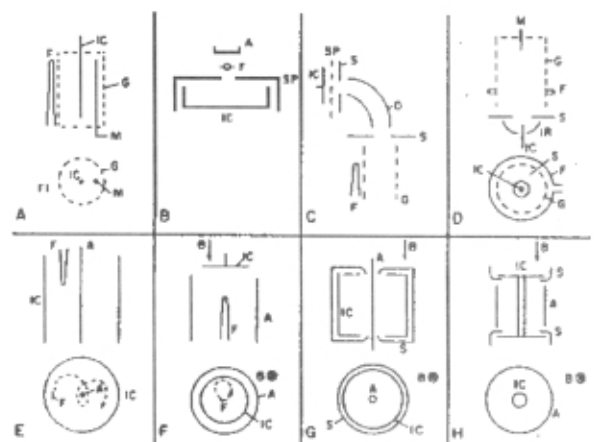
b) Omejitev zaradi ionskega toka, ki nastane zaradi trkov elektronov z molekulami adsorbiranih plinov na anodi. Ta pojav imenujemo **elektronsko stimulirana desorpcija (ESD)**. Molekule kemično aktivnih plinov, kot so O₂, H₂, H₂O, CO in drugi, ki so adsorbirane na anodi, zadevajo elektroni, ki jih izbijajo kot pozitivne ione, nevtralne molekule ali kot atome. Nekaj teh pozitivnih ionov tako zapusti anodo in doseže ionski kolektor ter povzroči ionski tok, ki seveda ni sorazmeren tlaku, pač pa stopnji onesnaženosti anode, njeni temperaturi in kemični aktivnosti teh plinov. Tudi tega prispevka k celotnemu kolektorskemu toku ne moremo enostavno odšteti, tudi zato ne, ker ni konstanten.

Oba pojava nam popolnoma onemogočita natančnost meritve tlaka na spodnji zmogljivostni meji oz. določanje najnižjega merljivega tlaka (to je tlaka, pri katerem sta tok "signala" in tok "šuma" enaka). Dodatno pa povzroča težave tudi razplinjevanje same merilne elektronke. Njeno dolovanje povzroča lokalne plinske zgoščine v njej, ki so posledica odparevanja iz vroče katode in obdajajočih sten. To je pogosto izvir plina v EVV sistemih.

Da bi lahko merili tlake, nižje od 10⁻¹² mbar z ionizacijskim merilnikom z vročo katodo, je bilo potrebno rešiti vse tri probleme, ki so v zadnjem času pripeljali do **ionskospektroskopskega merilnika** tlaka oz. vakuumetra.

Že od leta 1950 poznamo ionizacijski merilnik z vročo katodo, ki sta ga izdelala Bayard in Alpert in se tudi imenuje po njiju. Z Bayard - Alpertovo triodo, ki ima že močno zmanjšan vpliv rentgenskega žarkovja, ne pa ESD, se da danes meriti tja do 10⁻¹² mbar. Bilo je narejeno veliko poskusov, da bi odpravili našete težave: zmanjšanje premera kolektorske žice, njen umik s področja anode, zaviranje fotoelektronov, modulacija ionskega toka, ekstrakcija ionov z elektrostatičnimi polji, z odklanjanjem ionov z elektrostatskim poljem (Helmerjev merilnik) itd.⁽²⁶⁾

do 32). Nekaj izvedb je predstavljenih na sliki 5. Vsi ti poskusi so sicer pripomogli k znižanju spodnje merilne meje vakuumetrov, vendar je šele ionskospektroskopski merilnik^(28,29,31) skoraj v popolnosti rešil tudi težave zaradi ESD ionov. Pojav ESD ionov, ki smo ga uvodoma na kratko opisali, je močnejši od tistega z rentgenskimi žarki in je že izrazit pri tlakih pod 10⁻¹⁰ mbar. Največ težav namreč povzročajo O₂, CO, H₂ in halogeni. Kinetične energije ionov, ki so nastali zaradi trkov s površino anode, so zelo različne. Tudi verjetnost ionizacije se spreminja v odvisnosti od energije vpadlih elektronov. Verjetnost ionizacije ESD narašča z naraščajočo energijo elektronov in ima največjo vrednost v območju 50 do 150 eV, nato pa z naraščajočo energijo elektronov pada. Največja ionizacija ESD je pri energiji elektronov okoli 90 eV⁽²⁹⁾.



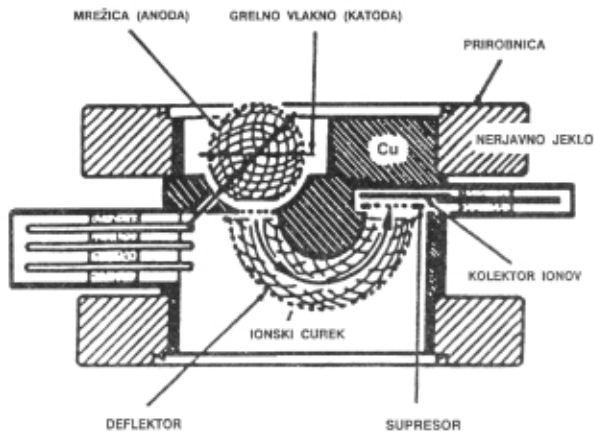
Slika 5. Shematski prikaz različnih vrst ionizacijskih merilnikov⁽²⁶⁾

- A) Bayard-Alpertova trioda z modulatorjem (F-grelno vlakno, katoda, G-mrežica, anoda, IC-ionski kolektor, M-modulator)
- B) Supresorski merilnik (SP-zadrževalna elektroda)
- C) Merilnik z ukrivljenim curkom ionov (S-ščit, D-deflektor)
- D) Ekstraktorski merilnik (IR-reflektor)
- E) Orbitron
- F) Vročekatodni magnetronski merilnik
- G) Invertirani magnetronski merilnik
- H) Magnetronski merilnik

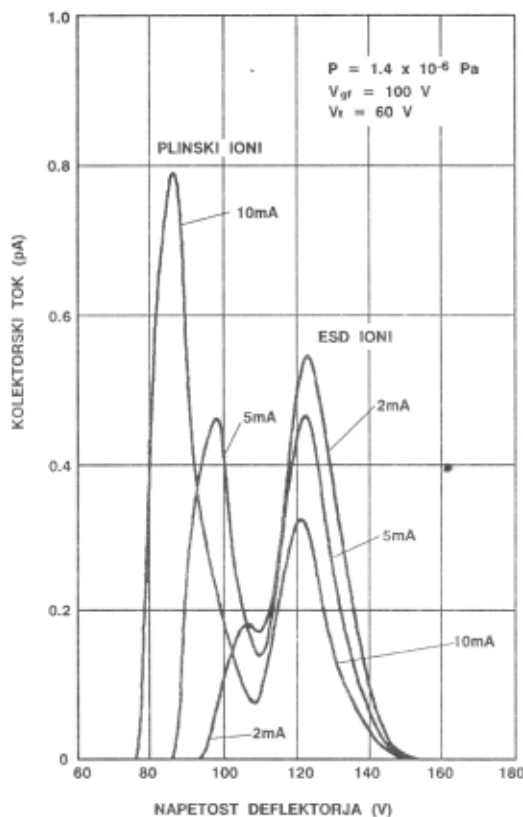
5.1 Ionskospektroskopski merilnik

To je v bistvu kombinacija Helmerjevega merilnika in merilnika na modulacijo ionskega toka. Predstavljamo ga na sliki 6. Temelji na odklanjanju ionov za 180°. Kolektor je popolnoma umaknjen s področja, kjer nastajajo rentgenski žarki. Da bi bila razlika med energijami plinskih in ESD ionov večja, so emitirani elektroni iz žarečega vlakna (katode) fokusirani znotraj mrežice (anode), ki ima obliko dveh polkrogel, spojenih po ekvatorju (izvir ionov). V ekvatorialni ravnini je tudi prstanasta oz. okrogla W katoda. Pod anodo je 180-stopinjski energijski analizator. Gostota elektronov je največja v središču

kroglaste mrežice (anode). Energijska porazdelitev ionov je zelo ozka, nastane pa tudi velika razlika med kinetičnimi energijami med plinskimi in ESD ioni, tako nekako kot je prikazano na sliki 7. S primerno napetostjo na odklonskem sistemu (deflektorju) lahko skoraj popolnoma odstranimo vpliv oz. prispevek ESD ionov h kolektorskemu toku.



Slika 6. Shematski prikaz ionskospektroskopskega merilnika tlaka⁽²⁹⁾



Slika 7. Diagram odvisnosti kolektorskega toka ionskospektroskopskega merilnika od napetosti na deflektorju pri različnih jakostih elektronskega toka. Ločevanje plinskih in ESD ionov⁽²⁹⁾

5.2 Razplinjevanje merilnikov

Merilnik z vročo katodo je po eni strani vir odplinjevanja, po drugi pa je ionska črpalka (kemični in toplotni efekti na vroči katodi). Pri vročekatodnih merilnikih je črpalna hitrost majhna. Ko merimo tlake pod 10^{-12} mbar, je izplinjevanje bolj pomembno od črpanja. Tudi če bi nam uspelo narediti merilnik brez vpliva rentgenskega žarkovja in ESD ionov, ne moremo meriti resničnega tlaka, če ne rešimo problema odplinjevanja. Le-to je povezano z emisijo elektronov in njihovimi trki z materialom v okolici katode. Če uporabimo za stene merilnika kovine z majhno emisivnostjo in dobro termično prevodnostjo, kot so Au, Cu (OFHC) ali Al, in še zmanjšamo moč ogrevanja katode, potem je tudi odplinjevanje mnogo manjše.

6 Vakuumski sistemi za UVV in EVV

Vsak vakuumski sistem je sestavljen iz naslednjih glavnih elementov: črpalke, komore oz. vakuumske posode, povezovalnih delov (cevi, ventili) ter merilnikov, pri zahtevnejšem vakuumu (UVV, EVV) pa še s sistemom za pregrevanje. Pri gradnji vakuumskih sistemov moramo poznati najmanj dva glavna parametra: približno prostornino vakuumske posode in zahtevani končni tlak. Na tej osnovi začnemo projektirati oz. izbirati ustrezne vrste in velikosti črpalke, ustrezne materiale za gradnjo komore, ventile, spojne elemente idr. Z nižanjem zahtevanega končnega tlaka se večajo tudi stroški izdelave.

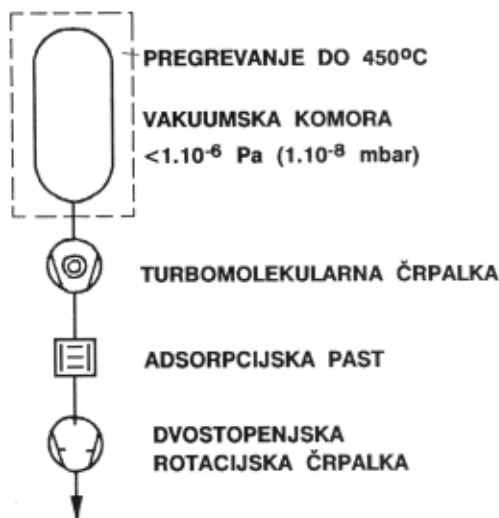
Končni tlak vakuumskega sistema navadno ni enak končnemu tlaku črpalke same, ampak je vedno višji. Črpalke morajo namreč črpati ne samo plinske molekule, ki se gibljejo v posodi, ampak tudi tiste, ki prodrejo iz zunanosti skozi netesna mesta ali pa pronicajo (permeirajo) skozi stene posode in tudi tiste, ki so adsorbirane na notranjih površinah oz. absorbirane v materialu komore. Ker je danes tehnika odkrivanja vakuumskih netesnosti že močno izpopolnjena in so v rabi materiali z majhno permeacijo, ostaja največja težava učinkovito izplinjevanje (degazacija) sorbiranih plinov in par, kar je mogoče le s pregrevanjem. Za področje UVV imamo na razpolago več vrst črpalke, ki so komercialno dosegljive, medtem ko so za doseganje EVV potrebne posebne, izboljšane črpalke, predvsem zaradi visokega pregrevanja do 450°C , ter posebni merilniki, s katerimi je možno meriti tlake tja do 10^{-14} mbar. Na slikah 8, 9, 10 shematično predstavljamo nekaj kombinacij črpalke, s katerimi lahko dosežemo tlake v UVV področju. Kakorkoli že, prevodnost med črpalkami, če so vezane zaporedno oz. med njimi, in vakuumsko posodo mora biti večja od njihove črpalne hitrosti, da bi tako v celoti izkoristili njihovo kapaciteto. To še posebej velja za sublimacijske in kriogenske črpalke pri nizkih tlakih.

Postopki črpanja in pregrevanja so zelo različni. Navadno ima vsak operater svojo "tehnologijo" črpanja, da doseže želeni ali predpisani končni tlak v predpisanem času. To velja za vse vakuumske sisteme.

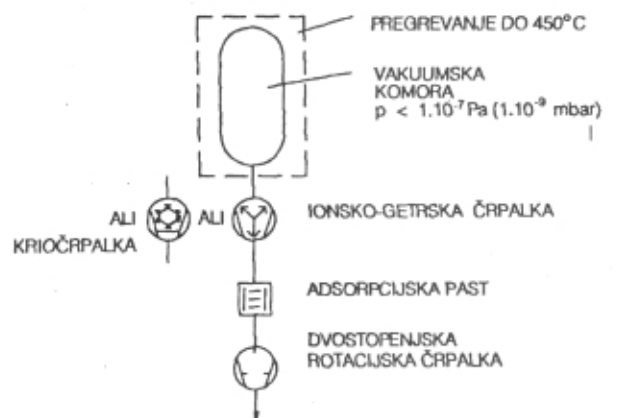
Na slikah 11 in 12 sta shematično prikazani samo dve od velikega števila kombinacij različnih črpalk, ki jih uporabljajo za doseganje ekstremnega visokega vakuumu. Seveda pa je pri tem pomembno, da je degazacija materiala komore dosledno manjša od $1 \cdot 10^{-14}$ mbar l s⁻¹ cm⁻², kar lahko dosežemo le s posebej obdelanimi specialnimi nerjavnimi jekli oz. aluminijevimi zlitinami po dolgem pregrevanju (do 100 ur) in temperaturi 450°C, pri čemer se prvotna hitrost odplinjevanja zmanjša tudi do 10⁴-krat.

UVV- in EVV-komore moramo občasno odpirati na zrak, tj. na atmosfero (npr. pri zamenjavi vzorcev). Glavni problem je pri tem ponovna adsorpcija plinov, predvsem pa vodne pare na stene posode. Da bi

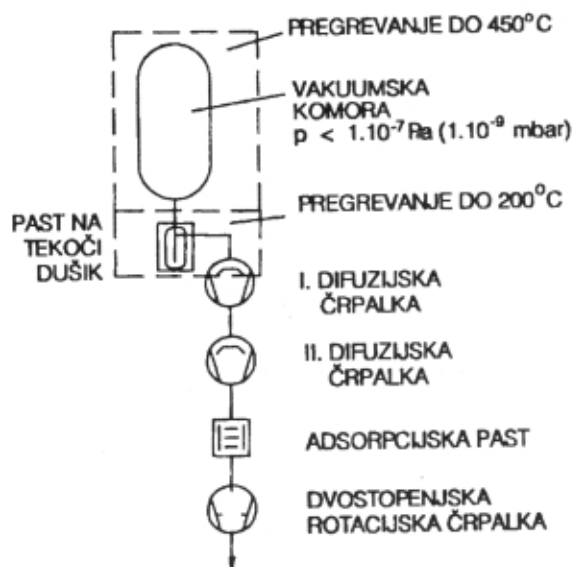
zmanjšali to adsorpcijo in s tem tudi skrajšali čas pregrevanja pri naslednjem črpanju, je treba komoro prezračiti s suhim dušikom ali vsaj suhim zrakom. Fizično odprta naj bo čim krajši čas. Veliki sistemi naj imajo izvedeno prepihanje s suhim zrakom, ki mora pihati iz komore, da prepreči migracijo atmosferske vlage vanjo. Če mora biti odprta več minut ali ur, naj bodo stene pregrewane, da bi se zmanjšala kondenzacija vodnih par. Pri sistemih, ki jih je treba pogosto odpirati, je priporočljivo prigraditi predkomoro, ki je povezana s ploščnim ventilom z glavno komoro, ki je stalno pod vakuumom, medtem ko predkomoro odpiramo na atmosfero in jo posebej evakuiramo.



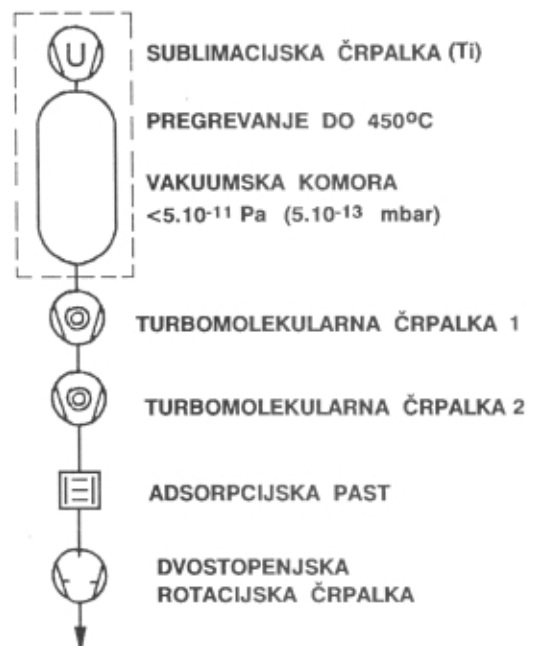
Slika 8. Shema UVV-sistema s turbomolekularno črpalko



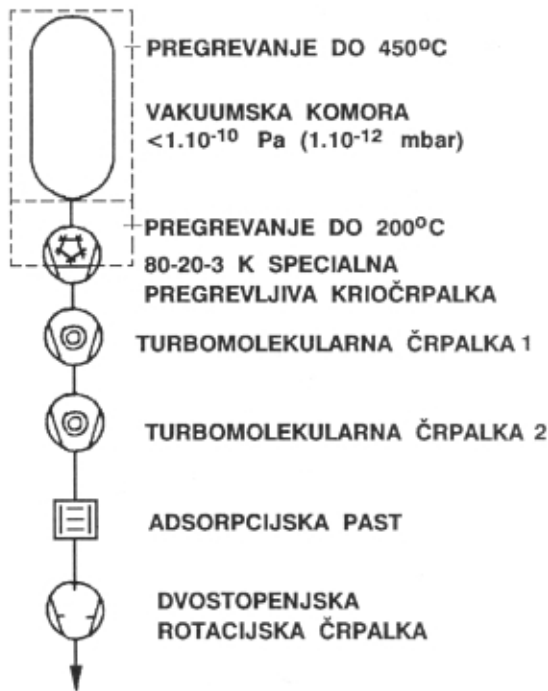
Slika 10. Shema UVV sistema z ionsko-razprševalno oz. krio-črpalko



Slika 9. Shema UVV sistema z dvema difuzijskima črpalkama



Slika 11. Shema EVV-sistema z dvema turbomolekularnima črpalkama in titanovo sublimacijsko črpalko



Slika 12. Shema EVV-sistema z dvema turbomolekularnima črpalkama in tripanelno (80-20-3 K) specialno krio-črpalko

7 Sklep

Gradnja UVV- in EVV-sistemov je izredno zahtevno delo. Graditelji morajo poznati vakuumsko fiziko in tehniko zelo dobro. Z UVV in EVV je povezan napredek v znanosti in tehnologiji. Danes so že dosegljivi in merljivi tlaki pod 10^{-12} mbar, ki so potrebni za ustvarjanje ekstremno čistega prostora in površin. Ta znanja so pogoj za napredek mikroelektronike oz. gradnje elektronskih komponent, ki temeljijo na zlaganju posameznih atomov, pa tudi za vse druge tehnične in fizikalne znanosti.

8 Literatura

- /1/ Peter H. Singer: Today's Changing Vacuum Requirements, Semicond. International, Sept. 1990, 59-63.
- /2/ Hiroyuki Yamakawa: Development and performance of bakeable cryopumps for extreme high vacuum, Vacuum 44, No 5-7, 675-679/1993
- /3/ M.Tosa et al.: Extremely high vacuum system for long-distance transports, Vacuum 44, No 5-7, 549-551 (1993)
- /4/ Barry S. Brownstein and David B. Fraser: Characterization of an ultrahigh vacuum sputtering system, J.Vac.Sci.Technol. A 11(3) Maj/Junij 1993, 694-700
- /5/ G.L.Weissler, R.W.Carlson: Vacuum Physics and Technology, Acad. Press, N.Y. 1979, ISBN 0-12-475914-9 (v.14)
- /6/ P.W.Palmberg: Ultrahigh vacuum and surface science, J.Vac.Sci.Technol. A12 (4) Julij/Avg. 1994, 946-952
- /7/ Sigeru Okamura et al.: Outgassing measurement of finely polished stainless steel, J.Vac.Sci.Technol. A9(4) Julij/Avg. 1991, 2405-2407
- /8/ G.Congretel et al.: Ultra high vacuum technology applied for the design of warm EBIS or EBIT ion sources. Poročilo LNS/SSAP 94/38, junij 1994, Centre National de la Recherche Scientifique, Francija
- /9/ K. Odaka and S. Ueda: A new activation method for titanium sublimation pumps and its application to extremely high vacuum, Vacuum 44, No.5-7, 713-715(1993)
- /10/ Souji Komiya: Recent advances in vacuum technique in Japan, Vacuum 43, No.11, 1089-1090(1992)
- /11/ Katsuyuki Tsukui et al.: Extremely high vacuum system for dynamical surface analysis, J. Vac. Sci. Technol. A11(5), Sept/Okt. 1993, 2655-2658
- /12/ M. Miyamoto et al.: Aluminium alloy ultrahigh vacuum system for molecular beam epitaxy, J. Vac. Sci. Technol. A4(6) Nov./Dec. 1986, 2515-2519
- /13/ Katsuyuki Tsukui et al.: Treatment of wall materials of extremely high vacuum chamber for dynamical surface analysis, J. Vac. Sci. Technol. A11(2), Marec/April 1993, 417-421
- /14/ J.F. O'Hanlon: Ultrahigh vacuum in semiconductor industry, J.Vac.Sci.Technol. A 12(4) Jul./Avg. 1994, 921-927
- /15/ Hajime Ishimaru: Ultimate pressure of the order of 10^{-13} Torr in an aluminium alloy vacuum chamber, J. Vac. Sci. Technol., A7(3) Maj/Jun. 1989, 2439-2442
- /16/ Y. Matsui et al.: Production of extreme high vacuum using a new bakeable-type cryopump with Gifford-McMahon refrigerators, J. Vac. Sci. Technol., A9(3) Maj/Junij 1991, 2010-2013
- /17/ N. Yagi et al.: An all metal extremely high vacuum cryopump, Vacuum, 44, No 5-7, 705-708 (1993)
- /18/ H. Yamakawa et al.: Development of a bakeable cryopump for extreme high vacuum, Vacuum 41, No.7-9, 1837-1839(1990)
- /19/ T.A. Heppell: UHV pumping equipment and expanding field of UHV activity, Vacuum 41, No.7-9, 1931-1934 (1990)
- /20/ M. Suemitsu et al.: Development of extremely high vacuums with mirror-polished Al-alloy chambers, Vacuum 44, No.5-7, 425-428(1993)
- /21/ C. Benvenuti and P.Chiggiato: Obtention of pressure in the 10^{-14} torr range by means of Zr-V-Fe non evaporable getter, Vacuum 44, No.5-7, 511-513(1993)
- /22/ L.Bagge et al.: The ultra high vacuum system of CRYRING, Vacuum 44, No.5-7, 497-499(1993)
- /23/ M.Audi, M.de Simon: Ion pumps, Vacuum 37, No.8,9, 629-636(1987)
- /24/ R.A. MacGill et al.: Plasma treated screws for ultrahigh vacuum applications, J. Vac. Sci Technol., A12(2), Mar./April 1994, 601-602
- /25/ Y.Matsui et al.: Refrigerator-cooled bakeable-type cryopump at 3 K for extremely high vacuum, J.Vac. Sci. Technol. A11(2) Mar./April 1993, 422-425
- /26/ P.A. Redhead: Ultrahigh vacuum pressure measurements: Limiting processes, J. Vac. Sci. Technol. A5(5), Sept./Oct. 1987, 3215-3222
- /27/ A. Otuka, C. Oshima: Ion deflector of an ionization gauge for extreme high vacuum, J. Vac. Sci. Technol., A11(1), Jan./Feb. 1993, 240-244
- /28/ P.A. Redhead: UHV and XHV pressure measurement, Vacuum, 44, No.5-7, 559-564 (1993)
- /29/ Fuimo Watanabe: Total pressure measurement down to 10^{-12} Pa without stimulated ion errors, J. Vac. Sci. Technol., A11(4), Julij /Avg. 1993, 1620-1626
- /30/ Y.H. Kuo, T. Kanaji: Measurement of UHV and XHV by hot cathode ionization gauge with higher sensitivity, Vacuum 44, No.5-7, 555-557 (1993)
- /31/ F. Watanabe: Ion spectroscopy gauge: Total pressure measurements down to 10^{-12} Pa with discrimination against electrostimulated-desorption ions, J. Vac. Sci. Technol, A10 (5), Sept./Okt., 3333-3339, 1992
- /32/ W.K. Huber et al.: Total and partial pressure measurement in the low 10^{-12} mbar range, Vacuum, 41, No.7-9, 2103-2105(1990)

NIZKOENERGIJSKI POSPEŠEVALNIK ZA ANALIZO MATERIALOV

M. Budnar, A. Cvelbar, P. Panjan, P. Pelicon, Ž. Šmit in B. Zorko,
 Institut "Jožef Stefan", Jamova 39, 61111 Ljubljana

Low-energy Accelerator for Material Analysis

ABSTRACT

Accelerator for ions up to few MeV is a convenient tool for modification and analysis of materials. In the contribution some methods based on such low-energy accelerator are described. The methods as Proton Induced X-ray Emission (PIXE), Rutherford Backscattering Spectrometry (RBS), Elastic Recoil Detection Analysis (ERDA) and Nuclear Reaction Analysis (NRA) are successful in elemental composition determination or for depth profiling. Due to small depth range of ions in matter the methods are especially useful for analysis of surfaces. The techniques are nondestructive and multielemental and enable determination of nearly all elements of the periodic system, some of them with sensitivities below ppm.

POVZETEK

Pospeševalnik ionov do nekaj MeV je prikladno orodje pri modifikacijah in analizah materialov. V prispevku so opisane nekatere jedrske spektroskopske metode, ki temeljijo na uporabi takega nizkoenergijskega pospeševalnika. Metode, kot so protonsko vzbujena emisija rentgenskih žarkov (PIXE), metoda povratno sipanih projektilov (RBS), analiza elastično odrinjenih atomov tarče (ERDA) ter analiza produktov jedrskih reakcij (NRA), so uspešne pri določanju elementne sestave materialov in globinskih porazdelitev elementov. Zaradi majhnega dosega ionov v snovi so še posebej primerne pri analizah površin. So neporušne in večelementne ter omogočajo določevanje praktično vseh elementov periodnega sistema, mnogih z občutljivostjo pod ppm.

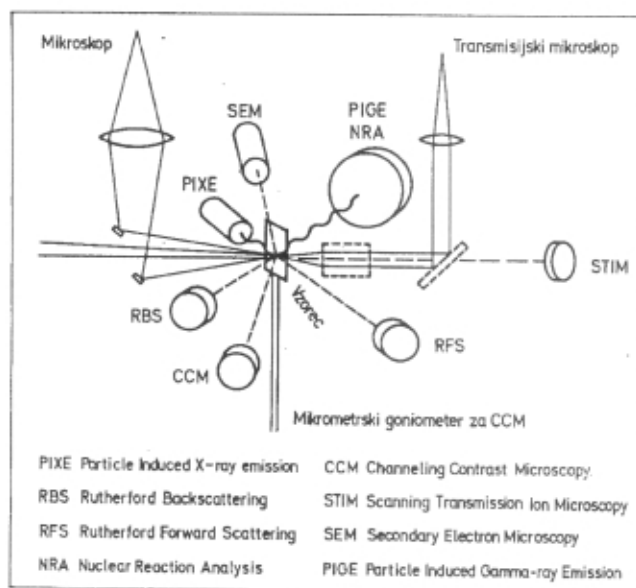
1 Uvod

Jedrske spektroskopske metode izhajajo iz sodelovanja pospešenih ionov s snovjo. Pri tem se vzbudijo različna sevanja, ki odražajo lastnosti snovi /1/. To je še posebej pomembno pri analizah različnih materialov, kjer podatki o vsebnosti posameznih sestavin, nekaterih tudi s koncentracijami pod ppm, igrajo bistveno vlogo. V drugih primerih so odločilne globinske porazdelitve elementov, še posebej kadar imamo opravka z večplastnimi strukturami. Pogosto pa je potrebno poznati mikrostrukturo materiala, kjer uporaba ionskega mikrocurka omogoča preiskave na površinah, manjših od μm^2 . Izkaže se, da so v omenjenih primerih jedrske spektroskopske metode zelo uspešne in da pogosto dopolnjujejo konvencionalne metode, kot so presevna elektronska mikroskopija (XTEM), Augerjeva elektronska spektroskopija (AES) in druge. Mnogi laboratoriji za analize in modifikacije materialov so zato opremljeni z nizkoenergijskimi pospeševalniki, ki so bili do nedavna le orodje za raziskave v jedrski in atomski fiziki /2/.

2 Jedrske spektroskopske metode

Nabiti delci pri prodiranju v vzorec sodelujejo s snovjo tako, da se sipajo na njenih atomih, jih odrivajo, predvsem pa izbijajo elektrone ali pa jih

dvigajo v vzbujena stanja. Posledica so razna sevanja, od svetlobe do rentgenskih žarkov. Izsevane žarkovje uporabimo za raziskave sestave in oblike snovi, ki jo želimo analizirati (slika 1). Pri metodi protonskega vzbujanja rentgenskih žarkov (PIXE) merimo rentgenske žarke, karakteristične za atome, ki sestavljajo snov. Analiza omogoča, da merimo koncentracije elementov z občutljivostjo pod 1 ppm. Seveda lahko določamo koncentracije s še precej večjo občutljivostjo, če vzorec pred meritvijo prekoncentriramo. Metoda PIXE omogoča hkratno meritev vrste kemijskih elementov, od ogljika do urana. Pri meritvi se vzorec ne poškoduje, poleg tega pa jo lahko opravimo že v nekaj minutah. Prednost metode PIXE je tudi v tem, da omogoča analizo majhnih količin snovi (celo do nekaj μg). Z razvojem protonske mikroprobe, ki omogoča elementne analize na površinah manjših od $1 \mu\text{m}^2$, pa je ta metoda dobila dodatne prednosti. Varianta metode PIXE, kjer rentgenske žarke spektrometrimo s še posebej veliko ločljivostjo, omogoča, da določamo elementno sestavo kompleksnih vzorcev in celo kemijska stanja elementov, ki tak vzorec sestavljajo.



Slika 1. Pospešeni ioni iz nizkoenergijskega pospeševalnika omogočajo vrsto jedrskih spektroskopijskih preiskav materialov

Pogosto nas ne zanima samo elementna sestava, temveč tudi globinska porazdelitev elementov. Določamo jo z opazovanjem spektrov, ki pripadajo prožno sipanim projektilom na atomih vzorca. Če prožno sipanje merimo v smeri nazaj glede na vpadno smer, govorimo o metodi povratnega sipanja projektilov (RBS). Možna je tudi meritev v smeri

naprej, ki tvori metodo naprej sipanih projektilov (RFS). Če zaznamo tudi iz vzorca odrinjene ione, imamo opravka s spektrometrijo prožno odrinjenih ionov (ERDA). Vse te metode so sicer manj občutljive kot PIXE (do 100 ppm), a kljub temu omogočajo, da z njimi določamo globinsko porazdelitev praktično vseh elementov periodnega sistema, vključno z vodikom. Bolj kot občutljivost je tu odločilen podatek, da globinske porazdelitve določamo z ločljivostjo okrog 10 nm do globine nekaj 10 μm . To pomeni, da so omenjene metode zelo uporabne pri analizah površin.

Zanimiva izpeljanka metode RBS temelji na usmerjanju projektilov v kanale med kristalnimi ravninami, to je kanalska kontrastna mikroskopija (CCM). Z njo je mogoče raziskovati nepravilnosti v kristalni strukturi materialov. Za elektronsko industrijo pa sta uporabni tudi mikroskopija transmitiranih ionov (STIM), pri kateri štejemo ione, ki so prešli vzorec, ter mikroskopija sekundarnih elektronov (SEM), kjer merimo tok izbitih elektronov. Pri naštetih treh metodah seveda potrebujemo ionski mikročurek.

Sestavo snovi in plasti lahko določamo tudi z jedrskimi reakcijami. Ugotavljamo njihove razpadne produkte (NRA) ali pa izsevane žarke gama (PIGE). Ti dve metodi sta še posebej selektivni za določene lahke elemente, ki jih zato lahko merimo z veliko občutljivostjo.

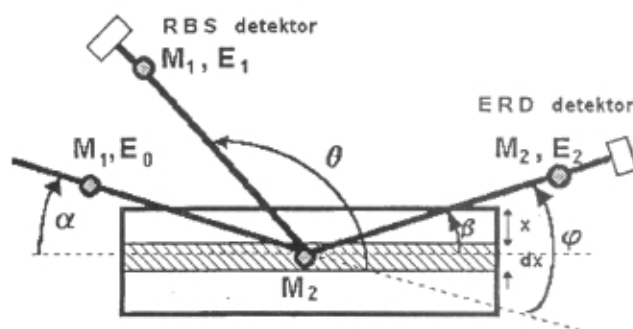
Za vse omenjene metode je skupno, da uporabljajo nizkoenergijski pospeševalnik. Prednost je še v tem, da s pospešenimi ioni lahko opravimo več vrst meritev istočasno, saj detektorje namestimo na različnih legah okrog merjenega vzorca. Navadno je vzorec v posebni vakuumski merilni komori, saj v pospeševalniku projektili lahko potujejo le v vakuumu. Z določenimi prilagoditvami je možno curek projektilov speljati tudi iz pospeševalnika. Z njim analiziramo večje predmete, ki jih ne želimo poškodovati.

3 Poskusne meritve

Metodo RBS smo preizkusili na večplastnih vzorcih /3/. Kot projektili smo uporabljali ione He^+ z energijo 1,3 MeV in tokove nekaj nA iz Van de Graaffovega pospeševalnika. Projektili so se sipali na večplastnih vzorcih v vakuumski merilni komori (slika 2). Sipane projektili smo detektirali s polprevodniškim števcem pod kotom 140° glede na vpadno smer. Kinematski faktor za prožni trk med projektilom in jedrom tarče (enačba 1) omogoča, da ločimo prispevke, ki pripadajo posameznim elementom v vzorcu.

$$K_{\text{RBS}} = \left(\frac{\sqrt{M_2^2 - M_1^2 \sin^2 2\theta} + M_1 \cos \theta}{M_1} + M_2 \right)^2 \quad (2)$$

Slika 3 prikazuje spekter sipanih projektilov na Ni/Cr vzorcu, sestavljenem iz osmih izmeničnih plasti Ni in Cr, pri čemer je bila debelina vsake posamezne plasti 30 nm. Ilustrativna je globinska ločljivost metode, ki je okrog 10 nm. Ta je omogočala dobro reprodukcijo večplastne strukture in celo študij sprememb profila v odvisnosti od temperature.



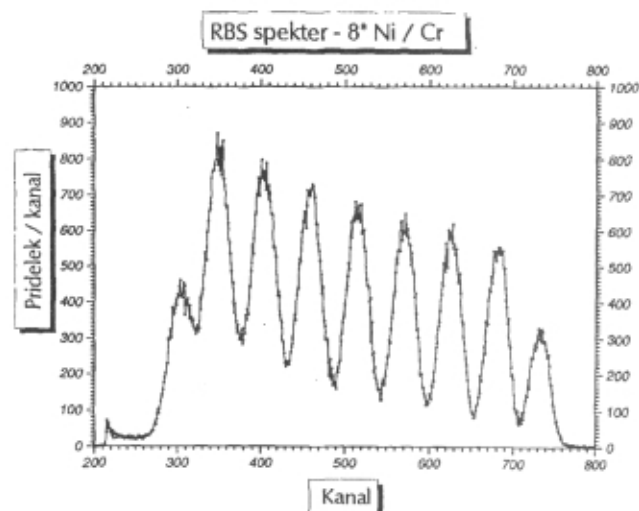
Slika 2. Geometrijska razporeditev pri meritvah z metodama RBS in ERDA

Izkazalo se je, da so rezultati z metodo RBS primerljivi s tistimi, ki jih daje AES. Kljub vsemu pa je za popolnejšo analizo priporočljiva uporaba obeh metod hkrati, ker daje komplementarne informacije.

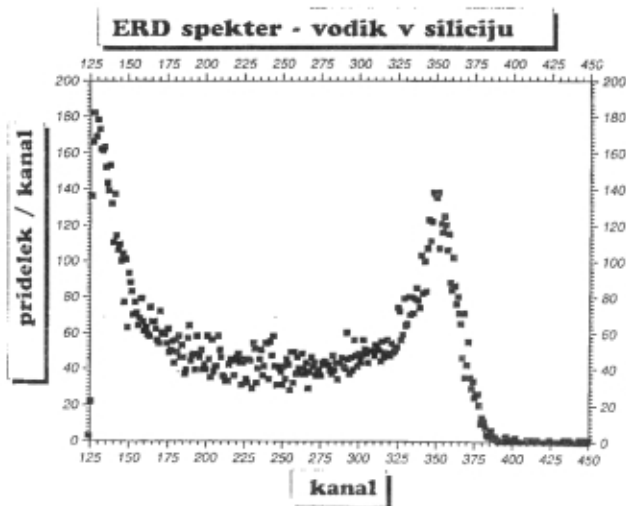
Lahkih elementov, kot je vodik, z metodo RBS ne moremo zaznati. Poleg analize z jedrskimi reakcijami, ki pa zahteva težke projekte, je možna tudi spektrometrija prožno odrinjenih ionov (ERDA). Pri tej smo zopet uporabljali He^+ projekte, tokrat z energijo 1,5 MeV. V vakuumski merilni komori smo s polprevodniškim števcem zaznali iz vzorca odrinjene protone (slika 2). Kinematika prožnega trka (enačba 2) omogoča, da ločimo odrinjene protone od sipanih He projektilov. Pri meritvah smo delali v odbojni geometriji pri vpadnem kotu $\alpha=10^\circ$ in odbojnem kotu $\beta=10^\circ$ ($\varphi=20^\circ$) glede na površino tarče.

$$K_{\text{ERDA}} = \frac{4M_1 M_2 \cos^2 \varphi}{(M_1 + M_2)^2} \quad (2)$$

Meritve vsebnosti vodika smo opravili na vzorcih z znano stehiometrijo. Izmerjene koncentracije v pla-



Slika 3. RBS spekter večplastne strukture Ni/Cr vzorca



Slika 4. Spekter odrinjenih protonov izmerjen z metodo ERDA na amorfnem Si, obdelanem v vodikovi plazmi

stiki in kaptonu se z znanimi masnimi razmerji ujemajo na $\pm 10\%$. Tako umerjeno metodo smo uporabili za določitev koncentracije vodika v amorf-

nem Si, obdelanem z vodikovo plazmo. Na sliki 4 je prikazan spekter odrinjenih protonov iz Si vzorca. Vrh pripada vodik, ki je bil adsorbiran na površini Si in je ustrezal 1,6% vodikove povprečne masne koncentracije v 40 nm debeli plasti.

4 Sklep

Pri izbranih primerih smo nakazali nekatere možnosti, ki jih dajejo jedrske spektroskopske metode pri analizi materialov. Metode, ki temeljijo na prožnih trkih projektiv in tarčnih jeder, so uporabne predvsem za določanje globinske porazdelitve elementov. Tiste, pri katerih se vzbudijo različna sevanja, pa rabijo za določanje elementne sestave vzorcev. Z uporabo ionskega mikrocurka je možno tudi mikroskopiranje vzorca.

5 Literatura

- /1/ V. Valković and G. Moschini: Application of Charged-Particle Beams in Science and Technology, Rivista del Nuovo Cimento, Vol. 15, No. 3, 1-73 (1992)
- /2/ V. Valković and W. Zyszkowski: Accelerators in Science and Industry - Focus on the Middle East & Europe, IAEA Bulletin, Vol. 36, No. 1, 24-29 (1994)
- /3/ P. Panjan, Ž. Šmit, A. Cvelbar, A. Batagelj, M. Budnar, P. Pelicon, B. Navinšek, G. Dražič, M. Remškar, A. Zalar in B. Praček, Spektroskopija tankih plasti z Rutherfordovim povratnim sipanjem (RBS), Vakuumist, 13/3, 7-11 (1993)

Prva ponovitev "delavnice" Vakuumska tehnika za srednješolske predavatelje

Zamiselj, da naše društvo organizira poleg obstoječih tečajev iz vakuumske tehnike, še "delavnico" za srednješolske predavatelje, ki bi širili znanja s tega področja med mladimi v srednjih šolah, je bila prvič realizirana lani jeseni. Pripravili smo tudi knjigo "Vakuumska tehnika za srednješolske predavatelje", ki vsebuje snov teoretičnega dela "delavnice". Sluhatelji dobijo na "delavnici" še priložo Eksperimentalne vaje, kjer so podrobno opisane vaje, ki jih obdelamo na "delavnici".

Letos je Izobraževalni center Zavoda za šolstvo in šport Republike Slovenije aprila razpisal natečaj za izvajalce stalnega strokovnega izpopolnjevanja pedagoških delavcev. Društvo za vakuumsko tehniko Slovenije je uspešno konkuriralo z "delavnico" Vakuumska tehnika za srednješolske predavatelje, ki je uvrščena v Katalogu stalnega strokovnega izpopolnjevanja pedagoških delavcev v Republiki Sloveniji za 1994/95 pod številko 241. Na osnovi udeležbe in pripravljenih seminarских nalog pridobe srednješolski predavatelji (eno) točko za dopolnilno izobraževanje.

Društvo za vakuumsko tehniko Slovenije je v sodelovanju z Inštitutom za elektroniko in vakuumsko tehniko uspešno izvedlo prvo ponovitev lanske "delavnice" v času od 15. do 17. septembra letos. Udeležencev, srednješolskih predavateljev - profesor-

jev in inženirjev, je bilo 10 in vsi so bili zelo zadovoljni s potekom "delavnice", po njihovih izjavah sodeč, so bili prijetno presenečeni z vsebino in izvedbo. Anketa ob koncu je pokazala, da so bili sluhatelji zelo zadovoljni in da so ugotovili, da bodo mogli vključiti tako del osnov kot nekatere eksperimente v pouk. Kljub objavi v Katalogu, direktnemu pisnemu obveščanju preko 60 šol in ponovitvi lanske uspešne izvedbe, je bil osnovni vir informacije o "delavnici" ustni med kolegi.

"Delavnica" je bila od četrta do sobote, vključevala je poleg teoretičnih predavanj in eksperimentalnih vaj v laboratoriju še ogled nekaterih laboratorijev Inštituta za elektroniko in vakuumsko tehniko in Inštituta "Jožef Stefan". Udeleženci so izrazili željo, da bi povečali čas, predviden za eksperimentalne vaje in da bi jim društvo pomagalo pri nabavi opreme oz. omogočilo ogled z dijaki. Ponovitev "delavnice" nam je potrdilo, da smo pravilno zastavili popularizacijo našega interdisciplinarnega področja že v srednji šoli.

Vse aktivnosti so potekale organizirano in brez zastojev, za kar se iskreno zahvaljujem kolegom, ki so pri tem sodelovali.

Vodja projekta:
dr. Bojan Jenko

ZGODOVINA RAZISKOVANJA "KATODNIH ŽARKOV" IN (KATODNEGA) RAZPRŠEVANJA KOVIN

Stanislav Južnič*

The history of cathode rays and sputtering of metals

ABSTRACT

A development of the experimental and theoretical concepts of cathode rays and sputtering by ion bombardment is described. Special concern is put on the echoes of these reasearches in the lands inhabited by Slovenes.

POVZETEK

Razprava obravnava razvoj raziskovanja katodnih žarkov in katodnega razprševanja kovin pri obstreljevanju z ioni. Posebno pozornost posvečamo odmevom tovrstnih raziskovanj na ozemljih, poseljenih s Slovenci.

UVOD

V prejšnji številki Vakuumista je bilo podrobneje opisano odkritje razelektritve med elektrodama v vakuumu. Že prvi raziskovalci so opazili, da nastane na stenah steklene cevi po razelektritvi kovinska plast. Danes vemo, da je površina katode izpostavljena obstreljevanju z ioni iz plazme, ki iz katode izbijajo atome. Razprševanje, ki ga po angleško imenujemo sputtering, je bilo prvič zaznano sredi 19.stoletja. "Lahko" bi ga opazili že prej. Vendar so količine razpršenega materiala majhne, pojavi potekajo na atomskem nivoju in jih pred Voltovim odkritjem električne baterije (v začetku 19. stoletja) ni bilo mogoče dovolj dolgo opazovati.

RAZISKOVANJE KATODNIH ŽARKOV

konec 19. stoletja

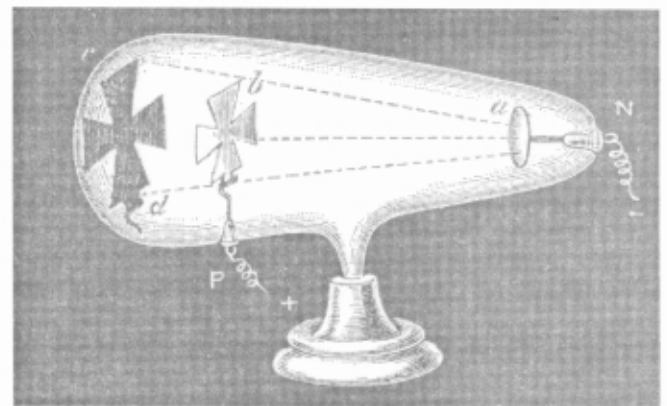
Valovni in korpuskularni model

Plücker (1801-1868), ki je bil med prvimi raziskovalci plinskih razelektritev, je leta 1858 odkril, da se s površine katode širijo nekakšni curki delcev. Goldstein (1850-1930) jih je poimenoval "katodni žarki"^{**}. O naravi teh delcev so v naslednjih desetletjih potekale burne razprave. Raziskovalci so kmalu ugotovili, da se ti žarki širijo premočrtno od katode. Zanje je zato značilen efekt senčenja (slika 1). To dejstvo je zavedlo Hittorfa (1824-1914), da je katodne žarke izenačil s svetlobo. Crookes (1832-1919) je njegovi razlagi nasprotoval. S poskusi je pokazal, da lastnosti katodnih žarkov niso odvisne od kemijske narave katode in plina v cevi. Mislil je, da so katodni žarki neko posebno stanje snovi. Korpuskularno naravo katodnih žarkov je zagovarjal

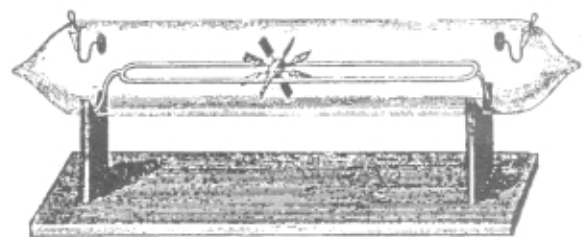
tudi Varley, ki je odkril, da se ti v magnetnem polju odklonijo (slika 3).

Angleži so večinoma zagovarjali korpuskularni, Nemci pa valovni model (Thomson, 1964, 340-341, Carazza, 1990, 4). Nacionalno obarvana, tudi osebna nasprotja med nemškimi in angleškimi raziskovalci so postala v devetdesetih letih tako ostra, da so Nemci Angleža Williama Crookesa celo proglasili za "šarlatana" (Frish, 1972, 54-55).

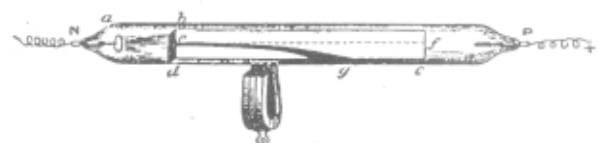
Seveda niso bili vsi nemški raziskovalci enakega mnenja. Berlinski eksperimentalni fiziki Boris Jakobi



Slika 1. Naprava, s katero je Hittorf pokazal, da se katodni žarki širijo premočrtno



Slika 2. Katodni žarki lahko poganjajo majhen mlin



Slika 3. Katodni žarki se v magnetnem polju odklonijo

* 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.

** Strokovno pravilno: katodni curek; katodni žarki je starinski (historičen) izraz

(1801-1894), Jakob Steiner (1796-1863), Johann Christan Poggendorff (1796-1877) in Heinrich Gustav Magnus (1802-1870) niso podpirali raziskovanj katodnih žarkov bonnskega profesorja Plückerja in njegovega učenca Johanna Wilhelma Hittorfa (1824-1914) (Klein, 1989, 137-138).

V naslednji generaciji fizikov so se ideje na evropskem kontinentu in na britanskih otokih medsebojno oplodile. Tako sta nemško pišoča Planck (1900) in Einstein (1905) zasnovala korpuskularno teorijo kvantov in fotonov.

Hertz (1888), J.J. Thomson (1897), Einstein (1905) in drugi so raje poudarjali povezanost svojih odkritij z Maxwellovo teorijo iz leta 1873, kot da bi izpostavljali razlike v opisu strukture "etra" in elektrike (Cazenobe, 1984, Buchwald, 1985).

Zagovorniki valovnega modela

Zagovorniki valovnega modela so ugotavljali, da so lastnosti katodnih žarkov zelo podobne lastnostim svetlobe, saj za oboje velja:

- 1) da se izločajo iz segrelih in nekaterih hladnih površin
- 2) da se širijo premo
- 3) da lahko povzročijo fluorescenco stekla
- 4) da njihove lastnosti v splošnem niso odvisne od lastnosti segretega svetila
- 5) da prenašajo energijo
- 6) da prenašajo gibalno količino.

Posebnost katodnih žarkov, da se odklanjajo v magnetnem polju, so pojasnjevali z deformacijo "etra" v njem. Širjenje izključno v pravokotni smeri glede na površino vira so pripisovali posebnostim nastanka katodnih žarkov, povezanega z elektriko.

Napačno interpretirani poskusi

Hertzov sodelavec, astrofizik iz Potsdama Eugen Goldstein, je leta 1880 celo dokazoval, da poteka širjenje katodnih žarkov tudi v drugih smereh. Vendar je J.J. Thomson leta 1906 pokazal, da se katodni žarki odklonijo od pravokotnice na površino vira šele po izsevanju, pod vplivom električnega polja ali zaradi sipanja (Anderson, 1968, 36-37, 39).

Rudolf Hertz (1857-1894) je s poskusi dokazoval, da električno polje ne vpliva na katodne žarke (Thomson, 1964, 344, Wien, 1987, 292). Pozneje se je pokazalo, da Hertz ni opazil odklona, ker je kovinski kondenzator z razdaljo med ploščama 2 cm in napetostjo 22 oziroma 500 V postavil zunaj cevi. Tako je povzročil obratni tok, ki je zasenčil vpliv polja (Anderson, 1969, 46).

Zagovorniki korpuskularnega modela

Za zagovornike korpuskularnega modela katodnih žarkov je bil osnovni problem njihovo premočrtno širjenje. Poleg tega je Hertz leta 1892 ugotavljal, da lahko prebijajo tanko plast zlata, srebra, aluminija in različnih zlitin, česar do tedaj znane vrste delcev niso mogle.

Leta 1880 sta Škot P.J. Tait (1831-1901) in za njim še Nemeč Goldstein ugotavljala, da bi se Crook-

sovim domnevnim molekulam pri velikih hitrostih v katodnih žarkih morala spremeniti valovna dolžina sevanja zaradi Dopplerjevega efekta. Vendar pri meritvah niso opazili sprememb (Frish, 1972, 55, Laue, 1969, 310, Anderson, 1968, 36, 39 in 48). Podoben pojav so astronomi v 20. stoletju opazili pri nebesnih telesih kot rdeči premik.

Kemik Crookes je prešel k fiziki pod Faradayevim vplivom. Crookesovo matematično znanje je bilo pomanjkljivo, zato mu je pogosto pomagal tedaj vodilni angleški teorijski fizik George Gabriel Stokes (1819-1903).

Crookesu se je medplanetarni prostor zdel kot orjaška izpraznjena cev s Soncem kot katodo in



Slika 4. William Crookes med prikazovanjem poskusov s katodnimi žarki

atmosfero Zemlje kot stekleno površino cevi. Če je imel pri Newtonu žarek svetlobe poleg lastnosti delca tudi nekatere lastnosti valovanja, je Crookes

oba nasprotujoča si opisa združil na način, ki spominja na poznejšo kvantno mehaniko. Po Crookesu (18.11.1878 in 22.8.1879) naj bi bila svetloba korpuskularna v vakuumu, valovanje pa drugje. Tedaj Crookes še ni poznal Hittorfovih raziskovanj, opravljenih v Bonnu leta 1869 (Puluj, 1880, 864). Leta 1876 in 22.8.1879 je na kongresu britanskega združenja v Sheffieldu proglasil žarčenje za četrto agregatno stanje snovi:

"Raziskovaje to četrto stanje snovi, kot da smo ujeli pod svoj nadzor majhne nedeljive delce, o katerih lahko dovolj utemeljeno domnevamo, da so fizikalna osnova Vesolja. Videli smo, da je po nekaterih svojih lastnostih snov žarčenja materialna kot ta stol, po drugih lastnostih pa ima naravo izsevane energije. Kaže, da se resnično dotikamo področja, kjer se Materija in Sila zlivata v eno, tistega meglenege področja med znanim in neznanim, ki se mi je vedno zdelo posebno privlačno. Drznem si domnevati, da bodo največji problemi prihodnosti našli svojo rešitev v tem mejnem področju in celo za njegovimi mejami; zdi se mi, da se tu skriva Poslednja Realnost, neoprijemljiva, daljnosežnega vpliva, čudovita".

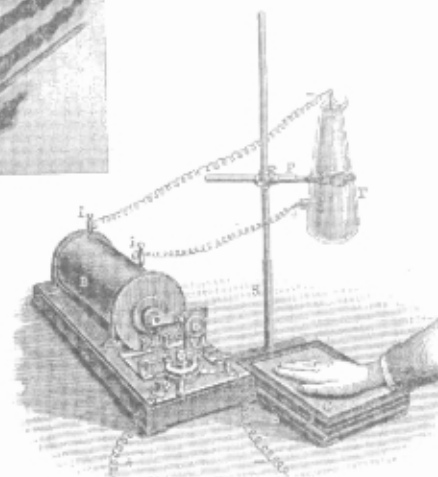
Stokes ni podpiral ideje o korpuskularnih lastnostih svetlobe, saj je bil vzgojen v generaciji, ki je mukoma ovrгла podoben koncept v Newtonovi inačici. Bržkone pa je prav Stokes usmeril trinajst let mlajšega Crookesa k ideji o četrtem agregatnem stanju snovi (Staroselskaja-Nikitina, 1967, 16-17, Wilson, 1989, 3, 191, 198-199 in 201, Kudrjavcev, 1956, 353).

Odkritja novih valovanj in delcev

Rezultati na Nemškem opravljenih poskusov niso podpirali britanskih korpuskularnih teorij. Vodilni nemški teorijski fizik Helmholtz je napovedoval longitudinalne valove v "etru". Nekaj časa se je zdelo, da so jih našli v katodnih žarkih. K odkritju longitudinalnih valov v "etru" so bili sprva usmerjeni tudi Hertzovi poskusi. Hertz je med leti 1887-1889 raziskal več generacij iskano transverzalno elektromagnetno valovanje. Novembra in decembra 1895 je Wilhelm Konrad Röntgen (1845-1923) raziskal žarke, ki nastanejo ob interakciji katodnih žarkov s stekleno steno vakuumske cevi. Sprva je napačno menil, da gre za dolgo iskano longitudinalno komponento elektromagnetnega valovanja v "etru" (Mladenović, 1985, 165-166, Anderson, 1968, 69-71).

Anglež J.J. Thomson je konec 19. st. podpiral Crookesove ideje iz leta 1874 o katodnih žarkih kot osnovnih delcih atoma (Engel, 1965, 1). Odklon žarkov v električnem in magnetnem polju je imel podobno kot mladi Francoz Jean Baptiste Perrin (1870-1942) leta 1895 za njihovo bistveno lastnost, za "experimentum crucis". Katodni žarki so bili proglašeni za dolgo iskane elektrone ravno zaradi svojega električnega naboja, katerega razmerje z maso je J.J. Thomson izmeril leta 1897. Crookes je imel odkritje "elektronov" za potrditev svoje ideje o četrtem agregatnem stanju snovi (Wilson, 1987, 205).

J.J. Thomson je imel prodiranje katodnih žarkov v snov za njihovo manj pomembno lastnost. Domneval



Slika 5. Ko je v popolni temi neke pozne noči leta 1895 Röntgen študiral elektrone (katodne žarke) v katodni cevi, je opazil, da so kristali neke kemijske spojine, ki so bili na mizi nasproti katodne cevi, svetili. Svetili so tudi, ko je med cev in kristale postavil knjigo ali leseno ploščo. Odkril je rentgensko svetlobo, ki je nastala pri zaviranju katodnih žarkov (elektronov) v steklu katodne cevi (Supek, 1980, 134).

je, da katodni žarki v snovi sprožajo sekundarne rentgenske žarke, ki potem prodirajo naprej. Za razliko od drugih angleških raziskovalcev, kot sta bila Crookes in Arthur Schuster (1851-1934), J.J. Thomsona ni zanimala niti oblika osvetlitve v Geisslerjevi cevi niti analogija med kemijskimi reakcijami pri elektrolizi in tistimi v izčrpani cevi (Feffer, 1989, 58, 61).

Valovi in delci obenem

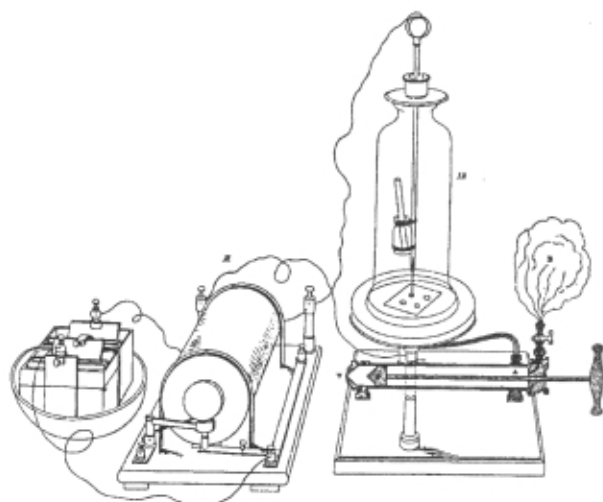
Crookesov model žarkov, ki imajo pri nekaterih poskusih lastnosti valovanja, pri drugih pa lastnosti delcev, je bil objavljen v poznem 19. stoletju. Skozi velika vrata fizike je prišel šele v kvantni mehaniki s snovnim valovanjem Luisa de Broglia (1892-1987) po letu 1923. Maxwellovim sodobnikom bi se gotovo zdel nenavaden, še bolj pa njegovim predhodnikom, kot je bil Grove, rojen v Walesu. Leta 1842 je na predavanju pred Royal Institution zagovarjal valovno teorijo toplote, ki je bila pod vplivom uspehov Fresnelove optike. Drugače kot večini sodobnikov se je Grove zdel "etrski fluid" odveč, saj naj bi bila navadna snov v prostoru dovolj za prenos vibracij (Brush, 1976, 320, 326).

ODKRITJE razprševanja kovin

Plücker (1851) in kmalu za njim Grove (1852) sta opazila nabiranje kovine na zidovih izpraznjene cevi po električnem praznjenju (Carter, 1968 1, Behrisch, 1964, 435). V zaprti cevi ni bilo drugih kovin. Zato je Grove domneval, da katodni žarki razpršujejo delce kovinske elektrode, ki se potem nabirajo na

steklu ob strani. Enak problem je zanimal tudi Faradaya leta 1854. Faraday je leta 1858 usmerjal tudi Johna Pietra Gassiota (1798-1877) pri raziskovanju interakcij katodnih žarkov s kovinami.

Leta 1876 je Goldstein vpeljal naziv katodni žarki. Leta 1886 je odkril kanalske žarke, ki so se pozneje izkazali za curek pozitivnih ionov. Leta 1902 je



Slika 6. Shema naprave, ki jo je leta 1852 Grove uporabil za svoja prva raziskovanja razprševanja kovin

kanalske žarke v izpraznjene cevi spustil skozi luknjo v katodi na pozlačen stekleni zaslon. Ugotavljal je, da je zlata prevleka "izginila" zaradi obstreljevanja s kanalskimi žarki (Carazza, 1990, 3, Kudrjavcev, 1974, 218 in 1956, 468, Sigmund, 12). To je bil prvi objavljeni poskus razprševanja kovin s curkom ionov.

UPORABA razprševanja kovin

Plücker je 25.8.1858, ne da bi poznal Grovejeva raziskovanja (Bunshah, 1994, 939), objavil, da je obstreljevanje s katodnimi žarki mogoče uporabiti za napajanje zelo tankih plasti kovine:

"Stena posode počrni od drobnih kovinskih delcev. Pri večjih debelinah plasti se naredijo lepa kovinska zrcala. Pri manjših debelinah kaže platina zaradi velike razpršenosti modro barvo. Na videz je enaka drobnim delcem zlata, ki jih je Faraday raziskoval leta 1857. S cinkom dobimo lepo zrcalo na delih steklene cevi nasproti elektrode iz cinka. To zrcalo ima osenčene neprozorne meje v cevi. Tako lahko z novo vrsto poskusov spoznavamo nove optične možnosti tenko napršenih kovin.

Počrnitev stekla lahko zmanjšamo, če tanko žico negativne elektrode, ki se greje do razzaritve, nadomestimo z debelejšo. Potem ne pride več do tolikšnega segrevanja z električnim tokom. Močnejši tok kovinskih delcev iz negativne elektrode v obliki tanke žice ni samo posledica manjše površine, temveč tudi večjega segrevanja, zaradi katerega je električni tok bolj koncentriran.

Geissler je opravil še drugačne poskuse počrnjevanja, pri katerih je elektrodo iz platine le deloma postavil v notranjost cevi. Opazil je počrnitev le na delu notranje stene tanke steklene cevi v dosegu elektrode." (Plücker, 105, 68, 69).

Tudi Američan A.W.Wright je leta 1877 predlagal Plückerjevemu podoben način nanašanja tankih plasti kovine, ki ga uporabljamo še danes (Rosenberger, 1890, 781, Anderson, 1968, 31). Proces razprševanja kovin z ioni iz plazme ne predstavlja le škodljivega pojava, ki uničuje katode in onesnažuje plazmo, npr. v fuzijskih reaktorjih. Znamo ga med drugim uporabiti tudi za čiščenje in jedkanje površin trdnih snovi, za nanašanje tankih plasti in za analize površin.

TEORIJA razprševanja kovin pred 1. svetovno vojno

Plücker je 27.12.1857 in 30.3.1858 poročal o "steklu (stene izpraznjene cevi), ki ga je galvanski tok pozlatil, posebril ali pobakril" (103, 105 in 117).

Gassiot je 4.3.1858 ugotavljal, da se "majhni delci izločajo v lateralni smeri iz negativne elektrode drugače kot v voltni celici. Tako svetloba pri praznjenju indukcijske mašine nikakor ne more izvirati iz emanacij delcev kovine".

Za razliko od Davyevih in drugih raziskovanj praznenje se v Geisslerjevi cevi kovinski delci razpršujejo iz negativne elektrode, ne da bi dosegli pozitivno elektrodo. Plücker je imel (105, 67, 70) Gassiotove meritve za potrdilo svojega mnenja, da delci kovine izhajajo le iz negativne elektrode (katode). Na delih notranje stene zaprte izpraznjene steklene posode namreč vedno najdemo enako vrsto kovine kot na negativni elektrodi. Stena posode tako potemni zaradi nabiranja izredno tanke plasti platine s platinaste katode, ki jo je uporabljal Plücker (Anderson, 1968, 31).

Plückerjeve ideje so bile posebno dobro sprejete na Tehnični visoki šoli v Pragi. Tamkajšnji profesor kemije Gintl je leta 1880 zavračal Crookesovo idejo o katodnih žarkih kot četrtem agregatnem stanju snovi. Gintl je menil, da žarki vedno izbijajo kovinske delce s površine katode. Izbiti delci se potem gibljejo premočrtno, dokler upor plina v izpraznjene cevi ne spremeni smeri njihovega gibanja ali pa jih absorbira. Po Gintlu so bili katodni žarki tok kovinskih delcev, izbitih iz katode.

Poznejši Gintlov sodelavec J. Puluj je bil tisti čas privatni docent in asistent na Fizikalnem inštitutu univerze na Dunaju. Pri dvornem svetniku Stefanu si je sposodil veliki Ruhmkorffov aparat in z njim opravil vrsto poskusov z Geisslerjevimi cevmi (1880, 922). Med drugim je opazil "spremembe v temnem prostoru cevi pri uporabi elektrod iz različnih kovin: platine, bakra, srebra in cinka. Pri induciranem toku z okoli 6 cm dolgo iskro se površina stekla že čez pol ure prekrije s kovinskim zrcalom iz ustrezne kovine. Kovinska prevleka je najdebelejša v bližini elektrode in pravokotno na svetlobo tlivne razelektritve.

Elektroda se prekrije s prahom zelenega volka, podobnim zlatemu prahu... V bližini negativnega pola podkvastega magneta svetloba tlivne razelektritve v cevi prevleče s kovino okolico elektrode skupaj z majhnim delom steklene cevi. Če imamo elektrodo iz platine na stekleni plošči, dobimo lepa platinasta zrcala.

Aluminij je doslej edina znana kovina, pri kateri ne opazimo naprševanja zrcal na steklu, ker se težko izloča. Šibko prevleko, dobljeno z uporabo aluminija, opazimo le pri fosforescenci... Aluminij se manj napršuje na steklo zaradi svoje kemijske zgradbe ali zaradi adhezije." Puluj (1880, 870-872) še ni povezoval lastnosti aluminija z njegovim mestom v periodnem sistemu elementov, ki je bil v tistem času novost.

Puluj je Gintlovo hipotezo povezal z unitarno teorijo elektrike profesorja fizike pri Švedski akademiji Erika Edlunga (1819-1888): "Močan tok etra izbija delce iz negativnega pola v (izčrpani) cevi. Izbiti delci premočrtno odletavajo proti stenam posode. Povzročajo dozdevno žarenje materije in se nabirajo kot kovinsko zrcalo na steni posode. Ob trkih teh katodnih delcev ob stene posode se njihova živa sila spremeni v toploto. Vendar ta toplota ni dovolj velika za fosforescenco. Fosforescenco stene posode tako povzroča eter, ki nosi katodne delce. Trki negativnih električnih delcev iz elektrode ob stekleno steno in trki snovnih molekul izenačujejo (tlak) etra med delci stene (posode) in molekulami. Trki ob ovojnice etra naredijo iz vsake točke zadetega steklenega zidu posode središče novih valov etra, ki se končno pokažejo s fosforescenco" (Rosenberger, 1890, 780-781, Kudrjavcev, 1956, 354). Pulujeva teorija je temeljila na snovnih atomih z ovojnico iz etra. Model takšnih "Dynamid" je leta 1857 vpeljal Redtenbacher in je bil sprva v Habsburški monarhiji konkurenčen Clausiusovi kinetični teoriji, prvič objavljeni istega leta.

Za Pulujem je tudi Plückerjev učenec Hittorf leta 1883 podprl domnevo, da kovinski delci izparevajo iz segrete katode. Izparjeni delci se nato posedajo po stenah steklene cevi (Sigmund, 12).

Švedski profesor Gustav Grandquist je v letih 1897 do 1898 dokazal, da spememba temperature katode na širokem intervalu ne vpliva na intenziteto razprševanja kovin v izpraznjeni cevi. S tem je bila hipoteza Hittorfa in Puluja zavržena (Sigmund, 1981, 12).

Nemci A. Berliner (1888), J. Stark in G. Wendt (1912) so trdili, da adsorpcija plina ob praznjenju lahko povzroči makroskopske pojave erozije. Domnevo so veliko pozneje potrdili s poskusi na plinskih mehurčkih, ki so jih opazili med delom na jedrskem gorivu. Danes pojav imenujemo "blistering" (Sigmund, 1981, 11, Auciello, 1984, 11).

Stark je raziskoval razprševanje kovin pri obstreljevanju s pozitivnimi ioni na atomskem nivoju. Kemijske reakcije med ionskim izstrelkom in atomom na površini je pravilno ocenil kot manj vplivne (1908 in 1909, tudi Šubic, 1862, 107), za razliko od svojega rojaka Kohlschutterja leta 1912.

Stark je bil eden vodilnih raziskovalcev svoje dobe. Poznal je uspeh Thomsonovega dela iz leta 1897, kjer so bili elektroni obravnavani kot delci v klasični mehaniki. Zato je tudi sam (1908 in 1909) opisal proces razprševanja kovin z zakonom o ohranitvi energije, ki velja pri elastičnih trkih delcev. V grobem je poznal presek reakcije, kot ga danes uporabljamo pri trkih delcev v pospeševalnikih. Tako je lahko pravilno pojasnil energijsko odvisnost koeficienta razprševanja (Y) pri obstreljevanju kovinske tarče s protoni.

Y pri majhnih energijah ionov narašča z energijo. Presežek energije se tedaj prenaša na atome blizu površine tarče. Pri višjih energijah ioni prodirajo globlje v tarčo, kjer se akumulira tudi večina njihove energije. Zato pri višjih energijah Y ne narašča več in opazimo nasičenost. Vendar je bilo pojav mogoče dokazati z rezultati poskusov komaj v poznih petdesetih letih 20. stoletja, ko so v ta namen že uporabljali pospeševalnike.

Drugi Starkov model temelji na domnevi, da se pod vplivom obstreljevanja z ioni mikroskopsko majhna področja segrejejo do temperature tališča. Zato pride do izparevanja snovi. Stark je imel teorijo trka pri obstreljevanju za drugačen pogled na isti proces. Podobno razliko med opisom skupine pojavov in obravnavo posameznih dogodkov so upoštevali tudi poznejši raziskovalci.

Oba Starkova načina obravnavata mikroskopske količine. Vseeno je razlika med njima podobna, kot jo opazimo na drugih področjih fizike. Pojave lahko opisujemo fenomenološko z makroskopskimi termodinamskimi količinami ali s statistiko gibanja nevidnih delcev.

SODOBNA TEORIJA razprševanja kovin

Poskusi s pospeševalniki so pokazali (Wehner, 1953), da samo s Starkovim modelom lokalnega izparevanja ne moremo pojasniti razprševanja zaradi obstreljevanja.

Težave v prvi polovici 20. stoletja so izvirale predvsem iz slabega poznavanja gibanja atomskih delcev z energijami pod 1000 eV v trdnih snoveh. Tudi današnji napredek na tem področju ni velik. Vendar imamo danes možnost poškodovati materiale z izstrelki visokih energij, kar da pravilno sliko pojava. Starkov matematični formalizem so pol stoletja za njim F.Keywell (1952) in D.E.Harrison (1956, 1957 in 1960) prevedli v sodobne zapise s koncepti verjetnosti in presekom reakcije, ki je bil pri Starku še v povojih (Sigmund, 1981, 13).

Razprševanje je posledica širjenja tokovnih kaskad, ki nastanejo pri trkih vpadlih ionov z atomi trdne snovi in pri medsebojnih trkih teh atomov. Trkovna kaskada se širi v vseh smereh. Na mestu, kjer tokovna kaskada doseže površino snovi, lahko en ali več atomov zapusti površino. Pri tem mora biti kinetična energija atoma večja od njegove vezavne energije na površini, ki je okoli 25 eV. Nastanek in širjenje tokovne kaskade lahko danes tudi računalniško simuliramo.

Fenomenološki opis razprševanja, ki se dobro ujema z eksperimentalnimi podatki, je pred 25 leti objavil

Peter Sigmund. Prostorske in energijske lastnosti tokovnih kaskad opišemo s porazdelitveno funkcijo, ki jo izračunamo iz Boltzmannove transportne enačbe.

Takšen model nam danes omogoča opis splošne odvisnosti koeficienta razprševanja Y . Ta nam pove, koliko atomov tarče v povprečju izbije vpadli ion. Izračunamo ga lahko kot funkcijo vrste izstreljenih ionov, njihove energije in vpadnega kota, ne da bi se spuščali v mikroskopske podrobnosti širjenja trkovne kaskade v snovi.

Podrobnosti kaskade postanejo pomembne predvsem, ko se zanimamo za absolutno velikost koeficienta razprševanja in količin, kot sta kotni in energijski spekter razpršenih delcev.

ODMEVI RAZISKOVANJA KATODNIH ŽARKOV IN RADIACIJSKIH POŠKODB NA KOVINAH - Objavljene raziskave na Slovenskem ter raziskave slovenskih avtorjev

Najpomembnejša fizika slovenskega rodu poznega 19. stoletja, Stefan in Klemenčič, nista objavljala razprav o katodnih žarkih, čeprav je Stefan spodbujal poskuse asistenta Puluja na svojem inštitutu. Več je o Geisslerjevih ceveh objavljaj S. Šubic (Južnič, 1994, 27). Preučevanje katodnih žarkov se je v avstrijskem merilu te dobe osredotočilo predvsem na Prago, kjer je predaval Gintl in pozneje tudi Puluj. Odmeve Crookesovih raziskovanj zasledimo celo v Sarajevu (Zoch, 1880).

Na slovenskem etničnem ozemlju so se začeli že zelo zgodaj zanimati za električna praznenja. Tako je Thomas Schrey 10.12.1856 pred Društvom kranjskega muzeja predaval o najnovejših metodah za merjenje jakosti električne iskre. Robida je objavil kvalitativne meritve detekcije elektromagnetnega valovanja iz naelektrenega Fechnerjevega elektroskopa (1857, 4) in iz Zambonijevega suhega člana (1858, 59). Vendar je njegovim rezultatom oporekal Grailich v recenziji Robidovega dela. Pri meritvah na Fizikalnem inštitutu dunajske univerze ni dobil Robidovih rezultatov. Zato je zatrjeval, da Robidove meritve niso bile izpeljane korektno (1858, 426).

Med najpomembnejše raziskovalce električnih praznenj v 19. stoletju na Slovenskem štejemo Nikolo Vlahovića. Raziskoval je predvsem trajanje in obliko električne iskre. Ugotavljal je, da iskro sestavlja več delov, ki so med seboj ločeni v prostoru. Velikost razmika med deli iskre je povezoval z lastnostmi tokokroga, ki jo proizvaja. Svoje račune je primerjal (1863, 4) s simultano objavljenimi poskusi Italjana R. Felicija in ugotavljal ujemanje. Felici je zaslovel že leta 1859 po neposrednem dokazu Webrovega izreka (Hoppe, 1884, 449).

O katodnih žarkih na slovenskem etničnem ozemlju pred Röntgenovim odkritjem ni bilo pomembnejših objav. Leta 1897, v letu "odkritja" elektrona, je nekdanji Stefanov študent Ivan Šubic objavil prvo slovensko knjigo o elektriki s poudarkom na elektrotehniko. V njej so bili poskusi z Geisslerjevimi cevami omenjeni le na strani LXIV. Recenzijo knjige je leta 1898 objavil Šantel, ki se je z raziskovanjem vakuuma tudi praktično ukvarjal.

LITERATURA IN OPOMBE

- Anderson David L., The discovery of the electron, Princeton, New Jersey 1964, ruski prevod, Atomizdat, Moskva 1968
- Asimov Isaac (1920-1992), Biographical Encyclopedia, Pan Books Ltd., 1978
- Auciello Orlando, Historical overview of ion-induced morphological modification of surfaces. In: Ion bombardment modification of surfaces, edited by O. Auciello and Roger Kelly, Elsevier, Amsterdam 1984
- Buchwald, Jed Z., From Maxwell to Microphysics, The University of Chicago Press, 1985
- Bunshah Rointan F., History and current status of vacuum metalurgy, J. Vac. Sci. Technol. A 12(4), Jul/Aug (1994), 936-945
- Behrish Rainer, Sputtering by Ion Bombardment, Edited by R. Berisch, I. Introduction and Overview, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1981
- Carazza Bruno in Kragh Helge, Augusto Righi's magnetic rays: A failed research program in early 20th-century physics, HSPS 21 (1990), 1-28
- Carter G. and J.S.Colligon, Ion bombardment of solids, Heinemann Educational Books Ltd., London, 1968
- Cazenobe Jean, Maxwell, pre'curseur de Hertz, La Recherche, 15 (1984), 972-986
- Clausius Rudolph (1822-1888), Über die Art der Bewegung, welche wir Wärme nennen, Ann.Phys.100 (marec 1857), 353
- Engel A.von, Ionized gases, second edition, The Clarendon press, Oxford 1965, srbski prevod dr.Branislave Perović
- Feffe Stuart M., Arthur Schuster, J.J.Thomson, and the discovery of the electron, HSPS 20 (1989), 33-61
- Frisch Otto Robert (1904-1979), The Nature of Matter, London, 1972
- Garig G.E., "Jubilei" Röntgena v "tretjei imperii", Arhiv istorii nauki i tehniki, Moskva in Leningrad, 8 (1936), 301-308
- Gassiot J.P., Proceedings of the Royal Society of London, 4.3.1858 (omenja ga Rosenberger, 1890, 781)
- Gintl Wilhelm Friederich (1843-1908) je bil rojen v Pragi. Med leti 1867-1870 je bil privatni docent na nemški univerzi v Pragi, nato pa od leta 1870 redni profesor kemije na Tehnični visoki šoli v Pragi. Kritiziral je Crookesovo idejo o četrtem agregatnem stanju snovi v Studien über Crookes' strahlende Materie, Praga 1880 (Rosenberger, 1890, 780, Puluj 1888 (1889, 330-331)).
- Grailich Joseph Wilhelm (1829-1859), Vibrationstheorie der Elektrizität von Prof. K. Robida, Z. f. Österreich. Gymn. 9 (1859), 425-427. Grailich je bil od leta 1857 izredni profesor matematične fizike na dunajski univerzi in član Akademije.
- Grove William Robert (1811-1896), On the electro-chemical polarity of gases, Trans. Roy. Soc. (London) 142 (1852), 87
- Helmholtz Herman (1822-1894) je leta 1870 in 1884 napovedal obstoj longitudinalna komponente svetlobnega valovanja. O takšnih valovih so pisali še: Fresnel in Amprere 30.8.1816 (Mailte 1981, 234), T. Young (1817), Robida (1860, 23), Šubic (1874, 240), Röntgen decembra 1895 (Mladenović 1985, 166, 1986 179, 224, 234-235) in drugi. O longitudinalni komponenti svetlobe tudi: Frish (1972, 55), Spasski (1964, 121) in Wheaton (1983, 15-18).
- Hoppe Edmund, Geschichte der Eliktricität, Leipzig, John Ambrosius Barth, 1884
- Jungnickel Christa and McCormmach Russel, Intellectual mastery of nature, vol.1 in 2, The University of Chicago Press, 1986
- Južnič Stanislav, Zgodovina vakuumske tehnike, IV del, Vakuumist 14 (1994), 27
- Klein Felix (1849-1925), Vorlesungen über die Entwicklung der Mathematik im 19. Jahrhundert, Berlin 1926, ruski prevod, Nauka, Moskva, 1989
- Kudrjavcev P.S., Istorija fiziki, tom II, Moskva, 1956
- Kurs istorii fiziki, Prosvetščenie, Moskva, 1974
- Laska Antun (1844-1908), Edlungova teorija munjevnih pojava, Izvješće o kralj. velikoj gimnaziji u Osijeku 1876/7, str.3-45
- Laue Max von (1879-1960), Stati i reči, ruski prevod iz nemščine, Nauka, Moskva, 1969

- Maitte Bernard, La lumiere, Editions du Seuil, 1981
- Mladenović Milorad, Razvoj fizike, Optika, IRO Građevinska knjiga, Beograd, 1985
- Elektrika i magnetizam, IRO Građevinska knjiga, Beograd, 1986
- Plücker Julius (1801-1868), Über die Einwirkung des Magnetes auf die elektrischen Enladungen in verdunnten Gasen, Ann.Phys. 103 (27.12.1857), 88-106
- Fortgesetzte Beobachtungen über die elektrische Entladung durch gasverdunte Raume, Ann.Phys. 103 (30.3.1858), 113-128
- Fortgesetzte Beobachtungen über die elektrische Entladung, Ann.Phys. 105 (25.8.1858), 67-84 (glej tudi Rosenberger 1890, 781)
- Puluj Johann (1845-1918) je bil leta 1875 asistent na c.k.Pomorski akademiji na Reki. Leta 1877 je habilitiral na dunajski univerzi in postal privat-docent še leta 15.4.1880, ko je objavil razpravo: Strahlende Elektrodenmaterie, Wien.Ber. 81 (1880), 864-923
- V osemdesetih letih je Puluj postal profesor fizike in elektrotehnike na (nemški) Tehnični visoki šoli v Pragi. Leta 1888 je v Pragi objavil razpravo o radiacijah, ki je bila prevedena v Physical memoirs, London, 1889.
- Robida Karel Lucas (1804-1877), Vibrations-Theorie der Elektrizitat, Izvestja gimnazije Celovec, str.1-37
- Magnetismus, Forsetzung und Schlus der Vibrations-theorie del Elektrizitat, Izvestja gimnazije Celovec, str.1-60
- Grundzuge einer naturgemassen Atomistik, Celovec, 1860
- Redtenbacher Ferdinand (1809-1863), Das Dymamiden-System. Grundzuge einer mechanischen Physik, Mannheim, 1857
- Redtenbacher je bil rojen v Steyrju na Avstrijskem in je bil med leti 1830-1834 asistent na politehnični šoli na Dunaju. Pozneje je poučeval v Zürichu in Karlsruhe-ju, vendar je ostal zelo vpliven na Avstrijskem, kjer je bil njegov bratranec kemik Joseph Redtenbacher (1810-1870) univerzitetni profesor in član dunajske akademije od ustanovitve 14.5.1847.
- Rosenberger dr.Ferdinand, Die Geschichte der Physik in grundzugen mit synchronistischen Tabellen, III del, Braunschweig, 1890
- Ruhmkorff Henrich Daniel (1803-1877) je bil Nmec, vendar je raziskoval na Francoskem. Njegov indukcijski aparat so začeli izdelovati leta 1850. Inačica iz leta 1862 je dajala že od 22 do 27 cm dolge iskre. Pri svojem odkritju spektroskopije sta ga uporabljala tudi Kirchhoff in Bunsen leta 1860 (Jungnickel, 1986, 1.del 199-200, 222)
- Sigmund P., Sputtering by Ion Bombardment: Theoretical Concepts, Edited by R.Berisch, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1981
- SBL - Slovenski biografski leksikon
- Schrey Thomas, je bil rojen v nemški družini leta 1830 v Logatcu. Študiral fiziko na Dunaju s Knafljevo štipendijo leta 1855. Kot suplent za fiziko na višji gimnaziji v Ljubljani je predaval 10.12.1856 o najnovejših metodah za merjenje jakosti električne iskre pred Muzejskim društvom. Poročilo o predavanju je Dežman objavil v Jahresberichte der Krainischen Landes-Museums, 1858, str.102. Schrey je 14.9.1859 postal profesor fizike, med leti 1862 in 1870 tudi direktor realke v Ljubljani. Od leta 1870 do konca stoletja je predaval fiziko in matematiko na realki v Celovcu.
- Spasski B.I., Istorija fiziki, 4.del, Moskva 1964
- Stark Johannes (1874-1957) je študiral fiziko v Münchnu, kjer je do leta 1894 teorijsko fiziko predaval Boltzmann, po letu 1899 pa eksperimentalno fiziko Röntgen. Leta 1900 je postal Stark asistent fizikalnega instituta v Münchnu, vendar ga Röntgen ni hotel imenovati za prvega asistenta. Zato je še istega leta 1900 odšel v Göttingen. Stark je bil pomemben eksperimentalni fizik. Kot teoretika so ga Planck, Wien, Sommerfeld in drugi zaničevali. Tako je bil edini, ki je leta 1909 na srečanju Nemške družbe v Salzburgu zagovarjal Einsteinovo predstavitev fotonov (Jungnickel, 1986, 306-307, 310). Leta 1919 je Stark dobil Nobelovo nagrado. Leta 1933 je spodbijal odkritje Röntgena v korist Hertzovega učenca Philipa Lenarda (1862-1947), rojenega v Bratislavi. Kot aktivist Nacionalsocialistične partije je bil obsojen leta 1947 (Garig, 1936, Asimov, 1978).
- Staroselskaja-Nikitina O.A., Ernest Rutherford, Nauka, Moskva, 1967
- Supek Ivan, Povijest fizike, Školska knjiga, Zagreb, 1980
- Šantel Anton (1845-1920) Slovenec iz Železne Kaple, je študiral matematiko in fiziko v Gradcu. Od leta 1872 je bil profesor fizike na gimnaziji v Gorici. Dunajčan Ludwig Boltzmann (1844-1903) je bil Šantlov svak, saj sta leta 1873 in 1876 poročila vsak eno izmed sester štajerskih Slovenk von Aigentler. Šantli so tako večkrat letovali skupaj z Boltzmannovimi (Šantel, 1889 (1989, 403)), Šantel in Boltzmann pa sta sodelovala tudi v fiziki. Tako se je Boltzmann zahvalil Šantliu in Victorju Hausmanningeru (1855-1907), asistentu na univerzi v Gradcu, za pomoč pri računanju (Wissenschaftliche Abhandlungen, Leipzig, 1909, III del, str.62 (LXVII 1883)). V popisu avtorjev (III, str.697) je napačno navedena še Boltzmannova referenca na Šantliu v LXII (1881).
- Kaulbaum-Šantelsche Luftpumpe, Compendium der Experimentalphysik Leopolda von Pfandlerja (1839-1920), profesorja fizike na univerzi v Innsbrucku, od 2.4.1891 v Gradcu (Wurzbach, SBL).
- Elektrika, nje proizvodnja in uporaba, 1.del, I.Šubic, Ljubljanski Zvon, 252-255
- Moji spomini, Srce in oko, Obzornik Prešernove družbe, junij 1989, str.403
- Šubic Ivan (1856-1924), učitelj in poznejši direktor na strokovni šoli v Ljubljani, Elektrika, nje proizvodnja in uporaba, Ljubljana, 1897
- Šubic Simon (1830-1903), Grundzuge einer Molekular-Physik, Wien, 1862. Skrajšana inačica knjige objavljena v Wien.Ber.46 (26.6.1862), 46-64
- Lehrbuch der Physik für Ober-Gymnasium und Ober-Real-schulen, 3. izdaja, Budapest, 1874
- Thomson Joseph John (1856-1940), Phil.Mag. 44 (1897), ponatis v The Origins and Growth of Physical Science, Edited by D.L.Hurd and J.J.Kipling, volume II, Penguin books, 1964
- Vlahovič Nikola (Vlacovich Nicolo) je bil rojen leta 1832 na otoku Braču. Študiral je na Dunajskem fizikalnem inštitutu pri Andreasu von Ettingshausnu (1796-1878). 5.10.1858 je bil nameščen na višji gimnaziji v Kopru, kjer je poučeval fiziko do konca šolskega leta 1862/63. V tem času je objavil svoje prve eksperimentalne raziskave o električnem prazenju v najpomembnejših italijanskih in avstrijskih fizikalnih časopisih. Nato je bil več kot dve desetletji profesor fizike, pozneje tudi direktor na Scuola Reale Superiore v Trstu. Že vsaj leta 1863/64 je bil dopisni član Družbe naravoslovnih znanosti v Avgusti in Kmetijske družbe v Gorici. Vse svoje razprave, tudi na Dunaju, je objavil v italijanskem jeziku.
- Vlahovičeve razprave o elektriki: Sulla scarica instantanea della bottiglia di Leyda, Il Nuovo Cimento 16 (1862) 30-75 in Wien.Ber 46 (1862) 531-571
- Sulla durata della scintilla elettrica, Izvestja gimnazije Koper 3-11 in Il Nuovo Cimento, 17 (1863), 11 strani
- Sulle forze motrici, Izvestja realke Trst, 3-39
- Risparmio di zinco nelle pile e metodo pratico per la riunione di moti elementi, Izvestje realke Trst in Il Nuovo Cimento 4, (1870), 11 strani
- Sulle coppie elettriche, Societa Adriatica Boll.Trieste 1, 23 strani
- Wien Wilhelm (1864-1928), Über Elektronen, 1905, Ponatis v Zborniku "Von der Naturforschung zur Naturwissenschaft", Springer-Verlag, 1987
- Wheaton Bruce R., The tiger and the spark, Empirical roots of wave-particle dualism, Cambridge University Press, 1983
- Wilson David B., Kelvin and Stokes, Adam Higler, Bristol, 1987
- Wurzbach Constant von, Ritter Tannenberg (1818-1893), Wien, 1880
- Zoch J.B., Neue elektrische Staubfiguren als Betrag zur Erklarungen der Erscheinungen in der Geissler'schen Rohren und zur Widerlegung der Crookes'schen Hypothese, Izvestja realne gimnazije v Sarajevu, 1880. Komentar P.Čvrtočka v Zeitschrift für österreichischen Gymnasium 32, 557-558. Leta 1866 je Zoch v Poggendorffovih Annalen der Physik (147) zagovarjal Faradayevo teorijo gorenja. Domneval je, da se ogenj v visokih delih plamena izgublja in se neti na novo (Rosenberger, 1990, 745).
- Leta 1877 je (Ivan) Zoch objavil razpravo o akustiki na realki v Osijeku. Zoch je bil že pred letom 1880 direktor realne gimnazije v Sarajevu, ki je bilo od leta 1878 pod avstrijsko okupacijo.

NASVETI

Kako uporabiti masni spektrometer za karakterizacijo plazme?

Masni spektrometer s kvadrupolnim filtrom je koristen instrument za merjenje sestave plina v vakuumskih sistemih. Z nekaterimi spremembami ga lahko uporabimo za popolno karakterizacijo plazme, saj lahko poleg osnovnih parametrov (gostota plazme, temperatura elektronov, potencial plazme, Debyejeva dolžina) izmerimo tudi gostoto in energijo nevtralnih in nabitih delcev v njej. Takšen analizator ponujajo nekatere svetovne firme, med drugimi tudi multinacionalka VG Quadrupoles. Z vsem priborom in računalnikom ga dobite za okroglih 100.000 DEM. Kot za vse instrumente tudi za kvadrupolni analizator plazme velja, da je treba biti pri tolmačenju rezultatov zelo previden. V nadaljnjem besedilu zapišimo, kje so meje uporabe tega instrumenta. Pri tem je snov podana zelo poljudno in pogosto močno poenostavljeno.

Pri tehnološko zanimivih primerih generiramo plazmo v mešanici različnih plinov, ki jih vpuščamo v razelektrivno komoro skozi dozirne ventile. V plazmi molekule plinov v precejšnji meri razpadejo na atome, ki se lahko spet vežejo v najrazličnejše molekule. Nekateri atomi se vežejo na stene razelektrivne komore, tako da v splošnem sestava plazme ni enaka sestavi doziranih plinov. Lep primer je postopek depozicije tankih plasti diamanta v nizkotlačnih plazmah, o katerem smo v naši reviji že poročali. V tem primeru se ogljik iz plina veže na površine (žal veliko več v obliki saj (amorfn C) in navodičenega ogljika (a-C:H) kot diamanta). Zato je ugodno, da sestavo plina v plazmi merimo in se ne zanašamo na podatke o doziranju.

Gostota plazme je seštevek gostot vseh vrst ionov v plazmi. Tudi v tem primeru velja, da se razmerje med gostotami ioniziranih atomov v splošnem razlikuje od ustreznih koncentracij nevtralnih atomov v plinski mešanici. Lep primer so Penningove zmesi plinov. V heliju z 1% živega srebra je gostota Hg^+ ionov več velikostnih redov večja od gostote He^+ ionov. V tehnoloških procesih se pogosto, če ne običajno, uporabljajo prav Penningove zmesi plinov.

Če hočemo razumeti kinetiko plazemskih procesov, je dober analizator vsekakor koristno orodje. Metod za analizo plazme je ogromno, za vse pa velja, da merijo le določene parametre, pa še te bolj ali manj natančno. Še najbolj univerzalen instrument za karakterizacijo plazme je kvadrupolni analizator. Literatura na temo masnih spektrometrov je izredno bogata, zato na tem mestu omenimo samo princip delovanja.

V kvadrupolni filter masnega spektrometra vstopajo različni nevtralni in nabiti delci z gostotami $n_1, n_2 \dots n_x$ in $n_1^+, n_2^+ \dots n_x^+$. Kvadrupolni filter prepusti le tiste nabite delce, ki imajo določeno maso. Prepuščene ione s primerno elektroniko preštejemo in dobimo koncentracije posameznih vrst ionov. Nevtralne delce analiziramo tako, da jih pred vstopom v kvadrupolni filter ioniziramo s curkom elektronov s kinetično energijo 50 eV. Nastale ione preštejemo itd. Tako dobimo še koncentracije nevtralnih delcev. Elektronika skrbi za to, da pri izračunu gostot posameznih delcev upošteva različne verjetnosti za ionizacijo pri trku z elektroni. Če le nimamo preveč

bogate zmesi plinov, lahko torej z nekoliko prirejenim kvadrupolnim masnim spektrometrom dovolj natančno izmerimo gostote n_i in n_i^+ pred vstopom v kvadrupolni filter.

Za pravilno delovanje instrumenta je zelo pomembno, da je tlak v merilni glavi spektrometra vselej nižji od -10^{-4} mbar. S tem tudi zagotovimo razmeroma dolgo obstojnost katode.

Oglejmo si sedaj delovanje instrumenta v praksi. Za začetek privzemimo, da naš tehnološki postopek poteka pri tlaku 10^{-4} mbar ali manj (takšni postopki so v resnici redki, saj so prepočasni; uporabni so le za nanašanje tankih plasti). V tehnološko pomembnih plazmah je potencial plazme (električna napetost med nemoteno plazmo in steno razelektrivne komore) nekaj 10 V, v nekaterih primerih pa celo nekaj 100 V. Potencial pade v mejni plasti, ki je velikostnega reda 10 Debyejevih dolžin. Primerno spremembi potenciala se spreminja tudi energija in gostota nabitih delcev v mejni plasti. Pozitivni delci so pospešeni, negativni pa zavrti. Zgornji razmislek velja tudi za analizator delcev, ki je prav tako del stene razelektrivne komore. Če hočemo, da nam dejansko izmeri gostote in energije delcev v plazmi, ne pa na steni komore, moramo zagotoviti vsaj dvoje: 1. vstopna mrežica analizatorja mora biti na potencialu plazme in 2. analizator mora biti potisnjen globoko v plazmo (ne pa postavljen v stranski vod komore).

Recept za dvig potenciala je znan: Analizator je potrebno električno izolirati od ozemljene komore in med njiju pritisniti enosmerno napetost. Potencialna razlika med analizatorjem in plazmo lepo sledi spremembi zunanje napetosti samo v primeru, ko je površina ozemljene elektrode tri velikostne rede večja od površine analizatorja, ki je izpostavljen plazmi. To je posledica dejstva, da je razmerje med povprečno hitrostjo elektronov in pozitivnih ionov v plazmi $10^2 - 10^4$. Če je torej učinkovita površina analizatorja 10 cm^2 , mora biti ozemljena površina komore reda 10^4 cm^2 . V kolikor to ni res, z zunanjo napetostjo spremenimo potencialno razliko med plazmo in komoro (to potencialno razliko smo malo prej imenovali potencial plazme). S tem smo spremenili enega od bistvenih parametrov plazme in tako tudi naš tehnološki proces. Tovrstni analizator plazme je torej uporaben samo v velikih razelektrivnih komorah.

Pri vseh stvari se nismo vprašali, kdo nam bo sploh zaupal, koliko je potencial plazme. Z obstoječim analizatorjem ga lahko izmerimo samo v primeru, ko je energijska porazdelitev elektronov vsaj približno maxwellska. Sicer pa je potrebno potencial plazme izmeriti kako drugače, na primer z emisijsko sondo.

Če nas ne zanimajo karakteristike plazme, ampak le energije in gostote toka delcev na izbrano površino, pozabimo na zgornja odstavka in opravimo meritve tako, da je naš analizator kar električno ozemljen. V tem primeru je najugodnejše, da namestimo analizator na mesto naše podlage (substrata). To pogosto ni tehnično izvedljivo, vsekakor pa ni posebno praktično. Gostote toka delcev

izmerimo nekje drugje - pred izbiro mesta za naš analizator je koristno razmisliti, ali so pogoji tam vsaj približno enaki kot pri podlagi. Mnoge tehnološko uporabne plazme niso niti izotropne, kaj šele homogene.

Predno se odločimo za meritve gostot nevtralnih (počasnih) delcev, se moramo zavedati, da je nizkotlačna plazma termodinamsko izredno neravnotežen sistem. Plini, ki so v naravi prisotni v molekularni obliki, so v plazmi v veliki meri disociirani. Vsak neravnotežni sistem teži k ravnovesju, zato lahko izredno neravnotežno stanje vzdržujemo samo s stalnim vzbujanjem. Pogosto je tehnološki proces zasnovan tako, da je produkcija posameznih vrst delcev koncentrirana v razmeroma majhnem volumnu tik pred podlago. Gostota delcev, ki so v neravnotežnem stanju (npr. atomarni vodik), v splošnem pada v smeri sten razelektrivne komore. Pri nizkih tlakih, ko je povprečna prosta pot primerljiva z razsežnostjo komore, je gradient koncentracije majhen (rekombinacija poteka samo na stenah komore), pri višjih tlakih pa poteka izdatna rekombinacija tudi v plinu. V tem primeru je lahko gostota atomarnega vodika ob steni razelektrivne komore, še posebej pa v stranskih vodih, tudi več velikostnih redov nižja od ustrezne gostote v sredini razelektrivne komore. Razmislek velja tudi za druge delce, ki niso v termodinamskem ravnovesju - nevtralni kovinski atomi, radikali ... Naš analizator je

običajno nameščen na steni razelektrivne komore, pogosto daleč stran od podlage in seveda meri koncentracije delcev tik pred kvadrupolnim filtrom, ki je lahko posebej v primeru diferencialnega črpanja za naše neravnotežne delce neskončno daleč od mesta njihovega nastanka. V tem primeru so meritve samo informativnega značaja - v najboljšem primeru lahko merimo relativne spremembe gostote. Če hočemo oceniti gostote teh delcev v nemoteni plazmi, je pred nami račun gradienta koncentracije, ki je vse prej kot trivialen.

Ko smo torej ugotovili, kaj dejansko meri naš analizator plazme, in se odločili za nakup, imamo na voljo vrhunsko napravo za karakterizacijo plazme, ki lahko v nekaterih primerih deluje tudi kot odlični analizator atomske sestave površine (SIMS - Secondary Ion Mass Spectrometry). Naša naprava deluje torej kot:

- energijski in masni analizator nabitih delcev v plazmi
- energijski in masni analizator nevtralnih delcev v plazmi
- energijsko nastavljen detektor SIMS
- klasični masni spektrometer za analizo residualne atmosfere.

mag. Miran Mozetič
Inštitut za elektroniko in vakuumsko tehniko
Teslova 30, 61000 Ljubljana

IZOBRAŽEVANJA V LETU 1994

Društvo za vakuumsko tehniko Slovenije organizira že več kot dve desetletji različne strokovno izobraževalne tečaje s področja vakuumistike. Jeseni 1994 razpisujemo naslednje:

1. Vzdrževanje vakuumskih naprav (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 18 ur, od tega več kot tretjina praktičnih prikazov in vaj. Cena tečaja je 28.000 SIT. Vsak tečajnik prejme brošuro "Vzdrževanje vakuumskih naprav" in potrdilo o opravljenem tečaju.

2. Osnove vakuumске tehnike (18.-20. oktober)

Tečaj podrobneje obravnava ista področja kot prvi, poleg tega pa še pomen in razvoj vakuumске tehnike, fizikalne osnove, črpalke za visoki vakuum, tankoplastne in druge

vakuumске 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 24.000 SIT. Udeleženci prejmejo zbornik predavanj "Osnove vakuumске tehnike" in potrdilo o opravljenem tečaju.

Oba tečaja se bosta pričela ob 8.00 uri v knjižnici Inštituta za elektroniko in vakuumsko tehniko, Teslova 30, Ljubljana.

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

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

6. slovensko-madžarsko-hrvaško-avstrijska vakuumska konferenca, Bled, 4-7. april 1995

Konferenco bodo organizirali:

Društvo za vakuumsko tehniko Slovenije, Inštitut za kovinske materiale in tehnologije, Inštitut za elektroniko in vakuumsko tehniko in Ministrstvo za znanost in tehnologijo Slovenije. Na konferenci bodo obravnavane naslednje teme:

- znanost o površinah
- materiali za elektroniko
- fizika plazme in plazemske tehnologije
- tanke plasti

- uporaba znanosti o površinah
- vakuumska tehnika in tehnologije in
- vakuumska metalurgija.

Delovni jezik bo angleški. Dela, ki bodo uvrščena v program bodo predvidoma objavljena v posebni izdaji enega od znanstvenih časopisov. V času konference bo organizirana rastava opreme, materialov in znanstvene literature.

Dodatne informacije lahko dobite pri:

Dr. Monika Jenko
6th Joint Vacuum Conference
Institut za kovinske materiale in tehnologije
Lepi pot 11, P.O.B. 431
61001 Ljubljana

Tel.: (+386 61) 125 11 61
Fax: (+386 61) 213 780
E-mail: Monika.Jenkoatquest.arnes.si

balzers

Your partner for advanced vacuum technology

Good news!

We have a local cooperation-partner for you:

MR. SLAVKO ŽIŽEK
c/o Scan d.o.o.
Zastopniško Servisno Podjetje
Breg ob Kokri 7
SLO-64205 Preddvor
Tel: 064/45383
Fax: 064/45050

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

balzers

Balzers Hochvakuum GesmbH
Diefenbachgasse 35
A-1150 Vienna
Tel.: +43/1/894 17 04
Fax: + 43/1/894 17 07



PRODAJNI PROGRAM

Vakuumske črpalke:

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

vakuumski črpalni sistemi:

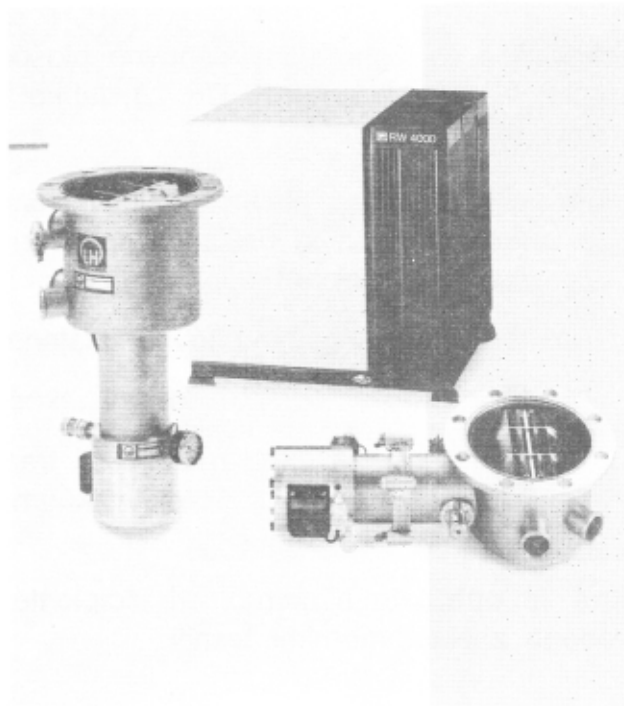
- za kemično in drugo industrijo

vakuumski ventili:

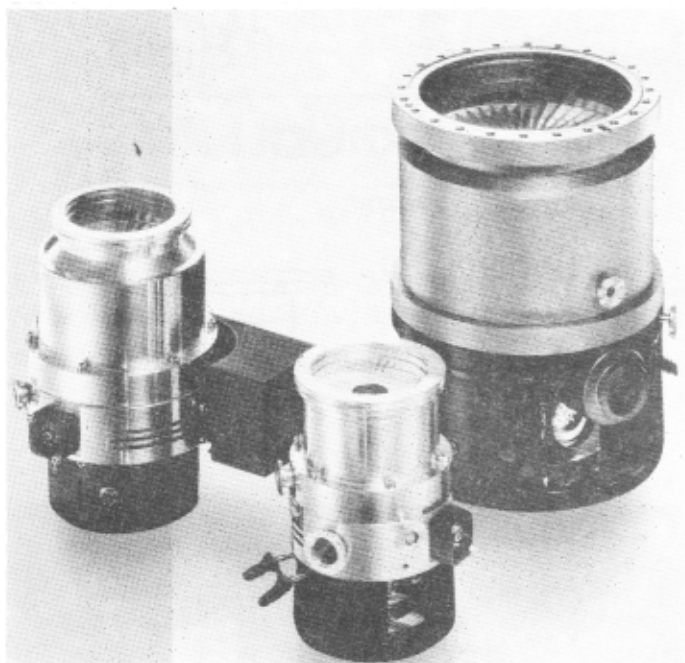
- pretočni ali kotni KF, ISO-K, ISO-F od 2 do 1.000 mm,
- loputni in UVV ventili

vakuumske prirobnice:

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



Kriočrpalke



Turbomolekularne črpalke

mehanske in električne prevodnice

merilniki vakuuma in kontrolni instrumenti:

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

procesni regulatorji

detektorji netesnosti (prepuščanja) in sistemi

- helijski, frigenški detektorji

masni spektrometri in pribor

- od 1 do 200 ame

IZDELAVA STROJEV IN TEHNOLOGIJE ZA:

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

ZASTOPSTVO IN SERVIS

MEDIVAK

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

SPECIALNI VAKUUMSKI ELEMENTI

Prevodnice za vgradnjo v osnovne plošče ali kot komplet v prirobnicah (KF, CF ...), lahko tudi oblikovane po želji:

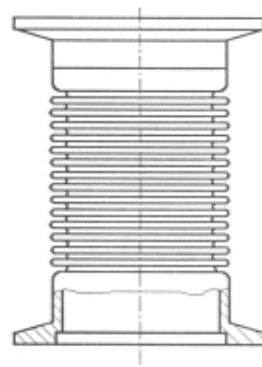
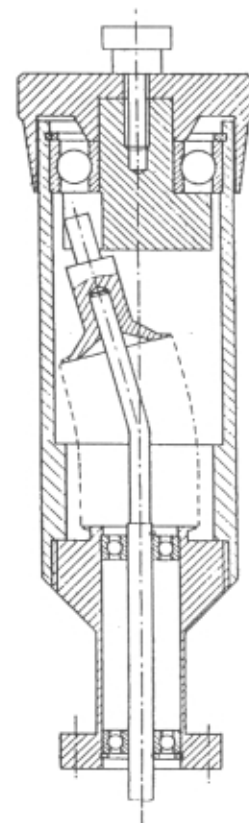
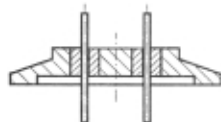
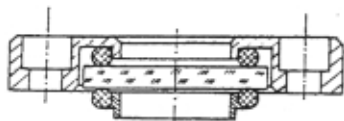
- električne - s plastično ali stekleno izolacijo (kompresijski in usklajeni spoji) in s poljubnim številom prevodov
- električne - visokotokovne (hlajene z vodo)
- cevne, za pretoke plinov ali tekočin
- gibalne, za prenos rotacije ali translacije v grobi, visoki in ultravisoki vakuum

Okna za opazovanje notranjosti recipienta; tesnenje izvedeno z elastomernimi tesnili

Prehodni kosi za posebne namene:

- kovinski mehovi
- cevi s spojem steklo-kovina
- steklene cevi s prirobnicami (kot izolator med posameznimi deli vakuumskega sistema)

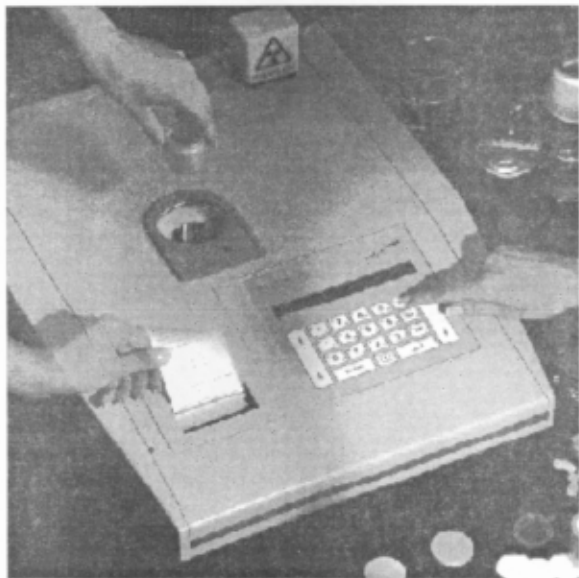
Stekleni deli - izdelava po meri, popravila in razvoj





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

SMO ZASTOPNIK IN EKSKLUZIVNI DISTRIBUTER ZA OXFORD INSTRUMENTS MAG IN AIR LIQUIDE CRYOGENIE.



OXFORD



RENTGENSKA FLUORESCENTCA
TIP LAB-X³⁰⁰⁰ ZA KONTROLO KVALITETE
(UPORABLJA RENTGENSKO CEV IN NIČ VEČ
IZOTOPOVI)

EDS - ENERGIJSKO DISPERZIVNI
SISTEM TIP EXL II



DEWAR POSODE ZA TEKOČE PLINE - TEKOČI DUŠIK, HELIJ,
ARGON, KISIK, OGLJIKOV DIOKSID

POSODE SO RAZLIČNIH VELIKOSTI OD 0,5 L DO 1000 L.



dituneb

varian vacuum products

Vakuumske črpalke:

- difuzijske črpalke
- ionske črpalke
- sublimacijske titanske črpalke
- turbomolekularne črpalke
- rotacijske mehanske črpalke

UHV sistemi:

- vakuumski sistemi za tlake do $1 \cdot 10^{-12}$ Torr

Vakuumski ventili:

- elektromagnetni ventili
- pneumatski ventili
- ročni ventili

Pribor za vakuumske sisteme:

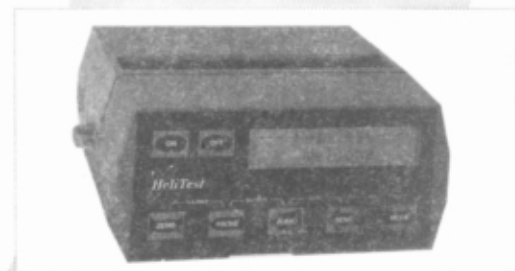
- prirobnice
- steklena okna in cevi
- cevni skožniki
- energetski skožniki (močnostni, visokonapetostni, RF),
- skožniki za mehanske pomike (rotacijski, linearni)



Instrumenti za merjenje vakuuma:

- s termočlenom
- z žarilno nitko
- s hladno katodo
- s kapacitivno membrano

Varianovi merilniki vakuuma pokrivajo merilno območje 10^{-12} do 10^3 Torr.



Detektorji netesnosti (leak detectors):

- avtomatski sistemi (uporaba v serijski proizvodnji)
- prenosni sistemi za detekcijo
- prenosni baterijski detektorji

Širok program detektorjev z mejami zaznavanja do $2 \cdot 10^{-11}$ cc/sek (helij).

ZASTOPSTVO:



Ob gozdu 25, Selnica ob Dravi

Tel.: 062/671-037, 511-271

Mobitel: 0609/123-123

Fax: 062/671-037

Prodaja in servis tudi za naslednje firme:



VWR Scientific

ZASTOPSTVO

AEG
OLYMPIA

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

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



olivetti

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

TRGOVINA-SERVIS

KOTAR

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



PC
KOTAR

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

3 letna garancija

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

Področja uglašenosti naših inštrumentov

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



KemoAnalitika

družba z omejeno odgovornostjo
zastopstvo Perkin Elmer za Slovenijo
Štrekljeva 3
tel. 061 / 125 03 15, 061 / 125 11 05
fax 061 / 125 11 10