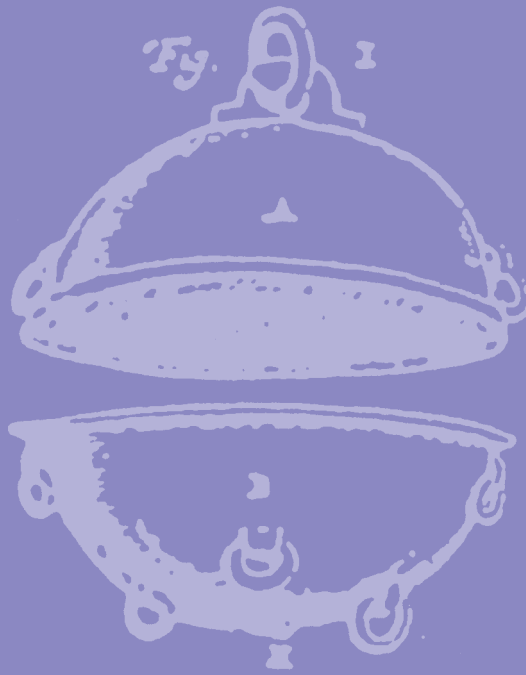


ICONIS MUS XI



VAKUUMIST

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

53 let
DVTS

LJUBLJANA, SEPTEMBER 2012

ISSN 0351-9716

LETNIK 32, ŠT. 3

UDK 533.5.62:539.2:669-982



NAVODILA AVTORJEM PRI PRIPRAVI PRISPEVKOV

Tematsko Vakuumist obsega širše področje vakuumskih znanosti in tehnologij, fiziko in kemijo tankih plasti in površin, analitiko površin, fiziko plazme, vakuumsko metalurgijo ter zgodovino vakuumske znanosti. Vsebinsko objavljamo štiri skupine prispevkov:

- **znanstveni članki** o aktualnih raziskavah s področja vakuumske znanosti in sorodnih področij;
- **strokovni članki**, kot so predstavitev novosti v svetu, zgoščen pregled nekega področja, primeri uvajanja tehnologij v prakso ipd.;
- **praktični nasveti** reševanja konkretnih vakuumskih problemov v laboratoriju;
- **kratke novice** o društvenem dogajanju, organizaciji konferenc, predstavitve knjig ipd.

Znanstveni in strokovni prispevki so recenzirani. Če je članek sprejet (po recenzentovem in lektorjevem pregledu), avtor vrne popravljen članek uredniku Vakuumista. Prispevki morajo biti napisani v slovenskem jeziku.

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

VSEBINA ROKOPISA

Rokopis naj bo sestavljen iz naslednjih delov:

1. naslov članka (v slovenskem in angleškem jeziku)
 2. podatki o avtorjih (ime in priimek, institucija, naslov institucije)
 3. povzetek (v slovenskem in angleškem jeziku, 100–200 besed)
 4. ključne besede (v slovenskem in angleškem jeziku, 3–6 besed)
 5. besedilo članka v skladu s shemo IMRAD (uvod, eksperimentalne metode, rezultati in diskusija, sklepi)
 6. seznam literature
 7. morebitne tabele z nadnapisi
 8. podnapisi k slikam
 9. slike (risbe, fotografije), ki naj bodo priložene posebej
- Praktični nasveti in kratke novice so brez povzetka, ključnih besed in literature, vsebinska zasnova besedila pa ni strogo določena.

TEHNIČNE ZAHTEVE ZA ROKOPIS

- Tekst naj bo shranjen v formatu doc, docx ali rtf. Formata tex ali pdf za tekst nista primerna.
- V dokumentu naj bo čim manj avtomatskih indeksov, križnih povezav (linkov) in stilističnih posebnosti (različni fonti, formati, poravnave, deljenje besed). Pri oblikovanju se omejite na ukaze **mastno**, *poševno*, ^{potenca} ^{indeks} in posebni znaki. Formule oblikujte bodisi tekstovno ali z urejevalnikom (npr. equation editor), lahko pa jih vključite v tekst kot slikovni objekt.
- Tekst naj bo smiselno razdeljen na poglavja in podpoglavja (detajlnejša delitev ni zelena), naslovi pa naj bodo oštevilčeni z vrstilci, npr. »2.1 Meritve tlaka«.

- Na vse literaturne vire, tabele in slike morajo biti sklici v tekstu. Vrstni red literaturnih virov, tabel in slik naj sledi vrstnemu redu prvega sklica nanje.
- Primeri sklicevanja: na literaturne vire [1], na enačbe (1), na tabele tabela 1, na slike slika 1. Vse samostojno stoječe enačbe naj bodo ob robu označene, npr. (1). Če je slika iz več delov, naj bodo posamezni deli označeni s črkami: a), b), c), č) itd., in sicer tako na sliki kot na podnapisu.
- Literaturni viri morajo biti popolni (brez okrajšav et al., ibid ...). Izogibajte se težko dostopnih virov (prospekti, seminarske naloge, neobjavljene raziskave, osebna korespondenca). Primeri pravilnih zapisov:
 - monografija: S. Južnič, Zgodovina raziskovanja vakuuma in vakuumskih tehnik, Društvo za vakuumsko tehniko Slovenije, Ljubljana, 2004, str. 203
 - članek v periodični publikaciji: M. Finšgar, I. Milošev, *Vakuumist*, 29 (2009) 4, 4–8
 - prispevek v zbornikih posvetovanj: Novejši razvoj trdih zaščitnih PVD-prevlek za zaščito orodij in strojnih delov, Zbornik posvetovanja Orodjarstvo, Portorož, 2003, 121–124
 - dostopno na svetovnem spletu: UK ESCA Users Group Database of Auger parameters, <http://www.uksaf.org/data/table.html>, zadnjič dostopano: 11. 2. 2010
- Tabele naj bodo oblikovno enostavne. V rokopisu naj stojijo na koncu dokumenta. Za ločevanje stolpcev uporabljajte tabulatorje (ne presledkov) ali tabelarično formo urejevalnika.
- Slike naj bodo shranjene posebej v navadnih formatih (tif, png, jpg), lahko tudi združeni v en dokument (pdf, ppt). Slik ne vstavljajte v tekstualni del rokopisa! Poskrbite za ustrezno resolucijo, še posebej pri linijskih slikah. Slike naj bodo črno-bele ali v sivih tonih, ne barvne.
- Črkovne oznake na slikah naj bodo take velikosti, da je po pomanjšavi na širino enega stolpca (7,9 cm) velikost znakov najmanj 1,2 mm. Priporočljiv je oblikovno enostaven font, npr. Arial.
- Pri pisanju veličin in enot se držite načel standarda ISO-31 (veličine pišemo poševno, enote pokončno, isto pravilo velja tudi za grške črke). Osi grafov in vodilne vrstice tabel pišemo v obliki *veličina*/enota, npr. *m/kg*.

UREDNIŠTVO

Rokopise pošljite na naslov miha.cekada@ijs.si. Kontaktni podatki uredništva so:
doc. dr. Miha Čekada
glavni in odgovorni urednik Vakuumista
Institut »Jožef Stefan«
Jamova 39
1000 Ljubljana
e-pošta: miha.cekada@ijs.si
tel.: (01) 477 37 96
faks: (01) 251 93 85

VSEBINA

ČLANKI

Spajanje podlag silicij-steklo z anodnim bondiranjem Drago Resnik, Matej Možek, Tine Dolžan, Slavko Amon, Danilo Vrtačnik	4
Weibullova in druge porazdelitve trdnosti keramičnih materialov Lovro Gorjan, Milan Ambrožič	12
Karakterizacija plazme SO₂ in SO₂/O₂ Gregor Primc, Rok Zaplotnik, Alenka Vesel	18
Ljubljanski vakuumski učni pripomočki po ukinitvi jezuitske družbe (Ob 240-letnici smrti prvega vodje ljubljanskega fizikalno-matematičnega kabineta, barona Bernarda Ferdinanda Erberga) Stanislav Južnič	25

DRUŠTVENE NOVICE

Enaindvajseta mednarodna konferenca jedrskih strokovnjakov Slovenije Bojan Žefran	34
Strokovna ekskurzija v podjetje s področja mikroelektronike Infineon iz Beljaka v Avstriji Janez Kovač	35

VAKUUMIST

Časopis za vakuumsko znanost, tehniko in tehnologije, vakuumsko metalurgijo, tanke plasti, površine in fiziko plazme

Izid publikacije je finančno podprla Javna agencija za knjigo Republike Slovenije iz naslova razpisa za sofinanciranje domačih znanstvenih periodičnih publikacij

Glavni in odgovorni urednik: doc. dr. Miha Čekada

Uredniški odbor: dr. Matjaž Finšgar, dr. Jože Gasperič, prof. dr. Monika Jenko, dr. Stanislav Južnič, doc. dr. Marta Klanjšek Gunde, doc. dr. Janez Kovač, prof. dr. Urška Lavrenčič Štangar, dr. Peter Panjan, mag. Andrej Pregelj, dr. Drago Resnik, doc. dr. Alenka Vesel, prof. dr. Franc Zupanič

Tehnični urednik: Miro Pečar

Lektor: dr. Jože Gasperič

Korektor: dr. Matjaž Finšgar

Oblikovanje naslovnice: Ignac Kofol

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

Naklada: 320 izvodov

Vakuumist on-line: <http://www.dvts.si/arhiv>

Letna naročnina: 25 EUR

ISSN 0351-9716

UDK 533.5.62:539.2:669-982

Izdaja Društvo za vakuumsko tehniko Slovenije

Teslova 30
1000 Ljubljana

Tel. (01) 477 66 00

E-pošta: info@dvts.si

Domača stran društva: <http://www.dvts.si>

Številka transakcijskega računa pri NLB: 02083-0014712647

Uredništvo Vakuumista

doc. dr. Miha Čekada
glavni in odgovorni urednik Vakuumista
Institut »Jožef Stefan«
Jamova 39
1000 Ljubljana

e-pošta: miha.cekada@ijs.si

tel.: (01) 477 37 96

faks.: (01) 251 93 85

SPAJANJE PODLAG SILICIJ-STEKLO Z ANODNIM BONDIRANJEM

Drago Resnik^{1,2}, Matej Možek^{1,2}, Tine Dolžan¹, Slavko Amon^{1,2}, Danilo Vrtačnik^{1,2}

¹Univerza v Ljubljani, Fakulteta za elektrotehniko, Tržaška 25, 1000 Ljubljana

²Center odličnosti Namaste, Jamova 39, 1000 Ljubljana 1000

ZNANSTVENI ČLANEK

POVZETEK

Raziskan je bil postopek anodnega bondiranja tankih ploščic silicija in stekla za različne zaključitve silicijeve površine, ki jih pogosto srečamo pri izdelavi raznih mikrofluidnih platform in MEMS-struktur. Raziskali smo bondiranje dveh vrst stekel, Pyrex 7740 (Corning) in Borofloat 33 (Schott), na golo površino silicija in na površino silicija, ki je zaključena s termično raščeni oksidom SiO₂. Anodno bondiranje smo izvajali v temperaturnem območju 350–400 °C na zraku ob priključenih anodnih napetostih 800–1800 V. Priprava površine je zelo pomembna in je bila izvedena s kemijskim čiščenjem. Z vpeljavo primerne konfiguracije priključnih elektrod smo uspešno izvedeli tudi bondiranje več plasti stekla in silicija. Raziskan je bil tudi vpliv neravnosti stičnih površin kot posledica nanosenih tankih plasti ali predhodne mikroobdelave silicija in stekla na formiranje spoja.

Gljučne besede: anodno bondiranje, spoj steklo-silicij, mikroobdelava, mikrostrukture za fluidiko

Anodic bonding of silicon-glass microstructures

ABSTRACT

Anodic bonding of silicon-glass substrates with prefabricated structures which included micromachined or patterned topography on one or on both of the mating surfaces was investigated. In this study, Pyrex 7740 (Corning) and Borofloat 33 (Schott) glass wafers were bonded to bare silicon and to SiO₂/Si terminated structures in the temperature range 350–400 °C in the ambient air under applied anodic voltages of 800–1800 V. Proper surface treatment and cleaning steps were developed to provide extremely clean and hydrophilic surfaces, thus enabling the formation of a uniform and strong bond between the two surfaces. In addition, void-free glass-silicon-glass as well as multilayer microstructures were successfully bonded by applying appropriate configuration of connecting electrodes.

Keywords: anodic bonding, glass-silicon bond, micromachining, microfluidics

1 UVOD

Na področju mikroelektronskih tehnologij pomeni pojem bondiranje tehnološki korak začasnega ali trajnega spajanja dveh podlag, navadno silicijevih ploščic ali ploščic silicija in stekla. Pri spajanju Si-Si-podlag se pri manj zahtevnih aplikacijah (nizke temperature, nizki tlaki) največkrat uporablja nizkotemperaturno (<400 °C) adhezivno bondiranje z vmesnimi tankimi plastmi fosforosilikatnih stekel, frit stekel ali fotopolimerov [1–3]. Pri nekaterih načinih enkapsulacije se uporablja tudi evtektično bondiranje [4]. Ti spoji imajo slabše mehanske lastnosti kot npr. visokotemperaturno bondirane Si-Si-struktur (900–1100 °C) ali anodno bondirane struktur steklo-silicij (300–400 °C).

Postopek anodnega (elektrostatskega) bondiranja steklene in silicijeve podlage se pogosto uporablja pri izdelavi mikroelektromehanskih sistemov (MEMS),

za realizacijo hermetičnih spojev mikrofluidnih sistemov [5], za enkapsulacijo [6] ali izdelavo vertikalne integracije v mikroelektroniki [7]. Po navadi vdolamo 3D pasivne ali aktivne strukture v standardno silicijevo podlago ali jih pritrdimo na njo z mikroobdelavo ter jih nato bondiramo s stekleno podlago. To je le hermetični zapiralni pokrov. Z mikroobdelavo lahko izdelamo tudi priključne odprtine, lahko pa tudi nanese funkcionalne tanke plasti (npr. grelnike, senzorje).

V določenih aplikacijah lahko v steklu z jedkanjem izdelamo mikrokanale, mešalnike ali komore, ki nato po spajanju s silicijevo podlago dobijo končno funkcionalnost. Tako npr. se anodno bondiranje uporablja za zaščito občutljivih tankih membran (relativni senzorji tlaka), za formiranje referenčnih vakuumskih komor pod membrano (absolutni senzorji tlaka) ali vztrajnostnih jezičkov (senzorji pospeška). V drugih primerih se anodno bondiranje uporablja tudi v kombinaciji z aktuacijo tankih steklenih membran (PZT-mikročrpalke, mikroventili).

Tvorba hermetičnega, stabilnega kovalentnega spoja med steklom in silicijem je mogoča predvsem zaradi ujemanja koeficientov temperaturnega raztezka (angl. *Coefficient of Thermal Expansion*, CTE) v širšem temperaturnem področju delovanja. Tem zahtevam ustrezata dve vrsti stekla, ki se tudi najpogosteje uporabljata za anodno bondiranje, in sicer Pyrex 7740 (Corning) in Borofloat 33 (Schott). Posebej pri mikrofluidnih sistemih je prednost spajanja te kombinacije podlag v tem, da lahko opazujemo procese tudi optično, saj ima steklo pyrex prepustnost v širokem optičnem območju (300–2000 nm). Tako bondirane strukture vzdržijo tudi hitre temperaturne spremembe in delovanje pri povišanih temperaturah.

V praksi se največkrat uporablja bondiranje golih, planarnih silicijevih površin in stekla. V tem delu bodo predstavljeni predvsem posebni primeri, ko bondiramo steklo na površino silicija, ki je zaključena s termično raščeni SiO₂. Podrobno bodo predstavljeni tudi rezultati dvostranskega bondiranja steklo-silicij-steklo, kot tudi bondiranje in karakterizacija predhodno obdelanih, neplanarnih površin z dodatnimi nanesenimi plastmi.

2 EKSPERIMENTALNI DEL

Pri eksperimentalnem delu smo uporabili standardne, enostransko ali dvostransko mehansko

Tabela 1: Pomembne lastnosti bondirnih podlag

lastnosti/material	Pyrex 7740 [8, 9]	Borofloat 33 [10]	n-Si (20 Ω cm) [11]
SiO ₂	80–90 %	81 %	
B ₂ O ₃	5–15 %	13 %	
Al ₂ O ₃	1–5 %	2 %	
Na ₂ O	1–5 %		
razmerje Na ₂ O/K ₂ O		4	
gostota (20 °C)	2,23 g/cm ³	2,23 g/cm ³	2,33 g/cm ³
trdota (Knoop)	418 kg/mm ²	480 kg/mm ²	1155 kg/mm ²
Youngov modul	64 GPa	64 GPa	130 GPa
Poissonovo število	0,20	0,20	0,22–0,28
koef. temp. raztezka, CTE (20–300 °C)	3,25 · 10 ⁻⁶ K ⁻¹	3,25 · 10 ⁻⁶ K ⁻¹	2,6 · 10 ⁻⁶ K ⁻¹
toplotna prevodnost	1,1 W (mK) ⁻¹	1,2 W (mK) ⁻¹ @ 90 °C	148 W (mK) ⁻¹
temperatura napuščanja	560 °C	560 °C	
temperatura mehčanja	821 °C	815 °C	
lomni količnik ($\lambda = 589,3$ nm)	1,473	1,471	3,42
dielektrična konstanta @ 20 °C	4,6 @ 1 MHz	4,6 @ 1 MHz	12
max. delovna temperatura		500/450 °C trajno	

polirane silicijeve ploščice premera 100 mm in debeline 400 μ m (Topsil) s specifično upornostjo 10–20 Ω cm. Obojestransko mehansko polirane steklene ploščice so imele premer 100 mm in debelino 700 μ m. Uporabljena so bila borosilikatna stekla dveh dobaviteljev, in sicer Pyrex 7740 (Corning) in Borofloat 33 (Schott). **Tabela 1** prikazuje kemijsko sestavo in nekatere lastnosti materialov, uporabljenih pri eksperimentalnem delu.

Silicijeve ploščice so bile predhodno obdelane s postopki fotolitografije in z globokim jedkanjem DRIE (angl. *Deep Reactive Ion Etching*), s katerim smo izdelali v siliciju mikrokanale. V določenih primerih dvostranske mikroobdelave smo na nasprotni strani iste silicijeve podlage vgradili tudi tankoplastne platinske grelnike in temperaturne platinske senzorje.

V nekaterih primerih smo uporabili tudi 3D mikroobdelavo steklenih podlag z izotropnim mokrim jedkanjem stekla preko ustrezne maske. Nato smo podlage razžagali na osnovne čipe 35 mm \times 28 mm, kot smo določili že z začetnim načrtovanjem fotomask. Tako izdelane strukture smo nato očistili po postopkih, opisanih v naslednjem podpoglavju, in končno anodno bondirali v funkcionalno mikrofluidno strukturo.

Na osnovi opravljenega eksperimentalnega dela smo ugotovili, da so najpomembnejši koraki, ki zagotavljajo kvaliteten spoj, priprava površine (čista in hidrofilna površina), spajanje podlag pri sobni temperaturi v brezprašni komori, poravnava podlag pri povišani temperaturi in končno bondiranje ob priključeni anodni napetosti pri povišani temperaturi. Ploščice silicij-steklo smo bondirali pri anodnih napetostih 750–1500 V pri temperaturah 350–400 °C na zraku z uporabo grelnika s keramično, električno izolirano grelno ploščo (Cimarec, **slika 1**). Kritični pro-

cesni parametri pri anodnem bondiranju so poleg kemijskih lastnosti bondirnih površin (dodatnih izolacijskih plasti na siliciju) še čas (10–60 min), amplituda priključene napetosti, temperatura bondiranja in velikost bondirne površine. Na keramični plošči je bila postavljena dodatna masivna aluminijasta plošča, ki je zagotavljala boljšo homogenost temperature po celi površini. Bondirna temperatura je bila kontrolirana v sredini aluminijaste plošče s K-termočlenom in je variirala največ za ± 2 °C med postopkom bondiranja.

Za posamezno eksperimentalno anodno bondiranje smo uporabili tudi manjše podlage različnih velikosti. Za poravnavo dveh ali več podlag pred bondiranjem smo izdelali precizen mehanski način poravnavanja. Postopek poravnave je naslednji: Najprej na poravnalno platformo položimo silicijevo ploščico z bondirno površino, obrnjeno navzgor, nanjo položimo stekleno pyrex ploščico, poravnamo robove obeh ter priključimo elektrode. Silicij (anoda) je tako priključen na enosmerno napetost ($+U_a$), steklo (katoda) pa na ($-U_a$).

**Slika 1:** Postavitev merilnega okolja in sistema za izvajanje anodnega bondiranja

Za električne meritve smo zasnovali in izdelali merilno vezje, ki nam je omogočilo kontrolo in nastavitve parametrov ter merjenje prehodnega pojava anodnega toka med bondiranjem za razne primere in nabore parametrov. **Slika 1** prikazuje laboratorijsko postavitev sistema za anodno bondiranje ter merilno mesto za spremljanje poteka bondiranja. Desno zgoraj na **sliki 1** je prikazan detajl priključnih elektrod in bondirnih vzorcev.

3 REZULTATI IN DISKUSIJA

Princip anodnega bondiranja temelji predvsem na prisotnosti mobilnih natrijevih ionov v borosilikatnem steklu. Anodno bondiranje je elektrokemijski proces [12, 13] in poteka takole: Pri povišanih temperaturah je mobilnost pozitivnih natrijevih ionov, ki so v pyrex steklu, precej večja kot pri sobni temperaturi in zato ob prisotnosti od zunaj vsiljenega električnega polja poteka transport natrijevih ionov iz bondirne med-površine silicij-steklo na površino stekla proti katodnemu priključku.

Ob tej migraciji pustijo natrijevi ioni za sabo permanentno vezane negativne kisikove ione v rešetki in s tem ustvarijo področje s fiksnim prostorskim nabojem tik ob spoju silicij-steklo. Kot posledica nabojskega neravnovesja se pojavi privlačna sila med ploščicama. Istočasno visoko zunanje električno polje transportira kisikove ione na stik steklo-silicij. Kot posledica prisotnosti kisikovih ionov na stični površini se nato tvorijo kovalentne vezi Si–O–Si in spoj je tako formiran. Čas za vzpostavitev spoja po celotnem področju je odvisen od temperature, konfiguracije elektrod, narave stičnih površin ter priključene napetosti.

3.1 Priprava površin pred bondiranjem

Čiščenje površin pred bondiranjem ima velik vpliv na potek bondiranja in končno kvaliteto spoja [14]. Po razžaganju silicijevih in steklenih ploščic na preizkusne čipe odstranimo ostanke nečistoče od žaganja v ultrazvočni kopeli in 2-propanolu. Naslednji korak je čiščenje vzorcev v standardni raztopini za čiščenje silicija (volumensko razmerje: 1 NH₄OH : 1 H₂O₂ : 7 H₂O) pri temperaturi 60 °C, s katero odstranimo organske nečistoče s površine stekla in silicija. Razmerje sestavin raztopine za čiščenje je zelo pomembno, saj določa kompromis med učinkovitostjo odstranjevanja nečistoč in povzročeno dodatno hrapavostjo površine.

Sledi splakovanje v deionizirani vodi in sušenje. Izkušveno se je izkazalo kot najbolj optimalno, da obe podlagi nato v čistem okolju takoj položimo skupaj že pri sobni temperaturi, saj sta površini po

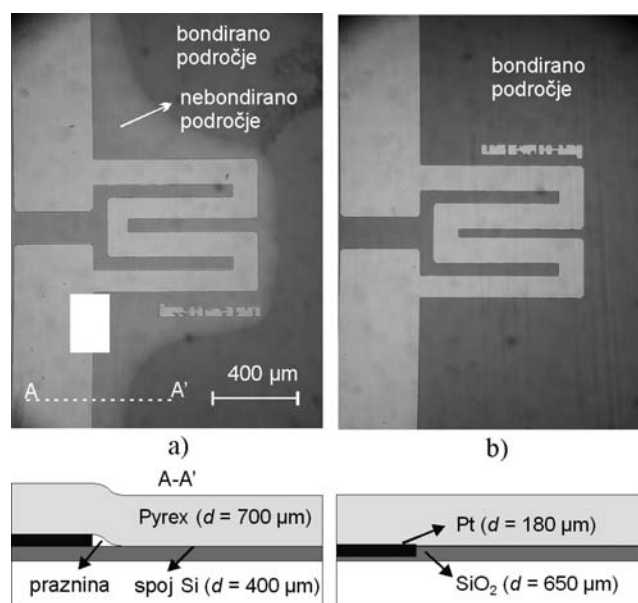
čiščenju izredno občutljivi in elektrostatsko privlačita prašne delce.

Ko smo položili očiščene vzorce stekla na silicijeve podlage, je v nekaterih primerih prišlo v tej fazi celo do spontanega bondiranja obeh površin že pri sobni temperaturi in brez priključene napetosti. Ireverzibilen spoj med obema površinama je bil vzpostavljen le lokalno na delu površine, vendar je vseeno preprečil kasnejšo ločitev in dodatno precizno poravnavo. Ob poskusu ločitve površin je nastalo trganje stekla, torej je bila trdnost spoja nad trdnostjo stekla. Sklepamo, da je nastal ta lokalni spoj zaradi izredno gladke, čiste in hidrofilne površine na silicijevi strani, zaključene s tankim slojem kemijskega oksida in s hidroksilnimi skupinami –OH.

3.2 Bondiranje preko topografsko spremenjene površine

V nekaterih primerih smo imeli opraviti z bondiranjem dveh površin, ki sta bili predhodno že obdelani. Lahko sta bili obdelani globinsko s postopki 3D-mikrobdelave (mokro ali suho jedkanje preko ustreznih fotomask) ali pa sta imeli na površini nanese izolacijske oziroma prevodne tanke plasti, obdelane s fotopostopki v določene planarne geometrije. V obeh primerih smo imeli torej opravka s površinami, ki so imele stopničasto prekinitvev stičnih površin oziroma se niso prilegale po celotni površini (neplanarnost).

To je lahko težava, in sicer zaradi: i) različnih lastnosti nanosenih materialov, ki niso nujno bondabilni, ii) geometrijskih restrikcij, npr. debelin oziroma



Slika 2: Bondiranje steklo-silicij v primeru a) izrazito neplanarne silicijeve površine (izdelani platinski senzori, $d_{Pt} = 180$ nm), b) poglobljene strukture platin

lateralnih dimenzij linij (širin izolacijskih linij in razdalj med njimi, kjer naj bi se formiral spoj). **Slika 2a** prikazuje ponazoritev takega primera spoja steklo-SiO₂/Si, kjer so izdelani na silicijevi strani tankoplastni platinasti temperaturni senzorji. Ker je debelina plasti platine 180 nm, ne nastane popoln spoj ob prehodu, zato imamo v okolici nebondirano področje. Da bi se izognili tej težavi, smo s fotopostopki in selektivnim jedkanjem SiO₂ poglobili strukturo tako, da smo kasnejšo plast platine izdelali vgreznjeno, kar zmanjša neplanarnost, s tem pa se izboljša bondiranje na robu.

Na **sliki 2b** tako ne vidimo več praznine na lateralni meji platina-silicij. Kovalentni spoj se tudi ne vzpostavi na meji platina-steklo zaradi specifične narave materialov. V tem primeru nastane spoj le zunaj prehoda Pt-SiO₂, na sami plasti platine pa steklo ne dopušča povsem hermetičnega spoja. To bi zagotovili le z ustreznim dodatnim bondabilnim

planarizacijskim slojem preko celotne površine platine ter okolice.

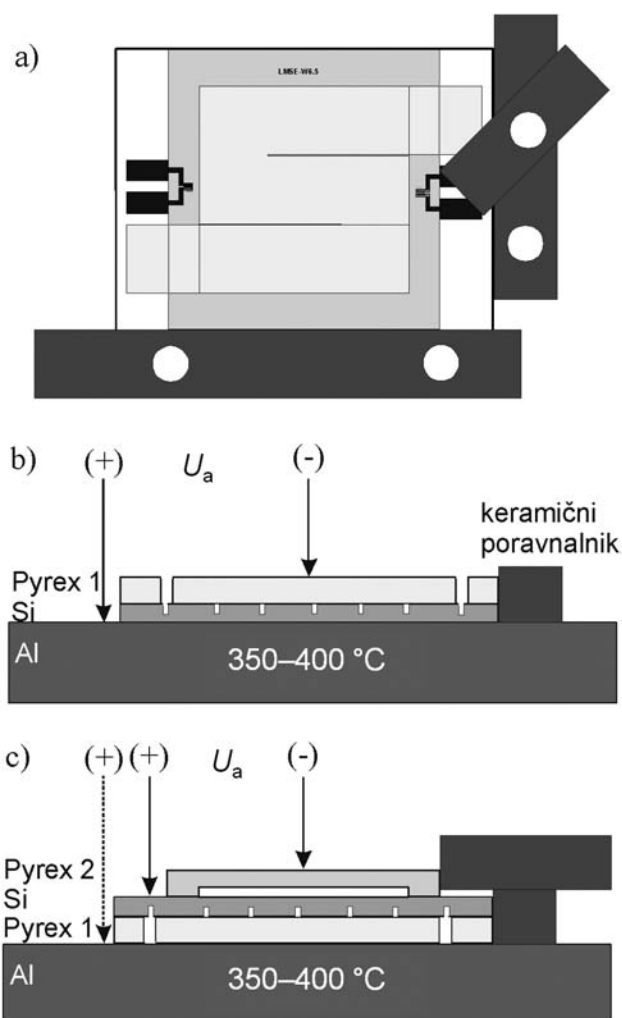
Prilagoditev obeh podlag zaradi neplanarne površine kot posledice mikroobdelave poteka preko elastične deformacije, predvsem stekla. Mehanske napetosti, ki se pojavijo v tem primeru so po navadi kombinacija nateznih, tlačnih in prečnih sil in upadajo z razdaljo od mesta spoja v globino podlage.

3.3 Dvostransko bondiranje steklo-silicij-steklo

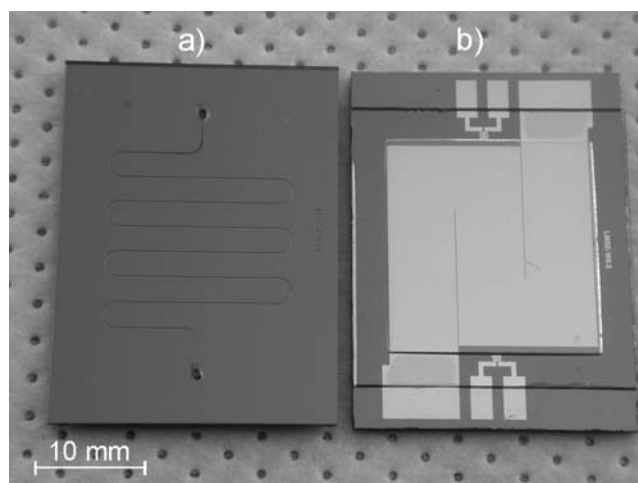
Ker je bondiranje planarne, gole silicijeve površine na steklo relativno enostavno izvedljiv proces, smo se osredinili predvsem na bondiranje stekla na silicijevo površino, zaključeno s termično raščnim SiO₂, ter na površino, ki je poleg tega še dodatno topografsko obdelana na eni ali na obeh straneh.

Dvostransko bondiranje je prikazano na mikrofluidni platformi, v tem primeru mikroreaktorja (**sliki 3** in **4**), ki ima na sprednji strani silicijevo podlage meandrirane mikrokanale, kjer lahko za katalitske reakcije vnašamo tudi tankoplastni katalitski sloj, na zadnji strani pa platinski grelnik, s katerim zagotovimo delovno temperaturo, potrebno za reakcijo. Medtem ko zgornji steklen pokrov zagotovi hermetično zaprte kanale z dovodnim in izhodnim priključkom, pa steklen pokrov, bondiran preko grelnika na spodnji strani omogoča termično izolacijo, saj je v steklu izdelana poglobitev, ki je po bondiranju termično-izolacijska komora.

Procedura dvostranskega bondiranja je prikazana na **sliki 3**. Prvi spoj je realiziran po mehanski poravnavi obeh podlag pri priključen napetosti 800–1200 V (**sliki 3a** in **b**). Nato se vzorec obrne ter nastavi zgornji steklen pokrov, kot je prikazano na **sliki 3c**. Velik izziv v tem primeru je, da je treba končno poravnavo podlag



Slika 3: Dvostransko bondiranje steklo-SiO₂/Si-steklo mikroreaktorja: a) način poravnave, b) električna priključitev za formiranje prvega spoja in c) električna priključitev za formiranje drugega spoja



Slika 4: Dvostransko bondiranje steklo-silicij-steklo: a) zgornja stran, spoj steklo-goli silicij z DRIE mikrokanali, b) spodnja stran, spoj steklo-SiO₂/Si preko nanese, neplanarne tanke plasti platine

narediti na grelni plošči, ki je na temperaturi bondiranja (350–400 °C).

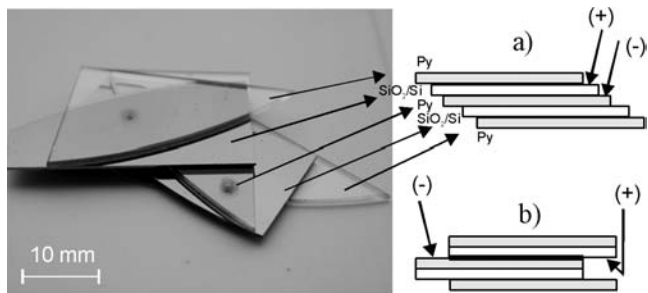
Če uporabimo za formiranje drugega spoja priključitev elektrod, kot je prikazana na **sliki 3c** s črtkano črto, nastanejo na medpovršini prvega spoja lokalne poškodbe in debondiranje. Za samo kvaliteto spoja celotne površine niti niso kritične, vendar pokvarijo transparentnost vzorca in lokalno verjetno tudi kvaliteto spoja. Napake se manifestirajo kot izločanje natrija in s tem povezanih lokalnih poškodb v steklu, kar je prikazano v podpoglavju 3.5 na **sliki 6b**.

Rešitev za omenjeno težavo smo poiskali v drugačni priključitvi elektrod. Pokazalo se je, da lahko ob ustrezni konfiguraciji elektrod (**slika 3c**) to povsem eliminiramo s tem, da pustimo prvi spoj (ki je že formiran) nepriključen (angl. *floating*) med formiranjem drugega. S tem preprečimo transport natrijevih ionov na prvem spoju kot posledico električnega polja. Zato pa moramo zagotoviti dovolj veliko področje za priključitev anodnega kontakta, da ne nastanejo lateralni preboji, saj imamo opravka z zelo visokimi priključnimi napetostmi.

Na osnovi ugotovitev iz navedenih eksperimentov in zagotovitev natančne poravnave so bili izdelani mikroreaktorji za t. i. parni reforming metanola [15], kot je prikazano na **sliki 4**. Prikazana je dvostransko bondirana struktura, v kateri so združene tako 3D-mikroobdelava silicija in stekla, bondiranje neplanarnih površin (naneseni platinski grelniki in senzori), bondiranje stekla na goli silicij kot tudi bondiranje stekla na SiO₂-podlago.

3.4 Anodno bondiranje večplastnih struktur steklo-silicij

V kompleksnejših MEMS-strukturah se občasno pojavi potreba po bondiranju ne le dveh podlag, pač pa tudi bondiranje večplastnih struktur za doseg končnih funkcionalnih lastnosti. V takih primerih je treba izbrati poleg ustreznih bondirnih površin tudi pravilno zaporedje in električno priključitev bondirnih elektrod.



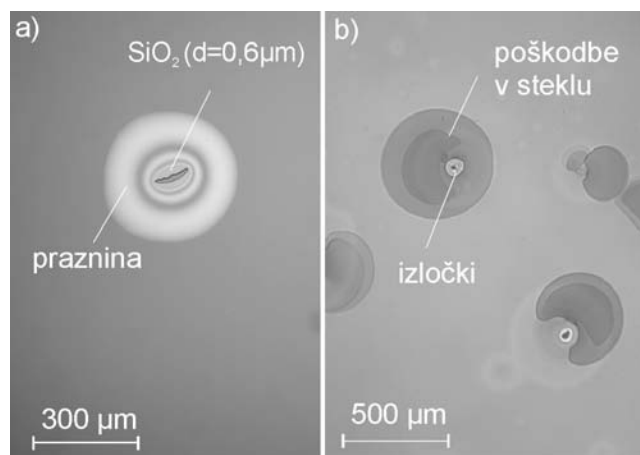
Slika 5: Primer zaporedno bondirane večplastne strukture (pet plasti, štiri bondirne površine steklo-(SiO₂/Si))

Glede na raziskave v našem laboratoriju sta bila ugotovljena dva mogoča načina, in sicer: i) zaporedno bondiranje plasti s konceptom priključitve elektrod le med aktivnima površinama spoja (**slika 5a**) in ii) bondiranje individualnih parov ter šele nato združevanje parov v višji nivo (**slika 5b**). Medtem ko je tvorba prvega spoja enostavna, pa oba načina zahtevata ob bondiranju naslednjega nivoja ločen dostop elektrod do aktivnih bondirnih površin. V obeh primerih moramo zagotoviti, da ostanejo predhodni spoji brez priključitve (angl. *floating*). Eden od načinov, kako fizično kontaktirati posamezne plasti, je zamik podlag, prikazan na **sliki 5**.

3.5 Ovrednotenje kvalitete spoja

Bondirno energijo spoja dveh površin se lahko ugotavlja z metodo klina [16], kjer se z določeno silo vtisne klin med površini bondirnih podlag in meri širjenje nastale razpoke. Drug način ugotavljanja trdnosti bondiranega spoja so trgalni preizkusi. Ti niso povsem primerni zaradi visokih površinskih energij samih spojev in s tem povezanega lepljenja vzorcev na merilne nosilce, kot tudi občutljivosti na prečne obremenitve ob vpenjanju vzorcev v preizkuševalno napravo. Obe metodi sta destruktivne narave in za kovalentni anodni spoj dveh krhkih materialov (ostra meja med elastičnim in porušitvenim področjem) tudi omejeno uporabni. Trdnosti spojev, navedene v literaturi, se zelo razlikujejo med seboj, kar je predvsem posledica uporabljenih metod, in so 10–25 MPa [17]. Za primerjavo so trdnosti spojev z vmesnimi adhezivnimi plastmi 1–5 MPa.

Preiskava trdnosti spoja je bila v naših primerih izvedena z optično mikroskopijo, saj sta pyrex oziroma borofloat stekli optično transparentni v širokem območju, kar omogoča enostavno optično kontrolo



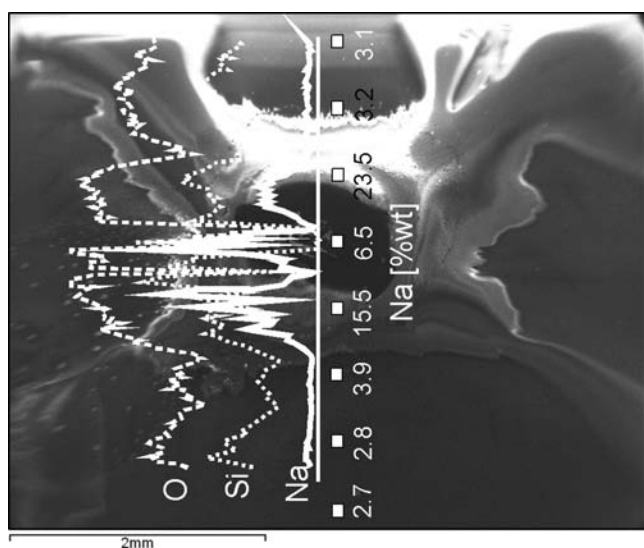
Slika 6: Optična kontrola kvalitete spoja: a) primer izazitih nečistoč na bondirni površini, povzročenih z ostanki delcev SiO₂-maske, b) strukturne poškodbe v steklu pri dvostranskem bondiranju

kvalitete spoja. Izkustveno se da z oceno vidnih napak na bondirnem spoju (angl. *voids*) določiti kvaliteto spoja ter področja napak. **Slika 6a** prikazuje izolirano področje, kjer je na površini SiO_2 ostal majhen odlomljen delec SiO_2 -maske debeline $0,5 \mu\text{m}$. Nebondirana površina, ki sega v okolico, je proporcionalna debelini in velikosti delca ter ga popolnoma objame, kar pomeni močno deformacijo stekla.

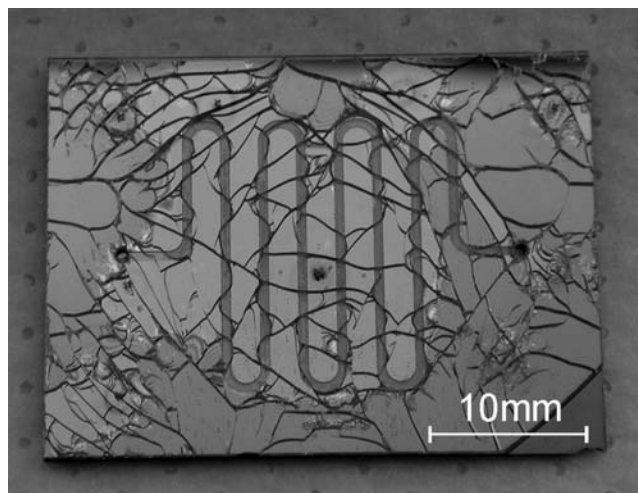
Drug primer (**slika 6b**) je tvorba strukturnih poškodb pri dvostranskem bondiranju, in sicer na medpovršini prvega bondirnega spoja, povzročenih ob realizaciji drugega spoja, če je bondiranje izvedeno s prenosom potenciala preko prvega spoja. Tu nastajajo skupki natrija, verjetno tudi lokalno debondiranje in, kot je razvidno s **slike 6b**, nastanejo celo mehanske poškodbe v steklu.

Pri točkasti obliki elektrodnega kontakta na katodi (steklu) se med bondiranjem zaradi velike gostote toka lahko pojavijo defekti, zaradi lateralne difuzije natrija pa dodatni skupki natrija okoli kontaktne elektrode. Opravljene so bile SEM- in EDS-analize teh mest (**slika 7**). Poleg lokalne poškodbe stekla, kot je razvidno na sredini, se izrazito poveča na površini tudi vsebnost natrija, ki ob povišani temperaturi in visoki napetosti segregira v okolico kontakta.

Poleg profila linijske analize (zvezna črta) je bila narejena v bližini tudi dodatna analiza v osmih posameznih točkah (beli kvadratici), kjer je tudi razviden podoben porast natrija v okolici kontakta. Medtem ko natrij odstranimo s čiščenjem, poškodba v steklu ostane (reda $0,5\text{--}1 \text{ mm}$ premera in globine reda nekaj deset mikrometrov). Izmerjena vsebnost (v masnih deležih) natrija na referenčni površini stekla je



Slika 7: SEM-posnetek mesta poškodbe v steklu ob kontaktiranju s točkasto elektrodo in EDS-analiza izločkov na površini ($U = 15 \text{ kV}$): linijska analiza (črte) in točkovna analiza (vrednosti)



Slika 8: Primer poškodb pri bondiranju silicij-steklo zaradi neujemanja koeficientov temperaturnih raztezkov med silicijem in steklom

bila 2,68-odstotna v okolici kontakta pa do 25-odstotna.

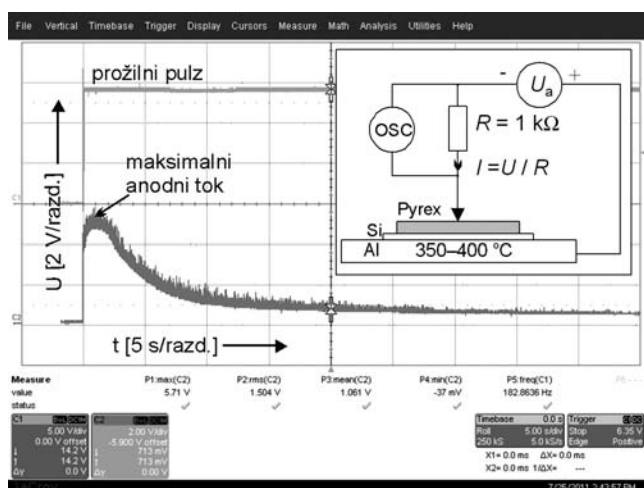
Slika 8 prikazuje posledice neujemanja koeficientov temperaturnih raztezkov silicija in stekla po bondiranju. Izkazalo se je, da v tem primeru dobavljeno steklo ni ustrezalo specifikacijam, čeprav je bilo od dobavitelja deklarirano kot Pyrex 7740.

3.6 Meritve prehodnega pojava toka med anodnim bondiranjem

Posreden način nedestruktivnega ovrednotenja spoja je spremljanje in merjenje električnih parametrov med bondiranjem, v tem primeru prehodnega pojava anodnega toka. Iz poteka prehodnega pojava lahko interpretiramo dinamiko procesa med bondiranjem [18]. Ker gre za enkratni prehodni pojav (ireverzibilen process), pomeni, da vsaka meritve zahteva par novih vzorcev. Priprava vzorcev sicer poteka po ustaljeni proceduri, vendar časovni zamiki med bondiranjem posameznih parov, ki so bili čiščeni skupaj, lahko pomenijo tudi pojav nekontroliranih sprememb med vzorci (rast oksida s časom, kontaminacija ob manipulaciji).

Anodni tok je merjen posredno preko meritve padca napetosti na serijskem uporu. Z osciloskopom smo spremljali napetostno spremembo v odvisnosti od časa, optično pa širjenje bondirne površine med vzorcema. Ker so prehodni pojavi reda nekaj sekund, smo izdelali prožilno vezje, ki narekuje začetek meritve skupaj z vklopom visoke anodne napetosti preko releja. Za potrebe meritve je bilo treba znižati nivo motenj visokonapetostnega napajalnika z dodatnimi gladilnimi kondenzatorji.

Kot je razvidno s **slike 9**, je na začetku tok v porastu, ker poteka intenzivna migracija natrijevih

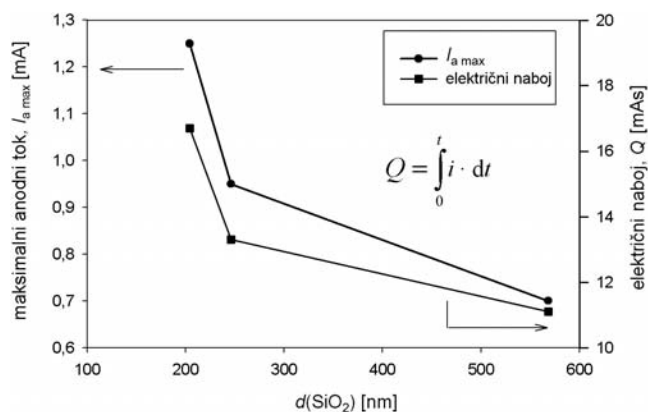


Slika 9: Meritev prehodnega pojava toka med formiranjem spoja (steklo-silicij, površina 35 mm × 28 mm, grafitna elektroda dimenzij površine 3 mm × 7 mm)

ionov na katodno stran, nato tok eksponentno upada z upadanjem transporta slednjih. Ko sta podlagi v popolnem kontaktu, je celoten padec napetosti na osiromašeni plasti v steklu, začne se transport kisikovih ionov in končni tok je sorazmeren geometriji in upornosti strukture v stacionarnem stanju. Vršni tok je odvisen od več parametrov, tako od velikosti zgornje elektrode, snovnih parametrov, temperature ter priključne napetosti. Vrednost vršnega toka pri vzorcih velikosti 35 mm × 28 mm je reda nekaj miliamperov. Prehodni pojav toka ter s tem povezan bondirni proces je kompleksna posledica tako transportnih mehanizmov nosilcev toka kot tudi dinamičnega manjšanja medsebojne razdalje stičnih površin in posredno elektrostatske sile med njima.

Ker smo imeli opravka z bondiranjem steklo-SiO₂, kjer je bila debelina plasti slednjega različna, smo raziskali vpliv debeline oksida na postavitev potrebnih bondirnih parametrov in tudi na kvaliteto spoja. Glavna razlika glede na bondiranje steklo-goli silicij je ta, da so potrebne v tem primeru višje anodne napetosti (1500–1750 V), medtem ko se časi bondiranja podaljšajo za največ dvakrat. Kljub dejstvu, da je na voljo na stiku lokalno manj prostih silicijevih vezi za tvorbo kovalentnih Si–O–Si vezi, je bil spoj glede na preizkušanje v mikroreaktorju (**slika 4**) povsem primerljiv. **Slika 10** prikazuje vpliv debeline oksidnih plasti na vršni tok, posnet z meritvijo prehodnega pojava in korelacijo z električnim nabojem. Bondirna površina je bila velikosti 3 cm², priključna grafitna elektroda na katodi pa je bila velikosti 4 mm × 8 mm.

Raziskan je bil tudi vpliv različnih elektrod na katodnem kontaktu. Točkasti katodni kontakt sicer omogoča povsem funkcionalno izvedbo spoja, vendar poškoduje površino stekla (**slika 7**). Za eliminacijo teh poškodb smo kot elektrodo uporabili dodatno steklo

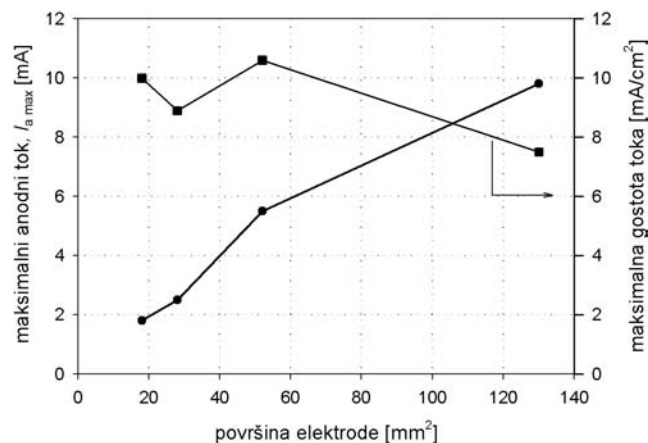


Slika 10: Odvisnost vršnega anodnega toka od debeline vmesne plasti termičnega oksida in pripadajoči naboj, integriran v času 100 s

manjše dimenzije, preko katere se je potencial prenesel na spojno površino. Ker med obema stekloma ne nastanejo kemijske vezi, ga lahko po bondiranju odstranimo, poškodbam na spodnjem, bondiranem steklu pa smo se na ta način izognili. Potrebne so le nekoliko višje napetosti bondiranja (pribl. 10 %).

Uporabili smo tudi grafitne elektrode in raziskali vpliv različne velikosti elektrod na proces bondiranja. Ker v tem primeru kontaktiramo večjo površino s prevodnim materialom, je tudi vertikalno zbiranje toka preko stekla bolj izrazito, kar pomeni večji vršnji tok, kot je pokazano na **sliki 11**. V povprečju se zmanjšuje proporcionalno z večanjem površine elektrode tudi celoten čas bondiranja.

Poudariti je treba, da čas, v katerem nastane popoln spoj po celi površini, ni povsem enoznačno določen le z zgoraj naštetimi parametri. Medtem ko se npr. 90 % celotne površine zbondira v relativno kratkem času (5–15 min), se lahko zaradi določenih robnih pogojev ali nečistoč (mehanskih, kemijskih) zgodi, da traja bondiranje zadnjih 10 % površine nesorazmerno dlje (reda 20–60 min). Posledica teh anomalij je, da je



Slika 11: Odvisnost vršnega anodnega toka in gostote toka od površine elektrode na katodi (steklu)

težko natančno določiti vpliv posameznih parametrov na izvedbo spoja ter ga obenem tudi kvantitativno ovrednotiti.

Poleg zadovoljive tesnosti spoja steklo-silicij ali steklo-SiO₂/Si izkazuje spoj, realiziran z anodnim bondiranjem, tudi zanesljivo delovanje pri povišanih temperaturah nad 300 °C, kot tudi pri cikličnem segrevanju in ohlajanju brez opaznih sprememb ali deformacij. Opravljeni eksperimenti tudi niso pokazali razlik pri bondiranju obeh vrst stekla, tako po bondirnih parametrih kot tudi glede na kvaliteto spoja.

4 SKLEP

Raziskali smo anodno bondiranje sistema silicij-steklo s poudarkom na zaključitvi silicijeve površine s termičnim oksidom SiO₂, ki je v pogosti rabi pri izdelavi MEMS-struktur. Povsem enakovredno sta bila uporabljena dva tipa stekla z ustreznimi TCE (Pyrex 7740 in Borofloat 33). Optimizacija postopka čiščenja in priprave površin se je izkazala kot prvi pogoj za dosego visoke trdnosti in homogenosti spoja. Uvedli smo posredno merilno metodo za spremljanje procesa bondiranja z meritvijo prehodnega pojava anodnega toka. Prikazano je bilo tudi anodno bondiranje dveh površin, ki so predhodno obdelane in imata neplnarno površino. Dvostransko bondiranje struktur steklo-silicij-steklo je bilo uspešno izvedeno z vpeljavo ustrezne konfiguracije priključnih elektrod in potrjeno na primeru mikroreaktorja za parni reforming. Raziskali in prikazali smo tudi primeren način bondiranja večplastnih struktur.

Zahvala

Raziskavo je sofinanciralo Ministrstvo za visoko šolstvo, znanost in tehnologijo Republike Slovenija.

5 LITERATURA

- [1] A. Plošl, G. Krauter, *Mat. Sci. Eng. R.* 25 (1999) 1–2, 1–89
- [2] S. Li, C. B. Freidhoff, R. M. Young, R. Ghodssi, *J. Micromech. Microeng.*, 13 (2003), 732–738
- [3] D.-H. Choi, C.-H. Yeo, J.-T. Kim, C.-W. Ok, J.-S. Kim, Y. Kwon, Y.-H. Im, *J. Micromech. Microeng.*, 19 (2009), 075013, 6 pp
- [4] E. Jing, B. Xiong, Y. Wang, *J. Micromech. Microeng.*, 20, (2010), 095014, 6 pp
- [5] T. T. Veenstra, J. W. Berenschot, J. G. E. Gardeniers, R. G. P. Sanders, M. C. Elwenspoek, A. van den Berg, *J. Electrochem. Soc.*, 148 (2001) 2, G68–G72
- [6] W.-B. Choi, B. K. Ju, Y. H. Lee, S. J. Jeong, N. Y. Lee, M. Y. Sung, M. H. Oh, *J. Electrochem. Soc.*, 146 (1999), 400–404
- [7] T. Matthias, E. Pabo, V. Dragoi, J. Burggraf, P. Lindner, *Sol. State Technol.*, Oct. (2011), 11–24
- [8] <http://www.newportglass.com/amspyrx.htm>
- [9] <http://www.valleydesign.com/pyrex.htm>
- [10] <http://www.valleydesign.com/borofloat.htm>
- [11] <http://www.el-cat.com/silicon-properties.htm#3>
- [12] G. D. Wallis, D. I. Pomeratz, *J. Appl. Phys.*, 40 (1969), 3946–3948
- [13] B. Schmidt, P. Nitzsche, K. Lange, S. Grigull, U. Kreissig, B. Thomas, K. Herzog, *Sensors and Actuators A*, 67 (1998), 191–198
- [14] D. Resnik, D. Vrtačnik, U. Aljančič, S. Amon, *Informacije MIDE*, 30 (2000), 20–31
- [15] S. Amon, D. Vrtačnik, D. Resnik, M. Možek, S. Hočvar, J. Batista, I. Stegel, *Power MEMS 2010*, Leuven, Belgium, Conf. proceedings (2010), 223–226
- [16] W. P. Maszara, B.-L. Jiang, A. Yamada, G. A. Rozgony, H. Baumgart, A. J. R. de Kock, *J. Appl. Phys.*, 69 (1991), 257–260
- [17] J. Wei, H. Xie, M. L. Nai, C. K. Wong, L. C. Lee, *J. Micromech. Microeng.*, 13 (2003), 217–222
- [18] A. Cosma, B. Puers, *J. Micromech. Microeng.*, 5 (1995), 98–102

WEIBULLOVA IN DRUGE PORAZDELITVE TRDNOSTI KERAMIČNIH MATERIALOV

Lovro Gorjan^{1, 2}, Milan Ambrožič³

ZNANSTVENI ČLANEK

¹Institut »Jožef Stefan«, Jamova 39, 1000 Ljubljana

²Hidria AET, d. o. o., Podlubinjska 89a, 5220 Tolmin

³Univerza v Mariboru, Fakulteta za naravoslovje in matematiko, Koroška 160, 2000 Maribor

POVZETEK

Meritve upogibne trdnosti keramičnih vzorcev navadno analiziramo z dvoparametrično Weibullovo porazdelitveno funkcijo. Ker pomeni lomljenje testnih vzorcev za kontrolo kakovosti serijske proizvodnje izdatek, si ne moremo privoščiti prevelikega števila vzorcev. Pri majhnem številu vzorcev (manj od 30) pa postane zanesljivost ocene Weibullovih prostih parametrov dokaj omejena, razen tega pa ne moremo z gotovostjo izključiti kake druge porazdelitve, na primer Gaussove, posebno če je porazdelitev ozka. Vendar pa se je v več letih proizvodnje keramičnih izdelkov in meritev trdnosti vzorcev v tolminskem podjetju nabralo veliko število podatkov, tako da lahko na njihovi osnovi zanesljivo potrdimo veljavnost Weibullove porazdelitve.

Ključne besede: Weibullova porazdelitev, upogibna trdnost, metoda maksimalne verjetnosti, diagram Q-Q

Weibull and other strength distributions of ceramic materials

ABSTRACT

Measurements of the bend strength of ceramic samples are usually analysed with the two-parameter Weibull distribution function. Since the breaking of test samples for the quality control of serial production means cost, we cannot afford a too large number of samples. However, for a small number of samples (less than 30) the reliability of the estimation of free Weibull parameters is rather limited; in addition we cannot disregard with certainty other possible distributions, such as Gaussian, particularly when the distribution is narrow. But in several years of manufacturing ceramic products and strength measurements in the company from Tolmin a large amount of data has been gathered, and on their basis we can reliably confirm the validity of the Weibull distribution.

Keywords: Weibull distribution, bend strength, maximum likelihood method, Q-Q diagram

1 UVOD

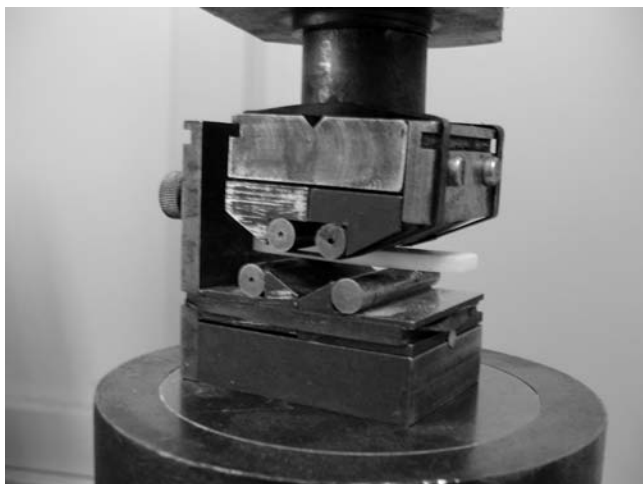
Weibullova porazdelitev je znana že od sredine prejšnjega stoletja in je osnovana na principu »najšibkejšega člena«, to je, material oz. izdelek se zlomi, ko popusti njegov najšibkejši del [1]. Weibullova porazdelitvena funkcija, ki v najosnovnejši obliki vsebuje dva prosta parametra, Weibullov modul in karakteristični parameter, je bila nešteto krat eksperimentalno potrjena na različnih področjih: od mikroelektronskih komponent do gradbenih materialov. V znanosti o materialih se na področju krhkih strukturnih materialov, kot je keramika, Weibullova porazdelitev veliko uporablja za karakterizacijo merjenj trdnosti. Zanesljivost in uporabnost te porazdelitve je bila preverjena za zelo širok razpon eksperimentalnih pogojev in podprta s teoretičnimi raziskavami [2–10].

Priljubljena teoretično-raziskovalna metoda je simulacija Monte Carlo, pri kateri si pomagamo z računalniškim generatorjem naključnih števil med 0 in 1, o čemer smo v Vakuumistu že pisali [11]. Navadno uporabimo simulacijo Monte Carlo za to, da iz vnaprej danih prostih parametrov (npr. obeh Weibullovih parametrov) ustvarimo povsem teoretične vrednosti naključne spremenljivke, in sicer toliko, kolikor jih hočemo (lahko na milijone zaradi velike hitrosti računalnikov), brez kakršnega koli eksperimenta. Druga zanimiva možnost pa je, da iz velike množine eksperimentalnih vrednosti trdnosti z uporabo generatorja naključnih števil dobimo serijo naključnih končnih grup podatkov in preverjamo zanesljivost statističnih napovedi na osnovi takšnih grup.

V tem prispevku opisujemo statistično obdelavo 5100 izmerjenih trdnosti keramičnih vzorcev iz korundne keramike (Al_2O_3), kombinirano s simulacijami Monte Carlo [12–14]. Za oceno obeh Weibullovih parametrov iz omejenega vzorca meritev se največ uporabljata metoda linearne regresije (LR) in metoda maksimalne verjetnosti (angl. *maximum likelihood*, ML), in vsaka od njiju ima svoje prednosti in slabosti. Tu se omejimo na uporabo metode ML, metodo LR za primerjavo pa le na kratko orišemo. Weibullovo porazdelitev bomo primerjali z nekaj drugimi alternativami: normalno, log-normalno in gama-porazdelitvijo. Pri vizualizaciji rezultatov, ko gre za direktno primerjavo med izmerjenimi vrednostmi trdnosti in teoretičnimi vrednostmi, ki nam jih podajata ocenjena parametra, bomo uporabljali verjetnostne diagrame Q–Q (Q – *quantile*), katerih pomen bomo podrobneje opisali v nadaljevanju.

2 EKSPERIMENT

Keramični izdelki iz aluminijevega oksida (Al_2O_3) z gostoto 95 % teoretične vrednosti so bili narejeni v podjetju Hidria AET, d. o. o., z nizkotlačnim injekcijskim brizganjem v kalupe [14]. Začetni material za injekcijsko brizganje je bil iz dveh prahov: 96 % Al_2O_3 ($d_{10} = 0,7 \mu m$, $d_{50} = 1,9 \mu m$, $d_{90} = 4,2 \mu m$) in 4 % masnega deleža materiala na osnovi silicijevega oksida ($d_{10} = 0,7 \mu m$, $d_{50} = 4,8 \mu m$, $d_{90} = 9,5 \mu m$) za lažje sintranje. Številke v oklepajih podajajo premere delcev, pri katerih doseže kumulativna velikostna porazdelitev vrednosti 10 %, 50 % in 90 % (šteto od



Slika 1: Fotografija 4-točkovnega upogibnega preizkusa (naprava podjetja Instron)

najmanjših delcev navzgor). Keramika je bila pripravljena s sintranjem tri ure pri temperaturi 1 640 °C. Za kontrolo kakovosti je bilo v vsaki seriji zlomljenih po 12 testnih vzorcev v obliki kvadra dimenzij 4 mm × 3 mm × 45 mm. Upogibno trdnost σ pri 4-točkovnem preizkusu smo izračunali takole [15, 16]:

$$\sigma = \frac{3F(L_Z - L_N)}{2ah^2} \quad (1)$$

kjer je F zlomna sila, $L_Z = 40$ mm razmik med zunanima nosilnima valjčkoma (na njiju sloni poravnan vzorec), $L_N = 20$ mm pa razmik med notranjima valjčkoma, s katerima vzorec obremenjujemo. Širina vzorca je $a = 4$ mm, debelina pa $h = 3$ mm, kot smo že omenili, dolžina pa se v enačbi za trdnost ne pojavlja. **Slika 1** prikazuje značilno geometrijo 4-točkovnega upogibnega testa.

3 STATISTIČNI MODEL IN GRAFIČNA PONAŽORITEV

Naša statistična (naključna) spremenljivka je 4-točkovna upogibna trdnost (na kratko trdnost), σ . V računih uporabimo obe porazdelitveni funkciji: verjetnostno gostoto $p(\sigma)$ in kumulativno verjetnostno funkcijo:

$$P(\sigma) = \int_0^{\sigma} p(x) dx$$

Obe funkciji za vse štiri primerjane porazdelitve so podane spodaj.

3.1 Postopek za oceno veljavnosti teoretične porazdelitve

Veljavnost (primernost, natančnost) izbrane teoretične porazdelitve za neki nabor eksperimentalnih podatkov lahko ocenimo z verjetnostnimi diagrami

Q–Q. Vizualizacija primerjave teoretične porazdelitve z eksperimentom ima večjo vrednost kot samo goli podatek (številka, indeks itd.), ki nam pove kvantitativno ujemanje teorije z meritvami. Postopek za to lahko nekako razdelimo na naslednje štiri korake:

1) Prosta parametra (vsaka od štirih obravnavanih porazdelitev ima po dva) neke porazdelitvene funkcije izračunamo z metodo ML. N (v našem primeru 5 100) izmerjenih trdnosti, σ_i , $i = 1-N$ vstavimo v verjetnostno gostoto $p(a, b; \sigma)$, kjer sta a in b prosta parametra. Z ML-proceduro poiščemo maksimum naslednje funkcije z variacijo parametrov a in b :

$$Y = \ln \left(\prod_{i=1}^N p(a, b; \sigma_i) \right) = \sum_{i=1}^N \ln p(a, b; \sigma_i) \quad (2)$$

tako da sta parcialna odvoda funkcije Y po a in b enaka nič. Tako dobimo oba parametra: v nekaterih primerih ju lahko izračunamo analitično, pri nekaterih porazdelitvah pa moramo ustrezne enačbe rešiti numerično. V enačbi (2) smo torej uporabili naravni logaritem verjetnostne gostote p , npr. logaritem funkcije (5a) spodaj, itd.

2) Eksperimentalne trdnosti σ_i uredimo po velikosti od najmanjše do največje. Potem dodelimo vsaki vrednosti σ_i kumulativno verjetnost (P_i) glede na standard [15, 16]:

$$P_i = \frac{i - 0,5}{N} \quad (3)$$

Vrednost P_i je blizu ulomku i/N , in preprost razmislek pokaže, da to res ustreza kumulativni verjetnosti, kjer je med N vrednostmi i -ta vrednost na i -tem mestu. V literaturi se uporabljajo še druge preproste funkcije P_i namesto (3), vendar se pri velikem številu vzorcev pokaže, da je končni rezultat neodvisen od tega, katero od njih izberemo.

3) Za vsako po prejšnji točki izračunano vrednost P_i naredimo obrat funkcije $P_i(a, b; \sigma)$ in tako izračunamo trdnost σ ; to je teoretično simulirana trdnost, zato jo označimo s simbolom $\sigma_{i,th}$. Pri tem računu si torej pomagamo s kumulativno verjetnostno funkcijo, npr. (5b) spodaj, uporabimo pa vrednosti parametrov a in b , ki smo ju dobili v prvem koraku celotnega postopka.

4) V zadnjem koraku uporabimo diagram Q–Q za vizualizacijo ujemanja teoretično napovedanih posameznih trdnosti z izmerjenimi vrednostmi, hkrati pa izračunamo korelacijski koeficient ali tako imenovani R^2 -faktor. Naš diagram Q–Q ni povsem v skladu z natančno definicijo, vendar pa je v bistvu podoben in precej enostavnejši za razumevanje in uporabo; več informacij o Q–Q in njim analognih diagramih P–P lahko bralec najde na spletu. Vsakemu »teoretično-eksperimentalnemu« parcu trdnosti ($\sigma_{i,th}, \sigma_i$) ustreza točka v diagramu z absciso $\sigma_{i,th}$ in ordinato σ_i . Če je

ujemanje teorije z eksperimentom zelo dobro, potem ležijo vse te točke blizu simetrale kvadranta, ki oklepa kot 45° z vodoravno osjo (premica $y = x$). Faktor R^2 nam to ujemanje poda kvantitativno:

$$R^2 = 1 - \frac{\sum_{i=1}^N (\sigma_i - \sigma_{i,th})^2}{\sum_{i=1}^N (\sigma_i - \langle \sigma_i \rangle)^2} \quad (4)$$

kjer $\langle \sigma_i \rangle$ pomeni povprečno vrednost eksperimentalnih (izmerjenih) trdnosti. Pri natančnem ujemanju velja $R^2 = 1$.

3.2 Štiri porazdelitve

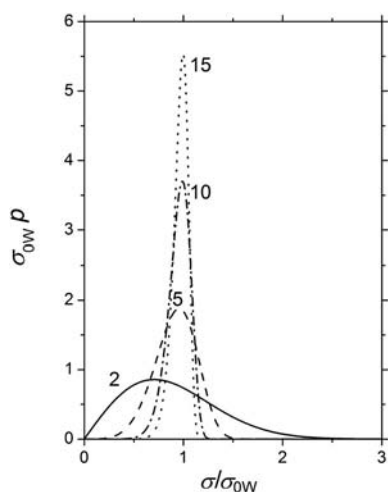
Enega od obeh parametrov za vse štiri porazdelitve bomo označili podobno: σ_{0W} , σ_{0N} , σ_{0LN} ali σ_{0G} (gl. spodaj), zato da bi poudarili njegov podoben pomen v vseh primerih. Ta parameter ima fizikalno dimenzijo trdnosti (paskal) in je sorazmeren s pričakovano vrednostjo trdnosti. Porazdelitve so omejene na fizikalno smiselne pozitivne trdnosti, vključno z vrednostjo nič. Izjema je le normalna porazdelitev s teoretično možnimi negativnimi trdnostmi, kar pa nima praktičnih posledic, saj je verjetnost za negativni interval trdnosti povsem zanemarljiva.

a) Weibullova porazdelitev

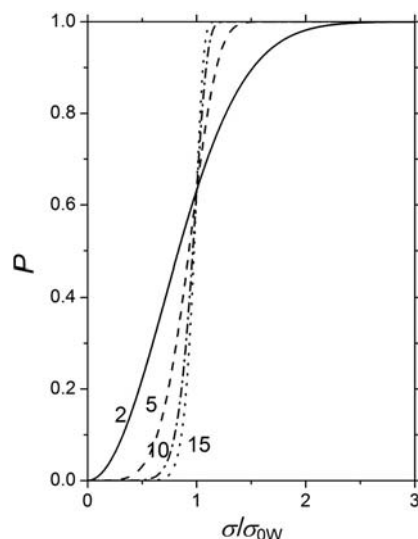
Pri Weibullovi porazdelitvi sta obe verjetnostni funkciji, p in P (sliki 2 in 3), enaki:

$$p(\sigma) = \frac{m}{\sigma_{0W}} \left(\frac{\sigma}{\sigma_{0W}} \right)^{m-1} \cdot \exp \left(- \left(\frac{\sigma}{\sigma_{0W}} \right)^m \right) \quad (5a)$$

$$P(\sigma) = 1 - \exp \left(- \left(\frac{\sigma}{\sigma_{0W}} \right)^m \right) \quad (5b)$$



Slika 2: Grafi funkcije $p(\sigma)$ Weibullove porazdelitve za različne module m : 2 (polna črta), 5 (črtkana črta), 10 (črtkano pikčasta črta) in 15 (pikčasta črta)



Slika 3: Grafi funkcije $P(\sigma)$ Weibullove porazdelitve za enake module m kot pri sliki 2

z Weibullovim modulom m in karakterističnim parametrom σ_{0W} .

Pri sliki 2 smo spremenljivki delili oz. zmnožili s karakterističnim parametrom σ_{0W} , da bi ju pretvorili v brezdimenzijsko obliko in hkrati izločili vpliv tega parametra na obliko grafov. Čim večji je modul m , tem višji in ožji je maksimum grafa. S slike 3 pa je razvidno, da čim večji je modul m , tem strmejši je prehod grafa od verjetnosti nič do ena.

Ker je Weibullova porazdelitev tako pomembna pri opisu mehanskih lastnosti keramičnih strukturnih materialov, jo opišimo nekoliko podrobneje kot druge tri porazdelitve. Dobri keramični materiali imajo visok Weibullov modul m , na primer 10 ali celo 20. V tem primeru se povprečna trdnost vzorcev ne razlikuje bistveno od karakterističnega parametra σ_{0W} [11]. Relativna standardna deviacija, to je razmerje med standardno deviacijo in pričakovano vrednostjo trdnosti, pa je odvisna samo od parametra m : čim višji je m , tem manjša je relativna standardna deviacija trdnosti, kar je za zanesljivost keramičnih izdelkov želena lastnost. Torej si pri izdelavi keramičnih izdelkov želimo doseči čim večjo vrednost obeh parametrov, m in σ_{0W} .

Proizvajalec keramičnih izdelkov si želi ne samo tega, da bi bila njihova povprečna trdnost čim večja. Pravzaprav mu je pomembnejše, da je verjetnost za nastanek slabih izdelkov, to je takšnih, ki se zlomijo že pri mehanskih napetostih, precej manjših od povprečne trdnosti, zanemarljiva oziroma čim manjša. Da bi nazorno prikazali zvezo med Weibullovim modulom in verjetnostjo za zlom izdelkov pri različnih obremenitvah, vzemimo kar vrednost obeh Weibullovih parametrov iz **tabele 2** spodaj: $m = 9,048$ in $\sigma_{0W} = 305,54$ MPa. V **tabeli 1** podajamo na osnovi funkcije (5b) izračunano verjetnost, da se bo

naključno izbran vzorec zlomil pri manjši mehanski napetosti, kot je zapisana. Ugotovimo, da se ta verjetnost zelo hitro zmanjšuje, ko napetost zmanjšamo bistveno pod vrednost karakterističnega parametra σ_{0w} . Za primerjavo vzamemo še precej manjši Weibullov parameter, $m = 5$ (dokaj slab material), ali pa večjega, $m = 15$, pri enakem karakterističnem parametru.

Tabela 1: Verjetnost za zlom naključnega vzorca pri mehanskih napetostih pod podano napetostjo za tri različne vrednosti Weibullovega modula, izračunana z enačbo (5b)

Napetost / MPa	Verjetnost za zlom pod podano napetostjo / % $m = 5$	$m = 9,048$	$m = 15$
305,54	63,21	63,21	63,21
300	59,85	57,15	53,23
280	47,60	36,49	23,66
260	35,99	20,72	8,50
240	25,85	10,64	2,64
220	17,60	4,99	0,72
200	11,32	2,14	0,17

Pogled na tabelo je res poučen. Pričakovana vrednost trdnosti $\langle\sigma\rangle$ se v vseh treh primerih ne razlikuje bistveno. Izračunamo jo po enačbi:

$$\langle\sigma\rangle = \sigma_{0w} \cdot \Gamma(1+1/m),$$

kjer je Γ matematična funkcija gama; tako dobimo vrednost $\langle\sigma\rangle = 280,54$ MPa pri $m = 5$, vrednost 289,41 MPa pri $m = 9,048$ in vrednost 295,05 MPa pri $m = 15$. Veliko bolj se z Weibullovim modulom spremeni širina porazdelitve, to je standardna deviacija [11], to pa se izraža tudi v porazdelitveni funkciji $P(\sigma)$ v enačbi (5b). Poglejmo na primer zadnjo vrstico **tabele 1:** pri našem materialu z $m = 9,048$ je verjetnost za zlom izdelkov in vzorcev pri manjši napetosti kot 200 MPa malo več kot dva odstotka. Če bi nam uspelo pri proizvodnji doseči večji modul, $m = 15$, potem bi padla ta verjetnost na samo slaba dva promila. Nasprotno, pri $m = 5$ je ta verjetnost nekaj več kot 11 %, in to utegne biti za proizvajalca in seveda tudi naročnika nesprejemljivo. V praksi so najbolj problematični izdelki z najnižjo trdnostjo v seriji in zanje si želimo, da je verjetnost za zlom pri sorazmerno majhnih obremenitvah čim manjša.

b) Normalna (Gaussova) porazdelitev

Tu sta funkciji p in P :

$$p(\sigma) = \frac{1}{\delta\sqrt{2\pi}} \cdot \exp\left(-\frac{1}{2}\left(\frac{\sigma - \sigma_{0N}}{\delta}\right)^2\right) \quad (6a)$$

$$P(\sigma) = \frac{1}{2}\left(1 + \operatorname{erf}\left(\frac{\sigma - \sigma_{0N}}{\delta}\right)\right) \quad (6b)$$

s preprostim pomenom obeh parametrov: σ_{0N} je povprečna (pričakovana) trdnost, δ pa njena standardna deviacija. V enačbi za funkcijo $P(\sigma)$ pomeni

erf znano in v raznih programskih orodjih (Mathematica, Excel itd.) tabelirano *error* funkcijo.

c) Log-normalna porazdelitev

Ime log-normalna porazdelitev pove, da pri njej niso normalno (po Gaussovi porazdelitvi) porazdeljene trdnosti same, temveč njihovi naravni logaritmi. Natančni bralec bi se lahko vprašal, kako lahko sploh govorimo o logaritmu neke količine s fizikalno enoto, npr. s paskali za trdnost. Vendar podrobnejši matematični premislek pokaže, da ko izberemo isto enoto za vse vrednosti trdnosti, lahko na enoto pozabimo in računamo dalje samo s številom pred njo. Lahko bi za porazdelitveni funkciji pisali neposredno kar enačbi (6) za normalno porazdelitev, samo namesto σ bi morali kot spremenljivko pisati $\ln \sigma$. Vendar pa pišimo zaradi doslednosti tudi tu obe funkciji za direktno spremenljivko σ :

$$p(\sigma) = \frac{1}{\sigma} \frac{1}{w\sqrt{2\pi}} \cdot \exp\left(-\frac{1}{2}\left(\frac{\ln \sigma - \ln \sigma_{0LN}}{w}\right)^2\right) \quad (7a)$$

$$P(\sigma) = \frac{1}{2}\left(1 + \operatorname{erf}\left(\frac{\ln \sigma - \ln \sigma_{0LN}}{w}\right)\right) \quad (7b)$$

Opazimo dodatni faktor $1/\sigma$ v enačbi (7a) za $p(\sigma)$, če ga primerjamo z enačbo (6a) za normalno porazdelitev. Enačba (7b) za kumulativno funkcijo P pa je v bistvu enaka kot (6b), ker gre za verjetnost samo, ne za njeno gostoto.

č) Gama-porazdelitev

Pri gama-porazdelitvi sta obe funkciji:

$$p(\sigma) = \frac{1}{\sigma_{0G}^k \cdot \Gamma(k)} \cdot \sigma^{k-1} \cdot \exp\left(-\frac{\sigma}{\sigma_{0G}}\right) \quad (8a)$$

$$P(\sigma) = \frac{1}{\Gamma(k)} \int_0^{\sigma/\sigma_{0G}} t^{k-1} \cdot \exp(-t) dt \quad (8b)$$

z brezdimenzijskim parametrom k in karakterističnim parametrom σ_{0G} . P smo zapisali kar po definiciji z integralom, ker nima analitičnega zapisa; v enačbi (8b) smo uporabili tudi znano gama-funkcijo Γ (tudi tabelirano v marsikaterem računalniškem orodju) kot funkcijo parametra k .

3.3 Metoda linearne regresije (LR)

Metoda LR je poleg metode ML drug pogosto uporabljen način ocene Weibullovih parametrov iz meritev trdnosti relativno majhnega števila vzorcev. Medtem ko za izračun parametrov m in σ_{0w} pri ML-metodi uporabimo verjetnostno gostoto $p(\sigma)$ iz enačbe (5a), uporabimo pri metodi LR kumulativno funkcijo $P(\sigma)$ iz enačbe (5b). Koncept LR je matematično nekoliko nazornejši kot pri metodi ML.

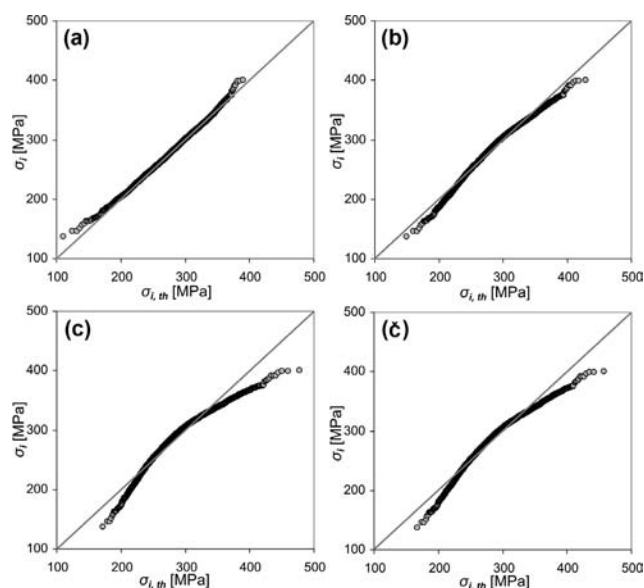
Najprej izmerjene vrednosti trdnosti uredimo po velikosti, od najmanjše do največje, in jih potem indeksiramo z oznako σ_i , $i = 1$ do N . Potem uporabimo preprosto funkcijo za oceno ustrezne verjetnosti P_i , kot npr. v zgoraj zapisani enačbi (3). Nazadnje pa izračunamo oba parametra tako, da se funkcija (5b) najbolje prilega vsem N parom vrednosti (σ_i , P_i). To najlažje storimo tako, da prej zvezo (5b) zapišemo v linearni obliki:

$$\ln \ln \frac{1}{1-P} = m \ln \sigma - m \ln \omega_{0W} \quad (9)$$

Izraz na levi strani enačbe (9) označimo kot spremenljivko y , za neodvisno spremenljivko pa vzamemo $x = \ln \sigma$. Tako dobimo linearno funkcijo, če namesto parov (σ_i , P_i) vzamemo ekvivalentne pare (x_i, y_i), koeficient premice pa je kar enak Weibullovi modulu m . Postopek za iskanje linearne funkcije, ki se najbolje prilega dani množici točk, je preprost. Defini-ramo lahko tudi korelacijski koeficient, ki pove, kako dobro se točke prilegajo premici, tako pa lahko tudi ugotovimo, ali se eksperimentalna porazdelitev trdnosti dobro sklada z Weibullovo statistiko. Naj poudarimo še, da pri metodi LR minimiziramo vsoto kvadratov razdalj vseh točk do premice, pri tem pa imamo tri možnosti: gledamo lahko vertikalne, horizontalne ali pa pravokotne razdalje točk do premice. Seveda, če je točk veliko in se relativno dobro prilegajo premici, je rezultat za dobljena parametra praktično neodvisen od tega, katere razdalje gledamo.

4 REZULTATI IN DISKUSIJA

Podajamo rezultate na osnovi 5 100 izmerjenih trdnosti, to je 425 proizvodnih ciklov po 12 testnih



Slika 4: Diagrami Q–Q za vse štiri porazdelitve: (a) Weibul-love, (b) normalne, (c) log-normalne in (č) gama

vzorcev za zlom. Povprečna trdnost (aritmetična sre-dina vseh 5 100 vrednosti) je $\langle \sigma \rangle = 289,56$ MPa. Ta vrednost ni natančno enaka zgoraj izračunani in omenjeni vrednosti 289,41 MPa na osnovi izračunanih parametrov za Weibullovo statistiko. **Tabela 1** prika-zuje oba ocenjena parametra vsake porazdelitve na osnovi metode ML, razen tega pa še faktor R^2 , ki je največji pri Weibullovi porazdelitvi. Pri tej porazde-litvi se točke diagrama Q–Q najlepše prilegajo premici $y = x$ (slika 4).

Tabela 2: ML-parametra in faktor R^2 za štiri porazdelitve

Porazdelitev	1. parameter	2. parameter	R^2
Weibullova	$m = 9,048$	$\sigma_{0W} = 305,54$ MPa	0,9984
Normalna	$\delta = 37,49$ MPa	$\sigma_{0N} = 289,56$ MPa	0,9855
Log-normalna	$w = 0,1372$	$\sigma_{0LN} = 286,86$ MPa	0,9468
Gama	$k = 55,60$	$\sigma_{0G} = 5,208$ MPa	0,9645

Omenimo samo še, da smo poleg obdelave 5 100 eksperimentalnih rezultatov naredili zelo veliko numeričnih simulacij Monte Carlo, kjer smo med drugim pokazali, da se z naraščanjem velikosti testne grupe vzorcev zanesljivost napovedi parametrov Weibullove in drugih statistik hitro povečuje. Na primer, za majhno število vzorcev metoda ML siste-matično (v povprečju) nekoliko preceni vrednost Weibullovega parametra m , medtem ko je vrednost izračunanega karakterističnega parametra nekoliko premajhna. Vendar pade že pri 50 vzorcih sistematična napaka precenitve Weibullovega modula na nekaj odstotkov; razen tega jo lahko v okviru standarda odpravimo z znanim korekcijskim faktorjem glede na testno število vzorcev.

Hkrati pa se moramo zavedati, da obstaja poleg te sistematične napake, ki je v bistvu napaka ocenjevalne metode same, še naključna napaka ocene m . Praktično pomeni ta naključna napaka tole: Če iz velike serije narejenih izdelkov naključno vzamemo majhno sku-pino testnih vzorcev, ki imajo v povprečju nekoliko višjo trdnost kot celotna serija, bomo zaradi te naključnosti dobili nekoliko previsok Weibullov modul m ; nasprotno dobimo za nekoliko manj trdne naključne vzorce nekoliko premajhno vrednost m v primerjavi s celotno serijo izdelkov. To naključno napako zmanjšamo na zanemarljivo vrednost šele pri več sto testnih vzorcih, kar pa je seveda zaradi stroškov povsem nesprejemljivo. Tako se moramo vedno zadovoljiti z omejeno natančnostjo ocene naj-pomembnejšega parametra Weibullove porazdelitve, to je Weibullovega modula m .

Še nekaj lahko ugotovimo: z mnogokrat (npr. mili-jonkrat) ponovljeno numerično simulacijo trdnosti dobimo vsakič nekoliko drugačno vrednost m , ker pač vsakič dobimo drugačne trdnosti za določeno število vzorcev. Izkazuje se, da je porazdelitev tako dobljenih

vrednosti parametra m log-normalna (enako velja tudi za karakteristični parameter). Iz te porazdelitve še najlaže ocenimo zanesljivost računanja parametra m za omejeno število vzorcev. Do log-normalne porazdelitve obeh parametrov pridemo tudi, če zelo veliko množico izmerjenih trdnosti velikokrat naključno porazdelimo v majhne testne skupine, za kar spet uporabimo računalnik in njegov generator naključnih števil.

Za primerjavo smo vzeli prvih 1 000 meritev od vseh 5 100 in izračunali Weibullova parametra z obeh metodama, ML in LR. Dobili smo nekoliko različni vrednosti Weibullovega modula: $m = 9,08$ pri metodi ML in $m = 9,11$ pri metodi LR. Obe vrednosti sta samo nekoliko večji kot vrednost 9,048 za ML metodo za vseh 5 100 vzorcev. Kot smo omenili, je iz simulacij Monte Carlo znano, da za majhno število vzorcev ML-metoda daje nekoliko prevelike vrednosti m , LR-metoda pa nekoliko premajhne. Vendar velja to v povprečju za veliko število ponovitev serij, zato ni nič narobe, da smo dobili v našem primeru pri metodi LR nekoliko večji m kot pri ML.

Velja še poudariti, da tu ne gre za sistematično napako, temveč za majhno naključno napako ocene m , saj imamo 1 000 vzorcev. Če vzamemo razliko ML-vrednosti $m = 9,08$ pri $N = 1 000$ in $m = 9,05$ pri $N = 5 100$, ocenimo negotovost ocene m na tri promile pri $N = 1 000$. Če pa upoštevamo izid LR-metode, je negotovost dvakrat večja. Čeprav je za majhno število vzorcev ocena karakterističnega parametra navadno bolj zanesljiva kot ocena Weibullovega modula, pa v našem primeru za 1 000 vzorcev ni tako. Pri obeh metodah, LR in ML, smo za 1 000 meritev sicer dobili enako vrednost, $\sigma_{0w} = 316,48$ MPa, kar pa nam da napako okrog 4 % glede na vrednost 305,54 MPa za 5 100 meritev.

Vzrok za takšno sorazmerno veliko napako pa je najbrž drugje in je povezan s stalno dilemo proizvajalcev glede kontrole kakovosti izdelkov. Ena stvar je namreč ocena statističnih parametrov za relativno

kratko časovno obdobje (1 000 vzorcev), čeprav gre za več proizvodnih serij, druga pa za veliko daljše obdobje (5 100 vzorcev!), ko lahko kvaliteta proizvodnje počasi variira zaradi različnih vzrokov.

5 SKLEP

S primerjavo štirih različnih teoretičnih porazdelitev in 5 100 izmerjenih upogibnih trdnosti keramičnih vzorcev iz aluminijevega oksida smo pokazali, da meritve najbolje opisuje dvoparametrična Weibullova porazdelitev. Faktor R^2 , povezan z diagrami Q–Q na osnovi prostih parametrov, ocenjenih z metodo maksimalne verjetnosti (ML), je pri Weibulovi porazdelitvi največji: $R^2 = 99,84$ %. Z dodatnimi simulacijami Monte Carlo smo pokazali log-normalno porazdelitev vrednosti ocenjenih Weibullovih parametrov v primeru, da veliko serijo teoretičnih, kot tudi eksperimentalnih trdnosti razbijemo na naključne majhne testne gruče.

6 LITERATURA

- [1] W. Weibull, *J. Appl. Mech.* 18 (1951), 293
- [2] B. Bergman, *J. Mater. Sci. Lett.*, 3 (1984), 689
- [3] P. Kittl, G. Diaz, *Res. Mech.* 24 (1988), 99
- [4] N. Orlovskaja, H. Peterlik, M. Marczevski, K. Kromp, *J. Mater. Sci.*, 32 (1997), 1903
- [5] R. Danzer, T. Lube, P. Supancic, *Z. Metall.*, 92 (2001), 773
- [6] L. Song, D. Wu, Y. Li, *J. Mater. Sci. Lett.*, 22 (2003), 1651
- [7] J. A. Griggs, Y. Zhang, *J. Mater. Sci. Lett.*, 22 (2003), 1771
- [8] I. J. Davies, *J. Mater. Sci.*, 39 (2004), 1444
- [9] D. Wu, J. Zhou, Y. Li, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 26 (2006), 1099
- [10] J. Pascual, T. Lube, R. Danzer, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 28 (2008), 1551
- [11] M. Ambrožič, *Vakuumist*, 28 (2008) 1/2, 25
- [12] M. Ambrožič, L. Gorjan, *J. Mater. Sci.*, 46 (2011), 1862
- [13] L. Gorjan, M. Ambrožič, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 32 (2012), 1221
- [14] M. Ambrožič, L. Gorjan, *Materiali in tehnologije*, 46 (2012), 419
- [15] ASTM C 1239 – 95: Standard practice for reporting uniaxial strength data and estimating Weibull distribution parameters for advanced ceramics, American society for testing and materials, Philadelphia, 1995
- [16] ASTM C 1161 – 94: Standard test method for flexural strength of advanced ceramics at ambient temperature, American Society for Testing and Materials, Philadelphia, 1994

KARAKTERIZACIJA PLAZME SO₂ IN SO₂/O₂

Gregor Primc^{1,2}, Rok Zaplotnik¹, Alenka Vesel¹

ZNANSTVENI ČLANEK

¹Institut »Jožef Stefan«, Jamova 39, 1000 Ljubljana

²Mednarodna podiplomska šola Jožefa Stefana, Jamova 39, 1000 Ljubljana

POVZETEK

Dandanes se za obdelavo raznovrstnih materialov v vedno večji meri uporablja šibko ionizirana, visoko disociirana plinska plazma. Plazemsko obdelavo materialov namreč odlikuje izredna kakovost, stabilnost in ekološka neoporečnost. Pri obdelavi materialov je zelo pomembno poznanje gostote plazemskih delcev v okolici obdelovanca, saj sta način in intenziteta obdelave močno odvisni od gostote toka delcev na površino obdelovanca. Plazma SO₂ je s tega vidika še dokaj nepoznana in neraziskana. Njeno morebitno aplikacijo pa bi lahko uporabili v raznovrstnih tehnologijah, kot so plazemsko jedkanje, obdelava bioloških vzorcev, funkcionalizacija materialov in modifikacija površin. V prispevku prikazujemo karakterizacijo plazme SO₂ s katalitičnimi sondami in optično emisijsko spektroskopijo. Tako plazmo smo uporabili tudi za uspešno funkcionalizacijo polimera polietilen tereftalat (PET), kar je pomembno pri izboljšanju hemokompatibilnosti umetnih žil, ki so izdelane iz tega materiala.

Ključne besede: plazma SO₂, umetne žile, XPS, polimer, katalitična sonda

Characterisation of SO₂ and SO₂/O₂ plasma

ABSTRACT

Nowadays, weakly ionized highly dissociated gas plasma is used for the surface treatment of various materials. A very important parameter is the density of neutral atoms in plasma in the vicinity of the treated material, since the process and intensity of the treatment heavily depend on the flux of neutral atoms to the surface. From this point of view, SO₂ plasma is quite unknown and there are hardly any data in the literature. SO₂ plasma is very promising for surface treatment of various materials and its application could be possible in a variety of technologies, such as plasma etching, functionalization of materials and modification of biological samples. This paper therefore reports the characterization of SO₂ plasma by catalytic probes and optical emission spectroscopy. Furthermore, SO₂ plasma was used also for the successful functionalization of polyethylene terephthalate (PET) polymer, which is important for improving hemocompatibility of artificial vascular grafts, which are made from PET material.

Keywords: SO₂ plasma, artificial blood vessel, XPS, polymer, catalytic probe

1 UVOD

Plazma se pogosto uporablja za funkcionalizacijo polimernih materialov, pri čemer lahko na njihovo površino vežemo specifične kemijske skupine. Najbolj pogosto se uporablja kisikova (O₂) plazma, kjer se na površini tvorijo različne kisikove funkcionalne skupine, kot so hidroksilne (OH), karbonilne (CO) in karboksilne (COOH). Namesto kisikove plazme lahko uporabimo tudi plazmo vodne pare (H₂O) ali ogljikovega dioksida (CO₂). Dušikova (N₂) ali amonijakova plazma (NH₃) se pogosto uporabljata v bioloških aplikacijah, saj lahko na površino vežemo amino (NH₂) skupine. Vse te plazme naredijo površino hidrofilno. Če želimo hidrofobno površino, lahko upora-

bimo plazmo tetrafluorometana (CF₄), kjer lahko na površino vežemo različne nepolarne fluorove funkcionalne skupine.

Ključno vlogo pri interakciji plazemskih delcev s površino materiala igrajo nevtralni atomi, ki nastanejo pri disociaciji molekul v plazmi. Pri kisikovi (O₂) in dušikovi (N₂) plazmi je zadeva dokaj enostavna, saj oba plina disociirata bodisi na atome kisika (O₂ → O + O) ali dušika (N₂ → N + N). Njihovo gostoto je zelo enostavno izmeriti s katalitičnimi sondami [1, 2]. S temi merimo energijo, ki se sprošča pri ravno obratni reakciji, tj. rekombinaciji atomov na površini sonde v molekule. Pri drugih plinih, kot so CO₂, H₂O in NH₃, je zadeva bolj kompleksna, saj imamo lahko več površinskih reakcij na sondi. Tako lahko imamo pri plazmi CO₂, kjer molekula disociira v CO + O, na površini sonde bodisi reakcijo O + O → O₂ ali pa CO + O → CO₂. Verjetnost za prvo reakcijo je znana, za drugo pa ne, kar nam onemogoča natančno določitev gostote atomov kisika v plazmi CO₂ [3]. Podobno velja tudi za bolj malo poznano plazmo, ustvarjeno v žveplovem dioksidu (SO₂). Pri obdelavi polimerov v taki plazmi lahko na površini ustvarimo SO₃-skupine, ki bi lahko glede na podatke iz literature imele protitrombogeni značaj, zato bi lahko tovrstno plazmo uporabili za izboljšanje hemokompatibilnosti umetnih žilnih vsadkov [4, 5]. V tem prispevku prikazujemo poskusne meritve koncentracije atomov kisika v čisti plazmi SO₂ oziroma njeni mešanici s kisikovo plazmo (SO₂/O₂).

2 EKSPERIMENTALNI DEL

Plazemski sistem je bil sestavljen iz cevi iz stekla pyrex zunanega premera 4 cm in dolžine približno 80 cm. Sonda je bila nameščena na sredino glavne cevi in potisnjena proti tuljavi, tako da je bila razdalja med konico sonde in prvim ovojem tuljave 13 cm. Vakuumski sistem smo črpali z dvostopenjsko rotacijsko črpalko Edwards s črpalno hitrostjo 80 m³/h. Tlak v sistemu smo merili s kalibriranim kapacitivnim merilnikom MKS Baratron. Plazmo smo vzbujali z radiofrekvenčnim elektromagnetnim poljem, ki izvira iz RF tokovne tuljave. Uporabili smo industrijski radiofrekvenčni generator pri standardni, mednarodno določeni frekvenci 13,56 MHz. Za ustvarjanje električnega polja oziroma razelektritve smo uporabili bakreno tuljavo s šestimi ovoji, ki je bila povezana s komercialnim ujemalnim oziroma sklopitvenim

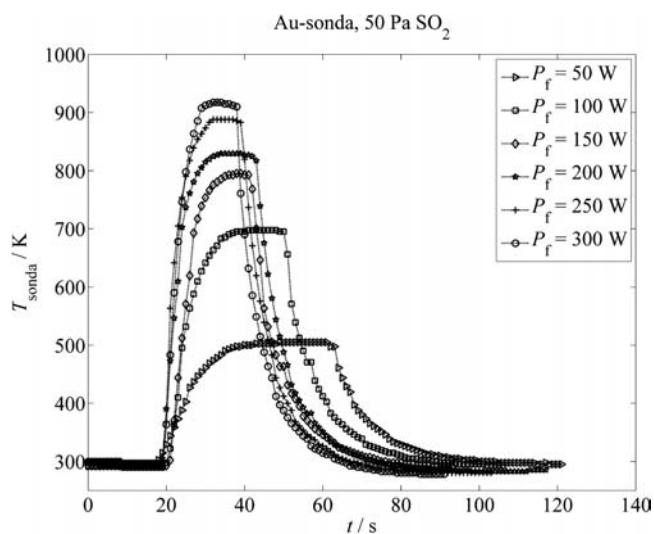
členom. Uporabili smo pet različnih moči RF-generatorja od 50 W do 300 W s korakom po 50 W pri štirih različnih tlakih plina SO₂: (20, 50, 80 in 100) Pa ter štirih različnih tlakih mešanice plina SO₂/O₂. Pri plinski mešanici je bil tlak SO₂ konstanten, in sicer 80 Pa, spreminjali pa smo le pritisk vpusta kisika (5 Pa, 10 Pa, 20 Pa in 80 Pa). Plazemski sistem je bil opremljen tudi z optičnim spektrometrom Avantes 3648, s katerim smo zajeli optične emisijske spektre (OES) plazme SO₂ in SO₂/O₂.

Plazmo smo najprej natančno karakterizirali s katalitično sondo in OES-spektroskopijo. Uporabili smo sondo, katere konica je bila izdelana iz zlata oziroma molibdena. Nato smo v plazmi še poskusno obdelali vzorce polimera PET, da bi ugotovili, ali lahko nanj vežemo SO₃-skupine. Kemijske spremembe, ki so nastale na plazemsko obdelanem polimeru PET, smo karakterizirali z metodo rentgenske fotoelektronske spektroskopije (XPS) [6].

3 REZULTATI

Sliki 1 in 2 prikazujeta značilen časovni potek temperature zlate katalitične sonde. Prva slika prikazuje signal sonde v plazmi SO₂ pri tlaku 50 Pa, druga pa v plazmi SO₂/O₂ pri razmerju tlakov 10 Pa/80 Pa. Podobno prikazujeta **sliki 3 in 4** časovni potek temperature molibdenove katalitične sonde. Prva slika prikazuje signal molibdenove sonde v plazmi SO₂ pri tlaku 20 Pa, druga pa v plazmi SO₂/O₂ pri razmerju tlakov 5 Pa/80 Pa. S **slik 1 in 2** je razvidno, da se zlata sonda v primerjavi z molibdenovo močnejše greje in doseže višje temperature, zato ima veliko boljši signal v primerjavi z molibdenovo.

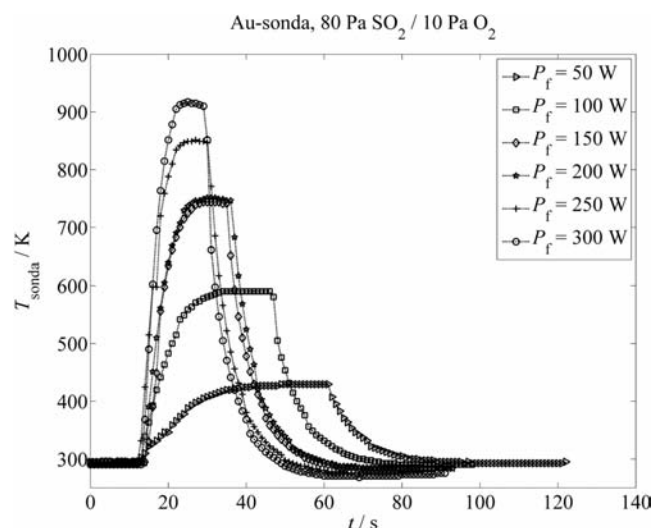
Gostoto atomov v plazmi smo izmerili pri štirih različnih tlakih in šestih različnih močeh. Meritve z



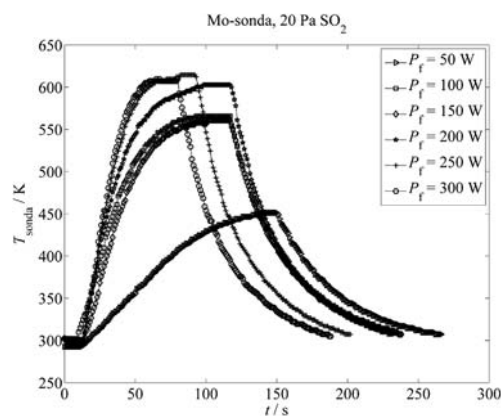
Slika 1: Temperaturni potek zlate sonde v odvisnosti od časa v plazmi SO₂ pri tlaku 50 Pa

zlato sondo so omogočale določitev gostote nevtralnih kisikovih atomov preko odvodov, prikazanih na **slikah 5 in 6** za plazmo SO₂ in SO₂/O₂, ki smo jih odčitali s **slik 1 in 2**. Gostota nevtralnih kisikovih atomov, izmerjena z zlato katalitično sondo v plazmi SO₂ in SO₂/O₂, je prikazana na **slikah 7 in 8**. Podobno prikazujeta **sliki 9 in 10** gostoto nevtralnih kisikovih atomov, izmerjeno z molibdenovo katalitično sondo. Opazimo lahko, da je gostota atomov kisika v plazmi večja, če uporabimo mešanico SO₂/O₂. Pri molibdenovi sondi je razlika v gostoti atomov zanemarljiva, kar je verjetno posledica eksperimentalne napake. Podoben efekt, da je v mešanici po navadi večja gostota atomov, je znan tudi iz mešanice argonske in kisikove plazme, kjer dodatek argona poveča stopnjo disociacije kisikovih molekul v plazmi.

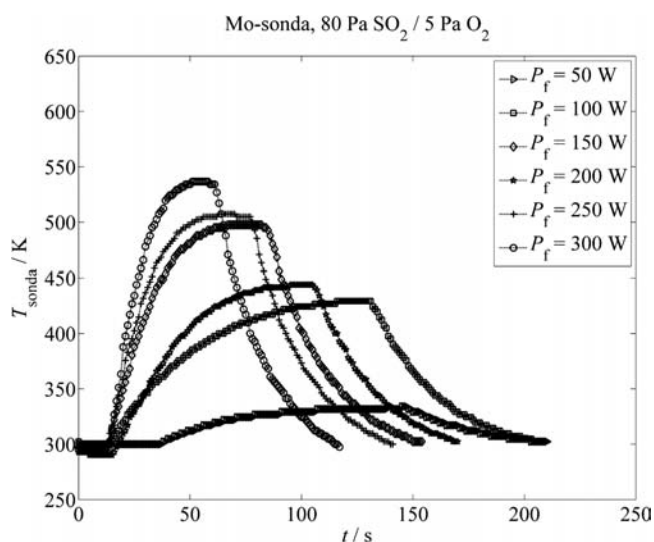
Tu velja še omeniti, da pri molibdenovi sondi dobimo tudi nekoliko višje gostote atomov kot pri zlati sondi, kar bomo razložili kasneje. Na **slikah 11 in 12** je prikazana stopnja disociacije v plazmi SO₂, izmerjena z zlato in molibdenovo sondo. Tudi tukaj smo



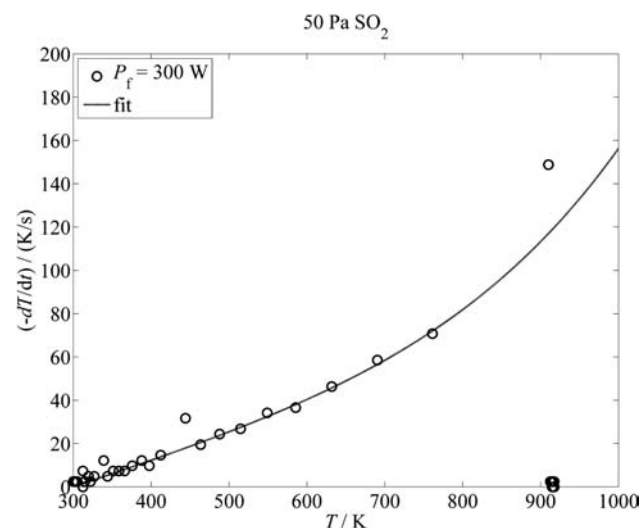
Slika 2: Temperaturni potek zlate sonde v odvisnosti od časa v plazmi SO₂/O₂ pri razmerju tlakov 80 Pa/10 Pa



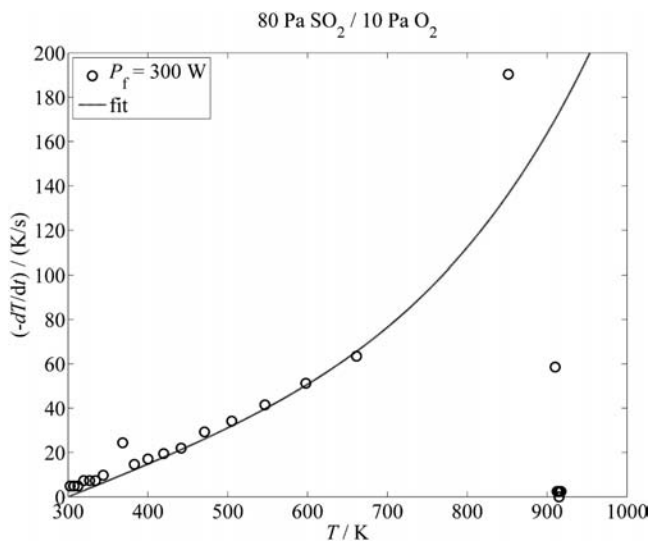
Slika 3: Temperaturni potek molibdenove sonde v odvisnosti od časa v plazmi SO₂ pri tlaku 20 Pa



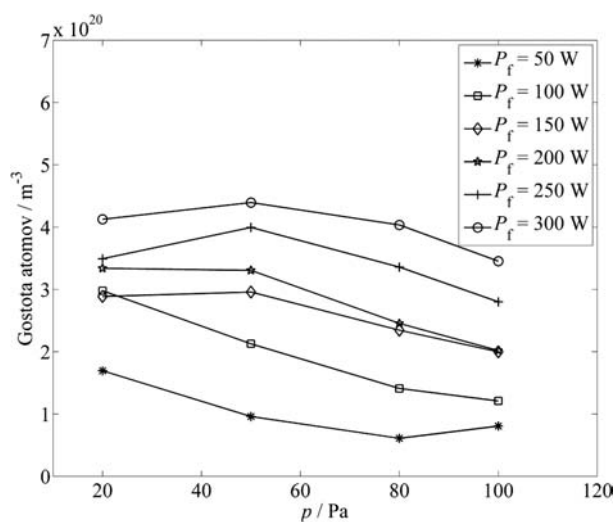
Slika 4: Temperaturni potek molibdenove sonde v odvisnosti od časa v plazmi SO₂/O₂ pri tlaku 80 Pa/5 Pa



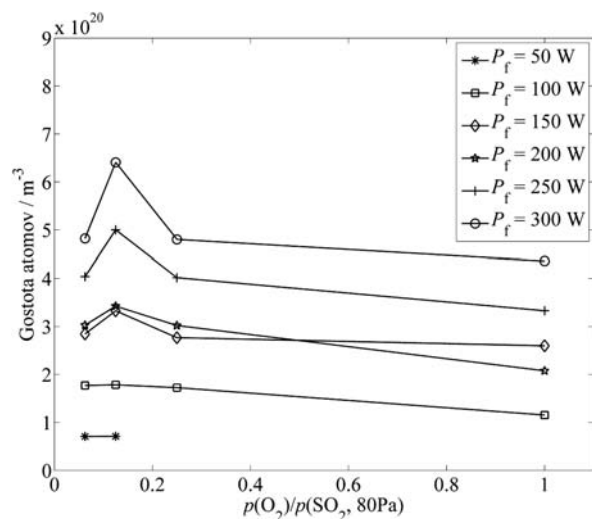
Slika 5: Odводи pri zlati sondi v plazmi SO₂ pri tlaku 50 Pa in največji moči 300 W



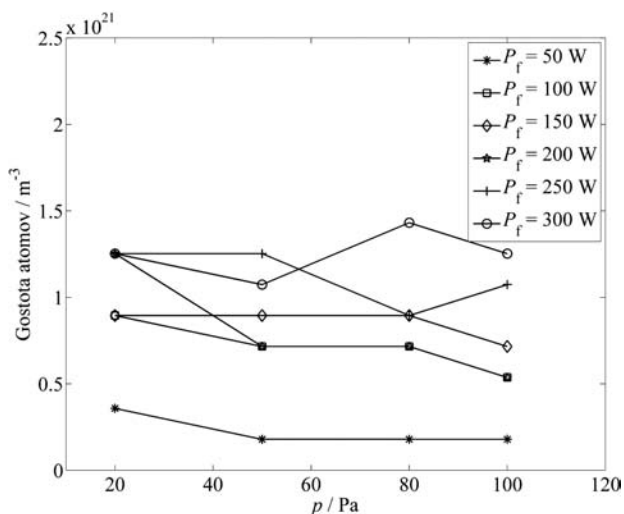
Slika 6: Odводи pri zlati sondi v plazmi SO₂/O₂ pri razmerju tlakov 80 Pa/10 Pa in največji moči 300 W



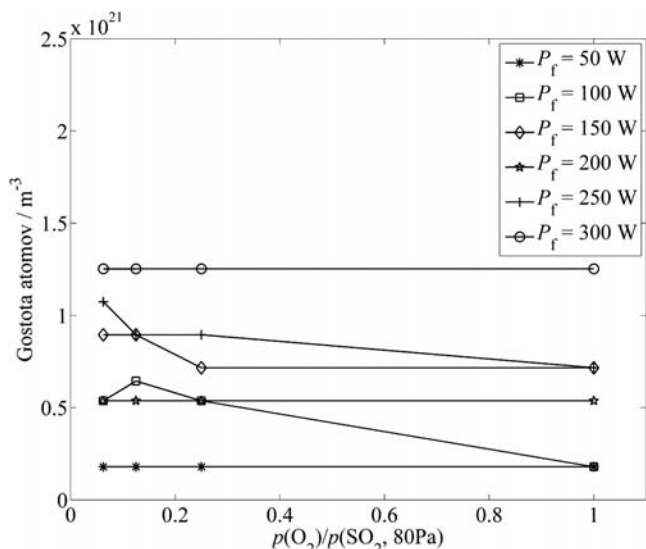
Slika 7: Gostota nevtralnih atomov kisika v plazmi SO₂, izmerjena z zlato sondi v odvisnosti od tlaka ter pri različnih močeh



Slika 8: Gostota nevtralnih atomov kisika v plazmi SO₂/O₂, izmerjena z zlato sondi v odvisnosti od tlačnega razmerja ter pri različnih močeh



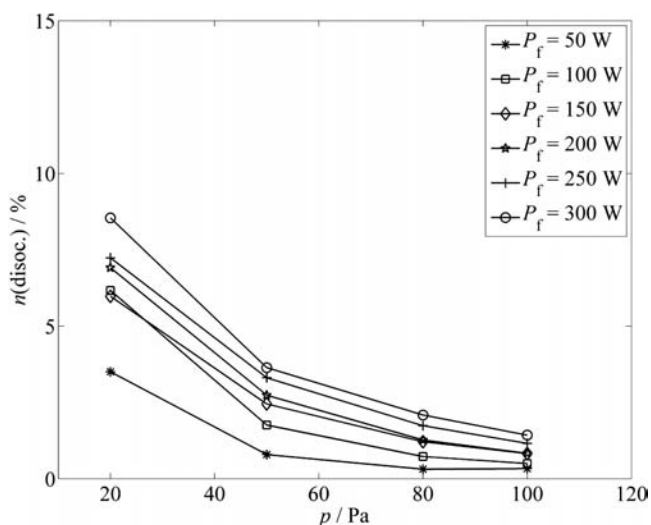
Slika 9: Gostota nevtralnih atomov kisika v plazmi SO₂, izmerjena z molibdenovo sondi v odvisnosti od tlaka ter pri različnih močeh



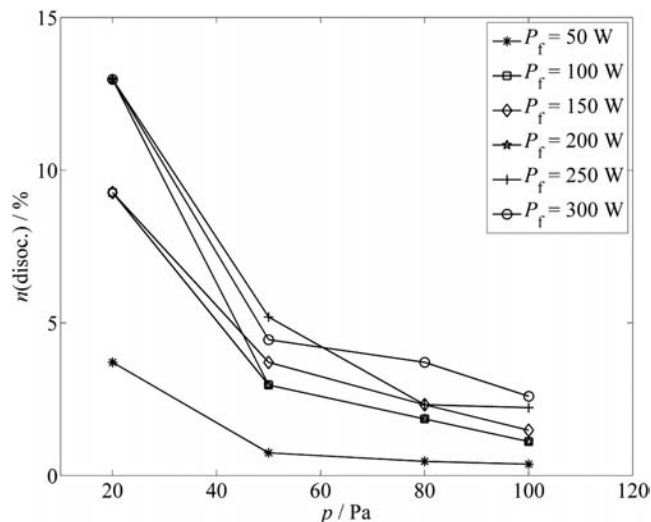
Slika 10: Gostota nevtralnih atomov kisika v plazmi SO₂/O₂, izmerjena z molibdenovo sondo v odvisnosti od tlačnega razmerja ter pri različnih močeh

opazili nekoliko višjo stopnjo disociacije pri molibdenovi sondi.

Sliki 13 in 14 prikazujeta značilni spekter plazme SO₂ in SO₂/O₂. Oba spektra sta si močno podobna. Za plazmo SO₂ je značilen SO-kontinuum v območju med 300 nm in 450 nm ter manjši pas med približno 450 nm in 550 nm. V spektru opazimo tudi črte atomov kisika (O) pri 533 nm, 777 nm (3p⁵P-3s⁵S) in pri 844 nm (3p³P-3s⁵S). Pri valovni dolžini 923 nm opazimo črte atomov žvepla (S). Razvidno je, da dodaten vpust kisika zmanjša intenziteto SO-kontinuum, prav tako izgine črta atomov žvepla, intenziteta kisikovih črt pa se poveča. Če uporabimo mešanico SO₂/O₂ (slika 14), se razmerje intenzitet kisika poveča v primerjavi z intenziteto kontinuum.



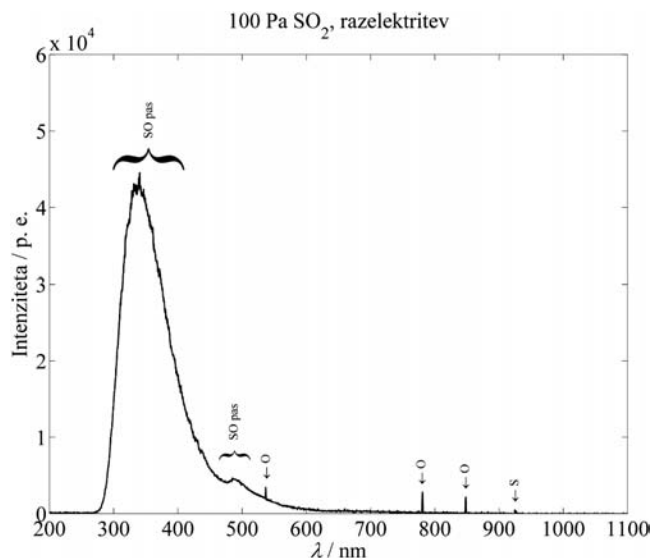
Slika 11: Disociacija atomov kisika v plazmi SO₂, izmerjena z zlato sondo v odvisnosti od tlaka ter pri različnih močeh



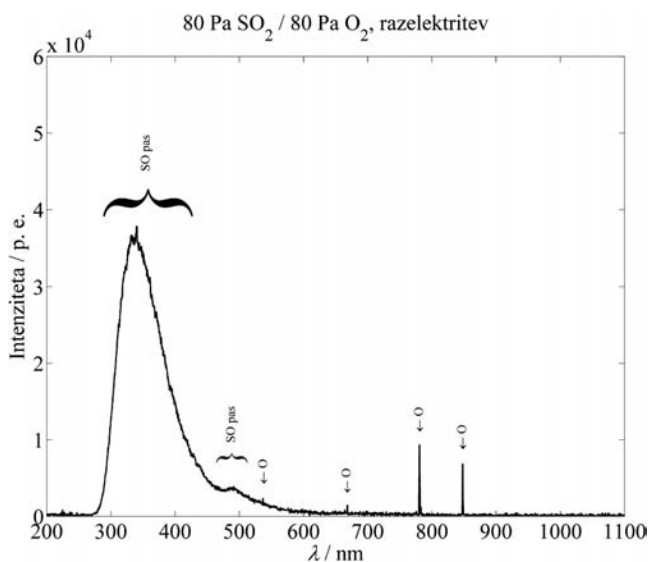
Slika 12: Disociacija atomov kisika v plazmi SO₂, izmerjena z molibdenovo sondo v odvisnosti od tlaka ter pri različnih močeh

Zanimiva lastnost žveplove plazme je, da ne sveti samo znotraj razelektritvenega dela, temveč lahko opazimo šibko svetlobo tudi v porazelektritvenem delu, česar v čisti kisikovi plazmi ne opazimo. Žveplova plazma je torej zelo močan sevalec, sveti pa v izrazito modri barvi.

Da bi preverili, ali lahko plazmo SO₂ uspešno uporabimo za funkcionalizacijo polimernih materialov za doseganje protitrombogenih učinkov, smo polimer PET, ki se uporablja za umetne žilne vsadke, izpostavili tej plazmi za 30 s. Sestava površine pred plazemsko obdelavo in po njej, kot je bila ugotovljena z metodo XPS, je prikazana v tabeli 1. Opazimo, da pride na površini tako do povečanja koncentracije kisika kot tudi žvepla. Da bi ugotovili, kakšne

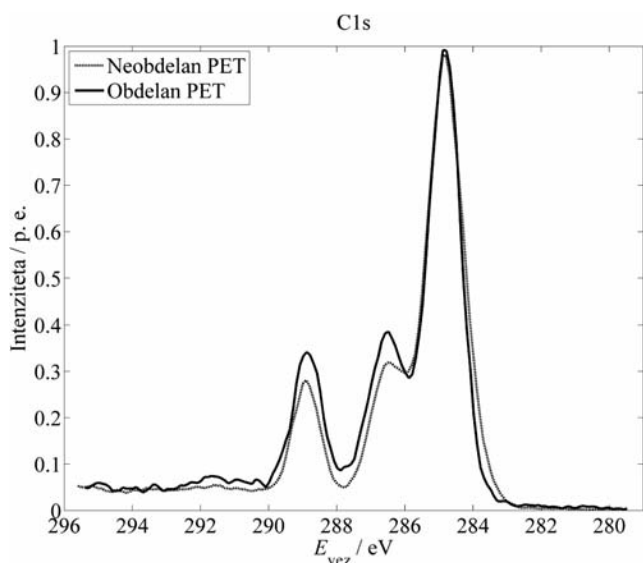


Slika 13: Spekter plazme SO₂ pri tlaku 100 Pa v območju razelektritve

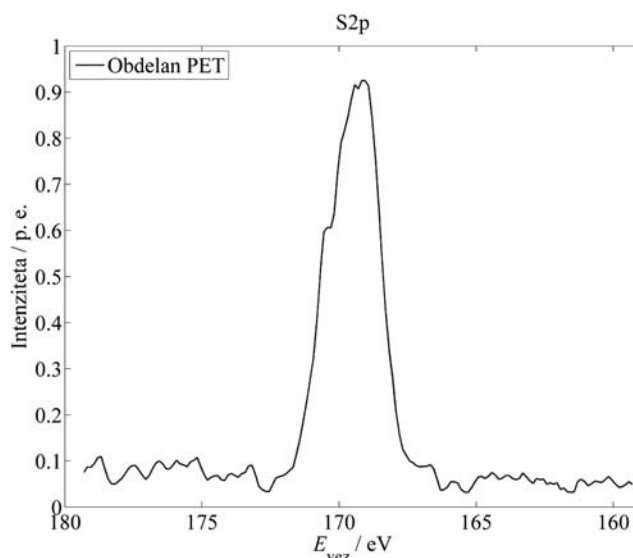


Slika 14: Spekter plazme SO₂/O₂ pri razmerju tlakov 80 Pa/80 Pa v območju razelektritve

funkcionalne skupine so nastale na površini, smo posneli še visoko ločljiva spektra ogljika in žvepla, prikazana na slikah 15 in 16. V spektru ogljika (slika 15) ne opazimo bistvenih sprememb pred obdelavo in po njej. Če bi se kisik iz plazme vezal na atome ogljika, bi morali opaziti močan porast obeh manjših vrhov na levi [7]. Ker tega nismo opazili, lahko sklepamo, da je bil kisik, katerega koncentracija se je po plazemski obdelavi povečala, vezan večinoma v žveplovih funkcionalnih skupinah, kar je razvidno tudi s slike 14. Žveplo se torej nahaja v visoko oksidiranem stanju, zato lahko predpostavimo prisotnost SO₃-skupin. Tukaj velja še omeniti, da vezi C–S v samem spektru ogljika nismo opazili. Razlog je v tem, da je vezavna energija vezi C–S blizu vezavni energiji



Slika 15: Primerjava visoko ločljivega XPS-spektra ogljika neobdelanega in plazemsko obdelanega vzorca PET



Slika 16: Primer visoko ločljivega XPS-spektra žvepla, posnetega na plazemsko obdelanem vzorcu PET

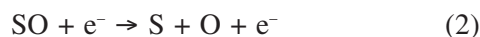
vezi C–C (glavni vrh), zato vrha C–S ne moremo jasno razločiti od glavnega vrha ogljika.

Tabela 1: Površinska sestava polimera PET (atomske deleži), ugotovljena z metodo XPS pred obdelavo in po njej v plazmi SO₂

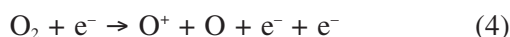
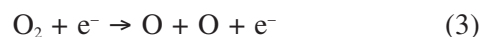
Vzorec PET	C	O	S
neobdelan	73,5	26,5	
obdelan v plazmi	60,7	36,2	3,1

4 DISKUSIJA

V plazmi SO₂ imamo naslednji reakciji za disociacijo molekule SO₂ [8]:



Ker smo poleg plazme SO₂ uporabljali tudi mešanico SO₂ in O₂, imamo še nekaj dodatnih možnosti za disociacijo O₂ [8]:



Energija, potrebna za disociacijo kisikove molekule, je $W_{\text{dis}}^{\text{O}_2} = 5,12$ eV, za ionizacijo $W_{\text{ion}}^{\text{O}_2} = 12,2$ eV in za ionizacijo kisikovega atoma $W_{\text{ion}}^{\text{O}} = 13,6$ eV. Za disociacijo molekul SO₂ in SO pa potrebujemo energiji $W_{\text{ion}}^{\text{SO}_2} = 5,7$ eV in $W_{\text{ion}}^{\text{SO}} = 5,4$ eV [9–12]. V plazmi, kjer je energija elektronov nekaj elektronvoltov, je najverjetnejši proces torej disociacija.

Rekombinacije potekajo skoraj izključno le na stenah plazemskega reaktorja, saj je verjetnost za trk treh delcev v plinu pri tlakih, ki smo jih uporabljali (od

20 Pa do 100 Pa), majhna [13]. Prav zato je reaktorska cev najpogosteje izdelana iz materiala z majhno verjetnostjo za površinsko rekombinacijo atomov (v našem primeru pyrex), saj stremimo k čim manjšim izgubam nevtralnih atomov. S tem dosežemo visoko gostoto nevtralnih atomov ob razmeroma nizki gostoti ionov, saj je namreč verjetnost za nevtralizacijo ionov na površini domala neodvisna od vrste materiala in je blizu 1.

Možnosti za rekombinacijo atomov v molekule je več. Naj posebej omenimo tri, za naš eksperiment najpomembnejše [14]:

- Na površini sta vezana dva atoma nedaleč drug od drugega. Po površini migrirata drug proti drugemu in se združita v molekulo (Lanhuir-Hinshelwoodov mehanizem).
- Atom, ki prileti na površino, zadene ob atom, ki je vezan na površino. Združita se v molekulo, ki pa ne čuti istega privlačnega potenciala, zato zapusti površino (Eley-Ridealov mehanizem).
- Na isto mesto na površini priletita dva atoma hkrati in se združita v molekulo.

Tretji proces lahko zanemarimo, saj je verjetnost, da bosta na majhen del površine hkrati padla dva atoma, zelo majhna [15]. Na prvi in drugi proces pa močno vplivajo lastnosti površine. Odvisnost rekombinacije od površinskih lastnosti opišemo z rekombinacijskim koeficientom γ , ki je definiran kot verjetnost, da se atom ob trku s površino rekombinira v molekulo. Katalitična sonda je v osnovi zelo majhen kos kovine [16], ki je potopljen v plazmo. Kovina katalitične sonde deluje kot katalizator za rekombinacije ter tudi prevzema večji del toplote, ki se sprosti ob rekombinacijah na sami površini sonde. Bolj ko so rekombinacije pogoste, bolj se sonda greje. Posredno lahko z opazovanjem temperature določimo gostoto atomov v plazmi. Moč gretja sonde lahko zapišemo kot:

$$P = \frac{1}{4} n \bar{v} S \gamma \frac{W_{\text{dis}}}{2} \quad (6)$$

kjer je n številna gostota atomov v plazmi, \bar{v} povprečna velikost hitrosti atomov v plazmi, S površina sonde, γ rekombinacijski koeficient sonde in W_{dis} disociacijska energija, ki se sprosti pri rekombinaciji. Po drugi strani lahko moč segrevanja sonde zapišemo tudi kot:

$$P = mc_p \frac{dT}{dt} \quad (7)$$

kjer je m masa sonde, c_p specifična toplotna kapaciteta sonde, dT/dt maksimum časovnega odvoda temperature krivulje tik za tem, ko smo izklopili vzbujanje plazme. S kombinacijo enačb (6) in (7) lahko gostoto atomov izračunamo kot:

$$n = \frac{8mc_p}{\bar{v}S\gamma W_{\text{dis}}} \cdot \frac{dT}{dt} \quad (8)$$

Za katalitično sondo je zelo pomembna prava izbira katalizatorja. Za kisikovo plazmo se najbolj obnese nikljeva sonda, za dušikovo železna, za vodikovo pa zlata ali platinasta. Pri plazmi SO₂ smo se odločili za zlato in molibdenovo sondo, saj je navadna nikljeva sonda imela preslab signal in je bila neuporabna.

Velja še omeniti, da smo pri izračunu gostote po enačbi (8) uporabili naslednje vrednosti konstant za zlato katalitično sondo:

$$m = 1,671 \cdot 10^{-5} \text{ kg}; c_p = 128 \text{ J/(kg K)}; \bar{v} = 630 \text{ m/s}; W_{\text{dis}}^{\text{O}_2} = 5,12 \text{ eV} = 8,129 \cdot 10^{-19} \text{ J}; \gamma = 0,47;$$

$$A = 1,9242 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2$$

ter za molibdenovo katalitično sondo:

$$m = 5,137 \cdot 10^{-5} \text{ kg}; c_p = 250 \text{ J/(kg K)}; \bar{v} = 630 \text{ m/s}; W_{\text{dis}}^{\text{O}_2} = 5,12 \text{ eV} = 8,129 \cdot 10^{-19} \text{ J}; \gamma = 0,11;$$

$$A = 2,5133 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2$$

Tu je potrebna še opomba, da je bila katalitična ploščica iz molibdena precej debela (0,4 mm), medtem ko je bila zlata standardne debeline 0,04 mm. Zato je bil tudi odziv molibdenove sonde precej počasnejši. Mo- in Au-sonda sta bili najprej aktivirani v kisikovi plazmi. Po tej aktivaciji, s čimer smo sondi očistili nečistoč, smo z njima merili temperaturni signal v plazmi SO₂ ali njeni mešanici s kisikom.

Pri primerjavi **slik 7** in **9** ter **8** in **10** opazimo, da dobimo pri molibdenovi sondi nekoliko večje gostote atomov kot pri zlati sondi. Poleg zgornjega razloga (slabše odzivnosti sonde) je razlog verjetno tudi v rekombinacijskem koeficientu za oba katalitična materiala, ki ni natančno poznan.

Na koncu velja še omeniti reakcije, ki potekajo na površini sonde v plazmi SO₂. Pri kisikovi plazmi poteka na površini samo reakcija $O + O \rightarrow O_2$. Pri plazmi SO₂ pa je zadeva bolj komplicirana, ker imamo na voljo več različnih delcev (SO, O, S) in zato tudi več različnih rekombinacijskih mehanizmov. Tako poleg reakcije $O + O \rightarrow O_2$ predpostavimo vsaj še reakcijo $SO + O \rightarrow SO_2$. Ker bi upoštevanje prispevkov obeh reakcij pri segrevanju sonde otežilo izračun gostote (za reakcijo $SO + O \rightarrow SO_2$ namreč ne poznamo verjetnosti za rekombinacijo), smo v našem primeru predpostavili, da se površina katalitičnega materiala, iz katerega je narejena sonda, zasiti s kisikovimi atomi in da je verjetnost za reakcijo $O + O \rightarrow O_2$ bistveno večja od verjetnosti za reakcijo $SO + O \rightarrow SO_2$. Izračunane gostote nevtralnih atomov kisika v plazmi SO₂ so zato zgolj okvirna ocena. Da je prva predpostavka upravičena, smo pokazali tudi z XPS-analizami, saj je površina sond vsebovala zelo

veliko kisika (molski delež 30 % oziroma 50 % za Au oziroma Mo) in zelo malo žvepla (okoli 5 %).

5 SKLEPI

Dokazali smo, da sta tako zlata kot molibdenova katalitična sonda primerni za karakterizacijo plazme SO₂ in SO₂/O₂. Izmerjena gostota atomov kisika v plazmi SO₂ je bila v območju 10²⁰–10²¹ m⁻³. Gostota je naraščala z naraščajočo močjo in v splošnem padala z naraščajočim tlakom. Kot smo že omenili, je gostota v mešanici SO₂/O₂ večja v primerjavi s čisto plazmo SO₂. Na sondi smo pri izračunu gostote predpostavili samo reakcijo O + O → O₂, medtem ko smo reakcijo SO + O → SO₂ zanemarili. To smo opravičili z veliko adsorpcijo kisika na površino sonde in z nastankom kovinskih oksidov, medtem ko je bila količina žvepla, ki smo jo našli na sondi, zelo majhna. Plazmo SO₂ smo med drugim uporabili tudi za uspešno funkcionalizacijo polimera PET s SO₃-skupinami.

6 LITERATURA

- [1] M. Mozetič, A. Vesel, U. Cvelbar, A. Ricard, *Plasma Chem. Plasma P.*, 26 (2006), 103–117
- [2] M. Mozetič, U. Cvelbar, A. Vesel, A. Ricard, D. Babič, I. Poberaj, *J. Appl. Phys.*, 97 (2005), 103308-1–103308-7
- [3] A. Vesel, M. Mozetič, A. Drenik, M. Balat – Pichelin, *Chem. Phys.*, 382 (2011), 127–131
- [4] Y. H. Sun, L. X. Feng, X. X. Zheng, *J. Appl. Polym. Sci.*, 74 (1999), 2826–2831
- [5] D. Klee, H. Hocker, *Biomedical Applications*, 149 (1999), 1–57
- [6] J. Kovač, A. Zalar, *Vakuumist*, 25 (2005) 3, 19–24
- [7] A. Vesel, I. Junkar, U. Cvelbar, J. Kovač, M. Mozetič, *Surf. Interface Anal.*, 40 (2008), 1444–1453
- [8] W. Xinliang, L. Tingting, W. Dongxiang, W. Yanli, G. Fan, *Plasma Sci. Technol.*, 6 (2008), 710–716
- [9] T. L. Cottrell, *The Strengths of Chemical Bonds*, 2nd ed., Butterworth, London, 1958
- [10] B. de B. Darwent, *National Standard Reference Data Series*, National Bureau of Standards (1970), 31, Washington
- [11] S. W. Benson, *J. Chem. Educ.*, 42 (1965), 502
- [12] J. A. Kerr, *Chem. Rev.*, 66 (1966), 465
- [13] A. Drenik, Disertacija: Verjetnost za heterogeno rekombinacijo vodikovih in kisikovih atomov na površinah fuzijsko relevantnih materialov, Mednarodna podiplomska šola Jožefa Stefana, Ljubljana, 2009
- [14] M. Mozetič, Disertacija, Univerza v Mariboru, Fakulteta za elektrotehniko, računalništvo in informatiko, 1997
- [15] A. Drenik, U. Cvelbar, A. Vesel, M. Mozetič, *Inform. Midem*, 35 (2005), 85–91
- [16] I. Poberaj, M. Mozetič, D. Babič, *J. Vac. Sci. Technol. A*, 20 (2002), 189–193

OBVESTILO

Člane DVTS pozivamo, da poravnajo članarino za leto 2012 v višini 25,00 EUR. Znesek lahko nakažete na naš transakcijski račun SI56 0208 3001 4712 647 preko interneta (klik) ali s plačilnim nalogom, ki ga dobite na banki. V pomoč prilagamo primer izpolnjenega plačilnega naloga.

PLAČNIK	IBAN:	SI56 xxxx xxxx xxxx xxx		
	Referenca:			
	Naziv:	Ime Priimek		Naslov:
	Kraj:	Kraj bivanja		Ulica in hišna št.
	Koda namena:	NOWS - Plačilo neopredeljene storitve		Država:
				SLOVENIJA - 705
				<input type="checkbox"/> Nujno
				Namen / rok plačila:
				članarina 2012
	Znesek:	EUR	25,00	Datum plačila:
				vpiši tekoči datum
				BIC banke prejemnika:
				LJBASI2X
PREJEMNIK	IBAN:	SI56 0208 3001 4712 647		
	Referenca:	NRC		
	Naziv:	DVTS		
	Kraj:	Ljubljana		
		Seznam bank v območju SEPA		
		UPN - Univerzalni plačilni nalog		
		Naslov:		
		Teslova 30		
		Država:		
		SLOVENIJA - 705		

LJUBLJANSKI VAKUUMSKI UČNI PRIPOMOČKI PO UKINITVI JEZUITSKE DRUŽBE

(Ob 240-letnici smrti prvega vodje ljubljanskega fizikalno-matematičnega kabineta, barona Bernarda Ferdinanda Erberga)

Stanislav Južnič

ZNANSTVENI ČLANEK

Univerza v Oklahomi, Oddelek za zgodovino znanosti, Norman, Oklahoma, ZDA / Občina Kostel, 1336 Kostel

POVZETEK

Opisana so prva tri desetletja ljubljanskih poskusov z vakuumskimi tehnikami v novoustanovljenem visokošolskem fizikalno-matematičnem kabinetu. Prvi v zgodovino opisju uporabljamo delni opis Mihaela Peternela začetnih naprav Bernarda Ferdinanda Erberga, sestavljen pred poldrugim stoletjem, naročila Gabrijela Gruberja iz leta 1768, sezname, ki jih je Anton Ambschell podpisal leta 1779 in 1785, ter seznam novih nabav med marcem 1781 in marcem 1782. Poudarjamo vlogo Kranjskih deželnih stanov in Društva za poljedelstvo in koristne umetnosti pri gmotnem kritju stroškov vakuumskih črpalk in drugih nabav. Iz dinamike nabav tedaj sodobne vakuumske tehnologije in sorodnih naprav za poskuse in iz njihovega vzdrževanja skušamo izluščiti prevladujoča znanstvena nagnjenja in usmeritve nosilcev tedanjega ljubljanskega pouka fizikalno-matematičnih ved.

Ključne besede: baron Bernard Ferdinand Erberg, Gabrijel Gruber, Anton Ambschell, Mihael Peternel, zgodovina vakuumskih tehnik, pozno 18. stoletje, Ljubljana, Društvo za poljedelstvo in koristne umetnosti

Ljubljana vacuum technique after the suppression of Jesuit society

(On 140th anniversary of the death of the first head of Ljubljana physics-mathematics cabinet, the Baron Bernard Ferdinand Erberg)

ABSTRACT

The first three decades of Ljubljana High philosophical studies university vacuum technology inside physics-mathematics cabinet is described. For the first time in historiography Mihael Peternel's part of description of the first Bernard Ferdinand Erberg's instruments accomplished a century and a half ago is used, as well as Gabriel Gruber's orders dated in 1768, the catalogues of vacuum and other instruments which Anton Ambschell signed in 1779 and 1785, and the list of newly purchased ones between the March 1781 and March 1782. The role of Carniola Estates general is stressed and even more of Carniola society of agriculture and useful arts in material support of acquisition. From the dynamics of purchases and their maintenance we try to figure out the prevailing interests of the leaders of those days Ljubljana instructions of mathematical sciences.

Keywords: Baron Bernard Ferdinand Erberg, Gabriel Gruber, Anton Ambschell, Mihael Peternel, history of vacuum technology, late 18th Century, Ljubljana, Carniola Society of agriculture and useful arts

1 UVOD

Splet okoliščin je nanese, da imamo za zgodnje obdobje ljubljanskega pouka vakuumskih tehnik pravzaprav več podatkov o uporabljenih eksperimentalnih napravah kot o učbenikih. Po drugi strani pa je

mogoče marsikatero tedanjo knjigo še dandanes najti, medtem ko je s pripomočki za tedanje vakuumske poskuse precej več težav, čeprav bi se kar pošteno prilegla najdba tedanje ljubljanske vakuumske črpalke, danes že v častitljivi starosti poltretjega stoletja. Če so morda nekdanje vakuumske naprave še danes dosegljive, je nadvse težko dokazati, kako stare naj bi bile.

Razlika v odnosu skrbnikov šolnikov do knjig oziroma vakuumskih naprav izvira po eni strani iz načina nabave: leta 1755 so po načrtu profesorja jezuita Bernarda Ferdinanda Erberga (* 1718 Ljubljana; SJ; † 1773 Krems) nabavili 54 instrumentov naenkrat ob razmeroma visokih stroških, medtem ko so knjige večinoma kupovali posamič. Po drugi strani pa imajo knjige navadno natisnjeno letnico natisa, skrbniki šolskih knjižnic pa so vanje tudi radi zaznamovali še datirane lastniške vpise, medtem ko kakršno koli datiranje šolskih vakuumskih in drugih naprav nikoli ni bilo v navadi na napravah samih, kvečjemu ob njihovih nabavah v katalogih.

Najstarejšemu obsežnemu viru za preučevanje opremljenosti pouka fizikalno-matematičnih ved na jezuitskem kolegiju v Ljubljani, Erbergovem popisu nabav, datiranemu 17. 9. 1755, so sledili popisi vseh fizikalnih naprav v Ljubljani z Ambschellovimi podpisi iz let 1779 in 1785; za nameček je tu še Kersnikov katalog iz leta 1811. S primerjavo popisov in drugih podatkov o vakuumskih eksperimentalnih napravah lahko ocenimo napredek in smeri razvoja eksperimentalnega pouka vakuumskih tehnik na visokih šolah v Ljubljani.

2 BERNARD FERDINAND ERBERG

Varčni ljubljanski jezuiti so morda kdaj upali, da bo šel kelih ustanovitve visokošolskega eksperimentalnega kabineta kar mimo njih, a to ni bilo tako. Končno je dolski baron Bernard Ferdinand Erberg 17. 9. 1755 sestavil popis štiriinpetdesetih neoštevilčenih instrumentov za fizikalno-matematične študije na ljubljanski šoli; Müllner jih je poldrugo stoletje pozneje pomotoma naštel le 51.¹ Doba vakuumskih

¹ Müllner, Die Realistischen, str. 171–172; Schmidt, Zgodovina, str. 303; AS 6, Reprezentanca in komora za Kranjsko v Ljubljani (1747–1763), fasc. 40, šk. 121, I mapa, 17. 9. 1755

Tabela 1: Erbergovi šolski pripomočki za vakuumske poskuse v latinskem zapisu: »Popis naprav študijev svobodnih umetnosti Kranjskih stanov za študij fizike-matematike na ljubljanski gimnaziji leta 1754 in 1755«. Kasnejši nemški dopis v desnem kotu: »po R. P. Bernardu Erbergu, SJ, profesorju matematike dne 17. 9. 1755«. Tri pomotoma izpuščene Erbergove naprave v Müllnerjevi (1901) nepopolni objavi so zapisane odebeljeno. Dodan je Peternelov nemški povzetek v njegovem kabinetu še obstoječih nekoč Erbergovih naprav, ki je danes shranjen ob Erbergovem popisu pod naslovom: »Med letoma 1850–1860 ohranjena fizikalna učila pri zbirki gimnazijske fizikalne katedre / Peternel« (AS 6, Reprezentanca in komora za Kranjsko v Ljubljani (1747–1763), fasc. 40, šk. 121, I mapa).

Erbergova naprava leta 1755	Peternelov popis 1850–1860	Področje
16. Hidrostatična tehtnica	11. Hidrostatična tehtnica	mehanika kapljevlin
19. Eolova harfa z vrtečo se ploščo (zrak piha na napete strune)	12. Eolova harfa z Eolovo kroglo (Heronova Aleksandrijskega) s preluknjanimi piščalmi in krožnim ogrodjem (reakcijsko črpalko) za govor	mehanika-akustika
20. Pnevmatika črpalka z lastno skrinjo in dvojno skledo	13. Vakuumska črpalka v zaboju z dvema krožnima ploščama (tretja je že od leta 1854 na ogled kot razpoložljivi primerek v 8. gimnazijskem razredu na železnem stojalu); isti stekleni zvoni se uporabljajo za zvonjenje v vakuumu.	mehanika-vakuum
21. Stekleni zvon (za demonstracijo neprevodnosti vakuuma, narejenega s črpalko (20))		mehanika-akustika-vakuum
22. Zvonec za poskuse (v vakuumu, za demonstracijo) kot zgoraj		mehanika-akustika-vakuum
23. Žareča plošča (za dokazovanje, da s črpalko opisano pod številko 20. dobljeni vakuum prevaja toplotno sevanje)	14. Pnevmatiko gibanje = vžigalnik, gotovo prednik poznejšega Voltovega izuma	toplota-vakuum
24a. Smolasta zmes srebra in svinca za prikaz poroznosti teles		mehanika-vakuum
24. Smolasta zmes srebra in svinca (za tesnitev) pri gibanju v vakuumu		
25. (Plošča iz) marmorja za (poskuse s) kohezijo; 25a zmes srebra in svinca za kohezijo	15. Marmorne adhezijske plošče	mehanika
26. Magdeburški polkrogli (za demonstracijo zračnega tlaka)	16. Znani magdeburški polkrogli	mehanika-vakuum
27. Heronov vodomet iz bronca (kjer stisnjeni zrak dviguje vodni curek)	17. Heronov gorilnik	mehanika
28. Svetilo za črpalko	/	mehanika (optika) – vakuum
29. Barometer za meteorološka opazovanja	/	meteorologija
30. Univerzalni termometer za meteorološka opazovanja	/	meteorologija (toplota)
36. Naprava za demonstracijo zračnega upora	21. Naprava za dokaz zračnega upora	mehanika
37. Sifon, vezne posode in kapilare	22. Dvižnik, vezne posode in kapilare	mehanika kapljevlin
51. Električna naprava	30. Elektrostatični generator	elektrika

3 GRUBERJEVE NAPRAVE LETA 1768

Dne 26. 10. 1767 so v Ljubljani na ustanovnem občnem zboru položili temeljni kamen Društva za poljedelstvo in koristne umetnosti pod pokroviteljstvom tedanjega deželnega glavarja grofa Henrika Turjaškega, ki je bil po materini strani vnuk prvega vakuumista kneza Janeza Vajkarda Turjaškega; Društva se je prijelo ime Kmetijska družba, čeprav je pod tem imenom uradno delovalo komaj po ponovni ustanovitvi izza Napoleonovega padca.

Pokrovitelj društva je bil vsakokratni deželni glavar, saj je bilo od leta 1769 društvo neposredno podrejeno Deželnemu glavarstvu. Do leta 1773 je bil

prvi predsednik (*prvomestnik*) društva svetnik Deželnega glavarstva prostozidar Josip Brigido pl. Brezovica (* 1736 Trst; † 1817 Dunaj). Njegov tajnik (nem. *Schriftführer*) je bil prvi dve leti dr. Valentin pl. Modesti (1767–1769), prvi stalni sekretar društva (nem. *Sekretär*) pa je bil Brigidov varovanec Hacquet od leta 1778, dokler društvo ni prišlo ob državno podporo leta 1787. Janez Nepomuk Buset (Buseth) je postal leta 1821 prvi predsednik prenovljene Kmetijske družbe.²

Pomembna dejavnost društva je segala v nadaljevalno šolstvo, saj je društvo leta 1768 ustanovilo Gruberjevo stolico za mehaniko, leta 1771 pa še

² Reisp, O nekdanji knjižnici, str. 38

stolico za kmetijstvo v okviru jezuitskih filozofskih študijev; na slednji so predavali Janez Nepomuk Giel (Giehl, Giell, * 16. 5. 1734 na ogrskem bregu Leithe; SJ 17. 10. 1753 Dunaj; † po 1773), Gabrijel Gruber in bržkone prvi Ljubljčan in eksperimentalni fizik Franc Mühlpaher (Mühlbacher, Mühlbacher, Millbacher, * 16. 10. 1744 Ljubljana; SJ 18. 10. 1760 Dunaj; † po 1774).

Na seji odbora društva 20. 4. 1774 so sklenili, da bodo trije njegovi člani prepotovali Kranjsko, zbirali gradivo za politično zgodovino dežele, popisali naravna bogastva, predlagali njihovo izkoriščanje in pomnožitev. Med tremi določenimi popotniki so bili: Giehl, Mühlbacher in Hacquet, član društva od leta 1772;³ njihova dognanja je pozneje uporabil Linhart. Nova katedra za kmetijstvo je bila na pobudo Društva za poljedelstvo in koristne umetnosti dovoljena leta 1771; Giehl je dobil (prenovljeno) dovoljenje za poučevanje po prepovedi jezuitske družbe 7. 5. 1774. Teologi in filozofi niso radi obiskovali pouka kmetijstva, kmetje pa seveda niso hodili v Ljubljano poslušat predavanj o svoji vedi.⁴

Transport	
18. 1. 1768	8, 50
19. 1. 1768	8, 00
20. 1. 1768	24, -
21. 1. 1768	10, -
22. 1. 1768	18, -
23. 1. 1768	40, -
24. 1. 1768	34, 29
25. 1. 1768	8, 40
Summa 170, 89	

Slika 5: Gruberjeve nabave knjig in naprav 31. 8. 1768 (AS 33, Deželna vlada, konvolut 455, tehniška enota 182 (Fotografiral pisec z dovoljenjem Arhiva))

Obenem z Giehlom je Kranjska kmetijska družba 19. 9. 1774 pridobila za predavanja iz eksperimentalne fizike še drugega nekdanjega jezuita Mühlbacherja, ki pa ga zaradi gmotne stiske pokroviteljev le redko najdemo na poznejših seznamih predavateljev liceja v Ljubljani.⁵

Gabrijel Gruber je bil med 8. 4. 1769 in januarjem 1785 v Ljubljani predstojnik katedre za risanje, geometrijo, mehaniko (z inženirskimi vedami, nizkimi gradnjami, mapiranjem in posebnim ladijskim »brodarskim«⁶ oddelkom) in hidravliko. Gruberjev učenec Jožef Marija Šemerl je po Gruberjevem odhodu od januarja 1785 deloval kot predstojnik katedre za risanje, geometrijo, mehaniko in hidravliko; predavanja je moral prenehati po ukinitvi Kranjske družbe za poljedelstvo in koristne umetnosti (Kmetijske družbe) leta 1787.⁶ Nedeljska nemška predavanja na obrtni šoli je Gruber vodil sam, po njegovem odhodu pa je pouk prevzel Šemerl. Gruber je pri Kranjski kmetijski družbi izprosil celo nagrade za najbolj nadarjene dijake. Šolo so ukinitvi Društva za poljedelstvo in koristne umetnosti leta 1787 zaradi prenehanja državne podpore.

Ausgaben zur Einrichtung der Mechanischen Schule	
Rechnen	18
Architektur	18
Summa	34 45
1. 1. 1768	42 -
2. 1. 1768	33 45
3. 1. 1768	5 -
4. 1. 1768	15 -
5. 1. 1768	12 -
6. 1. 1768	8 -
7. 1. 1768	5 30
8. 1. 1768	20 -
9. 1. 1768	12 -
10. 1. 1768	5 -
11. 1. 1768	24 28
12. 1. 1768	20 -
13. 1. 1768	8 40
14. 1. 1768	28 30
15. 1. 1768	8 30
16. 1. 1768	8 30
17. 1. 1768	24 -
18. 1. 1768	10 -
19. 1. 1768	15 -
20. 1. 1768	8 6
21. 1. 1768	2 -
22. 1. 1768	1 23
Summa 400 33	

Slika 6: Gruberjeve nabave knjig in naprav 28. 9. 1768 (AS 33, Deželna vlada, konvolut 455, tehniška enota 182 (Fotografiral pisec z dovoljenjem Arhiva))

³ Bufon, Naravoslovje, str. 52; Wilde, Haupttabelle, str. 68

⁴ Kovačič, Rektorji, str. 66; Schmidt, Zgodovina, str. 135, 164

⁵ Schmidt, Zgodovina, str. 164

⁶ Serše, Začetki obrtnega šolstva, str. 42

Tabela 2: Stroški za pouk, ki si jih je Gruber privoščil poleti oziroma jeseni leta 1768: »Inventar oziroma določitev namembnosti knjig, naprav, strojev in modelov za poslovanje z najvišjega mesta utemeljene Mehanične šole pri Kmetijski družbi, sestavljen dne 31. 8. 1768 po profesorju patru Gabrijelu Gruberju« (AS 33, Deželna vlada, konvolut 455, tehniška enota 182) in znova v čistopisu dne 28. 9. 1768: »Izdatki za opremo Mehanične šole« (AS 33, Deželna vlada, konvolut 455, tehniška enota 182). Odebeljeno so oštevilčeni avgustovski predlogi s cenami, poševno pa septembrski čistopis, ki je namesto prvotnih 25 izdatkov za skupno vsoto 409 fl 33 kr predlagal le 23 potrebščin za skupno 9 fl manj, torej zgolj 400 fl 33 kr. Prikazujemo zgolj naprave, ki so bile uporabne tudi za vakuumske poskuse.

15.=17.	28 fl 30 kr	Natančna tehtnica za poskuse
16.=18.	8 fl 30 kr	Tehtnica iz svinca
17.=19.	8 fl 30 kr	Velika natančna tehtnica za merjenje funtnih uteži
18.=20.		Primerjalna umerjanju namenjena utež
19.=21.	10 fl	Mikrometrsko šestilo
22.=20.	18 fl	Medeninasta pipa za vodno turbino
21.	86 fl	Potovanje do Dunaja in nazaj
22.	2 fl	Zaboj za knjige in naprave
23.	40 fl	Medeninasto stojalo z vsem potrebnim
13.=25.	8 fl 40 kr	Pruske merilne naprave (morda v povezavi z Berlinsko akademijo)

Poleg katedre za mehaniko in hidravliko na liceju je Gruber po letu 1773 nadaljeval pouk. Videti je, da sta se Erberg in Gruber pri prizadevanju za posodobitev svojih naprav zavzemala predvsem za nabavo novih tehtnic, kar je bilo v duhu tedanjega Lavoisierjevega napredka kemije in vakuumskih tehnik. Od leta 1755 so na ljubljanskem kolegiju uporabljali kar tri tehtnice, med njimi s'Gravesandovo in hidrostatično. Prav natančno tehtanje v Lavoisierjevem pariškem laboratoriju je omogočilo napredek tehnike v naslednjih desetletjih.

Medeninasto pipo za vodno turbino, prednico naprave z enakimi imenom, ki jo je Georg von Reichenbach sestavil leta 1821 Augsburgu, je Gruber gotovo potreboval leta 1770 tudi za svojo obnovo

Tabela 3: Trije ohranjeni katalogi, označeni poševno, odebeljeno in navadno.

Seznam z dne 28. 1. 1779 (70 naprav): »Razvid oziroma inventar osebno revidiranih razpoložljivih fizikalnih strojev in naprav z opombami o njihovem stanju v Ljubljani dne 28. 1. (1779)« z Ambschllovim podpisom (ARS, AS 7, Deželno glavarstvo za Kranjsko, Rubrica Publico Politica, Litera S, Numero 19, volumen 6, škatla 72, Acta de ann. 1778).

Katalog z dne 22. 7. 1779 (35 naprav), med katerimi je bil le pred osemnajsto napravo zapis panoge: Hidrostatika: »22. julija 1779 popisane fizikalne naprave v uporabi, prav tako primeri potrebnih strojev, itd.« (ARS, AS 7, Deželno glavarstvo za Kranjsko, Rubrica Publico Politica, Litera S, Numero 19, volumen 6, škatla 72, Acta de ann. 1778).

Popis 7. 11. 1785 (96 naprav: 26 statika in mehanika + 19 hidrostatika-hidrodinamika + 8 plini + 7 ogenj + 21 svetloba +

hidravličnega stroja za dvigovanje vode iz Save v kranjski vodovod.⁷ Mikrometrsko šestilo za astronomska opazovanja, dne 28. 1. 1779 katalogizirano kot natančni mikrometer, je nabavil v povezavi s sočasno natisnjenimi izpitnimi tezami Janeza Krstnika Pogrietschniga študentov Franca Ksaverja Karpeta in Franca Svetica, privezanih k Asclepijevi razpravi o mikrometrskih objektivih v Ljubljani leta 1768. Sodobno napravo je Gruber uporabil za svoj pouk astronomskih opazovanj, potrebnih za navigacijo.

4 AMBSCHILLOVE NAPRAVE LETA 1779 IN 1785

Težko je oceniti, koliko je požar poleti 1774 prizadel nekdanje jezuitske vakuumske in druge naprave za pouk fizike in matematike v Ljubljani. Na voljo so zgolj razmeroma popolni popisi iz let 1755, 1779 in 1785 ob nekaterih vmesnih opombah in en popis nabav za posamezno leto med marcem 1781 in 1. 3. 1782. Medtem ko je Anton Ambschell (* 1751 Győr; † 1821 Bratislava) 28. 1. 1779 in 7. 11. 1785 podpisal kratke opise sedemdesetih oziroma šestindesetih naprav z opombami o njihovi nabavi in uporabnosti, pa so 22. 7. 1779 iz neznanih vzrokov popisali le prvih 35 naprav za statiko, mehaniko, hidrodinamiko in aerodinamiko z vakuumsko tehniko vred na osmih straneh. Konec popisa z dne 22. 7. 1779 ni zelo natančno sledil delitvi na poglavja fizike. Morebitno nadaljevanje z manjkajočimi opisi naprav za optiko, elektriko, toploto, astronomijo in različnosti se ni ohranilo; neohranjeni del dokumenta je gotovo vseboval tudi potrdilo odgovorne osebe, tako da brez popolnega dokaza lahko manjkajoči podpis le z veliko verjetnostjo prisodimo profesorju fizike Ambschellu. Zato pa so popisi posameznih naprav in njihovega delovanja z dne 22. 7. 1779 veliko obširnejši in bolj povedni od drugega ohranjenega gradiva.

13 elektrika + 2 astronomija + 10 razno) nekoč jezuitskih in pozneje nabavljenih fizikalnih naprav v popisu ob primopredaji med pravkar odstavljenim profesorjem Ambschellom in predstavnikom ljubljanske kresije Gallom z oznako uporabnosti naprav, ohranjen v štirih izvodih, pisanih z različnimi rokami: »Razvid oziroma inventar fizikalnih strojev najdenih pri fizikalnem (kabinetu) v Ljubljani 7. 11. 1785« (ARS, AS 553, KKD (= Kranjska kmetijska družba) / Spisi, statut / 1780–1820, nepaginirano).

Številke pred napravami so prevzete iz ustreznega popisa, pri čemer je bilo številčenje v obeh popisih leta 1779 zvezno, leta 1785 pa so oštevilčili posebej vsako od osmih področij. Iste naprave so v različnih podpisih ločene s podpičji. Prikazani so zgolj instrumenti, povezani s tedanjimi vakuumskimi tehnikami.

⁷ Žontar, Zgodovina mesta Kranja, str. 206, 238, 278, 297, 454, 458

Za statične in mehanske pojave

1. Natančna tehtnica s potrebno dvojno posodo 1: Velika tehtnica z dvema bakrenima nastavkoma

3: Tehtnica z uteži po 10, 5, 4, 3, 2 1, ½ in ¼ funta (od 5 kg do 140 g), za vsako po 5 kosov; 2: svinčene in medeninaste uteži: 4 uteži po 5 funtov, 4 funte, 3 funte in 2 funta. Šest uteži za funt in dva funta. Deset uteži po četrt funta in 2 uteži za osmino funta.

1: Tehtnica s po dvema velikima in majhnima skledama, srednje dobro prevzeto, dobro. 7. 11. 1785: 3: Druga velika tehtnica z dvema velikima in dvema majhnima nastavkoma, slabo.

4. Utež za 1 funt v obliki prisekanega stožca; 4: Vstavek z maso enega funta, polomljen

5. Majhne uteži za unčo (28,35 g), polovično unčo, gran (0,82 g) in njihove dele, ki so potrebni v hidrostatiki in pri pojavih, povezanih z zrakom

5: Majhna tehtnica z zvoncem in 5 svinčenimi uteži, pogojno uporabno

2: Občutljiva tehtnica za eksperimente. 6: ... z medeninastim nastavkom in lesenim strgalom, dobra

8. Enostavna premična in nepremična kolesa s sponkami za pogon več žag in drugih naprav

13. Povezane osi za stopo v mlinu

Hidrostatika in hidravlika

1 Vodnjak z enim vodohranom, dvema cevema, veliko medeninasto pipo in velikim zbiralnikom dimenzije 4 čevlje, dober

2: K zgornjemu pripadajo 3 nepredušno zaprte cevi dolge 5 čevljev, dobre.

3: K temu (vodnjaku) spadajo tudi 4 pripomočki, imenoma: vrtiljak, svetilka, rep in merilnik snega, dobro.

7: Svinčeni model za vodometa, nov, dober; 4: Svinčeni model za vodometa

5: Enak valj, povezan s stožcem po skupni podstati, dober

8: Heronov vodnjak, uporaben, popravljen; 6: Hermesov (sic!) vodnjak, dober

9: (Kircherjev) presihajoči vodometa, prevzet, pokvarjen; 7: dober

10: Drugi vodnjak, pokvarjen; 8: Obratni sifon, dober

11: Vezne posode, prevzete, pokvarjene; 9: dobre

13: Dve svinčeni (posodi), prevzeti, dobri; **18: Dva steklena valja, opremljena s premičnimi zapirali, med njima z enim kovinskim;** 10: Dva svinčena grelnika za vodo, dobra

12: Steklena posoda ali recipient za vodo, nov, dober

14: Dve na eni strani zaprti cevi z lesenim nastavkom, prevzeti, dobri

15: Štirje sifoni, novi, dobri; 11: Dva sifona, dobra

16: Šest steklenih kratkih cevi, novih, dobrih; 12: 6 steklenih cevi, dobrih

17: Dolga steklena cev, prevzeta, dobra; 13: dobra

18: Svinčen valj, vložen v drugega, svinčenega, prevzet, dober

14: Medeninasti valj v drugem, medeninastem, ob ponvi, dober

20. Bakreni koriti za vodo, večji dvakratnik manjšega, na eni strani s spajkanim bakrenim vodnikom vzdolž ene cole, konec pa je oddaljen približno 2 do 3 cole pod pravim kotom vzdolž kroga. Višina vodnega korita mora biti 14 čevljev. Na cevi je dobra pipa ali petelin, kjer ob odprtih pipi teče voda. K pipi spadajo nastavki s posebnimi navoji, eden večji in drugi manjši, skupno so dovolj trije ali štirje. Eden (nastavek) je pločevinast z medeninastim vijakom pod vidno cevjo dolgo 4 čevlje in široko 1 colo, drugi pa je dolg 2 čevlja in širok eno colo; medtem ko bakrena (cev) izhaja v prostor za poskuse, kjer pod svetilko ločimo vodo na sestavine.

18: Pločevinasta 5 čevljev dolga in 3 čevlje široka priprava za sukanje vodometa, dobra

19: Razžarjen medeninast okrogel zvon, dober

Poskusi z zrakom

53: Vakuumska črpalka, ki so jo popravili, vendar brez velikega zaboja, ki nima sam po sebi vrednosti, prevzeta, ni dobra; **21. Pokončna vakuumska črpalka, opremljena z izmenjalnim dvojnimi škornjem. Med recipienti je eden majhen in drugi kar velik, eden z velikim petelinom (pipo), pod katerega lahko postavimo barometer;** 34. Podolgovata steklena cev (pogon) široka 4 cole in dolga 3 ali več čevljev, zaprta z medeninastim pokrovom. Ta pokrov ima v sredi primerne klešče, ki se lahko od zunaj odprejo brez premikanja deske za gravitacijske poskuse v vakuumu; **35. Ležeča, še neuporabljen vakuumska črpalka, ki je po opisu podobna Boylovi vakuumski črpalki pod številko 21.**

1: Vakuumska črpalka z dvojnimi škornjem, dobra

22. Steklena krogla z velikim medeninastim petelinom, ki mora biti močno pritrjen, da lahko petelina privijemo na Boylovo vakuumsko črpalko in izčrpamo zrak preko jezička.

23. Podobna bakrena (krogla) s tako izdelano pipo, da lahko drži 2 ali 3 polirane krogle.

24. Parabolični lesen lok dolg en čevlj debeline 3 cole. Notranja površina loka, ki mora biti pol ali tri četrt cole širok, dolg pa 3 cole. Na eni strani je pritrjen stožec, ki z eno stranjo moli iz lesa, tako da pogreznjen lok tvori stožec, ki se kaže v zrcalu kot gorišče paraboličnega zrcala; lok je pritrjen na Cheredon ali trinožnik.

25. Cheredon ali trinožnik, s katerim pritrjeni lok višamo ali nižamo

26. Stativ za opazovanje iz vseh smeri, ki ima eksaktne baze

27. Natančni mikrometer

54: Dve magdeburški polkrogli, dobri; 2: Dve veliki magdeburški polkrogli, dobri

55: Parometer, nov, dober; 3: Merilnik zraka brez stekla, dober

4: Šest recipientov, trije navzgor odprti in trije zaprti

5: Še trije recipienti, prvi z medeninastim jezičkom, drugi z dolgim odprtim lesom in medeninastim jezičkom, tretji brez zaprte medenine, s prej navedenim stojalom povezani med seboj

30. Steklena cev, odprta na obeh straneh, premera 3 cole, dolžine poldrugi čevlj; na obeh širinah morata biti dva pokrovčka iz medenine v steklu. Vsak kot ima ost iz medenine dolgo najmanj 3 cole, poleg osti, ki je privita na Boylovo vakuumsko črpalko.

6: Žarilna krogla z medeninasto pipo, dobra

7: Bakrena krogla

8: Dve majhni magdeburški polkrogli

Poskusi z ognjem

56: Désagulierov pirometer, nov, dober; 1: Désagulierov merilnik ognja s pripadajočo 4 čevlje dolgo pločevinko in filtrom za vodo, dober

57: Dva termometra, nova, dobra; 2: Dva termometra, eden v medeninastem, drugi v lesenem toku, dobra

Poskusi s svetlobo

32. Steklena didaktična igrice s figurami, debelimi 8 ali 9 col in manjšo dolžino. Tu še opomba za vzdrževanje: **Ob nabavi strojev jih ob ognjenem krstu čistimo s krpo in redno natančno nadziramo, da za trajnost uporabljanih strojev najbolje skrbimo. (Med počitnicami) jih skladiščimo vsaj do konca oktobra, da strojem znižamo stroške in povečamo trajnost.**

Za elektriko

25: Veliko elektrostatično vreteno z medeninastimi prevodniki, novo, dobro; 1: Veliko elektrostatično vreteno

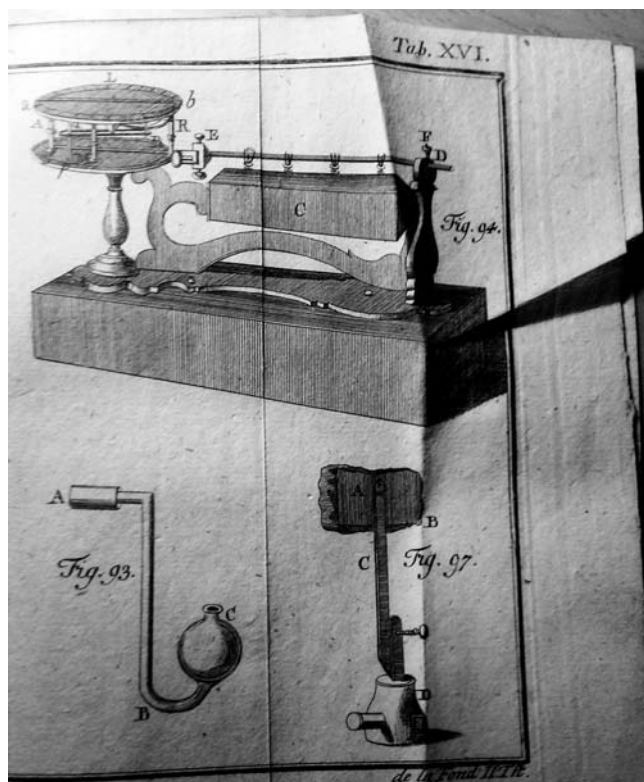
26: Drugo (negativno nabito) elektrostatično vreteno iz kartona s svinčenimi prevodniki, dobro; 2: Drugo (negativno nabito) elektrostatično vreteno s svinčenimi prevodniki

27: Star kroglasti elektrostatični generator s prevodniki iz medi, prevzet, polomljen; 3: Star kroglasti elektrostatični generator

28: Veliki in majhni ojačevalnik z vodniki iz medi, prevzet, polomljen; 4: Veliki ojačevalnik z vodniki iz medi
 5: Trije drugi ojačevalniki z vijaki, dobri
 29: Elektrofor na svinčnem podstavku, nov, dober;
 6: Elektrofor, dober
 30: Drugi ojačevalnik, nov, dober; 7: Ojačevalnik z vijakom, dober
 31: Dva medeninasta in en železni tokokrog, nov, dober;
 8: dober
 32: Cev za prevajanje elektrike, nova, dobra; 9: dobra
 33: Štirje zvončki brez kembeljev (za cingljanje pod električnim tokom), prevzeti, dobri; 10: dobri
 34: Kričača za ribanje (s trenjem v elektrostatičnem stroju), nova, dobra; 11: dobra

5 PISEC INVENTUR IN NJEGOVE NAPRAVE

Dne 28. 1. (1779) je bil samo Ambschell podpisan pod zapisnik o fizikalnih napravah: »V Ljubljani 28. januarja podpisani Antona Ambschell, učitelj fizike, potrjujem da so vsi naštetih stroji najdeni v popisnem stanju, prav tako pa stvari zatečene na kraju samem.«



Slika 7: Slika 93 z Drebbelovim termometrom in slika 94 z merjenjem razteznosti segrelih teles na tabli 16, opisani na straneh 164 in 171, narisani ob koncu drugega dela Ambschellovega najljubšega eksperimentalnega priručnika Sigauda de la Fonda, objavljenega leta 1785 (fotografiral pisec v frančiškanski knjižnici v Ljubljani z dovoljenjem dr. Mirana Špeliča OFM).

Drugi del inventarja z morebitnim podpisom z dne 22. 7. 1779 ni najden. Pod vse sezname, datirane dne 7. 11. 1785, sta bila v Ljubljani pod primopredajno inventuro podpisana tako nekdanji učitelj fizike Anton Ambschell kot Karl baron Gall v imenu Kresijskega urada Ljubljane. Ambschell je bil namreč samo do 20. 10. 1785 ljubljanski profesor fizike in rektor, nato pa je bil dve desetletji dunajski univerzitetni profesor fizike in mehanike, potem ko mu je škof Herberstein priskutil ljubljanski pouk že 1. 7. 1783 po prepovedi pridiganja zavoljo pritožb študentov zaradi preveč domačih (famiarnih) postopkov ob izpitih iz fizike po Biwaldovih učbenikih.⁸ Nadaljnji dokument v istem svežnju je obravnaval licejske knjige.

Med napravami za poskuse s plini so bile seveda najbolj privlačne vakuumske črpalke. Vendar ne zgolj one. Ljubljancani so si pred letom 1779 privoščili tudi *Parometer*, ki so ga leta 1785 preimenovali v *merilnik zraka*. Gotovo je šlo za Ingenhouszovo ali Voltovo izboljšavo evdiometra za merjenje dobrote zraka po izumu Marsilia Landrianija (* 1751; † 1815) iz leta 1775. Prostožidar in cesaričin zdravnik Jan Ingenhousz (* 1730; † 1799) si je leta 1769 in 1789 dopisoval s Hacquetom, ki je uporabljal Ingenhouszov evdiometer z natrijevim nitritom za raziskovanje vzroka samovžigov v visokogorju; bržkone si je izposodil kar šolskega. Evdiometer je postal posebno priljubljen v Voltovi predelavi za električno pištolo; dva evdiometra za kemijske sinteze in eno električno pištolo je hranil tudi Janez Krstnik Kersnik (* 1783; † 1850) leta 1811.⁹

Med poskusi s toploto je bil na prvem mestu popisani pirometer, ki ga je sestavil angleški prostožidar in urednik glasila londonske Kraljeve družbe John Théophile Désaguliers (* 1683; † 1744) ob opazovanju krčenja in širjenja kovin pri spremembah temperature. Nekoliko poznejši izum sodobnega pirometra danes pripisujemo kraljičinemu lončarju Josiahu Wedgwoodu (* 1730; † 1795), sodelavcu birminghamske Mesečeve družbe; Wedgwood je bil sprejet med člane Kraljeve družbe ravno po objavi razprave o pirometru za preverjanje temperature pri peki lončenine v nekoč Désaguliersovi reviji *Philosophical Transactions* leta 1783.

⁸ AS 7, Deželno Glavarstvo, Ecclesiastica, škatla 212, Litera A, Numero 8, Volum 1, Ambschell Priesters Beschuldigung / wegen Verschiedener In-Briefen. Acta de annis 1782, 1783

⁹ ZAL, LJU 184, Fond klasična gimnazija v Ljubljani, tehniška enota 53, 14. naprava na strani 8 oziroma 10. med pripomočki za toploto in elektriko (Evdiometre) ter prva naprava na nepaginirani strani 9 oziroma 18. med električnimi napravami (Pistolletes (sic!) electricques)

6 LETNE NABAVE 1781/82

Letna dotacija fizikalnega kabineta 25 fl je bila pod jezuitskim vodstvom med letoma 1763–1774 5 % cene prvotnih 54 Erbergovih naprav. Tako so s temi dotacijami 25 fl letno med marcem 1781 in 1. 3. 1782 kupili 17 večinoma kemijskih preparatov in zanje odšteli 26 fl 28 kr. Naslov dokumenta, zapisanega 1. 3. 1782, je bil: »Seznam običajnih letnih plačanih izdatkov Vzvišenih Deželnih Stanov, danih za fizikalne poskuse, ko so letos dosegli 25 fl in so bili porabljeni med marcem 1781 in 1. 3. 1782«. 56 kr je bilo primanjkljaja zaradi prejšnje leto nad 25 fl porabljenih preseženih dotacij, navedenih pod prvo točko; sledilo je naštevanje novih nabav do točke 18. Med drugim so ob tej priložnosti nabavili šestkrat po 8 lotov staniola za skupaj 88 kr pod številko 10 (dunajski loth je meril 4 quintela (kvinte) ali 17,5 gramov; 0,56 kg = dunajski funt = 32 lotov) in pod številko 9 kadeči se *spiritum nitri*, bržkone HNO₃ za 1 fl 8 kr. Najdražja tedaj kupljena naprava za ceno 5 fl 40 kr so bili pripomočki za delovanje elektrostatičnega generatorja, zapisani pod številko 12, kot edina izrazito fizikalna naprava med prevladujočimi kemijskimi. Pod dokument se je dne 1. 3. 1782 v Ljubljani podpisal Anton Ambshell, ki se je ob tej priložnosti pohvalil še s svojim članstvom dunajske univerze. Skupni strošek nabav v znesku 26 gld 28 kr je bil poldrugi teden pozneje dne 12. 3. 1782 potrjen pri komornem knjigovodstvu.

Tabela 4: Fizikalni (in predvsem kemijski) poskusi v stroškovniku ljubljanskih višjih šol med marcem 1781 in 1. 3. 1782 (ARS, AS 7, Deželno glavarstvo za Kranjsko, Rubrica Publico Politica, Litera S, Numero 19, volumen 9, škatla 73). Naštete so le naprave, povezane z vakuumskimi tehnikami.

5.	1 fl 48 kr	2 funta rumenega voska po 54 kr vsak
6.	27 kr	kreda
7.	36 kr	4 funte kolofonije (ostanka pri destilaciji terpentinovega olja, uporabnega za kemijsko industrijo)
8.	5 fl 30 kr	2 ½ funtov srebra po 2 fl 12 kr vsak
9.	1 fl 9 kr	kadeči se HNO ₃
10.	48 kr	8 lotov staniola po 6 kr vsak
11.	42 kr	7 lotov terpentinovega olja
12.	5 fl 40 kr	Drugi stativ za ploščo zrcalnega stekla elektrostatičnega generatorja, ki je po nepotrebem manjkal v zbirki za tornio elektriko
13.	4 fl 30 kr	4 ½ mere vinskega špirita (etanol, dobljen ob destilaciji vina, ki so ga v Newtonovih časih prodajali v 5- do 70-odstotni raztopini) po 1 fl vsak

¹⁰ZAL, LJU 184, Fond klasična gimnazija v Ljubljani, tehniška enota 53, 32. naprava na strani 8 oziroma 14. med električnimi napravami (Electrophore)

¹¹Hummel, Erscheinungen, str. 213–235

¹²Dassenbacher, *Schematismus*

¹³Nučič, Kemija

¹⁴Dežman, Poročilo, str. 88

7 USODA PRVIH LJUBLJANSKIH FIZIKALNIH NAPRAV V DEVETNAJSTEM STOLETJU

Profesor fizike Ambshell je imel gotovo prvo besedo pri nabavah novih naprav leta 1779, zato ne preseneča, da si je omislil številne vakuumske naprave, s katerimi je tudi sicer eksperimental in o njih objavljaj svoje izsledke.

Janez Krstnik Kersnik je leta 1811 ljubljanskim eksperimentalnim napravam pripisal nekoliko drugačne nazive v francoskem zapisniku. Ljubljančanom posebno priljubljena naprava je bil elektrofor, ki ga najdemo v popisih iz let 1779, 1785 in 1811.¹⁰ Pri prvih poskusih s prednikom elektroforja je sodeloval Ljubljančan Avguštin Hallerstein v Pekingu v 1750. letih, na osnovi njegovih raziskav pa je Volta leta 1775 Comu pred premestitvijo na univerzo v Pavo sestavil elektrofor. Ljubljanski profesor matematike Karl Hummel je leta 1833 objavil razpravo o preprostem elektroforju za zbiranje električnega naboja s trenjem¹¹ v Baumgartnerjevi in Ettingshausnovi dunajski reviji; to je bil prvi časopis za matematične vede v monarhiji.

Leta 1833 so na kirurško-medicinskem oddelku Liceja ustanovili stolico za kemijo za Kersnika, ki mu je pozneje pomagal Mihael Peternel (* 1808 kmetija Laniše v tedanji župniji Nova Oselica (Neuoslitz); † 1884); le-ta je bil za učitelja nastavljen leta 1842.¹² Leta 1845 je bil Peternel Kersnikov asistent za kemijo,¹³ neobvezno pa je predaval tudi na liceju; tam si je seveda temeljito ogledal vakuumske in druge fizikalne pripomočke in zapisnike o njih ter dodal svoje, še danes zanimive opombe. Med letoma 1853–1861 je Peternel predaval kemijo na nižji realki v Ljubljani.

Zavedni Slovenec Peternel je bil dolgoletni profesor kemije, naravoslovja, slovenskega jezika in fizike do vključno leta 1860/61, v 1850. letih pa tudi direktor realke v Ljubljani. V kmetijski kemiji je Vertovec uporabljal preproste besede; z njimi je skušal dopovedovati nevednemu bralcu skrivnosti kemije, ki se je »učeni študentje uče več let«. Iz teh izrazov in iz tistih, ki jih je profesor Mihael Peternel priobčil v razpravi »Imena, označbe in lastnosti kemijskih elementov« pri Izvestjih ljubljanske realke za leto 1862, se je razvilo slovensko kemijsko izrazoslovje. Peternel je raziskoval vpliv električnih praznjenj na vremenske razmere pod vplivom podtlaka.¹⁴

8 SKLEP

Pred dobrim poltretjim stoletjem ustanovljeni ljubljanski fizikalno-matematični kabinet s poudarkom na tedaj modnih vakuumskih tehnikah je seveda med naslednjimi generacijami dobil »mlade«. Zaradi minule pičle tehniške neozaveščenosti danes težko najdemo tedanje vakuumske naprave, saj so jih marsikdaj gotovo zavrgli, tako kot to še danes, nič hudega sluteč, radi počnemo s starimi pralnimi stroji. Vse, kar zagotovo priča o teh oprijemljivih stebrih učenosti nekdanje ljubljanske znanstveno naravnane mladeži, je ohranjeno v borih nekaj katalogih, ki pa vsaj deloma odgrinjajo patino nekdanjih dni. Eno je gotovo: ljubljanski študentje, žal le moškega spola, so si osnovno znanje o novostih vakuumskih tehnik in sorodnih ved lahko v domači višji šoli ogledovali brez prave zamude glede na tedanja središča znanosti, čeprav jim izza domačega katedra morda res niso predavali ravno velikani vakuumisti Boylovega ali Pascalovega kova.

9 VIRI IN LITERATURA

9.1 Arhivski viri

Arhiv republike Slovenije v Ljubljani (ARS)

AS 6, Reprezentanca in komora za Kranjsko v Ljubljani (1747–1763)
fasc. 40, tehniška enota 121, I mapa

AS 7, Deželno glavarstvo za Kranjsko

Ecclesiastica, Litera A Numero 8 Volumen 1, tehniška enota 212,
Ambschell Priesters Beschuldigung / wegen Verschiedener
In-Briefen. Acta de annis 1782, 1783.

Rubrica Publico Politica, Litera S, Numero 19, Volumen 6, tehniška
enota 72, Acta de ann. 1778

Rubrica Publico Politica, Litera S, Numero 19, Volumen 9, tehniška
enota 73

AS 33, Deželna vlada, konvolut 455, tehniška enota 182

AS 553, KKD (= Kranjska kmetijska družba) / Spisi, statut / 1780–1820,
nepaginirano

Zgodovinski arhiv Ljubljana, Enota v Ljubljani (ZAL)

LJU 184, Fond klasične gimnazije v Ljubljani, tehniška enota 53.

9.2 Literatura

Bufon, Zmago: Naravoslovje v slovenskem narodnem prebujanju.
Zbornik za zgodovino naravoslovja in tehnike (Ljubljana) 1 (1971),
15–70

Dassenbacher, Johann (ur.): *Schematismus der Mittelschulen der im
Reichsrate vertretenen Länder und der Militärgrenze II*. Znaim:
Samozaložba, 1868

Dežman, Karl: Poročilo na seji Muzejskega društva dne 2. 1. 1856.
Jahreshefte d. Ver. d. krain. Landesmuseums (Ljubljana), 1858, 88

Hummel, Karl: Erscheinungen und Theorie des Electrophors. (*Baum-
gartner's*) *Zeitschrift für Physik und verwandte Wissenschaften*
(Wien), 2 (1833), 213–235

Kovačič, Lojze: Rektorji jezuitskega kolegija v Ljubljani (9. 8. 1597–29.
9. 1773). V: *Jezuitski kolegij v Ljubljani*. (ur. Vincenc Rajšp). Ljub-
ljana: Zgodovinski inštitut Milka Kosa ZRC SAZU, Inštitut za
zgodovino Cerkev Teološke fakultete v Ljubljani in Provincialat
slovenske province Družbe Jezusove, 1998, 49–76

Lind, Gunter: *Physik im Lehrbuch 1700–1850. Zur Geschichte der
Physik und ihrer Didaktik in Deutschland*. Berlin: Springer-Verlag,
1992

Müllner Alfons: Die Realistischen Disciplinen am Laibacher Jesuiten
Collegium. *Argo*, 9 (1901), 171–172

Nučič, Črtomir: Kemija. Ljubljana, 1964

Reisp, Branko: O nekdanji knjižnici knezov Auerspergov (Turjaških) v
Ljubljani. *Zgodovinski časopis*, 43 (1989) 1, 37–47

Schmidt, Vlado: *Zgodovina šolstva in pedagogike na Slovenskem. I. del*.
Ljubljana: DZS, 1963

Serše, Saša: Začetki obrtnega šolstva na Kranjskem v obdobju
1750–1850. *Arhivi*, 22 (2000) 2, 41–46

Sigaud de la Fond, Joseph Aignan: *Anweisung zur Experimentalphysik. 2*
Bande. Wien: Trattner, 1785

Wilde, Franz: Haupttabelle über den Zustand der Unterrichts=Anstalten
im Herzogthume Krain. *Mittheilungen des historischen Vereins für
Krain*, 1860, 65–72

Žontar, Jože: Zgodovina mesta Kranja. Kranj: Skupščina občine, 1982

DRUŠTVENE NOVICE

ENAINDVAJSETA MEDNARODNA KONFERENCA JEDRSKIH STROKOVNJAKOV SLOVENIJE

Po jubilejni, že 20. konferenci Društva jedrskih strokovnjakov Slovenije, ki je bila lansko leto uspešno organizirana v Bovcu, je bila letos prvič v Ljubljani, in sicer od 5. do 9. septembra v hotelu Union. Ker je bila v Ljubljani in ker se je udeležilo še več pomembnih predstavnikov, je bila medijsko še bolj odmevna. Konferenca se je udeležilo več kot dvesto udeležencev iz dvaindvajsetih držav. Zadnji dan konference je bila strokovna ekskurzija v Nuklearno elektrarno Krško in na razstavo Svet energije v centru GEN energija.

Letos so bile v ospredju predstavitev naslednje teme:

- Trajnostni razvoj jedrske energije
- Obratovanje nuklearnih elektrarn
- Materiali v jedrski tehnologiji
- Raziskovalni reaktorji
- Reaktorska fizika
- Fuzija
- Varnostne analize
- Termohidravlika
- Izobraževanje in usposabljanje
- Radioaktivni odpadki in zaščita pred sevanjem

Na odprtju konference so bili naslednji govorniki:

- Blaž Kavčič, predsednik Državnega sveta RS
- Franc Bogovič, minister za kmetijstvo in okolje
- Ron Cameron, vodja oddelka Nuclear Development pri OECD NEA
- Laurent Stricker, vodja WANO Governing Board
- Stane Rožman, predsednika uprave NEK

- Marko Čepin, predsednik Društva jedrskih strokovnjakov Slovenije
- Andrej Stritar, predsednik ENSREG
- Leon Cizelj, vodja Odseka za reaktorsko tehniko na Institutu »Jožef Stefan«
- Tomaž Žagar, predsednik organizacijskega odbora konference

Kljub težki jedrski nesreči v Fukušimi ostaja jedrska energija – dokler še ni boljših alternativ – med pomembnimi energijskimi viri.

Prihodnje leto bo 22. konferenca Društva jedrskih strokovnjakov Slovenije na Bledu od 9. do 12. septembra.

Bojan Žefran



Slika 2: Igor Lengar je predstavil preračune nevtronskega polja v fuzijskem reaktorju JET



Slika 1: Skupinska slika udeležencev v dvorani hotela Union

STROKOVNA ESKURZIJA V PODJETJE S PODROČJA MIKROELEKTRONIKE INFINEON IZ BELJAKA V AVSTRIJI

Po uspešno izvedenem društvenem izletu v maju 2011 v sinhrotronski pospeševalnik Elettra v Bazovici pri Trstu je hitro prišla na vrsto ideja, da obiščemo še kakšno uspešno, zanimivo in z vakuumskimi tehnologijami povezano ustanovo. Tokrat smo v torek, 8. 5. 2012, organizirali strokovno ekskurzijo za člane in druge simpatizerje našega društva v podjetje Infineon. To podjetje deluje na področju mikroelektronike. Prve stike pri organizaciji izleta je z obiskanim podjetjem navezal prof. dr. Janez Trontelj s Fakultete za elektrotehniko v Ljubljani. Sicer se je izleta udeležilo tudi večje število študentov s te fakultete.

Sprejem v podjetju Infineon je bil zelo prisrčen in dobro organiziran. Še posebej nas je toplo in v slovenskem jeziku pozdravil Richard Kunčič, ki je direktor oddelka za nizkonapetostno močnostno elektroniko. Povedal je, da si je kot zamejski Slovenec že dolgo želel, da bi kdaj to podjetje obiskali tudi njegovi rojaki iz Slovenije. Pri organizaciji obiska je sodelovala še mag. Sabrina Moser. Med obiskom smo si ogledali razvojni in proizvodni oddelek.

Podjetje Infineon je mednarodna korporacija na področju polprevodniških tehnologij z okoli 26 000 zaposlenimi in 4 milijardama EUR letnega prometa. V Beljaku ima to podjetje proizvodni in razvojni oddelek s skupaj 2 000 zaposlenimi. Tu izdelujejo elemente

močnostne elektronike in senzorske elemente za energetske naprave in avtomobilsko industrijo. Nedavno so odprli novo proizvodnjo linijo za močnostne elektronske elemente na fleksibilnih podlagah. Njihova tehnologija temelji tudi na vakuumskih tehnologijah, kot je npr. CVD-postopek nanašanja tankih plasti.

Med ekskurzijo nam je bila predstavljena izdelava vezij, uporaba vakuumskih tehnologij v tem podjetju, ogledali pa smo si tudi nekatere proizvodne linije, kjer smo lahko videli izredno veliko število vakuumskih črpalk, ki so povezane s CVD-reaktorji za izdelavo integriranih vezij. Zaradi strogih ukrepov za zagotavljanje čistosti med proizvodnim procesom, si žal od blizu nismo mogli ogledati osrednje proizvodnje linije. Gostitelji so nam predstavili še možnosti za sodelovanje in zaposlitev. Podjetje Infineon kljub gospodarski krizi posluje uspešno in širi svoje aktivnosti. K sodelovanju vabijo študente, diplomante in druge strokovnjake s področja elektrotehnike, elektronike, računalništva, fizike, kemije ...

Na koncu obiska smo se našim gostiteljem zahvalili s priročnim darilom, knjigo o Sloveniji. Na poti domov smo se ustavili še na popoldanskem kosilu v gostilni pri Radovljici, kjer smo strnili vtise z zanimivega izleta.

Doc. dr. Janez Kovač, tajnik DVTS



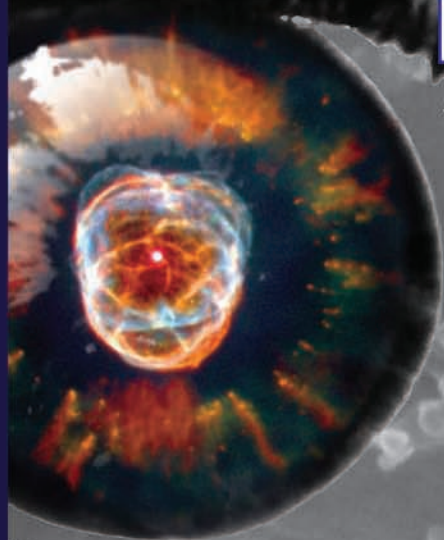
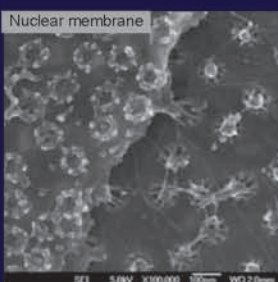
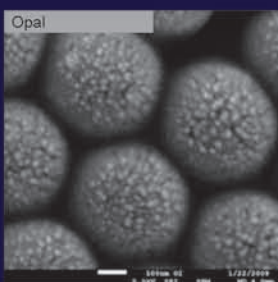
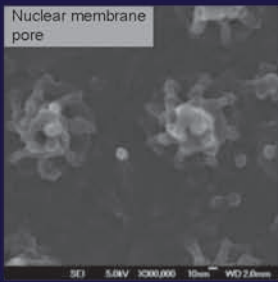
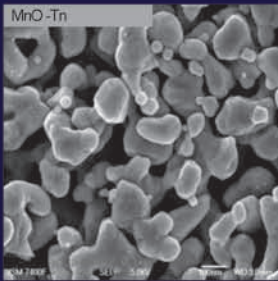
Slika: Udeleženci strokovne ekskurzije v podjetje Infineon v Beljaku dne 8. 5. 2012

JEOL 7000 Series FEGSEMs..

Field Emission Gun Scanning Electron Microscopes

Focusing on the future

meeting the needs of every application



JEOL
www.jeol.com
+44 (0)1707 377117
euro.sales@jeol.com

Specimen: Nuclear membrane
Detector: SEI
Magnification: x100 000
WD: 2.0mm



SCAN d.o.o., Preddvor
Nazorjeva 3 · SI-4000 Kranj · Phone +386-4-2750200
Fax +386-4-2750420 · info@scan.si

JSM-7600F JSM-7500F JSM-7001F

Demonstrations available now

Unique in-lens Gun (JEOL patent)

Wide range of detectors for low kV imaging

Highest beam current >200nA

Ultimate analytical performance at Low kV

Low vacuum capability. Unique optics minimising need for alignment

Gentle Beam™ mode to eliminate charging

Fast EDS mapping. Observation of non-conductive specimens