B 3001

József Attila Tudományegyetem

Kisérleti Fizikai Tanszék

AZ INHOMOGÉN MEGVILÁGÍTÁS HATÁSA A VANÁDIUM FÉM LÉZERES OXIDÁCIÓJÁRA

Egyetemi doktori értekezés

Irta:

VAJTAI RÓBERT

egyetemi tanársegéd

Szeged

1990

TARTALOMJEGYZÉK

Oldalszám

1. BEVEZETÉS..... 1

2. IRODALMI ÁTTEKINTÉS..... 3

2.1. A lézeres termokémia alapfogalmai..... 3

2.2. Szilárd testek fűtése lézerekkel..... 5

2.3. A lézeres oxidáció jellemzése egyenletes megvilágítás esetén..... 10

2.4. A fémek lézeres oxidációjának modellje inhomogén megvilágítás esetén..... 15

2.5. A vanádium és a fontosabb vanádium-oxidok tulajdonságai... 23

3. KISÉRLETI BERENDEZÉSEK, MÉRÉSI MÓDSZEREK..... 26

4. KISÉRLETI EREDMÉNYEK..... 39

4.1. Az vanádium fém lézerfénnyel indukált oxidációs folyamatainak kinetikája, az oxidációs konstansok meghatározása..... 39

4.2. A keletkezett oxidréteg geometriája..... 48

4.3. A keletkezett oxid szerkezete..... 55

5. ÖSSZEFOGLALÁS..... 65

IRODALOMJEGYZÉK..... 68

KÖSZÖNETNYILVÁNITÁS..... 73

1. BEVEZETÉS

Az utóbbi időben megnőtt azoknak a közleményeknek a száma, amelyek fémfelületek lézerfény hatására bekövetkező kémiai reakcióiról számolnak be [1-5]. Különösen nagy az érdeklődés a levegőben lejátszódó lézeres oxidációs folyamatok iránt; ezt elsősorban a nagyteljesítményű infravörös lézerek anyagmegmunkálásban való felhasználása teszi indokolttá [9]. Már régebben kidolgozták azokat a modelleket, amelyek leírják a lézerfény-anyag kölcsönhatás során fellépő hőmérsékleteloszlásokat, az abszorpció és a hővezetés folyamatait [2,7,10]. A kísérleti eredmények nagy része a minta felületének egyenletes megvilágítása mellett született, s az eredmények a hővezetésre és az oxidnövekedésre kidolgozott modellekkel viszonylag jó egyezést mutatnak. A gyakorlati - különösen az anyagtechnológiai - alkalmazások esetén azonban gyakran az inhomogén megvilágítást alkalmazzák. Jelen dolgozat célja az, hogy a JATE Kísérleti Fizika Tanszékén már hagyománnyal rendelkező lézeres oxidációs kutatások keretébe illeszkedve megvizsgálja a vanádium fém lézeres oxidációjának folyamatát levegőben, inhomogén megvilágítási feltételek mellett. A céltárgy - jelen esetben a vanádium fém - kiválasztását az a tény teszi indokolttá, hogy a vanádium oxidok komplex kutatásának a tanszéken több évtizedes hagyományai vannak.

A dolgozat elkészítésekor célul tűztem ki, hogy a szükséges kísérleti elrendezéseket összeállítsam, majd a rendelkezésre álló kísérleti feltételek figyelembevételével megvizsgáljam a lézeres oxidáció dinamikáját, a keletkezett oxidok geometriai és szerkezeti tulajdonságait, s az eredményeket az inhomogén megvilágítás esetére

alkalmazott hővezetési egyenlet megoldása és analízise révén magyarázzam. Munkám során új kísérleti feltételek megteremtésével néhány olyan jelenséget sikerült megfigyelnem, amelyekről eddig más kutatók nem közöltek eredményeket.

2. IRODALMI ÁTTEKINTÉS

2.1. A lézeres termokémia alapfogalmai

A lézersugárzás két alapvető módon képes a különböző kémiai reakciók elősegítésére:

a, ha a lézer fotonenergiája elegendően nagy, akkor optikai úton tudja gerjeszteni a reakciópartnereket (fotolitikus hatás);

b, kisebb fotonenergiák esetén a lézer energiája a rendszer hőmérsékletét növeli, s igy aktivizálja a reakciópartnereket (termikus hatás).

Az utóbbi jelenségcsoport vizsgálatára külön kutatási irány, nevezetesen a lézeres termokémia jött létre [1-5]. Bebizonyosodott, hogy a jelenségek dinamikája rendkivül bonyolult lehet még folytonos üzemű, alacsony teljesitményű sugárzás hatása esetén is. Ez a bonyolultság a következő okokra vezethető vissza:

* a folyamatok nem izotermikusak;
* a reakciósebesség hőmérsékletfüggése Arrhenius tipusú;
* makroszkópikus nem-egyensúlyi állapotok kialakulására van lehetőség, ha a rendszerben a hőközlés sebessége nagyobb, mint a relaxációs folyamatoké;
* visszacsatolás jöhet létre a hőmérsékletváltozás sebessége és a reakciók sebessége között.

A fenti tényezők szerepe a következő:

* az n kémiai szabadsági fokú rendszer szabadsági fokainak száma eggyel nő (nevezetesen a hőmérséklet lesz az n+1-edik

szabadsági fok), s ez minőségi változásokat hozhat létre az izotermikus esethez képest;

* a rendszert leíró egyenletek erős nemlinearitást mutatnak az exponenciális hőmérséklet-függés miatt;

* a nem-egyensúlyi állapotok miatt a rendszerben a folyamatok fázistrajektóriái nem esnek egybe az egyensúlyi trajektóriákkal;

* a melegedés hatására megváltozik az anyag fényelnyelőképessége, ami pozitiv visszacsatolás lehetőségét hordozza magában.

A fentiekből következik, hogy a lézert eszközként használhatjuk a kémiai reakciók lefolyásának befolyásolására. A lézer, mint ilyen eszköz különösen hatásos lehet akkor, ha a rendszer reakciói több csatorna mentén zajlanak, vagy az energitermelés és/vagy elnyelődés a rendszeren belül nagy.

A termokémiai jelenségeket homogén és heterogén jelenségek csoportjába sorolhatjuk.

A homogén, kis elnyelőképességű anyagok besugárzása esetén az abszorpció az egész térfogatban egyenletesen játszódik le. A jelenségek dinamikáját a kémiai kinetikai egyenletek írják le. A vizsgálatok során számos érdekes jelenséget figyeltek meg, így például a kémiai önfókuszálódást, vagy a lézernyaláb fonalakra bomlását [1,2,11]. További érdekes jelenségek az un. „élesedési" folyamatok, amelyekre az a jellemző, hogy egy vagy több mennyiség - véges idő alatt - végtelenül megnő. Ezeket a folyamatokat nemlineáris hővezetési egyenlettel írhatjuk le:

$$\frac{K(T)}{k(T)}\frac{\partial T}{\partial t} = \mathrm{div}[K(T)\ \mathrm{grad}\ T]+Q(T) \qquad (2.1.1.)$$

ahol T - a hőmérséklet, t - az idő, K - a hővezetési tényező, k - a hőmérsékletvezetési tényező, Q(T) - a források intenzitása. A modell főbb törvényszerűségei a hővezetési egyenletben szereplő mennyiségek nem lineáris hőmérsékletfüggésével hozhatók kapcsolatba, nevezetesen $K(T)=K_o T^{\sigma}$, $Q(T)=q_o T^{\beta}$; $K_o, q_o>0$, $\sigma, \beta>1$ [12-14]. Az élesedési folyamatok további fontos tulajdonsága az un. „lokalizációs" jelenség fellépése: létezik egy olyan L_f távolság, hogy az egymástól és a rendszer határától $\ell > L_f$ távolságra lévő alrendszerek nem hatnak egymásra, és az alrendszerek jellemzői nem függnek a határfeltételektől.

A heterogén jelenségek esetén azt feltételezzük, hogy a kémiai reakciók a fázishatáron (pl. fém-oxigén fázishatár) játszódnak le. A heterogén oxidációs folyamatok kinetikájának leírásával, illetve a megfelelő peremértékfeladattal a dolgozat következő fejezeteiben foglalkozunk.

Figyelmet érdemelnek a lézeres termokémiában fellépő instabil és katasztrófajelenségek, valamint a sztochasztikus folyamatok [1-3]. A fémek oxidációja közben fellépő instabil jelenségekről a 4.1. alfejezetben szólunk.

2.2. Szilárd testek fűtése lézerekkel

A lézerfénnyel vákuumban besugárzott szilárd testeken kialakuló hőmérsékleteloszlást a

$$\nabla^2 T - \frac{1}{k}\frac{\partial T}{\partial t} = -\frac{F}{K} \qquad (2.2.1.)$$

hővezetési egyenlet megoldása szolgáltatja, ahol:

k - a hőmérsékletvezetési tényező,

K - a hővezetési tényező,

F - a hőközlés mértéke (források), F=F (x, y, z, t).

A hővezetési egyenlet megoldásához szükséges kezdeti- és peremfeltételek általában a következők:

$$T_{kezdeti} = T_{környezet} = konstans$$

$$\left.\frac{\partial T}{\partial r}\right|_{határ} = 0 , \qquad \left.\frac{\partial T}{\partial r}\right|_{origó} = 0 \qquad (2.2.2.)$$

Ha a kör keresztmetszetű és homogén lézernyalábot párhuzamos falakkal határolt végtelen kiterjedésű lemez felületére ejtjük, akkor – időben állandó melegítés hatására – a következő összefüggéssel leírható hőmérsékleteloszlást kapjuk [15,16]:

$$T(r,t) = \frac{-PA}{\pi^2 aK\ell} \int_o^\infty [1-\exp(-kn^2 t)] \left[\frac{J_o(n,r)Y_1(na)-Y_o(na)J_1(na)}{n^2[J_1^2(na)-Y_1^2(na)]}\right] dn, \qquad (2.2.3.)$$

ahol:

P - a beeső lézerintenzitás,

A - a minta abszorpciója,

2a - a nyalábátmérő,

ℓ - a fűtött lemez vastagsága,

J,Y, - az első-, illetve másodrendű Bessel-függvények,

r - a nyaláb közepétől mért távolság.

Azokban az esetekben, amikor az (a^2/ kt) << 1 feltétel teljesül, a (2.2.3) integrál a következő kifejezéssé egyszerűsödik:

$$T(r,t) = \frac{PA}{4\pi K\ell}\left[\ln\left(\frac{4kt}{cr^2}\right) + \frac{a^2}{2kt}\ln\left(\frac{4kt}{cr^2}\right) + \frac{1}{4kt}\left(a^2 + r^2 - 2a^2\ln\frac{a}{r}\right)\right],$$

ahol $c = 2{,}781.$ (2.2.4.)

A lézersugárzás intenzitását Gauss-eloszlásúnak feltételezve [7] kapjuk, hogy

$$P(r) = P_o\exp\left[-\frac{r^2}{d^2}\right];$$

$$T(r,t,h^2) = \frac{P_oAkd^2}{K\ell}\int_o^t \frac{dt'}{(4kt'+d^2)}\exp\left[-kh^2t' - \frac{r^2}{4kt'} + \frac{r^2d^2}{4kt'(d^2+4kt')}\right],$$

ahol $h^2 = \frac{2H}{K\ell}$, (2.2.5.)

P_o - a lézernyaláb intenzitása az r=0 pontban,

d - a Gauss-nyaláb átmérője,

h^2 - a konvekciós tag,

H - az anyag felületi hőátadóképessége.

Vezessük be a következő dimenziómentes változókat:

$$\xi = \frac{r}{d}; \quad \sigma = \frac{h^2d^2}{4}; \quad \tau = \frac{4kt}{d^2}; \quad \tau' = \frac{4kt'}{d^2};$$

$$\Theta(\xi,\tau,\sigma) = \frac{4K\ell}{AP_od^2}T(r,t,h^2). \qquad (2.2.6.)$$

Az új változókkal a 2.2.5. egyenlet a következő alakba írható:

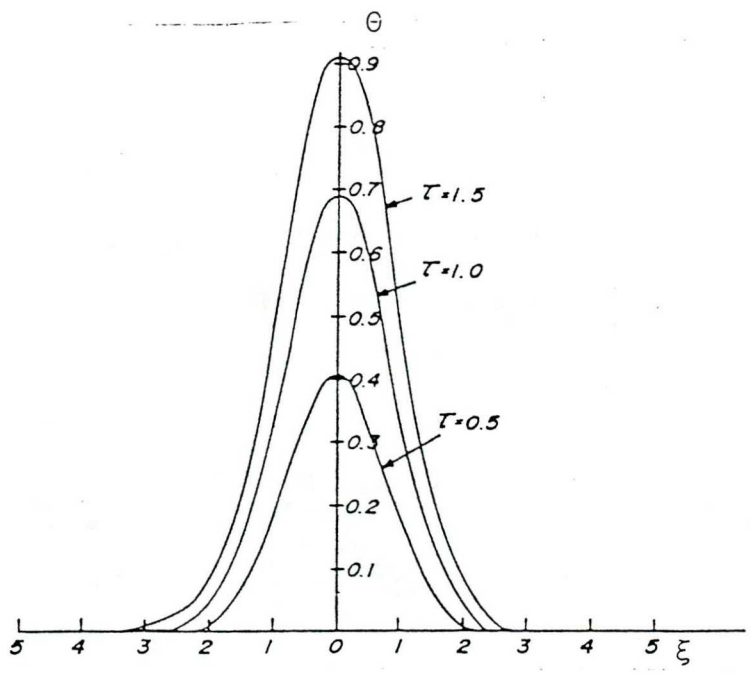
$$\Theta(\xi,\tau,\sigma) = \int_0^{\tau} \frac{d\tau'}{\tau'+1} \exp\left[-\sigma\tau' - \frac{\xi^2}{\tau'+1}\right] . \qquad (2.2.7.)$$

A 2.2.7. függvényt számos paraméteregyüttesre (τ,ξ,σ) közli a [6] irodalom.

Továbbra is a vákuumra vonatkozó esetet tekintve, vagyis amikor a hőátadási veszteségek eltűnnek:

$$\Theta(\xi,\tau,0) = -E_i\left(-\frac{\xi^2}{1+\tau}\right) + E_i(-\xi^2), \qquad (2.2.8.)$$

ahol E_i az exponenciális integrál-függvény [17]. A dimenziómentes



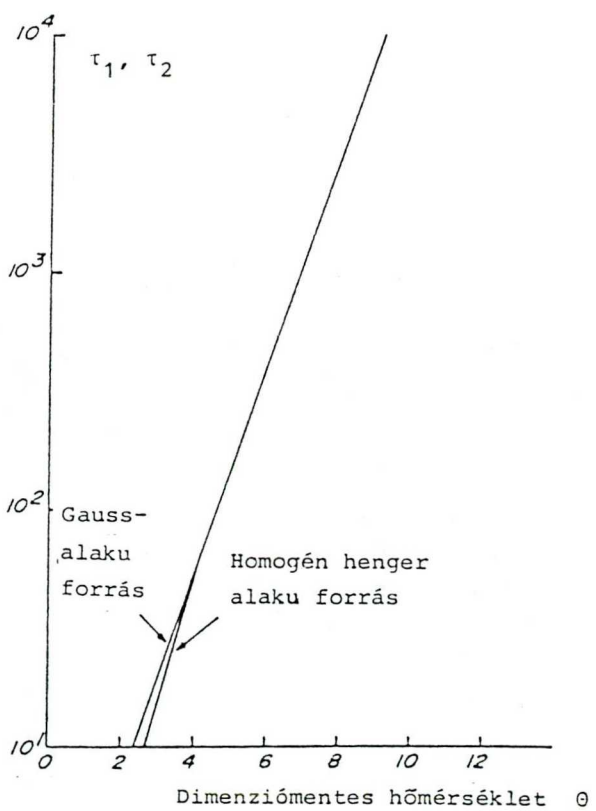
2.2.1. ábra: A dimenziómentes hőmérséklet, mint a dimenziómentes koordináta függvénye, különböző τ paraméterértékek esetén

hőmérsékletet, mint ξ függvényét, τ különböző értékei mellett a 2.2.1. ábrán láthatjuk.

Bevezetve a

$$\tau_1 = \frac{4kt}{Ca^2} \qquad \text{és} \qquad \tau_2 = \frac{4kt}{d^2} \tag{2.2.9.}$$

mennyiségeket, jól szemléltethető (2.2.2.), hogy a folytonos lézeres melegítéskor az egyenletes és a Gauss-eloszlású nyalábok általában egyforma termikus paramétereket hoznak létre; eltérés a két eloszlás között csak kis τ-k esetén fedezhető fel.



2.2.2. ábra: A homogén és a Gauss-eloszlású megvilágítás hatásának összehasonlítása

A két intenzitáseloszlás által létrehozott hőmérsékleteloszlások akkor esnek a lehető legnagyobb mértékben egybe, amikor átmérőiknek megfeleltetése:

$$d = \sqrt{c}\, a = 1{,}33\, a. \qquad (2.2.10.)$$

Érdekességképpen megjegyezzük, hogy találkozhatunk olyan esettel is, amikor a kialakult hőmérsékleteloszlás átmérője kisebb, mint az őt létrehozó lézernyalábé volt [18]. Ez a furcsa eredmény az optikai állandók hőmérsékletfüggésével magyarázható.

Ha a fémlemezt nem vákuumban, hanem levegőben melegítjük, lehetőség van oxidációs folyamatok lejátszódására, és természetesen a keletkezett oxid el is párologhat. Ezeket a folyamatokat a 2.4. pontban tárgyaljuk részletesebben.

2.3. A lézeres oxidáció jellemzése egyenletes megvilágítás esetén

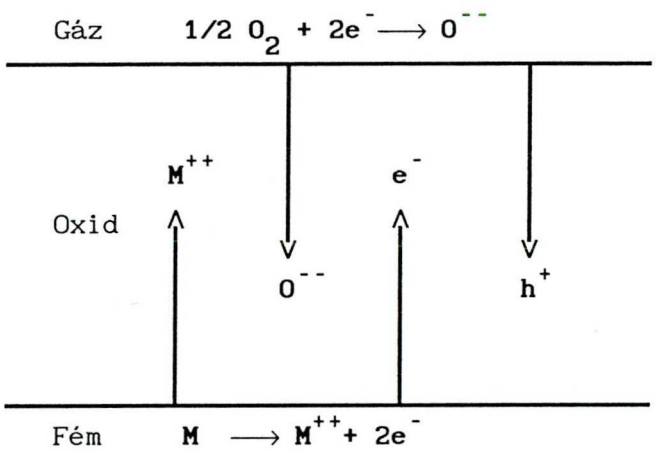
A fémlemezek oxidációjának leírására jelenleg két elméletet alkalmaznak széles körben [12,19,20]: a Cabrera-Mott és a Wagner elméletet.

A Wagner-elmélet az un. vastag oxidfilmek kialakulását írja le. Alapfeltételezése, hogy a reakciópartnereknek a kialakult oxidfilmen való átdiffundálása az oxidképződési folyamat leglassúbb részfolyamata, így ennek sebessége szabja meg az oxidáció sebességét. A fém vagy az oxigén ionos formában jut át az oxidfilmen (2.3.1.ábra).

Az elmélet szerint a vastag filmek növekedése parabolikus:

$$\frac{dx}{dt} = \frac{d}{x} \quad , \qquad (2.3.1.)$$

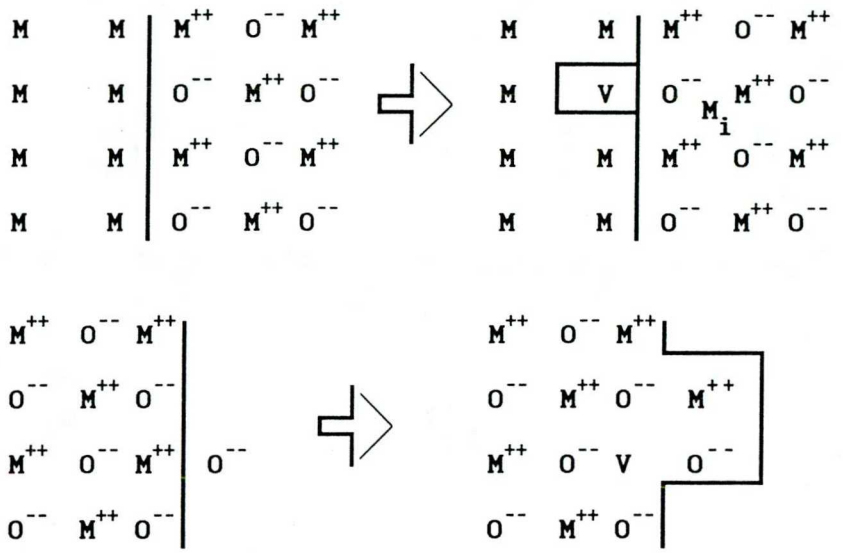
ahol x - az oxidvastagság, d - a parabolikus oxidációs konstans. A 2.3.1. differenciálegyenlet megoldásaként azt kapjuk, hogy az oxidvastagság az időnek négyzetes függvénye (innen a parabolikus elnevezés).



2.3.1. ábra: Lehetséges transzportfolyamatok az oxidfilmen keresztül

A Cabrera-Mott elmélet a vékony oxidfilmek növekedésére vonatkozik. A növekedési folyamat során a vékony rétegben létrejövő töltésfelhalmozódás a parabolikus oxidációs törvénytől eltérést eredményez; lehetséges pl. logaritmikus, inverz logaritmikus növekedés is. Az ionok diffúziós folyamatát szemlélteti a 2.3.2. ábra.

A fém atom rácsközi atomként épül be az oxidba, míg az oxigén a külső felületen kilépésre kényszerit egy fém iont, így két vakancia alakul ki.



2.3.2. ábra: A diffúzió kialakulásának mechanizmusa vékony oxid-filmek esetén

Az elméletek alkalmazhatóságát különböző fémekre, valamint a kísérleti eredményekkel való összehasonlításukat a [12] munka széles körben bemutatja.

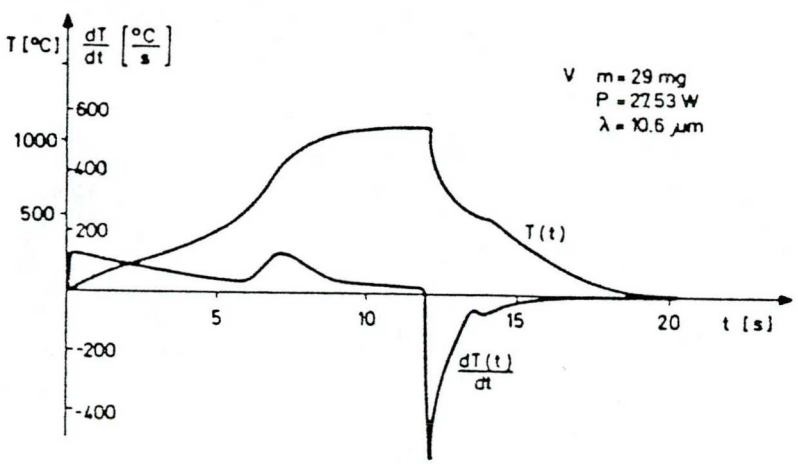
A fémek lézeres oxidációjával számos cikk foglalkozik. A kutatások egy része az oxidáció kinetikájának kutatására irányul [16, 17], másrészt a folyamatok közben fellépő instabilitásokkal foglalkozik [1-3, 21-24].

Inhomogén megvilágítással történő szilícium oxidációról számol be a [25] munka. Hasonló kísérletekről számolnak be más szerzők wolfram és réz mintákon [26]. Az inhomogén megvilágítás egy különösen érdekes esete a rézen tapasztalt "gigantikus" oxid-kristály növekedése [27]. A jelenség a nemlineáris dinamika fogalomkörében az u.n. fecskefarok katasztrófák közé tartozik [28].

A vanádium fém "klasszikus", kemencében történő oxidálására

vonatkozó irodalmak [29-32] megvizsgálták a különböző oxigén parciális nyomásokon lejátszódó reakciók sebességét. A nagy mennyiségű adat jó vonatkoztatási alap lehet a "klasszikus" és a lézeres oxidáció sebességének összehasonlítására, de csak oxigén atmoszféra esetén, mert - mint a szerzők erre rámutatnak - a folyamatnál jelenlévő nitrogén már pár századrésznyi parciális nyomás esetén is lényegesen megváltoztatja a reakciók sebességét.

A lézeres oxidációs konstansok meghatározására szolgáló módszert ismertet a [35]-ös irodalom. Ezen eljárás szerint rövid ideig tartó besugárzás esetén a visszamaradó oxid tömege alapján számíthatók az oxidációs konstansok. A vanádium lézeres oxidációjáról számol be [33, 34], itt a méréseket levegő jelenlétében végezték. A szerzők az oxidáció kinetikájára és az oxidáció lejátszódása közben az optikai állandókban beálló változásokra fordítottak különös figyelmet. Az oxidációs folyamatra jellemző T(t) és dT/dt görbék a 2.3.3. ábrán láthatók.



2.3.3. ábra: Vanádium fém lézeres oxidációjának tipikus oszcillogramja a T(t) és dT/dt görbékkel

Az egyik legfontosabb optikai paraméter - a lézeres fűtés hasznosítása szempontjából - az abszorpcióképesség. A [36-39]-ben egy új módszert mutatnak be, amely az abszorpcióképesség pontosabb meghatározását teszi lehetővé. További fontos eredmény, hogy a folyamat közben jelentkező látszólagos abszorpcióképesség--csökkenésből a minta össztömegének változására lehet következtetni az általuk kidolgozott modell alapján.

Nagy fajlagos felületű V_2O_5 lézeres kialakításáról számol be [40]; nevezetesen, a lézerrel megvilágított részek tűs-oszlopos szerkezetet mutatnak, a távolabbi, illetve hátoldali részek pedig "mozaik" szerkezetűek voltak.

A vanádium oxidációjának különböző stádiumaiban látható színek [31] alapján:

Hőmérséklet	**Oxidmennyiség** [$\mu g\ cm^{-2}$]	**Szín**
400	28	sárgás kék
450	71	szalmasárga
500	171	kék
550	282	kékes szürke
600	366	kék
600	395	szürke
600	481	szürke

A színek változása az oxidáció fokát mutatja. Más vizsgálatok kimutatták [34,37], hogy a magasabb hőmérsékleten keletkező oxidok nagy pontossággal 1:2,5 vanádium-oxigén arányt mutatnak, tehát az oxid telített.

A vanádium homogén megvilágítás melletti oxidációja során fellépő instabilitások egyrészt a minta hőmérsékletében bekövetkező változásokban (trigger tulajdonság, önrezgő, ill. várakozó állapot) [39, 41], másrészt a mintán vándorló lángnyelvecskék létrejöttében [41] jelentkeznek.

2.4. A fémek lézeres oxidációjának modellje inhomogén megvilágítás esetén

A fémek lézeres melegítése általános esetben a hővezetési egyenlettel és megfelelő peremfeltételekkel írható le (2.2.pont). Egyszerűsödik a probléma, ha un. termikusan vékony lemezeket tekintünk, amelyekre teljesül, hogy $\ell^2 \ll k\tau$, ahol ℓ - a minta vastagsága, τ - a hőmérséklet-változás karakterisztikus ideje, k - a hőmérsékletvezetési együttható. Köralakú, R sugarú lemez esetén [42]:

$$\frac{1}{k}\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}\left[r\frac{\partial T}{\partial r}\right] + \frac{1}{K\ell}\left[AP_o\exp\left(-\frac{r^2}{d^2}\right) + \frac{\rho W d_o}{x}\exp\left(-\frac{T_d}{T}\right) - \right.$$

$$\left. - \rho L v_o \exp\left(-\frac{T_v}{T}\right) - I_{veszt}(T)\right] , \qquad (2.4.1.\ (a))$$

$$\frac{dx}{dt} = \frac{d_o}{x}\exp\left(-\frac{T_d}{T}\right) - v_o\exp\left(-\frac{T_v}{T}\right) , \qquad (2.4.1.\ (b))$$

$$T\Big|_{t=0} = T_k \; ; \qquad x\Big|_{t=0} = x_k \; ,$$

$$\frac{\partial T}{\partial r}\Big|_{r=0} = 0 \; ; \qquad \frac{\partial T}{\partial r}\Big|_{r=R} = 0 \; .$$

A 2.4.1.a egyenlet jelölései megegyeznek 2.2.3.-ban használtakkal; a 2.4.1.b az oxidréteg mennyiségi változásait írja le, az első tag az oxid keletkezését, a második pedig a párolgást. d_o az oxidációs sebességi állandó, T_d az oxidáció aktivációs hőmérséklete, v_o a párolgási konstans, T_v a párolgás aktivációs hőmérséklete, ρ az oxid sűrűsége, W az oxidáció, ill. a párolgás fajlagos hője, a veszteségeket pedig a következő alakban írhatjuk fel:

$$I_{veszt} = H\,(T-T_k) + \sigma\sigma_o\,(T^4-T_k^4) \; , \qquad (2.4.2.)$$

ahol H - a hőátadás, σ_o - a szürkeségi faktor, σ - a Stefan-Boltzmann konstans, T_k - a környezet hőmérséklete.

A sugárzás intenzitáseloszlását a felületen tekintsük Gauss--alakúnak:

$$I(r) = I_o \exp\left[-\frac{r^2}{d^2}\right] . \qquad (2.4.3.)$$

Tegyük fel továbbá, hogy a céltárgy abszorpcióképessége az oxidáció hatására sem változik (A(x,t) = A); ezt indokolják a Fresnel-formulákból kapott eredmények [39].

A 2.4.1. egyenlet az új változókkal a következőképpen írható:

$$t_1 = \frac{kt}{d^2} \quad , \qquad r_1 = \frac{r}{d} \quad , \qquad T_1 = \frac{T}{T_d} \quad ,$$

$$z = \frac{T_v}{T_d} \quad , \qquad \alpha = \frac{\rho W d_o d^2}{K \ell T_d} \quad , \qquad \beta = \frac{\rho L v_o d^2}{K \ell T_d} \quad . \tag{2.4.4.}$$

$$\gamma = \frac{v_o d^2}{k} \quad , \qquad \delta = \frac{d_o d^2}{k} \quad , \qquad I = \frac{A I_o d^2}{K \ell T_d} \quad .$$

A 2.4.1. egyenlet az új változókkal:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left[r \frac{\partial T}{\partial r} \right] + I \exp(-r^2) + \frac{\alpha}{x} \exp\left[-\frac{1}{T} \right] - \beta \exp\left[-\frac{z}{T} \right] - \delta T,$$

$$\frac{dx}{dt} = \frac{d}{x} \exp\left[-\frac{1}{T} \right] - \gamma \exp\left[-\frac{z}{T} \right], \tag{2.4.5.}$$

$$\left. \frac{\partial T}{\partial t} \right|_{r=0} = \left. \frac{\partial T}{\partial t} \right|_{r=R} = 0 \quad , \qquad T \Big|_{t=0} = 0 \quad , \qquad x \Big|_{t=0} = 0.$$

A fenti egyenletrendszer vizsgálatánál figyelembe kell venni a megfelelő pont-rendszer ("point system") tulajdonságait, amely a mi esetünkben az alábbi egyenletekkel adható meg:

$$\frac{dT}{dt} = I + \frac{\alpha}{x} \exp\left[-\frac{1}{T} \right] - \beta \exp\left[-\frac{z}{T} \right] - \delta T,$$

$$\frac{dx}{dt} = \frac{d}{x} \exp\left[-\frac{1}{T} \right] - \gamma \exp\left[-\frac{z}{T} \right]. \tag{2.4.6.}$$

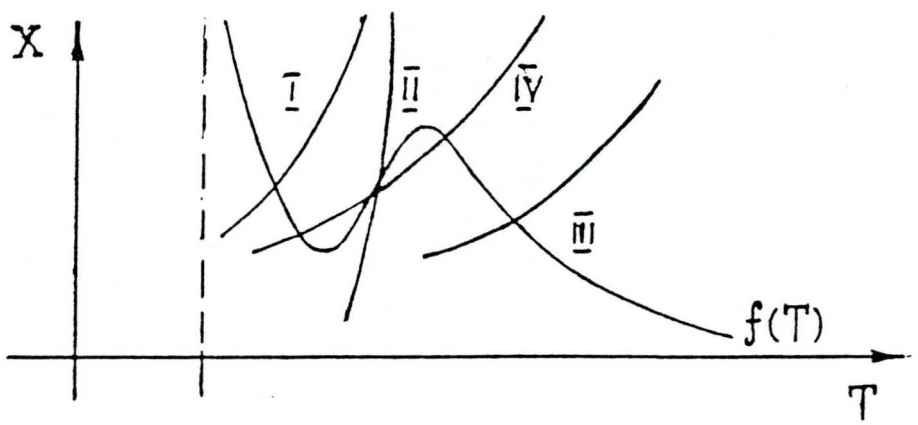
A 2.4.6. egyenletek a 2.4.5.-ből r= 0 helyettesítéssel kaphatók. A megfelelő zéró-izoklinák egyenletei:

$$x = f(t) = \alpha\exp(-1/T)\,[\beta\exp(-z/T) + \delta T - I]$$
$$x = g(t) = \frac{d}{\gamma}\exp\left(\frac{z-1}{T}\right). \qquad (2.4.7.)$$

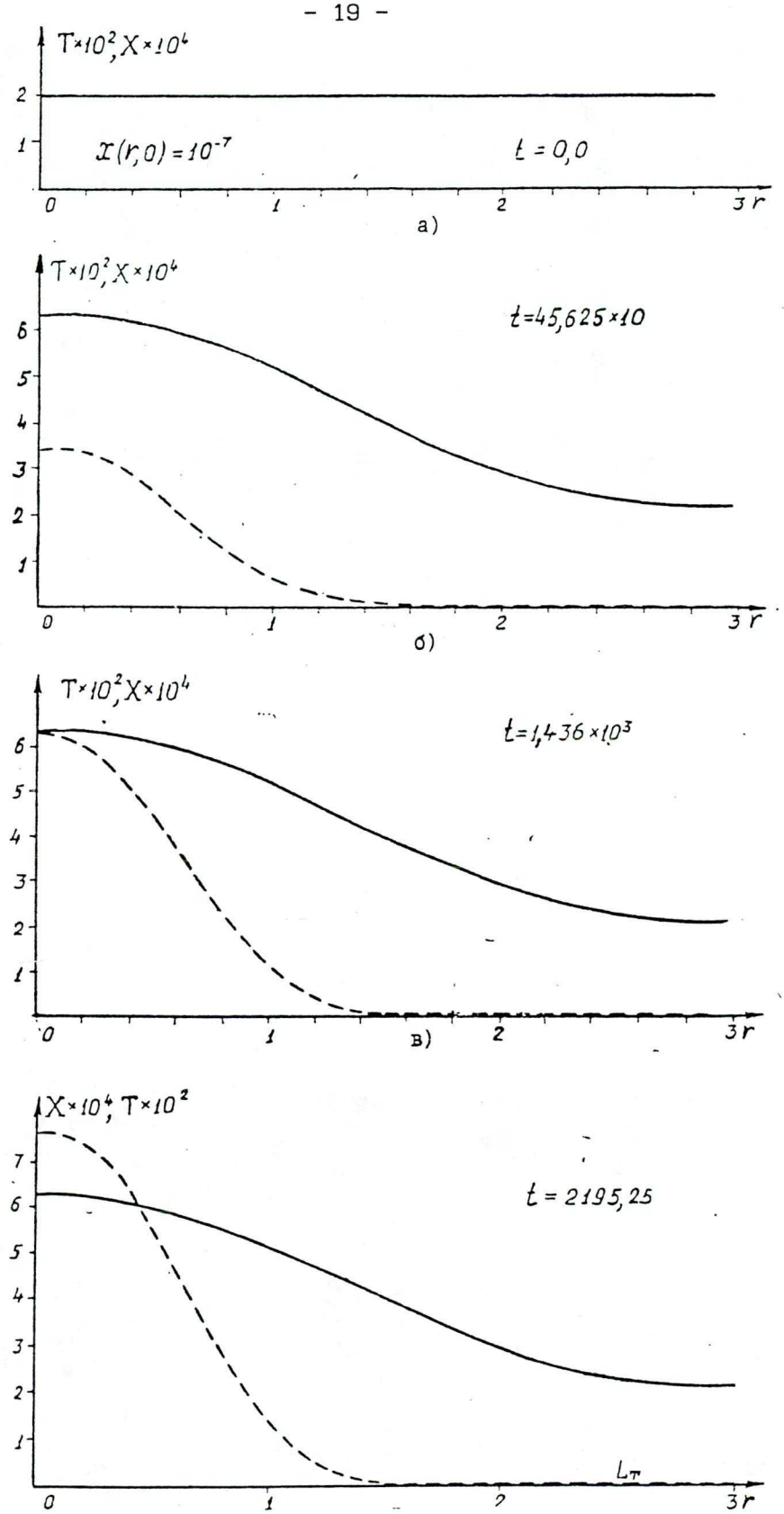
A rendszer viselkedését meghatározó stacionárius állapotok a zéró-izoklinák metszéspontjainál találhatók. A legérdekesebb az az eset, amikor az f(T) függvénynek maximuma és minimuma is van (N-alakú), a g(T) pedig növekvő függvény ($z<1$ és $T_d>T_v$). Megjegyezzük, hogy az f(t) görbe N-alakú, ha

$$I < F(T_m) \qquad (2.4.8.)$$
$$f(T) = \beta(1-z)\exp(-z/T) + \delta T(1-T)$$

teljesül, ahol $F(T_m)$ az f(T) függvény maximuma.



2.4.1. ábra: A pont-rendszer zéró-izoklinjai a fázissíkon különböző típusú állapotot előidéző metszéspontokkal.



2.4.2. ábra: *A hőmérséklet és az oxidvastagság eloszlása a mintán az oxidáció kezdeti szakaszában*

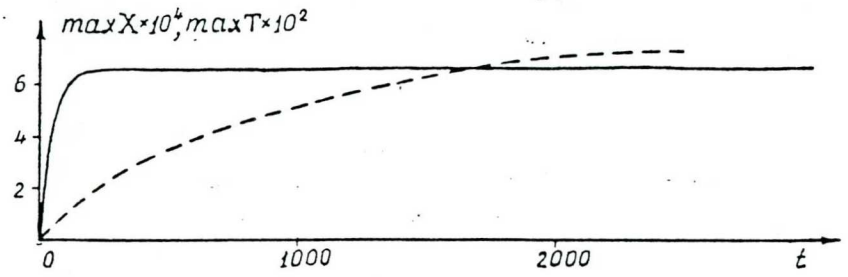
A 2.4.1. ábrán tipikus f(T) és g(T) görbéket láthatunk. Mint ismeretes [24, 41], az izoklinák I. és III. jelű metszéspontjai várakozó állapotnak, a IV. trigger állapotnak felelnek meg.

Ha a T "gyors" változó (I, α, β, δ értéke elég nagy), a II. jelű metszéspont önrezgő állapotnak felel meg (ez egyetlen instabil stacionárius pont). Ha I, α, β, δ csökken (vagy ami ugyanaz: az ℓ vastagság nő) a metszéspont stabillá válik, ami az autorezgések hiányának felel meg.

Ha a megvilágítás inhomogén, mind a négy típusú metszéspont egyidejűleg megjelenhet (a minta más-más pontjaiban). Ez egyértelműen a jelenlegi modell sajátossága.

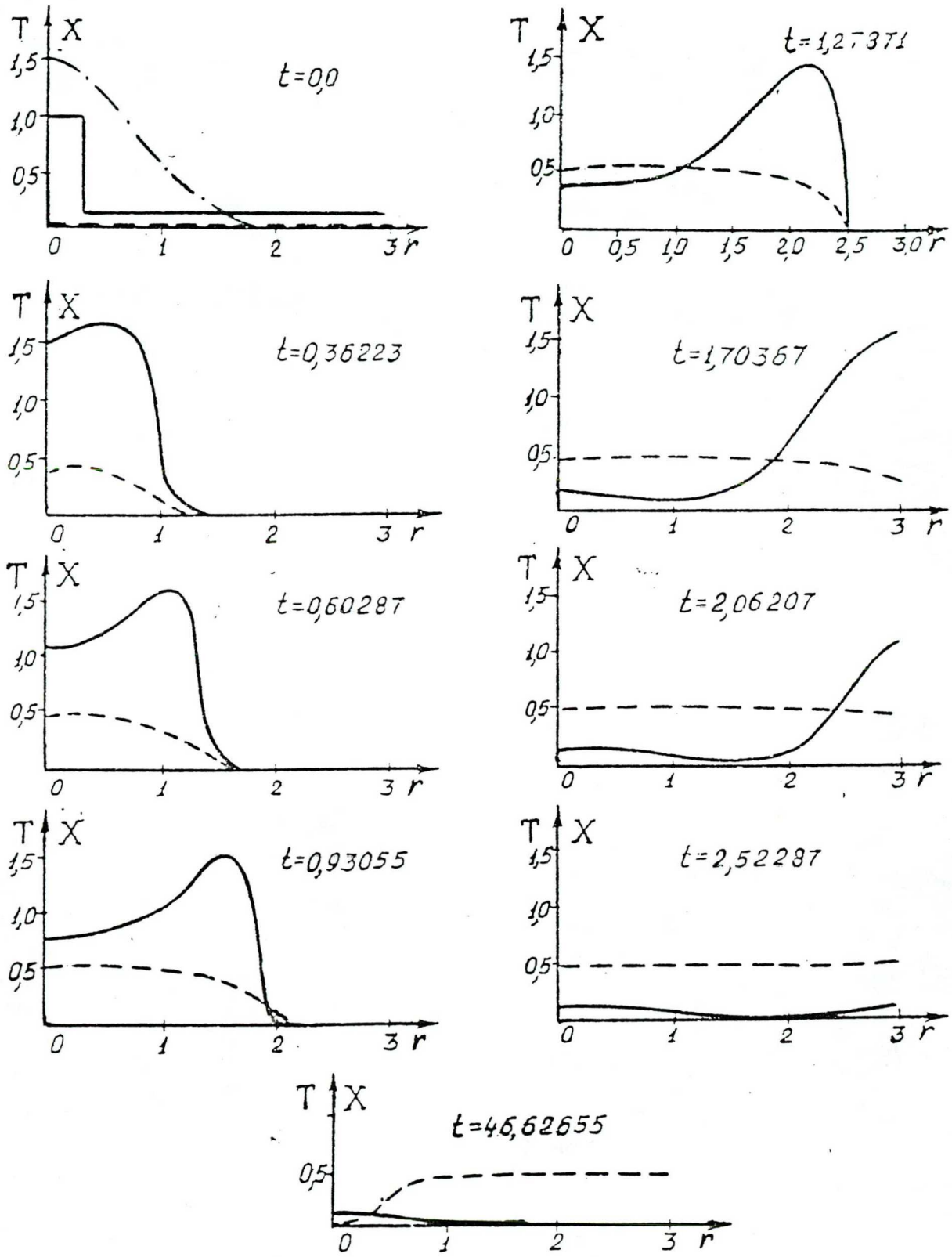
A számítógépes numerikus megoldások a 2.4.2. ábrán láthatók (**a.** a kezdeti állapot, **b.**,**c.**,és **d.** három további időpillanatban a hőmérsékleteloszlást (——) és az oxidréteg eloszlását (----) mutatja). Létezik egy τ_T karakterisztikus idő, amely alatt kialakul egy hőmérsékleti eloszlás, amely a továbbiakban nem változik (**b.**, **c.**, **d.**). A maximális hőmérséklet és a maximális oxidvastagság változását tünteti fel a 2.4.3. ábra, amelyen jól látható, hogy a hőmérséklet viszonylag gyorsan felvesz egy állandó értéket.

A 2.4.2. ábráról az is leolvasható, hogy az oxideloszlás félérték-szélessége a kúp növekedése közben nem változik. A 2.4.3 ábrán látható, hogy a szimmetriatengelynél az oxidréteg növekedése a parabolikushoz közeli törvény szerint játszódik le.



2.4.3. ábra: A maximális hőmérséklet és a maximális oxidvastagság az idő függvényében

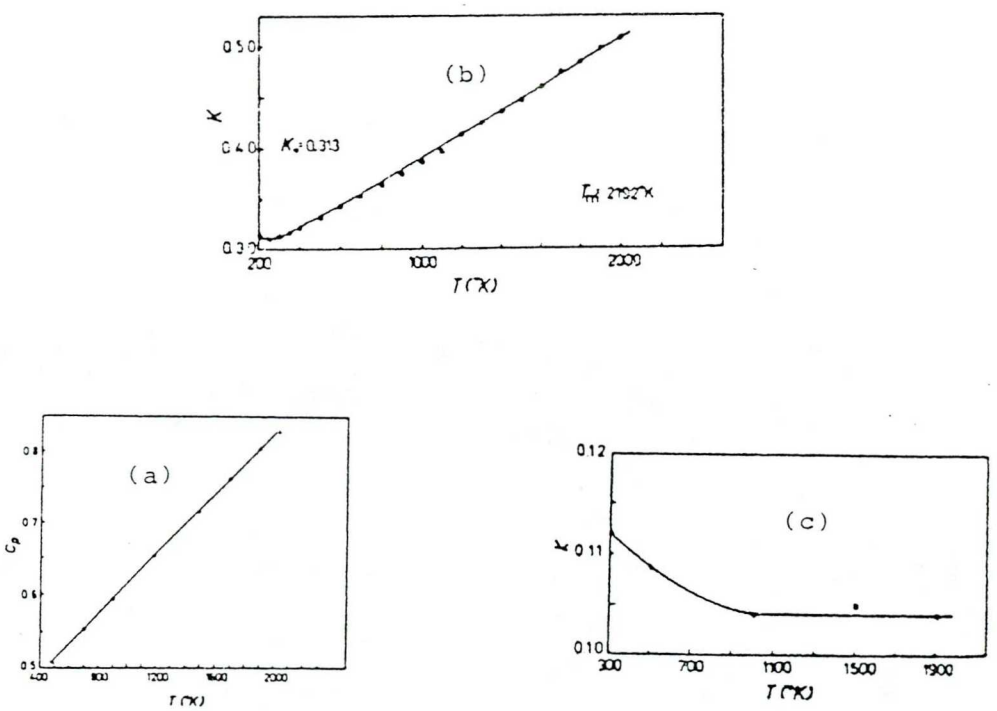
A modell további érdekes jelenséget is jósol, nevezetesen a pont-rendszer II. állapotának megfelelő esetben a centrumból kifelé haladó hullámot. A hullám kialakulását szemléletesen mutatják a 2.4.4. ábrák.



2.4.4. ábra: Haladó hullám kialakulása az elosztott rendszer önrezgő állapotában

2.5. A vanádium és a fontosabb vanádium-oxidok tulajdonságai

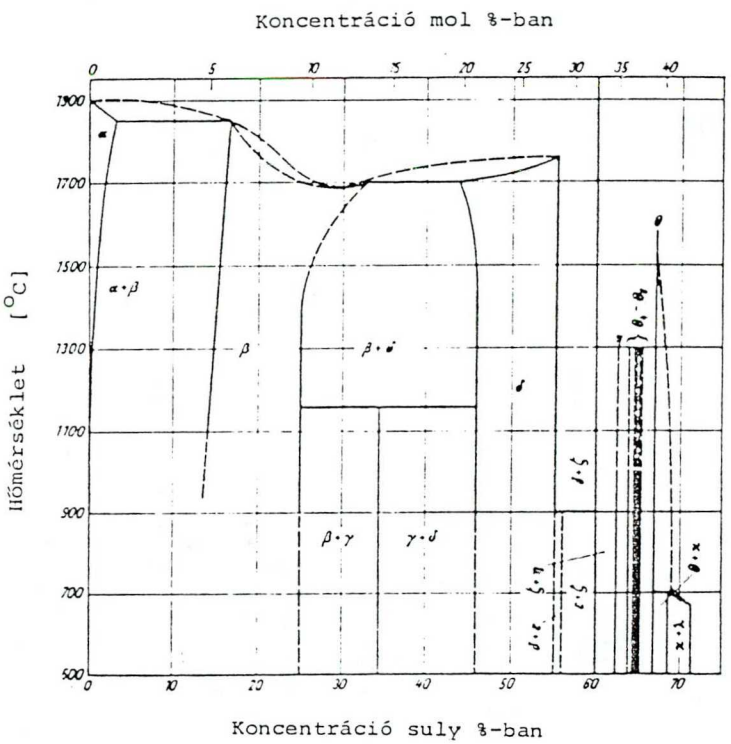
A V ezüstszürke szinű fém, amely a periódusos rendszer V.B oszlopába tartozik. Rendszáma 23, atomtömege 50,942; két fő izotópja a V^{51} (99,76 %) stabil, és a V^{50} (0,24%) instabil, $6 \cdot 10^{15}$ év felezési idővel [43]. Sűrűsége $6,1 \cdot 10^{3}$ kg m^{-3}. Tércentrált köbös kristályt képez, amelynek rácsállandója 3,028 Å, tércsoportja O_h^9. Olvadáspontja 1919 °C, forráspontja 3400 °C. A vanádium fontosabb hőtani jellemzőit a 2.5.1 ábra mutatja be, a hőmérséklet függvényében.



2.5.1. ábra: A vanádium fontosabb hőtani adatai a hőmérséklet függvényében. (a) a hőkapacitás, (b) a hővezető-képesség és (c) a hőmérsékletvezetési együttható

A V-O rendszer fázisdiagramját a 2.5.2 ábra mutatja be. A sztöchiometrikus vanádiumoxidok: a VO, VO_2, V_2O_3 és a V_2O_5, amelyek közül a pentoxid a legstabilabb. Ez utóbbi rombos rendszerben kristályosodik, tércsoportja P_{mnm} (D_{2h}^{13}). Elemi cellája két molekulát tartalmaz, rácsállandói:

a=11,510 Å , b=4,369 Å , c=3,563 Å .



2.5.2. ábra: A V-O rendszer fázisdiagramja

A rácsenergia $4,085 \cdot 10^4$ kJ mol^{-1}. A V_2O_5 sűrűsége 3357 kg m^{-3}, moltérfogata $2,56 \cdot 10^{-5}$ m^3, olvadáspontja 656 °C, forráspontja 2245 °C, párolgáshője 26377 J mol^{-1} a 700-1200 °C intervallumban, a párolgási entrópia 53,550 J mol^{-1} K^{-1}. A telített gőztér nyomása (Hgmm-ben) a következő formulákból származtatható:

$$\lg p = \frac{7100}{T} + 5{,}05 \qquad \text{(Kubaschewski, Evans) [20] ,}$$

$$\lg p = \frac{26200}{T} + 10{,}9 \qquad \text{(Fromm, Gebhardt) [20].}$$

Az oxidáció a parabolikus törvényt követi, az oxidációs konstans: $d = 1{,}3 \cdot 10^{-2}$ kg cm^{-2} s^{-1}, az aktivációs energia: 128 kJ mol^{-1}.

Az oxidáció közben látható különböző színek a keletkezett oxid telítettségére utalnak. A V(IV)-oxid pl.kék, kékesfekete, míg a V(V)-oxid amorf állapotban és oldatban sárga, kristályos állapotban viszont szürkésbarna. Az oxidáció 400-600 ^{o}C tartományában észlelt színek táblázata a 2.3. alfejezetben található.

3. KISÉRLETI BERENDEZÉSEK, MÉRÉSI MÓDSZEREK

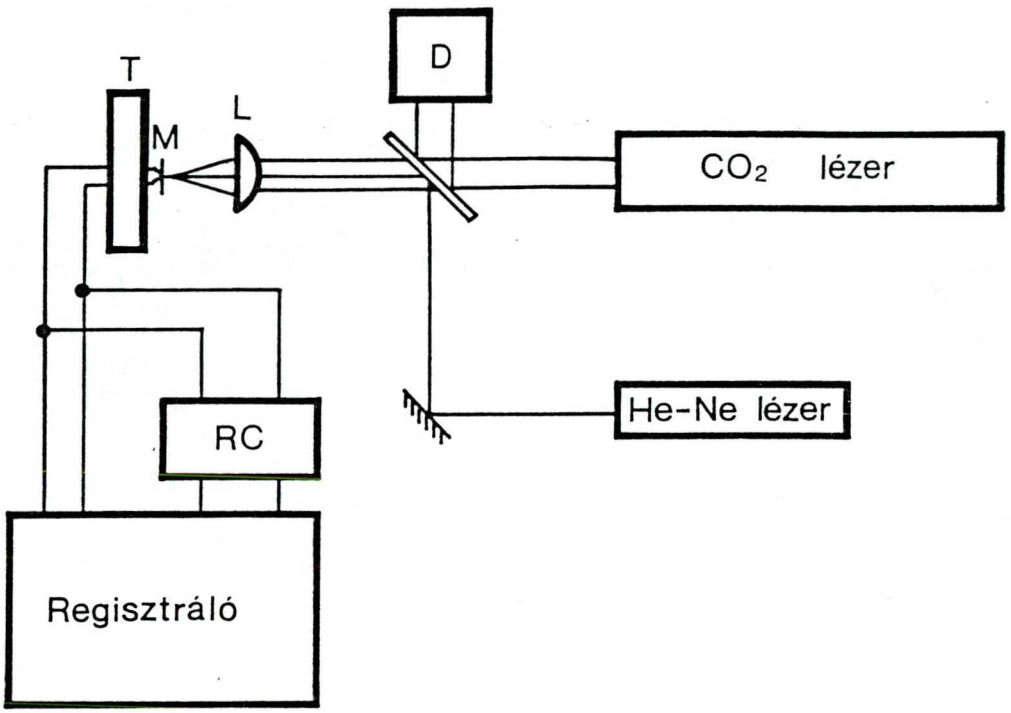
Kísérleti munkám főbb lépései a következők voltak:

- a minták előkészítése,
- a minták lézeres besugárzása,
- a keletkezett oxid vizsgálata (tömegmérés, optikai illetve pásztázó elektronmikroszkópos megfigyelés, keménységmérés, STM, stb.).

Jelen fejezetben a fenti sorrendnek megfelelően tárgyalom a különböző munkafázisok, és a hozzájuk kapcsolódó berendezések leírását.

A vanádium mintákat egy 0,3 mm vastagságú lemezből daraboltuk a szükséges méretre (a minták négyzet- vagy köralakúak voltak a feladat jellegétől függően). A gyári vanádium lemez (HICOL 6V) egyik felülete olyan egyenletes volt, hogy mikroszkópunkkal egyenetlenségeket nem tudtam észlelni, így a minta csiszolását nem tartottam szükségesnek. A feldarabolt mintákat alkoholba áztattam, majd mostam és szárítottam. Ezután megmértem a minták tömegét. Végül a minták hátsó oldalának középső részére felhegesztettem a termoelemeket, majd újra meghatároztam az így előkészített minta tömegét, és a mintát a termoelem segítségével a mintatartóba helyeztem. A besugárzás előtt a minta felületét újból oldószerrel mostam.

A vanádium fém oxidálására két elrendezést alkalmaztam, az egyik elrendezést a 3.1. ábrán mutatom be.



3.1. ábra: Kísérleti elrendezés

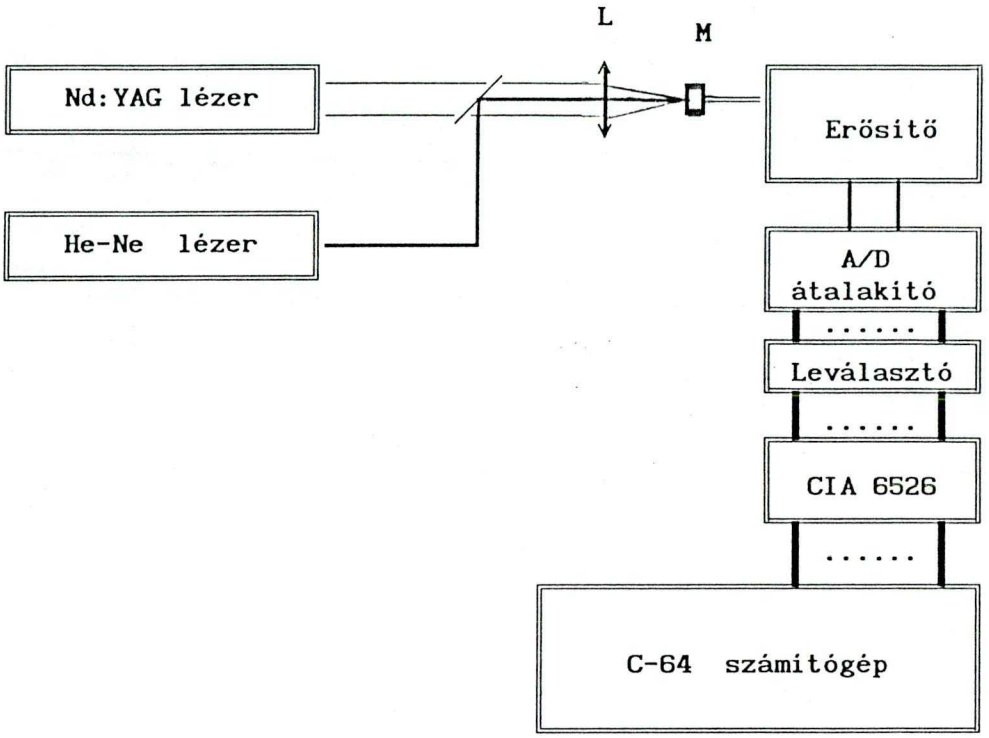
A minták melegítését folytonos üzemben működő CO_2 lézerrel végeztük. Az esetek egy részében egy LGN-703 típusú, 30 W teljesítményű lezárt csövű lézert; más esetekben egy TLS-60 típusú, gázáramoltatással működő, Tungsram lézert használtam, amelynek teljesítményét 3 W és 35 W határok között beépített elektronika segítségével lehetett szabályozni. A CO_2 lézer nyaláb tengelyébe egy kis teljesítményű (0,5 mW) He-Ne lézer-nyaláb volt csatolva, így a nyaláb irányát szabad szemmel is követhettük. A kősólap kettős szerepet töltött be: egyrészt becsatolta a He-Ne irányzófényt, másrészt a CO_2 lézer fényének egy részét a D detektorra irányította,

lehetővé téve ezáltal a teljesítmény mérését a besugárzási idő alatt is. A két nyalábot egy 2,5 inches ZnSe lencsével irányítottam a fém felületére. A minta pontos helyzetének beállítására a mintatartó elmozdításával nyílt lehetőség, miközben a He-Ne lézer előre jelezte a CO_2 lézer foltjának pontos helyét. A Chromel-Alumel termopár feszültségét egy 0,03 s időállandójú aktiv differenciáló áramkörre vezettem, majd a feszültséget és a deriváltját egy Kipp und Zonen BD-9 kompenzográf bemeneteire vittem. A termoelemeket előzőleg hitelesítettem: egyrészt egy hiteles Fe-Ko termoelemmel együtt kemencében melegítettem 100-800 °C tartományban, és a két termofeszültséget regisztráltam; másrészt a V_2O_5 irodalomból ismert olvadás illetve dermedéspontját határoztam meg a hitelesitendő termoelemmel. A differenciáló áramkör hitelesítése egy háromszögjel-generátor segítségével történt.

A mérések egy másik csoportját a 3.2. ábrán látható kisérleti elrendezéssel végeztem. Itt az infravörös lézer egy folytonos üzemben működő Nd:YAG lézer volt, amelynek 0,5 W-tól 350 W-ig tudtam a teljesítményét szabályozni. A nyaláb irányítása az előzőekhez hasonló módon elhelyezett HeNe lézer segítségével, illetve frekvencia kétszerező kristály felhasználásával volt lehetséges. A fénysugarakat speciális üvegből készült optikai elemekkel (kicsatoló lemez, prizma és lencse) irányítottam. A hőmérséklet-idő grafikon regisztrálása az előzőektől eltérően egy C-64 számítógéppel történt.

A C-64 alapgépként történő kiválasztását a mérés megtervezésének idején az olcsó ár indokolta, továbbá az, hogy ennek a gépnek a hardver és szoftver tulajdonságait a mérések megtervezésekor már ismertük [44]. (Jelenleg hasonló - természetesen összetettebb -

mérések előkészitésén dolgozunk, amely egy IBM AT-386 alapgéppel, 16 csatornás, 10 bites A/D átalakitóval müködik.)



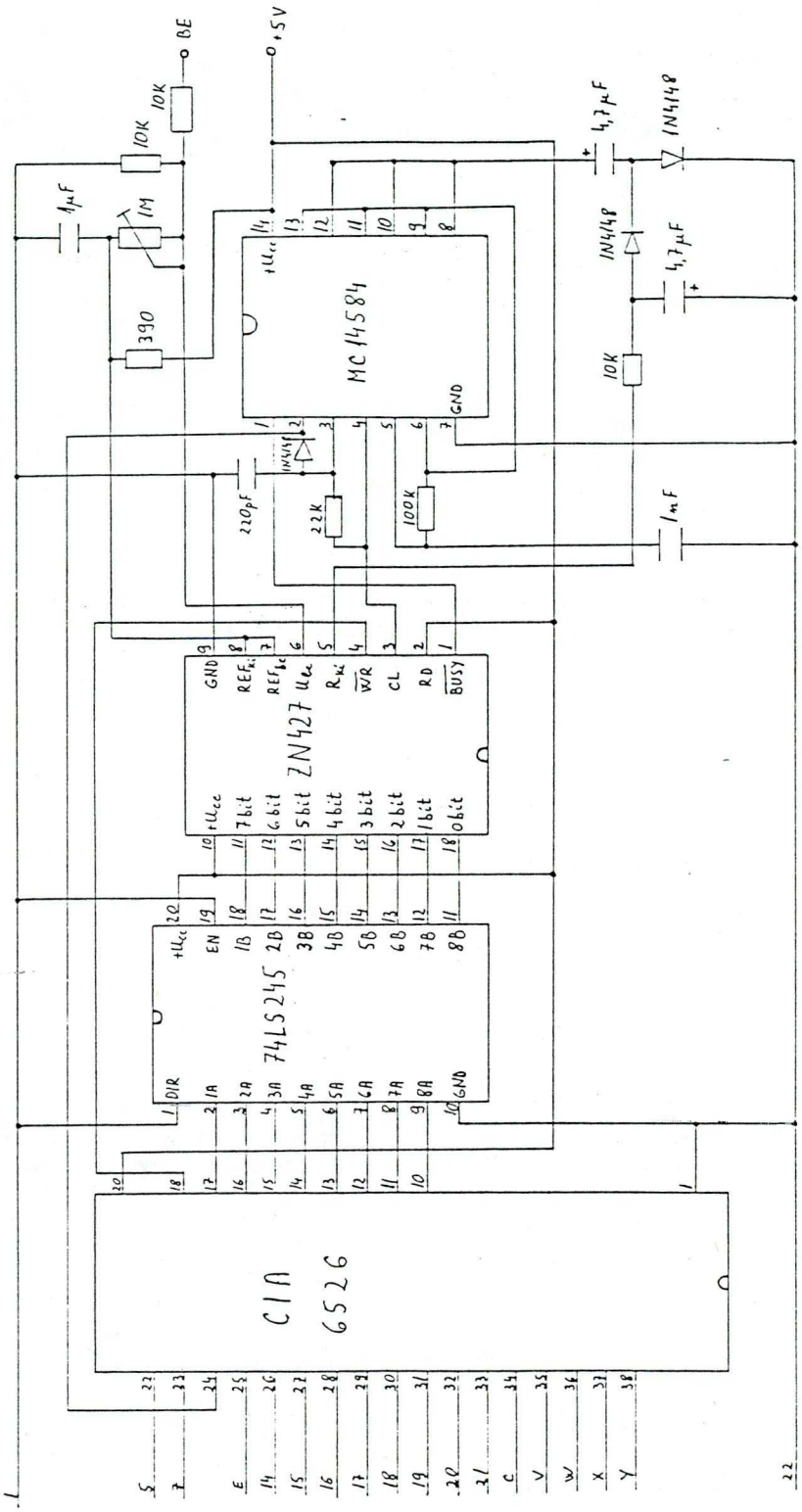
3.2. ábra: Kisérleti elrendezés számitógépes hőmérsékletméréssel

A leválasztó egység feladata az, hogy a gépet megvédje az esetleges külső áramköri zavarok esetén fellépő károsodásokkal szemben. A galvanikus leválasztást optocsatolók alkalmazásával oldottuk meg. A számitógép bővitő portjának, és igy egy külső CIA 6526 integrált áramkörnek a felhasználása azért volt szükséges, mert a gép felhasználói portjához egy X-Y asztalt mozgató interfész volt csatolva.

Az általunk felhasznált mérő-kapcsolás 8 bites A/D átalakitást tesz lehetővé a 0 - 5 V feszültség- tartományban. Ha a termoelem jelét

0 - 1300 ^{o}C tartományban kívánjuk felhasználni, akkor az ennek megfelelő 0 - 52 mV termofeszültségek rögzítésére van szükség. Az előerősítő megfelelő méretezésével elérhető, hogy az A/D konverter feszültségtartománya jó kihasználtságú legyen. Ideális esetben egy mérés felbontóképessége 1300 ^{o}C/265 ~ 5,1 ^{o}C, s ha a méréstartomány felét tudjuk csak kihasználni, akkor is 10 ^{o}C körül van. Megjegyezzük továbbá, hogy a hőmérséklet - ezzel a módszerrel több mérést végezve - akár foknyi pontossággal is meghatározható, mert a mérés közben fellépő hőmérsékletingadozások képesek a digitális jel 1-1 bittel történő megváltoztatására, s ilyen esetekben a mérési eredmények átlagértéke a valódi értékhez a felbontóképességénél is jobban közelíthet. Az előerősítő több csatornáját használtuk a különböző besugárzásoknál, de leggyakrabban a 90-szeres erősítésű csatornára volt szükség.

Az analóg jel digitális jellé történő átalakítása az un. A/D konverter feladata. Jelen esetben egy Ferranti gyártmányú ZN 427 jelű integrált áramkört alkalmaztam. Az átalakítás elve: a szukcesszív approximáció. A módszer kielégítő pontosságú és aránylag gyors (az A/D konverter egy átalakítást 10 μs alatt képes elvégezni); s nem elhanyagolható szempont: aránylag olcsó. Az IC további előnye, hogy a referenciafeszültség a hőmérsékletváltozással szemben nagyon stabil; és a CMOS ill. TTL áramkörökkel könnyen összeépíthető. Az átalakító, és a C-64 bővítő portjához kapcsolt áramkör rajza a 3.3. ábrán látható. A 74LS245 jelű integrált áramkör a külső áram- és feszültséglökésektől védi a CIA 6526 IC-t és a számítógépet. Az A/D konverter átalakítási idejét a kiolvasásnak és áttöltésnek mindig meg kell várnia, nehogy rossz adatot olvassunk a CIA megfelelő



3.3. ábra: A számítógépes mérés illesztőegységének blokk-diagramja

regiszterébe. Az időzítés egy start-stop oszcillátorral van megoldva, amelyet az MC 14584-es IC CMOS invertereiből hoztunk létre. Az oszcillátor periódus ideje kb. 5μs (R·C = 22kΩ·220 pF). Mivel az átalakítás ill. kiolvasás 9 órajelnyi időt vesz igénybe, így ez kb. 50 μs-ig tart. A mérések gyakoriságának csökkentését, ill. a speciális igényeknek megfelelő átlagolásokat a mérést vezérlő szoftver segítségével lehet megoldani.

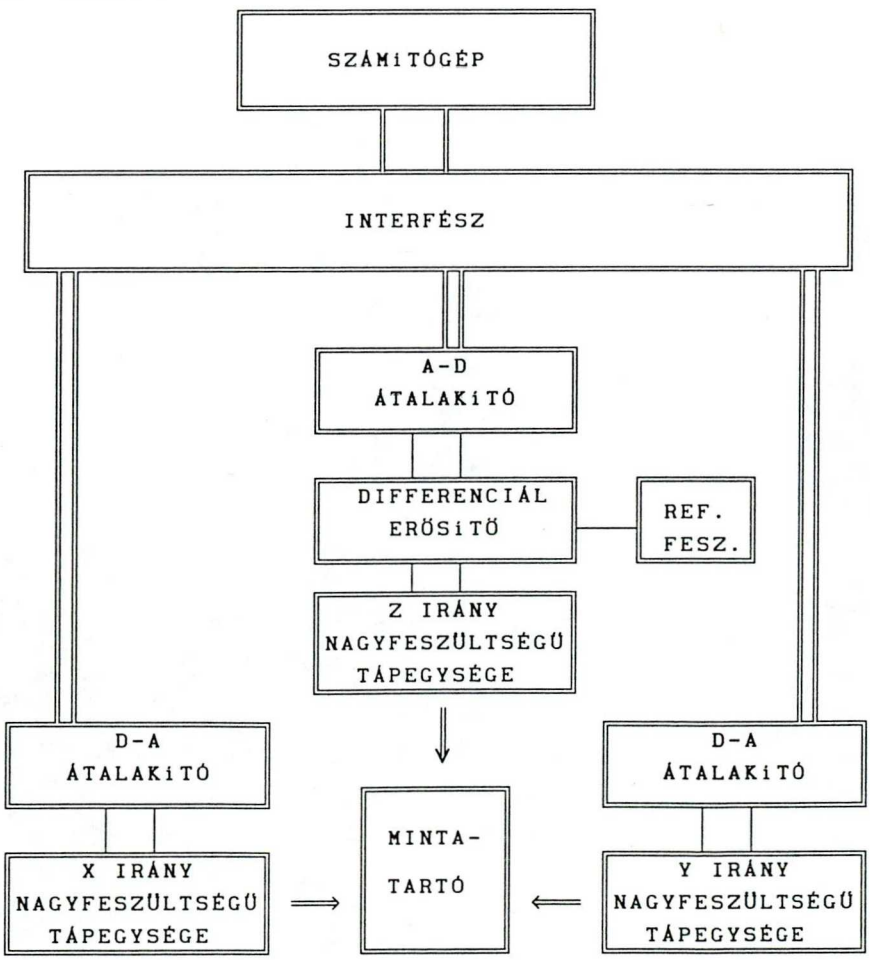
Az oxidációs folyamatok jellemzésének elterjedt módszere a visszamaradó minta tömegének meghatározása, amelyből a beépült oxigén mennyiségére, tehát az oxidációs folyamat sebességére lehet következtetni. A minta tömegét azért is fontos tudnunk, mert a minták nem tekinthetők végtelen kiterjedésűnek, így a minta hőkapacitása a besugárzás fontos paramétere lehet. Az általunk felhasznált analitikai mérlegek 10 g méréshatárúak voltak, és hét tizedesjegynyi pontosságú méréseket tettek lehetővé.

Az optikai mikroszkópos vizsgálatokat egy Olympus BHT-2 típusú fémtani mikroszkóppal végeztük. A mikroszkóp a közvetlen megfigyelésen és a fényképezésen túl lehetőséget biztosított a minta különböző pontjai között fennálló magasságkülönbségek meghatározására: a tárgyasztal magassága μm pontossággal elmozdítható volt, és a nagyobb nagyítású objektívek fókuszmélysége elegendően kicsi volt a helyzet pontos definiálására.

A pásztázó elektronmikroszkópos vizsgálatokat a JATE Kísérleti Fizikai Tanszékével együttműködő kutatóintézetekben készítették.

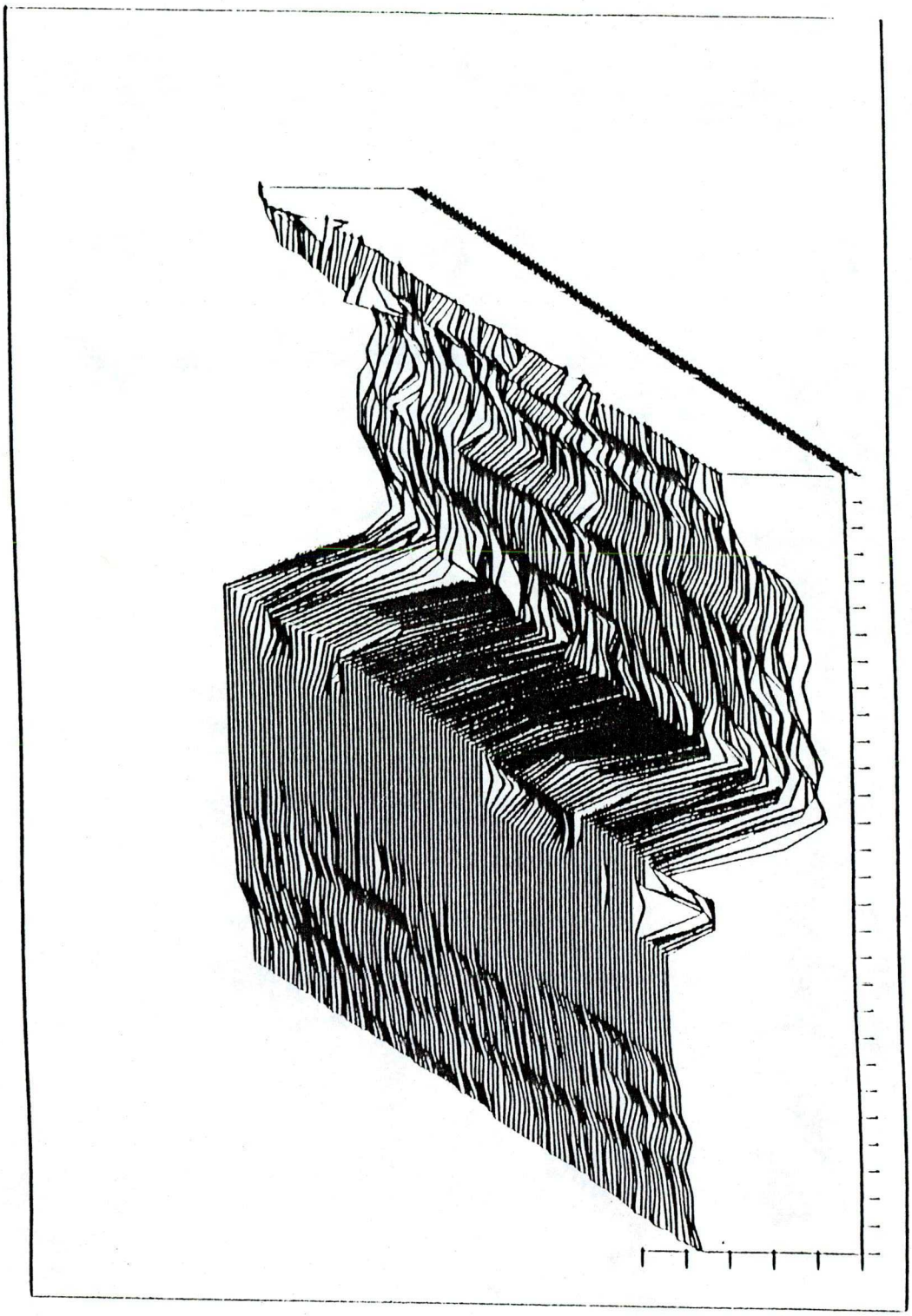
Az alagút mikroszkóppal készített felvételek a JATE testvéregyetemén, a Turkui Egyetemen, a Wihuri Fizikai Laboratóriumban készültek. A felvételek egy részét, és a kiértékeléseket a finn

kollégák útmutatása alapján magam készítettem. A módszer újszerűsége miatt röviden ismertetem a pásztázó alagút mikroszkóp (Scanning Tunneling Misroscopy, STM) működési elvét [44]: a vizsgálandó szilárd (jó elektromos vezető) anyag felületéhez atomi közelségbe tartunk egy hegyes wofram tűt. A tű hegyén lévő atom, és a felület atomjainak elektronfelhői részben átfedik egymást, s ha a minta és a szondaként alkalmazott tű közé külső feszültségforrást kapcsolunk, gyenge alagútáram indul meg. Az alagútáram nagysága igen erősen függ a minta és a szonda közti távolságtól; 0,1 nanométeres távolodás hatására az áramerősség tizedrészére csökken.

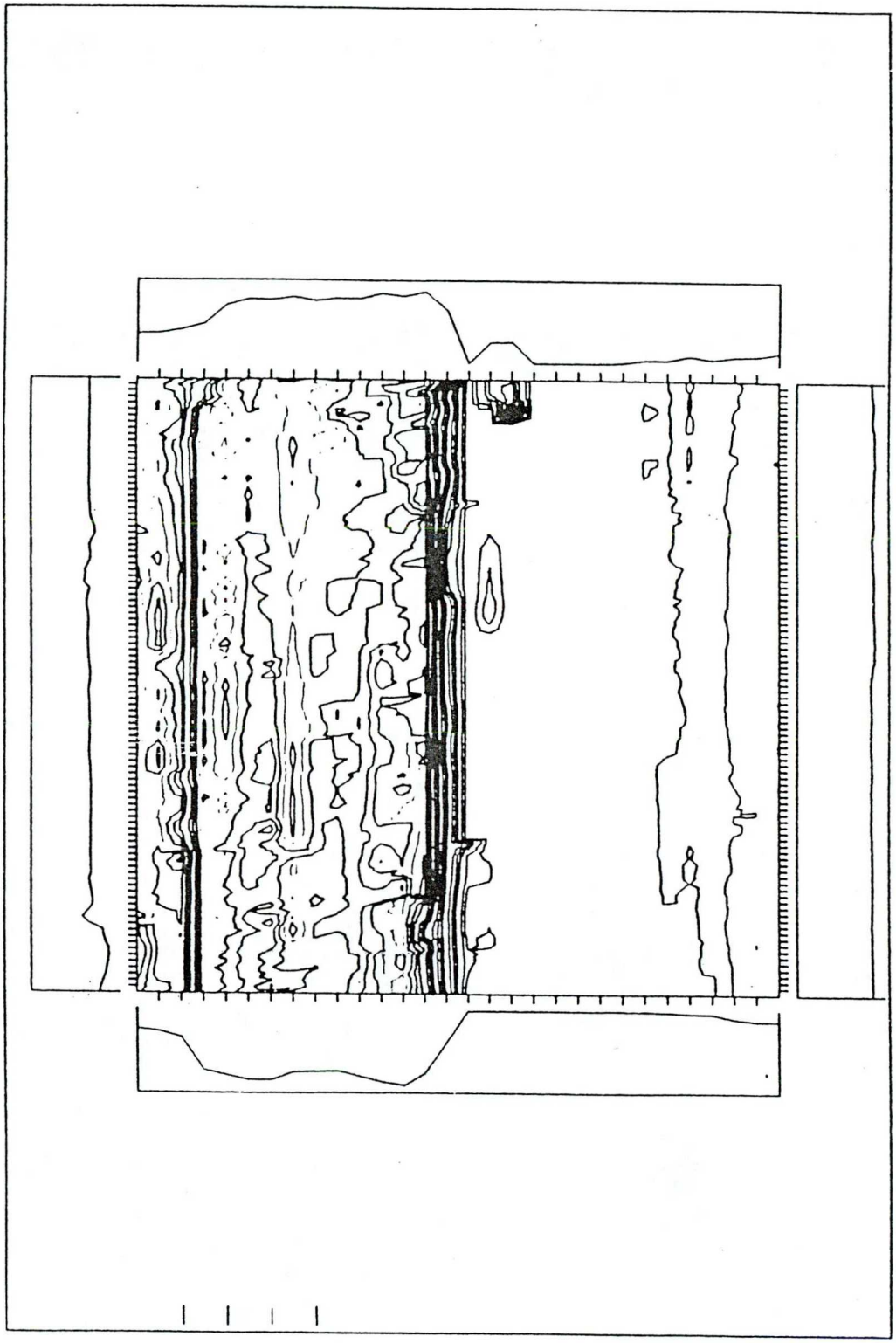


3.4. ábra: Az alagút mikroszkóp blokk sémája

Az alagútmikroszkóp lényegében egy mintatartó asztalból, egy csúcs-tartó és mozgató részből, valamint a vezérlő elektronikából áll (3.4.ábra). A mintatartó asztal X-Y irányú elmozdítását átellenesen elhelyezett piezokristály párok teszik lehetővé [45]. A peizokristályokra adott feszültségek egyben a helyzet definiálására is szolgálnak. A hegyet és tartóját egy ötödik piezokristály mozgatja úgy, hogy az alagútáram értékét egy előre megadott értéken igyekszik tartani. Az erre a piezokristályra adott feszültség értéke a számítógép segítségével magasság-adattá transzformálható. Végigléptetve az X-Y koordinátákat az általunk választott tartományon, a számítógép a magasságadatokat domborzati kép ill. szintvonalas ábra formájában rendszerezi. A 3.5. és 3.6. ábrákon lézerrel oxidált tantál lemez STM felvétele látható. Az 3.5.a és 3.6.a jelű ábrák a domborzat egy nézeti képét adják, míg a 3.5.b és 3.6.b jelű ábrák ugyanezeknek a domborzatoknak a szintvonalas ábrázolását szolgáltatják. A 3.5. ábra enyhén, a 3.6. ábra erősen oxidált vanádium mintáról készült. A felvételek a minta 100x100 nm-es részét ábrázolják, a függőleges tengelyen egy beosztás 20 nm-nek felel meg. A csúcsra kapcsolt feszültség 20 mV, az alagútáram 5,7 nA volt.

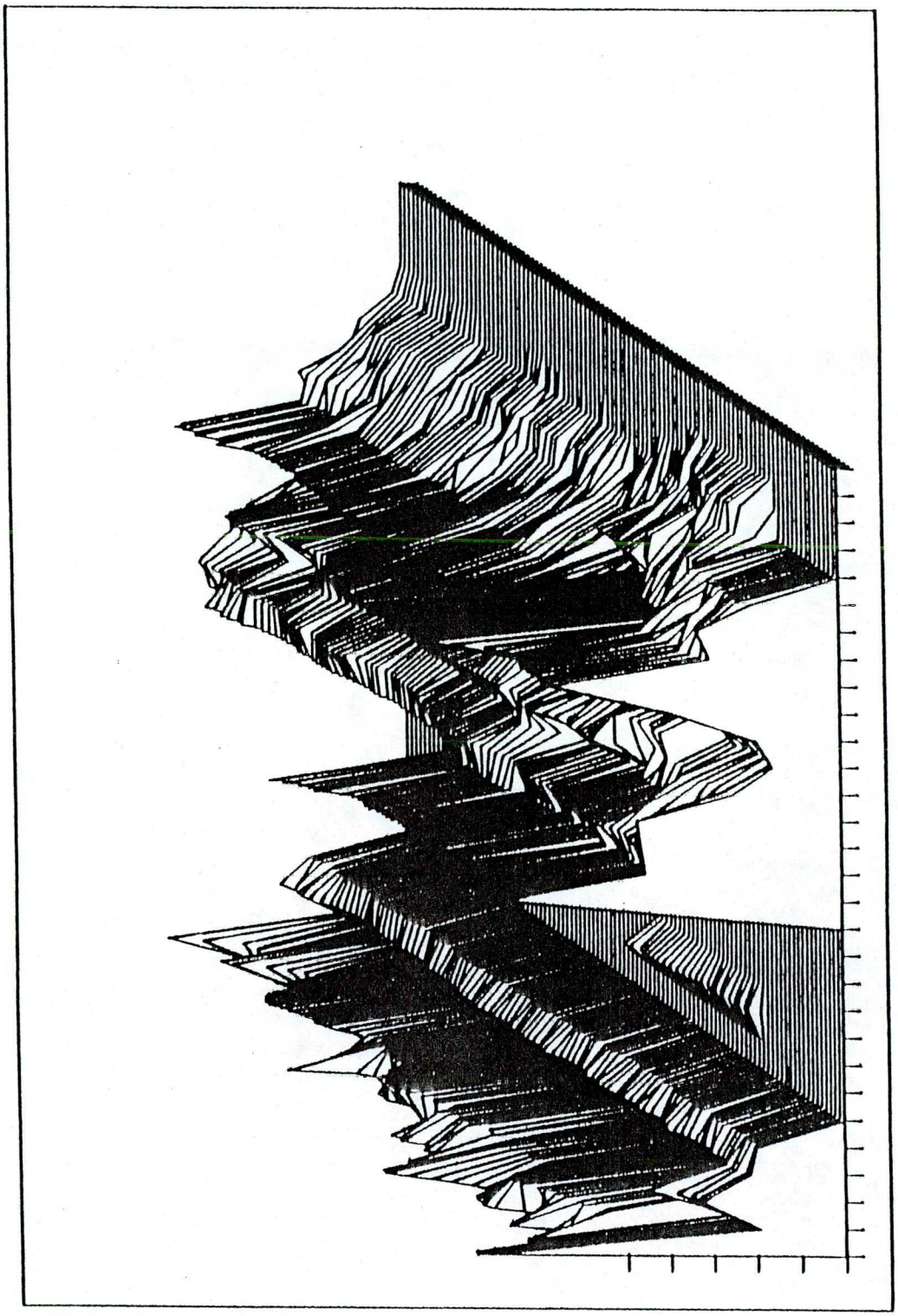


3.5.a. ábra: Tantál felületén kialakuló oxid STM felvétele (nézeti kép)

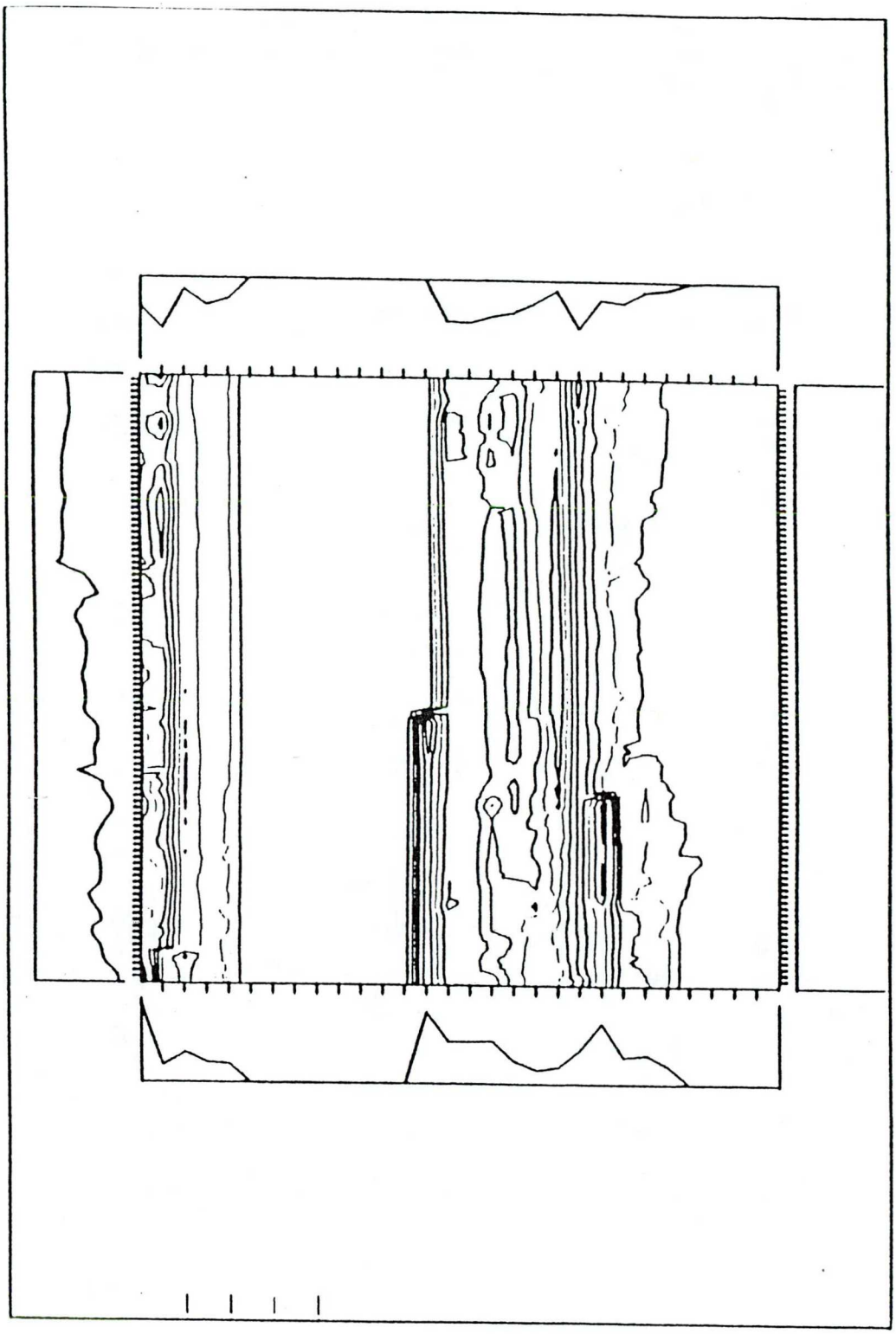


3.5.b. ábra: Tantál felületén kialakuló oxid STM felvétele

(szintvonalas ábrázolás)



3.6.a. ábra: Tantál felületén kialakuló oxid STM felvétele (nézeti kép)



3.6.b. ábra: Tantál felületén kialakuló oxid STM felvétele

(szintvonalas ábrázolás)

4. KISÉRLETI EREDMÉNYEK

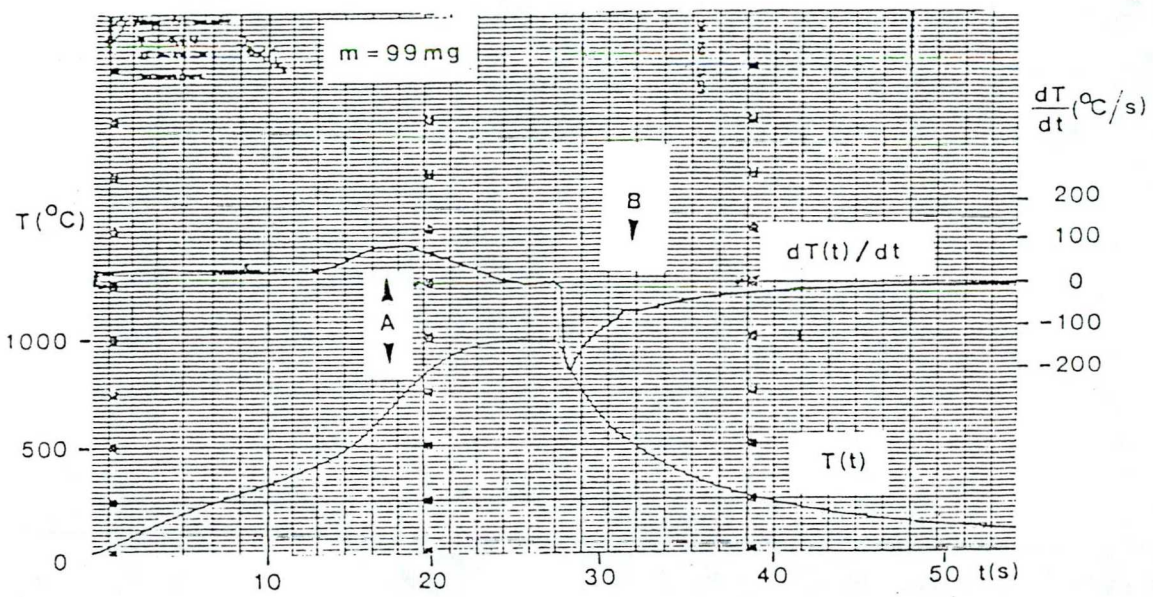
4.1. Az oxidációs folyamat kinetikája, az oxidációs konstansok meghatározása

Mint ismeretes az oxidációs folyamat legfontosabb paramétere a hőmérséklet, mert a reakció Arrhenius típusú ($d \sim \exp(-T_d/T)$. A hőmérséklet időbeli változásának ismeretében a minta és az oxidációs folyamat egyéb tulajdonságaira is következtetni tudunk. A további számítások elvégzéséhez szükséges hőmérséklet-idő függvényt a mintába hegesztett termoelem feszültségének rögzítése után kalibrációs diagramok segítségével számíthatjuk. A mérés megtervezése során a következőkre kell különös figyelmet fordítanunk: a termoelem hőkapacitása és az általa elvezetett hőmennyiség elhanyagolható legyen a minta hőkapacitásához, illetve a többi hőmennyiséghez képest; a minta termikusan vékony legyen ($d^2/a << 1$); a regisztrálóberendezés relaxációs ideje ne haladja meg a kémiai és termikus folyamatokra jellemző relaxációs idő értékét. Mivel a későbbiek során az abszorpcióképesség meghatározásához a hőmérséklet idő szerinti első deriváltja is felhasználásra kerül, a mérések egy részében egy aktív RC-szűrőn átbocsájtva a termoelem jelét, a $dT/dt=f(t)$ függvényt is regisztráltuk. A 4.1.1. ábrán a I. kísérleti elrendezés segítségével rögzített jeleket láthatjuk. Mindkét görbén megfigyelhetjük, hogy a hőmérséklet változásai a homogén esethez nagyon hasonlóak. A mintát kezdetben a lézer gyorsan felmelegíti, ezután a veszteségek növekedésével a melegedés üteme igen lecsökken, majd az **A** pont környékén (~500 ^{o}C) megindul az oxidáció. Az oxidációs folyamat

felgyorsulása két módon is gyorsítja a minta melegedését:

a., exoterm reakció révén emelkedik a hőmérséklet, melynek hatására a reakciósebesség jelentősen megnövekszik,

b., egy másik pozitív visszacsatolás abból adódik, hogy a fém-oxidok fényelnyelő képessége sokszorosa a fémekének, így a kis mennyiségű oxid megjelenése is jelentős mértékben növeli az elnyelt lézerteljesítményt.



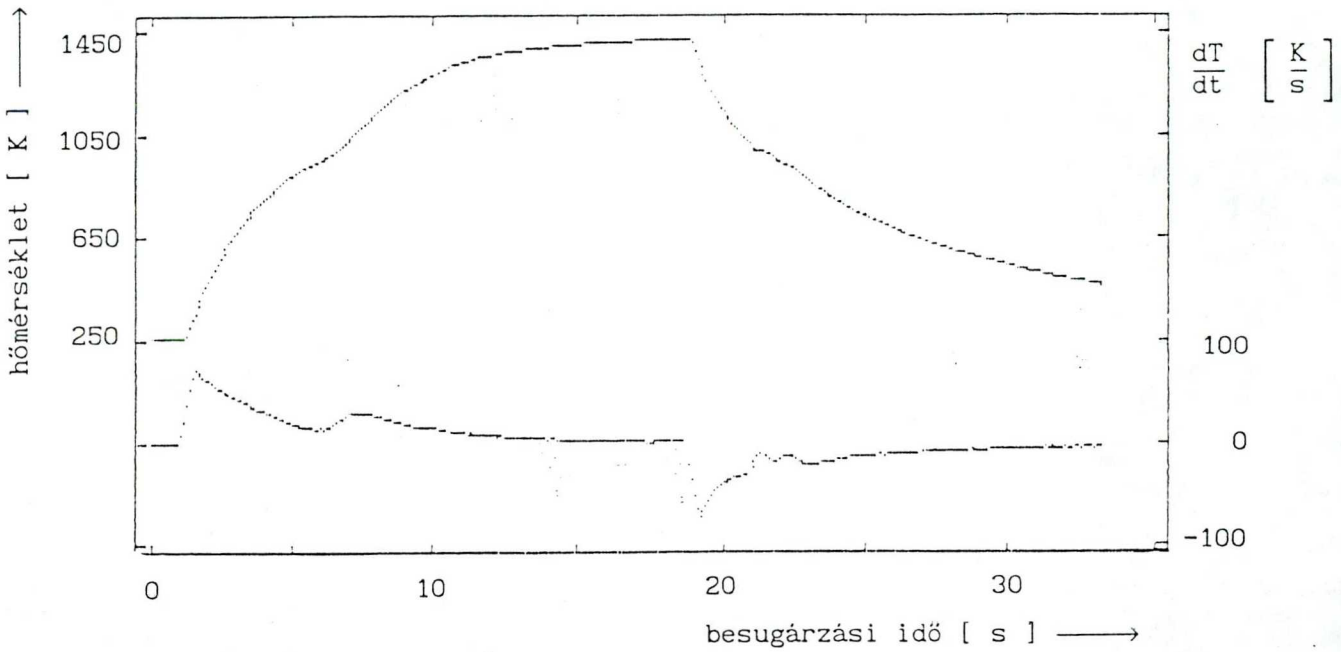
4.1.1. ábra: A minta hőmérséklete, és annak idő szerinti deriváltja az idő függvényében

(A kompenzográf ábrájának kicsinyített mása)

A hőmérséklet növekedésével a veszteségek megint növekednek, majd beáll egy stacionárius hőmérséklet. A lézer kikapcsolása után először az imént említett folyamatok megfordítottjaként a hőmérséklet gyors csökkenése látható. Amikor a keletkezett oxid mennyisége már nem számottevő, a lehűlés a Newton-törvényt követi. A **B** pont környékén

megfigyelhető eltérések az addig folyékony fázisú vanádium-pentoxid kristályosodásakor felszabaduló kristályosodási hővel magyarázhatók.

A 4.1.2.ábra felső részében a számitógépes kisérleti elrendezés segitségével regisztrált hőmérséklet-idő grafikon látható. A diagram alakja - természetesen - az előző ábrához hasonló.



4.1.2. ábra: A minta hőmérséklete, és annak idő szerinti deriváltja az idő függvényében

(A számitógép ábrája)

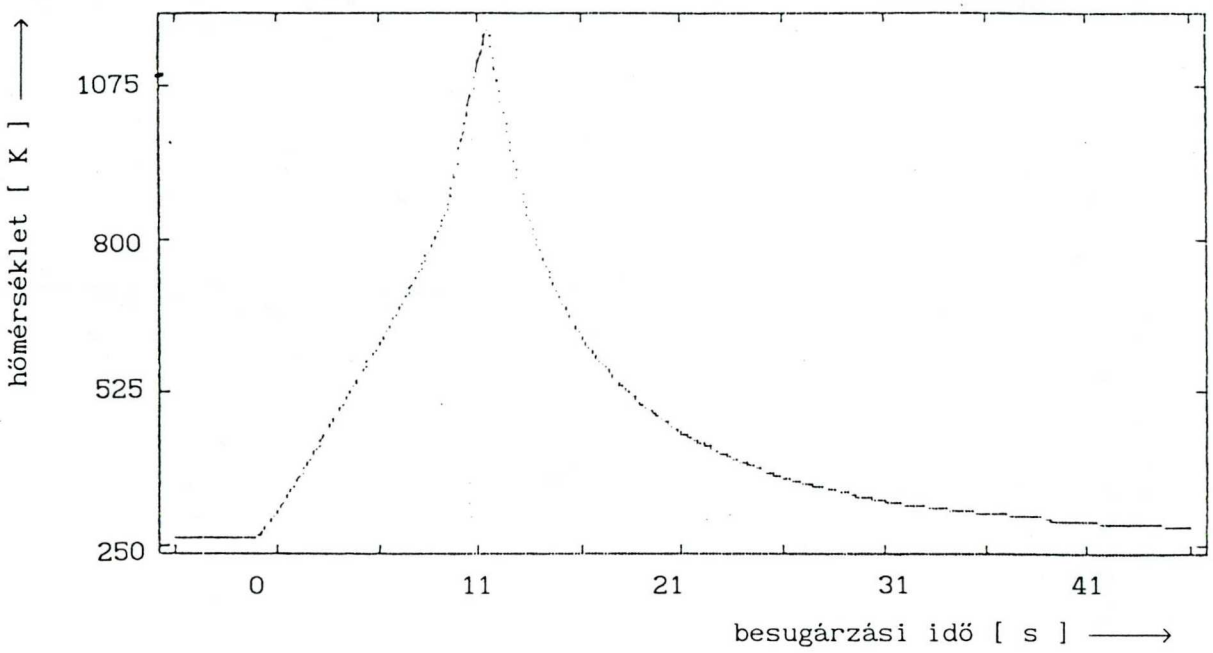
A mérés során az adatokat a lehető legnagyobb sebességgel (~11000 Hz frekvenciával) olvastuk ki a CIA chip megfelelő regiszteréből. A mérések időtartama (10-1000 s) alatt annyi adat gyült össze, amely a számitógépünk adat tároló kapacitását messze meghaladja; másrészt az általunk vizsgált folyamatokban nagyságrendekkel kisebb sebességü jelrögzités is elegendő. A későbbi adat feldolgozás is nagy gondot

jelentene ezernél több adat esetén. Céljaink eléréséhez egy olyan kis gépi kódú programot alkalmaztunk, amely az általunk kívánt sebességgel végezte a mintavételezést, mégpedig úgy, hogy minden egyes hőmérsékletértéket az általunk megkívánt hosszúságú méréssorozat átlagolásával állította elő.

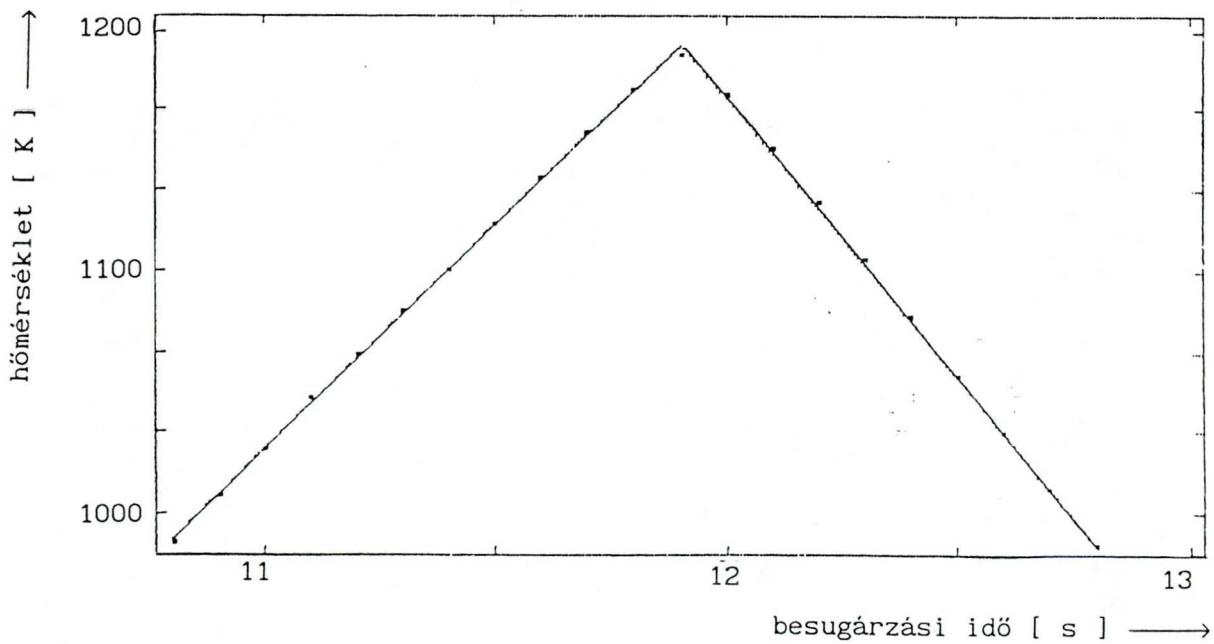
Az ábra alsó része a jel numerikusan előállított deriváltját mutatja be az idő függvényében.

Az analóg-digitál átalakítás kis felbontóképessége (8 bit) miatt a derivált értékei nagy ingadozást mutatnak, amennyiben a numerikus differenciált egyszerű különbségképzéssel állítjuk elő. Az általunk alkalmazott módszer: a deriváltat (adott időpillanatban) az adott pontra, az előtte és utána elhelyezkedő k db pontra (összesen tehát 2k+1 darab pontra) fektetett egyenes meredekségeként állítjuk elő. Itt n értékének különböző választásaival a görbén alkalmazott simítás mértékét tudtam változtatni. A módszer a kis felbontásból származó hibákat igen hatékonyan eltünteti, azokban a pontokban azonban, ahol a hőmérséklet gyorsan változik természetesen a valódi változásokat is elmossa, időben elnyújtva adja vissza, eltorzítva ezáltal a dT/dt grafikont.

A derivált-képzés egy speciális esete az oxidációs konstansok meghatározása közben lép fel. Az állandók meghatározására olyan méréseket kellett végeznünk, amelyek során a hőmérséklet nem érte el a fent említett stacionárius értéket, a lézert előbb kikapcsoltuk (4.1.3.ábra). A számításokhoz a visszamaradó minta tömegére, továbbá a hőmérséklet-idő grafikon meredekségére (a lézer kikapcsolása előtti, ill. utáni időpillanatokban) volt szükség.



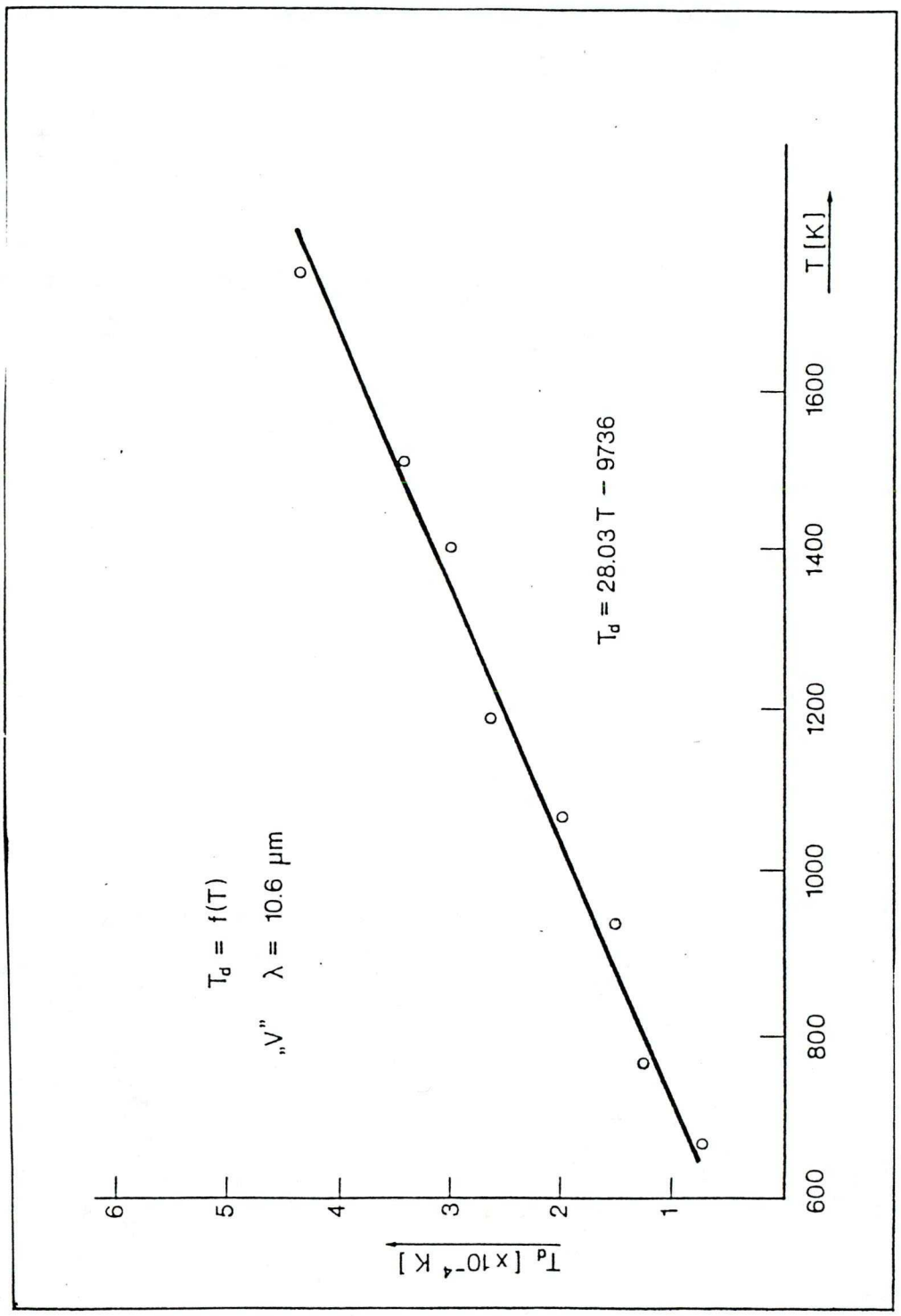
4.1.3. ábra: Oxidációs konstansok meghatározására szolgáló besugárzás hőmérséklet-idő grafikonja



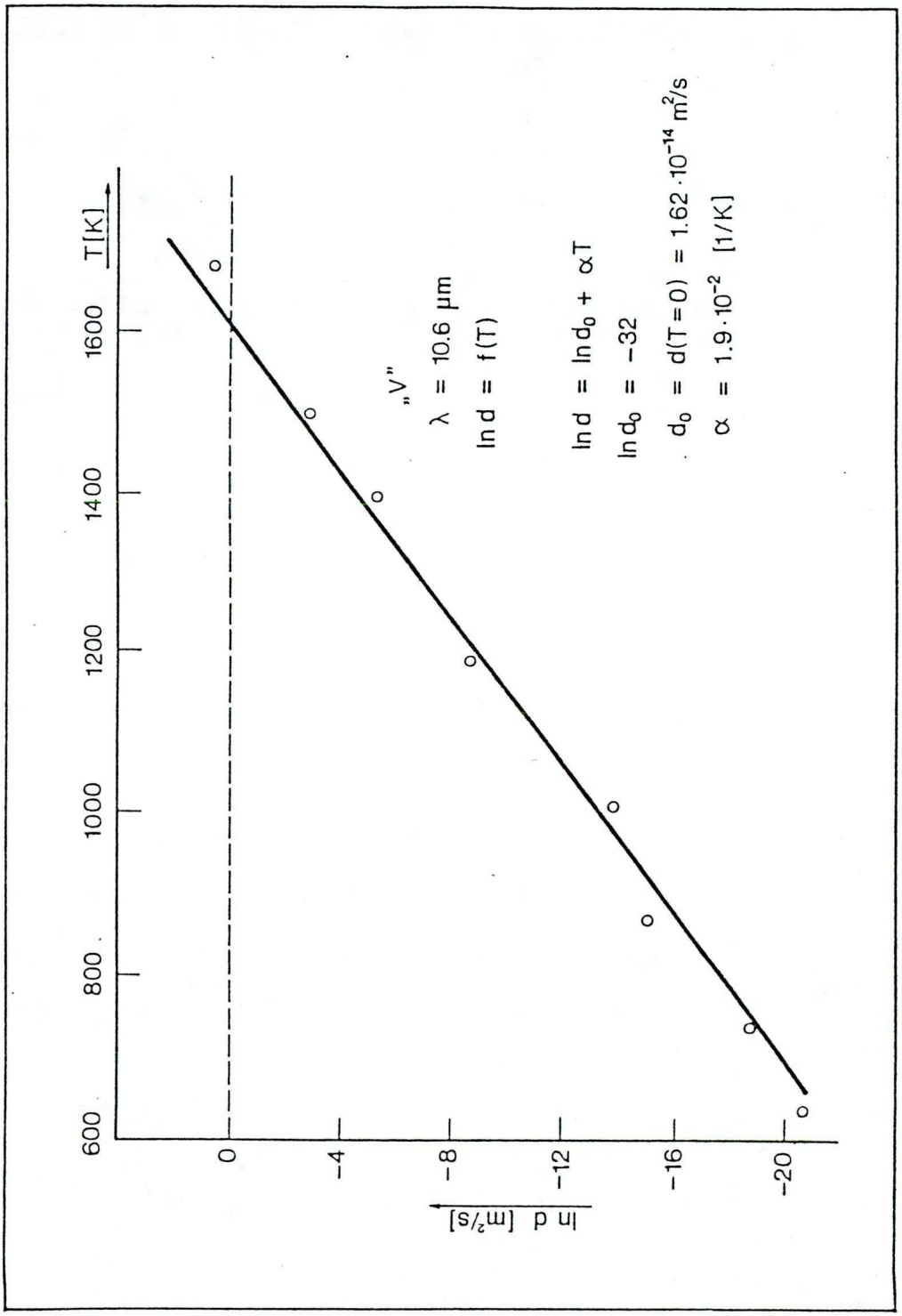
4.1.4. ábra: Deriváltak meghatározási módszere

A 4.1.4. ábrán látható, hogy a változás ezen a szakaszon jó közelítéssel lineárisnak tekinthető, a derivált értéke a csúcspont előtti és utáni pontokra fektetett egyenes meredekségeként definiálható. Az egyenes fektetésekor a csúcspont közvetlen közelében lévő néhány pontot figyelmen kívül hagytuk, mert a lézer kikapcsolása az alkalmazott méréssűrűség esetén nem mindig volt pillanatszerűnek tekinthető.

Az oxidációs sebesség és az aktivációs energia számított értékeit az idő függvényében a 4.1.5. ábrán mutatjuk be [45]. Látható, hogy az aktivációs energia értékei egy nagyságrenden belül változnak, s a "klasszikus" értékkel is összemérhetők; az oxidációs sebességi állandó értékei ellenben a hőmérsékletnek erős (exponenciális) függvényei, és a "klasszikus" értéket nagyságrendekkel meghaladják.



4.1.5. ábra: A vanádium lézeres oxidációja során mért aktivációs energia értékek a hőmérséklet függvényében



4.1.6. ábra: A vanádium lézeres oxidációja során mért oxidációs sebességi állandó logaritmusának értékei a hőmérséklet függvényében

Meg kell említenünk, hogy a klasszikus, kemencében történő oxidációra vonatkozóan a szakirodalomban nem találhatók hőmérsékletfüggő oxidációs konstansok. (Ez lényegében egyet jelent a Wagner-elmélet érvényességével.)

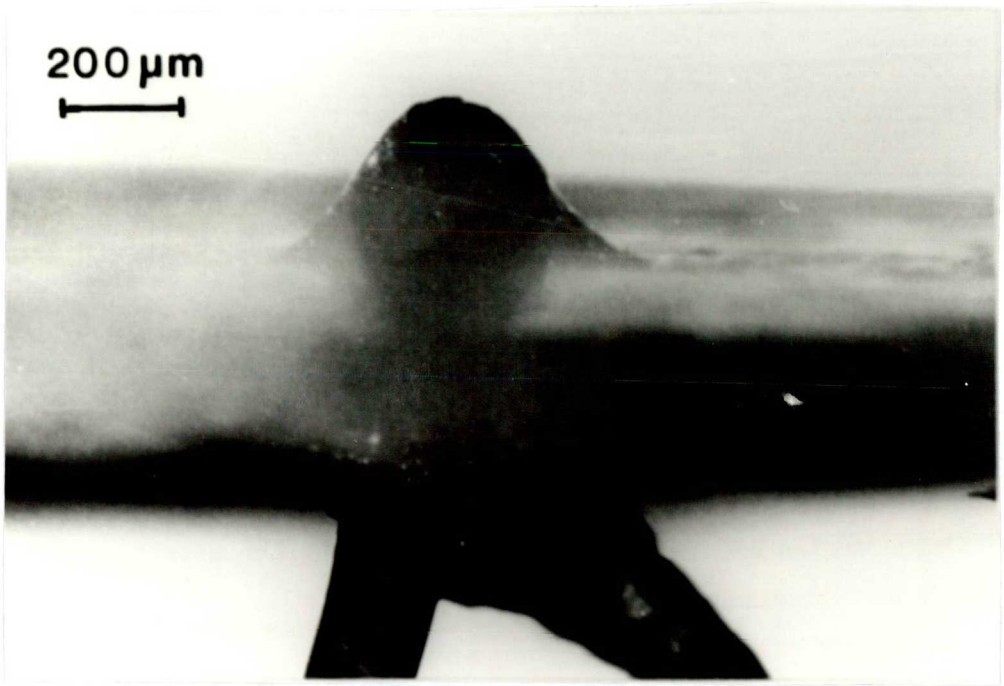
A lézeres, nem izoterm oxidáció esetén viszont jelentős eltérések tapasztalhatók a klasszikus esthez képest:

* a magasabb hőmérsékleti tartományban az oxigén ionizáltsági foka egynél magasabb;
* a lézerrel előállított V_2O_5 szerkezete erősen tagolt (nem egybefüggő), lehetővé téve ezáltal az oxigén beáramlását a fém-oxid fázishatár közelébe;
* a V_2O_5 olvadt állapotában különböző típusú áramlások jöhetnek létre, amelyek szintén a reakciópartnereknek a diffúziónál sokkal gyorsabb mozgását teszik lehetővé.

Megállapítható tehát, hogy az oxidációs folyamat ezekben az esetekben nem diffúzió-limitált, tehát a parabolikus oxidációs törvény alkalmazhatóságának alapfeltétele hiányzik.

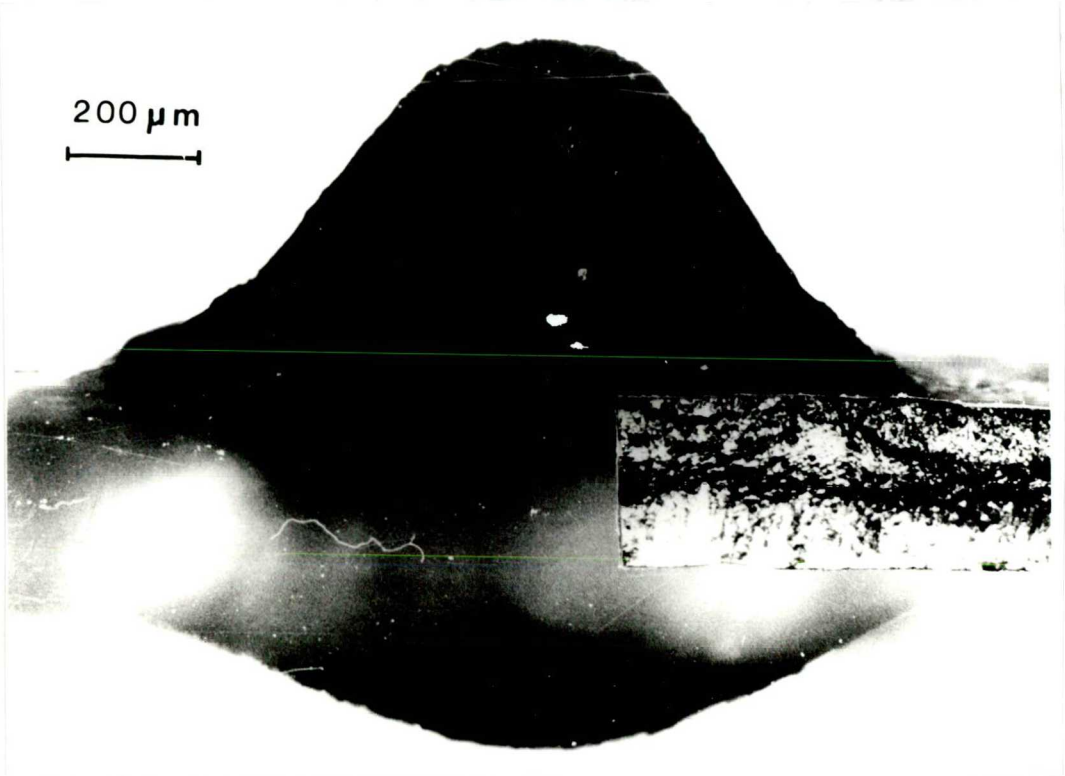
4.2. A keletkezett oxidréteg geometriája

A vanádium lemezek felületére fókuszált lézerfénnyel történő melegítése után a visszamaradó oxidréteg vastagság szerinti nem egyenletes eloszlást tapasztaltuk, nevezetesen a lézerfénnyel szemben kis oxid-halmocska nőtt ki a mintából (4.2.1.ábra) [46,47].



4.2.1. ábra : Fókuszált lézerfénnyel besugárzott vanádium minta és a termoelemek mikroszkópos felvétele

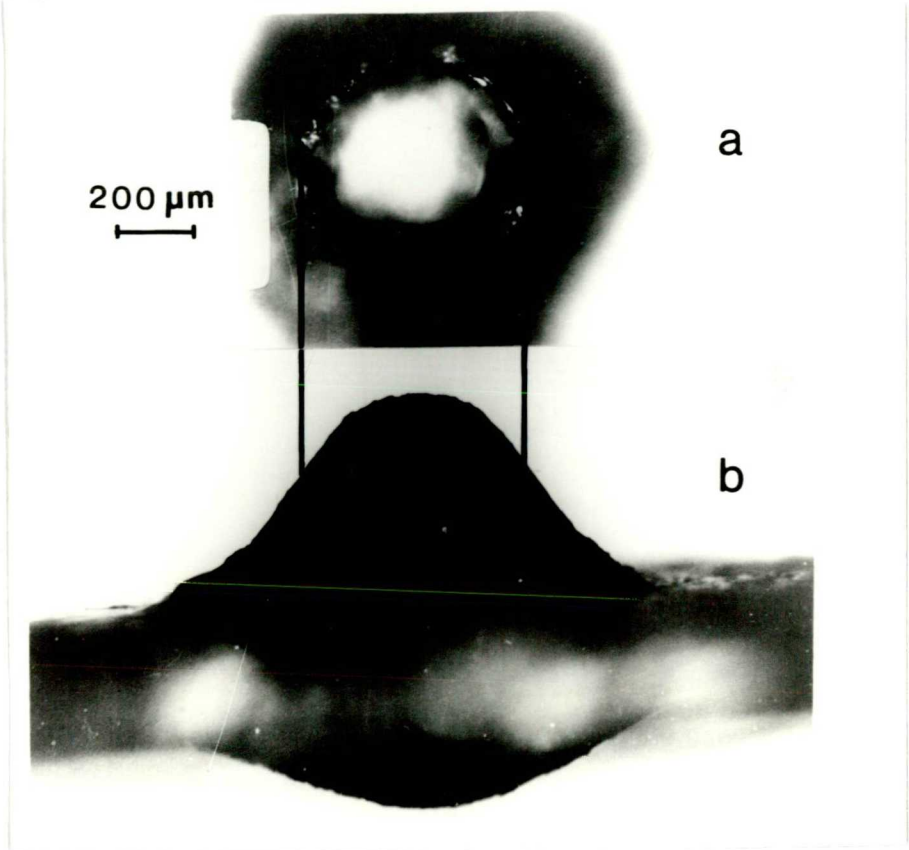
Megfigyelhető továbbá, hogy a minta hátsó oldalán ehhez hasonló, de méreteiben eltérő oxid-halom keletkezik. A minta egy ilyen részéről készült a 4.2.2. ábra. Az oxidált mintáról készült képbe bemontíroztuk az eredeti fémlap élének képét is. Jól látható a felvételen, hogy a kialakult csúcs vastagsága sokkal nagyobb, mint a besugárzott zónán kívül növekedett oxidrétegé, sőt az eredeti minta vastagságának is mintegy 2,5-szerese.



4.2.2. ábra : A termoelemtől távol növesztett csúcs oldalnézeti képe

A kialakult oxid-kúpocskákról kis mélységélességű objektívvel felülnézeti képeket készítettünk adott magasságokból, az így készített fotósorozatról leolvasva a megfelelő szélesség adatokat kúp alakja pontosabban meghatározható. Egy ilyen felülnézeti és a hozzá tartozó oldalnézeti képet láthatjuk a 4.2.3. ábrán. A keletkezett oxid geometriai eloszlása megfelel a 2.4.2. ábrán bemutatott elméleti eredményeknek.

Érdekes tény, hogy bár a folyamat döntő részt a V_2O_5 olvadáspontja fölötti hőmérséklettartományban játszódik le, az oxidkúpocska mégsem tud a függőlegesen elhelyezett minta felületéről lecsorogni, tehát a gravitáció hatása lényegében véve nem mutatható ki.



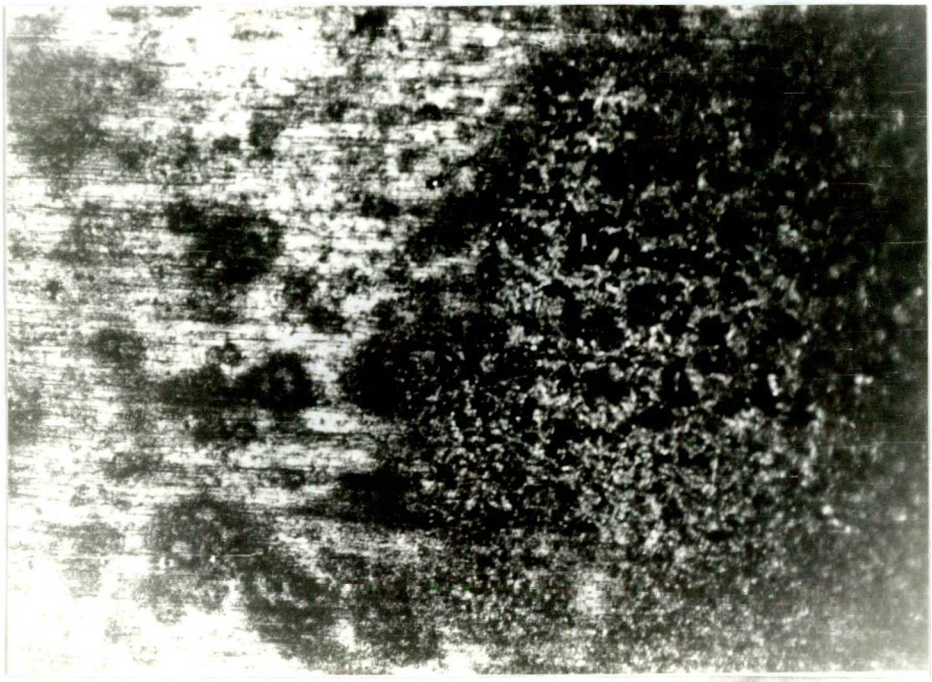
4.2.3. ábra : A csúcs oldal- és felülnézeti képe

További érdekes tapasztalatunk, hogy ha a mintánkat a tartóval együtt elmozditjuk a lézerfolthoz képest a sugárra merőleges irányok egyikébe, a kúp nem mozdul a mintával, hanem a lézernyaláb tengelyében marad. A jelenségek véleményünk szerint a jelentős hőmérsékleti gradienssel és a felületi feszültség ebből adódó változásaival vannak kapcsolatban. A felületi feszültség a növekvő hőmérséklettel csökken, és a folyadékcsepp akkor van egyensúlyban, amikor szabad energiája minimális. Az energiaminimum jelen esetben úgy állhat be, ha a legmagasabb hőmérsékletű helyen nyomja ki legnagyobb mértékben az őt fogva tartó "hártyát". Másrészt a magasabb hőmérsékletű helyen az oxidáció sebessége is nagyobb, igy tehát a hőmérsékletben és a felületi feszültségben fellépő különbségek alakitják ki az oxid

alakját; s ezek az inhomogenitások okozzák a csepp lézerfoltban maradását is. Ez utóbbi jelenség fellépésének az oxidkúp nagyságára nézve mind alsó, mind felső határát várhatjuk. Túl nagy kúp esetén ugyanis a gravitációs hatás nagyobb lesz a felületi feszültségből származónál, hiszen a gravitációs potenciális energia a sugár köbével, míg a hártya energiája a sugár négyzetével arányos. Az alsó határt akkor érjük el, amikor a kúp még olyan kicsi, hogy a fenti két hatás elhanyagolható az adhéziós erők hatása mellett. Túl nagy oxidcsepp esetén az lefolyhat a mintáról (ilyet nem figyeltünk meg); míg a kis csepp elmozdulását a mintatartóval kísérletileg is tapasztaltuk, nevezetesen az oxid a felületen vékony csík formájában maradt vissza. Megállítva az oxidációs folyamatot a kezdeti szakaszában, szintén ilyen kis helyhez kötött félgömböcskéket láthatunk (4.2.4. ábra), amelyek az oxidképződés gócpontjaiban alakulnak ki, majd később tovább növekednek és egy cseppé egyesülnek.

A folyamatot egy későbbi időpontban megállítva a visszamaradó oxid a 4.2.5. ábrán látható alakú, a teteje teljesen lapos.

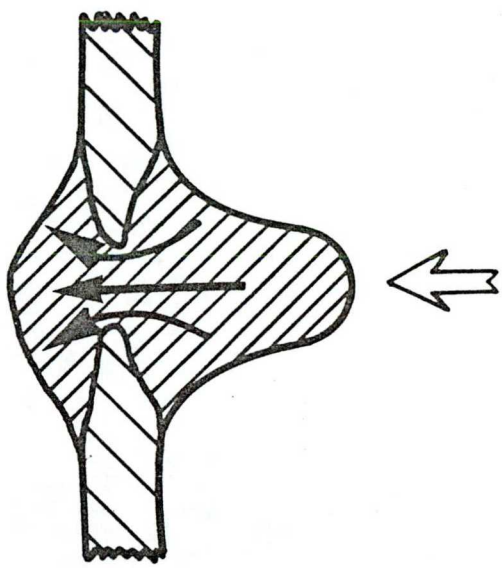
Az oxidkúp alakjának ilyen eltérése a hőmérsékleti profiltól azért lehet érdekes a számunkra, mivel ez a modell által is kimutatott önrezgő állapottal (2.4.4.ábra) van kapcsolatban.



4.2.4. ábra : Az oxidáció kezdeti fázisa

4.2.5. ábra : Az oxidnövekedés kezdeti szakaszáról készült oldalnézeti kép

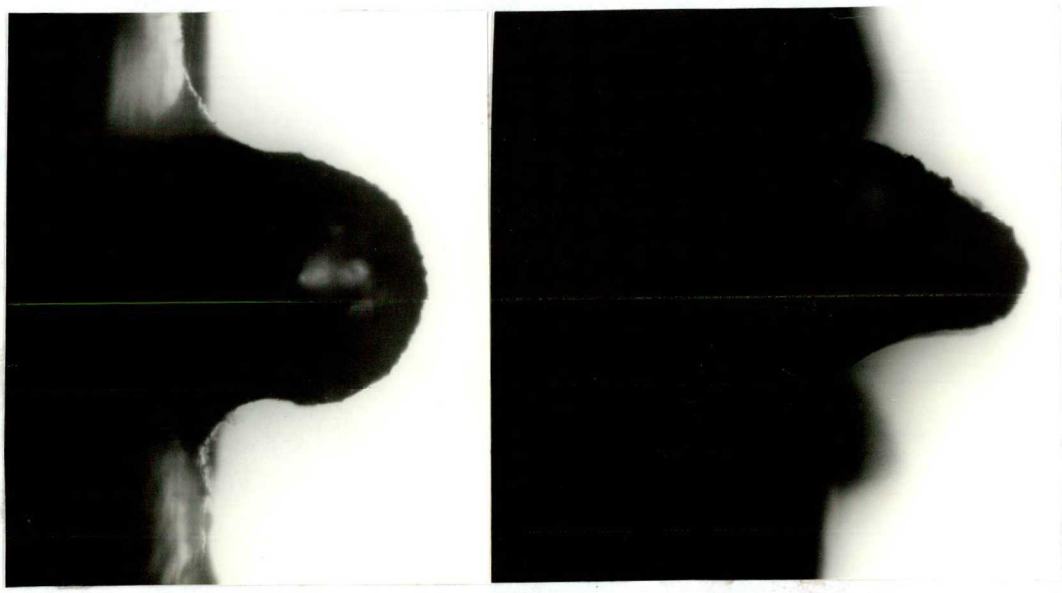
A minta további fűtése során elérhető, hogy a vanádium fém elfogyjon a két oxidréteg közül, ekkor a minta "kilyukad". Ebben az esetben az oxid gyors áramlását figyeltük meg a minta hátsó része felé. A folyamatot a 4.2.6. ábra segítségével szeretnénk szemléltetni, amely véleményem szerint magyarázatot ad a [41]-ben leírt hátsó oldali oxid-csúcs keletkezésre, amely jelenséget vanádium minta égetése során tapasztalták.



4.2.6. ábra : Oxid áramlás a minta hátsó oldalára

Összehasonlításként réz és szilicium mintákat is besugároztunk ~30 W lézerteljesítménnyel, inhomogén leképezés mellett. A vanádiumhoz viszonyítva nagyon lassú oxidáció figyelhető meg, amely azonban a réz esetében a pozitív visszacsatolás következtében (alkalmas paraméter-tartományban) jelentősen felgyorsulhat. A visszamaradó réz-oxid kúpocska a 4.2.7. ábrán látható. A szilícium oxidációja során

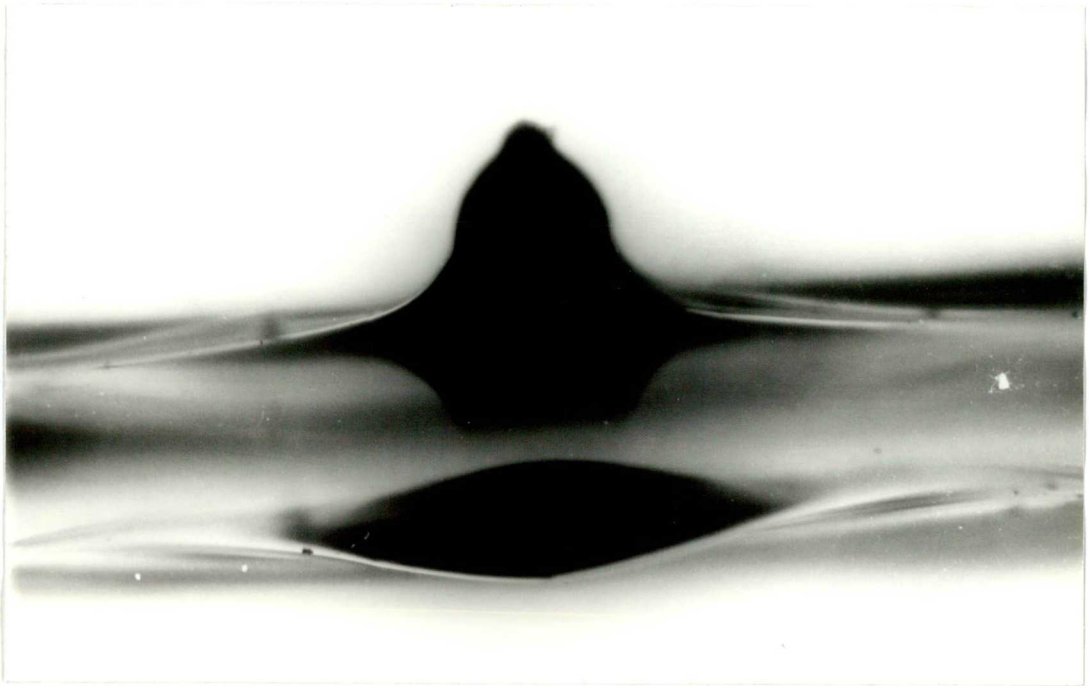
szintén tapasztaltunk a fentiekhez hasonló "oxid"-kúp növekedést [48], amely azonban az adott paraméterek mellett (10 - 30 W lézerteljesítmény, 10-1000 s besugárzási idő)



4.2.7. ábra : Inhomogén megvilágítás után réz mintán visszamaradó kúpocska kétféle oldalnézeti képe

- az irodalmi adatok alapján - semmiképpen nem tulajdonitható pusztán az oxigén beépülésének, viszont a keletkező oxidok szerepet játszanak a geometriai alak megváltoztatásában.

A folyamatra a következő magyarázatot adhatjuk: a besugárzási zóna a szilicium olvadáspontja (1410 °C) és a szilicium-dioxid olvadáspontja (~1700 °C) közötti hőmérsékletű a besugárzási idő jelentős hányadában, igy lehetőség van arra, hogy a keletkezett oxid oldódjon a folyékony szilíciumban, megváltoztatva ezáltal optikai tulajdonságait és felületi feszültségét is. Feltevésünket egyelőre analitikai módszerrel (pl. Auger-spektroszkópia) nem sikerült

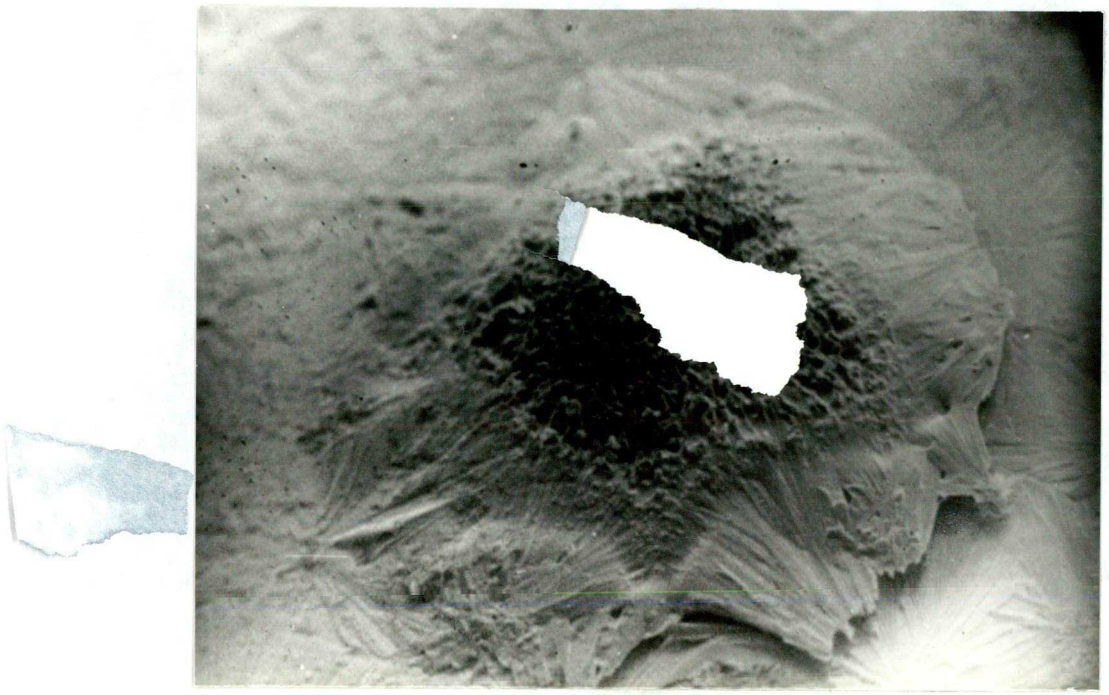


4.2.8. ábra : A besugárzott szilícium minta

ellenőrizni, de az előkísérletek során parabolikus jellegű növekedést tapasztaltunk. A 4.2.8. ábrán egy 30 W teljesítményű CO_2 lézernyalábbal 60 s-os időtartamban besugárzott Si minta profil-képe látható.

4.3. A keletkezett oxid szerkezete

Az inhomogén megvilágítás esetén a minta középpontjában és közvetlen környezetében a homogén esetben alkalmazott teljesítménysűrűségeknél három nagyságrenddel nagyobb értékek jellemzőek. (Ez számszerűen kb. 10^9 W cm^{-2} értéknek felel meg, míg az általunk felhasznált mintákat egyenletes megvilágítás esetén már 10^6 W cm^{-2} intenzitású lézerfény is rövid idő alatt teljes egészében



4.3.1. ábra : A vanádium minta felülnézeti képe elektronmikroszkópos felvételen

oxidálja, a minta a termoelemről gyorsan leválik és egy oxid-cseppé alakul.) A nagy intenzitású - ám térben korlátozott kiterjedésű - lézeres besugárzás hatását szemléltetjük a pásztázó elektronmikroszkóppal készitett 4.3.1. ábrán. A felvételt felülnézetből készitettük egy 90 mg tömegű mintáról, amelyet 35 W teljesitménnyel 25 s-ig sugároztunk be. Jól láthatóan elkülönül a minta középső részén a lézerrel megvilágitott zóna és a környezet, amit nem ért a sugárzás. A besugárzott zónán kivül a vanádium-pentoxid szokásos mozaik kristályos szerkezete figyelhető meg, a minta középső részén lévő dombocska viszont a [40]-ben leirtakhoz hasonlóan tagolt, tűs-oszlopos felépitésű kristályszerkezetet mutat. Az ilyen tagolt kristályszerkezet létrejöttéért a folyékony halmazállapotú V_2O_5 extrém

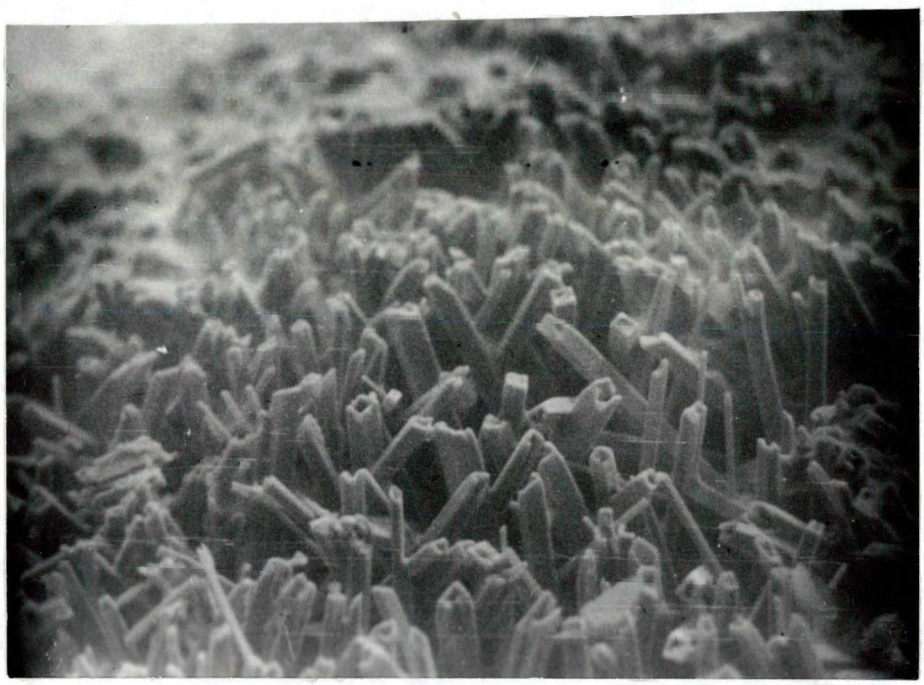
gyors lehülése a felelős [49]. A gyors lehülést ebben az esetben a középpont magas hőmérséklete miatt fellépő nagy kisugárzott teljesitményen kivül a minta alacsonyabb hőmérsékletű részei felé mutató hőmérsékleti gradiensek (10^5 K m^{-1}) is nagy mértékben elősegitik. (A minták helyi melegitésének a kristályszerkezetek átalakitására az acéledzések során is jó lehetőséget kinálnak a lézeres technológiák, ezzel kapcsolatos eredményeinkről [50,51]-ben számoltunk be.)

4.3.2. ábra : A nagyfelületű és a mozaik szerkezetű kristályok határa elektronmikroszkópos felvételen

Következő felvételünk (4.3.2. ábra) a besugárzott zóna szélső részéről készült. Ezt a képet azért tartom lényegesnek, mert itt a kialakulás különböző fázisaiban láthatók a tűs szerkezetű

mikrokristályok. Itt figyelhetjük meg pontosabban a kristály szerkezetének nagyon erőteljes változását a középponttól mért távolság függvényében.

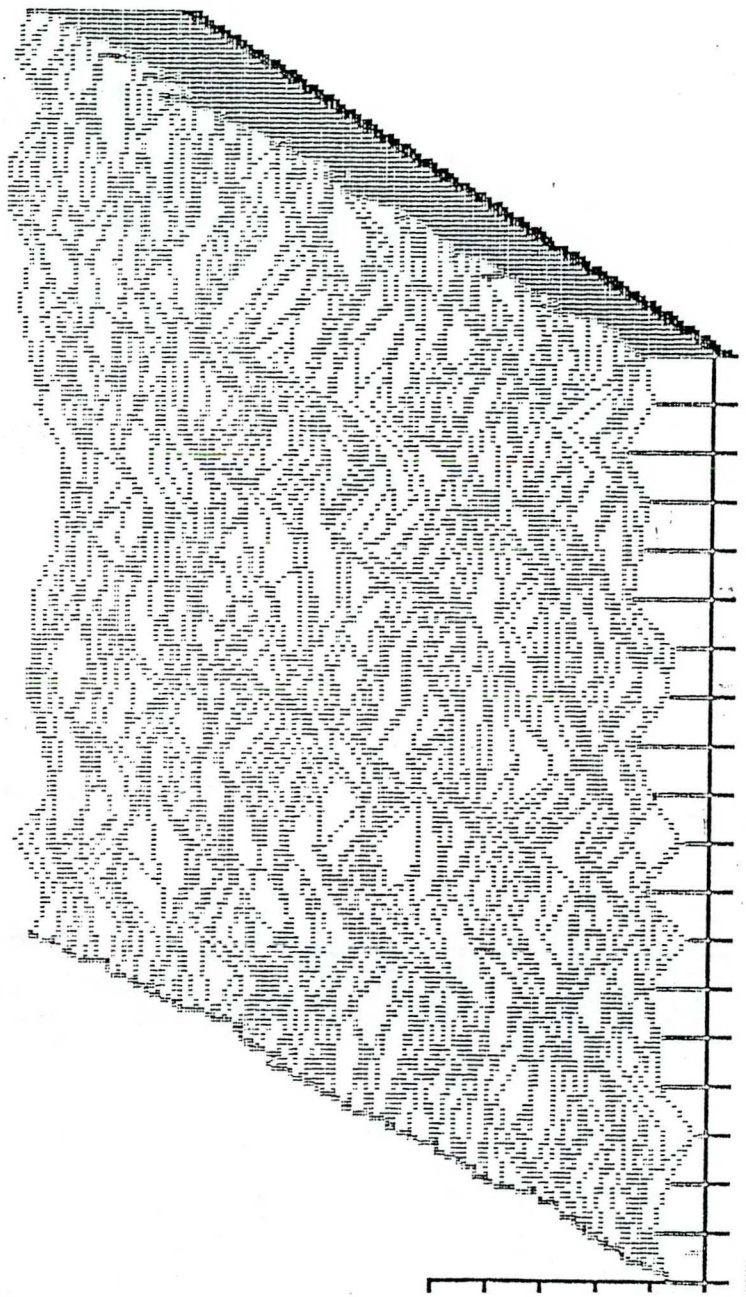
A 4.3.3. felvételen a besugárzott zóna középső részén képződött vanádium-pentoxid oszlopocskák egy csoportja látható. Az oszlopok keresztmetszete 10-100 μm^2, hossza 100-200 μm között van.



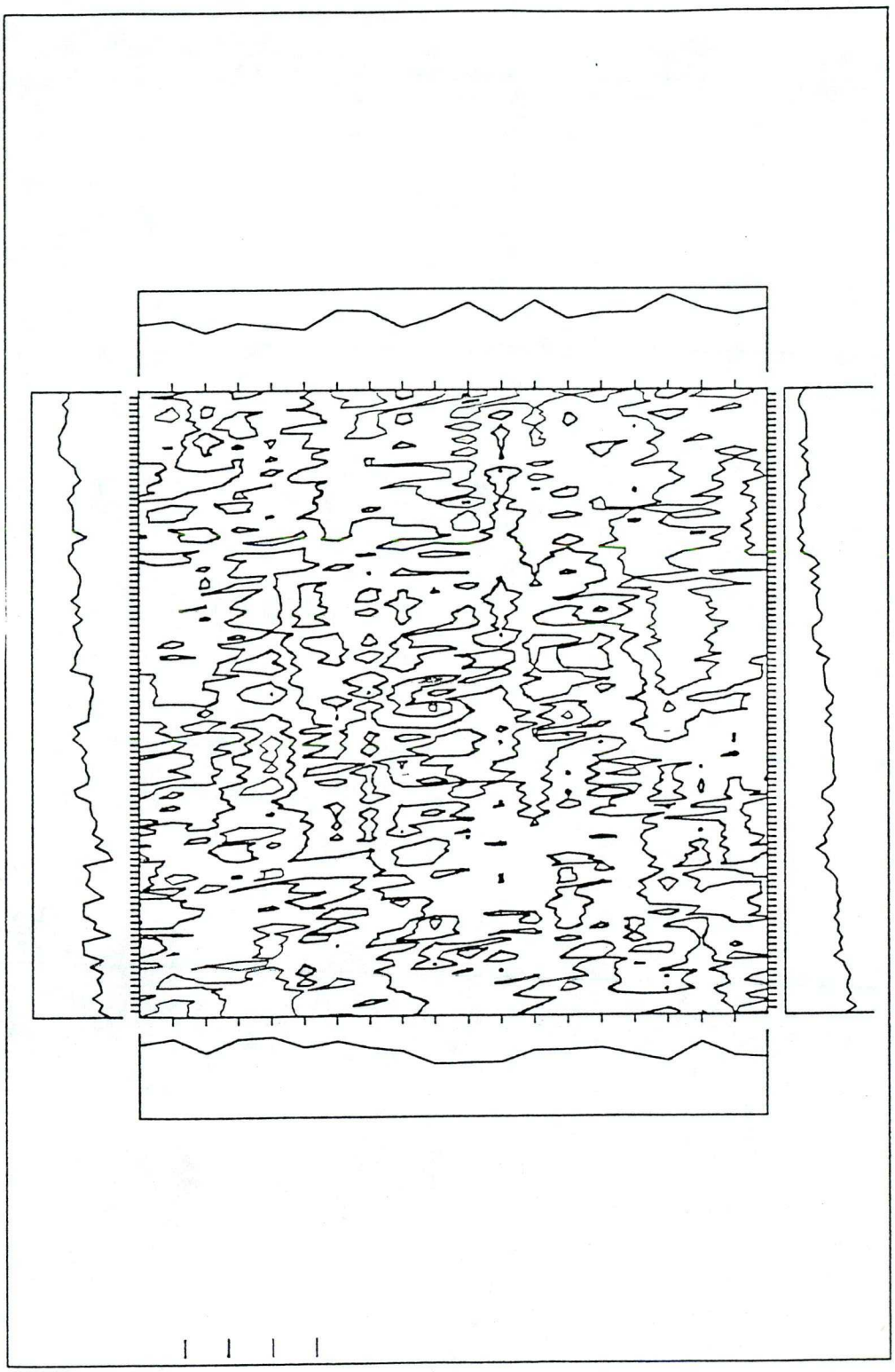
4.3.3. ábra : Elektronmikroszkópos felvétel a kúpocska tetején keletkezett kristályoszlopokról

A 4.3.2. felvételen a tűk a besugárzott zóna irányába jelentős mértékben megdőltek, míg a 4.3.3. felvételen (a minta középső részén) hasonló jelenséget nem észleltünk, csak rendezetlenül megdőlt kristályok láthatók. A jelenség a hőmérséklet speciális térbeli eloszlásával van kapcsolatban, nevezetesen a kristályok a későbbi

időpillanatban megdermedő oldaluk felé mutatnak. A zónahatár közelében természetesen a hőmérséklet igen erős térbeli változása a legfontosabb tényező. A lézerfolt belsejében azonban a hőmérséklet eltérése az egyes pontok között nem túl nagy, és henger koordinátákat használva a sugárnak nem monoton függvénye. Ez nagymértékben a homogén megvilágítás esetén is fellépő instabil jelenségekkel magyarázható. A folyékony oxidban fellépő áramlások és a lézerfény különböző mértékű elnyelésének egymásra hatásának érdekes jelenségeit széles körben kutatták [52,53,54], s ezek során közel száz fokos hőmérsékletkülönbségekről is beszámoltak. Mi részletesebben azt vizsgáltuk meg, hogy milyen hatással van egymásra a besugárzó lézerfény és a minta felületén fellépő folyékony oxid [55]. A kialakuló felületi elektromágneses hullámok rendszere, illetve a kapillárishullámok eredőjeként fellépő struktúra a 4.3.4. és a 4.3.5. ábrákon látható. A felvételek pásztázó alagút mikroszkóp (Scanning Tunneling Microscopy, STM) segítségével készültek a minta egy 0,6x0,6 μm-es részéről. A hullámszerű megjelenés és periodicitás jól látható a 4.3.4.ábrán; a 4.3.5. ábra pedig ugyanannak a mintarészletnek egy szintvonalas ábrázolása, amelyen jól látható, hogy a csíkok több szigetszerű képződményben, egymástól elkülönülten jelennek meg. Az oxidvastagság ilyen eltérései a hely függvényében természetesen a hőmérsékletben is különbségeket hoznak létre. Ezeknek a különbségeknek a nagysága meghaladhatja a hőmérsékleti eloszlásnak a hővezetés által előidézett, sugárirányban monoton eloszlásaiban fellépőket, egyben létrehozza a 4.3.3. ábrán bemutatott szerkezeteket. A kúpocskát egy - a lézer-nyaláb tengelyét tartalmazó - sík mentén kettévágva megfigyelhetjük, hogy a kristályszerkezet a belső részekben is a



4.3.4. ábra : Vanádium-pentoxid felületén észlelt struktúrák STM felvételeken (nézeti kép)

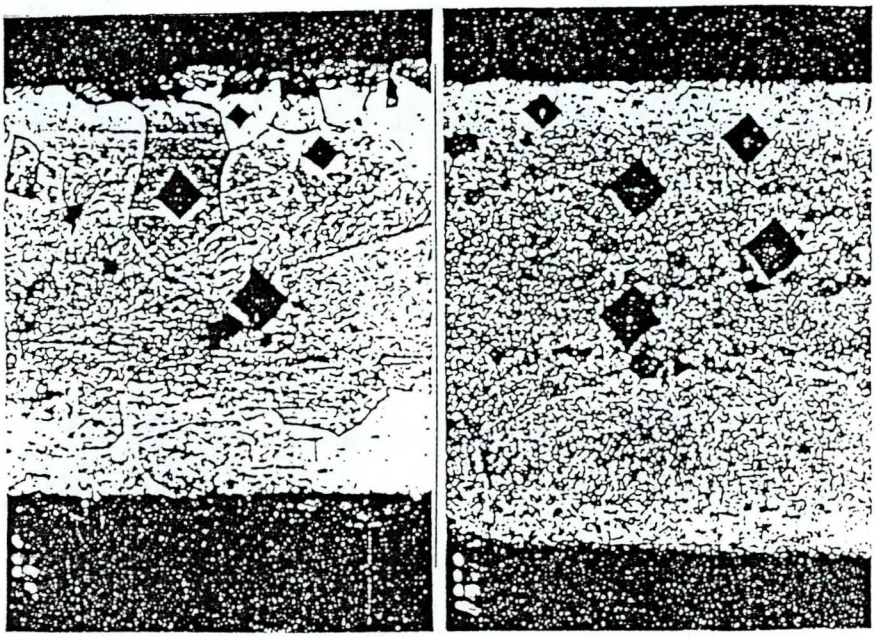


4.3.5. ábra : Vanádium-pentoxid felületén észlelt struktúrák STM felvételeken (szintvonalas ábrázolás)

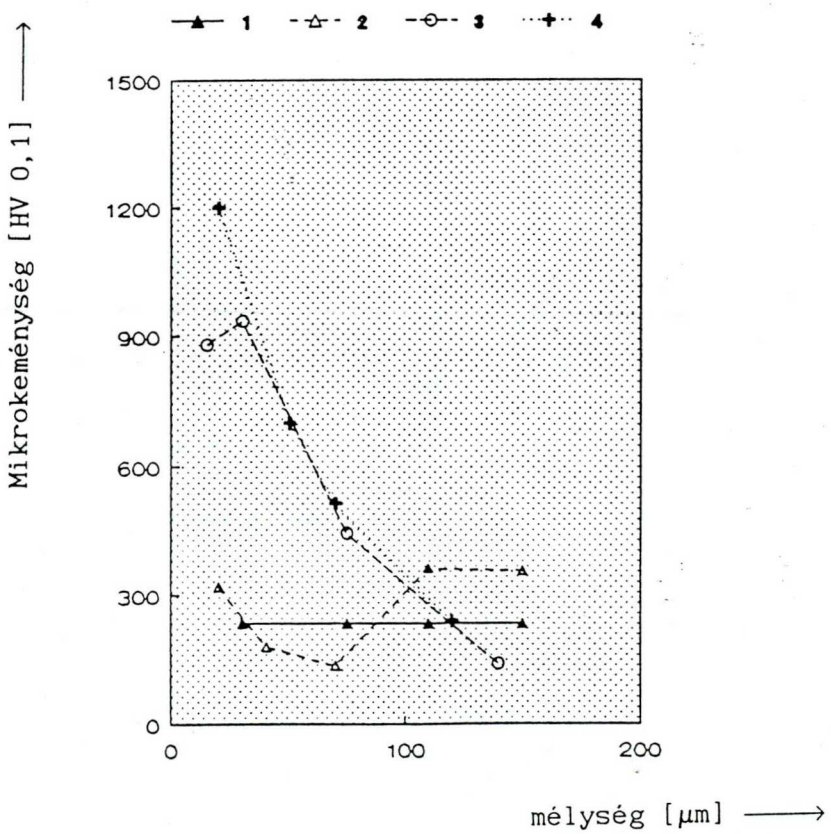
4.3.6. ábra : Az oxidkúp metszeti képe optikai mikroszkóppal fényképezve

felületihez hasonlóan nagymértékben tagolt (4.3.6. ábra). A felvételeken jól megfigyelhető az un. mozaik és a "tűs" kristályszerkezet fajlagos felülete között fennálló nagy különbség, amelyet mérésekkel is igazoltak, valamint kísérletek történtek a nagy fajlagos felület katalitikus hatásának kimutatására [56].

Az oxid szövetszerkezetének különbözőségeit annak mikrokeménységének vizsgálatával is jellemezhetjük. A vanádium minták felületén lézer besugárzással kialakított oxid szerkezetét tanulmányoztuk ily módon [57,58]-ban. Az oxidált mintákból keresztmetszeti csiszolatot készítettünk a nyaláb tengelyében, majd mértük a keménységet a felülettől különböző távolságokban. A minták szövetszerkezetét a mérési nyomokkal a 4.3.7. **a-b** ábrákon mutatjuk be. A felülettől mért távolság függvényében ábrázolva a



4.3.7. ábra : Az oxidált vanádium minta metszeti képe a mérési nyomokkal



4.3.7. ábra : A minta mikrokeménységének változása a felülettől mért távolság függvényében

kapott keménységeket a 4.3.8. ábrán látható görbéket kaptuk, melyek az oxid szerkezetének laterális szerkezeti egyenetlenségeire utalnak. Külön érdekessége volt a mérési eredményeknek, hogy a klasszikus módszerrel (zónás növesztés) növesztett kristályok keménységét jelentős mértékben meghaladó értékeket is kaptunk, ami szintén a gyors hőmérsékletváltozások miatt kialakuló különleges kristályszerkezetek jó példája.

Megállapithatjuk tehát, hogy az inhomogén megvilágitással előállitott kristályszerkezetek morfológiai szempontból jelentősen eltérnek a hagyományos formáktól, és némi hasonlóságot mutatnak más, speciális lézeres besugárzás hatására létrejövő kristályszerkezetekhez.

5. ÖSSZEFOGLALÁS

Jelen dolgozat célja a vanádium fém inhomogén teljesítménysűrűségű lézernyalábokkal történő oxidációjának vizsgálata volt.

Munkám során gyakorlatot szereztem az infravörös optika alkalmazásában, megismertem a CO_2 és Nd:YAG lézerek működési elvét, belső felépitését, a kibocsájtott lézer-nyaláb tulajdonságait. A kisérleti berendezést hőmérsékletmérésre hitelesitettem, miközben betekintést nyertem a hőmérsékletmérés egyes kérdéseibe.

Méréseim során - a rendelkezésre álló kisérleti berendezések figyelembevételével -tanulmányoztam:

* a lézeres oxidácó kinetikáját,
* az oxidáció után visszamaradó minta geometriáját,
* a keletkezett oxid mikroszerkezetét,
* a keletkezett oxid és a fém szövetszerkezetét illetve mikrokeménységét.

Összegzésként az alábbiakat állapithatjuk meg:

* a lézeres oxidácó kinetikájáról:

az oxidációs folyamat jellege nem különbözik jelentős mértékben a homogén megvilágitással létrehozott folyamatokétól; erre a hőmérséklet -idő függvények azonos jellegéből lehet következtetni. Az oxidációs folyamat után visszamaradó minta tömegéből és a hőmérséklet-idő grafikon meredekségéből - a 900-1300 ^{o}C hőmérséklettartományban -az aktivációs energia és az oxidációs konstans értékeit meghatároztuk. Az eredmények azt mutatták, hogy az aktivációs energia a hagyományos

(izoterm) oxidáció aktivációs energiájával azonos nagyságrendű ($T_d \sim {}^{4}10$ K), az oxidációs konstans értékei azonban lényegesen különböznek; nevezetesen a lézeres oxidációs konstans értéke több nagyságrenddel nagyobb ($d \sim 1\ m^2 s^{-1}$).

* az oxidáció után visszamaradó minta geometriájáról:

Az oxidációs folyamat után visszamaradó minta geometriájátoptikai ill. pásztázó elektronmikroszkópos megfigyelésselfelvételek segítségével tanulmányoztam. A visszamaradó oxid geometriai alakja megfelel a modell által jósolt alaknak, mind a kezdeti állapotot, mind a később létrejövő haladó hullám instabilitások kialakulását tekintve.

* a keletkezett oxid mikroszerkezetéről:

Az oxidáció során keletkezett oxid szerkezete a lézerrel besugárzott zónán belül erősen tagolt, tűs-oszlopos szerkezetű volt. A folyékony oxidban fellépő áramlások és a lézerfény egymásra hatásaként létrejövő hullám-szerkezet a lézer kikapcsolása után "befagyhat"; így - alagút mikroszkóp segítségével - lehetőségünk volt a szerkezet tanulmányozására, ill. a hullámhossz mérésére.

* a keletkezett oxid és a fém mikrokeménységéről:

Az oxid szövetszerkezetét keresztmetszeti csiszolatokon végzett keménységméréssel is tanulmányoztuk. A mikrokeménység eltérő értékei a minta különböző mélységeiben a szövetszerkezet laterális egyenetlenségére utalnak. Az általunk mért mikrokeménység-értékek között akadtak olyanok is, amelyek a hagyományos módszerekkel előállított vanádium-pentoxid kristályok keménységét jelentősen meghaladták.

A dolgozat célkitűzéseit a fentiek értelmében teljesítettem, nevezetesen a mérésekhez szükséges kísérleti elrendezéseket összeállítottam, megvizsgáltam az oxidáció kinetikáját, a keletkezett oxidok szerkezetét. A munkám során teremtett új kísérleti feltételek mellett néhány olyan jelenséget figyeltem meg és írtam le, amelyről eddig más kutatók nem közöltek eredményeket.

További munkánk során a kísérleti berendezések modernizálásával az inhomogén megvilágítás esetén fellépő jelenségek részletesebb vizsgálatát, továbbá hasonló jelenségek vizsgálatát fontos félvezetőkön (Si, Ge, GaAs) tervezzük.

IRODALOMJEGYZÉK

[1] F.V. Bunkin et. al., Usp. Fiz. Nauk. 138, 45-94 (1982)

[2] F.V. Bunkin et. al., Izv. AN SSSP Sev. Fizicheskaya 48(8), 1485-1503 (1984)

[3] N.A. Luk'incsuk: in Lasers and Applications, International Conference and School, Bucharest, (1982)

[4] D. Bäuerle: Chemical Processing with Lasers, Springer-Verlag, 1986

[5] I.W. Boyd: Laser Processing of Thin Films and Microstructures Springer-Verlag, 1987

[6] J.F. Ready: Effects of High-power Laser Radiation, Academic Press, New York 1971.

[7] Duley W.W.: CO_2 LASERS Effects and Applications, Academic Press, New York 1976.

[8] J.E. Harry: Ipari lézerek és alkalmazásaik Műszaki Könyvkiadó, Budapest 1984.

[9] Laser Material Processing, ed., M. Bass, North Holland, 1983

[10] M.I. Arzuov: Kvantovaya Elektron. 6, 466-472 (1979)

[11] N.A. Kiricsenko: Preprint FIAN SSSP 196, (1982)

[12] A. Atkinson: Mod. Phys., 57(2), 437-470 (1985)

[13] K.I. Konov: in Lasers and Applications, International Conference and School, Bucharest 1982.

[14] F.V. Bunkin et. al.: Kvantovaya Elektron., 7, 1548-1556 (1980)

[15] H.S. Carslaw and J.C. Jaeger: Conduction of
Heat in Solids, Second edition, Clarendron Press, Oxford 1959.

[16] M.Bass: in Physical Processes in
Laser-Materials Interactions, ed.: M. Bertolotti,
Plenum Press, New York

[17] M. Abranowitz, I.A. Stagun: Handbook of Mathematical
Functions with Formulas, Graphs and Mathematical Tables

[18] E. Liarokapis, Y.S. Raptis: J. Appl. Phys.,
57(12), 5123-5126 (1985)

[19] A.J. Kennedy: High Temperature Materials:
The Contolling Physical Processes

[20] O. Kubaschewski, B.E. Hopkins: Oxidation of Metals and Alloys,
Butterwortles Scientific Publication, London 1953.

[21] M.I. Arzuov et. al.: Kvantovaya Elektron., 6,
1339-1342 (1979)

[22] V.A. Bobirev et. al.: Pis'ma Zh. Eksp. Teor. Fiz. 32(10),
608-611 (1980)

[23] V.A. Bobirev et. al.: Kvantovaya Elektron., 9,
695-703 (1982)

[24] V.A. Bobirev et. al.: Kvantovaya Elektron., 9,
695 (1982)

[25] I.W. Boyd: in Laser Processing and Diagnostics
ed. D. Bäuerle, Springer 1984.

[26] M.I. Arzuov et. al.: Kvantovaya Elektron., 2(8),
1717-1724 (1975)

[27] D.T. Alimov et. al.: Pis'ma Zh. Eksp. Teor. Fiz. 8(1),
10-12 (1982)

[28] D.T. Alimov et. al.: Poverhnost, 8, 12-21 (1982)

[29] W.R. Price and J. Stringer: J. Less-Common Metals, 8, 165-185 (1965)

[30] A. Mukherjee and S.P. Wach: J. Less-Common Metals, 92, 289-300 (1983)

[31] E.A. Gulbransen and K.F. Andrew: J Electrochem. Soc., 97, 396-404 (1950)

[32] P. Lefort et. al.: J.Less-Common Metals, 77, 1-10 (1981)

[33] F.V. Bunkin et. al.: Acta Physica Hungarica 54(1-2), 111-118 (1979)

[34] Dr. Nánai L.: Kandidátusi értekezés

[35] N.A. Kirichenko et. al., Kvantovaya Elektron. 8, 2279-2283 (1981)

[36] Szil E. et. al.: Infrared Phys., 25(6), 779-781 (1985)

[37] I. Ursu et. al.:Appl. Phys., A35, 103-108 (1984)

[38] Mogyorósi P. et. al.: Infrared Phys. 26, 197 (1986)

[39] Mogyorósi P.: Doktori értekezés (1986)

[40] V.A. Bobirev et. al.: Kvantovaya Elektron., 9, 1943-1944 (1982)

[41] Mogyorósi P.: Diplomamunka

[42] F.V. Bunkin et. al.: Preprint FIAN SSSP 81, (1983)

[43] Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, Vanadium Teil B, Lieferung 1. Weinheim: Verlag Chemie 1967.

[44] Kalmár F.: Diplomamunka

[45] L. Nánai, R. Vajtai, I Kovács, Journal of the Less-Common Metals **152**, L23-L26, (1989)

[46] I. Hevesi, L. Nánai, T. Szörényi, R. Vajtai, E-MRS Conference Strassbourg, 17-20 June 1986. 205-208

[47] I. Hevesi, L. Nánai, R. Vajtai, Superlattices and Microsructures **3**(4), 409-412, (1987)

[48] Vajtai R., Nánai L., Hevesi I., 3rd International Conference on Energy Pulse and Particle Beam Modification of Materials Dresden (GDR) Sept. 4-8 (1989)

[49] Nánai L., G. Vavra, R.Vajtai, K. Antal, I. Hevesi, XIII. International Conference on Coherent and Nonlinear Optics Minsk (SU), Sept. 6-9, 1988. p.I. 19

[50] Burista F., Nánai L., Vajtai R., Hevesi I., Gépgyártástechnológia, **29**(4), 181-187, (1989)

[51] Vajtai R., Burista F., Hevesi I., Nánai L., XII. Országos Hőkezelési Szeminárium Zalaegerszeg, 1987. okt. 8-10.

[52] Keilman F., in Surface Studies with Lasers 207-211 (1983)

[53] Soileau M.J., IEE J Q Electron., 20, 464 (1984)

[54] van Driel H.M., Phys. Rew. Lett., 49, 1955 (1982)

[55] Nánai L., R. Vajtai, I. Hevesi, R. Laiho, B.S. Luk'yanchuk, 1st International Scool on "Lasers and their Applications" Sayanogorsk (SU), March 17-23, (1989) p.16

[56] Hevesi Imre: Doktori értekezés

[57] L. Nánai, R. Vajtai and I. Hevesi,
International Conference on Energy Pulse and Particle Beam Modification of Materials
Dresden, 7-11 September 1988. Abstracts 7.8

[58] L. Nánai, R. Vajtai and I Hevesi, Journal of the Less-Common Metals **142**, 105-107, (1988)

KÖSZÖNETNYILVÁNITÁS

Dolgozatomat a JATE Kisérleti Fizika Tanszékén készitettem. Köszönetemet fejezem ki Dr. Hevesi Imre tanszékvezető egyetemi tanárnak, hogy ezt lehetővé tette, és munkámat figyelemmel kisérte.

Köszönetemet fejezem ki Dr. Nánai Lászlónak és Dr. Hevesi Imrének munkám szakmai irányitásáért.

Köszönöm a munkámhoz nyújtott segitséget és az értékes útmutatásokat Dr. Szil Elemérnek, Dr. Kovács Józsefnek, Dr. Reino Laihonak, Vavra Gábornak, Dr. Kiss László Bélának és Gingl Zoltánnak.