

József Attila Tudományegyetem
Kísérleti Fizikai Tanszék

MARATÁSI KISÉRLETEK VANÁDIUMPENTOXID EGYKRISTÁLYOK
(010) FELÜLETEIN

Doktori értekezés

B a l i K a t a l i n
tudományos segédmunkatárs

SZEGED
1977

T A R T A L O M J E G Y Z É K

	Oldal
I. BEVEZETÉS	3
II. IRODALMI ÁTTEKINTÉS	
1. Vanádiumpentoxid egykristályok előállítása	5
a) A kiindulási anyag tisztítása	5
b) V_2O_5 egykristályok készítési módszerei	7
2. Vanádiumpentoxid kristályszerkezete . . .	14
3. A vanádiumpentoxid diszlokáció szerkezeté- re vonatkozó eredmények	20
III. KISÉRLETI EREDMÉNYEK ÉS ÉRTÉKELÉSÜK	
1. Egykristályok növesztése	26
2. Mintakészítés	36
3. Maratási vizsgálatok a V_2O_5 egykristályok (010) felületein	37
4. "Közbenső" és "felső" felületek eltérő ma- ratási képei	43
5. Különböző gázatmoszférákban végzett hőkeze- lések hatása a maratási kép és a diszloká- ció sűrűség változására	46
IV. ÖSSZEFOGLALÁS	55
IRODALOM	58
FÜGGELÉK	61

I. B E V E Z E T É S

Az utóbbi két-három évtizedben széleskörűen tanulmányozzák az átmeneti fémek oxidjainak tulajdonságait mind kristályos, mind pedig amorf állapotban. Ezek közül több oxid a jellegzetes elektromos, optikai és szerkezeti saját-ságaik mellett félvezető tulajdonságokkal is rendelkezik.

Az átmeneti fémek csoportjának egyik képviselője a vanádium, amelynek különböző vegyértékű oxidjai (VO , V_2O_3 , VO_2 és V_2O_5) mellett ismeretesek a nem sztöchiometrikus, $\text{V}_n\text{O}_{2n-1}$, illetve $\text{V}_n\text{O}_{2n+1}$ összegképlettel jellemezhető oxidjai is. A vanádium egyes oxidjai (pl. a VO_2 , V_2O_3) - kristályos állapotban - jellegzetes elektromos tulajdonsággal rendelkeznek, nevezetesen fajlagos ellenállásukban adott hőmérsékleten reverzibilis, ugrásszerű, több nagyságrendű változás mutatkozik, amit az illető oxid kristályszerkezetének megváltozása kísér.

A vizsgálatunk tárgyát képező vanádiumpentoxid mint katalizátor anyag közismert. Félvezető tulajdonságára az az 1930-as években figyeltek fel. Elektromos és optikai mérések szerint n-típusú félvezető.

Viszonylag nagyszámu közlemény foglalkozik a vanádiumpentoxid egykristályok fizikai tulajdonságainak vizsgálá-



tával. Az egyes szerzők kísérleti eredményei, amelyek a kristály azonos sajátságaira vonatkoznak nem mindig meg-
egyezőek. Ennek valószínűen az az oka, hogy a vizsgálá-
toknál felhasznált kristályok tisztaság és sztöchiomet-
riai összetétel tekintetében különböznek.

Vizsgálataink célja: reprodukálható és jó minőségű,
viszonylag nagy méretű vanádiumpentoxid egykristályok e-
lőállítása és egy olyan eljárás kidolgozása volt, amely-
nek segítségével információt szerezhettünk a vanádiumpent-
oxid kristályok minőségéről.

A disszertáció felépítése a következő:

A II. fejezet a V_2O_5 egykristályok növesztésére, a
minőségükkel szoros kapcsolatban álló kristályszerkeze-
tükre, valamint a diszlokáció sűrűség meghatározásának
lehetőségeire vonatkozó irodalmi összefoglalást tartal-
mazza.

A III. fejezetben részletesen ismertetjük a kísérle-
ti munkákat és azok értelmezését. Ezen belül különös fi-
gyelmet fordítunk a diszlokációk mozgásának vizsgálatára,
valamint a kristály sztöchiometria összetétele és a
(010) felületek maratási képe közötti kapcsolat felderi-
tésére.

A IV. fejezet a kísérleti eredményeink rövid össze-
foglalását tartalmazza.

II. IRODALMI ÁTTEKINTÉS

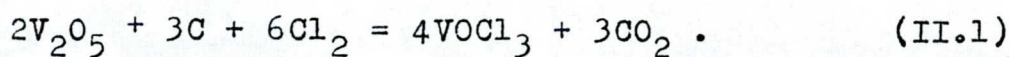
II. 1. Vanádiumpentoxid egykristályok előállítása

a.) A kiindulási anyag tisztítása

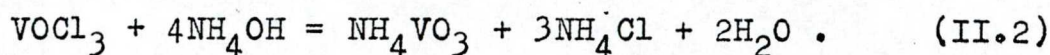
A sikeres egykristálynövesztés előfeltétele a kiindulási anyag nagyfoku tisztasága. A növesztési eljárást ezért a legtöbb esetben egy tisztítási folyamat előzi meg. A kiindulási anyagul szolgáló V_2O_5 por tisztítására leggyakrabban használatos eljárások a desztillációs módszer és a zónás tisztítás.

A desztillációs módszer lényege az, hogy a vanádiumpentoxidot először átalakítják vanádiumoxitrikloriddá, ezt frakcionáltan desztillálják, majd az NH_4OH -val való lecsapatás és ennek termikus bontása után tisztított V_2O_5 port kapnak.

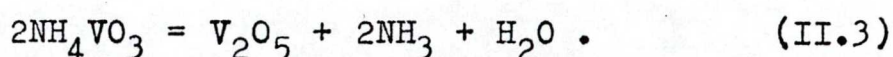
A vanádiumpentoxidnak $VOCl_3$ -dá történő átalakulása pl. a következőképpen történik [1,2,3]. A vanádiumpentoxidból répacukor-szirup és aktív szén hozzáadásával kis golyókat készítenek, amelyeket $120^\circ C$ -on szárítanak és $500^\circ C$ -on hevítenek. A $400^\circ C$ -on történő klórozás után $VOCl_3$ -t nyernek az alábbi reakcióegyenletnek megfelelően:



A 127°C forráspontu, citromsárga színű vanádiumoxitriklorid folyadékot frakcionáltan desztillálják, majd ammoniumhidroxiddal NH_4VO_3 alakjában lecsapatják:

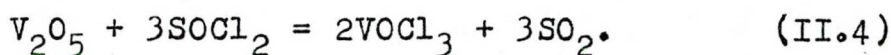


Az ammoniummetavanadát oxigén atmoszférában 600-650°C-on a következő reakcióegyenletnek megfelelően bomlik:



Az ily módon kapott V_2O_5 tisztasága elérheti a 99.99 %-ot.

Megjegyezzük, hogy a vanádiumpentoxidnak VOCl_3 -má történő átalakulása egy másik uton is lehetséges. Ebben az esetben a V_2O_5 és a tionilklorid közötti reakció eredményez VOCl_3 -at a következőképpen:



Ennek az eljárásnak az az előnye az előzőekben említett átalakítással szemben, hogy a viszonylag alacsony, kb. 80°C-os reakcióhőmérsékletnél, a V_2O_5 -ben esetleg szennyezésként jelenlévő más oxidok még nem tudnak reagálni a SOCl_2 -dal. Ily módon a desztillációs eljárásnak már ennél a lépésénél is bizonyos mértékű tisztítás következik be.

A desztillációs módszer eredményessége természetesen függ az alkalmazott reagensek tisztaságától is.

A zónás tisztítási módszert széleskörűen alkalmazzák nagy tisztaságú félvezető egykristályok előállítására.

Ennek a tisztítási eljárásnak az alapelve az, hogy az alapanyagban szennyezésként jelenlévő anyagok oldhatósága szilárd és olvadék fázisban különböző mértékű. Az ún. szegregációs tényezők alapján dönthető el, hogy az egyes szennyező anyagok az olvadt, vagy a szilárd fázisban dúsulnak-e fel. A V_2O_5 zónás tisztítására vonatkozó kísérletek alapján megállapítást nyert [4], hogy ezzel a módszerrel elérhető legnagyobb tisztaságot az O_2 atmoszférában, 7 cm/óra sebességgel haladó, kb. 0,5 cm szélességű olvadt zónának az öntecsen való 20-szori végigvitele biztosította. A zónás tisztításnál alkalmazott csónak anyaga kvarc, illetve platinázott platina volt. Ezeket az anyagokat a megolvadt V_2O_5 nem nedvesíti és nem lép velük reakcióba. Kísérletek szerint a zónázott rudak középső része tartalmazza a legkevesebb szennyező anyagot.

Az előzőekben említett desztillációs és zónás tisztítási módszer kombinációi az eljárás hatékonyságát növelik. [5,6].

b.) Vanádiumpentoxid egykristályok készitési módszerei

A vanádiumpentoxid egykristályok előállítására többféle módszer ismeretes. Ezek közül megemlítjük az olvadékból lassu lehűtéssel való kristálynövesztést, a gőzfázisból történő kristályosítást, a Bridgman- Stockbarger eljárásón és a zónás olvasztáson alapuló kristálykészitési módszereket.

1./ Olvadékból való lassu lehűtéssel igen nehéz nagyobb méretű V_2O_5 egykristályt előállítani. Ennek az az oka, hogy az olvadáspontja alá hűtött olvadékban rendszerint egyszerre több kristálycsira is kialakul, amelyekből a növekedés során tüszzerű ikerkristályok képződnek. Abban az esetben, ha oltókristályt alkalmazunk, nagyobb méretű egykristályokat állíthatunk ugyan elő, de reálisan fennáll annak a lehetősége, hogy az oltókristály hibái (pl. diszlokációi) eleve kizárják hibátlan egykristályok előállítását. Megjegyezzük, hogy ennél a kristálynövesztési módszernél viszonylag nagy anyagmennyiségre van szükség, amelynek csak egy része hasznosítható kristálykészítés szempontjából. Az olvadék "lefölözését" csak egy ideig folytathatjuk, mivel a visszamaradó olvadék szennyezésekben egyre dusabbá válik, és ily módon egyre rosszabb minőségű kristályok állíthatók elő belőle.

Növesztés céljára legjobb kvarc, vagy platina csészét használni. Mivel viszonylag nagy méretű tégelyekre van szükség, ezért a kvarc tégely készítésénél felmerülő technikai nehézségek miatt inkább a platina csészét alkalmazzák.

A tégelybe helyezett por alakú vanádiumpentoxidot olvadáspontja fölé (kb. 700°C -ra) hevitik abból a célból, hogy az olvadékban ne maradjon kristálycsira. Megfelelő hőmérsékleti gradiens és hűtési sebesség beállításával biztosítani lehet, hogy az olvadék felszínének közepén kristálycsira alakuljon ki és ezzel meginduljon a kristály növeke-

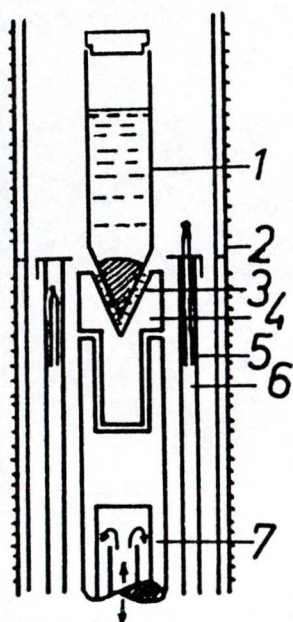
dése is. A növesztéshez O_2 vagy levegő atmoszférát alkalmaznak. A növekvő, lemez alakú egykristály az olvadék felszínén uszik. Kristálytani orientációját tekintve a lemez síkja a rombos rendszerbeli a és c kristálytani tengelyek által meghatározott síknak felel meg. Jól megfigyelhető, hogy a növekedési sebesség legnagyobb a c, kisebb az a és legkisebb a lemez síkjára merőleges b kristálytani tengely irányában.

A növesztett egykristályok méretét tekintve N. Kenny és munkatársai [7] $20^\circ\text{C}/\text{óra}$ hűtési sebesség mellett $1\text{ cm} \times 1\text{ mm} \times 0,2\text{ mm}$ nagyságú, R. J. D. Tilley és munkatársai [8] $5^\circ\text{C}/\text{óra}$ hűtéssel $0,5\text{ mm} \times 0,5\text{ mm} \times 5\text{ mm}$ méretű kristályokat állítottak elő.

T. N. Kennedy és munkatársai [9] oltókristály felhasználásával $5\text{ cm} \times 5\text{ cm} \times 0,5\text{ cm}$ nagyságú kristályt növesztettek.

2./ A Bridgman- Stockbarger módszer is alkalmasnak bizonyult V_2O_5 egykristályok előállítására. A függőleges elrendezésű kályha két részből áll: egy felső részből, amely biztosítja az állandó olvadáspont feletti hőmérsékletet, és egy alsóból, amelyet a vanádiumpentoxid olvadáspontja alatti hőmérsékletre kell beállítani. A két kályhát egy fémből készült blende termikusan elkülöníti egymástól, ami egyben a hőmérsékleti gradiens beállítására is szolgál. Az olvadékot tartalmazó csésze alját kuposra alakítják ki abból a célból, hogy az olvadék megdermedése egy pontban induljon meg.

A csészében elhelyezett anyagot a felső kályhában megolvasztják, majd a csészét megfelelő sebességgel az alsó kályha felé süllyesztik. A berendezés sematikus rajza az 1. ábrán látható:



1. kvarc tégely
2. kerámia cső a fűtőtestekkel
3. samotbélés
4. tégelytartó
5. termoelem
6. kályhablende
7. viz-hűtéses huzórud

1. ábra

Az eredményes kristálynövesztés fontos feltétele, hogy a készülék termikusan és mechanikusan stabil, illetve hogy a csésze és a huzórud között jó termikus kapcsolat legyen.

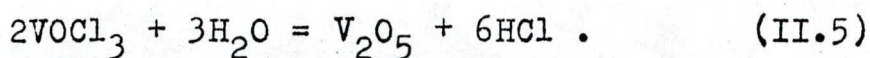
W. Kleber és munkatársai [4] különböző hőmérsékleti gradienseket ($20, 40, 60^{\circ}\text{C}/\text{cm}$) és süllyesztési sebességeket ($8, 5, 4$, és $1,8 \text{ mm}/\text{óra}$) alkalmazva azt találták, hogy a $60^{\circ}\text{C}/\text{cm}$ hőmérsékleti gradiens és $1,8 \text{ mm}/\text{óra}$ süllyesztési

sebesség mellett kapták a legjobb növesztési eredményt. Az ily módon előállított kristályok kb. 8 mm átmérőjűek és 20-30 mm hosszúságúak voltak. A növekedés iránya megegyezik a kristálytani c tengely irányával. Mivel a kristályok növesztése vákuumban történik, a szerzők véleménye szerint feltételezhető, hogy a lehűtés során bekövetkező oxigénvesztés az egyik oka annak, hogy a kristályok nem kifogástalan minőségűek.

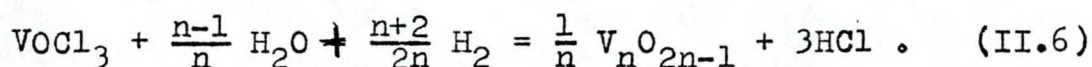
3./ A zónás olvasztást nemcsak az anyag tisztítására, hanem némi módosítással kristálynövesztésre is fel lehet használni. Az eredményes kristálykészítés előfeltétele azonkívül, hogy a készülék termikusan és mechanikusan stabil legyen az, hogy megfelelően válasszuk meg az olvadék zóna szélességét és a haladási sebességét. Vanádiumpentoxid esetében a legjobb eredményt 5 mm-es zóna-szélesség és 3-5 mm/óra zónázási sebesség mellett érték el oxigén atmoszférát alkalmazva.

A zónás kristálynövesztéshez legcélszerűbb kvarcból készült csónakot használni, mivel ezt a V_2O_5 olvadék nem nedvesíti, és így a már kész egykristálytömböt könnyen ki lehet belőle emelni. A kristály növekedési iránya egybeesik a kristálytani c tengely irányával, a (010) hasadási sík pedig a csónak oldalfalával párhuzamos. A zónás kristálynövesztést alkalmazó kutatók [1, 4, 5, 6 és 10] közül W. Kleber és munkatársai 200 g tömeget is elérő egykristályokat növesztettek.

4./ H. Takei és K.T. Wilke [11, 12, 13] a V_2O_5 egykristályok készítésére olyan módszert ír le, amely a vanádiumpentoxidon kívül a többi vanádium-oxid előállítására is alkalmas lehet. Az eljárás a $VOCl_3$ gőzének $500^\circ C$ feletti hőmérsékleten történő hidrolíziséen alapszik. A vanádiumoxi-triklorid bomlása inert atmoszférában a következő reakció-egyenlet szerint megy végbe:



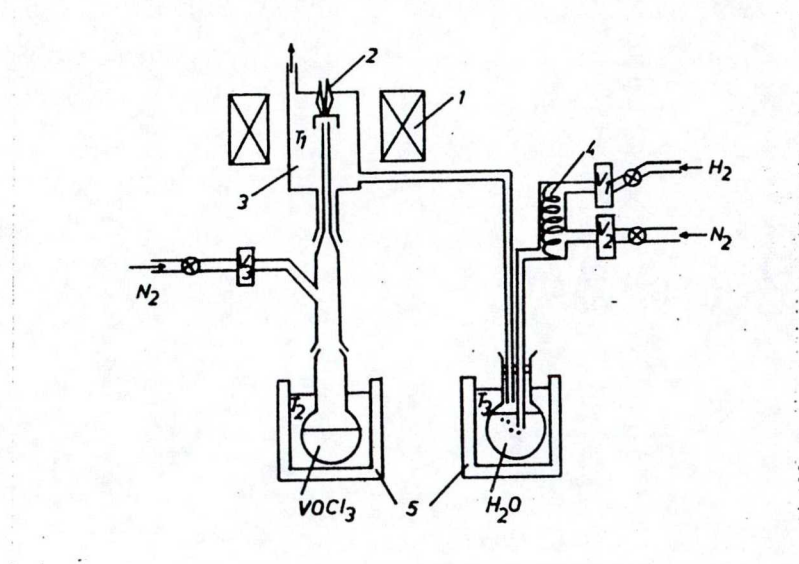
A $VOCl_3$ hidrolízise alacsonyabb vegyértékű vanádium-oxidok kialakulására vezet, ha redukáló atmoszférát alkalmazunk:



A kristályok oxigén tartalma a P_{H_2}/P_{inert} arány csökkenésével növekszik, ahol P_{H_2} a hidrogén és a P_{inert} az inert gáz parciális nyomása.

A $VOCl_3$ és a H_2O gőzeit valamilyen inert gáz, pl. N_2 megfelelő sebességű áramoltatásával juttathatjuk a reakció-térbe. (A készülék sematikus rajza a 2. ábrán látható.)

A [11, 12, 13] szerzők szerint a V_2O_5 egykristályok növekedéséhez a következő mérési körülmények pontos betartása szükséges: a $60^\circ C$ -on tartott $VOCl_3$ gőzét $40 \text{ cm}^3/\text{perc}$, a $30^\circ C$ -on tartott H_2O gőzét pedig $300 \text{ cm}^3/\text{perc}$ sebességgel áramló nitrogén vigye a $600^\circ C$ -os reakciótérbe.



2. ábra

1. elektromos kályha

2. termoelem

3. kvarc cső

4. üveggyapot

5. termosztátok

V_1 ; V_2 ; V_3 : áramlásmérők

T_1 : reakció hőmérséklete

T_2 , T_3 : reagensek hőmérséklete

A reakció eredményeképpen néhány mm hosszú és néhány tized mm széles tűszerű egykristályokat kaptak. A növekedés iránya a c kristálytani tengely irányával esett egybe.

A növesztett kristályok méretüket tekintve kicsinyek ugyan, azonban az előállítási körülmények folytán a sztöchiometriai összetételüket tekintve kiváló minőségűek. Ennek a növesztési módszernek éppen ebben rejlik az előnye az előzőekben ismertetett más módszerekkel szemben.

Befejezésül megemlítjük, hogy a különböző tisztítási és egykristálynövesztési módszerek keresésére irányuló kutatásokat nem tekinthetjük lezártaknak. További kísérletekre van szükség ahhoz, hogy elektromos, optikai stb. vizsgálatok céljaira nagy méretű, tökéletes egykristályokat állítsunk elő.

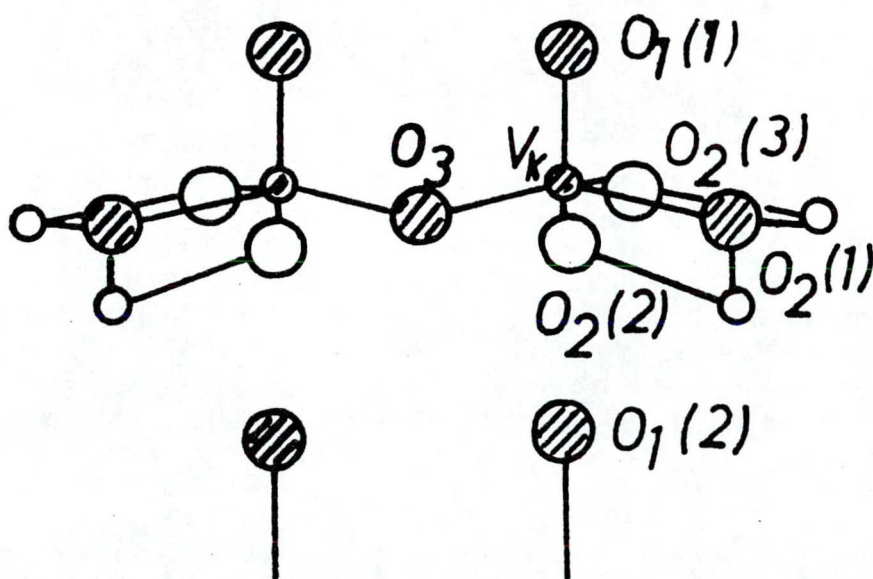
II. 2. Vanádiumpentoxid kristályszerkezete

A V_2O_5 kristályai a rombos rendszerben kristályosodnak és a $[010]$ irányban réteges szerkezettel rendelkeznek. Ezekben a (010) síku rétegekben a vanádium és az oxigén atomok között igen erős a kötés, míg az egyes rétegeket csak a gyenge Van der Waals-féle erők kapcsolják egymáshoz.

A vanádiumpentoxid szerkezeti jellemzőinek, így pl. a tércsoportnak, a kötési távolságnak és a kötési szögnek a meghatározásával foglalkozó kutatások néhány évtizedes múltal rendelkeznek [14,15,16,17].

Egyik korai közleményben [14] a V_2O_5 -t a $Pmn2_1$ tércsoportba sorolják, a vanádium atom körüli oxigén atomok tetraéderes elhelyezkedésű, négyes koordinációját tételezik fel.

Az újabb kísérleti és elméleti eredmények szerint, [15, 16] a vanádiumpentoxid a $Pnmm$ tércsoportba tartozik, a V atom az O atomok által alkotott pentaéderben helyezkedik el, valamint a V-O távolság 1.58- 2.02 Å intervallumba esik. A vanádiumpentoxid szerkezetét a 3. ábra illusztrálja, míg a kötési távolságokra és a rácskonstansokra vonatkozó adatok a I. táblázatban találhatók.



3. ábra

I. Táblázat

Kötési távolságok a V_2O_5 kristályban. Az elemi cella élhosszúságai: $a = 11.510 \text{ \AA}$, $b = 4.369 \text{ \AA}$, $c = 3.563 \text{ \AA}$.

	[$\text{\AA}$]
$V_k-O_1(1)$	1.585
$V_k-O_1(2)$	2.785
$V_k-O_2(1)$	2.021
$V_k-O_2(2)$	1.878
$V_k-O_2(3)$	1.878
V_k-O_3	1.780
$O_1(1)-O_2(1)$	2.873
$O_1(1)-O_2(2)$	2.744
$O_1(1)-O_2(3)$	2.744
$O_1(1)-O_3$	2.668
$O_2(1)-O_2(2)$	2.388
$O_2(1)-O_2(3)$	2.388
$O_2(1)-O_3$	3.673
$O_2(2)-O_2(3)$	3.563
$O_2(2)-O_3$	2.740
$O_2(3)-O_3$	2.740
$O_1(2)-O_2(1)$	3.042
$O_1(2)-O_2(2)$	2.954
$O_1(2)-O_2(3)$	2.954
$O_1(2)-O_3$	2.846

A kutatók állásfoglalása a vanádium atomok környezetének szimmetriájára vonatkozóan eltértek egymástól. A [15, 16] szerzői szerint az oxigén atomok torzult trigonális bipiramisos elrendeződésben veszik körül a vanádium atomot, míg [17] szerzői a torzult tetragonális piramissal jellemezhető szerkezet mellett foglalnak állást. A V atomok körüli ilyen fajta O elrendeződés megfelel a vanádium atomok energetikailag legkedvezőbb elektronkonfigurációinak, nevezetesen a $3d^4 4s$ és a $3d^3 4sp$ -nek. Ahhoz, hogy a $3d^3 4sp$ trigonális bipiramisos elrendeződést megkívánó elektronkonfiguráció kialakulhasson, egy elektront kell a $4p$ pályára gerjeszteni. A $3d^4 4s$ konfiguráció, amely a tetragonális piramisos szimmetriával kapcsolatos, egy alacsonyabb elektrongerjesztésnek felel meg. A szerkezetvizsgálatok során kapott kötési szögértékeket összehasonlítva az ideális poliéderek szögeivel, a $3d^4 4s$ konfiguráció, vagyis a tetragonális piramisos elrendeződés tűnik valószínűbbnek. (II. Táblázat.)

Az ideális és a mért szögértékek eltéréséből a poliéderek torzult szerkezetére lehet következtetni. Ha a V-O kötések tulajdonságait, valamint az oxigén atomok helyzetét részletesebben elemezzük, és ha feltételezzük, hogy a vanádium atom $3d^4 4s$ konfigurációjú, akkor a poliéder torzulását értelmezni lehet.

II. Táblázat

V_2O_5 egykristály szerkezetvizsgálata során meghatározott
kötési szögek értékeinek összehasonlítása az ideális poli-
éderek szögeivel.

A szöget meghatározó atomok	S z ö g é r t é k e k		
	Szerkezetvizs- gálatból	Trigonális bipiramis	Tetragonális piramis
$O_1(1)-V-O_2(2)$	104.5	90	90
$O_1(1)-V-O_2(3)$	104.5	90	90
$O_1(1)-V-O_2(1)$	105.0	120	90
$O_1(1)-V-O_3$	104.8	120	90
$O_2(1)-V-O_3$	150.1	120	180
$O_2(2)-V-O_2(3)$	143.1	180	180
$O_2(2)-V-O_2(1)$	75.5	90	90
$O_2(3)-V-O_2(1)$	75.5	90	90
$O_2(2)-V-O_3$	97.0	90	90
$O_2(3)-V-O_3$	97.0	90	90
$O_2(1)-V-O_1(2)$	75.0	-	-
$O_2(2)-V-O_1(2)$	75.5	-	-
$O_3-V-O_1(2)$	75.2	-	-
$O_2(3)-V-O_1(2)$	75.5	-	-



A vanádiumpentoxid szerkezetében az oxigén atomok környezetük szimmetriáját tekintve három, különböző helyzetben veszik körül a V_k központi vanádium atomot (1. 3. ábra).

Az $O_1(1)$ oxigén atom gyengén polarizált kovalens kötőskötést alkot a vanádium atommal, amelytől $1.58 \text{ \AA}$ távolságra van. Az $O_2(1)$, az $O_2(2)$ és az $O_2(3)$ oxigén atomok mindegyike három vanádium atom által alkotott háromszögnek közelítőleg a középpontjában foglal helyet. A V_k vanádium atom az $O_2(2)$ -vel és az $O_2(3)$ -mal kovalens egyeskötetést alkot, amely némi ionos hajlammal rendelkezik, míg az $O_2(1)$ -el képzett kötés főleg ionos jellegű. Az O_3 -mal jelzett oxigén atom két vanádium atomhoz kötődik kovalens egyeskötéssel. Ennek a kötésnek a kialakulásakor az oxigén vegyértékszögét 90° -nak várhatnánk, mivel a p elektronok pályájának tengelyei egymásra merőlegesek. Mérések alapján ez a szög 143.6° -nak adódott. Ennek a vegyértékszögnek az elméleti értéktől való eltérése miatt fellépő "feszülést" - a $3d^4 4s$ konfiguráció feltételezése esetén - a tetragonális piramis torzulása kompenzálja: azaz a V_k vanádium atom nem fekszik a piramis alapjának síkjában, továbbá a piramis az O_3 oxigén atom felé hajlik el, amint az a 3. ábrán is jól látható.

A $3d^3 4sp$ konfiguráció kialakulásának feltételezése esetén nem lehet találni olyan egymást kompenzáló erőket, amivel a poliéder torzulását magyarázni lehet.

A. A. Abdullajev és munkatársai [17] részben elméleti uton (szerkezeti adatok alapján), részben kísérleti uton (infravörös spektrum-felvételek alapján) megerősítették azt az állítást, hogy a V_2O_5 -ben, amelyet egy vegyes kötésekkel rendelkező vegyületként lehet jellemezni, a vanádium atomot körülvevő oxigén atomok által alkotott poliéder nem más, mint egy torzult tetragonális piramis. Ezek a torzult tetragonális piramisok a $[001]$ kristálytani irányban közös élek útján cikcakkos láncot alkotnak, míg az $[100]$ irányban közös sarkokkal kapcsolódva hozzák létre a (010) rétegeket, amelyeket a $[010]$ irányban a gyenge Van der Waals-féle kötőerők kapcsolnak össze. Ezzel a kristályszerkezettel lehet értelmezni a következő tapasztalati tényeket:

- a.) tökéletes a hasadás a (010) sík mentén,
- b.) a kristály növekedési sebessége legnagyobb a c és legkisebb a b kristálytani tengelyek irányában.

II. 3. A vanádiumpentoxid diszlokáció szerkezetére vonatkozó eredmények.

Ismeretes, hogy a diszlokációk jelenléte a kristályokban termodinamikailag nem jelent egyensúlyi állapotot, mégis mind a természetes, mind a mesterséges kristályok kisebb-nagyobb mértékben tartalmazzák azokat, amelyek jelentős hatást gyakorolnak fizikai tulajdonságaikra. Keletkezésük elsősorban a kristály növekedésének körülményeire vezethetők

vissza. Olvadékból oltókristály segítségével történő növesztéskor diszlokációk az alábbi okok miatt keletkezhetnek:

- a.) az oltókristályban már eredetileg is meglevő diszlokációk,
- b.) az oltókristály szennyezettsége okozta rossz minőségű epitaxia,
- c.) az olvadékba hulló szilárd szemcsék által okozott hibás kristálynövekedés,
- d.) az oltókristály felületi hibái.
- e.) Az alapanyagban mindig jelenlévő szennyezések jó-részt az olvadék fázisban maradnak vissza, így a kristályosodás utolsó részében a kristályosodó anyag hőtágulási együtthatója megváltozik, ami belső feszültséghez és így diszlokációk kialakulásához vezethet.

A diszlokációk megfigyelésére alkalmas módszerek közül a legáltalánosabban és legrégebben használt a kémiai maratás, ami egyszerű oldáson, vagy a felületen lejátszódó kémiai reakción alapszik. F. L. Vogel és munkatársai [18] voltak az elsők, akik bebizonyították, hogy a marószert hatására keletkező gödrök és a diszlokációk felületre való kibukkanási helyei között kapcsolat van. Megjegyezzük, hogy nemcsak a diszlokációk kibukkanási pontjai körül alakulhat ki maratási gödör, hanem minden olyan helyen, ahol a rács deformált (pl. szennyezés beépülése miatt).

A kémiai maratáshoz sok tekintetben hasonlít az elektrolitikus (anódos) marás, amelynél a mintát alkalmas elektrolitba meritjük és anódként kapcsoljuk. Az áramsűrűség megfelelő beállításával biztosítani lehet a maratáshoz szükséges feltételeket.

Gyakran vezet jó eredményekre a termikus maratás, ami nem más, mint a magas hőmérsékleten végrehajtott, szabályozott oxidáció. A módszer hátránya, hogy a kristályt erősen fel kell melegíteni és ez a diszlokáció szerkezetben változást idézhet elő.

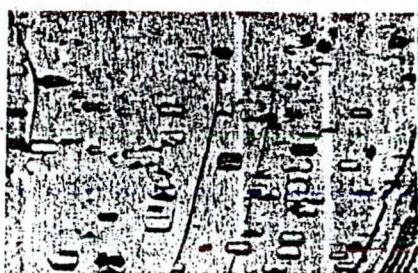
A diszlokáció vonalakat teszi láthatóvá az un. dekorálás, ami azon alapul, hogy a szennyező atomok a diszlokációk közvetlen környezetében halmozódnak fel. Egyébként ez volt az első módszer a diszlokációk térbeli elrendeződésének tanulmányozására.

Ujabban a diszlokációk megfigyelésére elektron- és röntgendiffrakciós módszereket dolgoztak ki. Ezen eljárások alapelvének ismertetésével azonban itt nem foglalkozunk, mivel a szűkebb értelemben vett tárgykörünket nem érinti.

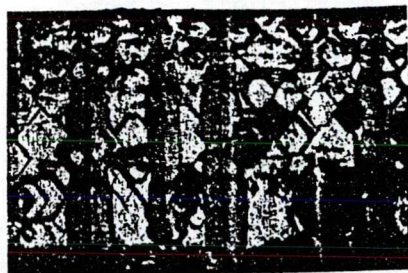
Rátérve a vanádiumpentoxid diszlokáció szerkezetével kapcsolatos eredmények áttekintésére megállapíthatjuk, hogy ennek vizsgálatával foglalkozó közlemények száma ezideig igen csekély. A szerzők többsége a diszlokációk jelenlétének kimutatására a kémiai maratás módszerét választotta.

Mivel az első, V_2O_5 -on végzett maratási vizsgálatok célja az volt, hogy eldöntsék, vajjon a diszlokáció vonalak

felületre való kibukkanási pontjai körül kialakult maratási gödrök szimmetriájából lehet-e egyértelműen következtetni a kristály szimmetriájára, ezekben a hivatkozásokban semmiféle utalást nem találunk a diszlokációk eredetére, fajtájára és tulajdonságaikra vonatkozóan. A NaOH és H_2SO_4 különböző koncentrációju oldataival, 2-8 perces maratási idővel, $90-100^\circ C$ maratási hőmérsékleten a kristály (010) felületein végzett kísérletek azt igazolták [4, 15], hogy a V_2O_5 szimmetriacentrummal rendelkező szerkezetű. E maratószerrek hatására kialakult maratási képeket, amelyeket W. Kleber-től [4] vettünk át a 4. ábrán mutatjuk be.



a



b

4. ábra

Maratószer:	a.) $3n H_2SO_4$	b.) $1n NaOH$
Maratási idő:	8 perc	6 perc
Maratási hőmérséklet:	$100^\circ C$	$90^\circ C$

A [4] szerzői megemlítik azt is, hogy az általuk, kétféle módszerrel előállított kristályok diszlokáció sűrűségének értéke különbözött egymástól. A Bridgman-Stockbarger

eljárással növesztett kristályokon lényegesen nagyobb a maratási gödrök száma, mint a zónás olvasztással előállítottakon. Ennek a különbségnek az okát abban látják, hogy mivel a Bridgman-Stockbarger eljárás alkalmazásakor a növesztés vákuumban történt, jelentős volt az oxigén-veszteség, ami növelte a diszlokáció sűrűség értékét.

A későbbiekben a kutatókat egyre jobban maguknak a diszlokációknak az eredete és a diszlokáció szerkezetnek a felderítése foglalkoztatta. Ezért a vizsgálatokat a (010) felületeken kívül kiterjesztették a (001) felületekre is.

A. A. Abdullajev és munkatársai [1] a különböző maratószerkek hatását tanulmányozták a zónásan előállított V_2O_5 egykristályok (010) és (001) felületein. A koncentrált HF, HCl és HNO_3 különböző arányú keverékeit használva forráspontjaik hőmérsékletén, 6 perces maratási idővel, jól reprodukálható maratási képet kaptak. A maratási gödrök a legnagyobb növekedési sebesség irányával, azaz a c kristálytani tengellyel párhuzamosan helyezkedtek el. Kétféle, mély és sekély maratási gödrök megjelenéséről számolnak be. A sekély maratási gödrök kialakulását a szennyezések által okozott defektusokkal hozták kapcsolatba. Megvizsgálták azt is, hogy a növesztés paramétereinek változása milyen hatást gyakorol a maratási gödrök számának alakulására. A diszlokáció sűrűség értékében jelentős eltérést nem tapasztaltak, a diszlokáció sűrűség az esetek többségében 10^7 cm^{-2} értéknek adódott.

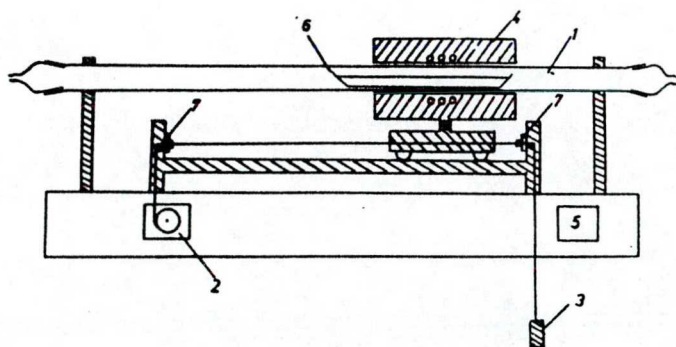
A diszlokáció szerkezet, a diszlokációk fajta szerinti meghatározásához ujabban nagy segítséget nyújtanak az elektronmikroszkópos [19], a Lang topográfiás [5] és röntgendiffrakciós [20] felvételek. Ez utóbbi szerint egy zónásan növesztett V_2O_5 kristály éldiszlokációira $4.5 \times 10^6 \text{ cm}^{-2}$, csavardiszlokációira $1.2 \times 10^7 \text{ cm}^{-2}$ érték adódott. Ha ezt az értéket összehasonlítjuk az elektronmikroszkópos vizsgálat útján kapott 10^8 cm^{-2} nagyságrendű diszlokáció sűrűség értékével, akkor azt a következtetést vonhatjuk le, hogy az elektronmikroszkópos méréseknél a vékony minta készítése és az elektronnyaláb okozta felmelegedés a diszlokáció sűrűség növekedéséhez vezet.

A vanádiumpentoxid egykristályok diszlokáció szerkezetének vizsgálatára vonatkozó eddigi kutatásokat nem lehet befejezettnek tekinteni. Így pl. hiányzik még a diszlokációk keletkezésével kapcsolatos körülmények és okok részletesebb elemzése. Nem áll adat rendelkezésünkre arra vonatkozóan sem, hogy a diszlokáció szerkezetet hogyan befolyásolják a kristály előállításával és hőkezelésével kapcsolatos külső feltételek. A V_2O_5 diszlokáció szerkezetét elsősorban a zónás olvasztással előállított egykristályokon, tulnyomórészen a (010) hasadási síkon tanulmányozták. A legkisebb diszlokáció sűrűséggel (10^4 cm^{-2}) rendelkező kristályok előállításáról W. Kleber [4], valamint M. Ruzicka [11] számolnak be.

III. KISÉRLETI EREDMÉNYEK ÉS ÉRTÉKELEÉSÜK

III. 1. Egykristályok növesztése

Mint azt a II. fejezetben már említettük, a sikeres egykristálynövesztés egyik előfeltétele a kiindulási anyag megfelelő tisztasága. A kereskedelmi uton beszerezhető, poralaku vanádiumpentoxid ennek a követelménynek nem tesz eleget, ezért indokolt a belőle kiinduló kristálynövesztés előtt azt a II. 1. pontban leírt módszerek valamelyikével tisztítani. Az említett módszerek közül egyszerűsége miatt a zónás tisztítást választottuk. A zónázó kályhánk vázlatos felépítése az 5. ábrán látható:

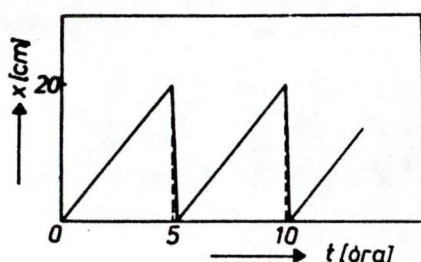


5. ábra

- 1. kvarc cső
- 2. elektromotor
- 3. ellensúly

- 4. elektromos fűtőtest
- 5. számláló berendezés
- 6. kvarc csónak
- 7. kapcsolók

A két végén gáz be- és kivezetéssel ellátott kvarccsővet (1) elektromotor (2) és ellensúly (3) segítségével mozgató elektromos fűtőtest (4) vett körül. Automatikus úton, kapcsolók (7) segítségével (amelyek összeköttetésben vannak az elektromotorral és a számláló berendezéssel) biztosítottuk, hogy a kályha a kvarccsővön való lassu végighaladása után néhány másodperc alatt ismét a kiindulási helyzetbe kerülhessen, és hogy ez a folyamat (1. 6. ábra) tetszés szerinti számban megismétlődhessen.



6. ábra

Az olvadt zóna haladási sebessége: 4 cm/óra

A zónázások számát egy számláló berendezés (5) regisztrálta. A készüléknek a zóna indulása felőli végét meg kellett emelni annyira, hogy az a vízszintessel kb. 3° -os szöget zárjon be. Ugyanis vízszintes elrendezés esetén az olvadt zónának az öntecsen való néhány végighaladása után az anyag a csónaknak a zóna indulása felőli végében gyűlné össze. Ezt a jelenséget azzal lehet magyarázni, hogy az olvadék dermedése mindig a felületen kezdődik és mivel a V_{205} térfogatnövekedése olvadáskor kb. 30 %-os, jelentős anyag-

transzporttal kell számolnunk.

A tisztítandó, a gyártó cég által 99.99 %-os tisztasággal jellemzett, por alaku vanádiumpentoxidot tartalmazó, 20 cm hosszúságú és 2.7 cm átmérőjű csónakot a kvarccsőbe helyeztük. A csónak szintén kvarcból készült a II. 1. pontban ismertetett okok miatt. A kályha hőmérsékletét 880°C-ra állítottuk be. Az elrendezés és a fűtőtest geometriai adatainak, valamint a zóna haladási sebességének eredményeként 20 mm-es olvadt zónát kaptunk.

A 20 mm szélességű olvadt zónának 4 cm/óra sebességgel, oxigén atmoszférában az öntecsen való huszadik végighaladása után a tisztítást befejezettnek tekintettük. Egykristálykészítésre az így tisztított öntecs középső részét használtuk fel a következő megfontolások alapján.

Ismeretes, hogyha egy anyag két egymással egyensúlyban levő fázis mindegyikében oldódik, akkor koncentrációja a két fázisban általában különböző. A két koncentráció hányadosa azonban állandó érték. Ez a megállapítás érvényes akkor is, ha egy anyag a kis mennyiségű szennyezést tartalmazó olvadékból elkezd kristályosodni:

$$\frac{C_{\text{szilárd}}}{C_{\text{olvadék}}} = K, \quad (\text{III.1})$$

ahol $C_{\text{szilárd}}$ illetve $C_{\text{olvadék}}$ a szennyezés koncentrációit jelentik az egymással egyensúlyban levő szilárd illetve olvadék fázisban; K a megoszlási hányados. Általában $K < 1$,

ami azt jelenti, hogy a megszilárduló fázisban kisebb lesz a szennyezés koncentrációja, mint az az olvadék fázisban volt.

Haladjon egy L hosszúságu, A keresztmetszetű öntecs hossztengelyének irányában egy kályha olyan v sebességgel, hogy azöntecsnak mindig l hosszúságu zónája legyen megolvadva.

Jelölje C_0 az öntecset szennyező egyetlen anyag kiindulási koncentrációját.

Legyen $L \gg l$ és $K < 1$.

Hogyan változik a szennyezettség mértéke egyszeri át-zónázás után a zóna indulási helyzetétől mért x távolság függvényében?

Induláskor az olvadt zóna koncentrációja C_0 , tehát a zónából kijutó és megszilárduló fázis koncentrációja az $x = 0$ helyen $C_0 K$.

x távolságban a szilárd fázis koncentrációja az olvadékkal érintkező fázishatáron C , az olvadt zónában tehát $\frac{C}{K}$ a szennyezés koncentrációja.

Ha a zóna dx távolsággal halad tovább, akkor $(Adx)C_0$ mennyiségű szennyezést felvesz, és $Adx(C + dc)$ mennyiségűt lead. Ugyanekkor x távolságban a zóna tartalmazott $\frac{C}{K}l$ A mennyiségűt fog tartalmazni. Vagyis:

$$C_0 Adx - (C + dc) Adx = \frac{C}{K} l A - \frac{C + dc}{K} l A. \quad (\text{III.2})$$

Ha $x = 0$, akkor $C = C_0 K$ határfeltétel felhasználásával megoldva ezt az egyenletet azt kapjuk, hogy

$$C = C_0 \left[1 - (1 - K) \exp\left(-\frac{K}{l} x\right) \right]. \quad (\text{III.3})$$

Látható tehát, hogyha $K < 1$, akkor az öntecsnek a zóna indulása felőli vége kisebb koncentrációban tartalmazza a szennyező anyagot, mint az eredeti minta.

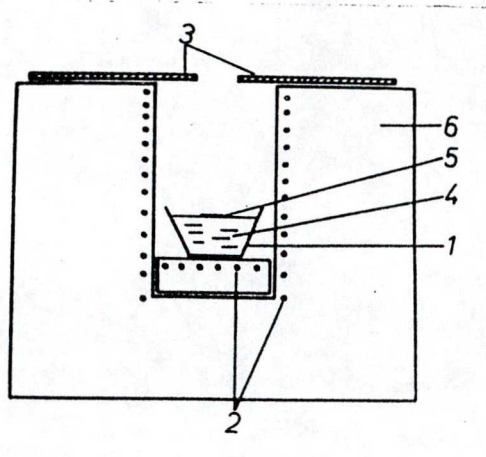
Könnyen belátható az is, hogyha a zóna több alkalommal megy át az öntecsen, akkor egyre tisztább anyagot nyerünk.

A gyakorlatban rendszerint többféle szennyezés van jelen a tisztítandó anyagban. Némelyik szennyező anyag K értéke lehet 1-nél nagyobb is, ami azt eredményezi, hogy ezek az anyagok az öntecsnek a zóna indulása felőli végében halmozódnak fel. Ezért az öntecs elejétől valamint végétől számított kb. 2! hosszúságu darabokat nem lehet tisztának tekinteni.

Tömegspektroszkópiai analízis eredményei alapján a tisztítandó V_2O_5 is többféle szennyező anyagot tartalmazott, amelyek K értékeit nem ismertük. Ezért az anyag zónás tisztítása után az öntecs két végét nem használtuk fel egykristály készítéshez.

Az analízist a Központi Fizikai Kutató Intézetben végezték.

Az egykristályokat a fent leírt uton tisztított alapanyag olvadékának lassu hűtésével növesztettük. A kísérleti berendezés sematikus rajza a 7. ábrán látható:



7. ábra

1. platina csésze
2. elektromos fűtőtest
3. kályhablende
4. vanádiumpentoxid olvadék
5. oltókristály
6. hőszigetelést biztosító kerámia

A tiszta, 300-400 g-nyi alapanyagot tartalmazó platina-csészét (1) a környezetétől jól hőszigetelt függőleges tengelyű csőkályhába helyeztük. A két, egymástól függetlenül szabályozható elektromos fűtőtest (2) segítségével megkezd-
tük a fűtést. Az alkalmazott kályha, konstrukciója miatt, csak levegőn való növesztést tett lehetővé. A V_2O_5 olvadáspontjának elérése után a hőmérsékletet tovább emeltük kb. 800°C -ra, és ezt konstans értéken tartottuk egy-két óráig abból a célból, hogy az olvadékban ne maradjon kristály-

csira. Ezután következett a lassu hűtés. Az olvadéokban, ill. annak a felszínén a kristály növekedése szempontjából optimális hőmérsékleti gradienst, amely az olvadék felszínén növekvő egykristály méreteit és a növekedési sebességét egyaránt meghatározza, a fűtőtestek fűtőáramának és a kályha-blende (3) megfelelő szabályozásával értük el. Hűtés közben, közvetlenül az olvadáspont elérése előtt, amire az olvadék színéből is következtetni lehet, a kristály orientált növekedése céljából az olvadék felszínére egykristálymagot helyeztünk. Ezt követően a blende szabályozásával a kristálymagot annyira "visszaolvasztottuk", hogy szabad szemmel még éppen látható legyen, majd megkezdjük a kristálynövesztést a blende-nyílás újabb beállításával. Egy-egy kristály növesztése több órás folyamat. Minden egyes kristály növesztésénél a fent leírt folyamat természetesen ismétlődik.

A növesztett kristályok kvarcrudak segítségével könnyen kiemelhetők az olvadékból. Mivel már a tisztítás is kvarcból készült csónakban történt, így ezzel a kiemelési eljárással elvileg újabb szennyezést nem viszünk az olvadékba.

Ilyen úton 7 cm x 4.7 cm x 0.7 cm méretet is elérő egykristályokat sikerült előállítani, amelyek közül egyet mutat a 8. ábra.



8. ábra

A növekvő kristály az olvadék felszínén uszik. A felső, a c kristálytani tengely irányában megnyuló hatszög alakú (010) felülete fényes. A kristály mélységben, azaz a b kristálytani tengely irányában rétegesen növekszik. Az olvadék hőmérsékleteloszlása miatt az olvadék belseje felé haladva az egymásra rakódó rétegek területe csökken, aminek következtében a kristály csonka gulához hasonló alakzatává válik.

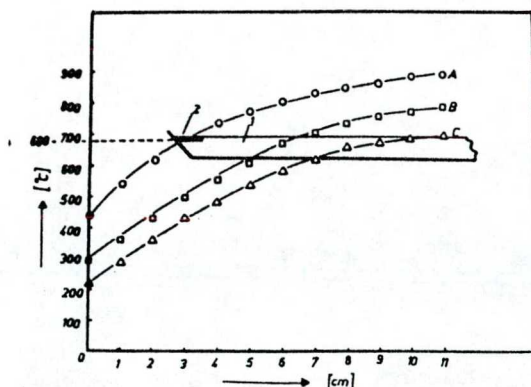
A fentebb említett 300-400 g anyagmennyiségből kb. 5-6 kristályt növesztettünk tekintettel arra, hogy a környezetből bekerülő szennyezések jórészt az olvadék fázisban maradnak vissza, ami egyik oka annak, hogy bizonyos számú kristály kiemelése után az irányított növekedést már nem lehet biztosítani. Ha az oltókristályból minden irányba kiinduló tüszzerű ikerkristályok kifejlődését már nem tudjuk megakadályozni, az olvadékot sorozatos "lefölözéssel" el kell távolítani a tégelyből és a tégely gondos tisztítása után a növesztést tiszta alapanyagból kell folytatni.

Ez az eljárás alkalmasnak bizonyult SnO_2 -al dotált vanádiumpentoxid kristályok előállítására is.

Megjegyezzük, hogy bár a továbbiakban ismerttetendő kísérleti vizsgálatainkat a fenti módszerrel növesztett kristályokon, illetve a belőlük készített mintákon végeztük, azonban két másik módszerrel is megkíséreltünk egykristályokat növeszteni. Ezeket röviden a következőkben ismertetjük.

1./ Eljárásunk elve hasonló az oltókristályból kiinduló zónás növesztés elvéhez. Mi a megfelelő hűtési sebességet nem az olvadt zóna alkalmas haladási sebességével biztosítottuk, hanem az alkalmazott kályha hőmérsékleteloszlását használtuk fel erre a célra. Eljárásunk lényege röviden a következő:

A vízszintesen elhelyezkedő kvarccsövet egy elektromosan üzemeltethető kályha veszi körül. Ebbe a kvarccsőbe tolható be a szintén kvarcból készült csónak. A tisztított vanádiumpentoxid alapanyagot tartalmazó csónak egyik végébe helyeztük a magkristályt. A csónakot annyira toltuk a kvarccsőbe, hogy a magkristály alapanyag felőli vége a kályhának azon a részén legyen, amelynek hőmérséklete a vanádiumpentoxid olvadáspontjának felel meg. A kályhánk hőmérsékleteloszlását és az ez által megkívánt csónak elhelyezést a 9. ábrán mutatjuk be.



9. ábra

1. a vanádiumpentoxid olvadékot tartalmazó csónak
2. magkristály

Lassu fűtéssel kályhánkban az A-val jelzett hőmérsékleteloszlást hoztuk létre. Ennek következtében az oltókristály részben, a poralaku alapanyag egészében megolvadt. Majd 650°C -ig $2.5^{\circ}\text{C}/\text{óra}$, 650°C -tól szobahőmérsékletig $80^{\circ}\text{C}/\text{óra}$ hűtési sebességek mellett rendre a B, C, stb-vel jelzett hőmérsékleteloszlásokat alakítottuk ki. Számítások szerint a kristály növekedési sebességének $10^{-3}\text{cm}/\text{perc}$ értéket kellett volna elérnie, azonban az oltókristály néhány milliméteres növekedése után minden esetben megindult a tüszzerű ikerkristályok kifejlődése. Ennek a jelenségnek az okát abban látjuk, hogy a V_2O_5 olvadásakor bekövetkező tekintélyes térfogatnövekedése miatt nem sikerült a magkristály és az olvadék felszínét egy síkba hozni.

2./ Gőzfázisból, a VOCl_3 hidrolízise útján is megpróbáltunk vanádiumpentoxid kristályokat növesztetni. Kiindulási anyagul FLUKA gyártmányu vanádiumoxitriklorid szolgált. Biztosítottuk [11, 12, 13] szerzők által megadott kísérleti feltételeket (a 60°C -os VOCl_3 gőzét $40\text{ cm}^3/\text{perc}$, a 30°C -os H_2O gőzét pedig $300\text{ cm}^3/\text{perc}$ sebességgel áramló N_2 gáz vitte a 600°C -os reakciótérbe). Az ily módon előállított termékeket polarizációs mikroszkóp segítségével vizsgálva azt találtuk, hogy ezek részben amorf rétegek, részben dendrit-szerű, apró kristályok.

Befejezésül megjegyezzük, hogy az utóbbi két módszer tökéletesítése céljából további kísérleteink folyamatban vannak.

III. 2. M i n t a k é s z i t é s

Kísérleteinkhez felhasznált egykristály mintákat az olvadékból növesztett kristályokból hasítással nyertük. A hasítás a (010) sikkal párhuzamosan viszonylag könnyen elvégezhető. A vanádiumpentoxid kristályok jó hasíthatósága szerkezetükkel kapcsolatos, nevezetesen azzal, hogy a (010) irányban csak a gyenge Van der Waals-féle kötőerők kapcsolják össze a rétegeket. Vastagabb (kb. 0.1 mm-ig) mintákat pengével való hasítással készíthetünk. Az a és a c kristálytani tengelyek irányában azonban könnyen keletkeznek repedések. A 0.1 mm-nél vékonyabb minták készítése az anyag mechanikai tulajdonságai miatt már nem egyszerű feladat. Ugyanis polirozó maratószer V_2O_5 kristályra ezideig még nem ismert és a mechanikai polirozás az anyag könnyű törése és porladása miatt nem vezet eredményre. Vékony minták készítése a következőképpen történhet [21]. Paraffinba mártott üveglemezt, a paraffin dermedésének megkezdődésével egyidőben a kristály fényes felületéhez tapasztjuk, majd a paraffin megdermedése után a kristályt hirtelen elválasztjuk az üveglaptól, amelyre így vékony kristálylemezek ragadnak. Az így készített mintákon többnyire csak a c tengely irányában figyelhető meg törésvonal.

Ezekkel a módszerekkel 0.5-0.8 mm² felületű kristálylemezeket sikerült készíteni. Tapasztalataink szerint viszont a kristályok hasítása nagymértékben megkönnyíthető,

a kapott felületek minősége és nagysága növelhető, ha az egykristályokat hasítás előtt $600-650^{\circ}\text{C}$ -on, oxigén atmoszférában kb. 5 órán keresztül hőkezeljük, majd $5^{\circ}\text{C}/\text{perc}$ sebességgel szobahőmérsékletre hűtjük. A hőkezeléssel együttjáró könnyebb hasíthatóság érthetővé válik, ha arra gondolunk, hogy növesztéskor a kristályban az olvadékból való gyors kiemelése következtében belső feszültségek keletkeznek, amelyek diszlokációk kialakulásához vezetnek. Az így kialakult hibaszerkezet "befagyasztott" állapotba kerül a rendkívül gyors lehűtés miatt. Viszont egy utólagos hőkezelési folyamattal lehetőség nyílik arra, hogy a kristály hibaszerkezete egyrészt átalakuljon úgy, hogy az új elrendezés energetikailag kedvezőbb legyen, másrészt jelentős számú diszlokáció megsemmisüljön (erre a III. 5. pontban még visszatérünk).

III. 3. Maratási vizsgálatok a vanádiumpentoxid egykristályok (010) felületein

Intézetünkben folyó kutatómunka, nevezetesen a lézerfény hatásának tanulmányozása a vanádiumpentoxid egykristályokon, szükségessé tette az e célra felhasznált kristályok gyors minősítését. Ismeretes, hogy a félvezető anyagok fizikai tulajdonságait minőségük jelentősen befolyásolja. A kristályok minősítése többféle úton történhet. Célszerű volt ezek közül olyan eljárást választanunk, amely azonkívül, hogy jó tájékoztatást ad a növesztett kristályok

minőségéről, egyszerű eszközökkel és berendezésekkel gyorsan elvégezhető. Mivel a kristályok számos tulajdonsága és a diszlokációk száma között szoros kapcsolat van, ezért indokoltnak láttuk a diszlokáció sűrűség megadásával jellemezni kristályainkat.

A diszlokáció sűrűség meghatározására ismeretes módszerek közül a kémiai maratást választottuk. A módszer előnye, hogy egyszerű, gyors és különösebb felszerelést nem igényel. A kristályt egészében nem roncsolja, így a diszlokációk mozgását is követni lehet egymásutáni maratásokkal. Hátránya, hogy csak felületi képet ad. A diszlokációk térbeli szerkezetéről csak egymásra merőleges metszetek maratásakor kaphatnánk képet, ami a mi esetünkben nehezen járható út. A módszer felbontóképességének az szab határt, ha két diszlokáció annyira közel van egymáshoz, hogy maratási gödreik már nem különböztethetők meg egymástól. Ezért ezt az eljárást 10^5 - 10^6 cm^{-2} diszlokáció sűrűségen túl nem ajánlatos alkalmazni. Itt ismételten megjegyezzük, hogy maratási gödrök nemcsak a diszlokációknak a felületre való kibukkanási pontjai körül alakulhatnak ki, hanem minden olyan helyen, ahol a rács deformált, vagy ha a vizsgált felület a kristály rácssíkjával néhány fokos szöget zár be. Ezen a felületen így sok megkezdett rácssík található, amelyek széléről könnyen távolítható el egy-egy atom oldás vagy valamilyen kémiai reakció útján. Ezeken a helyeken szintén maratási gödrök keletkeznek, amelyek az eredményt



meghamisítják. A felület minőségének, elsősorban tisztaságának igen nagy szerepe van a maratási kép alakulásában.

Minden esetben a V_2O_5 egykristályok (010) síkjainak maratási képeit vizsgáltuk. Többnyire frissen hasított felületekkel dolgoztunk, amelyek a maratás előtt különösebb tisztítási műveletet nem igényelnek. Mivel ezideig nem áll adat rendelkezésünkre arra vonatkozóan, hogy a vanádium-pentoxid egykristályok felületét hogyan lehetne polirozással tisztítani, a nem hasított felületek tisztításánál is csak valamilyen zsiroldószerrel (pl. $CHCl_3$, CCl_4) való kezelés jöhet számításba. A maratást minden esetben a maratószer forráspontjának hőmérsékletén végeztük, az ezt követő öblítés 3x desztillált vízzel, higitásos módszerrel történt.

A felületek maratás hatására bekövetkező változásainak figyelemmel kísérését mikrofotografáló feltétellel ellátott Zeiss gyártmányu, POLMI A típusu, polarizációs mikroszkóp segítségével végeztük fehér fényben. Mivel a maratási vizsgálatainkhoz felhasznált minták vastagságuk miatt átlátszatlanok, ráeső fényben csupán felületi megfigyeléseket tehetünk.

A III. táblázatban felsoroltuk azokat a reagenseket, amelyek hatását a forráspontjaik hőmérsékletén, megadott maratási idők mellett tanulmányoztuk. Közülük kiválasztottuk azt a reagenst, amelynek segítségével a vanádiumpentoxid egykristályok diszlokáció sűrűségére a legpontosabban lehet következtetni.

III. Táblázat

Maratószer	Koncentráció [n]	Maratási idő [perc]
H_2SO_4	0.0001 0.01 1 3 5 7	0.25-20
HCl	1 3 5 7	0.25-6
HNO_3	1 3 5	0.25-6
NaOH	0.0001 0.01 0.1 1 3	0.25-4
KOH	0.01 0.1 1 3	0.25-4

valamint

Maratószer	Összetétel	Maratási idő [perc]
HCl:HF: HNO_3	1:1:1 1:2:1 1:2:2 2:1:1 2:2:1 2:1:2	0.25-6

A függelék IV. táblázatában találhatók a savas maratószeretek közül a 4 perces, a lúgos reagensek közül a 15 sec-os maratási idő után készített felvételek. A felvételeket a kristály legfelső, a növekedési folyamat során

a levegővel közvetlenül érintkező (továbbiakban "felső") (010) lapjainak maratása után készítettük. Amint látható, a maratási gödrök alakja nemcsak a használt reagenstől, hanem annak koncentrációjától is függ. Így pl. a HCl 1n és 3n töménységű oldatának használata esetén a maratási gödrök még kifejezetten négyszögesek, 5n koncentrációju oldata az a kristálytani tengely irányában megnyult hatszöges, míg a 7n oldata szintén az a tengely irányában elnyult lencse formájú gödröket alakít ki. Hasonló képet kapunk H_2SO_4 és HNO_3 különböző koncentrációju oldataival végzett maratáskor is, azzal a különbséggel, hogy ezek töményebb oldatainak használatakor sem lassul le annyira az oldódási sebesség a c kristálytani tengely irányában, mint azt a HCl-as maratáskor észleltük. A koncentrált HCl, HF és HNO_3 különböző arányu keverékei minden esetben a c tengely irányában megnyult maratási gödröket hoznak létre. A lugos reagensek közül a NaOH és KOH hatását vizsgáltuk széles pH intervallumban. Az irodalmi adatoktól eltérően ezek 1n oldata 6 perces maratási idővel a kristályok felületét teljesen szétroncsolta. Értékelhető eredményt csak nagy hígításban és viszonylag rövid maratási időkkel tudtunk elérni. A kialakult gödrök minden esetben a c kristálytani tengely irányában hosszan elnyult, pálcika alakúak voltak. Mindezek a tapasztalati tények azt mutatják, hogy az egyes maratószerkezetek összetételüktől illetve koncentrációjuktól függő specifikus maratási képet adnak, nevezetesen az

oldódási sebesség az a és a c kristálytani tengelyek irányában ugyanazon reagens esetén is, a maratószer koncentrációjának függvénye.

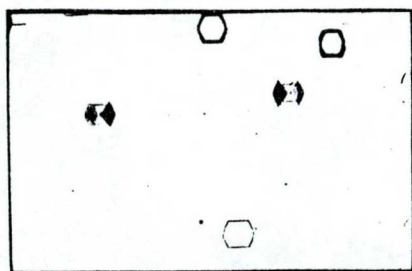
Kísérleteink szerint a maratási gödrök alakja több esetben nemcsak az alkalmazott reagens fajtájától és annak koncentrációjától függött, hanem a maratási időtől is. Ezt mutatjuk be a függelékben található V. táblázatban. Ha pl. a $3n\ H_2SO_4$ -val, vagy $3n\ HCl$ -val 4 percnél tovább maratunk, a négyszöges maratási gödrök hatszögessé válnak, vagy az $ln\ NaOH$ használatakor már viszonylag rövid maratási idők után a pálcika alakú gödrök annyira megnyulnak a c tengely irányában, hogy "oldási csatornák" jönnek létre.

A V_2O_5 egykristályok (010) felületein végzett maratási vizsgálataink szerint a III. táblázatban felsorolt maratószeretek közül az $5n\ H_2SO_4$ -t találtuk, forráspontja hőmérsékletén, 2-8 perces maratási idővel, jól reprodukálható maratási képet létrehozó, diszlokációk kimutatására és sűrűségük meghatározására alkalmas reagensek. A kialakult hatszöges maratási gödrök száma, alakja ill. szimmetriája függetlennek mutatkozott a 2-8 perces időintervallumon belül a maratási idő tartamától. Ezt támasztja alá a függelékben található VI. táblázat. A maratási gödrök átmérőjének növekedését szukcessziv maratás mellett mikroszkópos méréssel határoztuk meg. A 2-8 perces időintervallumban ez a növekedés a maratási idő lineáris függvénye, és az a valamint a c kristálytani tengelyek irányában átlagosan 8μ /perc értéknek adódott.

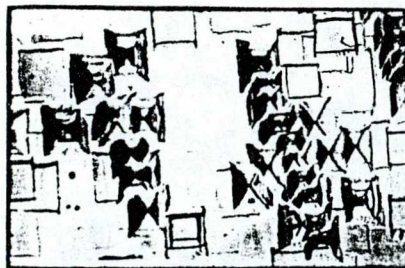
III. 4. "Közbenső" és "felső" felületek eltérő maratási képei

Optikai és elektromos mérések céljaira sok esetben vékony és viszonylag nagy felületű egykristály mintákra van szükség, amelyeket hasítással készíthetünk. A III. 2. pontban már beszéltünk arról, hogy a kristályok hasítás előtti hőkezelésével a mintakészítés megkönnyíthető és a kapott felületek minősége javítható. A hasítás eredményeként "közbenső", azaz a kristály növekedése közben a környező atmoszférával közvetlenül nem érintkező felületekhez jutunk. Megfigyeléseink szerint a "felső" (amelyet már korábban értelmestünk), ill. a "közbenső" síkok eltérő maratási képet mutatnak a maratószerrel, annak koncentrációjától és a maratási időtől függetlenül. Ezt a különbséget röviden az alábbiakban foglalhatjuk össze:

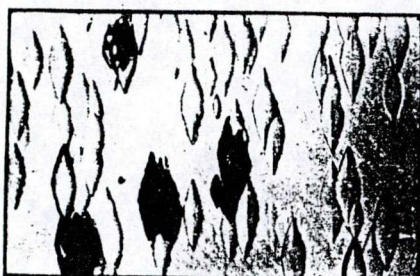
a.) A kristályok "felső" felületein bármely maratószer használatakor kétféle típusú maratási gödör jelenik meg, amelyek alakjukban ugyan megegyeznek, de mélységükben nem (1. 10. ábra).



a



b



C

10. ábra

Maratószer: a) 5n H_2SO_4 b) 3n HCl c) $HCl:HF:HNO_3=1:1:1$

Maratási idő: 4 perc 4 perc 4 perc

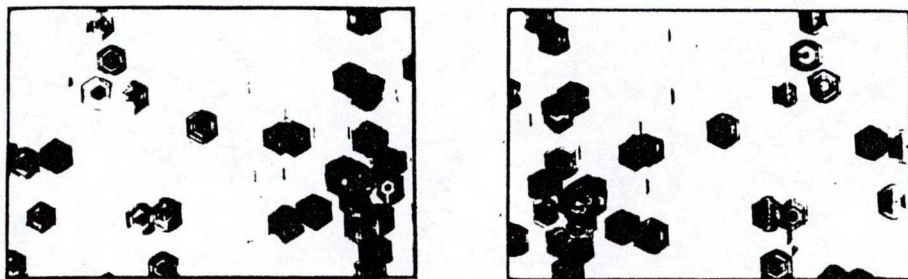
A maratási idő növelésével a mélységgel rendelkező gödrök a b kristálytani tengely irányában is tovább növekednek, míg a sekélyek - 5n H_2SO_4 -ban átlagosan 20 perces maratási idő után - eltűnnek. (1. függelékben található VII. táblázat).

Ezzel a 20 perces maratási idővel a b tengely irányában leoldott réteg mikroszkópos méréssel becsült vastagsága 2-4 μ körüli értéknek adódott.

b.) A hasított "közbenső" felületeken csak mély maratási gödrök jelennek meg. A gödrök szimmetrikus voltából következik, hogy a diszlokációk merőlegesen jönnek ki a felületre, azaz párhuzamosak a kristály b tengelyével.

Annak igazolására, hogy a maratási gödrök valóban csak diszlokációk kibukkanási pontját indikálják-e, a hasítással szétválasztott felületeket megmarattuk és a maratási képet

az így szétválasztott kristálylapok ugyanazon helyén vizsgáltuk (l. 11. ábra).



11. ábra

Maratószer: $5n\ H_2SO_4$
Maratási idő: 4 perc

A két maratási kép egymás tükörképe. Ezzel bizonyítható, hogy a gödrök csak olyan helyeken keletkeznek, ahol a hasítási felületet valamilyen vonalszerű hiba keresztezi.

Természetesen kémiai maratással csak azokról a diszlokációkról kapunk információt, amelyekre a maratási gödrök megjelenéséből következtetni lehet. Azt, hogy a kristály tartalmaz-e olyan diszlokációkat, amelyek maratáskor nem okoznak gödröt, csak más jellegű vizsgálati módszerek (pl. röntgendiffrakció) egyidejű alkalmazásával lehetne megállapítani.

Olvadékból, lassu hűtéssel előállított vanádiumpentoxid egykristályaink diszlokáció sűrűségére mind a "felső" mind a "közbenső" (010) felületekre lényegében azonos, $(3-8) \times 10^3\text{ cm}^{-2}$ érték adódott.

III. 5. Különböző gázatmoszférákban végzett hőkezelések
hatása a maratási kép és a diszlokáció sűrűség
változására

Ebben a fejezetben a vanádiumpentoxid egykristályok hőkezelésével kapcsolatos tapasztalatainkat és eredményeinket foglaljuk össze.

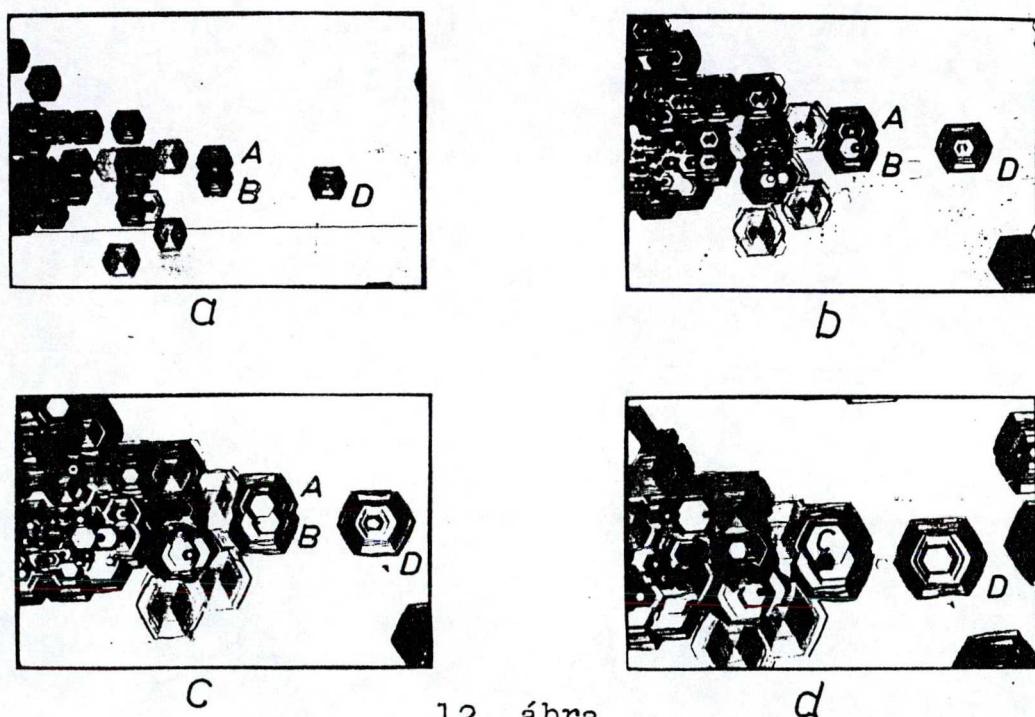
A különböző gázkörnyezetekben, 150-600°C hőmérséklet intervallumban végzett hőkezelési kísérleteinket abból a célból végeztük, hogy közelebbről megvizsgáljuk a következő két tapasztalati tényt:

- a.) a hőkezelt kristályok könnyebb hasíthatósága,
- b.) "felső" és "közbenső" kristálylapok eltérő maratási képei.

A hőkezelt kristályok könnyebb hasíthatósága feltételezésünk szerint (mint ezt már bővebben kifejtettük a III.2. pontban) a kristály hibaszerkezetének kedvezőbb energetikai állapotban való átrendeződésével hozható kapcsolatba. Egymás utáni maratásokkal könnyen eldönthető, hogy ez a feltételezésünk helyes-e, hiszen a kémiai maratás egyik előnye, hogy alkalmazásával a diszlokációk mozgása nyomon követhető. E célból a következő kísérleteket végeztük.

"Közbenső", (010) síku, maratott egykristály mintát 600°C-on, oxigén atmoszférában, 5 órán keresztül hőkezeltük,

majd $5^{\circ}\text{C}/\text{perc}$ sebességgel szobahőmérsékletre hűtöttük. Kísérleteinkhez azért használtunk "közbenső" felületű lapokat, mert ezekről már bebizonyítottuk, hogy a maratási gödrök egyértelműen diszlokációkhoz rendelhetők. Hőkezelés után ismételt maratásokat alkalmazva, a felület ugyanazon helyeinek maratási képeit vizsgáltuk. Mint a 12. ábra mutatja, hőkezelés hatására egyes diszlokáció vonalak elmozdulnak, illetve számuk csökken.



12. ábra

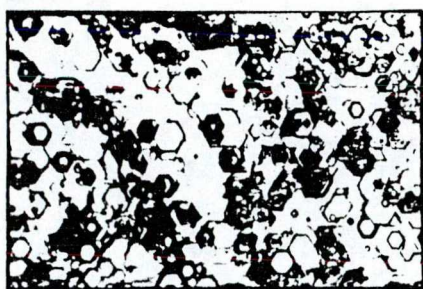
- a.) Hőkezelés előtti maratási kép ($5\text{n H}_2\text{SO}_4$, 4 perc)
b., c., d.) A maratott, majd hőkezelt (O_2 , 600°C , 5 óra) minta maratási képének változása ismételt, 2-2 perces maratási idők után.

A hőkezelés előtti maratási képen a két, felületre kibukkanó vonalszerű hiba körül kialakult A- és B-vel jelzett gödrök további növekedése helyett hőkezelés és ismételt maratás után a C-vel jelzett egyetlen gödör jön létre, ami az egyik diszlokáció megsemmisülésére enged következtetni. Hasonló a helyzet a hőkezelés előtti felvételen D-vel jelzett diszlokáció esetében is. Ennek a felületre való kibukkanási pontját körülvevő maratási gödör a hőkezelés utáni maratással a b kristálytani tengely irányában nem mélyül tovább, hanem ellaposodik és minél hosszabb ideig maratunk, annál sekélyebbé válik. Mivel az ilyen típusu, sekély maratási gödrök tapasztalataink szerint "közbenső" felületeken nem alakulnak ki, ebből a diszlokáció megszűnésére következtethetünk.

Annak ellenére, hogy hőkezelések hatására egyes diszlokációk megszűnését egyértelműen és szemléletesen igazolni tudjuk, a diszlokáció sűrűség számottevő, legalább egy nagyságrendű csökkenése mégsem következik be.

Kísérleti eredményeink alapján megerősíthatjuk azt a feltételezésünket, hogy az oxigén atmoszférában, 600°C -on végzett hőkezeléseink során a kristályok diszlokáció szerkezetében jelentős változás következik be, ami egyben a könnyebb hasíthatóságukat is eredményezi. Ez a változás egyrészt egyes diszlokációk megszűnésében, másrészt a diszlokációk mozgásában, igen nagy valószínűséggel a kedvezőbb energetikai állapotba való átrendeződésében jut kifejezésre.

Mint az előző pontban már beszámoltunk róla, a "felső" és a "közbenső" felületek eltérő maratási képet mutatnak. Az eltérést a " felső " felületek sekély maratási gödreinek megjelenése okozza (1. 10. ábra). A V_2O_5 egykristályok diszlokáció szerkezetével foglalkozó eddigi közlemények közül mindössze [1] szerzői tesznek említést ilyen típusu gödrök megjelenéséről, és minden különösebb indoklás nélkül szennyezések jelenlétével hozzák kapcsolatba. Mivel maratási vizsgálataikat hasított, általunk "közbenső"-nek nevezett felületeken végezték, feltételezzük, hogy ezek megjelenését is azokon tapasztalták. Annak eldöntésére, hogy a kristály szennyezettsége okozza-e valóban a sekély maratási gödrök kialakulását, 2 súly %-nyi SnO_2 -dal szennyezett olvadékból növesztettünk V_2O_5 egykristályokat, majd megvizsgáltuk ezek "felső", valamint "közbenső" felületeinek maratási képét.



a



b

13. ábra

a.) "felső" felület (5n H_2SO_4 , 4 perc)

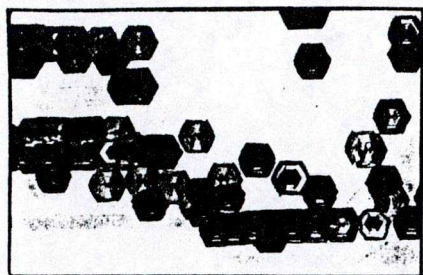
b.) "közbenső" felület (5n H_2SO_4 , 4 perc)

Kísérleti eredményeink alapján egyértelműen megállapítható a maratási gödrök számának növekedése (diszlokáció sűrűség 10^4 cm^{-2}), továbbá az, hogy a "felső" felületre a sekély, a "közbenső"-re a mélységgel rendelkező gödrök a jellemzőek (l. 13. ábra). Vagyis szennyező atomok jelenléte a kristály diszlokáció sűrűségét növeli, de a maratási kép alakulását nem befolyásolja.

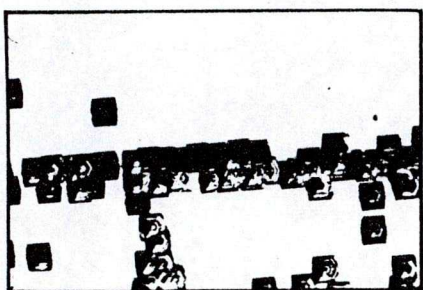
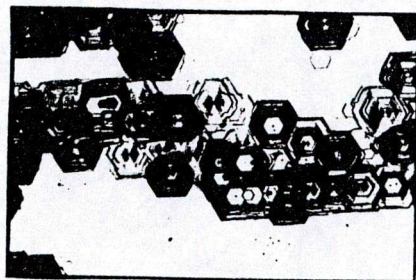
A különböző gázatmoszférákban végzett hőkezelések eredményei kielégítő magyarázatot szolgáltatnak a sekély gödrök kialakulására. Ilyen jellegű kísérleteket írunk le a következőkben.

"Közbenső", (010) kristálylapokat 150, 300, 450 és 600°C -on hőkezeltük O_2 , N_2 és Ar atmoszférákban, valamint 150 és 300°C -on H_2 gázkörnyezetben. Az 5 órán keresztül tartó hőkezelés után a minta hőmérsékletét $5^\circ\text{C}/\text{perc}$ sebességgel szobahőmérsékletre hűtöttük. Ezt követően a mintákat $5\text{N H}_2\text{SO}_4$ -ban, 4 percig marattuk.

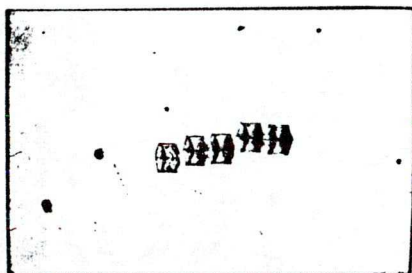
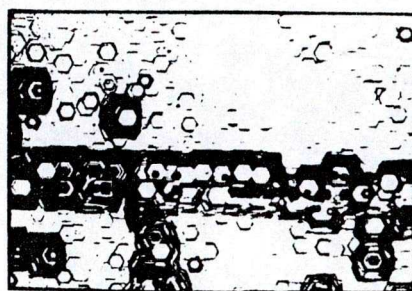
E hőkezelések eredményeképpen a "közbenső" felületek maratási képei módosultak oly módon, hogy ezeken a felületeken is megjelentek a sekély maratási gödrök. Az O_2 alkalmazásakor a változást jelentéktelennek találtuk. A H_2 -ben azonban már alacsony, $150\text{--}300^\circ\text{C}$ hőmérsékleten végzett hőkezelések is, míg Ar-ban és N_2 -ben a magasabb, $450\text{--}600^\circ\text{C}$ hőmérsékleten végzett hőkezelések meglepő változást eredményeztek. A sekély maratási gödrök sűrűségére 10^4 cm^{-2} érték adódott.



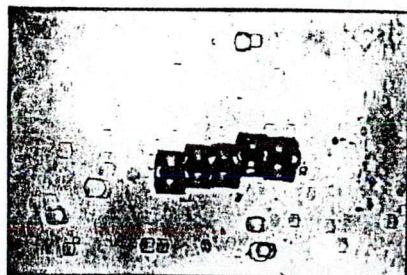
$O_2, 600^\circ C$ >



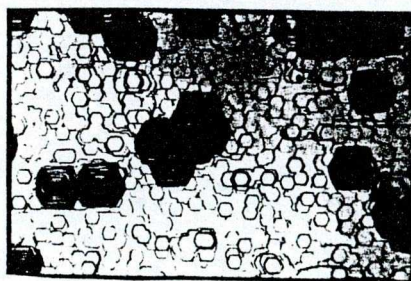
$Ar, 600^\circ C$ >



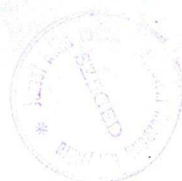
$N_2, 600^\circ C$ >



$H_2, 300^\circ C$ >



14. ábra



Annak bizonyítására, hogy a "közbenső" felületeken a sekély gödrök csak megfelelő atmoszféra és hőmérséklet mellett jönnek létre, 5n H_2SO_4 -ban, 4 percig maratott, "közbenső" felületeket is hőkezeltünk, majd ezt követően egy újabb 2 perces maratást alkalmaztunk és a minták ugyanazon helyein bekövetkező változásokat vizsgáltuk. Egyedül a H_2 -ben végzett hőkezelések után nem sikerült helyazonosítás, mivel a minták, valószínűleg a H_2 hatására bekövetkező kémiai változások miatt összetörték. Az elmondottakat a 14. ábrán bemutatott felvételek alátámasztják.

Az ismertetett kísérleti eredmények birtokában a sekély maratási gödrök megjelenésére a következő magyarázatot adhatjuk.

Mivel az egykristályokat levegőn növesztettük, így a "felső", a levegővel közvetlenül érintkező rétegben jelentős oxigén veszteség lép fel. Korábban mind LEED vizsgálatok [22, 23], mind elektromos tulajdonságok vizsgálata [24, 25, 26] alapján már kimutatták, hogy a V_2O_5 egykristályok hasított, (010) felületein is - ha azok bizonyos ideig levegőn állnak - oxigénhiány lép fel és nagy valószínűséggel $\text{V}_{12}\text{O}_{26}$ -ba történő átmenet jön létre. Egykristályaink $\text{V}_{12}\text{O}_{26}$ összegképlettel jellemezhető "felső" rétegének kialakulása még valószínűbb a növesztéshez szükséges igen magas hőmérséklet miatt is. A kísérleteink során már láttuk, hogy a diszlokációk hőkezelés hatására bekövetkező megszűnése, illetve mozgása is azzal kísérhető figyelemmel,

hogy a hozzájuk rendelhető maratási gödrök a hőkezelés utáni maratással nem mélyülnek tovább, hanem ellaposodnak. Másrészt viszont ha a sekély gödrök megjelenése csak a diszlokációk mozgásának lenne tulajdonítható, akkor számuk első sorban a hőkezelés hőmérsékletének és nem pedig az alkalmazott atmoszféra milyenségének lenne függvénye. Tapasztalataink ennek ellentmondanak, hiszen a legnagyobb változást éppen az alacsonyabb hőmérsékletű hidrogénes kezelés eredményezte. A H_2 -ben történő hőkezelésnél feltehetően egy alacsonyabb vegyértékű vanádiumoxid alakult ki a felületen, amit a kristály megfeketedése (V_2O_3 , VO_2 fekete színűek), maratása során a maratószer kék színe (amely a V^{4+} -ra jellemző), valamint a maratott felület nagy számu sekély gödre igazol. Az inert atmoszférák használatakor ilyen szembe-tűnő változásokat nem is várhatunk. Ezekben az esetekben csak a maratási kép módosulásából következtethetünk oxigénhiányra.

Vizsgálataink alapján a vanádimpentoxid egykristályok "felső" rétege a sztöchiometriai aránytól lényegesen eltérve, jelentős oxigénhiánnyal rendelkezik, aminek okát a kristály növesztésének körülményeiben kell keresni. A "felső" felületen kémiai maratással előhívható kétféle maratási gödör közül csak a mélységgel rendelkezők utalnak diszlokációk jelenlétére, míg a sekélyek a réteg oxigénhiányával hozhatók kapcsolatba.

Ezen megállapításainkat az egykristály különböző mélységű rétegeiből vett mintákon végzett ESR vizsgálatok is

alátámasztják. Ezzel a módszerrel valamilyen alapanyagban akár nyomszennyezésként is jelenlevő paramágneses, azaz páratlan elektront tartalmazó atomok jelenlétéről és mennyiségéről tudunk információkat szerezni. Az ESR vizsgálatok során kapott spektrum csucsainak helye ugyanis anyagi minőségre, intenzitásuk pedig az illető anyag mennyiségére jellemzőek. Mivel a V^{4+} szintén paramágneses, mennyisége ESR vizsgálattal meghatározható. Az egykristály "közbenső" és "felső" felülettel jellemezhető rétegeből vett minták $[V^{4+}]$ tartalma jelentős eltérést mutat: "közbenső"-re 0.0324 %, "felső"-re 0.0442 % $[V^{4+}]$ adódott. Ezek az eredmények összhangban vannak a maratási vizsgálatok eredményeiből levont következtetéseinkkel, vagyis a kristály "felső" rétege olyan jelentős oxigénhiánnyal rendelkezik, hogy összetétele már nem jellemezhető V_2O_5 -tel.

A különböző gázkörnyezetekben végzett hőkezelések eredményeiből következik, hogy a sekély maratási gödrök száma és a réteg sztöchiometriai összetétele között kapcsolatnak kell fennállnia. Ha valamilyen úton ezt az összefüggést fel lehetne deríteni, akkor lehetőség nyílna arra, hogy a maratási képek vizsgálatával nemcsak a kristály diszlokáció sűrűségére, hanem a vizsgált réteg kémiai összetételére is következtethessünk.

IV. ÖSSZEFOGLALÁS

1./ Kísérletileg meghatároztuk a vanádiumpentoxid zónás tisztításának optimális paramétereit.

Olvadékból való lassu lehűtéssel nagyméretű és az irodalomban közölt eredményekhez viszonyítva jó minőségű vanádiumpentoxid egykristályokat állítottunk elő.

2./ A kristályok előállítását követő hőkezelés segítségével olyan mintakészítési eljárást dolgoztunk ki, amelynek alapján lehetőségessé vált viszonylag nagy felületű és hibátlan, vékony kristálylemezek hasítása, illetve előállítása.

3./ V_2O_5 egykristályok (010) felületén diszlokációk kimutatására szolgáló különböző kémiai maratószer hatását vizsgáltuk. A maratószer koncentrációját és a maratási időt széles határok között változtatva megállapítottuk, hogy jól reprodukálható és hosszabb maratási idő után is azonos szimmetriájú maratási képet az 5n H_2SO_4 maratószer alkalmazásával nyerhetünk.

Kimutattuk, hogy a (010) felületek maratási gödrei a diszlokáció vonalak kibukkanási pontjainak felelnek meg.

Az általunk növesztett egykristályok diszlokáció sűrűségét átlagosan $(3-8) \times 10^3 \text{ cm}^{-2}$ -nak találtuk, ami,

figyelembe véve az irodalomban közölt értékeket, kristályaink jó minőségét bizonyítja.

4./ Megállapítottuk, hogy a kristálynövesztés során a környező atmoszférával közvetlenül érintkező külső, és a kristályból hasítás útján nyert belső, (010) felületek, ugyanolyan kísérleti feltételek mellett készített maratási képei, a maratási gödrök mélységét tekintve jelentősen eltérnek egymástól. Ennek okát abban látjuk, hogy a kristály felületén és belsejében a sztöchiometriai összetétel különbözik: a felületen viszonylag nagy számu oxigén vakancia hely keletkezésével kell számolnunk. Feltételezésünk helyességét alátámasztották a gázatmoszférákban végzett hőkezelési kísérletek és a különböző mélységű rétegekből vett kristály mintákra vonatkozó ESR vizsgálatok eredményei.

A jelen értekezés a József Attila Tudományegyetem
Kísérleti Fizikai Tanszékén készült. Hálás köszönetemet fe-
jezem ki Dr. K e t s k e m é t y I s t v á n egyetemi
tanárnak, a tanszék igazgatójának a munkám hathatós támo-
gatásáért.

Ez uton mondok köszönetet Dr. H e v e s i I m r e
docensnek a téma kidolgozásával kapcsolatban nyújtott
szakmai segítségéért és a dolgozat átnézéséért, valamint
Dr. M i c h a i l o v i t s L e h e l adjunktusnak a
kísérleti munkákban való aktív részvételéért és hasznos
tanácsaiért.

Köszönet illeti a tanszék mindazon dolgozóit, akik az
értekezés technikai kivitelezésében segítettek.

I R O D A L O M

- [1] Abdullaev, A.A., L.M. Belyaev, I.V. Vinarov,
G.F. Dobrzhanskii, R.G. Yankelevich:
Kristallografiya 14, 1095 (1969).
- [2] McCarley, R.E., J.W. Roddy: J. Less-Common Met. 2,
29 (1960).
- [3] Yankelevich, R.G., I.V. Vinarov, I.B. Faiman:
Ukr. Chem. Zh. 33(10), 1040 (1967).
- [4] Kleber, W., L. Ickert, K. Grasme, G. Riedel:
Krist. & Tech. 2(4), 481 (1967).
- [5] Haemers, J.: Bull. Soc. Chim. Belges 79, 473
(1970).
- [6] Gillis, E., E. Boesman: Phys. Status Solidi 14, 337
(1966).
- [7] Kenny, N., C.R. Kannewurf, D.H. Whitmore:
Jo. Phys. Chem. Solids 27, 1237 (1966).
- [8] Tilley, R.J.D., B.G. Hyde: J. Phys. Chem. Solids
31, 1613 (1970).
- [9] Kennedy, T.N., R. Hakim, J.D. Mackenzie:
Mater. Res. Bull. 2, 193 (1967).
- [10] Ruzicka, M., M. Hartmanova, S. Besedicova:
Krist. & Tech. 10(9), 957 (1975).

- [11] Takei, H., S. Koide: J. Phys. Soc. Jap.
21, 1010 (1966).
- [12] Takei, H.,: Jap. J. Appl. Phys. 7(8), 827
(1968).
- [13] Wilke, K.T.: Krist.& Tech. 8(4), 443
(1973).
- [14] Ketelaar, J.A.A.: Z. Kristallogr. 95, 9
(1936).
- [15] Byström, A., K.A. Wilhelmi, O. Brotzen: Acta Chem.
Scand. 4, 119 (1950).
- [16] Bachmann, H.G., F.R. Ahmed, W.H. Barnes:
Z. Kristallogr. 115, 110 (1961).
- [17] Abdullaev, A.A., L.D. Kislovskii: Crystallography
15(5), 860 (1971).
- [18] Vogel, F.L., W.G. Pfann, H.E. Corey, E.E. Thomas:
Phys. Rev. 90, 489 (1953).
- [19] Gillis, E., G. Remaut: Compt. Rend.
267, 1214 (1966).
- [20] Zaleska, M.: Acta Phys. Pol.
A41, 771 (1972).
- [21] Hevesi, I.: Kandidátusi értekezés.
Szeged (1967).
- [22] Gillis, E.: Compt. Rend.
258, 4765 (1965).
- [23] Fiermans, L., J. Vennik: Surface Sci.
9, 187 (1968).

- [24] Volzhenskii, D.S., M.V. Pashkovskii: Izv. Akad. Nauk SSSR Neorg. Mater. 7, 984 (1971).
- [25] Allersma, T., R. Hakim, T.N. Kennedy, J.D. Mackenzie: J. chem. Phys. 46(1), 154 (1967).
- [26] Volzhenskii, D.S., M.V. Pashkovskii: FTT 11, 1168 (1969).

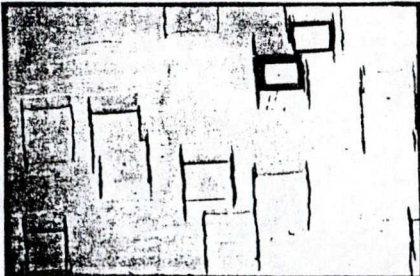
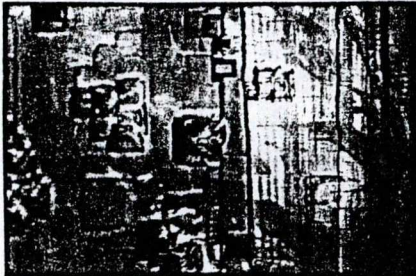
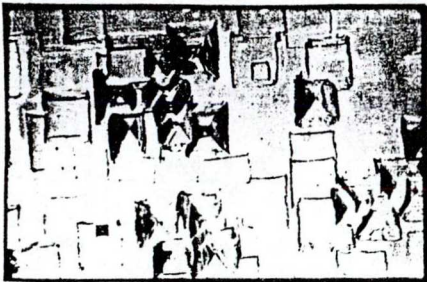
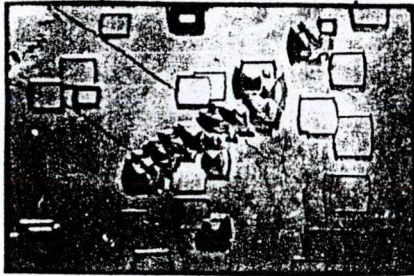
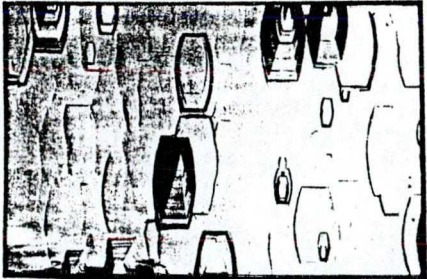
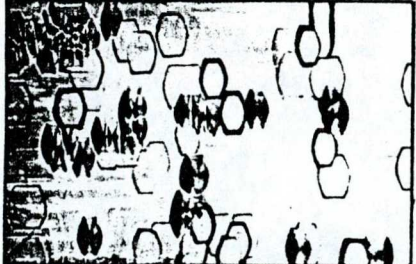
A disszertáció megírásánál felhasznált monográfiák

- [I] Lawson, W.D., S. Nielsen: Preparation of Single Crystals (Butterworths, London, 1958).
- [II] Schildknecht, H.: Zonenschmelzen (Verlag Chemie, GmbH, 1964).
- [III] Pfann, W.G.: Zonnaja Plavka (Izdatyelsztvo "Mir", Moszkva, 1970).
- [IV] Kovács, I., L. Zsoldos: Dislocations and Plastic Deformation (Akadémiai Kiadó, Budapest, 1973).
- [V] Shockley, W., J.H. Hollomon, R. Maurer, F. Seitz: Imperfections in Nearly Perfect Crystals (John Willey & Sons, Inc., New York, 1952).
- [VI] Rhodes, R.G.: Imperfections and Active Centres in Semiconductors (Pergamon Press, Oxford, 1964).

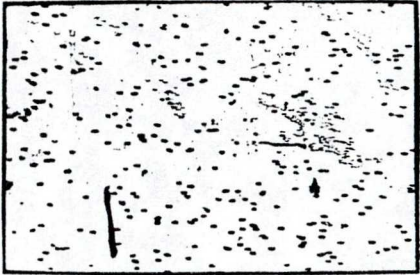
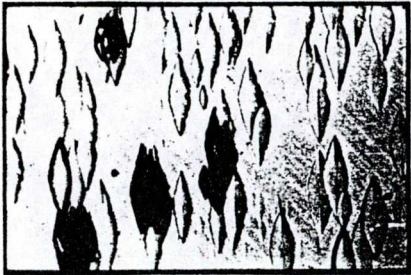
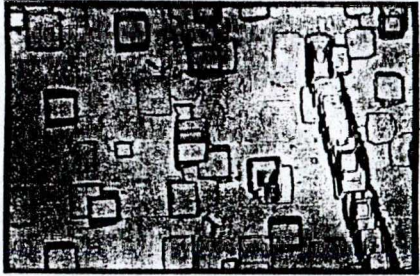
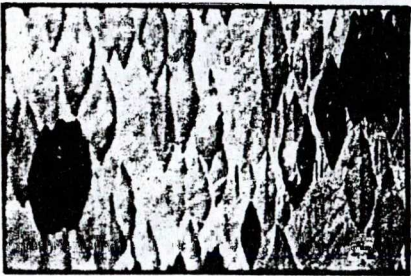
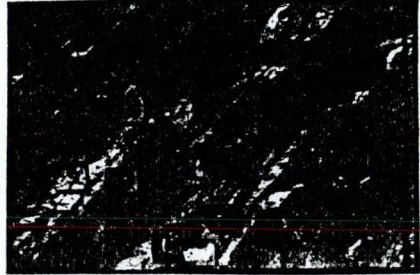
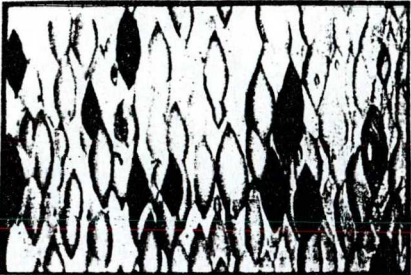
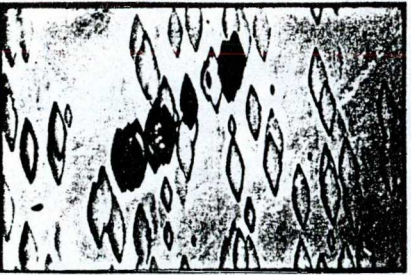
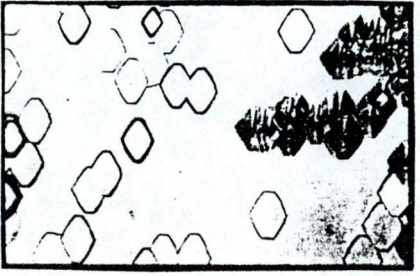
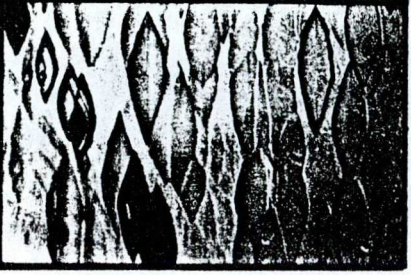
F Ü G G E L É K

IV. Táblázat

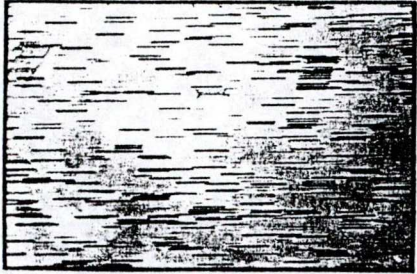
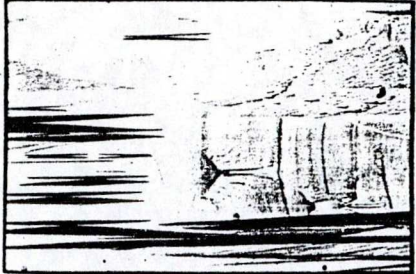
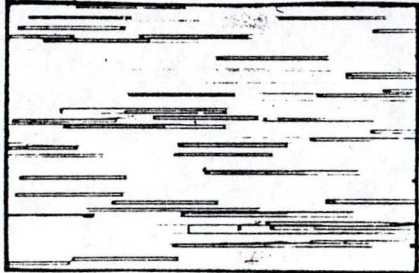
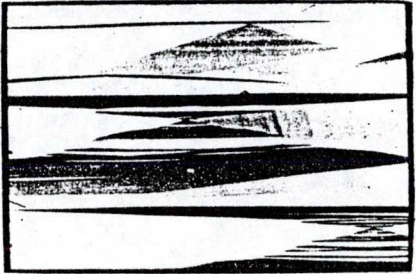
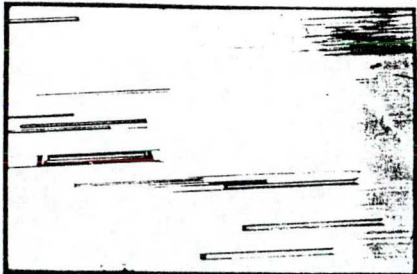
A maratási kép alakulása a maratószerrek fajtájának és azok koncentrációjának függvényében.

HCl		HNO ₃	
1n		1n	
3n		3n	
5n		5n	
7n		7n	

IV. Táblázat

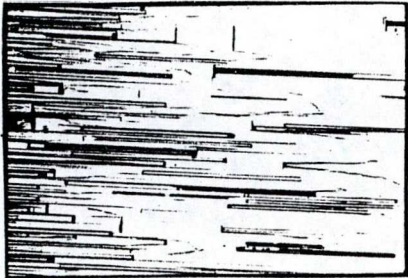
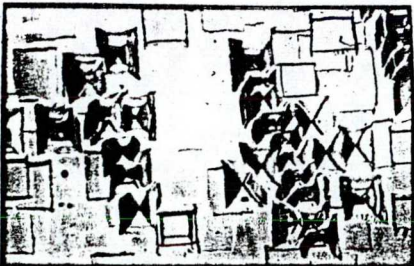
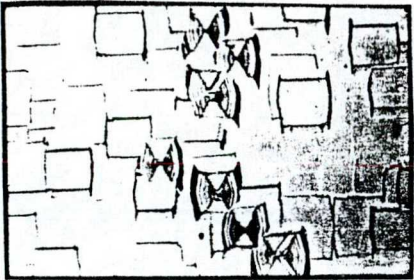
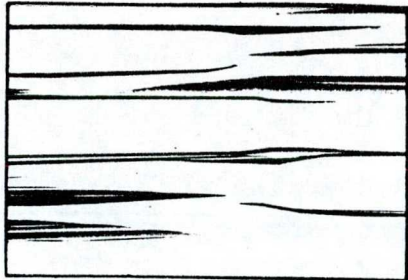
H_2SO_4		$HF:HCl:HNO_3$	
0.01n		1:1:1	
1 n		1:2:1	
3 n		1:2:2	
5 n		2:1:1	
7 n		2:2:1	

IV. Táblázat

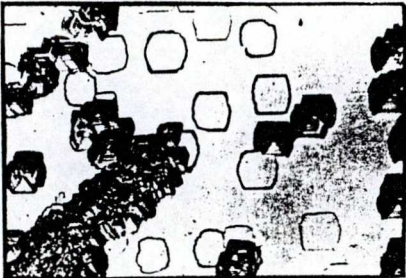
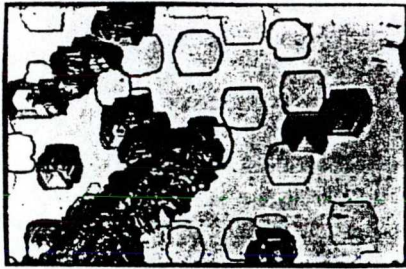
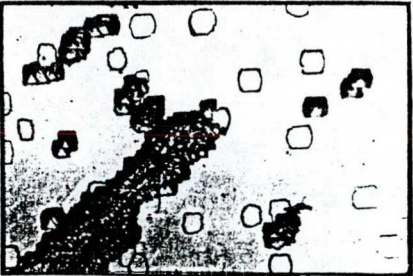
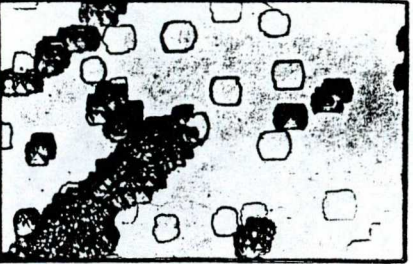
NaOH		KOH	
0.01n		0.1n	
1 n		1 n	
3 n		3 n	

V. Táblázat

A maratási gödrök alakjának változása a maratási idő függvényében.

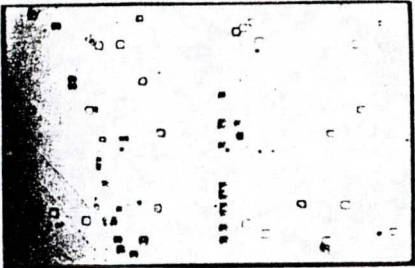
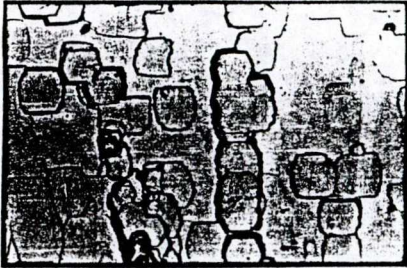
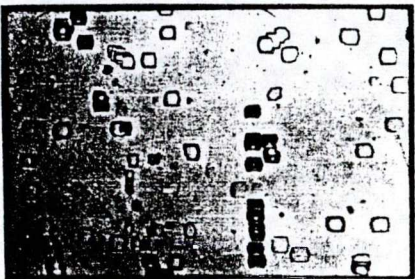
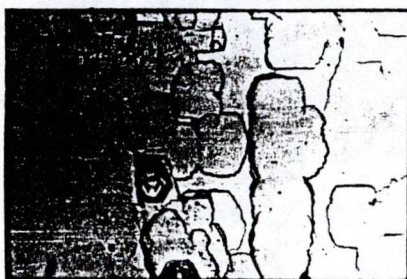
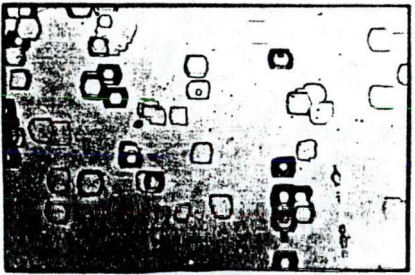
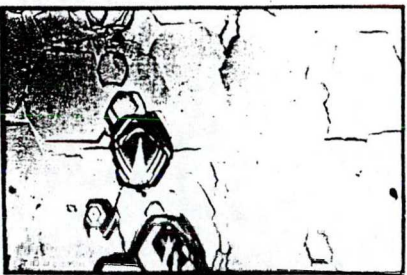
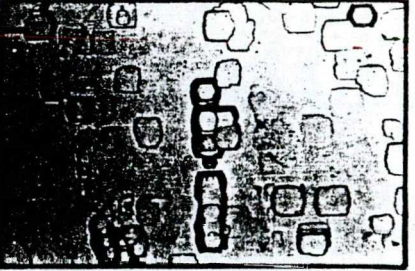
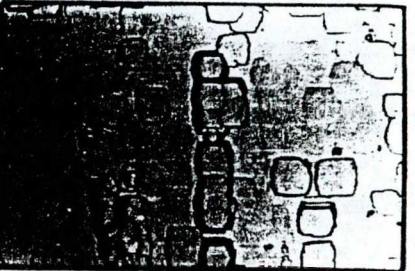
3n HCl		1n NaOH	
2 perc		30 sec	
4 perc		60 sec	
6 perc		90 sec	

VI. Táblázat

5n H ₂ SO ₄			
1 perc		5 perc	
2 perc		6 perc	
3 perc		8 perc	
4 perc		12 perc	

VII. Táblázat

A sekély maratási gödrök változása a maratási idő függvényében.

5n H ₂ SO ₄			
1 perc		6 perc	
2 perc		8 perc	
3 perc		12 perc	
4 perc		16 perc	
5 perc		20 perc	