
Jóvári Pál „Amorf ötvözetek atomi szintű szerkezetvizsgálata” című MTA
Doktori Értekezésének bírálata

Jóvári Pál doktori értekezése amorf tellúrótvözetek és Cu-Zr alapú fémüvegek rövidtávú rendjének jellemzésével foglalkozik. Eredményeit fordított Monte Carlo szimulációval és a kísérleti adatokat szolgáltató neutron-, röntgenszórásos, valamint röntgenabszorpciós mérésekkel szerezte. A tanulmányozott rendszerek nagy része amorf-kristályos átmenetet mutató ún. fázisváltó amorf ötvözet, másik része a Cu-Zr alapú különleges mechanikai tulajdonságú fémüvegek, amelyek a gyakorlati alkalmazás szempontból nagy jelentőséggel bírnak. Az értekezés témája, azon belül is a felhasznált módszerek kombinációja rendkívül aktuális. A leírtak alapján további hasonló üvegek, ötvözetek szerkezeti jellemzése végezhető el.

Az értekezésben szereplő anyagok (minták) különböző módon és különböző intézetekben készültek. Az amorf Ge-Te ötvözetek párologtatással, olvasztást követő gyorsítással készültek (A. Pradel/Montpellier, Franciaország, I. Kaban/Chemnitz, Németország). Az információtárolás szempontjából (CD, DVD, PC-RAM) valamint más optikai célokból is fontos As-Ge-Si-Te, Ge-S-Sb-Te és Ge-As-Te üvegeket hőkezeléses módszerrel S. Yannopoulos (Patrasz, Görögország), P. Lucas és mtsai. (Arizona, USA) állították elő. A Ge-I-Te, a Ge-Ga-Te üvegek és (Ge-Te) – (AgI) ötvözetek olvasztás és hűtés kombinációjával kerültek előállításra B. Bureau laboratóriumában (Rennes, Franciaország). Az amorf Ge-Sb-Te rendszereket J. Steiner állította elő porlasztással (Aachen, Németország). Az As-Cu-Te rendszerek konvencionális olvasztás-hűtés technológiával készültek A. Pradel (Montpellier) jóvoltából. A Ge-Cu-Te amorf anyag rádiófrekvenciás porlasztásos módon preparálódott J. Szutou (Tohoku, Japán) laboratóriumában. A Cu-Zr fémüvegek forgótárcsás olvadátsugaras eljárással, míg a Cu-Zr-Al és Cu-Zr-Ag fémüvegek ívolvasztásos módon készültek N. Mattern, illetve I. Kaban laboratóriumaiban (Dresden, Németország).

Az *Értekezés* súlyát a fordított Monte Carlo típusú szimulációs munka adja, amelyet minden bemutatott rendszerre a Jelölt végzett el. A számítógépes munka Pusztai László és munkatársai által kb. három évtizede megalapozott iskola keretében történt (Pothoczki Szilvia, Temleitner László, és korábbról Gereben Orsolya). A kutatócsoport jelenlegi és korábbi munkatársai által kidolgozott valamint egyéb, a kísérleti adatok feldolgozásához szükséges számítógépes programokat használt, amelyet pontosan megnevezett. A 44-es és a 69-es társszerzős közlemények alapján magában a szoftverfejlesztésekben is részt vállalt. A kísérleti adatokat szolgáltató mérések döntő hányadát saját maga végezte neutron reaktorok és szinkrotron állomások mérőhelyein szerzett tapasztalatait hasznosítva.

Kiemelendők a hamburgi szinkrotron korábbi „HASYLAB” nagylaboratóriumának BW5 nagyenergiás röntgendiffrakciós és A1 röntgenfluoreszcenciás mérőhelyein szerzett tapasztalatai. A méréstechnikai szempontból azonos és a részben átfedő XANES és EXAFS röntgenabszorpciós spektroszkópia alkalmazásával kibővíti a konvencionális fordított Monte Carlo szimuláció és röntgen/neutron diffrakció/szórás közötti kapcsolatot. Megmutatja, hogy a szimulációt a diffrakciós adatok, mint elsődleges kezdeti adatok illesztésével érdemes kezdeni, mert az így kapott modell a szerkezeti függvényeket már kvalitatív módon képes visszaadni. Megmutatja azt is, hogy röntgenabszorpciós mérések finomabb részleteket képesek feltárni. Az EXAFS mérések figyelembevétele/„bekapcsolása” egy második fokozatban ajánlott. Ennek igazolására egy szép példát mutat be az értekezés 104-106. oldalain a Cu-Zr-Al fémüveg Al élének közelében nyert EXAFS mérés felhasználásával.

Jóvári Pál értekezése hiánypótló mű, összefoglalást ad fémüvegek, rövidtávú rendet mutató amorf fémötvözetek röntgen és neutron szórási valamint röntgenspektroszkópai adatok alapján fordított Monte Carlo számítógépes eljárással rekonstruált szerkezetének meghatározására.

Az *Értekezés* 135 oldal terjedelmű. A leírás két fő részből áll: a legszükségesebb elméleti alapokból (18 oldal), majd a kísérleti eredmények bemutatásából (84 oldal). Nagyon előnyös a szerző által alkalmazott leírás, mert az eredményeket a vizsgált rendszerek alapján tagolta, így az értekezés egységes maradt. Minden vizsgált rendszer/minta tárgyalása előzménnyel indít, amelyben korábbi, irodalomban fellelhető eredmények, felmerült dilemmák, a Szerző által helytelenített korábbi megállapítások, mérési hibák vannak összefoglalva. Ezekben saját méréseinek célja is megfogalmazódik. A következő alpontban tömör információhoz jutunk a minták sztöchiometriai összetételéről, az előállítás módjáról, a mérésnél használt berendezésekről, (ha az egyes méréseket nem a Szerző végezte, akkor a mérő személy megnevezésével), a számítógépes programok feltüntetésével. Az értekezés 200 körüli hivatkozást tartalmaz (a számozás együtt megy a megjegyzésekkel), amely nem ömlesztve a mű végén, hanem az egyes mintáknak megfelelően aktualizálva, a lapok alján található. Az alpontok végén az egyes mintákról kapott eredmények bemutatása és diszkutálása található. A kísérleti eredmények teljes bemutatása után, 6 oldalban az Összefoglalás található, amelyben az eredmények tézispontra szerűen vannak összegezve. A megfogalmazás pontos, egyes szám első személyben, pontokba szedve, tömören és világosan sorolja fel az eredményeket. A kapcsolódó közlemények precízen, az állításokhoz tagolva vannak megadva. 13 közlemény adataira alapozza megállapításait, amelyből 10 elsőszerzős. A dolgozat végén a Függelékben (117-133. oldal) mutatja be a kísérleti adatok nagyrészeinek megszerzését biztosító berendezéseket (neutrodiffraktométer, röntgendiffraktométer, röntgenabszorpciós mérést biztosító diffraktométer) és az azokhoz tartozó eljárásokat.

A dolgozat világos felépítésű, jól olvasható. Alig találtam elütést, hibát (pl. 26. old. 1. bekezd. végén a képlet egy része lemaradt). Az ábrák, táblázatok nagyon hasonlítanak a közleményekben megjelentekhez. Sajnos az ábrák kis méretéből kevésbé jó olvashatóság, megfigyelhetőség származik. A mérési pontok és a fordított Monte Carlo szimulációval nyert

illesztéseik nagyfokú hasonlósága miatt a mért és illesztett görbék különbségét érdemes volna a grafikon alsó részén, külön grafikonban ábrázolni Q ill. k függvényében.

Megértem és elfogadom a Szerző szándékát, hogy az értekezés fémüvegek atomi szintű szerkezetmeghatározására fókuszál. Ennek ellenére egy, a fémüvegekről szóló általános leírást tartalmazó fejezetet hiányolok az Értekezésből. A mű 80. oldalán kerül először előtérbe a termikus tulajdonságok fontossága, amelynek olvasása során merül fel az olvasóban, hogy előnyére vált volna az értekezésnek a kristályos és amorf fázisok fizikai tulajdonságainak általános ismertetése, valamint a szerző által is megnevezett egyéb vizsgálati módok (pl. NMR) adta lehetőségek rövid leírása.

Az *Értekezés*ben hiányolok legalább egy-egy darab közvetlenül nyert kísérleti neutron-röntgenszórási görbét (az intenzitás a szög vagy Q függvényében), hogy az olvasó képet kaphasson egy fémüveg vagy amorf ötvözet szórási tulajdonságáról (pl. ilyet találunk az idézett 136-os számú közleményben: S. Danto et. al Adv. Funct. Mater. 16 (2006) 1847.). Ezek helyett csak az $S(Q)$ függvényt, mint származtatott mennyiséget ábrázolja mindenhol.

Az *Értekezés* eredményeit külön bemutató Tézisfüzet nagyon jól megszerkesztett, híven tükrözi a dolgozat egészét. Ebben csoportosítva megtalálhatók az előzmények és célkitűzések (ez nem szerepel az *Értekezés*ben, de az a szövegben be van ágyazva és fel sem tűnik egy ilyen pont hiánya), valamint a vizsgálati módszerek leírása. Az új tudományos eredmények világosan vannak megfogalmazva. Hat tézispontot fogalmaz meg, amelyeket, a 3-as kivételével alpontokban tagol. Ezek mindegyikét elfogadom (mivel mindegyik tézispontnak önállóan, önmagában értelmezhetőnek kell lenni a 3-as utolsó mondatában „itt sem” nem kellett volna).

A szükséges mérések elvégzése, azok adatfeldolgozása, az RMC szimulációk elvégzése egy jól kialakított szakmai rutinhoz vezetett. Az eljárást alkalmazva az adott rendszerek/minta típusok esetében olyan eredményekhez jutott, amelyek színvonalas közlemények megírását biztosították, és azok hitelességéhez nem fér kétség. Az eredmények interpretálása nálam szakavatottabb szakmai szűrőn átesett és elfogadásra került. A sok esetben használt, modellrendszereknek is tekintett egyszerűbb összetételű minták vizsgálatával és annak bonyolultabb rendszerek felé történő kiterjesztésével teljesen egyetértek.

Kérdések

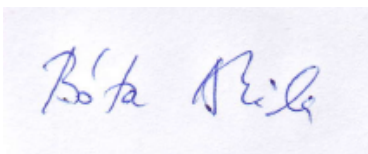
1. Lehet-e az alkalmazott illesztési eljárást tisztán számítógépes úton tesztelni? Egy adott, pl. kétalkotós (majd az eljárást többalkotós rendszerekre kiterjesztve), adott összetételű fémüveg elméleti úton számított neutron és röntgenszórásos görbét kísérleti adatként kezelni és a dolgozatban ismertetett úton tovább haladni, ilyen módon információt szerezni bizonyos műtermékek bekövetkezéséről?
2. Általában a „8-N” szabály teljesülése és a kémiai rendezettség mértéke áll a figyelem középpontjában. Az anyagi rendszer szerkezeti jellemzésén túl, a szabály teljesülése vagy megsértése, a rendezettség mértékének változása köthető-e valamilyen, az anyag funkcióját befolyásoló anyagi tulajdonság megváltozásához?
3. Az EXAFS mérések általában az él energiájának meghatározását biztosító XANES mérésekkel együtt történik. Kérdés, hogy az él pontos energia értékének

meghatározása céljából nagytisztaságú tiszta fém röntgenabszorpciója mérésre került-e? A fémüvegek, amorf minták esetében az egyes komponensek esetében tapasztalható-e kémiai eltolódás? Ha igen, akkor ebből milyen következtetésekhez lehet jutni?

4. Az anomális röntgenszórás alkalmazásáról nem túl pozitívan nyilatkozik. Vannak-e ezzel kapcsolatban konkrét tapasztalatai? Azzal egyet értek, hogy az atom szórási hosszának energiafüggő korrekciója hibával terhelt (mint minden), vagy inkább a nagy fluoreszcens háttér okozhat problémát? (Ebben a tekintetben a kisebb koncentrációban lévő összetevők rezonáns szórása lehetne kihasználható.)
5. Az indirekt inverz térbeli kísérleti információk mellett milyen lehetőségeket lát HRTEM módszer használatára? Kiterjedt szakmai körében használták-e már ezt a módszert? Alkalmazhatók lennének-e a cryo-EM módszernél bevezetésre került szoftverek, amelyek nem rendezett rendszerek jellemzésére is alkalmasak?
6. A dolgozatban tárgyalt anyagok miniatűr méretben kerülnek fontos optikai vagy információátviteli felhasználásra. A dolgozatban többször szerepel a vizsgálatok kis mintaigénye. A minták ismételt kísérleti adatai mennyire hasonlóak? Milyen módszerrel lehet meggyőződni, hogy az adott előállítási technika reprodukálható módon teljesen homogén mintákat biztosít? Milyen kritériumok vannak ennek eldöntésére?
7. Lehetséges-e a fény vagy elektromos impulzus által kiváltott fázisátalakulás következtében előálló szerkezetváltozás időfeloldásos in situ diffrakciós vizsgálata? Szolgálhatja-e az ilyen jellegű vizsgálat gyors kapcsolási idejű információátviteli eszközök fejlesztését?

Összefoglalásként kijelentem, hogy Jóvári Pál alkotó tevékenységét, amely számos üvegfém, amorf fémötvözet atomi szintű szerkezetvizsgálatára, magas szintűnek ismerem el. A fordított Monte Carlo szimulációval illesztett neutron- és röntgendiffrakciós és röntgenabszorpció mérési adatok felhasználásával többkomponensű üvegek szerkezeti modellezését, ill. jellemzését adta. Meggyőződésem, hogy jelentősen hozzájárult a Fizika Anyagtudományi területének fejlődéséhez. Javasolom a nyilvános vita kitűzését és a sikeres védelem után a doktori mű elfogadását.

Budapest, 2019. október 10.



Bóta Attila

tud. tanácsadó, MTA TTK Biológiai Nanokémia Kutatócsoport