

OPPONENSI BÍRÁLAT

Veres Miklós

az MTA doktora cím elnyerésére benyújtott

Nanokristályos gyémánt és más szénszerkezetek Raman-szórása különböző gerjesztő hullámhosszokon

című értekezéséről

Dr. Veres Miklós fizikus értekezésének témája a különböző szénszerkezeteket tartalmazó vékonyrétegek előállítása és Raman spektroszkópiás jellemzése. A nanoszerkezetek, felületi vékonyrétegek és ezek felületmódosításának témaköre ma a kémia, fizika és anyagtudomány határterületén álló, intenzíven kutatott terület, amely nem csak az új és érdekes tudományos kihívások, hanem a jelentős gyakorlati (pl. ipari, orvosi, szenzorikai) alkalmazások ígérete miatt is fontos. A Raman spektroszkópia napjaink egyik leggyorsabban fejlődő lézerspektroszkópiai vizsgálati eljárása, amelynek új (például a felületerősített, stimulált, térbeli heterodin vagy transzmissziós) változatai jelentősen érzékenyebb és sokoldalú analitikai Raman spektroszkópiai mérések lehetőségét hordozzák, így a nanoszerkezetek tanulmányozására különösen alkalmasak. Veres Miklós kutatócsoportja a Wigner Fizikai Kutatóközpontban mindkét területen, a nanoszerkezetek előállításában és az új Raman spektroszkópiai kísérleti elrendezések építésében is a nemzetközi élvonalba tartozó eredményeket ér el. MTA doktora értekezése ezeknek az eredményeknek csak egy szeletét foglalja össze. Az elmondottak alapján megállapítható, hogy az értekezéshez kapcsolódó kutatások témaválasztása korszerű és az eredmények is széleskörű érdeklődésre tartanak számot.

Formai értékelés

Az értekezés érdemi része mintegy 106 számozott oldalt, 127 irodalmi hivatkozást és ötvennél több (jelentős részben színes) illusztrációt tartalmaz. Tömören, igényesen és áttekinthetően szerkesztett, jól érthetően megfogalmazott tudományos műről van szó, amely formailag véleményem szerint mindenben megfelel az Osztály által támasztott követelményeknek. A szöveg nyelvtanilag helyes és szabatos, apróbb gépelési vagy formázási hibák csak elvétve fordulnak elő benne (ezek közül az alábbiakban jelzek néhányat).

Az értekezés tagolása, arányai számomra szimpatikusak és logikusak. Szerkesztési elvei nagyjából hagyományosnak mondhatók: a bevezetés, előzmények és kísérleti módszerek ismertetése nagyjából a teljes terjedelem felét teszi ki, így az eredmények ismertetésére és diszkussziójára kb. 50-60 oldal jut. Viszonylag ritka megoldás, de számomra az olvasást és áttekintést könnyebbé tette, hogy az értekezés eredmény fejezetei mind egy-egy tömör, önálló összefoglalást kaptak, annak ellenére, hogy az értekezésben érintett területek, minták és vizsgálatok homogén egységet alkotnak (ez alatt azt

értem, hogy az értekezés témája nem szerteágazó, hanem viszonylag kompakt). Az illusztrációk informatívak, jól érthetők, az irodalmi hivatkozások relevánsak és jól szolgálják a diszkusszió célját.

Példák a szövegben előforduló szerkesztési/gépelési/fogalmazási hibákra, pontatlanságokra:

- A 10. oldal legalsó bekezdésében: „az ionok a felületen épülnek be a rétegbe” helyett helyesen „az ionok a felületre épülnek be” és ezek is átadják az energiájukat (nem csak a szubplantálódó ionok).
- A 11. oldalon szereplő, kémiai kötésekre vonatkozó leírás távolról sem szabatos és nem minden mondat érthető (pl. „lógó kötések a C-H kötések H-atomja szakítja le”, „az atomi H marja a felszínt, ”, stb.). A „semleges töltésű gyök” helyett helyesen „töltés nélküli gyök”
- A tartalomjegyzék tördelése lehetne áttekinthetőbb (pl. sortávolság hullámzása, sorhosszak)
- Az irodalomjegyzékben számos apróbb formázási és betűhiba fordul elő, pl. egyes karakterek helyett kérdőjelek jelennek meg, egyes referenciák mögött a naptári hónap is megjelenik, a szerző PhD értekezése a közleménytípus megjelölése nélkül (csak címmel és dátummal) szerepel [73]-as számmal, stb.
- Furcsa szóhasználat: a „tilossáv”, inkább „tiltott sáv” (8. oldal, 13. oldal)
- Az „endothel sejtek” magyarul helyesen „endotél sejtek” alakban írandó (13. oldal 1. bekezdés)
- Néhány apróbb betűhiba/gépelési hiba előfordul (pl. 16. oldal első sor, 22. oldal legalsó bekezdés, 35. oldal közepe, 41. oldal 4.3.1. fejezet első mondata, stb.)
- Furcsa az „elemi gerjesztés” kifejezés, amit a szöveg több, önmagában is furcsa megfogalmazású mondatban is használ (pl. „szóródik a közeg elemi gerjesztésein” a 19. oldal közepén)
- 40. oldal, 1. bekezdés; helyesen „szennyező sűrűségét”
- 40. oldal, 1. bekezdés; az „500 $\Omega/\square$ ” jelölés vélhetően szerkesztési hiba
- 41. oldal teteje; az „ojtás” egy régies-népies, nem tudományos kifejezés
- Az Origin program gyártóját 2000 óta nem Microcal-nak, hanem Originlab-nak hívják, mivel a céget ekkor átnevezték (42. oldal).
- Szerkesztési hiba, hogy a mértékegységeket sok helyen kettétöri a sor vége (pl. 48. oldal, 64. oldal, 83. oldal, 85. oldal)
- A 85. oldal alján az „... attól nagyobb ...” kifejezés nyelvtanilag nem helyes, sőt félreérthető (oksági kapcsolatot sugall), a helyes alakja „... annál nagyobb ...” lenne.
- Az 5.37. ábrán y tengelyfeliratnak alkalmasabb (és egyértelműbb) lenne a „csúcsok gyakorisága” kifejezés (amint az a szövegben is szerepel), mint a most ott szereplő „csúcsok száma”.
- Az 5-40 és 5-41. ábrákon az abszcisszán természetesen jobb lett volna cm^{-1} egységeket (és nem nm-t) szerepeltetni, hiszen minden más spektrumon/ábrán is ez szerepel.
- Visszatérő, nehézkes szóhasználat a „kis félértékszélességű csúcsok” használata, szebb és egyszerűbb lenne „kis szélességű csúcsok”-nak hívni ezeket (pl. 26. oldal, 82. oldal, 85. oldal, 90. oldal, 92. oldal, 93. oldal, stb.)
- 69. oldal. 2. bekezdés: a szövegkörnyezetből kiderül, hogy a „hozzárendelés túl specifikus” kifejezés helyett itt sokkal pontosabb lenne a „hozzárendelés nem egyértelmű” kifejezés
- Az 5.2.3. fejezet címében (és a kapcsolódó tézispontban) szereplő igekötő („kierősítés”) furcsa, szokatlan, szerencsésebb lenne a hagyományosabb „erősítés” vagy „felerősítés” szó

Tartalmi észrevételek, megjegyzések

Általában a kísérlettervezés céljai érthetőek, a diszkusszió követhető, a tárgyalásmóddal és a következtetésekkel is egyetértek. Az alábbiakban azonban teszek néhány tartalmi észrevételt, pontosító megjegyzést az alkalmazott metodológiával vagy eredményekkel kapcsolatban:

- 1.) Az előzményekben, a 12. oldal 2. bekezdésében az ionimplantálás módszerének rövid leírását adja meg. Ez a leírás szerintem kissé pongyolára sikerült. Az eV-ban kifejezett, „1 nm-re eső energiasűrűség” kifejezést különösen furcsának találtam, ráadásul nem sok értelme van az ilyen megközelítésnek, hiszen az ionok fékeződése (gyorsulása) miatt a megtett út nem lineárisan változik a kinetikus energiával. Az ionimplantálás nem csak egyatomos ionokkal lehetséges (az értekezésben is van erre példa, pl. N_2^+ , H_2^+), az ismertetés viszont csak ezekről tesz említést.
- 2.) A rövidítések jegyzéke nem teljes, illetve nem felel meg mindenütt a használatnak, pl. hiányzik a MW-CVD (4.2.1.); a „plazmaerősítéses CVD” (10. oldal, 5 bekezdés), a „plazmán alapuló ionimplantáció” (14. oldal 5. sor).
- 3.) Az alkalmazott módszerekről szóló 4.1.1. (RF-CVD) fejezetben az elektródok dimenzióinak megadása hiányos, a „plazmanyomás” kifejezés pongyola. Nem definiálta az alkalmazott RF teljesítmény (W) értékét sem. Nem derül ki, hogy az ionenergiát milyen szabályzott paraméter révén kontrollálta.
- 4.) A SERS-ről szóló 1.6. fejezet hosszát nagyon rövidnek tartottam, több fontos információ is hiányzik ebből az áttekintésből. Ezek közé tartozik a jelerősítéshez elterjedten használt fémrészecskék anyagi minőségének felsorolása, a részecskék előnyösnek tartott alakjának taglalása (nem csak a lehetséges alakok felsorolása), a SERS spektrumoknak a szokásos Raman spektrumoktól markánsan eltérő intenzitásarányainak említése, stb. A SERS terület irodalma bőséges és az értekezésben is fontos szerepet tölt be, ezért hasznosnak tartottam volna itt részletesebben áttekinteni.
- 5.) A 4.1.2. fejezetben (33. oldal közepe) a SRIM programcsomaggal történt a PIII gerjesztési mélység számítása. Az ennek leírásában szereplő hivatkozások és a megfogalmazás félrevezető, mivel azt sugallják, hogy a [87, 88, 89] hivatkozások saját eredményeket tartalmaznak.
- 6.) A 4.3.2. (Raman gerjesztési mélységről szóló) fejezetben felváltva használja a nem definált „fókuszterefogat” illetve az érthetőbb fókuszmélység fogalmakat, amelyek nem ekvivalensek. Az alkalmazott képletből kitűnik, hogy valóban csak a gerjesztő sugárzás bejutását veszi figyelembe, azonban a fejezet későbbi mondataiban már mint „információs mélység” értelemben használja a gerjesztési mélység kifejezést. Rá szeretnék mutatni, hogy ez a két fogalom nem azonos, hiszen az előbbi a fotonok kijutását és detektálhatóságát is figyelembe veszi – de ez a relevánsabb a kettő közül. Egy később leírt, ide vonatkozó megjegyzésemre is utalnék, amiben megemlítem, hogy egy adott komponens detektálhatósága koncentrációfüggő is, vagyis az információs mélység is koncentrációfüggő. Természetesen az itt alkalmazott egyszerű számítás is alkalmas a gerjesztési hullámhosszak

mentén történő, azonos anyagi rendszerekre vonatkozó összehasonlításra, de az értekezés egészére nézve a koncentrációfüggés jelentősége nem elhanyagolható.

- 7.) A 4-8. ábrát a rétegvastagsággal normálni kellett volna, mert így nem alkalmas a relatív abszorpciók felirat szerinti összehasonlítására.
- 8.) Az értekezésben több helyen, de főként az 5.2.1. fejezetben szereplő táblázatokban megjelenő $X \pm Y$ formátumú adatok (csúcspozíció, félértékszélesség) jelölése félrevezető. Szabatosan az IUPAC szerint évtizedek óta a $\pm$ jelöléssel konfidencia sávokat szokás megadni, de ebben az esetben a megbízhatósági szintet és a megfigyelések (ismételt mérések) számát is meg kell adni. Tudom, hogy ennek ellenére elterjedten használt a $\pm$ jelölés a szórás megadására is, de ez a tény (sem a párhuzamos mérések száma) sincs feltüntetve a táblázatok címében...
- 9.) Az 5.2.1. fejezetben, az UNCD vékonyrétegek vizsgálata során számomra nem teljesen egyértelmű a tömbi gyémánt kb. 1332 cm^{-1} sávjának és az amorf szénszerkezetekre jellemző kb. 1350 cm^{-1} D-sáv megkülönböztethetősége a kapott félértékszélességek (kb. $20\text{--}30\text{ cm}^{-1}$) és eltolódások figyelembevételével. A diskusszió során azonban mindkét sáv változásait értékeli (igaz, a gyémánt sávot elsősorban az adekvátabb UV gerjesztés mellett), ami kissé zavaró. A fejezet áttekintő, 5-20 ábrája sem teljesen meggyőző a később igen részletesen diszkutált ötféle sáv (D, G, TPA1, TPA2, gyémánt) jó felbonthatósága szempontjából.
- 10.) Teljesen egyetértek Veres Miklóssal abban, hogy a 72. oldalon említett, a különböző mélységből érkező Raman csúcsok konvolúciójának eredményeként adódó látszólagos eltolódási és kiszélesedési effektus figyelembe veendő a kiértékeléskor – méginkább azzal a megállapításával, hogy ebből adódóan a félértékszélesség és eltolódás adatok óvatosan kezelendők. Pontosan emiatt gondolom, hogy kicsit meggyőzőbb lett volna az 5.22-5.28 ábrák tartalma, ha azokhoz legalább illusztrációszerűen egy-egy dekonvolvált spektrumot is mellékeltek volna. Az értekezésben több helyen értékeli a csúcsok félértékszélességi adatait is illetve ezek változását. A félértékszélesség illesztéssel történő meghatározásánál a spektrumok jel/zaj viszonya azonban sokat számít, főként a kisebb intenzitású csúcsoknál... a vizsgált szén nanoszerkezetek Raman spektrumai a kis anyagmennyiségek miatt pedig sokszor rossz jel/zaj viszonyúak...
- 11.) Az 5-19. ábrán nem látom a TPA1 és TP2 csúcsok jelenlétét egyértelműen (csak 770 °C-on), noha a diskusszióban ezen sávok csökkenő intenzitásáról és eltolódásáról beszél. Simítással és/vagy a dekonvolúció bemutatásával meggyőzőbb lehetett volna az ábra.

Kérdések

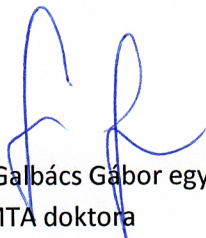
A következő kérdéseket teszem fel az értekezés eredményeivel és az alkalmazott metodológiával kapcsolatban:

- 1.) A ND szemcsék lézeres gyorsítással kombinált SERS vizsgálata során az 5.2.3. fejezetben (94-95. oldal) a spektrum megváltozását a gyémánt nagy nyomás hatására bekövetkező grafitos átalakulásához rendelte. Irodalmi adatok alapján a folyamathoz szükséges nyomás értékét 900 GPa-ra becsülte és becslést adott a szemcsék gyorsulásának értékére is (kb. 10^{13} m/s²). A grafitosodási folyamatot nem vonom kétségbe, főként mivel ismereteim (és a hivatkozott [122] forrás) szerint az már jóval alacsonyabb nyomásokon (kb. 2 GPa-nál) is lejátszódik. Érdekelne viszont, hogyan történt a gyorsulás és nyomásértékek becslése a jelen kísérletek során, mivel nem találtam erre vonatkozó információkat a kísérleti illetve diszkussziós részben sem. **Kérem, hogy ismertesse a becslések koncepcióját!**
- 2.) Az 5.2.4. fejezetben ftalocianinnal, illetve ennek Mn-komplexével functionalizált nanogyémánt felületeket vizsgált. A művelet sikerességét Raman spektroszkópiás mérésekkel bizonyította, azonban a felületen létrejött kötések jellegével, a komplex orientációjáról és működőképességével nem foglalkozott, bár ez a létrejött szerkezet gyakorlati alkalmazhatóságát jelentősen befolyásolja. **Kérem, hogy vázolja fel a létrejött kötésekre vonatkozó elképzelését!** Különösen fontosnak tartom ezt az oxigén- és ammónia plazmás előzetes felületkezelés megfigyelt, de szintén nem megmagyarázott markáns hatása miatt. Ide vonatkozó megjegyzésem még, hogy a functionalizálás sikerének ellenőrzésére az említett kísérleti eljárások helyett véleményem szerint alkalmas lehetne az RF-GD-MS és az AFM-IR módszer is.
- 3.) Az 5.2.3. fejezetben felületerősített Raman spektroszkópiai méréseket alkalmazott nanogyémánt szemcsehatárok tulajdonságainak felderítésére. A bemutatott adatok és diszkusszió világosak, azonban némi ellentmondás érezhető a szövegben kísérleti körülmények tervezése kapcsán. A fejezet elején egyértelműen, és szerintem is helyesen, megállapítja, hogy az NCD/UNCD szemcsék SERS vizsgálata legalkalmasabb módon a gyémánt szemcsékre/rétegre fém nanoszerkezetek felvitelével (pl. arany részecskék nanoszorból való rászárítása) a legeredményesebb. Az első kísérleteket ezzel az eljárással is végezte, azonban a fejezet második felében indoklás nélkül mégis áttért a fordított eljárásra: a nanogyémánt szemcsék szigetes ezüst rétegekre/felületre való felvitelére. **Kérem, hogy indokolja meg ennek a változtatásnak a szükségességét!** Ide vonatkozó észrevételem még, hogy az általános SERS elvek szerint az erősítő fémrészecskék és vizsgált szemcsék közötti minél szorosabb kontaktus és a minél nagyobb görbület miatt érdemes minél kisebb méretű (lehetőleg szögletes) fém részecskét alkalmazni. Való igaz, hogy a részecskék plazmon sávja a gerjesztési hullámhosszot is befolyásolja, mindazonáltal elképzelhetőnek tartom, hogy kisebb méretű, más anyagú vagy alakú (pl. pálcika) nanorészecskékkel jobb erősítés lett volna elérhető. Az is valószínűsíti, hogy az optimalizálás hasznos lett volna, mert a 2-10.b ábra alapján (Au NR elnyelési spektrumok) a 785 nm gerjesztő hullámhosszhoz választott 20 nm-es arany nanorészecskék (92. oldal teteje) nem tűnnek optimálisnak.
- 4.) Az értekezésben sehol nem találtam meg az ábrákon feltüntetett szórásadatok meghatározási módjának leírását. **Felteszem, hogy ismételt mérésekről van szó, de hány mérésről? Vagy „párhuzamos”, új minták mérése történt meg (ismétlés vagy ismételhetség)?**

- 5.) Nagyon korrektnek érzem Veres Miklós azon megállapítását az 5.2., gyémánt vékonyrétegek és nanoszemcsék vizsgálatával foglalkozó fejezet elején (68. oldal közepe), hogy az amorf szerkezetekben előforduló gyémánt szemcsék Raman spektroszkópiával történő kimutatása (az sp^3 -hibridizált szénatomokon keresztül) nehéz és nem teljesen egyértelmű, ezért fenntartásokkal, óatosan kell kezelni az ide vonatkozó kísérleti adatokat. Egyet is értek ezzel a megállapítással, nem csak azért, mert más vegyületekben (alkánokban és származékaikban) is előfordul, hanem azért is, mert a nanogyémántban amorf szénfázis is található. **A kérdésem az, hogy ismer-e esetleg olyan más (nem Raman spektroszkópiás) vizsgálati eljárást, amivel a gyémánt nanoszemcsék egyértelműen azonosíthatók?**
- 6.) **Kérem magyarázza meg, hogy mit ért az alatt, hogy a gyémánt vékonyrétegek növekedése során az szemcsék összenövése miatt „kétdimenzióssá válik a növekedés”!** (5.2.1. fejezet, 70. oldal közepe) Ha csak „felfelé” folytatódik a növekedés, akkor az nem egydimenziós? Ha pedig a laterális növekedésre gondol, akkor a rétegvastagság növekedése a két dimenzióhoz továbbra is hozzáteszi a harmadik dimenziót...
- 7.) A 4.3.2. fejezetben a gerjesztési (információs) mélység számítási módját ismerteti az értekezés. Az itt szereplő képletekből és leírásból nekem úgy tűnik, hogy annak figyelembevétele valószínűleg nem történt meg, hogy a kisebb koncentrációjú komponensek jele sokkal hamarabb el fog tűnni a rétegvastagság növekedésével, mint a nagyobbaké (itt felhívnám a figyelmet arra, hogy a hagyományos Raman spektroszkópia távolról sem nyomanalitikai módszer: kb. 0,5 m/m% a kimutatási határ). Más szavakkal, a gerjesztési (információs) mélységnek erős a koncentrációfüggése is. Mindez a későbbi fejezetekben a spektrumok értelmezésére jelentős hatással lehet. **Kérem, hogy ismertesse véleményét ezzel a problémával kapcsolatban!**
- 8.) A DFT számításokkal kapcsolatban több megjegyzés és kérdés is megfogalmazható, például:
- a. Saját tapasztalatom szerint a DFT számítások igen rosszul becslik a kísérleti csúcspozíciókat, többek között a közegethatás (mátrix) elhanyagolása miatt. Az eltolódás jelentős és energia (hullámszám) arányos. **Az értekezésben milyen eljárással korrigálta az elméleti csúcspozíció adatokat?**
 - b. **A modellezett (és korrigált) csúcsadatok nyilvánvalóan arra is alkalmasak lennének, hogy a dekonvolúciós sávfelbontások során a komponens csúcsok számát rögzítse és pozíciójára becslést adjon. Ezt ki is használta pl. az 5.4.2. fejezetben a felületmódosított gyémánt rétegek vizsgálatakor, sok más esetben (pl. 5.1.1. fejezet) azonban nem. Mi ennek az oka?**
- 9.) Véleményem szerint a polimerekkel, elsősorban PET-tel kapcsolatos Raman spektrumok apró részleteit könnyen befolyásolhatják a polimer nagyobb koncentrációban jelenlévő szennyezései (monomer maradványok, a degradálódást okozó termikus oxidáció bomlástermékei, esetleg katalizátor maradványok), amelyek közül több is akár % szintű, Raman spektroszkópiával kimutatható koncentrációban lehetnek jelen a felületen (pl. etilén-glikol, tereftálsav, acetaldehid, antimon-trioxid, stb.). **Végzett-e esetleg a PET minták tisztaságával kapcsolatos előzetes méréseket, ami ezek jelenlétét kizárta?**

Összegző vélemény

Dr. Veres Miklós értekezésének szakmai tartalmát megfelelőnek, következtetéseit megalapozottnak tartom és a tézispontokban leírtakat új tudományos eredménynek fogadom el. Az elmondottak alapján a doktori mű eredményeit elegendőnek tartom az MTA doktora cím megszerzéséhez és az értekezés anyagának nyilvános vitára bocsátását javaslom.



Dr. Galbács Gábor egyetemi tanár
az MTA doktora

Szeged, 2020. április 17.