

HATÁRFELÜLETEK ÉS SZENNYEZŐK NANOSTRUKTÚRÁLT ANYAGOKBAN

c. akadémiai doktori értekezéséről

Napjainkban mind a határfelületek, mind a nanostrukturált anyagok vizsgálata kitüntetett figyelemben részesül, u.i. mindkét esetben a tömbi tulajdonságoktól eltérő, új sajátosságok is jelentkezhetnek. Balogh Judit értekezésében ilyen anyagok vizsgálatát tárgyalja, jelentős részben az ^{57}Fe Mössbauer-spektroszkópia módszerének alkalmazásával kapott eredményekre alapozva.

Az értekezés eltérő módszerekkel előállított nanostrukturált rendszerek vizsgálatáról, ezekben is elsősorban a bennük kialakuló határfelületek tanulmányozásáról számol be. A tanulmányozott rendszerek három nagyobb csoportba sorolhatók: az első az őrléssel előállított nanokristályos fémek, a második a közvetlen szintézissel, vagy átkristályosítással előállított nanokristályos rendszerek, és a harmadik a vákuumpárologtatással előállított vékonyrétegek csoportja. Ez utóbbi, párologtatott mintáknál meg kell említeni, hogy a szerző a vizsgálatokat vékonyrétegek többszörös szekvenciáiból kialakított, a transzmissziós Mössbauer mérésekhez már elegendő mennyiségű vasat tartalmazó multirétegekből kialakított mintákon végezte.

Mindhárom mintatípusnál a szerző alapvető törekvése volt, hogy a spektrumokban megtalálja és azonosítsa kristályos minták néhány külső atomrétegében, ill. a több fázisból álló minták esetén a fázisok közötti határrétegekben található vasatomoktól származó spektrumjárulékot.

Az értekezés igen színvonalas, jól szerkesztett, arányos, jól követhető, szerzője tömören és szabatosan fogalmazta mondanivalóját. A szerző Mössbauer-spektroszkópia módszerének igen jó ismerője és alkalmazója, ahogy ezt a vonatkozó spektrumok gondos, alapos és körültekintő kiértékelései és értelmezései mutatják.

Az értekezés első része az elsősorban alkalmazott mérési technika, a Mössbauer-spektroszkópia módszerének rövid ismertetése, olyan mértékben, amennyi önmagában is elegendő továbbiak megértéséhez. Az értekezés további része a konkrét szakmai munkát ismerteti, alfejezetenként egy-egy tanulmányozott anyagtípuson az elvégzett vizsgálatok háttérét és előzményeit írja le, majd a jelölt által elvégzett kísérletek ismertetése és a kapott eredmények gondos és alapos értelmezése következik. Az eredmények a vizsgált anyagtípusonként összesen nyolc tézispontban vannak összefoglalva. Az értekezés összesen 93 oldal terjedelmű.

Az értekezés részletesebb ismertetését az egyes fejezetek sorrendjében teszem meg.

Az első nagyobb szakmai fejezet a mechanikai őrléssel előállított nanoszerkezetekkel foglalkozik. Ebben az első alfejezet a **tércentrált köbös vas mechanikai őrlését** tárgyalja, melyben 40 mikrométer átmérőjű fém vas szemcsék golyósmalomban 100-500 óra tartamig végzett mechanikai őrlése során keletkező néhány nanométeres szemcsék vizsgálatával foglalkozik. A vizsgálatok a szemcsék felületén kialakuló határréteg szerkezetének tanulmányozását célozták, nevezetesen, hogy mennyire marad meg a fémes tércentrált köbös szerkezet, ill. esetleg valamilyen más elrendeződés stabilizálódik. Az értekezés az eredményeket azzal értelmezni, hogy a hosszú őrlés során az őrléshez használt acélgolyó krómötvözője épült be a szemcsékbe, és a szerző ezt célzott kísérletekkel sikeresen ki is mutatta. A szerző szerint mások által publikált számos egyéb mérés eredménye is jól értelmezhető hasonló magyarázattal. Példaként egy mások által végzett rövidebb (nyolc órás) tartamú őrlés eredményeinek szénbeépülésen alapuló lehetséges újraértelmezését mutatja be. A vizsgálatokkal kapcsolatos eredményeket az első tézispont tartalmazza.

A fejezet második alfejezete az előző részhez szorosan kapcsolódik, ebben a szerző a **Fe-B fémközi ötvözetek mechanikai őrlését és ötvözését** tárgyalja. A vizsgált „szennyező” elem ebben

a második esetben maga az őrlőgolyó fő tömegét adó vas. Más, előzetes mérések eredményeit is jól lehet a vas őrlés közben bekövetkező beépülésével értelmezni. A jelölt saját méréseit $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$ átlagos összetételű $\text{Fe}_2\text{B} + \text{Fe}$ ill. $\text{Fe}_{88}\text{B}_{12}$ átlagos összetételű $\text{FeB} + \text{Fe}$ porkeverékekkel végezte. Kimutatta, hogy a vas szennyező hozzáadása elősegíti mind a kristályos Fe_2B és FeB fázisok amorfizálódását, mind az amorf Fe-B ötvözet kristályosodását. Az őrlőgolyóból történő vasbeépülést a jelölt meggyőzően bizonyította acél ill. volfrám-karbid anyagú téglékben és golyókkal végzett őrlések eredményeinek összehasonlításával. Ezeket az eredményeket a második tézispont tartalmazza.

A következő nagyobb fejezet *szonokémiai eljárással előállított két nanokristályos vegyület*, a γ' - Fe_4N és a CoFe_2O_4 készítését és azonosítását mutatja be. A vegyületek előállításának újdonsága a szonokémiai eljárás alkalmazása. A γ' - Fe_4N előállítása két lépcsőben történt: először szonokémiai úton amorf vas nanoszemcséket állítottak elő, majd ezeket kezelték 400°C -on ammónia és hidrogén gáz keverékében – ekkor alakult ki a nanoszemcsés γ' - Fe_4N , amelyben a jelölt meghatározta az egyes kristálytani pozíciókban helyet foglaló vasionokhoz tartozó mágneses hiperfinom teret, és igazolta, hogy a termék valóban γ' -vas-nitrid. A kobalt-ferrit előállítása hasonló módon, két lépcsőben történt – a kobalt-nitrozil-trikarbonil komplex szonokémiai bontásával keletkező (kevés szén is tartalmazó) prekursor 450 , ill. 700°C -on levegőn történő kezelésével alakult ki a végleges nanokristályos kobalt-ferrit.

A tézispont kobalt-ferritre vonatkozó részének megfogalmazása kissé precízebb lehetett volna a vas-nitridnél alkalmazotthoz hasonló utalással, melyből ebben a második esetben is kiderülne, hogy szonokémiai lépésben a nanokristályos vegyület prekursorának előállítása történt, és a végleges vegyületek kialakításához még egy további oxidációs hőkezelési lépés is tartozott. Ezzel együtt kétségtelen, hogy a szonokémiai lépés elengedhetetlen ahhoz, hogy a keletkező vegyület nanokristályos legyen.

Ezzel a kis pontosítással a vonatkozó harmadik tézispontban leírtakat is eredeti és új eredményként ismerem el.

A következő nagyobb fejezet a az *amorf hőzelésekkel kialakított nanokompozitokról* szól. A szerző által elvégzett vizsgálatok hőkezeléssel kialakított vegyes, kristályos-amorf lágymágneses nanokompozit anyagok ú.n. HITPERM ötvözetek tanulmányozásához kapcsolódnak. A szerző gyorsítással előállított ilyen ötvözetekben a vas kobalttal történő helyettesítésének hatásait vizsgálta, u.i. az ezzel a helyettesítéssel anyagokban az alkalmazás szempontjából előnyös lágymágneses tulajdonságok hőmérséklet tartománya növelhető. A konkrét vizsgálatok a $(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_{90}\text{Zr}_7\text{B}_2\text{Cu}_1$ összetételű ötvözetek részleges átkristályosítása után történtek (x értéke a 0 és $0,6$ közötti tartományban változott). A szerző a minták spektrumait a kobalttartalom függvényében vizsgálva arra a következtetésre jutott, hogy a részleges kristályosításkor az eredeti $\text{Fe}:\text{Co}$ arány a kialakuló kristályos, ill. a visszamaradó amorf fázisban nem lesz egyforma, az amorf fázis kobalttartalma az eredetihez képest nő, míg a kristályos fázisban kevesebb a kobalt.

Ehhez a tézishoz megjegyzésként hozzáfűzöm, hogy a tömbi vas-kobalt ötvözeteken a Mössbauer spektrumok szóbanforgó paraméterei hasonló módon függenek a kobalt koncentrációtól (Hamdeh, és mtsai, Phys. Rev. B, 39 (1989) 11233), mint ahogy az átkristályosított szemcséken is mutatkozott, azaz a szóbanforgó vas-kobalt szételegyedés valószínűleg nem lehet mértékű.

A vonatkozó eredmények a negyedik tézispontban találhatók.

A következő nagy fejezet a *rétegsorrend függő határrétegek multirétegekben* címet viseli. A konkrét vizsgálatok *különböző rétegsorrendű Fe-B-Ag multi-hármasrétegek* tulajdonságainak megismerésére irányultak. U.i. nem biztos, hogy a vasra növesztett bór, illetve a bóra növesztett vas rétegek között kialakuló határrétegek tulajdonságai azonosak lesznek. A szerző a kérdés megválaszolására a határrétegek tanulmányozásának újszerű, eredeti módszerét mutatja be. Nevezetesen, a kétféle sorrendben növesztett határrétegek megkülönböztetését lehetővé tevő ötlet

az, hogy a Fe-B, ill. a B-Fe rétegeket egyik komponenssel sem elegyedő, ezüst réteggel lehet elválasztani, és így biztosítható, hogy csak az egyik, vagy a másik fajta határréteg alakulhasson ki. A vizsgálatok rétegpáronként, különböző rétegvastagságokkal (2, ill. 1 nm névleges vastagságú ^{57}Fe -sal, ill. bórral) párologtatott, 5nm Ag elválasztó rétegekkel kialakított réteghármasokkal történtek. A vizsgálatokat keresztmetszeti elektron mikroszkópos felvételek is segítették. A különböző rétegvastagságok és rétegsorrendek jól megkülönböztethető Mössbauer spektrumokat adtak, melyekben a határréteghez rendelt komponensek is eltérőek voltak. A Fe/B határrétegben nagyobb (~ 60 at %), míg a B/Fe határrétegben a kisebb bórtartalom (~ 30 at %) volt a jellemző. A szerző tanulmányozta az elválasztó ezüst réteg vastagságának befolyását is, úgy találta, hogy mintegy 5nm vastagságú elválasztó ezüst réteg szükséges ahhoz, hogy mindhárom komponensből folytonos, összefüggő réteg alakuljon ki. Ezzel a résszel a nyolcadik tézispont kapcsolatos.

Az értekezés következő fejezete az **ultravékony vasrétegek**, pontosabban az egymással nem elegyedő, vas és ezüst atomok párologtatásával kialakított igen vékony, a vasatomokat már nem összefüggő rétegben tartalmazó, ú.n. **granuláris Fe-Ag multirétegek** vizsgálatával foglalkozik. A szerző 0,2 nm vastagságú vasrétegre párologtatott 2,6 ill. 5.4 nm vastagságú ezüst rétegpárokból kialakított multirétegek vizsgálatával kimutatta, hogy a vasszemcsék mérete nem csak a nominális vas rétegvastagság függvénye, hanem az ezüst réteg vastagságával is befolyásolható – vékonyabb ezüst elválasztó réteggel nagyobb vasszemcsék tudnak kialakulni. Itt is elkülöníthetők a szemcsék felületén, ill belsejében elhelyezkedő vasatomok járuléka a Mössbauer spektrumokban- a Fe/Ag határfelületen a vasatomok hiperfinom mágneses tere kisebb.

Vas-ezüst multirétegekből készített minták érdekes sajátosságát is tanulmányozta a szerző. Nevezetesen, azt találta, hogy a minta síkjában vezetett áram esetén mérhető elektromos ellenállás csökkent az alkalmazott külső mágneses tér növelésével, és a csökkenés mértéke független volt attól, hogy az alkalmazott külső mágneses tér iránya az áram irányával párhuzamos, vagy arra merőleges volt. Ez a viselkedés az ú.n. óriás mágneses ellenállást mutató anyagok sajátossága. Ezen tulajdonság megjelenésében döntő szerepet tulajdonított az ezüst rétegekbe keveredő, néhány atomnyi méretű vasklaszterek kialakulásának. Elsősorban a klasztereken és kismértékben a nagyobb méretű ferromágneses szemcséken együttesen történő elektronszórás alakítja ki az óriás mágneses ellenállást. Az említett eredményeket a hatodik és hetedik tézispont tartalmazza.

Az értekezés utolsó előtti alfejezete a **Fe-Al multirétegek** vizsgálatával kapcsolatos. A vas és alumínium keveredéshője negatív, a két fém képez egymással ötvözeteket (FeAl és Fe_3Al). A szerző [3 nm Al/ x nm ^{57}Fe] (ahol x 0,3 és 2 között változott) rétegpárok tanulmányozásával vizsgálta, hogy hogyan alakulnak a vegyes réteg sajátosságai a vas rétegvastagságánál növelésekor. Azt találta, hogy a Fe- és Al rétegek közötti keveredés egy nem mágneses határréteg kialakulását eredményezi. Tovább növelve a vasréteg vastagságát, a 0,7 – 0,8 nm nominális rétegvastagságnál, ami 2-3 atomi vasrétegnek feleltethető meg, a spektrumokban egy nagyobb terű komponens jelent meg, amit a mágneses vasréteg atomi rétegenként kialakuló felépülésével magyarázott. Ugyanakkor ez a réteg is még tartalmazhat jelentős (mintegy 6 at %-nyi) Al szennyezőt.

Az értekezés utolsó, rövid alfejezete a **FeAl nanokristályos ötvözet** címet viseli. Tematikailag a megelőző, FeAl rendszerekhez kapcsolódik – a minták előállítása tekintetében visszatéréssel az értekezés legelső részéhez, őrlést alkalmazva. Az összetevő fématomokat 1:1 arányban tartalmazó FeAl ötvözet őrlése során az eredetileg nem mágneses szemcsék felületén mágneses szemcsehatárok alakulnak ki, az ú.n. mágneses habokhoz hasonló tulajdonságokkal. A szerző a jelenséget antifázisú szemcsehatárok kialakulásával magyarázza, melyekben minden vasatomnak van négy másik vas szomszédja is, és azzal, hogy ebben a kb. 2 atomi vastagságú rétegben nagy mágneses anizotrópia is fellép.

A multiréteges és a nanokristályos FeAl rendszereken végzett vizsgálatok eredményeit összevontan az ötödik tézispont tartalmazza.

Az értekezés a felsorolt témákat arányosan, világosan és meggyőzően tárgyalja. Az értekezésből kiderül, hogy a szerző a Mössbauer-spektroszkópia módszerében rejlő lehetőségeket jól kihasználva, esetenként új megoldásokat is bevezetve, eredményesen alkalmazta különböző módszerekkel előállított nanostrukturált mintákban kialakuló határfelületek tanulmányozására.

Az értekezésben tárgyalt változatos témákkal kapcsolatban az alábbi néhány kérdés is megfogalmazható.

Az első két kérdés a mechanikai őrléssel előállított mintákkal kapcsolatos:

- A szerző meggyőző bizonyítékkal szolgál a vas beépülésére $\text{Fe}_{83}\text{B}_{17}$ ötvözetek vizsgálatakor azzal, hogy az acél anyagú golyó és tégely használatával készült mintát volfrámkabid golyó és tégely használatával készült minta tulajdonságaival hasonlítja össze. Kérdésem, hogy történt-e hasonló összehasonlítás a króm beépülésére vontakoztatva tiszta vas őrlésekor?
- a Fe_2B és a FeB őrlése során kiderült, hogy az acélgolyóból a vas beépülhet az őrlött Fe_2B és FeB ötvözetekbe. Elképzelhető-e egy fordított irányú folyamat is, nevezetesen, hogy a bór épül be az acélgolyóba? (A kismennyiségű bór talán kimutatható a prompt gamma aktivációs analízis módszerével, mivel igen nagy a bór neutron befogási hatáskeresztmetszete, és a módszer a KFKI telephelyen rendelkezésre áll.)

A CoFe_2O_4 minták szonokémiai lépést is tartalmazó előállításával kapcsolatban:

- mennyire sztoichiometrikus a keletkezett CoFe_2O_4 (nem csak a Co:Fe arány, hanem a (Co,Fe):oxigen arány tekintetében is)?

A határrétegekkel kapcsolatban:

- a 3.3 és 5.3 ábrákon megjelenik a Fe/Ag határréteg, a Fe/B/Ag multirétegek analízisében viszont mintha csak a Fe/B rétegek szerepelnének, a Fe/Ag határréteg figyelmen kívül hagyásával. Ha így van, mennyire elhanyagolható Fe/Ag határréteg járuléka a Fe/B vizsgált járulékaihoz képest?

Végül két általános jellegű kérdés:

- az értekezés 3.13 irodalmi hivatkozásában (Herr és mtsai., Appl. Phys. Lett., 50, (1987) 472) található egy becslés az amorf vas határrégekben a vas atomok Debye-hőmérsékletének értékére (345 K – szemben a kristályos fémes vas 467 K-es értékével). A határrétegekben a kristályos fázisától eltérő Debye hőmérsékletekkel eltérő rezonancia-abszorpció valószínűsége (f-faktorok) járnak együtt, ami befolyásolhatja határrégekben ill. a kristályos szemcsékben található vasatomok mennyiségeinek meghatározását. Mekkora hibát okozhat a kapcsolódó mérések interpretálásában az f-faktorok különbségeinek elhanyagolása?
- Várható-e, hogy a határrétegekben előforduló diszlokációk és vakanciák jelenléte is megmutatkozik a Mössbauer spektrumokban (elsősorban az őrléssel előállított mintáknál)?

Végezetül a bírálatot röviden összefoglalva, az értekezést igen színvonalasnak tartom, a szerző értekezésben és a tézisekben ismertetett eredményeit eredeti és jelentős eredményeknek vélem, melyek alapján a nyilvános vita kitűzését és az értekezés elfogadását javaslom.

2012. november 28.

Lázár Károly