

Válasz Dr. Visy Csaba egyetemi tanár bírálatára

Köszönöm Visy Csaba professzor úrnak dolgozatom alapos és gyors áttanulmányozását, valamint a dicsérő és kritikai észrevételeket egyaránt. Örömmre szolgált, hogy a dolgozat anyagát fenntartás nélkül védésre alkalmasnak találta. Az alábbiakban a bírálat 3.-4. oldalán megfogalmazott észrevételekre a felvetések sorrendjében adom meg a választ:

– *A dolgozatban tárgyalt fémek legtöbbje a hidrogén standard potenciáljánál negatívabb standard potenciálú. Befolyásolja-e ez az áramhatásfokot?*

Igen, természetesen a fémleválasztás áramhatásfoka 1-nél kisebb a legtöbb említésre kerülő mágneses fém (pl. Co és Ni) esetében, míg elvileg is 1-nek vehető Cu és Ag esetében. A fémleválás áramhatásfokának szerepét a három példával szeretném jobban megvilágítani. A dolgozat 18. ábráján látható [S14] a réz mért móltörtje egy Co-Cu/Cu mintasorozatban. A mért Cu móltört a következőképpen számolható:

$$y_{Cu, mért} = \frac{Q_{Cu} + \eta x_{Cu} Q_{Co}}{Q_{Cu} + \eta Q_{Co}} \quad (Q1)$$

ahol az indexek a Cu, illetve Co leválasztására vonatkozó impulzusokra vonatkoznak; Q az adott impulzus során a rendszeren áthaladt töltés, x a Cu móltörtje a mágneses rétegben, η pedig a mágneses réteg leválasztásának hatásfoka [S14]. Az egyenlet annyi egyszerűsítést tartalmaz, hogy a móltörtet természetesen az anyagmennyiségekkel kellene felírni, de a zF osztó ez esetben elhagyható, mert z azonos minden komponensre.

A dolgozatban is bemutatott adatsorban a Cu réteg leválasztása során áthaladt töltés változott. A mért mintaösszetételekre az Q1 egyenlet segítségével 2 paramétert lehet illeszteni (x és η). Az adott mintasorozatnál kapott értékek: $x = 0,006$; $\eta = 0,996$.

A leválasztás áramhatásfokát meghatároztam egy másik mintasorozat esetén is, amelyben a sorozat tagjai a Cu^{2+} fürdőbeni koncentrációjában különböztek. Ennek a mintasorozatnak az összetételi adatait a dolgozat 27. ábrája mutatja. Az ehhez tartozó (9) képlet feltételezése, hogy a leválasztás áramhatásfoka egyrészt nem függ a leválasztás körülményeitől az adott mintasorozaton belül, másrészt a Cu leválasztásának parciális áramsűrűsége arányos a Cu^{2+} koncentrációval. Ekkor az áramkihasználás értéke 0,94-nak adódik [S9]. Ez az eredmény megegyezik azzal, amikor az áramkihasználást a minták tömege és a leválasztás során áthaladt töltés alapján határoztuk meg [S2].

Egy később készült Co-Ni ötvözetssorozatban profilometriás módszerrel határoztuk meg a minták vastagságát. A minták felületét, a minták leválasztásához felhasznált töltést és az adott összetételű ötvözet sűrűségét ismerve az áramhatásfok kiszámítható. Az adott mintákra ez 0,96-nak adódott [E10].

Meg kell jegyezni azonban, hogy a hosszú időtartamú egyenáramú leválasztásra vonatkozóan meghatározott áramhatásfok nem feltétlenül irányadó a multirétegek vékony rétegeinek leválasztásakor érvényes áramkihasználásra vonatkozóan. Ezért célszerű a vizsgált mintákkal minél inkább azonos körülmények között készült minták adatai alapján becsülni a leválasztás áramkihasználását. A fenti adatok viszont mutatják, hogy az áramkihasználás 1-től való eltéréseinek figyelmen kívül hagyása sem jelent drasztikus hibát. Ugyanakkor a dolgozatban hivatkozott saját munkákban igyekeztünk ezt az eltérést is messzemenően figyelembe venni.

– *Ciklikus voltammetria és az impulzustechnika útján nyert eredmények függenek a potenciálváltoztatás sebességétől, illetve az impulzus időtartamától. Hogyan optimalizálható ez a hatás?*

A ciklikus voltammetriás mérések eredménye nagyban függ az alkalmazott kísérleti körülményektől, úgy mint: (i) a pásztázási sebesség, (ii) a mágneses és nemmágneses fémek ionjai koncentrációjának aránya az oldatban, (iii) a ciklikus voltammetria katódos pásztázási határa, (iv) a galvánfürdő egyéb komponensei. Egy-egy példával mindegyik fent felsorolt paraméter hatását bemutattam az S7 közleményben. Itt rámutattam arra is, hogy a ciklikus voltammetriás eredmények közvetlen alkalmazására a multiréteges leválasztás paramétereinek optimalizálásában lényegében nincs mód, hanem az impulzusos (illetve pontosabban: kétimpulzusos) leválasztás körülményeivel megegyező módon leválasztott minták készítésekor kell megfelelő méréseket végezni. Ez vezetett az áramtranzisensek elemzési módszerének kidolgozásához.

Valóban felmerülhet, hogy a nemesebb fém leválasztási körülményei esetleg függhetnek attól, hogy a mágneses réteg leválasztásának impulzusa milyen időtartamú, mekkora az áramsűrűsége vagy mekkora a leválasztott mágneses réteg vastagsága. Belátható azonban, hogy ennek elhanyagolható a jelentősége. Kísérleti oldalról ezt megfelelően alátámasztja az S7 közlemény 7. ábrája, ahol a Co réteg leválasztásakor alkalmazott áramsűrűség változását demonstráltam. Látható az ábráról, hogy a Cu réteg leválasztásának potenciálja a meghatározó az áramtranzisens alakulásában. Ugyanez elvi oldalról is belátható. A nemesebb fém (legtöbb esetben: Cu) leválasztása folyamatosan határáram sebességgel folyik, bármelyik réteg leválasztása is zajlik éppen. Úgy is fogalmazhatunk, hogy a Cu leválasztás sebessége időben állandó, és a potenciosztatikus Cu leválasztásra szuperponáljuk szaggatottan a Cu leváláshoz képest nagy sebességű Co leválást. Ebből az következik, hogy a Cu^{2+} ionok koncentráció-gradiense a katód körül állandó, és a Cu leválasztás során még az áramsűrűség sem függhet a Co réteg leválasztásakor fennálló körülményektől.

– *(A jelölt) utal az EQCM mérések nem kielégítő pontosságára, mivel az egy impulzus időtartama ... alatt átmenő töltésből származóan kicsiny a tömegváltozás. Hogyan módosul ez többszörösen alkalmazott impulzus esetén?*

A kvarckristály-mikromérleg (EQCM) alkalmazása sok impulzusból álló folyamatos multiréteg-leválasztási folyamatban eredményes lehet, noha az így nyerhető adatok pontossága még mindig korlátozott. A nemmágneses fém viszonylag hosszú leválasztási ideje alatt az EQCM adatok a cellán átfolyó árammal együtt megadhatják a nemesebb fém leválasztás hatásfokát, ez azonban eleve egységnyiinek vehető. A mágneses réteg leválasztása során az EQCM-mel rögzíthető adatok száma olyan csekély, hogy abból kvantitatív következtetést levonni nem lehet. Sok impulzuspár során felvett adatokból az áramokkal összehasonlítva kiszámolható a mágneses réteg leválasztásának hatásfoka.

A mágneses rétegnek nagymértékben oldódnia kell a nemmágneses réteg leválasztása során, hogy az EQCM jól értékelhető eredményt adjon. A következő oldalon egy jellemző példát idézek Ghosh és szerzőtársai közleményéből [W1]. Az ábra (a) részében látható, hogy a mágneses réteg nyugalmi potenciáljához képest 350 mV-tal pozitívabb potenciálon leválasztva a nemmágneses réteget az EQCM görbén a leválasztáskor csúcs jelentkezik (a frekvencia csökken, a felületi tömeg nő), míg a másik impulzus kezdetén a jel ugrásszerűen csökken (a levált Co oldódik, a felületi tömeg csökken). Mindez korreláltatható az átfolyt töltéssel (amiből látható, hogy a szerzők maguk is a kronocoulombmetriás adatokat tekintik elsődleges fontosságúnak). Az Cu leválasztáshoz választható ideális potenciálon (az idézett ábra (c) grafikonja) ezek a kiugrások

mind az EQCM adatokról, mind a kronocoulombmetriás görbékről hiányoznak, de látható, hogy az EQCM jel lépcsőzetes és zajos.

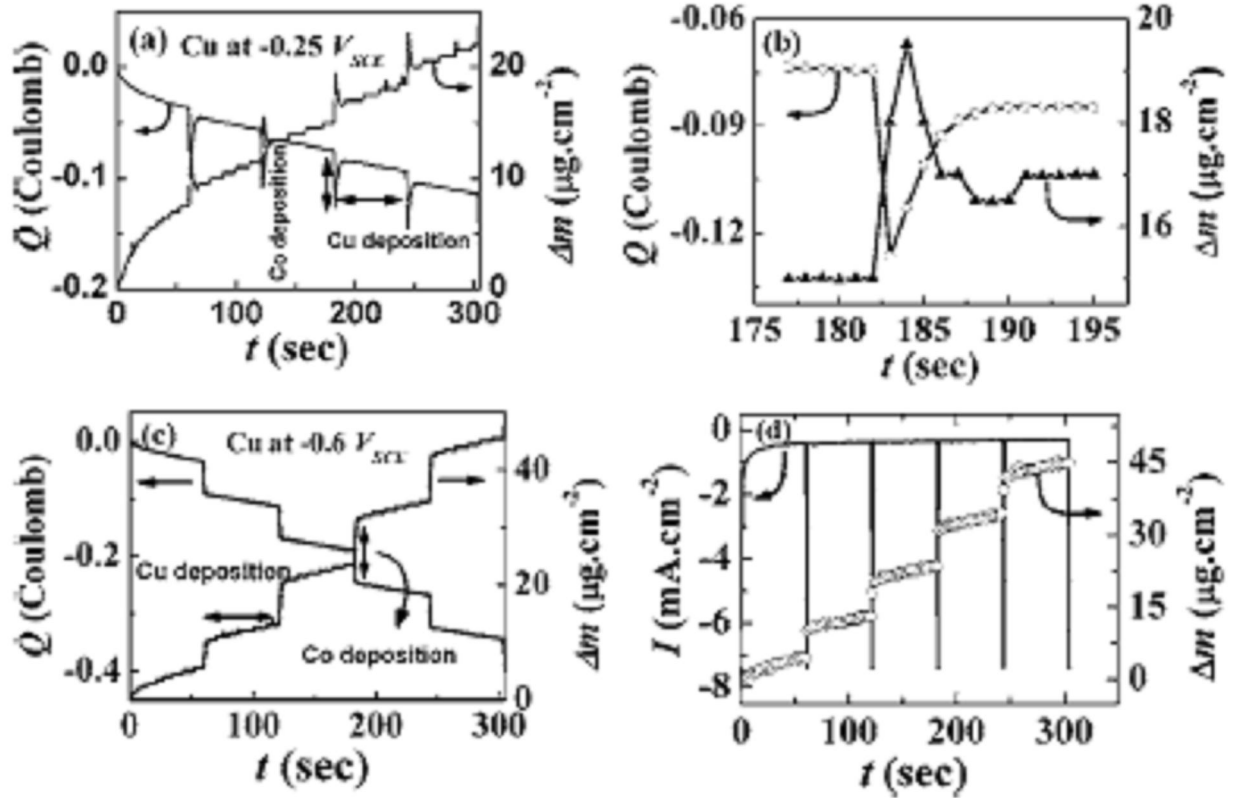


FIG. 1. Dissolution characteristics of the Co layer during potentiostatic deposition at $-1.4 V_{SCE}$ with (a) $E_{Cu} = -0.25 V_{SCE}$, (b) its expanded form during switching, (c) $E_{Cu} = -0.6 V_{SCE}$, and (d) transient current (I) and mass change (Δm) as a function of time (t) at $E_{Cu} = -0.6 V_{SCE}$.

Az EQCM alkalmazásáról beszámoló közleményekre általában jellemző, hogy az EQCM mérések kapcsán a pontos mintakészítési adatokat nem említik [W1,W2]. Mivel az EQCM adatgyűjtési sebessége rendszerint korlátozott, csak akkor nyerhetők EQCM módszerrel releváns adatok a mágneses réteg leválásáról és oldódásáról egyaránt, ha a rétegvastagságot lényegesen nagyobbra választjuk, mint az a keresett óriás mágneses ellenállás szempontjából ideális lenne. Ekkor viszont az elővizsgálat és a vizsgált fizikai jelenség tanulmányozására történő mintakészítés körülményei lényegesen eltérnek.

– *Lehet-e hatása a vizsgált rendszerek esetében specifikus anionadszorpciónak?*

Igen, lehet. A lehetséges hatások közül kettőt tartok fontosnak itt is megemlíteni:

1. Multirétegek leválasztásakor az impulzusváltások közül annak van kiemelt jelentősége, amikor a mágneses réteg leválasztását a nemmágneses réteg leválasztása követi. Ezen impulzusátmenet során mindenképp tapasztalunk anódos áramtranzienst, ami részben (vagy ideális esetben kizárólag) a kettősréteg-hatásoknak és a specifikusan adszorbeálódó ionok megkötődésével kapcsolatos változásoknak tulajdonítható. Minél nagyobb a specifikusan adszorbeálódó anionok hányada, annál nagyobb az áramtranzienst. Ezt jól mutatja a dolgozat 17. ábrája [S7] is, ahol a kloridiont vagy citrátiont tartalmazó fürdőben felvett áramtranziensek lényegesen, akár 1

nagyságrenddel nagyobb töltésjárulékkel bírhatnak, mint a specifikus ionadszorpcióra kevésbé hajlamos szulfácionok esetében.

2. A specifikus ionadszorpciónak a fémleválás során a kristályszerkezetet, elsősorban a kristálméretet befolyásoló hatása lehet. Az ezzel kapcsolatos hatásláncot a dolgozat 20. ábrája és a hozzá tartozó leírás foglalja össze.

– *Mi γ jelentése és jelentősége a 69. oldalon definiált képletekben: σ az oldatfázis móltörtjét jelenti, γ a szilárd fázisban érvényes móltörtök móltörtje?*

A γ mennyiség bevezetését az indokolja, hogy a multiréteg leválasztás során is szeretnénk az ötvözetek leválasztásakor megszokott mennyiségeket és összefüggéseket használni. Például, Ni-Co/Cu multiréteg leválasztása esetén az anomális együttleválás jellemzésére a Co arányát kell megadni a mágneses fémek összességére nézve. Ezt a móltörtökből a (12) egyenlet szerinti származtatással adjuk meg, amivel lényegében kiküszöböljük a nemmágneses réteg anyagának móltörtjét, és a leválásra vonatkozó arányt ugyanúgy 0-tól 1-ig terjedő skálán vizsgáljuk, mint Cu távollétében Ni-Co ötvözet leválasztásakor.

– *A 45. ábra szerint γ a mélységprofil-analízis során a Ni-Co rétegnél minimumon megy keresztül, mely az integrális összetételre vonatkozó 13. egyenletből nem következhet. Kérdésem, hogy az integrál elé kiemelt $1/d$ nem az egységnyi rétegvastagságra normáló tényező, mert akkor inkább a $\gamma - l$ függvénykapcsolat analitikus megoldására lenne szükség?*

A (13) egyenletben az $1/d$ tag a d szerinti integrálás egyenes következménye. Másképp nem is lehetne a γ mennyiség integrális átlagát megadni, és az egyenletben a mennyiségek egységei sem egyezhetnének. Bővebben kifejtve, a (13) egyenlet az átlagképzés szokásos módján történik:

$$\bar{\gamma} = \int_0^d \gamma(l) dl \bigg/ \int_0^d dl, \quad (\text{Q2})$$

és a nevezőben az integrál egyetlen d taggá egyszerűsödik.

A 45. ábrán látható minimum kísérleti tény, de nem kell, hogy ezt a (13) egyenlettel hozzuk összefüggésbe. A (13) egyenletben a $\gamma(l)$ függvényről még nem kell semmilyen feltételezést tenni. A függvény monotonítására vonatkozó feltevést csak a (14) egyenlet vezeti be egy konkrét függvényalak megadásával. E függvényalak megválasztása részben gyakorlati, nem pedig elvi szempontokon alapul.

A 45. ábrán látható minimum megjelenése (akárcsak később az 55., 60., 62. és 66. ábrákon látható hasonló jellegzetességek) túlmutat azon a gondolkörön, hogy teljes mértékben nyugvó oldatban az elektród körül a reaktánsok koncentrációja az elektródfolyamat következtében mindenképp csak csökkenhet. A minimum megjelenését – és legfőképpen a különféle preferáltan reagáló komponensek móltörtjében látható minimumok *korrelációját* – a diffúziós réteg instabilitása okozza. Emiatt spontán konvekció lép fel, és a kiindulási anyagok koncentrációja más módon változik, mint a diffúziót egyedüli hatásként figyelembe véve várnánk. Ez okozza az említett függvényeken a nem várt minimum megjelenését (T14 tézispont).

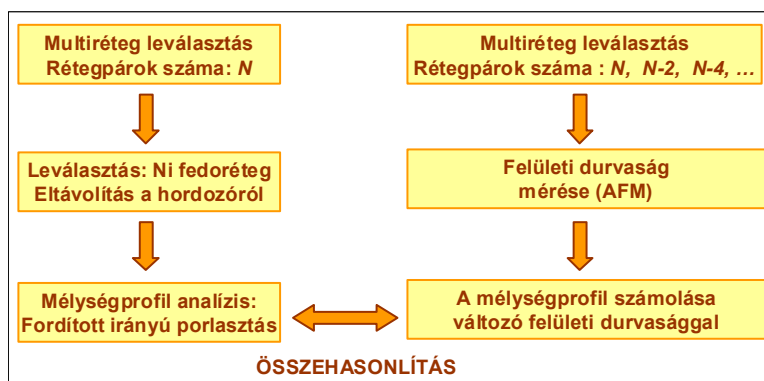
– *Kérem, foglalja össze a védésen, milyen mértékben alapozott az atomerő mikroszkóp segítségével kapott eredményekre!*

Az atomerő mikroszkópi vizsgálatok két területen bizonyultak nélkülözhetetlenek:

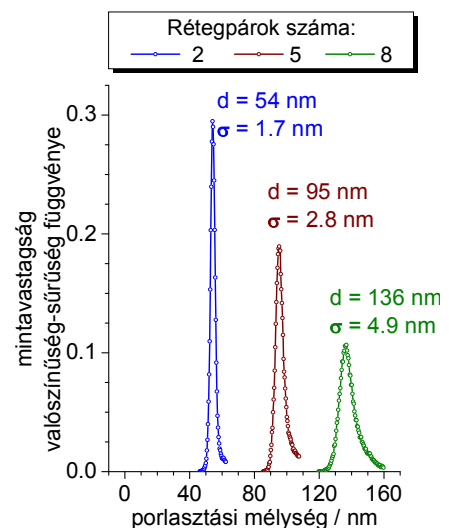
1. Az AFM módszer hatékony támogatást nyújtott annak ellenőrzésében, hogy a fordított porlasztási módszer alkalmazásához készült hordozók megfelelő minőségűek-e. Az erre vonatkozó tapasztalatokat a 48. ábra foglalja össze. Míg megfelelő tisztaságú hordozó esetén a minták elválasztása a Si lemeztől legfeljebb 1...3 nm átlagos felületi érdességű mintákat eredményezett, hibás hordozók esetén a minta felületének durvasága több tíz nm is lehetett. Volt

rá példa, hogy AFM vizsgálat eredményét követően javasoltuk a párologtató berendezés tisztítását, és a tisztítást követően a Si hordozóról leválasztott minták felületi érdessége újból visszaállt a kedvező értékre. A hordozók minőségében tapasztalt hibák egyértelmű kapcsolatban voltak a hordozók előkészítéskor fellépő szennyeződésekkel.

2. A multirétegek fordított irányú porlasztással végzett mélységprofil-analitikai vizsgálataihoz az AFM módszer szolgáltatja a felületi érdességgel kapcsolatos bemenő adatokat. Mivel a nagyon kis érdességű kiinduló felület porlasztása során az érdesség növekedés jóval lassabban történik, mint az elektrokémiai leválasztás során, a porlasztási front a kérdéses tartományban jó közelítéssel síknak tekinthető. A leválasztás során kialakuló érdesség határozza meg, hogy ez a síkszerű porlasztási front milyen módon metszi át a kémiai modulációs határokat a multirétegben. Annak érdekében, hogy a felületi érdességről mint a mintavastagság függvényéről pontos adatokat kaphassunk, számos mintát kell készíteni különböző vastagsággal. A kísérleti stratégiát az alábbi bal oldali ábra szemlélteti:



Az AFM mérések eredményéről a jobb oldalon bemutatott ábra nyújt szemléletes képet. Ahogy a teljes mintavastagság növekszik, úgy lesz a minták vastagság-eloszlása egyre szélesebb. Az ilyen módon egyes pontjaiban meghatározott $\sigma(d)$ függvényt kell folytonos függvénnyel közelíteni és a dolgozatban megadott (16) összefüggésben a számolásokban felhasználni.



Természetesen itt is érvényesek mindazon korlátok, amik a felületi érdesség tűszondás módszerekkel történő mérése során fennállnak. Azaz, a túl görbületi sugatánál kisebb egyenetlenségeket és a görbületi sugár kétszeresénél kisebb mélyedéseket a tűvel részletesen letapogatni nem lehet. Részben a módszer ezen jellegzetessége képezi azt a korlátot, hogy az AFM módszerrel a vastagság függvényében meghatározott érdességek közelítő érvényűek és inkább alsó korlátot jelentenek. Noha a kapott magasság-eloszlást jellemző valószínűség-sűrűség függvényeket Gauss-függvényekkel jó lehetett közelíteni (és így hasznát venni a Gauss-függvény analitikus alakjának), az illesztés természetesen megintcsak közelítést jelent. Ehhez társul még az a korlát is, hogy a felületi érdesség mérése szükségképpen más mintán kell hogy történjen, mint a porlasztás magában foglalt komponens-eloszlás vizsgálat.

A mérésekben szerepen játszó legfontosabb távolság dimenziójú mennyiségekről érdemes megtekinteni egy táblázatos összefoglalót (következő oldal). Ez jól mutatja, hogy noha a mintára és a mérésre jellemző egyes távolságok hat nagyságrendben különböznek egymástól, a mérés mégis kivitelezhető és releváns információt ad, ahogy ezt a dolgozat (54) ábráján az elérhető közelítés pontosság is jól mutatja.

egy réteg jellemző vastagsága	$5 \dots 11 \times 10^{-9} \text{ m}$
teljes mintavastagság, beleértve a kiinduló Cr/Cu réteget is	$1,1 \dots 1,5 \times 10^{-7} \text{ m}$
az AFM módszerrel leképezett tartomány jellemző élhossza	$2,5 \dots 10 \times 10^{-6} \text{ m}$
a porlasztás során vizsgált folt jellemző átmérője	$2 \times 10^{-3} \text{ m}$

– A 19. egyenlet szerint γ -ának az idő négyzetgyöke szerinti függéséből származó meredekség állandó. A 65. ábrán ettől eltérő tendencia mutatkozik.

A bírálat megállapítása igaz, eltérés a várakozásoktól két tartományban is kimutatható:

1. A hordozó/minta határon a várt trend érvényesülése legalább is bizonytalan. Ez a (65) ábra beékelte grafikonján $t^{-1/2}$ nagy értékeihez tartozik. Az eltérés a porlasztás felbontásának véges mivoltából és a hordozó/minta határ megállapításának (részben a felbontás korlátaiból fakadó) bizonytalanságából származik. Ugyancsak befolyásolhatja a várt trend érvényesülését a leválasztás kezdeti szakaszában a gócképződés is, de ezt kvantitatív módon figyelembe venni csaknem lehetetlen.

2. A leválasztási idő nagy értékei mellett, amikor a leválási körülmények állandósulnak, a komponensek móltörtje a mintában már nem változik. Ez a $t^{-1/2}$ paraméter kis értékei mellett tapasztalható. Mivel itt az adatok a transzformált görbén egyre sűrűbbek, az áttekinthetőség kedvéért a dolgozatban ezen a szakaszon a további mérési pontokat nem is ábrázoltam. Az ábrázolás az értekezésben közölt ábrákon addig tejt, amíg feltételezhető volt, hogy a transzportért egyedül a diffúzió felelős, és a koncentráció-különbség okozta konvekció még nem indult meg, azaz nagyjából a preferáltan leváló komponens móltörtjének első lokális minimumáig.

Még egyszer köszönöm a gyors és alapos bírálatot. Kérem fenti válasszal kiegészített dolgozat és a tézispontok elfogadását.

Tisztelettel,

Budapest, 2013. május 12.

Péter László

Hivatkozások

- W1 S. K. Ghosh, A. K. Grover, P. Chowdhury, S. K. Gupta, G. Ravikumar, D. K. Aswal, M. Senthil Kumar, R. O. Dusane, *Appl. Phys. Lett.* **89** (2006) 132507.
- W2 M. Uhlemann, A. Gebert, M. Herrich, A. Krause, A. Cziraki, L. Schultz, *Electrochim. Acta* **48** (2003) 3005.