

Bírálat

Péter László: „Elektrokémiai úton leválasztott fémes nanoszerkezetek” című doktori munkájáról

Péter László eredményekben gazdag kutatómunkáját már hosszú idő óta módomban volt nyomonkövetni, az MTA Elektrokémiai Munkabizottsága ülésein tartott figyelemreméltó beszámolóit, nemzetközi konferenciákon való kiváló előadásait és jól megírt, fontos cikkei alapján. Ily módon nem ért meglepetés, amikor 24 közleményén alapuló doktori értekezését elolvastam. Volt miből válogatnia, amint az a tézislevelezetben feltüntetett további cikkei és könyvfejezetei is mutatják.

Az értekezés egy 128 oldalas, gondosan megírt és szerkesztett, szép kiállítású munka.

Péter László igen fontos témát választott, hiszen a nanoszerkezetek, kiváltképp a mágneses nanoszerkezetek előállítása, vizsgálata és alkalmazása néhány évtizede került az érdeklődés homlokterébe, és mind a mai napig egy rendkívül dinamikusan fejlődő területe a kémiának, fizikának és az anyagtudománynak. Nekem, mint elektrokémikusnak nagy öröm látni, hogy az elektrokémia egyik régi területe, az elektrokémiai fém- és ötvözetleválasztás hogyan újult meg, és miként alkalmazható sikeresen a legújabb területeken is.

A dolgozat 11 fejezetre tagolódik. A szerző 14 oldalon foglalja össze a Magnetotranszportra, a mágneses ellenállásra vonatkozó ismereteket, és a mágneses nanoszerkezetek leválasztásának elektrokémiai problémáit, amelyek leküzdésére vállalkozott. E Bevezető, előzmény című fejezet után két oldalon ismerteti a Célkitűzéseket, majd egy rövid, kétoldalas fejezetet szán az alkalmazott módszereknek. Az alkalmazott módszerek rövid felsorolásának is 2 oldal jut. A munka lényegi részét három nagy fejezetben találhatjuk meg. A Multiréteges minták leválasztása és azok fizikai tulajdonságai 44 oldal, az Elektrokémiai úton leválasztott multirétegek komponens-eloszlása 23 oldal, valamint az Elektrokémiai úton leválasztott ötvözetek komponens-eloszlása 18 oldal. Három oldal a hasznosítási lehetőségek számbavétele és a további kutatási irányokra tett javaslat, amit az összefoglalás (tézisek) követ. Az utolsó három fejezet a saját közlemények ismertetését, illetve a felhasznált irodalmat foglalja magába. Kissé zavaró, hogy a Tartalomjegyzékhez képest az V. fejezettől eggyel elcsúszott az oldalszámozás. Hasznos szolgálatot tesz az elején a jelölések jegyzéke.

I. Bevezetés, előzmények

A jelölt világosan leírja azt, hogy a nanoszerkezetek előállításánál milyen előnyei vannak az elektrokémiai módszerek alkalmazásának. A dolgok lényegét egy összefoglaló ábrával világítja meg, ami az egyik saját könyvfejezetéből származik, annak adaptált verziója. A magnetotranszport jelenségek leírása nanoszerkezetek esetén jó áttekintést ad a témában nem járatos olvasónak is. Fontos útmutatást ad a következő két alfejezet, ami az elektrokémiai leválasztás szempontjait tárgyalja. Itt derül ki az, hogy a jelölt jelentős mértékben hozzájárult

ahhoz, hogy a lényeges körülményeket tisztázza, egységbe foglalja, messze meghaladva addig az irodalomban fellelhető ismereteket.

II. Célkitűzések

Világos megfogalmazása annak, amit a jelölt maga elé tűzött amikor e kutatásokat elkezdte, azaz mágneses és más multirétegek leválasztásának optimalizálása a kísérleti körülmények szisztematikus változtatásával, a rétegek alapos, sokirányú vizsgálata, az eredmények analízise, majd ezen ismeretek visszacsatolása abból a célból, hogy megbízható protokolt tudjon adni a megfelelő tulajdonságú rétegek előállítására.

III. A kutatómunkában alkalmazott módszerek

Az elektrokémiai módszerek széles skáláját használta, így potenciosztatikus, galvanosztatikuss, impulzus eljárásokat. Az adott célra alkalmas cellatípust és katód kialakításokat dolgozott ki. Az összetételt pásztázó elektronmikroszkóppal határozta meg. A magnetotranszport tanulmányozásához saját készítésű mérőrendszert alkalmazott. A komponensek mélységi eloszlását szekunder semleges tömegspektrometriás technikával derítette fel. A felület tanulmányozásához erőmérő atommikroszkópot használt. (A jelölt a szokásos magyar nevet használja, azaz atomerő mikroszkópról ír, de szerintem a helyes név az erőmérő atommikroszkópot, mert erőt mér és atomokat lát. Atomerő pedig ilyen formában nincs.)

IV. Multiréteges minták leválasztása és azok fizikai sajátságai

IV.1. Az elektrolit oldatok összetételének közös vonásai és a leválasztás lehetséges módjai

(Szerintem az elektrolitoldatok egy szó)

Ebben a fejezetben képet kaphatunk arról, hogy milyen bonyolult feladat adott összetételű rétegek leválasztása egyfűrdős eljárás során. Egyetlen elvi problémám van, és ez az áramsűrűség használata. Tudniillik a valódi felület változik a leválasztási-oldási folyamatok során (pl. 5. ábra). Gondolom, hogy a geometriai felület nagyságára van mindig számolva az áramsűrűség. (Erről később ír is a jelölt: „...a felületi érdekesség a leválasztás során növekszik”, 22.old.) Bár a 4. és az 5. ábra illusztrációnak van szánva, azért kíváncsi lettem volna a körülmények megadása (koncentrációk, felület, pH, hőmérséklet stb.).

IV.2. Áramkontroll segítségével készült multiréteg minták

Bár a „kontroll” (controlled fordítása) szót igyekeztünk nem használni, de egyre inkább elterjedt. Helyette az „ellenőrzött” nem terjedt el. Viszont a galvanosztatikust, mert arról van szó, lehetne használni, vagy az áramimpulzus, áramimpulzusos módszer is megfelelne.

A háromimpulzusos kombináció kidolgozása szép eredmény.

A QCM kísérlet leírásánál megint az a gond, hogy nem egészen világosan vannak megadva a kísérleti körülmények. Arra gondolok, hogy az „1. táblázat 1. sorában bemutatott oldat ... CuSO_4 nélkül”. Ezek szerint volt benne klorid-ion is. Lejjebb ír kloridmentes oldatról is. Igaz, hogy az eredmények nem voltak meggyőzőek, írja, ezért az elnagyolt ismertetés. Utal a

megfelelő közleményére, de talán szerencsésebb lett volna bemutatni a kísérleti eredményeket (vagy hanyagolni), mert az olvasó elvárhatja, hogy a dolgozatban kapja meg azokat az információkat, amelyekről szó esik.

A diffúziós együtthatók értékénél meg kellene adni a hivatkozást (27. old), én 1,5-2-szer nagyobb értékek találtam az irodalomban. Érdekes lenne többet tudni a Cu^{2+} citrátkomplexéről is, például milyen a töltése.

A 9b ábrán bemutatott kontrasztprofil igen meggyőző.

IV.3. A leválasztás optimalizálása a nemmágneses réteg leválasztásakor alkalmazott állandó potenciállal

E fejezet jelentős részében az szakirodalomban megjelent adatok bírálatával illetve a módszerek összehasonlításával foglalkozik a jelölt, és ezekből kiindulva jelöli ki saját megoldandó feladatait. Itt érhető leginkább tetten, hogy ez igazából nem egy Eredmények fejezet, igaz nem is adta ezt a címet a szerző a IV. fejezetnek.

Van néhány nem teljesen világos kifejezés. Mit értsünk „a mágneses rétegre jellemző parciális polarizációs görbén”? Mi a „perturbálatlan oldat”? (30. old.)

Szép teljesítmény a galvanosztátikus-potenciosztátikus váltás technikai megoldása.

A 15. ábrán bemutatott és a hasonló kísérleteknél miért nem használja a kronoamperometriás és kronocoulombmetriás kifejezéseket a mérési mód megnevezésére?

„az elektródfolyamatok kinetikájának alapegyenlete szerint a fémoldódás sebessége exponenciálisan függ a potenciáltól” (38. old.) – nem egy túl szerencsés és abszolút helytálló mondat.

IV.4. Az elektrolitoldatok komponenseinek szerepe a multirétegek leválasztásában

E helyütt a pH, a komplexképzők és az adalékanyagok szerepére tér ki a szerző. Megállapítja, hogy nem lehet teljes mértékben a galvanizálók korábbi protokolljaira támaszkodni.

Mindazonáltal kevés lényeges új megállapítást találunk, inkább a praxis igazolta vissza egy-egy fűrdőösszetétel jóságát. Megjegyzem, hogy a „nukleáció” magyar neve gócképződés.

IV.5. Az elektrokémiai leválasztással létrehozott multirétegek szerkezeti jellemzői

A transzmissziós elektronmikroszkópos illetve a röntgendiffrakciós képek szemléletesen mutatják meg azt, hogy milyen szerkezet alakul ki a szubsztrát felületének közelében illetve a rétegben. Korszerű technikákkal meggyőző eredményeket mutat be a jelölt.

IV.6. Elektrokémiai leválasztással készült Co/Cu minták magnetotranszport sajátosságai szobahőmérsékleten

Itt kaphatunk képet arról, hogy a tesztek során mely rétegek bizonyultak jó, a megcélzottnak megfelelő tulajdonságúnak. A vizsgálati módszer kidolgozásában is résztvett a jelölt, de az alkalmazást tekinti csak teljesen saját eredménynek.

IV. 7. Elektrokémiai leválasztással készült multirétegek mágneses ellenállásának hőmérsékletfüggése

A szerző itt részletesen vizsgálja és értelmezi az eredményeket főként a szuperparamágneses tartományok jelenlétét, térbeli elhelyezkedését veszi górcső alá.

V. Elektrokémiai úton leválasztott ötvözetek komponens-eloszlása

Nagyon jó érzékkel és indokoltan választotta a mélységprofil-analízis módszerét rámutatva arra, hogy így módon a multiréteges minta hordozójának normális irányában lehet az összetételt megkapni. Az SNMS alkalmazásával meggyőző képet kapott a minta térbeli összetételéről (lásd. pl. a 38. ábrát). Ez egyben igazolta a leválasztási módszerek hatékonyságát és megbízhatóságát is. Szép eredményeket mutat be a kiemelkedő jelentőségű Co-Ni/Cu rendszer esetében is, logikusan megmagyarázva azt, hogy adott technikánál miért az adott tulajdonságú réteget lehet kapni. Mindezen eredményeket szemléletes ábrákon is mutatja be. Bravúros az a megoldás, hogy a mintát a hordozóról leválasztja, és „fordított” mélységprofil-analízist csinál, így onnan kezdi az összetétel térbeli meghatározását, ahol a leválás elkezdődött. Ez sokkal pontosabb képet ad a mintáról, kevésbé befolyásolja az eredmények a „külső” felület érdessége és egyéb paraméterek. Az alfejezetekben a különböző rendszerekben kapott eredményeket ismerteti kitérve a leválasztási és az analitikai módszerek finom részleteire is. Így módon receptet ad arra, hogy mit és hogyan kell csinálni, hogy jó minőségű és kívánt tulajdonságú anyagot kapjunk.

Az 56. ábra a nikkel és a kadmium, illetve az ötvözetük leválását, illetve oldódását mutatja be kis polarizációsebességgel felvett ciklikus voltammetriás görbékkel. Itt megint az a gondom, hogy az oldat összetételét nehéz kitalálni. A platina mikroelektrodon hidrogénfejlődést is várhatnánk – 0,9 V-on. Miért platinaelektrodot használt 'hordozónak' ebben a kísérletben? Érdekes kísérlet lenne az ötvözet multiréteg stripping voltammogramjait felvenni az alapelektrolitban. Megfelelő polarizációsebességgel akár rétegenként is lehetne információt nyerni.

A Ni-Sn/Cu esetében arra az érdekes jelenségre hívja fel, hogy a réz atomok vándorolnak a rétegben a réz és az ón ötvöződése miatt. Erre a lehetőségre tulajdonképpen már korábban rá akartam kérdezni, mert ilyen jelenséget én is észleltem, amikor fémleválást vizsgáltam kvarckristály nanomérleggel, pl. olyan rendszereknél mint a kadmium és az arany. Lenne egy kérdésem azzal kapcsolatban, hogy bizonyos hordozó-elektrolit kombinációkban nem észlelt-e előleválást (UPD), ugyanis ekkor a hordozó minősége megváltozna.

A VI.3. fejezetben a Fe^{2+} ion is nagy szerephez jut, meghatározza a diffúziós együtthatóját is. Ez megint kisebb értéknek tűnik, mint amit várnánk, de ennek oka lehet az is, hogy ezekben az oldatokban ez az ion különböző komplexekben van jelen. Ezt egyébként is érdemes lenne megemlíteni.

A VII. fejezet a gyakorlati hasznosítás lehetőségeit veszi számba és kitér a további kutátnivalókra is. Azt, hogy ezek az anyagok hasznosíthatóak lesznek, ahhoz kétség sem férhet. A jelölt pedig nagyon jól kijelöli – dús tapasztalata birtokában – azokat a kutatásokat,

amelyekre előbbre viszik az ügyet, egyre inkább feltárva a folyamatok mechanizmusát, megértését, amik azután iránymutatásul szolgálhatnak a megfelelő tulajdonságú anyagok előállításához.

Minimális számú gépelési hiba található a dolgozatban. Csak demonstrálandó, hogy gondosan végigolvastam: 3.old. „elecron”, 22. és 24. old. „impulzussorend”, 1. táblázat: „0,0.25”, 23.old „magnetotraszport”, 7. és 13. ábra „volnal”.

Jelöléseknél is van néhány következetlenség. Például a katódos áramsűrűség negatív, ez a 4. ábránál nem látszik. A fizikai mennyiségeket dőlt betűvel kell írni, ezt a jelölt tudja is, de az 5b és 5c ábrákon nem így van. Az 5b ábrán pedig i jelenik meg j helyett az áramsűrűség jeleként. A dolgozat stílusa kifejezetten dicsérhető, egy-két lazább mondat csúszott csak be. Például a 101. oldalon „...annál közelebb van a leválásának áramsűrűsége a Cottrell-egyenlethez.”

A tézisek értékelése

A tézisfüzetben is megtalálható a munka előzménye, célkitűzése, a módszerek felsorolása és a közlemények jegyzéke. Az új eredményeket a jelölt 14 pontban (T1-T14) foglalja össze, három részre bontva, miként az értekezésben is.

A T1-T7 tézisek a mágneses/nemmágneses multirétegek elektrokémiai leválasztásával és a kapott anyagok fizikai tulajdonságainak elemzésével kapcsolatosak.

A T1 és T2 azokat a felismeréseket foglalja össze, amelyek hozzájárulnak az elképzelt szerkezetű, következésképpen tulajdonságú rétegek előállításához. Itt főleg az elektrokémiai technikák alkalmazására és az ionkoncentrációk szerepére tér ki. A T3 az adalékanyagok, a T4 hordozó hatását elemzi. Mind a 4 tézis mögött hatalmas kísérleti munka van, amelyek eredményeit elméletileg is tudta értelmezni, és alapjául szolgált megfelelő protokollok kidolgozásához. Ezt igazolják a T5-T7 tézisekben a mágneses tulajdonságok vizsgálati eredményei a Co-Cu rendszer esetében. A szuperparamágnesesség megjelenése, amit elméletileg is elemez, és a rétegeképzés körülményeinek valamint a komponensek tulajdonságainak kapcsolata közötti összefüggések megállapítása kiemelkedő kutatási eredmény.

A T8-T11 tézisek az elektrokémiai úton létrehozott rétegek komponenseloszlásával foglalkoznak. A mélységprofil analízise egyértelmű bizonyítékokkal szolgál az összetétel és a leválasztás módjának kapcsolatáról. Tulajdonképpen ez a rész bizonyítja azt is, hogy a kidolgozott eljárások hatékonyak. A szekunder semleges tömegspektrometriás (SNMS) és az erőmérő atommikroszkóp (AFM) alkalmazása jelzi azt, hogy a jelölt a legkorszerűbb technikákat használta, és ezen eredmények alapvető felismerésekhez vezettek.

A T12-T14 tézispontok a fémötvözetek (Ni-Fe-Co, Ni-Co, Ni-Sn, Ni-Cd, Ni-Co-Cu) esetén a fordított mélységprofil-analízis eredményeit ismertetik, amelyek magyarázatul szolgálnak ezen ötvözetek speciális tulajdonságaira.

Az összes tézispont új eredményeket ismertet. A dolgozat és a publikációk hiteles adatokat tartalmaznak. A munka magas szakmai színvonalú, kétségtelen hozzájárul a tudomány és a technika fejlődéséhez.

A dolgozatban és a tézisekben leírt új eredmények alapján az értekezés nyilvános vitára bocsátását és a mű elfogadását javasolom.

Budapest, 2013. január 31.

A handwritten signature in black ink, consisting of a series of loops and a vertical line, representing the name Dr. Inzelt György.

Dr. Inzelt György

egyetemi tanár,

a kémiai tudományok doktora