

Válasz Dr. Nyikos Lajos tudományos tanácsadó bírálataira

Köszönöm Nyikos Lajos tudományos tanácsadónak dolgozatom alapos áttanulmányozását, valamint a dicsérő és kritikai észrevételeket egyaránt. Megelégedéssel nyugtáztam, hogy a kitűzött célokat és azok megvalósulását tiszteletre méltónak nevezte, továbbá a tézispontokat további észrevétel nélkül új eredménynek ismerte el. Az alábbiakban a bírálóban megfogalmazott észrevételekre a felvetések sorrendjében adom meg a választ:

Észrevételek a dolgozat stílusára vonatkozóan (a számozással jelölt kérdéseket megelőzően):
„Többször megfigyelhető az is, hogy Szerző egy problémát világosan körvonalaz, de az olvasó a megfogalmazódó kérdésre csak később kap választ (ilyen például a komponensek mélységprofiljában jelentkező minimumok kérdése, amire Szerző kb. tíz oldallal később tér vissza). Mindez, érzésem szerint, ravasz trükk a figyelem ébren tartására – ugyanerre lehet példa, hogy a bírálóban mindvégig meglévő kérdésre (miszerint miért nem használta a munka a GDOES módszert) csak az utolsó oldal utolsó bekezdésében kapunk választ.)”

Biztosíthatom a Bírálót arról, hogy a munka a tudományos leírás igényességével, emellett regényírói allűrök nélkül készült. Tekintettel a műfaji sajátosságokra és az olvasók várható számára, a figyelem ébren tartása nem szerepelt a megfogalmazott célok között. Az, hogy a kérdések megfogalmazását és a válaszokat olykor akár 10 oldal is elválasztja, abból fakad, hogy évtizedes távlaton átnyúló munkát kellett érthető formában összefoglalni, és részkérdésekre is ki kellett térni a magyarázatok során. Meggyőződésem, hogy a válaszok érthetőségéhez a részproblémák világos megfogalmazása és azok megoldásának ismertetése is hozzájárult. Ha a 10 oldal távolság soknak tűnik, akkor elképzelhető a kísérletező kutató türelmetlensége is, míg egyes problémák megoldásáig olykor évek munkájával juthatott csak el.

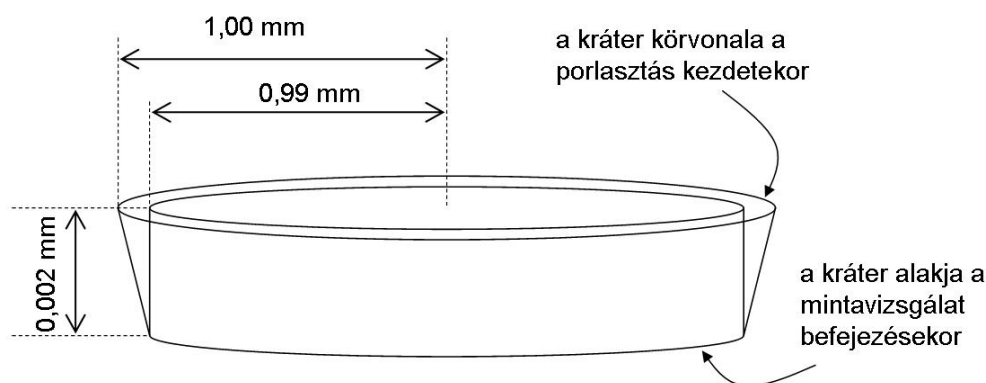
1. kérdés: A mélységprofil-analítika szerint (a 66. oldaltól) a szokásos porlasztás mellett a mélyebben fekvő – tehát korábban levált – rétegek az elmosódottabbak. (68. oldal: ...a nagy porlasztási mélységben lévő Pd réteg elmosódott jellege kizárólag a nagy porlasztási mélység következménye volt.) Ugyanakkor később (pl. a 82. oldalon) is említi Szerző, hogy a porlasztási front planáris marad. Máshol (a 83. oldal, 51. ábra) kifejti Szerző, hogy a rétegek leválása során a felületi egyenetlenség nő (ezért is hasznos eszköz az általa kitalált fordított porlasztásos technika). Ha ez így van, akkor viszont a 66. oldalon látható profiloknál az elsőnek elmosódottabbnak, a mélyebbeknek egyre élesebbnek kellene lenniük – éppen fordítva, mint ahogy megjelennek.

Sajnos, a minta porlasztása nem érdesség-csökkentő módszer. A porlasztási front alakulása pedig nem a minta rétegszerkezetétől, hanem főként a kiindulási érdességtől függ. Így amikor hagyományos porlasztási irányt alkalmazunk, a kiindulási felület érdessége viszonylag nagy, és ez az érdesség jellemzően nem is csökken a porlasztási mélység növekedésével. Emiatt egy „hullámos” porlasztási front fogja átmeteszeni a mélyen fekvő rétegek valóban kevésbé hullámos felületét. Az eredmény viszont ez esetben is az, hogy a kapott jel elmosódik!

Kicsit távoli hasonlattal élve: a helyzet olyan, mint az anyagok összekeveredése egy keverőpálca használatakor. Hiába forgatjuk a pácát visszafelé, az anyagaink akkor is keveredni fognak, nem pedig szétválni.

2. kérdés: Az alkalmazott porlasztási módszer nyilván akkor ideális, ha a porlasztás sebessége a porlasztási mélységtől függetlenül laterálisan egyenletes, és a sebesség a mélységgel arányos. Talán hasznos lenne, ha ettől az ideális esettől megfigyelt eltérésekre Szerző a védés során röviden kitérne, tisztázná a látszólagos ellentmondásokat.

A mélységprofil-analitikai mérések végrehajtásakor különös figyelemmel voltunk az eredmények hitelességére, így a kialakuló porlasztási kráter alakjára is. A kialakuló krátert utólag profilometriás módszerrel jellemeztük, és a kívánatostól eltérő kráteralakzat képződése esetén a mérést természetesen elvetettük. Az elfogadott mérések esetén a porlasztási kráter sugara 1 vagy 1,5 mm volt, a jellemző maximális porlasztási mélység pedig 2 μm . A kialakult porlasztási kráter alakja jellemzően csonkakúp volt, és a csonkakúp két véglapjának sugara 10 μm -nél kisebb értékkel (jellemzően 6-8 μm -rel) különbözött egymástól. A porlasztási kráter mélység-fluktuációja az átlagos krátermélységnek csupán néhány százaléka volt. Annak jellemzésére, hogy a porlasztási kráter alakjának az ideális hengertől való eltérése mennyiben felelős az esetleges mérési hibákért, a ferde kráterfal merőleges felületének és a csonkakúp kisebb véglapjának terület-arányát használhatjuk (lásd az alábbi szemléltető, nem méretarányos ábrát):



Az ábra adataiból rövid számolás után kiderül, hogy a maximális porlasztási mélység esetén a kráterfal ferdeségéből fakadó eltérés legfeljebb 2 % az ideális esethez képest. A dolgozatban tárgyalt legtöbb esetben azonban az igazán érdekes vastagság-tartomány egy nagyságrenddel kisebb volt a maximális porlasztási mélységnél, és 200 nm porlasztási mélységnél a „parazitajel” becsülhető maximális aránya csupán 0,2 %. (A dolgozatban alkalmazott kvantitatív értelmezések is mind ilyen vastagság-tartományra vonatkoznak, illetve a fordított irányú porlasztás alkalmazása épp ennek a zónának a pontos jellemzését célozta meg.) Egy jellemző kráterprofil alakot a válasz végén függelékként közlök.

Nem érthető számomra a bírálói megjegyzés azon része, hogy a porlasztási sebességnek a mélységgel arányosnak kellene lennie. A porlasztás sebessége az aktuális felület szerkezetétől (kristályos vagy amorf), a felület elemösszetételétől és a bombázó ionnyaláb paramétereitől (pl. beesési szög, energia) függ. Ezek állandóan tartása esetén azonban a porlasztás sebessége a krátermélységtől nem függhet.

3. kérdés: Többször felmerül a munka során, hogy az anyagtranszport nem pusztán diffúzív (azaz a folyamat sebessége nagyobb, mint az pusztán diffúzióval magyarázható lenne). Itt is, a móltörtökben a mélység függvényében megjelenő, már említett minimumok esetében is felmerül, hogy a kialakuló sűrűséggradiens konvekciót kelthet. Ennek ellenőrzése kontrollált hidrodinamika mellett (forgókorongon vagy elektrolit-jet alkalmazásával) kézenfekvőnek tűnik. A dolgozatban máshol (24. oldal) történik is utalás jól kevert oldatra, áramló reaktorra. Itt miért maradt el a hipotézis kézenfekvő ellenőrzése?

A porlasztási mélység pontos és egyöntetű átszámítása leválasztási időre csak akkor lehetséges, ha a kialakuló bevonat laterálisan egyenletesen növekedett. Értendő ezalatt mind a mikrométeres skálán (pl. AFM módszerrel) mérhető érdekesség kellően kis értéke csakúgy, mint az egyenletes mintavastagság makroszkopikus skálán. Részben ez volt az oka annak is, hogy az alkalmazott mélységprofil-analitikai módszert elsősorban nikkel ötvözetek leválasztása kapcsán sikerült demonstrálni, ugyanis ezen ötvözetek esetén a kis felületi érdekességű bevonatokkal kapcsolatos szakirodalmi előzmények bőségesek voltak.

Közismert, hogy egyenlő hozzáférésű sík elektródfelületet kevert rendszerben csak forgó korongelektród segítségével lehet létrehozni. Ehhez a technikához kell tehát hozzáigazítani a fémrétegekkel bevont szilíciumlapka hordozót, amely később eltávolítható a fordított irányú porlasztás végrehajtása érdekében. Az ezzel kapcsolatos törekvést és a megvalósítás nehézségeit a dolgozat VII. fejezetében, a 107. oldal 2. bekezdésében foglaltam össze.

Kiegészítésül megjegyzem, hogy az alkalmazott hasáb alakú cellában megpróbáltam egyszerű pálcás keverővel elérni, hogy a kiürített oldatréteg vastagsága csökkenjen és ezáltal az anyagtranszport sebessége növekedjék. A rendelkezésre álló eszközökkel azonban nem sikerült érdemi hatást elérni a laterálisan egyenletes bevonat kívánalmainak megtartása mellett. A jet-módszert a hidrodinamikai körülmények szabályozásának eszközeként itt kifejezetten azért vettem el, mert az elektrolitoldat haladási irányában várható a vastagság és az összetétel változása is, így a komponens-eloszlás mérések eredménye nyilvánvalóan függhet a mintavétel helyétől. Az alkalmazott porlasztási feltétel esetén pedig a minta különböző pontjaira jellemző mélységprofil-függvények átlagát lehetne csak kimérni, elveszítve így az általános tartalmat.

4. kérdés: Valamennyi mérés vizes oldatban történt. Nemvizes oldószerekben, esetleg ionos folyadékban olyan leválasztásokra is lehetőség nyílik, amelyek vizes oldatban az oldószer bomlása miatt nem kivitelezhetők. Várható valamilyen előny a nemvizes elektrolitok használatától?

A nemvizes közegből történő elektrokémiai fémleválasztás nagy reményekkel kecsegtető, de egyúttal igen sok nehézséggel járó terület. A Bíráló által megfogalmazott törekvést ugyanakkor a kutatócsoportunk már korábban magáévá tette, és 2012 szeptemberétől az OTKA 104 696 sz. pályázat keretében igyekszünk a nemvizes közegből történő fémleválasztás előnyeit kiaknázni.

A nemvizes közegek alkalmazásának előnye elsősorban az lehet, hogy számos, vizes közegből le nem választható fém leválasztása is lehetségessé válik. A dolgozatban is tárgyalt mágneses anyagok körénél maradván a ritkaföldfémek egyes ötvözeit, mangántartalmú antiferromágneses anyagokat vagy gallium tartalmú nagy magnetostrikciójú anyagokat lehetne elsősorban kiemelni.

A nemvizes közegek alkalmazásának – túl az oldószer magas költségén – hátránya, hogy a leválasztott bevonatok felületi érdekességével és optikai megjelenésével kapcsolatos elvek, amelyeket vizes közegek alkalmazására legalább részben már elméletileg is megalapoztak, itt teljesen hiányoznak. A nemvizes közegből leválasztott fémek nagy része porózus, összefüggő bevonatként nehezen leválasztható, és a beépülő nemfémes entitások miatt nagy belső feszültségtől terhelt, ami repedezett bevonatokat eredményez. A porozitást a nemvizes oldatok viszonylag kis vezetése részben megmagyarázza. További nehézség a nemvizes oldószerekben oldható vízmentes sók szinte teljes hiánya a kereskedelmi palettáról.

A nemvizes oldatokkal kapcsolatos nehézségek okát részben abban is lehet keresni, hogy a fémek elsőszomszéd-távolságának és az oldószermolekula méretének viszonya vizes és nemvizes

oldószeres esetében éppen fordított. Így a szolvatált fémion redukciója teljesen más hozzáférésű kristálytani pontokon megy végbe egyik, illetve másik esetben.

Az ionos folyadékok alkalmazása ugyan igen divatos közelítés, de bizonyos kritikával kell kezelni ezt a törekvést. Az ionos folyadékok viszkozitása ugyanis nem teszi lehetővé egy munkadarab öblítését a vizes közegeknél megszokott módon, így az ionos folyadékok alkalmazása fémleválasztásra ipari méretekben valószínűleg sokáig a kifejezetten egzotikus esetekre fog korlátozódni, dacára a tudományos publikációkból prognosztizálható trendnek.

5. kérdés: A galvanosztatikus impulzusokkal történő leválasztás során csak leválasztási pulzus és 'üresjárat' szerepelt, ellenkező irányú, tehát visszaoldó, áramimpulzus nem? Naívan arra gondolhatnánk, hogy a kristálynövekedés és a nukleáció relatív sebessége így további paraméterekkel kontrollálhatóbb lenne.

A dolgozatban leírt legtöbb multiréteges minta kétimpulzusos módszerrel készült. Ahogy a dolgozat 6. ábrája is mutatja, a mágneses rétegek leválasztásához használt, viszonylag nagyáramú impulzusok között kis sebességgel folyik a nemmágneses komponens (réteg) leválasztása. A mágneses réteg leválasztásához szükséges impulzus jellemző időtartama 0,04-0,5 s között volt. Ezen impulzus megszakítása a nemesebb nemmágneses komponens sójának jelenléte miatt a cementációs reakción keresztül a rétegszerkezet romlásához vezet. Ezért a mágneses réteg leválasztásához használt impulzus megszakítása semmiképp nem célravezető módszer, noha a *tömbi* mágneses fém sajátságai természetesen bizonyos határokon belül szabályozhatók lennének megfelelő impulzus-kombinációkkal. Az impulzusos leválasztási módszer viszont gyakorlatilag kivétel nélkül szemcsefinomodást eredményez, ami növeli a leválasztott anyag ellenállását. A mágneses ellenállás mint optimalizációs paraméter azonban azt indokolja, hogy az ellenállás növekedését okozó szemcsefinomodást kerülni kell, így az impulzusos leválasztásnak egyazon mágneses réteg létrehozásán belül nincs létjogosultsága.

Ni/Cu multirétegek leválasztása esetén szerepeltek háromimpulzusos módszerrel leválasztott minták. Ezeket a dolgozat 23-25. oldalán tárgyaltam. Itt a mágneses réteget követő relaxációs időtartam beiktatása segítségével jellemeztem a réz cementálódásának maximális mértékét az adott rendszerben.

Szintén a nemesebb fém spontán kiválását és a kevésbé nemes fém egyidejű oldódását mutatja az is, hogy a nemmágneses fém leválasztása (katódos áram) helyett anódos áramimpulzust alkalmazva nem várt módon szintén multiréteges szerkezetű és GMR-t mutató mintákat kapunk. Az ilyen leválasztási módszerrel készült minták sajátságait a 8. ábra összegzi.

Végezetül megemlítem, hogy a dolgozat lezárását követően történtek kísérletek arra vonatkozóan, hogy a nemmágneses rétegek leválasztásakor alkalmazzunk további áramsűrűség- vagy potenciál-modulációkat. Ezek a kísérletek azonban rendre sikertelenek maradtak mind az elérhető mágneses ellenállás nagysága, mind a minták összetételének az impulzusparaméterekből való számolhatósága tekintetében. A sikertelenség okát abban lehet összefoglalni, hogy a diffúziós határáram-sűrűség a leválasztási sebesség abszolút felső korlátja a nemmágneses fém esetén. Ennél tehát csak kisebb leválási sebesség jöhet szóba a további impulzusok során. Ilyen esetekben azonban a mágneses fém leválasztására szánt impulzusban leváló nemmágneses fém mennyisége kézbentarthatatlan módon megnő, lévén felesleg áll rendelkezésre a katód környezetében a nemesebb fém ionjaiból (összehasonlítva azzal az esettel, amikor a nemmágneses fém leválasztása végig határáram sebességgel folyik).

6. kérdés: A vákuumpárolási eljárásoknál a rezgőkvarcos rétegvastagság mérés alapfelszerelés. A dolgozat említést tesz az elektrokémiai kvarckristály-mikromérleg alkalmazásáról, de elég röviden elintézi azzal, hogy nem sikerült kvantitatív adatokat kapni. Kérdés: nem lett volna érdemes nagyobb erőfeszítést kifejteni ebben az irányban? – hiszen a porlasztásos mélységprofil-kísérletek is rengeteg energiát és találmányosságot igényeltek...

A vákuumpárológatási módszerek jellemző sebessége legalább két nagyságrenddel kisebb, mint az elektrokémiai fémleválasztás sebessége a mágneses fémek leválasztása során. Emiatt az adatgyűjtési sebesség korlátjába ütközünk, és multiréteges minták esetén az egy impulzus során gyűjthető frekvencia adatok száma túlságosan kevés lesz.

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 egységnyinek 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. Az alábbi ábrán egy jellemző példát idézek Ghosh és szerzőtársai közleményéből [W1]. Az ábra (a) részében látható, hogy a mágneses réteg nyugalmi

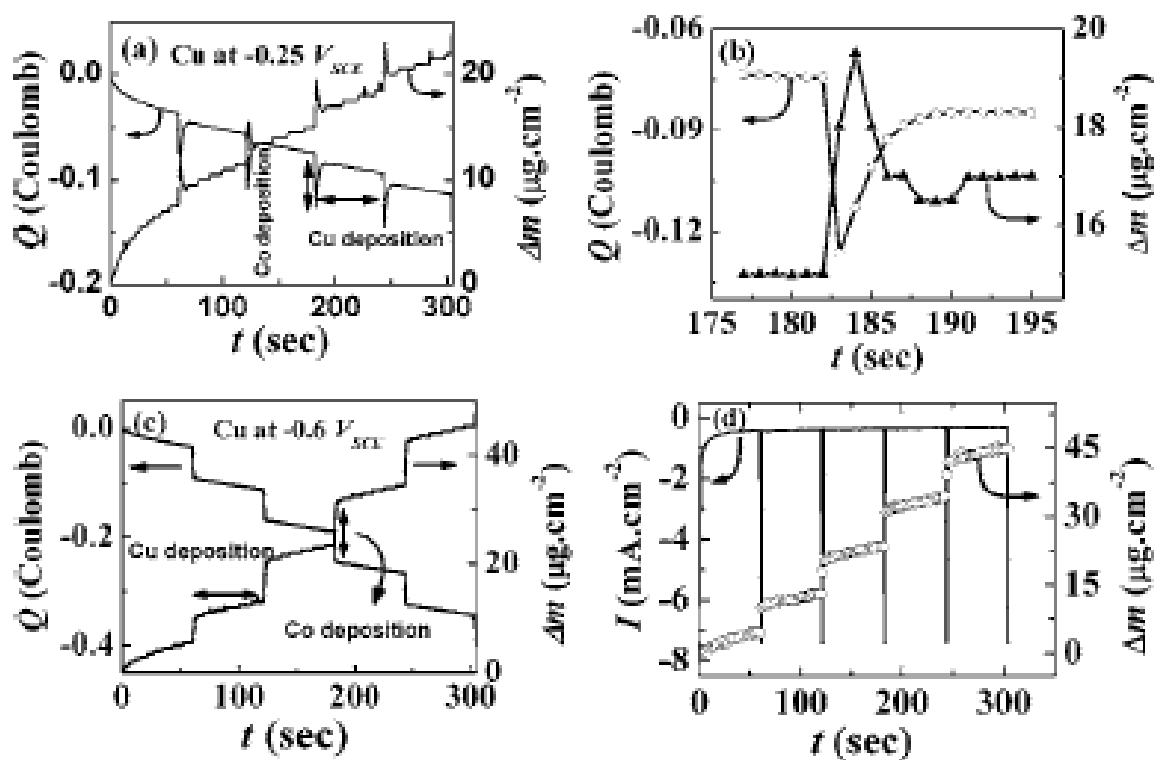


FIG. 1. Dissolution characteristics of the Co layer during potentiostatic deposition at $-1.4 \text{ V}_{\text{SCE}}$ with (a) $E_{\text{Cu}} = -0.25 \text{ V}_{\text{SCE}}$, (b) its expanded form during switching, (c) $E_{\text{Cu}} = -0.6 \text{ V}_{\text{SCE}}$, and (d) transient current (I) and mass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

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 korreláltható 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. Érdeemes megemlíteni, hogy a kronocoulombmetriás módszer akár 30 mV eltérést is könnyedén kimutat az ideális leválasztási potenciálhoz képest.

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.

Az elektrokémiai szempontok között kiemelném azt is, hogy a laterálisan egyenletes bevonat megvalósítása a kereskedelembe beszerezhető elektrokémiai kvarckristály-mikromérlegek esetén igen nehéz. Ennek oka az, hogy azokat sem forgó korongelektrodként, sem állandó keresztmetszetű hengeres cella véglapjaként nem lehet üzemeltetni, és emiatt a bevonat nem lesz egyenletes. A nagyobb bevonat-vastagság a minta szélein úgy jelenik meg, mintha az eszköz a gyárilag megadott érzékenységnél kisebb érzékenységgű volna.

Megjegyezném még, hogy a vákuumpárológatási eljárásoknál alkalmazott rezgőkvarcos rétegvastagság-meghatározást csak a filmkészítés monitorozására szokás használni. A minta elkészítése után a tényleges rétegvastagságot még valamilyen más módszerrel (pl. ellipszometria, profilometria vagy megfelelő keresztmetszeti képalkotó eljárás) külön meg kell határozni.

7. kérdés: A 38. oldalon leírt kettős exponenciális illesztés talán kimaradhatott volna. (Az exponenciálisok hírhedten korreláltak, és a kapott időállandó azonosítása a kettősréteg töltési folyamataival is problematikus.)

Az említett illesztés a két exponenciális függvény összegével valóban mellékes információt jelent a dolgozatban tárgyalt egyéb eredmények mellett. Az erre vonatkozó adatok a kronoamperometriás elemzést leíró cikkben is csak érintőlegesen szerepelnek. A próbálkozás rövid leírásával ugyanakkor érzékeltetni akartam, hogy a kapott áramválaszt megpróbáltam kvantitatív módon is értelmezni – igaz, e törekvés nem volt egyöntetűen sikeres és minden tekintetben elvileg is megalapozható.

Még egyszer köszönöm a dolgozat gondos áttekintését és az eredmények méltatását. Kérem a fenti válaszokkal kiegészített dolgozat és a tézispontok elfogadását.

Tisztelettel,

Solymár, 2013. július 11.

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.

Függelék:

A porlasztás során létrejövő kráter alakjának profilometriás mérését bemutató ábra.

A vizsgált minta a 97. oldal 2. táblázatában szereplő ASC jelű oldatból -12 mAcm^{-2} áramsűrűséggel készült.

