

# Bírálat

**Czigány Zsolt:** *"Fullerénszerű nanoszerkezetek jellemzése transzmissziós elektronmikroszkópiával"* című doktori értekezéséről.

## 1. Általános értékelés

A szerző 95 oldal terjedelmű művét az MTA doktora tudományos fokozat elnyerése céljából nyújtotta be. A tézispontokban megfogalmazott új tudományos eredmények a szerzőnek a PhD fokozatszerzése utáni időszakban megjelent publikációiból válogatott 13 közleményére épülnek. A dolgozat az egyenáramú magnetron porlasztással előállított  $CN_x$  és  $CP_x$  vékonyrétegek nanoskálájú szerkezeti felépítésére, továbbá e szerkezet előállítási paraméterek okozta változásának a kísérleti jellemzésére és modellezésére vonatkozik.

A kísérleti munkában az ígéretes gyakorlati alkalmazással kecsegtető, kiváló keménységű és rugalmas tulajdonságú  $CN_x$  és  $CP_x$  vékonyrétegek mellett az alap kutatás számára hasonlóan nagy kihívást jelentő fullerénszerű nanoszerkezetet mutató filmek, valamint más nanoszerkezetű összetételek előállítása és szerkezeti jellemzése történt. A transzmissziós elektronmikroszkópiát, mint fő vizsgálati módszert képkalkotó (HRTEM) diffrakciós (SAED) és analitikai (EELS) technikaként egyaránt használta a szerző, kiegészítve a Röntgen fotoelektron spektroszkópiával és nanoindentációval. Kísérletileg és képszimulációval is megmutatta, hogy átfedő nanohagymák esetén a HRTEM felvételek alapján a szerkezet meghatározása nem egyértelmű. Kísérletileg igazolta, hogy az ionsugaras vékonyítás csak kis energiáknál használható a fullerénszerű szerkezetet mutató vékonyrétegek TEM mintakészítésénél. Megoldotta a megfelelő vékonyságú minták preparációját. Meggyőző kísérleti eredményekkel igazolta  $CN_x$  nanohagymák jelenlétét a vékonyrétegekben és értelmezte a foszfor beépülésével kialakuló sajátos  $CP_x$  szerkezetet. Modellt dolgozott ki a nanoszerkezetű anyagok elektron szórására és a diffrakciós modellt alkalmazta különböző nanokristályos szénfázisokra és fulleren szerkezetekre.

A dolgozatban bemutatott kutatási célkitűzései lényegesek, előremutatóak. Az alkalmazott vizsgálati módszerek, kiegészülve a szimulációval és a modellezéssel, hatékonyak és az elvégzett munka összességében további kutatásokat inspirál. A bemutatott eredmények tükrében a szerző végső következtetéseit helytállóaknak tartom. Az elvégzett kutatások mennyisége és eredményessége kielégíti az MTA doktora cím megszerzésének a feltételeit.

A dolgozat szép kiállítású, kompakt mű. Nyelvezete tömör, a fogalmazás precíz. Az ábrák szemléletesek, áttekinthetőek, gondos munkát tükröznek. A szerkezetileg jól tagolt írásműben világosan követhetők az egyes tézispontokhoz kapcsolódó új eredmények. Nem egészen érthető azonban, hogy miért előzi meg a szerző munkájához szorosan kapcsolódó réteg előállítással, a TEM vizsgálatokhoz szükséges minta preparációval és az alkalmazott vizsgálati módszerekkel foglalkozó fejezet az irodalmi előzmények áttekintésére vonatkozó részt. A mű formai értékelésével kapcsolatban megemlítendő, hogy a szerző még a használt rövidítések jegyzékének az elkészítésére is figyelmet fordított.

A fenti általános értékelést követően észrevételeimet, megjegyzéseimet továbbá a felmerülő kérdéseket ismertetem.

## 2. Részletes értékelés.

- 2.1. Az irodalmi áttekintés című 2. fejezet, amelynek alapját az irodalomjegyzék szerint jelentős számú hivatkozás képezi, nem eléggé részletes. Hiányzik belőle a szerző munkájához kapcsolódó korábbi eredmények kritikai elemzése, ami megalapozza a kutatómunka célkitűzéseit. Hiányolom továbbá a dolgozatban bemutatott kísérleti munkához szorosan nem kapcsolódó eredmények, más mérési módszerekkel kapott eredmények analizését, amelyek esetleg még további megerősítést adnák a levont következtetéseknek. Igaz ugyan, hogy a dolgozat különböző fejezeteinek elején is találkozunk az irodalmi eredmények taglalásával, amit azonban nem tartok jó megoldásnak.
- 2.2. A fullerénszerű szénitrid rétegekben kialakuló  $CN_x$  nanohagymák HRTEM felvétele (16. ábra) nagyon meggyőző. Kérdés, mennyire reprodukálható ez a szerkezet? Sikerült e több mintáról is hasonló HRTEM felvételt készíteni? Ennek fényében mennyire megalapozott azon állítás, hogy a fullerénszerű  $CN_x$  ( $x = 0,16$ ) szerkezete a tiszta szénszerkezetekben is tapasztalt nanohagymákéval analóg. A határolt területű elektrondiffrakció ugyan nagyobb tartományról ad szerkezeti információt azonban modellalkotás szükséges az adott szórési képet produkáló szerkezet meghatározásához. Így tehát direkt módszerként marad a HRTEM.
- 2.3. A különálló nanohagymákról készített vonalmenti EELS eredmények (41. oldal 27. ábra) a hagyma közepén nagyobb N koncentrációt mutatnak, mint a hagyma peremén. Ez a kísérleti eredmény azt támasztja alá, hogy a beépült nagyobb nitrogéntartalom kedvez a nagy görbületű, tehát a több ötszöget tartalmazó héjak kialakulásának. A szerző következtetésével ellentétben azonban azt nem igazolja, hogy a poliéderez héjak ötszögeiben helyezkednek el a nitrogén atomok. Az utóbbi csupán valószínűsíthető különböző modell molekulák stabilitásának a vizsgálata alapján.
- 2.4. A dolgozat 3.3.1. pontja a porlasztott  $CN_x$  vékonyrétegek nanoszerkezetében érvényesülő változási tendenciákat tárgyalja az előállítás paramétereinek a függvényében. A 34. ábrán látható felülnézeti HRTEM felvételek azt mutatják, hogy 450 °C hordozó hőmérsékletnél, -25 V és -40 V előfeszítés mellett a porlasztógáz nitrogéntartalmának a csökkenése kedvez a grafén síkok görbülésének és így a fullerénszerű nanohagyma szerkezet kialakulásának. Elvi jelentőségű lenne annak a kérdésnek a megválaszolása, hogy vajon folytatódik ez a tendencia a porlasztógáz nitrogéntartalmának további csökkentésekor, vagyis szén nanohagymák akkor is döntő nanoszerkezeti elemek, ha minimális a nitrogénbeépülés?
- 2.5. Ugyancsak a dolgozat 3.3.1. pontjában bemutatott eredményekhez kapcsolódik a következő megjegyzésem és kérdésem. A 35. ábrán látható elektrondiffrakciós képekből levonható szerkezeti információkat a szerző összeveti a rétegek spektroszkópiai jellemzőivel (36. ábra XPS spektrumok N1s csúcs). Az összevetésnél a P2 és P1 csúcsok intenzitás arányait vizsgálja csupán. A 36. ábrán látható spektrumok azonban jól mutatják, hogy nem csak a csúcsok intenzitás arányai, hanem a pozíciójuk is változik a leválasztási paraméterekkel. Kérdésem, hogy ezek a változási tendenciák mennyire vannak összhangban az elektron diffrakciós és HRTEM eredményekből levonható szerkezeti információkkal?
- 2.6. A dolgozat 67. oldalán leírtak szerint a nanoszerkezetű anyagok elektron diffrakciójára a szerző által kidolgozott modell amorf anyagokra is alkalmazható, feltéve, hogy a

nanoklaszterek mérete csak néhány atomi távolságra terjed ki és a modellezett amorf anyag feltételezett rövid távú rendjét megvalósító klaszter családot kell használni. Az elektron diffrakciós felvétel alapján amorf fullerénszerű  $CP_x$  vékonyrétegek esetében azonban jól látható, hogy a modell további kiegészítésre szorul (3.5.4.b). Nevezetesen, a fullerénszerű  $CP_{0.1}$  szórásában az  $\sim 5.9$  Å-nél megjelenő csúcs csak a nanoklaszterek közötti rövidtávú rendeződés figyelembevételével írható le. Tehát a nanoszerkezetű anyagok elektronszórására kidolgozott modell továbbfejlesztésre szorul abban a vonatkozásban, hogy figyelembe veszi a kristályos klaszterek közti karakterisztikus koherencia hosszát. Érdekes még megjegyezni, hogy a fullerénszerű  $CP_x$  vékonyrétegeken mért elektron diffrakció tipikus a kovalens kötésű amorf anyagoknál, ahol az intenzív első diffrakciós csúcs az úgynevezett "szuperszerkezeti egységek" jelenlétével függ össze.

Összegezve megállapítható, hogy a transzmissziós elektronmikroszkópia és a Röntgen fotoelektron spektroszkópia vizsgálati módszerek alkalmazásával fontos és értékes új megállapításokra jutott a szerző a magnetron porlasztással előállított  $CN_x$  és  $CP_x$  vékonyrétegek nanoszerkezeti felépítésére, a nanoszerkezetnek az előállítási paraméterekkel összefüggő változási tendenciáira vonatkozóan. Meggyőző kísérleti eredményeit jól kidolgozott és szimulációkkal is alátámasztott preparációs technikákkal érte el. Jól működő diffrakciós modellt alkotott az elektronszórási képek értelmezésére és segítségével többek között megmutatta az elektronszórási maximumhelyek függését a klasztermérettől grafitra és grafénre, valamint a görbülettől való függését a fullerén héjak esetén.

### 3. Új tudományos eredmények.

A szerző az új eredményeit hét tézispontban foglalja össze. A tézispontokban megfogalmazott eredményeket új tudományos eredményeknek ismerem el. A tézispontokat elfogadom kivéve a harmadik és ötödik tézispontot. A bíráló 2.3 pontjában leírtak figyelembevételét kérem a harmadik tézispontnál. Az ötödik tézispont megfogalmazásán pontosítani kell. A határolt területű elektron diffrakció szerint  $\sim 3,5$  Å - nek megfelelő gyűrű intenzitása a porlasztógáz  $N_2$  tartalmának a függvényében (35. ábra) a  $450^\circ$  hordozó hőmérséklet mellett hasonlóan viselkedik, mint  $300^\circ$  hordozó hőmérsékletnél. Tehát az állítás azon része, hogy " $450^\circ$  hordozó hőmérséklet alatt ..." nem állja meg a helyét. Az előfeszítéssel előidézett ionbombázás hatását csak HRTEM kép mutatja (34. ábra), határolt területű elektron diffrakció nem, így a  $\sim 3,5$  Å-ös gyűrű intenzitásának változására nem lehet következtetni.

Megállapítható, hogy Czigány Zsolt jelentős új tudományos eredményeket ért el, ezért a nyilvános vita kitűzését és az MTA doktora címre benyújtott mű elfogadását javasolom.

Budapest, 2013. augusztus 27.

Koós Margit  
az MTA doktora