Vélemény

Czigány Zsolt: Fullerénszerű nanoszerkezetek jellemzése transzmissziós elektronmikroszkópiával

című MTA doktori értekezéséről

Czigány Zsolt dolgozatában összegzi a fullerénszerű nanoszerkezetek kutatásában, az elmúlt másfél évtizedben elért, eredményeit. A választott kutatási téma aktualitását és az eredményeinek hitelességét a szakterület rangos folyóirataiban megjelent 13 publikáció igazolja és dokumentálja. Az értekezés tartalmilag kifogástalan, az MTA doktora cím odaítéléséhez szilárd alapot ad.

A 85 oldalon bemutatott munka jól strukturált a kitűzött célok elérését elegánsan mutatja meg. A témaválasztás – a karbon alapú, nitrogén és foszfor adalékolt, fullerénszerű anyagok vizsgálata – tudományos és technológiai szempontból is forró pontnak számít. A nanoskálán rendezett/rendezetlen szerkezetek kutatása nagy kihívás, különösen akkor, ha az eredmények a mikroelektronikától a gyógyászatig terjedően azonnal kell, hogy kiállják a gyakorlat próbáját. A választott – TEM és spektroszkópiai – vizsgálati módszerek a felmerült kérdések megválaszolására alkalmasak.

A tartalom kifejtése, bemutatása arányos szerkezetű, tömör, mégis jól olvasható. Az ábrák, táblázatok általában megfelelők és szépek, a gondosan tördelt szöveggel összhangban lévők. A kísérleti fejezetek ábráinak egy része inkább illusztráció mintsem dokumentum (nehéz, ha lehet is, ezekből reprodukálni/ellenőrizni a szövegben lévő állításokat). Kevés elütést – zömmel az értekezés végén – találunk.

A dolgozat címe szerintem annyiban általános, hogy a szerkezetileg "fullerénszerű" (i.e., gömbös, gömbhéjas) anyagok csoportja nagyobb, mint az értekezésben szereplő szén alapúaké (ilyenek pl. a B allotropok, MoS₂, Mg-hidroszilikátok).

A dolgozat egyharmada elméleti, szakirodalmi bevezető, kétharmada a kísérleti munka eredményeit tárgyalja, amit rövid összefoglalás és a tézispontok követnek.

Elöljáróban is hangsúlyozom, hogy kiváló, nagyon értékes MTA doktori értekezés készült. Gratulálok a Szerzőnek. Az egyes fejezetekhez fűzött megjegyzéseimmel segíteni kívánom Zsolt további munkáját.

Már a bevezetésben előrebocsájtja a Szerző, hogy a fullerénszerű szerkezetek elektron-diffrakciójára – és ki nem mondottan a HRTEM képek szimulációjára is – a kinematikus szórási modellt alkalmazza. A kinematikus közelítés elfogadhatóságát erősíti/igazolja, ha reprezentatív mintán átlagos szabad úthosszt mérünk, és az eredmény 1/6 – 1/5 értéket nem lépi túl (erre a JEOL 3010 mikroszkóp kínálja magát).

A szén allotróp módosulatait tárgyaló fejezet (2.1.) tételei közül a lonsdaleit, carbyn, cuban (ld. pl. Pekker et al. NATURE MATERIALS, Vol: 4, 10, pp. 764-767, 2005), és az un. I-gyémánt módosulatok említése hiányolható. A cuban ismerete különösen a CP_x minták értelmezésénél (négyes szén gyűrűk) hasznosulhat. (Aktuális kristályszerkezeti adatbázis használata ajánlható.)

A 2.2. és 2.3 fejezetekről csak dicsérően lehet írni.

A 3.1.1 fejezetben a diffrakciós adatokra vonatkozó részletek kifogástalanok, de a HRTEM szimulációk kétségeket keltenek, melyek a kinematikus közelítés következményei.

Kinematikus esetben az aperiodikus tárgyra (mint amilyen a FL minta), és annak teljes vastagságára számított vetített töltéssűrűség és a diffrakciós kép is kétdimenziósak. Ilyenkor a szimulált HRTEM kép kontrasztjai, a mikroszkóp és beállítás optikai paramétereitől függő 2D-s tárgyat mutatnak. Az alábbi ábrák demonstrálják a kinematikus közelítést. Az egymástól 25 Å-ös mélységben lévő C60-ok, a HRTEM képen azonos kontrasztúak, holott a defókusz érték minden molekulára más és más.



A kinematikus modellben számított HRTEM kép messze nem tükrözi/szimulálja a kísérletieket, amit az alábbiakban a fenti példára, dinamikus (many beam multislice) szórással számított HRTEM képekkel részletezek. Ha a szimulációt úgy végezzük, hogy a mintát (fenti példában a ~100 Å vastagságot) "szeleteljük", vagyis (ahogy alább) pl. 3 Å-ként számoljuk ki a vetített töltéssűrűség képet és diffrakciós adatokat, akkor az ezekből generált HRTEM képen már az egyes szeletek vetítés irányú pozíciója is befolyásolja a kontrasztot. Példánkban az így számított HRTEM képek megmutatják, hogy a viszonylag kis mintavastagságnak (~100 Å) is milyen jelentős hatása van a kontrasztra.



A dinamikus modell alkalmazása közelebb visz a kísérleti HRTEM képek informatívabb/helyes értékeléséhez. Az alkalmazott mikroszkóp CTF-jének defókusz-érzékenységétől függő részletességgel a vetítés irányú dimenzióról is informálódhatunk. A fenti példában a -354, -450 és -550 Å-ös defókuszértékekre szimulált HRTEM képeken rendre a fölső, a középső kettő, illetve az alsó fullerénmolekuláról látunk a vetített töltéssűrűséget legjobban közelítő kontrasztot.

A 3.2 és 3.3. fejezetekről ismét csak dicsérően írhatok, bár ennek értékét csökkentheti, hogy az XPS spektroszkópiához nem értek.

Számomra a dolgozat legizgalmasabb fejezetei a CP_x vékonyrétegek (3.4) szerkezetéről és tulajdonságairól, valamint az ezzel is összefüggésben kidolgozott, a "FL-CP_x rövidtávú szerkezetének modelljéről" (3.5.4b) írottak. A Szerző logikus és zárt rendben, pentagon-dodekaédert rajzoló C₁₈P₂ szerkezettel értelmezi a fullerénszerű szerkezetekben szokatlan kísérleti adatokat, egyben igazolja a nanoszerkezetek elektron-diffrakciójára kidolgozott modelljét (3.5.1). Minden elismerésem mellett teszem meg az alábbi – konstruktívnak szánt – megjegyzéseket.

A 38. és 39. ábrák alapján kétségeim támadtak a jelzett (nagy) d-értékek (3,9 és 5,9 Å-ös) hitelességét illetően, ezért beszkenneltem és a közölt adatok alapján kalibráltam, majd CRISP-ELD programmal vizsgáltam a kérdéses intenzitásmaximumokat. Az intenzitás-eloszlásban a hátteret hatod rendű polinommal közelítettem. Kétségeim nem oszlottak el, mert a 38a ábra spektrumán – ld. alább –





A 38.a ábráról másolt diffrakciós felvétel intenzitás-eloszlása és értékelése

Hasonló – ha nem is ilyen egyértelmű eredményre vezetett a 38b. ábra elemzése is. A vizsgált 5,9 Åös csúcs helyén a 0 – 255 (8 bit) skálán vizsgált intenzitás érték +5, amit, a nagyobb d értékek felé, azonos intenzitású negatív csúcs társul.



A 38.b ábráról másolt diffrakciós felvétel intenzitás-eloszlása és értékelése

A 39. ábra diffrakciós részlete, gyakorlatilag azonos eredményre vezetett, mint a 38.b ábráé. Meglepő, hogy az ábrán az intenzitásprofilja mennyire élesnek és határozottnak mutatja a maximumokat. A HRTEM képet értékelve vizsgáltam, hogy a kép Fourier-transzformja megmutatja ezen a jelzett d értékeket. Az eredmény egyértelmű nem, 4,22 Å-nél mérhető a domináns d-érték.



A 39. ábra kimásolt HRTEM képéről készült Fourier-transzform (jobbra), és annak "intenzitáseloszlása" (balra)

Májusban jeleztem a Szerzőnek, hogy kétségeim eloszlatását segítené azzal, ha az eredeti kísérleti felvételeket láthatnám. Az augusztus 12-én megkapott kísérleti (.ipc formátum) felvételek és a dolgozatban mutatott ábrák digitális (.pdf formátum) változatai sem oszlatták el kétségeimet.



Intenzitásprofil a dolgozat digitális (pdf) verzióján közölt 38.b ábrán mérve (Digital Micrograph)



Intenzitásprofil a dolgozat 38.b ábrájának kísérleti felvételén (X773_Fig38b) mérve (Digital Micrograph).

A 38.b ábra és a kísérleti felvétel intenzitás eloszlásának különbsége szembeötlő.



Intenzitásprofil a dolgozat 38.b ábrájának kísérleti felvételén (X773_Fig38b) mérve (CRISP ELD).

A kamerahosszt nem ismerve, a lapos csúcs maximumának helyét pixelben mértem. Ha az Lλ = 980 pxÅ körüli érték, akkor összhangban van a diffrakciós és HRTEM kép a 39. ábrán (ld. előző oldal). (A háttérillesztés hatod-rendű polinommal történt. Finomított paraméterek: csúcs alak, pozíció, aszimmetria, amplitúdó és FWHM-függés.)

Gyanítom, hogy a kísérleti felvételek intenzitás-eloszlásán alkalmazott háttérlevonás inflexiókat is generál az intenzitás spektrumon, melyek – a valós csúcsok mellett - csúcsokként értékelhetők.

A 3.5.4b fejezet második bekezdésének nyitómondata szerint a 38.b ábrán listázott d-értékek "eltérnek minden eddig tapasztalt szén allotrópra jellemző értéktől". Ez az állítás kissé merész, mert több allotrópja van a szénnek annál, mint melyeket a 2.1 fejezet említ. Ha a 3,35 vs. 3,5 Å toleranciahatárt – arányában – elfogadjuk, akkor, akár a C₆₀ polimorfok között is találunk figyelembe vehető modellszerkezeteket, melyeket 4-, 5- és 6-os gyűrűk építenek föl. A tetragonális (Okada, S.;Saito, S.: Electronic structure and energetics of pressure-induced two.dimensional C₆₀ polymers, 1999, Physical Review, Serie 3. B -Condensed Matter, 59, 1930-1936) és romboéderes (Chen, X. et al.: First single-crystal X-ray structural refinement of the rhombohedral C₆₀ polymer, 2002, Chemical Physics Letters, 356, 291-297) C₆₀ polimerek reflexióinak d értékeit és intenzitásait mutatják az alábbi képek.



A C₁₈P₂ szerkezetét a C₂₀ fullerittel értelmezi a Szerző. Az ICSD (Inorg. Crystal Structure Database) adatbázisban nem találtam hiteles szerkezet-meghatározást publikáló munkát, ami az ötszögtizenkettes C₂₀ fullerit – valószínűen hipotetikus, vagy következtetett – modelljének alkalmazását magától értetődővé tehetné.

A dolgozat zárásának évében (2012) egy figyelmet érdemlő munka jelent meg a C_{20} szerkezetéről (Hu Chenghua et al.: Ab initio study of phase stability, thermodynamic and elastic properties of C_3N_2 derived from cubic C_{20} , 2012, Physica B: Condensed Matter, 407(17), 3398-3404). A Pm3m tércsoportú C_{20} szerkezetét grafitéhoz hasonló planáris háromszög és gyémánthoz hasonló (kissé torzult) tetraéderes koordinációjú szén atomok (zöld, ill. kék) építik föl.



Ennek a C₂₀ szerkezetnek is több, szokatlannak tűnő d értéke van.



A 3.5 (Nanoszerkezetű anyagok elektronszórásának modellezése) igen értékes eredeti eredményeket ismertető fejezet. Bevezetésében a Szerző az olvasó figyelmét, az ~1 nm méretű, rövidtávú renddel (SRO) jellemezhető amorf anyagokra fókuszálja. Az ilyen rendezettségű anyagok csoportjából is kiemeli a "véletlenszerű sűrűn pakolt" (DRP) modellt, talán sejtetve azt, hogy az amorf és folyadékszerű anyagokat ez jellemzi. A DRP modell alapja a legsűrűbb elrendezésre választott tetraéder, és a teraéderek lap-lap kapcsolatával építkező politetraéderes rendeződés, mellyel a tér nem tölthető ki hézagmentesen, így szükségszerű, hogy nanoklaszterek jöjjenek létre és (+)15% körüli kötéstávolság változások történjenek a kristályos állapothoz mérten.

A politetraéderes modell a továbbiakban nem kap szerepet. A Szerző Debye-formulára alapozva írja le a mono-, és polidiszperz klaszterekből, rendezetlenül szervezett amorf szerkezetek diffrakciós intenzitáseloszlását.

A diffrakciós modell alkalmazásával visszaigazolja a korábban ismertetett megfigyeléseket és következtetéseket.

Kérdésem: Alkalmazható-e a kidolgozott diffrakciós modell ismeretlen rövidtávú rend, klaszterméret meghatározására, kísérleti diffrakciós adatokból?

Általános benyomásom az értekezésről hogy, pesszimista. Arra jut a Szerző, hogy HRTEM képek nem mutatják (sugallva, mutathatják) meg a FL anyagok szerkezetét. Ez nekem nem tetszik. Érdemes lehet a tomográfia lehetőségeit figyelembe venni, különös tekintettel a FEG-STEM-HAADF leképezés alkalmazására.

A téma továbbfejlesztését segítő megjegyzéseimet fenntartom. A rangos publikációkkal támogatott téziseket elfogadom. Czigány Zsolt értekezése kiváló munka, így a nyilvános vita kitűzését és az MTA doktora fokozat odaítélését javaslom. Gratulálok!

Környe, 2013. augusztus 05. 2013. augusztus 14.

Dealong Theon

Dódony István