

Bírálat
Csóka Levente:
Rendezett cellulóz nanokristályokból felépülő vékony filmek
(Aligned cellulose nanocrystals thin films)
c. dolgozatára

Az angol nyelven íródott dolgozat 102 oldalas és 5 fejezetet tartalmaz. A dolgozat egy nagyon érdekes témával foglalkozik, nevezetesen a cellulóz alapú nano-kristályokkal, ill. a belőlük felépülő vékony-rétegekkel. A cellulóz a Földön a legnagyobb mennyiségben előforduló szerves polimer. Ezt a polimert elsősorban a növények tudják előállítani. A cellulóz-láncok kémiaiilag ellenállóak, biokompatibilisek és a bomlási hőmérsékletük viszonylag magas. Kedvező tulajdonságai révén kompozitokban szálal anyagként használják, továbbá a papíripar és az élelmiszeripar is hasznosítja. A jelen dolgozatban bemutatott eredmények talán újabb alkalmazási lehetőségek felé, pl. az irányított cellulóz nano-bevonatok vagy a cellulóz-alapú piezoelektromos szenzorikai alkalmazások felé irányíthatja a figyelmet.

Az első és legszembetűnőbb megjegyezni való, hogy a dolgozat címe túl általános, nem fejezi ki a dolgozat tartalmát. A cím a rendezett kristályú cellulóz vékony-rétegekről szóló összefoglaló munkát sejtet, pedig nem erről van szó. A dolgozat a vékony-rétegek egyes tulajdonságainak meghatározásáról, a rétegleválasztás optimalizálásáról és esetleges felhasználásáról értekezik.

A dolgozat olvasása során több kérdés is felmerül az olvasóban. Az első egyik, talán legfontosabb hiányosság az, hogy a dolgozathoz csak sejtetni lehet, melyik rész melyik tézisnek felelhet meg. A dolgozat 5., összefoglaló fejezete, de a tézis füzet sem segít ebben, hiszen a füzetben felsorolt tézisekhez nem rendelt saját publikációkat a szerző. Ezt a hiányosságot a védés során feltétlenül korrigálni kell!

A másik komoly hiányosság, hogy a dolgozat sajnos nem lett egységes munkává szerkesztve. Itt nemcsak a különböző képletek azonos betűjelzéseire és az egyes fejezetek saját irodalomjegyzékének különböző szintaktikájára kell gondolni. Sajnos az egyes fejezetek sorrendje sem átgondolt. Az atomerő-mikroszkópos mérések pl. már a 2. fejezetben szerepelnek, de a jelzett mérés technika bemutatására csak a 4. fejezetben került sor. A dolgozat olvasását nagyban segítette volna, ha mellékel hozzá a szerző egy jelölés és rövidítés jegyzékét. Többször is előfordul a dolgozatban, hogy egy fejezetekkel korábbi rövidítés használatakor az olvasónak hosszasan keresni kell, hogy hol található a szövegben elrejtve a feloldás. De sok helyütt csak a rövidítés szerepel feloldás nélkül. A továbbiakban a bíráló sorra veszi az egyes fejezeteket.

A 2.2 anyag és módszerek fejezetben tárgyalja szerző a későbbiekben vizsgált struktúrát, ahol indoklás nélkül említi az alkalmazott hordozót, melynek a tulajdonságai is hiányoznak. Mivel a hordozó tulajdonsága (pl. felületi érdesség, inhomogenitás stb.) alapvető befolyással van a vékony-rétegre, azaz a későbbi eredményekre, tehát ezek az információk feltétlenül pótlandók.

A rétegleválasztás után közvetlenül tárgyalja az elméleti megfontolásokat. A 2.2 és a 2.3 ábrákon ábrázolja a Clausius-Mosotti faktor valós és képzetes részének hőmérséklet ill. szálhosszúság függvényében számolt karakterisztikáit. A képletek megadásánál sokhelyütt nem magyarázza a betűk jelentését, a futó változó sem konzisztens, még ugyanazon az oldalon belül sem. Azt sem említi milyen paraméter értékek lettek a számolásoknál használva. (A számolásokhoz kiindulási paraméterekként számolt vagy mért értékeket használt?) A 2.3

ábra grafikonjai is problémásak. Hogyan lehetett a grafikonokról leolvasni a szövegben tárgyalt frekvenciaértékeket? Összehasonlította-e a számolásokat mérésekkel?

A szerző 29. oldalán tárgyalja a réteg tulajdonságait (homogenitást és szálrendezést) a minta ellipszometriai vastagsága fényében. A szerző nem jelzi, de a réteg semmiképpen sem tekinthető homogénnek. A frekvenciafüggő modellben figyelembe kell venni a réteg felületi durvaságát és porozitását is. (Itt is bejön a hordozó tulajdonsága. Néhány nm felületi durvaság jelentős befolyással van az eredményre. Ebben az esetben vélhetően nagyobb felületi egyenetlenségről van szó.) Ráadásul a számításnál nem lehet homogén cellulózzal számolni, hiszen a levegő és a leválasztásnál használt közeg ill. annak maradéka is befolyásolja az eredményt. Egy hullámhossz esetén a vastagság is és a törésmutató is ismeretlen paraméter. Ugyan a két frekvencia-tartomány különböző, lát-e összefüggést a szerző fenti saját számolások és az itt mért értékek között?

A 2.4 fejezet AFM ábrái nem túl jó minőségűek. Ez különösen igaz a 2.5 és 2.8 ábrákra. Továbbá egy jelentős információ is hiányzik. Az ábrák színeként és a struktúramagasság egymáshoz rendelése mindenütt lemaradt. Ez sajnos nem teszi lehetővé az olvasó számára a fentebb felvetett probléma továbbgondolását. Meg kell jegyezni, hogy a dolgozat ábráinak kiválasztása nagyon szerencsétlenül történt, nemcsak a gyenge minőség okán, de képfeldolgozás által meghatározott irányítottság sem meggyőző (lásd 2.4. ábra: véletlenszerű ill. irányított). Ráadásul az irányítottság mértéke hol fokokban, hol pedig százalékban van megadva. (De a képletek megadásánál is fellelhető ez az inkonzisztencia. A dipólmomentum számolásánál a θ -t hol kis- hol nagybetűvel jelzi a szerző.) Az AFM ábrák feldolgozásánál problémás lehet a mintázat felismerésénél az éles kontúr hiánya. Vagy meg kell határozni egy mintázathoz rendelő tagsági függvényt, ami a világosság inhomogenitása okán (lásd pl. 2.5 ábra) szintén problémát vet fel a struktúra azonosítása során. Ezt az eredmények szempontjából alapvető problémát hogyan kezelte a szerző? (A dolgozat sok mérést említ. A rendelkezésre álló sok mérésből mindenképpen meggyőzőbb képekkel kellene az előadást majd illusztrálnia!) A 2.10.b ábra igen gyenge minőségű. Mit lehet látni rajta? A 2.11. ábrán mi látható, hogyan készült?

A 2.5 fejezetben a piezoelektromos tenzor $e_{14} = e_{25}$ elemét jó lett volna magyarázni vagy egy hivatkozást rendelni hozzá. Itt a számolásában egy jelentős inkonzisztencia érhető tetten. A szerző 42. oldalán említi, hogy "elkerülendő a többértékű problémát" ... "Berry Phase" alapján számolja a polarizációt. A következő oldalon mégis az iontörzsek járulékat egyszerű ponttöltésekből számítja, amiknek a helyvektorai a koordináta-rendszer origójának megválasztásától függenek, ami általános esetben nem egyértelmű. Ráadásul a periodikus rendszerben az elektrosztatikus ponttöltések távolabbi cellákból is adhatnak nem-elhanyagolható járulékat, ezeket az összegeket ritkán egyszerű konzisztensen kivitelezni. Hogyan kerül el mégis a "multivalued" problémát? (Az elektron-járlékat k -térben integrálja, az pedig másképpen lehet problémás: az elektrosztatikus járulékokat Ewald módszerrel szokásos számolni, direkt/reciprok tér kombinációjával ...)

Feltűnő, hogy a dolgozatban a szerző a rétegvastagságra többhelyütt (3 fejezetben is) a 38 nm értéket szerepelteti. Sem a leválasztás technológiája, sem pedig a leválasztott struktúra nem teszi lehetővé az egzakt rétegvastagság tartását. A sok minta ellenére egyetlen minta szolgált a mérések és számolások összehasonlítására vagy ez egy átlag érték vagy csak véletlen egyezés?

A 3. fejezetben a minta kontaktálásához egyszer arany/réz máskor alumínium/alumínium rendszert használ felső ill. also fémezésként. Ezzel nagy akadályt gördítve az eredmények összevethető tárgyalása elé. (A kapacitásra való befolyást hogyan vette figyelembe?) Hogyan értelmezhető a 3.3 ábra? Hol van itt a 10 és 15V-os tartomány határa? Mekkora volt a túmozgatás sebessége? Melyik kontaktusrendszeren lett felvéve az ábra? Mi az ábra

színek? Itt tesz a szerző említést először a (fennebb már kifogásolt) hordozó korrekciójáról. Ez hogyan történt? A korrekció a korábbi mérések esetében is megtörtént? Az 57. oldalon tárgyalja a kristálydeformáció menetét. A szöveges leírás mellé itt hasznos lett volna egy ábra, amit az előadásban örömmel vennénk.

A 3.5 ábrán látható modellezés kiinduló adatairól nem informál a szerző. A 3.6 ábra (a dolgozatban elírva ismét 3.5 szerepel) számolt vagy mért görbét mutat. (Itt a “dimension less” ábraalírás ellenére Simensben szerepel az admittancia.) Hogyan értelmezi az admittancia feltűnően szabályos frekvenciamenetét? Ugyanitt mit ért a fém Fermi-szintje alatt?

A 3.6 fejezet konzol vizsgálatánál két számolásból adódó sajátfrekvenciát hasonlít össze, megmutatva, hogy hasonló eredményre vezetnek. Mivel azonos geometriáról van szó nem meglepő a közel egyező számolási eredmény. Egy összehasonlító kísérleti eredmény lett volna itt igazán hasznos. Ezzel kapcsolatosan van-e megjegyzése a szerzőnek?

Az utolsó fejezet ábrái esetében is meggyőzőbb ábrákat kellett volna a dolgozatban szerepeltetni. A 4.1 ábra SEM képei teljesen különböző kezelésű mintákat mutatnak, így nem lehetséges a kvalitatív összehasonlítás. Informatívabb lett volna pl. azonos tisztítási eljárásos átesett ultrahangos és ultrahang nélküli mintákat mutatni. A 4.2 ábrán NaOH-os tisztítású minta AFM képe szerepel ultrahangos kezelés nélkül és ultrahangozás után. A két kép között jellegbeli különbség nem fedezhető fel. Miben mutatható ki a különbség? A szövegben a szálak távolságának változását említi a szerző. Egymást metsző hálózatban hogyan lehet kvantitatívva tenni ezt az értéket?

Az IR spektroszkópia esetén mi indokolta a két különálló vizsgálati tartományt? Ráadásul csak az egyiket nevezi ki “finger print” tartománynak. Ezek után mi értelme volt a másik tartomány bemutatásának? A spektrumokra tekintve egyedül az [1]-es jelű (vizes mosás) mutat észlelhető különbözőséget a többi görbétől. A 4.1 táblázatban szereplő értékek hogyan születtek? Egyetlen mérés vagy több mérés átlageredménye? A táblázat adatai a dolgozatban említett TCI és a LOI közötti viszonyt nem támasztják alá. Ezt az IR spektroszkópiát, mivel csekély új ismeretet ad a tárgyhoz, jelentősen le kellett volna rövidíteni, vagy egyszerűen ki kellett volna hagyni.

Az XRD mérésnél jól látszik, hogy csúcs eltolódás nincs. Jelentős intenzitás változás van viszont a d_1 csúcsban. Az [1] és [4] intenzitásai egyenlőek, míg a [2] intenzitása ezekhez képest nagyobb, a [3] intenzitása pedig kisebb. Mi ennek a jelenségnek az oka? A 4.2 táblázatot figyelve nem észlelhető szisztematikus változás a beavatokási folyamatot illetően. Elképzelhető-e, hogy csak az egyik irányra van hatással a tisztítási folyamat?

A 4. fejezet mérései közül az optikai mikroszkópos felvétel (4.3 ábra) a TGA mérés (4.6 ábra) és a DSC vizsgálat (4.7 ábra) mutat valóban szignifikáns változást a tisztítási folyamatot illetően. A TGA mérés differenciális görbéinek szélső értékei mind abszolútértékben, mind pedig hőmérsékletben változást mutatnak. A DSC mérések esetén ezek a változások még szembetűnőbbek. Kár, hogy éppen ez a két fejezet sikerült a legszűkszavúbbra. Bővebb kifejtést érdemelne (az előadásban mindenképpen) a fenti vizsgálatok és az optimális tisztítás kapcsolata. A 4.6 ábra piros görbéje vizes fürdő nélküli ultrahangos kezelést ír. Hogyan kell ezt elképzelni?

A dolgozat befejezése és a mellékletként ehhez tartozó magyar nyelvű összefoglaló füzet összesen 7 db tézist sorol fel. Az egyes megállapítások többhelyütt nem elegendőek egy erős tézis megfogalmazásához, de összevonással ez már elérhető. A tézisekhez a következő megjegyzést teszi a bíráló:

Az első tézis megállapítja, hogy elektromos térben rendezett szálakat kaphatunk. A második megállapítja, hogy a rendezettség függ a térerőtől és a frekvenciától. A harmadik pedig megadja ennek értékét. E három tézist javasolom összevonni és az egyes

megállapításokat, mint altéziseket figyelembe venni. A nano-szálak rendezésére széleskörűen használt eljárás az elektromos térbe való helyezés. Az új eredmény ebben, hogy cellulóz szálakra a szerző használta először az eljárást. A rendezettség mértékével kapcsolatosan (lásd a bírálóban tett megjegyzéseket) valamint a modellezéssel kapcsolatosan is finomítanék a kijelentésen.

A 4. és az 5. tézis szintén összevonandó, hiszen az utóbbi megállapítja, hogy a cellulóz nano-kristály elektromechanikai hatást mutat, míg az előbbi megadja ennek értékét. A 6. tézis ebben a formában nem értelmezhető. A szerző a dolgozatban (3. fejezet) a piezoelektromos hatás alkalmazási lehetőségét vizsgálja, mely tematikailag az imént összevont témacsoporthoz tartozik. Így itt is egy tézist és annak 3 altézisét javasolja a bíráló.

A 7. tézis az ultrahangos nano-szál izolálással foglalkozik, mely a dolgozatban is tárgyalásra kerül, valamint ezt a szerző publikációi is alátámasztják.

Összefoglalva: A szerző tudományos eredményei 3 db tézisbe sűrítendőek, melyből az első kettő 3 db altézist tartalmaz. A dolgozatot nyilvános vitárabocsátását javaslom.

Nemcsics Ákos
MTA-doktora
egyetemi tanár

Budapest, 2017. február 20.