

Vélemény

Németh Péter PhD: Aszteroida-becsapódáshoz köthető összetett gyémántszerkezetek

című MTA doktori értekezéséről

Készítette:

Kovácsné Kis Viktória, tudományos főmunkatárs

Németh Péter MTA doktori értekezésében az extrém magas nyomás és hőmérsékletviszonyok között nano-, illetve mikroszekundumos időskálán kialakult szén nanoszerkezetek vizsgálata során elért eredményeit foglalja össze. A Szerző a legmodernebb ultranagy-felbontású transzmissziós elektronmikroszkópos módszerek alkalmazásával járult hozzá a szén nanoszerkezetek heterogenitásának mélyebb megértéséhez, mely megnyitja az utat célzott elektromos, illetve mechanikai tulajdonságokkal bíró szén alapú nanoanyagok tervezése felé.

A dolgozat fő tudományos eredményei a Canyon Diablo meteoritjából mintegy 50 évvel ezelőtt leírt hexagonális gyémánt, a lonsdaleit nanoszerkezetének részletes feltárása, az anyagot alkotó köbös-hexagonális rétegződési hibák kvantitatív értelmezése, illetve más meteoritokhoz is kapcsolódó, sp^3 - sp^2 gyémánt-grafit szerkezetek közberétegződésének feltárása, az Ohnishi és Nasu japán szerzők által 2009-ben leírt (DOI: 10.1103/PhysRevB.80.014112) diafit szerkezetek geológiai anyagban való azonosítása és osztályozása.

Az értekezés 7 elsőszerzős publikációban közölt eredményeken alapul, melyek az utóbbi 10 évben a legrangosabb nemzetközi tudományos szakfolyóiratokban jelentek meg, mint pl. Nature Communications, Nature Materials, PNAS, és mint ilyenek, a szűk szakterület nálam sokkal avatottabb képviselőinek szigorú, többlépcsős szakmai bírálati folyamatán mentek keresztül. A cikkek szerzőlistája széles, a Jelölt által összefogott nemzetközi együttműködésre utal, melyet elsősorban a Jelölt által használt speciális vizsgálati módszer – az ultranagy-felbontású, azaz gömbi hiba korrigált TEM – korlátozott hozzáférése tett szükségessé. Kiemelném, hogy 2020-at követően, amikor már magyarországi kutatóhelyen (jelenleg HUN-REN EK-ban) is elérhetővé vált ez a vizsgálati módszer, a szerzők listája hazai kollégákkal bővült és a mérések jelentős része magyarországi kutatóhelyen készült. A publikációk tudományos tartalmát a nemzetközi szakmai közösség nagyra értékeli, ami a független hivatkozások nagy számában nyilvánul meg.

Mindennek tükrében szeretném előrebocsátani, hogy jelen vélemény sokkal inkább a dolgozat olvasása során kialakult reflexiók sorából áll, mintsem a tudományos tartalom *sensu stricto* bírálata.

A rövid dolgozat felépítése a klasszikus modellt követi – bevezető, részletes TEM módszertani ismertető, illetve az eredmények tömör összefoglalása – ugyanakkor korlátozott terjedelme miatt az eredmények tudományos értékének felismeréséhez, illetve tágabb, geológiai, anyagtudományi kontextusba való helyezéséhez a dolgozat magvát alkotó 7 elsőszerzős cikk ismerete szükséges. A dolgozatban a Szerző jó érzékkel válogatta össze ábráit és fűzte HRTEM eredményeit egy logikus, de nem kronológiai sorba. Ennek köszönhetően áll össze egy átfogó kép a komplex szén nanoszerkezetekről, tükrözve a Szerző tudományos álláspontjának fejlődését is.

A dolgozat formailag megfelel a követelményeknek, a szöveg általában jól követhető. Mivel a tudományos eredmények képalkotó vizsgálati módszeren alapulnak, az ábrák és illusztrációk minősége, információtartalma kulcsfontosságú az eredmények értékelése, közlése, diszkussziója szempontjából. Általánosságban az ábrák beszédesek, igényes kidolgozásúak, a szerkezeti elemek színkódolása különösen könnyen emészthetővé teszi a mondanivalót. Kiemelném, hogy a Szerző minden ábráját gondosan magyárosította. Alábbiakban néhány észrevételt szeretnék tenni az ábrákkal kapcsolatban, ezek a dolgozat tudományos értékét nem befolyásolják.

- Az ábrák méretezése nincsen mindig összhangban az ábra információtartalmával. Pl. a 9c ábra információtartalmához képest indokolatlanul nagy, ugyanakkor a 6. ábra dús, sokrétű információja indokolná a nagyobb méretet.
- Az 1. ábra a gömbi hiba korrigált TEM hagyományos TEM-mel szembeni előnyét hivatott illusztrálni. Ehhez egy HRTEM (JEOL 4000EX, hagyományos TEM) és egy HAADF STEM (JEOL ARM 200F, gömbi hiba korrigált TEM) felvételt használ a Szerző. A HRTEM és STEM képalkotás mechanizmusa és a felvételek információtartalma is eltérő. Az összehasonlíthatóság szempontjából célszerűbb lett volna két ugyanolyan képalkotással készült felvételt használni.
- Továbbá, javaslom, hogy ha a Jelölt a védésen bemutatja ezt a ábrát, célszerű az a) és b) részét azonos skálára hozni, illetve az a) részre is a kontrasztot magyarázó szerkezeti modellt illeszteni, és az ábra segédvonalait a szerkezeti elemekkel párhuzamosan illeszteni. Így a tágabb szakmai közönség számára is könnyen érthetővé válik az ultranagy-felbontás jelentősége a gyémántszerkezet szempontjából.
- Esetenként némi ellentmondás fedezhető fel a dolgozatban és a megfelelő publikációban közölt ábrák aláírása között, pl. a Popigai mintáról készült, a dolgozat 3d ábráján szereplő TEM felvétel ABF STEM felvételnél van megnevezve, ugyanez a felvétel a [T4] publikációban háttérszűrt HRTEM-ként szerepel. Képalkotó mechanizmus más, információtartalom más a két módszer esetén.
- Esetenként nem derül ki az ábraaláírásból, hogy melyik mintáról van szó (számomra ez kevésbé zavaró) vagy az, hogy milyen módszerrel történt a preparálás. Ez utóbbinak ott (is) van jelentősége, hogy míg a szuszpenziós minták vastagsága akár 1 nanorészecskényi (2-3 nm) is lehet szerencsés esetben, a FIB lamellák vastagsága néhányszor 10 nm (40-50 nm, dolgozat 10. oldal), aminek jelentős hatása van a HRTEM felvételen megjelenő kontrasztra (ezért sem mindegy, hogy az ábraaláírásban HRTEM vagy STEM szerepel). (pl. 1.a ábra, 4. ábra, 8. ábra) Ezeket esetenként ki lehet találni, máskor kiderülnek a publikációkból, a dolgozat érdemi részét nem befolyásolja, de a „fogyaszthatóságát” nehezíti.

A dolgozat tudományos tartalmával kapcsolatban különösen értékesnek tartom a Szerző szándékát a nanoszerkezetek kvantitatív értékelésére. Két megközelítést használ a Szerző, (1) lokális leképezés HRTEM, STEM, FFT analízist alkalmazva esetenként EELS-sel kiegészítve és (2) a nanoszerkezetek tömbi jellemzése szinkrotron diffrakciós, illetve Raman spektroszkópiás adatok értelmezésén keresztül. Kísérleti eredményeit elméleti számításokkal – sűrűségfüggvényes elméleten alapuló (DFT) módszer és elektrondiffrakció számítás – támasztja alá. A HRTEM-mel és STEM-mel megfigyelt komplex szén nanoszerkezetek Szerző által bemutatott atomi szintű modellezése sikeresen reprodukálja a tömbi diffrakciós és spektroszkópiás adatok azon részleteit, melyet köbös és hexagonális gyémántok, illetve grafit fizikai keveredéséből nem következnek. Ezáltal a Szerző rámutat, hogy a lonsdaleit – és más szén nanoszerkezetekben kialakuló, koherens gyémánt-grafit határfelületek (*gradia* szerkezetek, pl. Luo et al. Nature 2022, <https://doi.org/10.1038/s41586-022-04863-2>) mellett a kristálytani irányok által kötött,

u.n. *topotaktikus* gyémánt-grafit összenövések és ehhez kapcsolódó határfelületek jelentős szerepet játszanak a grafít-gyémánt átalakulásban, illetve a szén nanoszerkezetek mechanikai és elektromos tulajdonságaiban.

A szerző a HRTEM mérési kihívások szemléltetésére, az FFT analízist illusztrálандó, különböző összetett szerkezetekből (diafit 1, diafit 2, rendezetlen c/h) számít SAED felvételeket (dolgozat 5. ábra [T7]). Cowley és munkatársai 2004-es munkájára (<https://doi.org/10.1021/cm0491429>) hivatkozva megemlíti, hogy 5 nm feletti mintavastagság felett már többszörös szórás mérhető gyémánt esetében, illetve hozzáteszi, hogy [T2] publikációjában erről ő is beszámol. ***Ehhez kapcsolódóan kérdezném, hogy a HRTEM szimulációk készítése során (pl. 3f ábra) vizsgálta-e a kontraszt vastagságfüggését a diafit szerkezetek esetében? Mi volt a tapasztalata, változott-e a kontraszt vastagságfüggése gömbi hiba korrigált (JEOL ARM), illetve konvencionális (JEOL 4000EX) TEM-ek használata esetén?***

A Szerző által bemutatott SAED számítások [T7] korlátja, hogy az alkalmazott Single Crystal szoftver a mintavastagság hatását csupán az elektronnyalábbal párhuzamosan kialakuló “diffrakciós tüskék” Ewald gömb görbületéből adódó megszorodó metszéspontjaival szemlélteti, és a dinamikus hatást nem kezeli. Így az eredetileg nulla intenzitású reflexiók változását a vastagság függvényében nem mutatja.

A nanoszerkezetek megértésében és kielégítő modellezésében jelentős szerepet kapott a sűrűségfüggő elméleten alapuló (DFT) módszer, melynek segítségével a diafit sp^2 és sp^3 doménjei közötti szerkezeti kapcsolat meghatározható. Véleményem szerint a diafit szerkezetek vizsgálatának egyik legfontosabb hozadéka, hogy kvantitatíven kezeli az sp^2 és sp^3 szerkezetű domének határfelületét és rámutat, hogy a doménméret csökkenésével a *határfelületi atomok részarányának növekedése* hogyan befolyásolja a diafit anyag stabilitását [T3], illetve, várhatóan a vezetési és mechanikai tulajdonságait [T6]. Ezeket a számításokat a Szerző felhasználja HRTEM mérési eredményeinek értelmezéséhez [T3-T7], és ezek segítségével pontosítja korábbi [pl. T1] következtetéseit. A dolgozat 8. ábrájával a Szerző illusztrálja a rendkívüli szerkezeti komplexitás értelmezésének nehézségeit [T1 és T7], amit a változó mintavastagság is fokoz. ***A 8. ábrához kapcsolódóan lenne egy kérdésem, pusztán két független {111} sík szerinti rétegződési hiba, pl. (111) és (-111) szerinti, értelmezheti-e kielégítően a “második” diffrakciós csóva megjelenését?***

Néhány köbmikrométernyi lonsdaleit anyag átlagos nanoszerkezetét értelmezi a Szerző szinkrotron diffrakciós mérések modellezése alapján [T6]. Rámutat, hogy a diffrakciós csúcsok aszimmetrikus kiszélesedése, illetve a 2H gyémánt specifikus 1.5 Å-ös csúcsának következetes hiánya a diafit határfelületek modellbe illesztésével kielégítően magyarázható. Ez a megállapítás a néhány köbnanométerre korlátozódó HRTEM/STEM eredményeket több nagyságrenddel nagyobb térfogatra, mintegy tömbi szinten validálja, aminek gyakorlati/technológiai jelentősége lehet. A Szerző által a c/h rendezetlenség modellezéséhez használt megközelítés a hexagonális környezet (ami egyedi hiba a köbös szerkezetben) aránya mellett a másodrendű rétegződési valószínűséget (azaz a hibát követő hiba valószínűségét) is figyelembe vesz, hasonlóan a SiC szerkezetek növekedési és deformációs hibáit vizsgáló (Pandey és Krishna, J. Phys. D: Appl. Phys., Vol. 10, 1977. 2057) analízishez. A Szerző a 2D szinkrotron szórás képet a feldolgozáshoz radiálisan integrálja és az intenzitást szórás szög függvényében jeleníti meg, illetve használja a modellezés során. Ez az eljárás elfedi az azimutális szórás különbségeket, ami texturált anyagok esetében adatvesztést jelent. [T6] diffrakciós felvételein a textúra egyértelműen látszik. ***Véleményem szerint érdemes lehet a jövőben az eredeti 2D adatok felhasználásával modellezést végezni (pl. Luca Lutterotti által fejlesztett MAUD szoftver, előzetesen***

létrehozott szerkezeti file megléte esetén erre alkalmas), ez valószínűleg a vizsgált térfogat nanoszerkezetének pontosabb meghatározásához vezet.

Ide kapcsolódóan lenne még egy kérdésem. Az 1. tézispontban a Szerző megállapítja: „Az (111) köbös gyémántrétegek és a mindössze 1-3 rétegvastagságú (0001) hexagonális gyémántrétegek szabálytalan ismétlődésének eredményeként a köbös gyémánt $\langle 011 \rangle$ projekciójából készült diffrakciós felvételeken és TEM/STEM képekből számított FFT-ken diffúz, elnyújtott csóvák jelennek meg a köbös gyémánt diffrakcióinak környezetében.” A dolgozat 28. oldalán megadott köbös és hexagonális rétegekből álló szekvencia, melyet a 9.b. ábrán (2b ábra [7]-ben és 2b n=58 profil [6]-ban(?)) bemutatott szinkrotron diffrakciós felvétel sikeres MCDiffax illesztéséhez használt a Szerző bementi adatként, 1-10 rétegvastagságú homogén köbös, illetve hexagonális blokkokat tartalmaz [T6]. Ez 3-10-szerese a tézisben említett homogén rétegvastagságnak. Szintetikus gyémántból HRTEM alapján Yue és munkatársai beszámoltak hasonlóan vastag (akár 20 rétegnyi) méretű homogén 2H rétegsorrendű gyémántról. **Kérdezném, hogy az impakt anyagok vizsgálata során mért-e a Szerző HRTEM-mel ilyen vastag homogén rétegződésű egységeket? A tézispont és a [T6] publikáció tartalma közötti látszólagos ellentmondás adódhat-e a minta inhomogenitásából vagy a McDiffax illesztési algoritmus sajátosságából? Befolyásolhatja-e az illesztést érdemben a radiálisan integrált intenzitásprofil azimutális átlagolása? Történtek-e kísérletek pl. $\langle 110 \rangle$ SAED vetület illesztésére (Fig 2a insert [T1]-hez hasonló mérésen), ahol a rétegnormális a vetület síkjában van és pl. egy [111]* menti diffúz szórás tisztán mutathatja a c/h szekvenciát?**

Összegezve: Németh Péter dolgozata egy geológiai és anyagtudományi technológiai szempontból is jelentős nanoanyag-család szerkezeti sajátosságait dolgozza fel. A kutatás céljai világosak, az alkalmazott módszerek a legmodernebbek, az elsődleges vizsgálati módszert és ennek kvantitatív modellezését a Szerző maga végzi, és emellett jelentős nemzetközi kutatóközösséget kapcsol a kutatási téma köré. Mind a műszeres méréseket, mind a kapott adatok értékelését rendkívüli gondossággal végezte, eredményeit a szakterület kimagasló folyóirataiban publikálta. Téziseit új tudományos eredményként, elfogadom és javaslom Németh Péter számára az MTA doktora cím odaítélését.

Biatorbágy, 2024. április 12.

Kovácsné Kis Viktória
tudományos főmunkatárs