

Válasz Koós Margitnak
“ Fullerénszerű nanoszerkezetek jellemzése transzmissziós elektronmikroszkópiával ”
címmű doktori értekezésem bírálatára

Köszönöm Koós Margitnak, az MTA doktorának értekezésem alapos átolvasását és hasznos észrevételeit. A bírálatban feltett kérdéseire, megjegyzéseire (amelyekre itt dőlt betűkkel utalok) a következőket válaszolom:

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 analízisét, 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.

A 2. fejezetben valóban inkább általános áttekintést kívántam nyújtani az olvasónak. A munkához kapcsolódó korábbi eredmények kritikai elemzése és a munka motivációjának megalapozása inkább megtalálható a későbbi fejezetek elején. Ennek a szerkesztési sajátjának az oka, hogy a dolgozat témája három gondolatkör köré csoportosul: módszertan, rétegek szerkezete és modellalkotás. Logikusabbnak találtam a motiváció/célkitűzés megfogalmazását az adott fejezet elejére tenni a dolgozat olvashatósága érdekében. Ezt támasztják alá mindhárom bírálónak a nyelvezetre és áttekinthetőségre vonatkozó elismerő szavai is, amit köszönettel fogadtam. Szintén örömmel olvastam az általános értékelésben, hogy a tézispontokhoz kapcsolódó új eredmények világosan követhetők voltak.

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 szórási képet produkáló szerkezet meghatározásához. Így tehát direkt módszerként marad a HRTEM.

A nanohagyma jellegű szerkezetre vonatkozó eredmények (16. ábra) reprodukálhatók. Pl. a 18. ábrán látható felvételek egy kb. 2 évvel később, azonos paraméterek mellett növesztett mintáról készültek. A fullerénszerű szerkezet azonosítására a HRTEM és a SAED módszerek egyaránt alkalmasak. Összehasonlítva a SAED kevésbé érzékeny a minta vastagságára és a 3.1-es fejezetben ismertetett mintakészítési műtermékekre. Azonban nem ad elegendő közvetlen információt a fullerénszerű objektumok kiterjedésére, görbült héjainak konkrét elrendezésére, melyre viszont a HRTEM leképezés alkalmas. Ilyen értelemben a két módszer kiegészíti egymást.

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

A nanohagymák közepén beépült nagyobb nitrogéntartalom kedvez a nagy görbületű, tehát a több ötszöget tartalmazó héjak kialakulásának. Egyetértek, hogy ebből logikailag nem következik, hogy a poliéderez héjak ötszögeiben helyezkednek el a nitrogén atomok (3.2.1

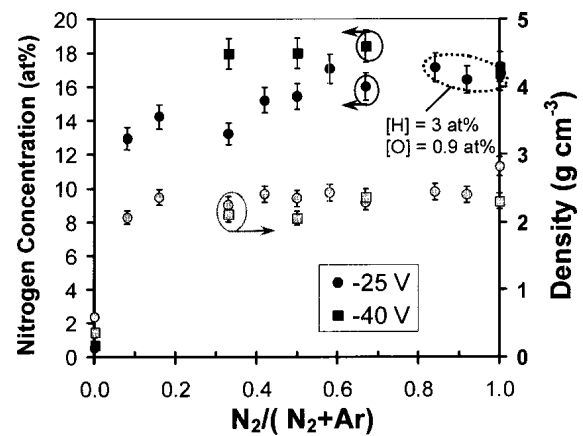
fejezet, 41. oldal), csupán valószínűsíthető különböző modell molekulák stabilitásának a vizsgálata alapján.

A 3. tézispont megfogalmazása viszont ennél elővigyázatosabb, és nem állítja, hogy a N ötszöge beépül be, csak a koncentráció, az ötszögek és a görbület korrelációjára utal:

„Vonalmenti EELS analízissel igazoltam, hogy a beépült N koncentrációja a nanohagymák közepén nagyobb, mint a felszínén, ami igazolja, hogy a fullerénszerű héjba beépült N mennyisége a héjba beépült ötszögek mennyiségével és a héj görbületével függ össze.”

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 $450\text{ }^\circ\text{C}$ 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?

Az alacsony N beépülés tartománya nehezen vizsgálható. A mellékelt ábra alapján a N beépülés a porlasztógáz N tartalmával csak lassan csökken, aminek az a magyarázata, hogy a rétegek N tartalma a target felületéről érkező C_xN_y ($x, y \leq 2$) molekulaionokból származik (3.3.1 fejezet). A porlasztási folyamatban a grafit felületébe implantált reaktív N atomok már a target felületén létrehozzák a C-N kötések, sőt minden bizonnyal metastabil C_xN_y klaszterek is létrejönnek a felületi tartományban, ahol a porlasztás zajlik. A szén atomok alacsony porlasztási hozama miatt az eltemetett N atomok koncentrációja kis N_2 tartalmú gázkeverék esetén is telítődéséhez vezethet. Különösen alacsony (1-2% N_2 tartalmú) porlasztógázban nem történt rétegnövesztés, de valószínűsíthető, hogy a beépült N tartalom csökkenésével egyre kevésbé görbült grafén síkok jönnek létre és a N tartalom csökkenésével folytonos az átmenet a grafit jellegű szerkezet felé.



CN_x rétegek N tartalma és sűrűsége a porlasztógáz N_2 tartalmának függvényében ERDA-val. [T5]

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?

A CN_x $N1s$ XPS spektrumára jellemző P1 ($\sim 400.5\text{ eV}$) és P2 ($\sim 398.2\text{ eV}$) csúcspozíciók változásának leírása megtalálható a N. Hellgren et. al. *Thin Solid Films* 471 (2005) 19 cikkben (a dolgozatban [Hel05]; 2.3 fejezet). A két csúcs az alacsony hőmérsékleten kialakuló amorf szerkezetekben egymás felé tolódik el a $450\text{ }^\circ\text{C}$ -on növekvő fullerénszerű szerkezethez képest. Ezzel összhangban a dolgozatban bemutatott kísérleti eredményekben a két csúcs távolsága $450\text{ }^\circ\text{C}$, $300\text{ }^\circ\text{C}$ és $150\text{ }^\circ\text{C}$ os mintákban rendre $\sim 2.5\text{ eV}$, $\sim 1.7\text{ eV}$ és $\sim 1.3\text{ eV}$ (36. ábra). A megfogalmazott kritikával egyetértek, hogy a szerkezeti változások (SAED maximum

intenzitása $\sim 3.5\text{\AA}$ -nél) nem állíthatók korrelációba kizárólag a P2/P1 csúcsok arányával, hanem a csúcsok eltolódását is figyelembe kell venni. Ennek értelmében, a bíráló kérésének megfelelően az 5. tézispontot az alábbiak szerint pontosítom (lényeges módosítások dőlt betűvel):

5 DC porlasztott CN_x rétegek szerkezete [T4-T8, T13]

A CN_x szerkezetben kialakuló (grafit jellegű rövidtávú renddel jellemezhető) domének kiterjedtségében felfedezhető tendenciák jól követhetők elektrondiffrakcióval (SAED). A $\sim 3.5\text{\AA}$ -nek megfelelő SAED gyűrű intenzitása 300 és 450°C a legnagyobb, e hordozóhőmérséklet alatt csökken. *Továbbá csökkenő tendenciát mutat a porlasztógáz N_2 tartalmával, az előfeszítéssel előidézett ionbombázással, a grafit jellegű rövidtávú rendeződés mértékének csökkenését jelezve.*

A $\sim 3.5\text{\AA}$ -nek megfelelő SAED gyűrű intenzitása korrelációt mutat a CN_x rétegek N1s XPS spektrumának két domináns P1 ($\sim 400,5\text{eV}$) és P2 ($\sim 398,2\text{eV}$) komponenseivel, melyek rendre az összefüggő sp^2 hálózatba kötött N, illetve adomének szélét lezáró piridin-szerű (esetleg nitril szerű) pozíciókba kötött N-hez rendelhetők. *Azonos hőmérsékleten növesztett rétegeknél a SAED-ben megfigyelhető $\sim 3.5\text{\AA}$ -nek megfelelő gyűrű intenzitásának növekedésével párhuzamosan a P1/P2 arány növekszik. A hordozóhőmérséklet csökkenésével és a szerkezet ezzel együtt járó csökkenő rendezettségével a két XPS csúcs távolsága csökken.*

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 $\text{CP}_{0,1}$ szórásában az $\sim 5.9\text{\AA}$ -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. Érdemes 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.*

A modell ilyen értelemben továbbfejlesztésre nem szorul, mert a nanoklaszterek közötti rövidtávú rendeződés leírására alkalmas. Ennek figyelembevételére láthatunk példát az 3.5.4.b fejezetben, ahol C_{18}P_2 izomerek véletlenszerű összeillesztésével hoztam létre a modell szerkezetet. Egy ilyen 1000 atomos klaszter volt a modellt megvalósító program bemenő adata (klaszttere), melyből különféle (max. néhány 10 atom) méretű elliptikus klasztereket vágott ki a program, mintavételezve a néhány 10 atomra kiterjedő atomi környezetet. Ilyen apró klaszterek szórásának a 66. oldalon leírt eloszlásfüggvény szerinti összegzésével állt elő az 51. ábrán látható számított diffrakció.

Még egyszer köszönöm Koós Margitnak, az MTA doktorának értekezésem alapos átolvasását és hasznos észrevételeit. Az 5. tézispontot, a kifogásával egyetértve, módosítottam.