

4. Félévi beszámoló

Kolonits Tamás (kolonits@mfa.kfki.hu)

ELTE TTK, Fizika Doktori Iskola, Anyagtudomány és szilárdtestfizika PhD program

Témavezetők:

Czigány Zsolt DSc, MTA EK MFA

Gubicza Jenő DSc, ELTE TTK, Anyagfizikai Tanszék

A dolgozat címe: Vékonyrétegek kialakulása és nanoszerkezete

PhD téma rövid ismertetése:

Az anyag szemcseszerkezete és rácshibaszerkezete döntő hatással van a makroszkopikus tulajdonságaira. A kutatás során különféle ún. „bottom-up” módszerrel nanokristályos rétegeket növesztünk, majd vizsgáljuk ezek mikroszkopikus és makroszkopikus tulajdonságait. Elsődleges célunk annak megismerése, hogy az előállítási körülmények változtatásával hogyan hangolhatjuk a rétegek szemcséinek morfológiáját és rácshibaszerkezetét. További célunk az igénybevételi folyamatok (pl. plasztikus deformáció, kopás, hőkezelés) hatásának vizsgálata ezen rétegek mikroszerkezetére, különös tekintettel arra, hogy az azonos kémiai összetételű, de eltérő rácshiba szerkezetű anyagok miért viselkednek másképp ezen folyamatok során.

KUTATÁSI TEVÉKENYSÉG

Az előző három félév kutatási eredményei (röviden)

Az első három szemeszter folyamán különféle szerves anyagokkal adalékolt nikkelszulfát elektrolit oldatból szintetizáltam néhány tíz mikron vastagságú Ni mintákat. A cél az adalékoknak a minta szerkezetére (szemcseméret, diszlokációsűrűség, textúra stb.) gyakorolt hatásának feltárása, valamint ezen adatok ismeretében alapvetően eltérő szerkezetű minták előállítása volt. (Megemlíteném, hogy a szemcseszerkezetre ható további fontos tényezőnek bizonyult a katód-hordozó anyaga is. Mivel azonban az első mérések alapján ennek hatása nem minden esetben független az oldatösszetétel hatásától, ennek vizsgálatát nem erőltettük.)

A munkát siker koronázta, mivel az oldat adalékolásával többféle jelentősen eltérő szerkezetű mintát sikerült előállítani. A szerves adalék mentes „alap” elektrolit oldatból leválasztott minta 80-100 nanométeres, $\langle 220 \rangle$ irányba textúrált szemcsékből állt, viszonylag alacsony diszlokációsűrűség mellett. Trinátrium-citrát hozzáadásával a szemcseméret nem változott drasztikusan, ám megnőtt a diszlokációsűrűség és a textúra eltolódott a $\langle 200 \rangle$ irányba, míg szaccharin hatására a szemcseméret 20 nanométerre redukálódott, megszűnt a textúra, egy nagyságrendet nőtt a diszlokációsűrűség, valamint megnőtt az ikerhatárok képződési gyakorisága.

Ha az alapoldatba a nikkell-ionok forrásaként a nikkelszulfát mellé nikkell-kloridot is teszünk (ezt hívják Watts típusú elektrolitnak), akkor nem áll be jelentős változás a mikroszerkezetben. Ám ha ezt az oldatot adalékoljuk szaccharinnal, akkor – igen érdekes módon – a nikkell-klorid és a szaccharin együttes hatásaként, egy bimodális szemcseméreteloszlás figyelhető meg.

A mintákat a Wigner Fizikai Kutatóintézetben állítottam elő és az MTA MFA-ban illetve az ELTE-n vizsgáltam transzmissziós elektronmikroszkóppal, pásztázó elektronmikroszkóppal, energiadisperzív spektroszkópiával, röntgendiffrakcióval és Vickers keménységméréssel. A területen nem egyedi, ám ritka módon, a TEM vizsgálatokhoz keresztmetszeti mintákat is preparáltam, ami igen lassú és precíz mintaelőkészítést igényel.

EDS méréseim alapján, a különböző elektrolitokból kialakuló különféle szerkezetekért a néhány tized % mértékben beépülő kén, klór és nátrium tehető felelőssé, melyeket ugyan már az „alap” elektrolit oldat is tartalmaz, de csak bizonyos adalékanyagok hatására (ill. azokból) épülnek be a rétegekbe.

Kiterjedt irodalomkutatást végeztem, hogy magyarázatot találjak arra, hogy a különböző rétegekben EDS-sel kimutatott adalékok (kén, klór, nátrium) hogyan befolyásolják az elektrodepozíció kémiáját és ezáltal milyen módon eredményeznek eltérő szemcseszerkezetet, textúrát. Tevékenységemet siker koronázta, így a készülő kéziratunkban a rétegek szerkezetének paramétereinek leírása mellett magyarázattal is tudunk szolgálni. Sikerült új magyarázatot alkotnom arra, hogy a beépülő kén adalék miért alakít ki ikerhatárokat az anyagban, míg a többi nem.

A minták keménysége jó összefüggést mutat a diszlokációsűrűséggel és a szemcsemérettel. Ám bírálat alatt lévő cikkünkben arra is rámutatunk, hogy a nanoszerkezetű anyagok esetében a Hall-Petch viselkedés mennyivel jobban leírható az ikerhatárok figyelembevételével.

A szemeszterek folyamán elkezdtem vizsgálni a cisztein, mint lehetséges adalék vizsgálatát, ami újdonság a téma irodalmában. Továbbá a mikroszerkezet és a keménység hőkezeléssel szembeni stabilitását is elkezdtem vizsgálni – ezeket a negyedik féléves beszámolóban részletezem.

Módszertani előrehaladásként jegyzem, hogy elméleti levezetést adtam arra, hogy a röntgendiffrakciós profilok eCMWP kiértékeléséből kapott „ikerhatár gyakoriság” milyen összefüggésbe hozható a TEM felvételeken látható ikerhatárok mérhető paramétereivel. Ezzel bővítettem az XRD és TEM mérések összevetésének lehetőségeit. A kiértékeléshez szükséges numerikus integrál kiszámolására is módot találtam, mely figyelembe veszi a szemcseméret eloszlást is.

Megemlíteném továbbá, hogy kifejlesztettem, illetőleg újraalkottam azt a programot, ami az ELTE Philips Xpert röntgendiffraktométere által kreált mérési fájlokat értelmes, feldolgozható formátumba konvertálja át. A program korábbi megfelelője már csak néhány, Windows-XP rendszerű gépen futott; az én azonos funkciójú programom forráskódja elérhető bárki számára, így az bármely gép bármely operációs rendszerére telepíthető - az Anyagfizikai Tanszék munkatársainak nagy öröme.

Hasonló, szabad forráskódú programot írtam az MFA munkatársainak, mely segítségével a Ditabis formátumú TEM felvételek JPEG vagy TIFF formátumba konvertálhatók át – méghozzá gyorsabban, mint az eddigi egyetlen alternatíva egy Adobe-Photoshop plugin által (mely program licenc köteles).

Az aktuális félév kutatási eredményei

A szemeszter folyamán - az előző félévben felvázolt terveknek megfelelően - a korábban is használatos nikkel-szulfát alapú elektrolit oldatból szintetizált nikkel minták szerkezetének és keménységének magas hőmérsékleti stabilitásának vizsgálatát folytattam. A korábban publikált és az elbírálás alatt lévő cikkünk alapján 3 mintát választottunk ki, ami 3 különféle mikroszerkezetet képvisel. A hőkezelési tartomány 400 és 1000 Kelvin közt volt és ezen a tartományon a háromféle minta háromféle viselkedést mutatott a keménység tekintetében.

Az „alap” minta egy konkáv-jellegű görbe szerint puhul a hőmérséklet növekedésével, míg a trinátrium-citráttal leválasztott minta egy konvex görbe szerint veszít a keménységéből, ráadásul sokkal kevesebbet (az alap minta kb. 65-70%-ot veszít a keménységéből, a trinátrium-citrátos csak 40%-ot, miközben körülbelül ugyanarról a keménységről indulnak). A szaccharinos minta kiinduláskor sokkal keményebb volt, mint a másik kettő, ám 750 K környékétől az „alap” mintával egyezik a keménysége. Ennél sokkal jelentősebb megfigyelés viszont, hogy a hőkezelés hatására a minta eleinte felkeményedik: 500 K-ig hőkezelt minta 16%-kal keményebbé válik. A röntgen szerkezetvizsgálati adatok azt vetítik előre, hogy ez a változás a diszlokációk átrendeződésének köszönhető. Sajnos, a szemeszter során a mikroszerkezeti vizsgálatokat hátráltatta az MFA CM20-as TEM mikroszkópjának több hónapon át tartó átköltöztetése.

Folytattam a vizsgálatokat a cisztein, mint lehetséges szerkezetmódosító adalékanyaggal. Mivel a cisztein, mint elektrokémiai adalékanyag szakirodalma sajnos/szerencsére elenyésző mértékű, így a „használható” (összefüggő, mechanikailag stabil, jó áramkihasználtságú) réteg növesztéséhez szükséges „recept” megtalálása időigényes. Az elsődleges paraméterek az oldatkoncentráció, a pH és az áramsűrűség. Más adalékok vizsgálata során szerzett tapasztalatok alapján 0.5 g/l és 5 g/l koncentrációval próbálkozom, az előbbi tűnik ígéretesebbnek. Emellett a réteg fent említett jósága nagyon erősen függ a pH-tól, amit a 2-13 tartományban változtatok. Megfigyeléseim azt mutatják, hogy a leválási hatékonyságban és réteg-összefüggőségben az áramsűrűségnek csekélyebb szerepe van a vizsgált tartományban (6.25-62.5 mA/cm²). A leválasztott próbaminták felületét pásztázó elektronmikroszkóppal, a levált anyagmennyiséget röntgenadszorpcióval vizsgáltam (ez utóbbit az ELTE új Smartlab típusú röntgenkészülékének újszerű felhasználásával).

Következő félév kutatási feladatai

A mechanikai tulajdonságok további vizsgálata mikrooszlop összenyomással.
A cisztein, mint lehetséges szerkezetmódosító adalék további részletes vizsgálata.
Bekapcsolódás nagyentrópiás ötvözet rétegek elektrokémiai előállításába, vizsgálatába.

PUBLIKÁCIÓS TEVÉKENYSÉG

Publikációk: T. Kolonits, P. Jenei, L. Péter, I. Bakonyi, Z. Czigány, J. Gubicza: *Effect of bath additives on the microstructure, lattice defect density and hardness of electrodeposited nanocrystalline Ni films*, Surface and Coatings Technology (2018), a bírálatokra válaszoltam.

Konferencia részvétel

A Magyar Mikroszkópos Társaság 2018. évi konferenciája, Siófok, 2018. május 24-26

Konferencia előadás

Elektrokémiailag leválasztott nanokristályos nikkel rétegek hibaszerkezetének, mechanikai tulajdonságainak és stabilitásának vizsgálata, A Magyar Mikroszkópos Társaság 2017. évi konferenciája, Siófok, 2017. május 11-13

Using Organic Additives to Form the Defect Structure of Electrodeposited Nanocrystalline Ni, 13th Multinational Congress on Microscopy, Rovinj - Horvátország, 2017. szeptember 24-29

Using Organic Additives to Form the Defect Structure of Electrodeposited Nanocrystalline Ni, Seminar for young scientists, Bécs, Ausztria, 2017.11.09-10

Szemináriumi előadás

Kontrollált nanoszerkezetű vékonyrétegek előállítása és vizsgálata, Magyar Tudomány Ünnepe – F fiatal Kutatók Napja, Budapest, MTA EK, 2016 november 28

Publikációs tervek

A következő félévben tervezzük a különböző módon adalékolt Ni nanoszerkezetek termikus stabilitásának vizsgálatából egy folyóirat cikk publikálását. Mérések elvégezve, adatok 90%-ban feldolgozva.

OKTATÁSI TEVÉKENYSÉG

Alkalmazott fizikai módszerek laboratórium	(ff2n4t06)	4 óra/hét
Klasszikus fizika laboratórium (gyakorlat)	(ff1c4s12)	4 óra/hét
Alkalmazott fizikai módszerek laboratórium (gyakorlat)	(ff1c4s12)	4 óra/hét
Alkalmazott statisztika (gyakorlat)	(am1d2131)	3 óra/hét

TANULMÁNYI TEVÉKENYSÉG

Szemeszter	Cím	(kód)	Oktató	Érdemjegy
2016/2017/1	Rácshibák I.	(FIZ/1/024E)	Gubicza Jenő	5
2016/2017/1	Kísérleti módszerek a szilárdtestfizikában I.	(FIZ/1/010E)	Havancsák Károly	5
2016/2017/2	Fizikai anyagtudomány I.	(FIZ/1/015E)	Lendvai János	4
2016/2017/2	Rácshibák II.	(FIZ/1/025E)	Gubicza Jenő	5
2017/2018/1	Fizikai anyagtudomány II.	(FIZ/1/016E)	Lendvai János	5
2017/2018/1	Tömbi nanoszerkezetű anyagok	(FIZ/1/040E)	Gubicza Jenő	5
2017/2018/1	Elektrokémiai fémleválasztás	(KÉM/321)	Péter László	5
2017/2018/2	Kísérleti módszerek a szilárdtestfizikában II.	(FIZ/3/052E)	Dankházi Zoltán	5

3rd e-MINDS Training School (COST Action MP1407); Siófok, 2018. március 26-30.
(Egy nemzetközi elektrokémiai „nyári” iskola)

EGYÉB TEVÉKENYSÉG

Egyéb/intézeti feladatok

5 napos frankfurti tréning, ahol elsajátítottam az ELTE által frissen vásárolt Rigaku Smartlab röntgendiffraktométer használatát. Azóta is jelentős részt vállalom a gép üzemeltetéséből.

Szakmai közéleti tevékenység

Témavezető: „*MFA nyári iskola középiskolásoknak*” „Elektrolitikus rétegek nanoszerkezetének vizsgálata transzmissziós elektronmikroszkóppal” (2017. jún 26-30)

Témavezető: „*MFA nyári iskola középiskolásoknak*” „Elektrolitikus rétegek nanoszerkezetének vizsgálata transzmissziós elektronmikroszkóppal” (2018. jún 25-29)