

Gádoros Patrick “Lézerabláció és lézerindukált letörési spektroszkópia (LIBS) alkalmazása szilikátüveg mintákon” című PhD értekezésének bírálata

Gádoros Patrick értekezésének témája lézeres abláció hatására szilikátüvegek felületén bekövetkező változások alkalmazása letörési spektroszkópia illetve optikai elemek tisztítása céljára. A téma gyakorlati jelentőséggel bír, tanulmányozásra méltó terület, részben mivel az üvegek fontos tárgyai az ipari, optikai és bűnügyi szakértői vizsgálatoknak, másrészt mivel a letörési spektroszkópia (vagy inkább lézer indukált plazma spektroszkópia, röviden LIBS) pedig egy egyre népszerűbb, nagy teljesítőképességű és gyorsan fejlődő nyomanalitikai módszer. Az értekezés témaválasztása mindezek miatt jónak tekinthető.

Az értekezés teljedelme eléri a 60 oldalt (irodalomjegyzék nélkül), amiből azonban mintegy 22 oldalt tesz ki az irodalmi áttekintés, további négy oldalt pedig a kísérleti körülmények egy részének (hiányos) leírása. A tudományos eredmények ismertetésére és diszkussziójára kb. 30 oldalnyi terjedelem jut. Az értekezés nagyszámú, túlnyomó részben színes illusztrációt és néhány táblázatot tartalmaz. A képek és grafikonok mérete azonban túl nagy (sok esetben meghaladja a fél oldalt is), ami az olvashatóságot ugyan segíti, de a diszkusszió fentebb említett, amúgy is kis terjedelmét még tovább csökkenti. Így elég kevés, mindössze kb. 15 oldalnyi tömör szöveg értékelhető a saját tudományos eredmények diszkussziójaként – sok kísérletnél a diszkusszió egyenesen az ábrafeliratokra korlátozódik.

Az irodalomjegyzék tisztes hosszúságú, összesen 279 elemből áll. Nem előnyös azonban, hogy ezen források túlnyomó részére tömegesen hivatkozik, egy mindössze négy oldal terjedelmű részén belül az irodalmi bevezetésnek. Sajnálatosan az irodalmi feldolgozás során nem jutott idő és terjedelem sem az üvegmintákkal kapcsolatos gazdag, analitikai célú lézer ablációs vagy LIBS irodalom feldolgozására, sem pedig a hazai, elég intenzív LIBS kutatások említésének.

Az értekezés szerkesztése/tördelése áttekinthető, jól olvasható, de nem kimondottan igényes, sok kisebb hibát tartalmaz. A szöveg világosan megfogalmazott, de szakmailag meglehetősen pongyola. A szakkifejezéseket sokszor pontatlanul, felületesen használja, ábrázolja (pl. “hűlési idő”; “levegős plazma”; a DPLIBS ábráról és kapcsolódó szövegből az impulzusok időzítésének említése hiányzik, ami nélkül azok nem értelmezhetők; a reprodukálhatóság és ismételhetőség fogalmainak összekeverése, a kimutatás és meghatározás fogalmainak összekeverése, stb.). Egyes megállapítások, illetve kísérleti leírások is arról árulkodnak, hogy doktorjelölt nem teljesen érti a lejátszódó folyamatok összetettségét. A szöveg inkább informális, az eseményeket dokumentáló, leíró jellegű, nagyban emlékeztet egy szakdolgozat vagy diplomamunka stílusára.

Szakmai megjegyzések:

- 1.) 5-11. ábrán és a kapcsolódó szövegben sincs definiálva, hogy hány lézerimpulzusból történt a jel szórásának (ismételhetőségének) meghatározása.
- 2.) Az 5.4. fejezetben említést tesz arról, hogy a céltárgy (minta) elé való fókuszáláskor a Si és N spektrumcsúcsok intenzitásarányának csökkenése a plazma “levegős” jellegének a következménye. Ez felszínes leírása a folyamatnak. Az ilyenkor lejátszódó folyamatok valójában bonyolultabbak, hiszen ténylegesen egy levegő plazma keletkezik, az adott körülmények között a mintafel szín pedig inkább megolvad, ablálódik, anyaga csak korlátozottan kerül bele a levegő plazmába, ráadásul kissé késleltetetten. A levegő komponenseinek plazmabeli megjelenése (és emissziója) valójában minden, szokásosan mintafel színre fókuszált lézernyalábnál is bekövetkezik, mértéke a fluencia (energiasűrűség) függvénye. A fejezetbeli törekvéseivel ellentétben, valójában LIBS méréseknél elkerülhetetlen a minta felületének mikroszkópikus sérülése, másképpen ugyanis nem keletkezhethetne a mintára jellemző emissziós spektrum! A N vonal intenzitásának figyelése nem túl hasznos, ugyanis a fókuszpont helyzete azt is befolyásolja,

- hogy mekkora lesz a plazma hőmérséklete, ami a LIBS emissziós spektrumok természetéből adódóan beleszól abba, hogy az egyes spektrumvonalak intenzitása hogyan alakul.
- 3.) Érdemes megemlíteni, hogy a felhasznált lézer impulzusenergiája kimondottan nagy érték (több száz mJ), amire szükség is van, ha a levegőben kíván plazmát keltetni. Ha a szokásos LIBS készülékekre jellemző pár tíz mJ impulzusenergiával dolgozott volna, ez nem sikerült volna.
 - 4.) Az 5.4. fejezetben azt is megemlíti, hogy "kalibráció hiányában nem lehet a Si és N koncentrációját meghatározni". Nos ez a defókuszált körülmények egyáltalán között nem egyszerű (és ahogy fentebb említettem, a N vonatkozásában nem is lenne túl hasznos), azonban nagyon indokolt lett volna egy plazmahőmérsékletet számolni (pl. a Ca vonalak felhasználásával, Boltzmann vagy Saha-Boltzmann módszer segítségével). Ennek ismerete mélyebb diszkussziót tett volna lehetővé.
 - 5.) Az 5.1. fejezet problémafelvetése nem teljesen érthető, hiszen valójában rengeteg információ elérhető a szakirodalomban, adatbázisokban, kereskedelmi forrásokban az üvegek lézer ablációs viselkedéséről, ismertek a damage threshold adatok és ezek átskálázása más körülményekre is elég jól leírt (pl. más hullámhossz, impulzushossz, nyalábprofil, impulzus időprofil, stb.). Abban igaza van, hogy technikai jelentőségük miatt a szilikátüvegek LIBS analízisével érdemes foglalkozni, de nagyon fontos lett volna a szakirodalom érdemi feldolgozásával pontosabban felmérni, hogy mi az, ami ténylegesen megoldandó probléma-e a területen.
 - 6.) Nem ismerteti a használt optomechanikai elemeket sem, amelyek a lencse-minta távolság pontos beállítását, illetve a minta merőleges translációját lehetővé tették. A megadott, hozzávetőleges Rayleigh-hossz adatok (30-100 μm) viszonylag kis értékek, ezért a mérési eredmények reprodukálhatósága, megbízhatósága miatt fontos lett volna megfelelő mikropozicionálók alkalmazása. Felvetődik az a kérdés is, hogy mivel a kísérletekhez nem optikai simaságú, hanem egyszerű síküveget (nátronüveg) alkalmazott, a mintafelszín egyenetlenségei (hullámossága) illetve a pozicionálási problémák mértéke elérhették a mélységélességet, vagyis lövésről-lövésre változtatott a mintafelszínt elérő fluencia. Ez befolyásolhatja az ablációs sérülésekkel kapcsolatos következtetéseket, a LIBS jelek szórását, stb. Mivel a fókusztávolságot mm léptékben változtatta, szerintem érdemesebb lett volna nagyobb fókusztávolságú gyűjtőlencsét alkalmazni, és inkább a 300-500 μm mélységélességre törekedni. Mintaként használhatott volna olcsó BK7 optikai ablakokat.
 - 7.) Ha "float glass" síküveget alkalmazott, bár erről nem ír, akkor annak felülete sokkal simább a hengerelt üvegénél, de nem mentes a lokális hibáktól a kigázosodás miatt (nagyon messze van a polírozott üvegtől). A síküveg mintákkal kapcsolatos másik probléma, hogy ezek összetétele mikroszkopikus szinten nem feltétlenül homogén, ami szintén hozzájárulhat a LIBS jelek szórásához, illetve a kráterek adatainak változékonyságához. Ha "float glass" üvegről van szó, akkor érdekes lehetőség lett volna az óozott és a másik oldal eltérő viselkedésének vizsgálata.
 - 8.) 37. oldal lap alján megállapítja, hogy az 1064 nm lézer hullámhossz használata értékes mintákhoz nem ajánlott, mert "roncsol". Ez egyfelől azért furcsa, mert olcsó nátronüveget vizsgált, ami nem "értékes", és a megfigyelései amúgy sem vihetők át közvetlenül más összetételű üvegmintákra. A másik gond pedig az, hogy elkerülhetetlen a minta mikroszintű károsodása LIBS mérés során, ezt kár is elvárni.
 - 9.) A 43. oldalon, a 6.4. fejezetben azt írja, hogy 20 "tisztító lövést" végzett a LIBS mérések előtt. Nem szoktunk ennyi tisztító lövést végezni, mert néhány lövés után a kráter annyira kimélyül, hogy egyre kisebb jeleket, és egyre kevésbé a mintára jellemző spektrumokat lehet rögzíteni.
 - 10.) Nem világos, hogy az 5. fejezetben milyen időzírtési beállításokkal használta spektrométert.
 - 11.) A 6. fejezet céljaira kétféle eljárással is igyekezett Li-tartalmú kalibráló üveg mintasort készíteni kvantitatív LIBS mérések céljára. Ezzel a résszel kapcsolatban is több probléma merül fel. Mindjárt a 6.2. elején olvasható egy állítás, miszerint nem lehet ismert Li tartalommal rendelkező üvegmintákat beszerezni. Nos ez nem igaz, mivel több cég/szervezet árul ilyen standardecket,

ilyen pl. a NIST is. Egy másik lehetőség lett volna az, hogy egyszerűen összegyűjt sok véletlenszerű nátronüveg darabot, amelyek egy kis részletének elemösszetételét atomspektroszkópiai módszerrel (pl. feloldás/ömllesztés után ICP-AES módszerrel) meghatározza, majd összeválogat belőlük egy kalibráló mintasort...

- 12.) Elvárható lett volna referencia mérések elvégzése az üveg mintákon egy független analitikai módszerrel, pl. LA-ICP-MS, ICP-OES, spark-OES, stb., a kvantitatív eredmények validálására.
- 13.) A 6.2. és 6.3. fejezetben leírt, a házi készítésű üvegek összetételének számítására leírt eljárás nem tűnik megnyugtatónak. Fontos tudni, hogy az oxidként kifejezett összetétel adatok, amelyekkel az ipar vagy a geológia dolgozik, nem a valós kémiai összetétel mutatja és nem is alkalmas közvetlenül az elemösszetétel számítására (ezt még át kell számolni). Ehhez hozzájön még az a probléma, hogy a 6.3. fejezetben alkalmazott Li_2CO_3 hőbomlásának hőmérséklete 1300°C vagy magasabb, tehát a keverék 1000°C -on végzett olvasztása legfeljebb részleges bomlást idéz elő, így kérdéses, hogy a Li-tartalmat milyen forrásvegyület-összetétellel lehet számolni... A 6-2. táblázat érzékelteti a nehézségek egy részét.
- 14.) Lézer ablációs mérések esetében, amelyek laterális felbontása pár tíz mikrométer szokott lenni, kiemelt fontosságú a minták mikrohomogenitása. A szervesetlen anyagok porából olvasztással (vagy akár sajtolással) készített mintákkal kapcsolatban nagyon sok probléma szokott lenni ezzel - nem mindegy ugyanis, hogy milyen szemcseméretű port használ és azt hogyan tudja homogenizálni, elkeverni. Ezekről a kihívásokról és részletekről semmit nem írt, de a fejezetben közölt kalibrációs görbék pontjainak nagy szórása azt jelzi, hogy ezekkel azért szembesült.
- 15.) 45. oldal, lap teteje: atomspektroszkópiában triviális állítás, nem csak LIBS spektroszkópiában, hogy "olyan színképvonalakat kell választani, amelyeket nem zavarják más elemek vonalai". Ehhez azonban nagyfelbontású spektrométer kell, hiszen összetett mintáknál többszáz ezer spektrumvonalat kell felbontani. A megadott adatok alapján az Andor Mechelle kb. 0.16 nm , míg a Stellarnet spektrométer 0.2 nm felbontással rendelkezik a 670 nm környékén, ami messze nem biztosít kellő felbontást! Ezt jelzi az a tény is, hogy a spektrumvonalak a 6-6. és 6-7. ábrákon elég szélesek (kb. $0.50\text{-}0.75\text{ nm FWHM}$). Érdemes lett volna ezt diszkutálni, mert viszonylag érzékeny Cs és Fe vonalak is találhatóak a Li 670.78 nm vonal környékén...
- 16.) Nem igazán érthető, milyen célt szolgálnak a 6-6. és 6-7. ábrák, amikor azon nagyon zsúfoltan 8 darab spektrumot ábrázolnak függőleges eltolás nélkül (a színeket sem lehet megkülönböztetni).
- 17.) A 7. fejezet kísérletei és megfigyelései az értekezés legjobban kidolgozott részei közé tartoznak. Mindazonáltal sokat emelt volna a most nem egészen négy oldal szöveget tartalmazó fejezet nivóján, ha a vonatkozó tudományos publikációnak azon eredményeit is beemeli és diszkutálja, amelyek a Rb gőzből képződött lerakódások anyagi minőségének Raman spektroszkópiás felderítéséről szólnak.

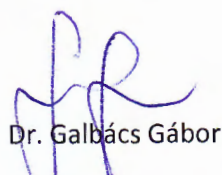
A tézispontok megfogalmazásával nem vagyok teljesen elégedett. A T1 és T2 első mondatai triviális tartalmúak, nem jelentenek új tudományos eredményt. Szerencsére a **T3 teljes egészében, és az első mondataiktól eltekintve a T1 és T2 többi része is elfogadható új tudományos eredményként.**

Összességében a véleményem az, hogy az értekezést sokkal nagyobb odafigyeléssel, szabatosabb stílusban, arányosabban és az eredményeknek részletesebb diszkusszióját adva kellett volna megírni, mindazonáltal az értekezés az előírt általános formai követelményeket kielégíti. **Az elvégzett munka sikeresen bizonyítja, hogy a Jelölt képes önálló tudományos munkára, kísérletek tervezésére és értelmezésére.** Az eredményekből született három, a Jelöltet első szerzőként megjelölő folyóirat publikációból kettő (a második kettő) nívós (Q2 és Q1) nemzetközi folyóiratokban jelentek meg, ezért kellő alátámasztást nyújtanak a gyakorlatias eredmények értékének megítélésére.

Kérdések:

- 1.) 5-1. ábra: Nem értelmezhető az y tengely "külső transzmittancia" felirata. Kérem magyarázza el, mit ért ez alatt!
- 2.) Az 5.2. fejezetben elhelyezett egy rövid fejtegetést arról, hogy a Rayleigh-hossz (mélységélesség) mekkora volt, azonban nem adta meg a nyaláb fókuszoltjának méretét, amit nem egyszerű, de nem is lehetetlen megmérni és mindenképpen szükséges, hiszen enélkül nem is lehet a számolást elvégezni. Itt mindenképpen pontos és hullámhossz-függő adatokat kellett volna megadnia, hiszen csak ezekkel összefüggésben lettek volna értelmezhetőek az 5.3. fejezet eredményei, pl. az 5-1. és 5-2. táblázatok adatai. Kérem, hogy ezeket az adatokat válaszában pótolja!
- 3.) Kérem, hogy részletesebben elemezze/értelmezze a 6-10. és 6-11. ábrák tartalmát! Érdemes figyelembevenni, hogy a szövegben okként megjelölt Ca interferencia valójában nem okozhatja a Li I 610.4 nm vonal intenzitásának viselkedését a Li koncentráció függvényében, hiszen a Ca mennyisége közel állandó az üveg mintákban. A 6-11. ábra indokoltságát is jó lenne megmagyarázni, hiszen a spektrális zavarást már a 6-10. ábra is jól mutatja. Kérem, hogy azt is magyarázza meg, hogy a 6-11. ábra hibasávjait (szórások) hogyan számítottak, hiszen a hibaterjedés szabályai alapján azoknak nagyobboknak kellene lenniük, mint a 6-9. és 6-10. ábrák szórásai!
- 4.) Nem adott semmilyen értelmezést az 5-12. ábrához. Kérem, hogy válaszában ezt pótolja!
- 5.) Megfigyelései alapján milyen laterális felbontással tartja elvégezhetőnek üveg minták LIBS analízisét?
- 6.) Az értekezésben a lézernyaláb üvegfelület elé való fókuszálását javasolja a LIBS mérések elvégzésére a minél kisebb mértékű roncsolódás érdekében. Ezzel kapcsolatban két analitikai vonatkozású kérdés vetődik fel:
 - a. Javaslat egyértelműen a mérés érzékenységeinek csökkenésével (a kimutatási határok növekedésével) jár. Véleménye szerint ezzel a megközelítéssel lehetséges-e nyomanalitikai mérés (ppm koncentrációk) meghatározása üveg mintákban?
 - b. Mit gondol, hogyan változnak az értekezés vonatkozó megállapításai, ha az üveg minta nem tiszta levegőben, hanem pl. He vagy Ar gázban, esetleg aeroszol részecskéket tartalmazó gázkörnyezetben helyezkedik el?

A fenti értékelés alapján az értekezést alkalmasnak tartom a nyilvános védésre és annak sikeres volta esetén a PhD fokozat odaítélésére. Az értekezés minősítésére a *cum laude* fokozatot tartom megfelelőnek.



Dr. Galbács Gábor

Szeged, 2024. november 18.