Válaszok Dr. Dóra Balázs bírálatára

Elsősorban szeretném megköszönni Dr. Dóra Balázsnak az MTA Doktori értekezésem alapos bírálatát, a róla kialakított pozitív véleményét, illetve, hogy felhívta a figyelmem azokra a részletekre, amelyek további pontosítást, tisztázást igényeltek. A feltett kérdéseire, az alábbi válaszokat adom:

1. Az 55. ábrán bemutatott fázisdiagram véges hőmérsékleten és kémiai potenciál mellett értelmezendő. Mi történik a bemutatott fázisokkal a kémiai potenciál és a hőmérséklet változtatásával?
Meghatározhatók-e az átalakulás kritikus exponensei vagy univerzalitási osztálya kísérletileg, megfigyelhető-e más mért mennyiségekben az átalakulás? Lehet-e tudni valami egy adott él menti spinek kölcsönhatásáról (Heisenberg modell?), megváltozik-e ez az átalakulás két oldalán?

A hőmérséklet változásának hatását kísérletileg nem vizsgálatuk és elméletileg is csak két esetet vizsgáltunk meg: a méréseknek megfelelő szobahőmérsékleten (300K) és 60K -en. Ahogyan az 57.a ábrán látható, a magasabb hőmérséklet az aFM fázist stabilizálja, eltolva a fázisátalakulást a nagyobb szalag-szélességek, illetve magasabb töltéshordozó-koncentrációk felé. Ugyanezen az ábrán látható a töltéshordozó-koncentráció hatása, amely ugyan nem feleltethető meg egy az egyben a kémiai potenciálnak, de korrelál vele. Látható, hogy a töltéssűrűség növelése az FM fázist stabilizálja.
A kritikus exponenseket nem határoztuk meg. A szalag szélességének függvényében a tiltott sáv ugrásszerűen változott, így az átmenetet nem tudtuk vizsgálni. Elvileg a hőmérséklet függvényében meg lehetett volna vizsgálni, hogyan változik a tiltott sáv szélessége, de az akkori kísérleti berendezésünkkel csak szobahőmérsékleten tudtunk mérni.
A sávszerkezetben bekövetkezett változásokon kívül más kísérleti mennyiséget (pl. mágneses momentum) nem tudtunk alagútmikroszkópia és spektroszkópia segítségével mérni. Olyan kísérleti módszerekhez, amelyekkel a szalag mágnessége, illetve más mennyiségek is mérhetők lennének, jellemzően nem volt elegendő egyetlen vagy néhány szalag, amennyit STM litográfiával létre tudunk hozni.
A spinek kölcsönhatásának természetét a dolgozat és a kapcsolódó publikációk keretében nem vizsgáltuk. Olyan későbbi elméleti vizsgálatokról tudomásom van, ahol a spinek összefonódottságát vizsgálták DMRG módszerrel és azt találták, hogy a cikcakk élek erős elsőszomszéd-összefonódottságán túl meglepően erős összefonódottság mutatkozik a két él között, valamint az azonos élen található elektronok között. Kimutatták továbbá, hogy egy triplett állapot dominál, vagyis ferromágneses korreláció lép fel a szomszédos cikcakk élek szomszédos spinjei között, ám a két ellentétes élen elhelyezkedő spinek összefonódásából származó sajátérték szinglett lesz, azaz antiferromágneses csatolást eredményez, amelyet a vezetési elektronok közvetítenek [Phys. Rev. B 94, 165147 (2016)]. A cikcakk-él menti spinek kölcsönhatása ugyanúgy ferromágneses csatolást eredményez az aFM és FM állapotban, így első közelítésben nem várnák változást, de nem is vizsgálatuk részletesen, mert kísérletileg sem volt lehetséges ennek a mérése.

2. Az 56. ábrán bemutatott élhiba véletlenszerű az él mentén, vagy egymástól d távolságra x szélességű kitüremkedések vannak, melyek gyakorlatilag szuperrácsot alkotnak? Lerombolhatják-e a hibák az AF fázist? Az 56. ábra alapján úgy tűnik, hogy a kritikus szalagszélesség nem változik jelentősen 40% hibakoncentráció esetén sem. Mi lehet ennek az oka, mennyi hiba lenne végzetes a rendeződésre?

Igen, ezek az élhibák az elméleti modellben egy szuperrácsot alkotnak, a kísérleti esetben viszont vélhetően véletlenszerűbben helyezkednek el az éleken. Valóban meglepően magas élhibakoncentrációig megmarad a mágneses viselkedés, bár a tiltott sáv szélessége (az aFM) és a mágneses momentum (a FM állapotban) csökken az élhibakoncentráció növekedésével. Ez egyébként összhangban van az irodalmi eredményekkel, ahol a királis szalagok esetében is észlelték az élmágnesség túlélését [Phys. Rev. B 84, 115406 (2011)]. A királis szalagok ebből a szempontból hibás cikcakk szalagoknak tekinthetők. Meg kell azonban jegyezni, hogy a modellezett hibatípus annyiban sajátos, hogy csak lokálisan szakítja meg az élek cikcakk atomi szerkezetét, így érthetőbb, hogy ilyen típusú hiba kevésbé káros a mágnességre. Természetesen elképzelhetők olyan típusú élhibák is, amelyek hosszabb távon törik meg az élek cikcakk szerkezetét. Ezekre várhatóan kevésbé lesz robosztus a mágneses rend és le tudják rombolni az élmágnességet.
Az 56. ábrából úgy tűnhet, hogy a kritikus szalagszélesség nem változik a hibakoncentrációval, de nem feltétlenül ez a helyzet. Az 56. ábrán (a hibátlan esethez hasonlóan) a kísérletileg mért kritikus szalagszélességet próbáltuk reprodukálni, de most élhibák jelenlétében. Mivel a kritikus szalagszélesség a mérésből származó adott érték volt, ezért az egyetlen szabad paraméterünket, az U Coulomb-taszítást változtattuk úgy, hogy az elmélet a legjobban illeszkedjen a mérésre (ehhez az U értékét 3.2 eV–ról, 4.3-ra kellett emelnünk). Valójában, ha az U értékét konstansnak tartjuk és megvizsgálnánk a kritikus szalagszélességet, ez változhat a hibasűrűség függvényében.
Azt találtuk, hogy a 40% élhibát tartalmazó szalagok mágneses momentuma csupán 25%-a a hibátlan szalagok eredő mágneses momentumának, vagyis ez a hibakoncentráció már nagyon is káros hatással van a mágnességre. Továbbá, ahogy fentebb már említettem, csupán egy élhibatípust vizsgáltunk meg elméletileg, míg a gyakorlatban számos ilyen lehetséges, így arra nem vállalkoznék, hogy egy pontos határt mondjak az élhibakoncentrációra, amely végzetes lesz a rendeződésre, mert ez erősen függ a hibák típusától is.

3. A kis szögű Moiré-szuperrácsok esetén a szerző megjegyzi, hogy ezekben egzotikus szupravezető/Mott-szigetelő fázisok is megjelennek. Van-e lehetőségük ezek vizsgálatára a rendelkezésre álló technológiával? Lehet-e ötvözni a nanoszalagokat a Moiré-technikával? Arra gondolok, hogy magukban a nanoszalagokban is látnak erős korrelációs effektusokat szobahőmérsékleten (55. ábra), ha ehhez hozzávesszük a Moiré-mintázat által létrehozott spektrumváltozásokat, akkor akár szupravezetést is láthatnánk szobahőmérsékleten.

A szupravezető és szigetelő fázisokat lehetséges az általunk alkalmazott STM, de főként alagútspektroszkópiai mérésekkel vizsgálni. Például szigetelő fázisok esetén kimérhető a tiltott sáv létrejötte, illetve annak szélessége, szupravezető fázisban feltérképezhető egy adott energián a töltéssűrűség eloszlás. A nanoszalagok és a szuperrácsok ötvözése egy érdekes vizsgálat lenne, de az alapvető probléma, hogy a szalagok szélessége, ahol mágneses rendre utaló hatásokat megfigyeltük, 12 nm alatti. A grafén esetében a legnagyobb mágikus szögnek (lapos sáv) megfelelő legkisebb szuperrács periódus is 13 nm. Ennek ellenére az ötlet érdekes és meg lehetne vizsgálni, hogy egy kvázi-1D szuperrács hogyan befolyásolja1 a szalagok elektronszerkezetét. Ezt a gyakorlatban is meg tudnánk valósítani, STM litográfia segítségével

egy mágikus szögben elforgatott kétréteg grafén minta felső rétegében cikcakk élű szalagokat létrehozva és tanulmányozva.

4. Az R6G molekula detektálása Raman-spektroszkópiával meggyőző. Hogy kerül azonban oda a CuPc molekula? Milyen más molekulákat lehet detektálni ezzel a módszerrel, van-e bármilyen megkötés erre nézve? Vagy megfordítva a kérdést: magát a Raman-spektrumot felvéve hogyan tudunk következtetni a felületen lévő molekulára?

A CuPc molekula meglepő módon a környezetből (levegőből) kerül a mintára, anélkül, hogy tudatosan felvinnénk azt. Még arról sem beszélhetünk, hogy egy lokális szennyezésről lenne szó, mert különböző laborokban, országokban is detektálható. Annyira talán nem meglepő, ha tudjuk, hogy ez a világon a legnagyobb mennyiségben előállított mesterséges kék pigment. Annak az oka, hogy miért ezt a molekulát detektáljuk szelektíven a környezetünkből, valószínűleg abban rejlik, hogy egyrészt ez egy nagyon stabil festékmolekula, amely erősen kölcsönhat a fénnyel, másrészt ismert, hogy kifejezetten stabilan tud kapcsolódni a grafénhoz, amely következtében kifejezetten hatékony csatolás lép fel közöttük. Ez azért fontos, mert a molekulák vélhetően fontos szerepet játszanak a fény becsatolásában a gyűrt grafén rétegekbe és ezáltal a plazmonok gerjesztésében is. Így már nem annyira meglepő, hogy a legkönnyebben detektált molekula egy olyan festékmolekula, amely hatékonyan nyeli el a beeső fényt és a gerjesztést szintén hatékonyan képes transzferálni a grafén gyűrődésekbe. Ennek a feltevésnek a megerősítésére egy nagyon hasonló molekulát, (amely viszont nem fordul elő a környezetben) a ZnPc molekulát is megvizsgáltuk és valóban azt találtuk, hogy nagyon nagy érzékenységgel detektálható gyűrt grafénnal.
Mivel a gyűrt grafén, hasonlóan sok más SERS hordozóhoz, szelektivitást mutat bizonyos molekulákra, így kétségkívül arra nem használható, hogy az összes levegőben (különböző oldatokban) előforduló molekulát kimutassa. De az optikai érzékelőknek egy fontos tulajdonsága a szelektivitás, hiszen mem is lenne igazán praktikus egy olyan érzékelő, amely minden molekulát nagy érzékenységgel tud detektálni, a kapott eredmény annyi lenne, hogy vannak molekulák az oldatban, a Raman-csúcs erdőből pedig esélytelen volna kihámozni, hogy melyik jel milyen molekulához tartozik. Ha különböző molekulákat akarunk szelektíven detektálni, ezt elsősorban a gerjesztő lézer energiájával tudhatjuk hangolni, ahogy az R6G (532 nm) és a CuPc, ZnPc (633nm) esetében demonstráltuk.

Budapest, 2023. 02. 08

Tapasztó Levente