

Válasz Dr. Kovácsné Kis Viktória, tudományos főmunkatárs bírálatára

Szeretném megköszönni, hogy elvállalta a rövid értekezésem bírálatát. Külön köszönöm az észrevételeit, építő jellegű megjegyzéseit, gondolatébresztő kérdéseit. A Bíráló általa felvetett észrevételekre, megjegyzésekre és kérdésekre az alábbi válaszokat adom (vastagon szedett, dőlt betűvel kiemelve).

Észrevétel 1. 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.

Válasz: *Az ábrák készítésénél arra törekedtem, hogy az információtartalom maximálása mellett az egyes panelek helykihasználása minél jobb legyen. Fontos volt számomra, hogy az ábrákkal a dolgozat legfontosabb információit is meg tudjam jeleníteni. Egyes esetekben ez sokpaneles, kifejezetten bonyolult ábrákhoz vezetett. Egyetértek, hogy a 6-os ábra nagyon összetett. Ezzel az ábrával egyszerre kívánom bemutatni a változatos szerkezeteket, főbb – egymásra merőleges – kristálytani irányokból számított elektrondiffrakciós felvételeiket, valamint a változatos szerkezetek közötti 3D kristálytani kapcsolatot. Úgy gondolom, hogy az ábra paneljeinek szétszedésével (új oldalra helyezésével) információ vesz el. A 9-es ábra esetében mind a három panel egyformán fontos, a c panel méretcsökkentésével hely maradna ki. Számomra a dolgozatban bemutatott megjelenítés tűnik a legmegfelelőbbnek.*

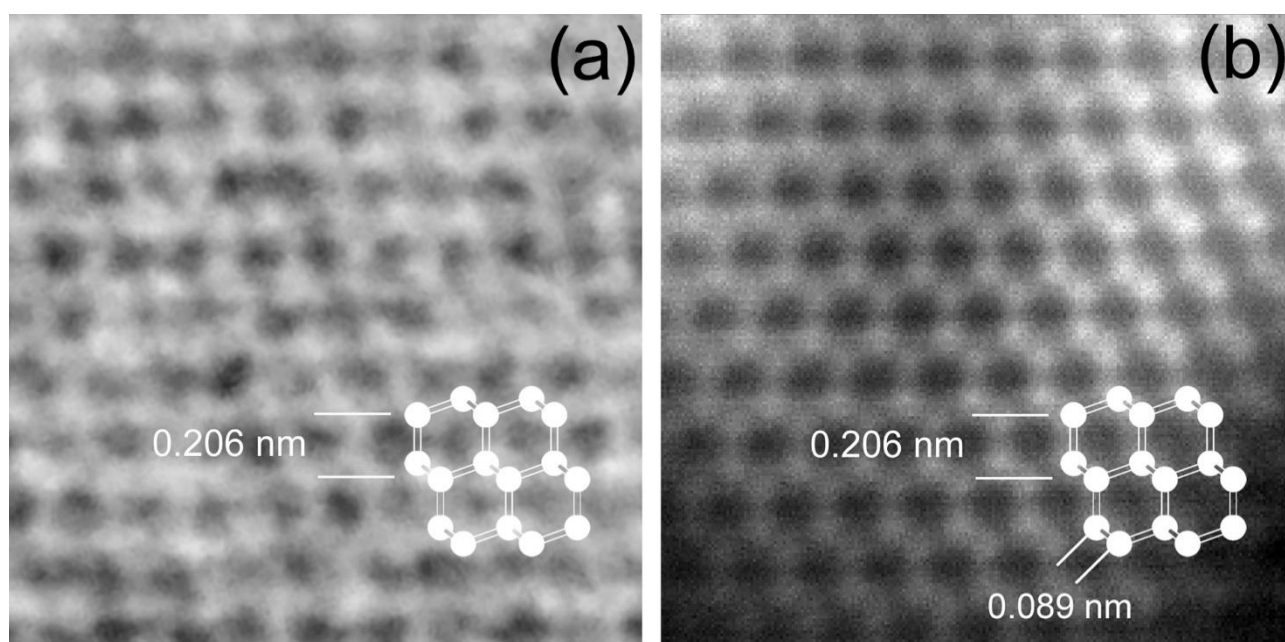
Észrevétel 2. Az 1. ábra a gömbi hiba korrigált TEM hagyományos TEM-mel szembeni előnyét hivatott illusztrálni. Ehhez egy HRTEM (JEOL 4000EX, hagyományos TEM) és egy HAADF STEM (JEOL ARM 200F, gömbi hiba korrigált TEM) felvételt használ a Szerző. A HRTEM és STEM képalkotás mechanizmusa és a felvételek információtartalma is eltérő. Az összehasonlíthatóság szempontjából célszerűbb lett volna két ugyanolyan képalkotással készült felvételt használni.

Válasz: *A Bírálónak igaza van, hogy a HRTEM és a STEM képalkotás mechanizmusa és a felvételek információtartalma is eltérő. Választhattam volna valóban a STEM kép helyett egy gyémánt-ról készült ultranagy felbontású HRTEM képet is. Azonban az 1-es ábrával a rács és atomi felbontás és nem csak a rács és ultranagy-felbontás közötti különbségre kívántam rámutatni. Mivel ultranagy-felbontású HAADF STEM képek esetében a kontraszt rendszámarányos, ezért az atomok (atomoszlopok) azonosítása egyértelműbb, mint az ultranagy-felbontású HRTEM során. Ez utóbbi esetben a kontrasztot többek között a mintavastagság és az elfókuszálás (defókusz) erősen befolyásolja.*

2012-ben több, mint tíz sikertelen mikroszkópos műszak és hosszú-hosszú mikroszkópos órák után a b panelen bemutatott felvétel volt az első olyan, amellyel ténylegesen atomi felbontást sikerült elérni gyémánton az ASU JEOL ARM200F mikroszkóp HAADF STEM detektorával. A kihívást a kisrendszámú szén leképezése, a gyémánt ultranagy-felbontásához szükséges paraméterek meghatározása okozta. Ez a kép számomra egy mérföldkő volt az aszteroida-beccapódáshoz köthető gyémántok szerkezetének megismerésében.

Észrevétel 3. Továbbá, javaslom, hogy ha a Jelölt a védésen bemutatja ezt az 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.

Válasz: Köszönöm a hasznos észrevételt! Alább elkészítettem a módosított ábrát (1.ábra). Mivel az a panel HRTEM képe ~5 nm körüli mintavastagság mellett, Scherzer-defókuszhoz (kontrasztátviteli függvény optimumához tartozó fókusztérték; $\Delta f \sim -50$ nm) közel készült, ezért a jobb összehasonlíthatóság kedvéért a kontrasztot invertáltam (fehérből fekete lett).



1.ábra. Aszteroida-becsapódás eredetű gyémántok $\langle 011 \rangle$ vetületű rács és atomi felbontású TEM képei. (a) Gujba meteoritból származó gyémánt JEOL JEM 4000EX (0,17 nm pontfelbontású) mikroszkóppal készült HRTEM felvételén a gyémánt 0,206 nm periódusú $\{111\}$ rácssíkerei láthatók. Egyedi szénatomoszlopok nem különíthetők el. Az elkenődött fehér pontok a képre helyezett gyémántszerkezetben lévő szén-szén súlyzók csoportjaihoz rendelhetők. (b) Popigai minta JEOL ARM200F (0,08 nm pontfelbontású) mikroszkóp HAADF STEM üzemmódban készült – háttérszűrt - felvételén a fehér pontok hozzárendelhetők a képre helyezett gyémántszerkezetben lévő szénatomok oszlopaihoz.

Észrevétel 4. 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 felvételként van megnevezve, ugyanez a felvétel a [T4] publikációban háttérszűrt HRTEM-ként szerepel. Képkeltő mechanizmus más, információtartalom más a két módszer esetén.

Válasz: A Bírálónak igaza van, a 3d ábrán bemutatott kép a [T4] publikációban helytelenül háttérszűrt HRTEM képként szerepel. A hibát a dolgozatban javítottam, a 3d ábrán egy háttérszűrt LAABF STEM kép kerül bemutatásra. Megjegyzem azonban, hogy az LAABF STEM képek esetében a gyűjtési szög kicsi (11 mrad) (2. ábra) és ezért a kontraszt és információtartalom nagyon hasonló a HRTEM képekéhez. Szemben a HAADF STEM képekkel (gyűjtési szög: 80 mrad) (2. ábra), az LAABF STEM képek esetében a világos kontraszt nem rendelhető atomoszlopokhoz.



2. ábra. A HAADF (a) és az LAABF (képen ABF) (b) detektorok sugármenetének összehasonlítása. Az eredeti kép a <https://www.jeol.com/words/emterms/20121023.015059.php#gsc.tab=0> oldalon található.

Észrevétel 5. 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.

Válasz: Köszönöm az észrevételt! Sajnos a képaláírásokból kimaradt, hogy az 1a ábra egy HRTEM kép, illetve a 8-as ábra esetében az összes felvétel a Canyon Diablo gyémántra vonatkozik és a 8c-vel jelölt panelek képei FIB vékonyított szemcséről készültek. A többi kép esetében külön jelöltem, ha FIB vékonyított lamelláról van szó. Valóban a mintapreparálás – csepp preparátum, vagy FIB lamella – nagyon erősen befolyásolja az egyedi szerkezetek felismerhetőségét. A diafit szerkezetek legszebb példáit 20 nm-nél vékonyabb minták esetében láthatjuk, viszont a textúra és szemcseorientáció vizsgálatához FIB lamellára van szükség.

Észrevétel 6. A szerző a HRTEM mérési kihívások szemléltetésére, az FFT analízist illusztrálendő, 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.

Válasz: A dolgozatban hangsúlyoztam, hogy az elektrondiffrakciós számításoknál „az elektronok többszörös szórása miatt a reflexiók d -értékeit és egymáshoz viszonyított helyzetét (geometriai mintázatot) hasonlítom össze a kísérleti felvételekkel, az intenzitásukat figyelmen kívül hagyom.” Mivel a 6-os ábra diffrakciós felvételei a geometria mintázatot hivatottak bemutatni, ezért a diffrakciós pontok egyforma méretűnek tekintendők. A diffrakciós geometriai mintázat megjelenítéséhez a Single Crystal szoftver alapvetően megfelelő, azonban nem számol a többszörös szórás miatt megjelenő reflexiókkal. A köbös gyémánt d csúszósíkja miatt a 200 tiltott reflexió és a Single Crystal szoftver alapú számításoknál ez a reflexió nem jelenik meg. Azonban ennek a jelenlétével számolok (6-os ábrán szerepel) mivel (1) Cowley és munkatársai (2004) – a dinamikus szórás is figyelembe vevő MacTempas (NCEM, Berkeley, CA) szoftver alkalmazásával - rámutattak, hogy 5 nm-nél vastagabb minták esetében a 200 reflexió megjelenik $\langle 011 \rangle$ vetületű (a 6-os ábrán bemutatott orientáció) gyémántban és egyre intenzívebb a vastagság növekedésével, illetve (2) 2-4 nm méretű nanogyémántok esetében én is azonosítottam (T2 publikáció).

A 200 reflexió megjelenését kutatók egy feltételezett szénallotrop, az „n-gyémánt” megjelenéséhez kötik. Cowley és munkatársai (2004) vizsgálták a 200 reflexió megjelenését [100] vetületű (ez a vetület nem szerepel a 6-os ábrán) köbös gyémántban is és azt találták, hogy még 500 nm mintavastagságnál sem jelenik meg. Ezért az [100] vetületet javasolták az „n-gyémánt” azonosításához. Mivel „n-gyémántot” leírtak aszteroida-beecsapódáshoz köthető és mesterséges mintákból is ezért a kérdéssel a T2-es publikációban én is foglalkoztam és arra a megállapításra jutottam, hogy az „n-gyémánt”-ként leírt anyagok egy része feltehetőleg nanokristályos réz kontaminációval magyarázható. A réznek a köbös gyémánthoz hasonló a rácsállandója és az Fm-3m szimmetria miatt a 200 reflexiója megjelenik.

Kérdés 1. 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?

Válasz: Ezt a kérdést a 6-os felvetéstől elkülönítve kezelem, mivel a HRTEM szimulációkra vonatkozik. A diafit 2 szerkezetre vonatkozó 3f és 6g szimulált HRTEM ábrák a SimulaTEM nevű szoftverrel (Gómez-Rodríguez és társai 2010) készültek $\Delta f \sim -40$ nm, ~ 5 nm mintavastagság, 0,01 mm gömbi hiba, 3,8 nm fókuszterjedés és 30° azimut szög értékek mellett. Kizárólag gömbihiba-korrigált mikroszkópra történt képszimuláció, mivel a diafit 2 szerkezet azonosításához kulcsfontosságú a köbös gyémánt 0,126 nm és 0,107 nm d-értékű {220, 113} periódusú rácssíkcseregeinek felbontása. Vastagság növelésével (25 nm felett) a szimulált képen a grafén, a köbös gyémánt és a kettő közötti átmeneti egységekre jellemző d értékek és geometriai mintázatok ugyanúgy megjelentek mint 5 nm mintavastagság mellett, viszont kontrasztváltás (világosból sötét lett) történt. HRTEM szimulációnál feltételezzük, hogy a kiválasztott szerkezet a vizsgált vastagságban nem változik. Azonban a grafén és gyémánt egységek szisztematikus ismétlődését és két azonos diafit szerkezetű, nm-es méretű területet még nem találtunk. Ahogy a minta vastagszik, úgy válik egyre nehezebbé (felismerhetetlenebbé) az $\langle 121 \rangle$ vetületű gyémántegységek azonosítása még gömbihiba-korrigált HRTEM képeken is.

Észrevétel 7. 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 megszaporodó metszéspontjaival szemlélteti, és a dinamikus hatást nem kezeli. Így az eredetileg nulla intenzitású reflexiók változását a vastagság függvényében nem mutatja.

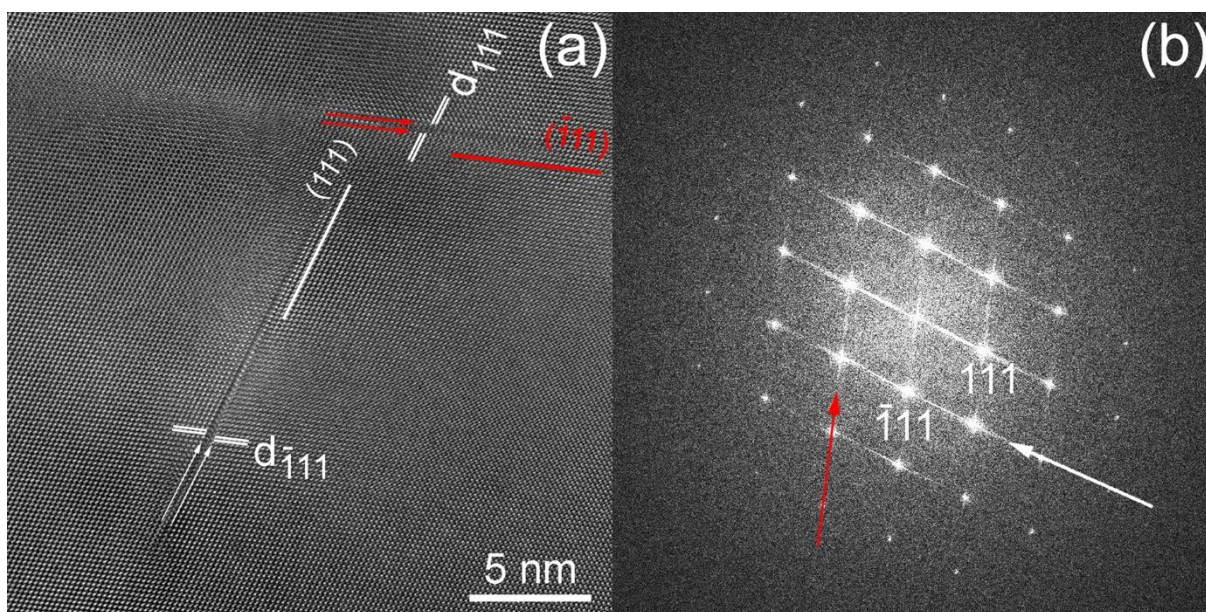
Válasz: Egyetértek a bírálóval. Intenzitásarányos elektrondiffrakciós számolásokhoz a dinamikus szórást is figyelembe vevő szoftvert (pl. JEMS) kellene használni. Azonban ilyen számítások elvégzése nem volt célja a dolgozatnak.

Észrevétel 8 és kérdés 2. A nanoszerkezetek megértésében és kielégítő modellezésében jelentős szerepet kapott a sűrűségfüggő elméleten alapuló (DFT) módszer, melynek segítségével a diafit sp2 és sp3 doménjei közötti szerkezeti kapcsolat meghatározható. Véleményem szerint a diafit szerkezetek vizsgálatának egyik legfontosabb hozadéka, hogy kvantitatíven kezeli az sp2 és sp3 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?

Válasz: Egy $\{111\}$ sík szerinti rétegződési hiba köbös gyémántban valójában egy ikerhatárnak feleltethető meg, ezért célszerűbb a legalább két-két $\{111\}$ sík szerinti rétegződési hiba esetét vizsgálni. Zárójelben jegyzem meg, hogy ebben az esetben felmerülhet, hogy $\{111\}$ sík szerinti kettős ikreket vizsgálunk. Ha diffrakciós felvételen, valamint FFT-n csóva jelenik meg, akkor rétegződési hibáról, ha diszkrét reflexiókat azonosítunk, akkor pedig ikrekről beszélünk. Tapasztalatom szerint diszkrét reflexiók megjelenéséhez legalább három-négy azonos rétegből álló egység beépülése szükséges.

A hármasképen egy Botswana-ból származó köpenyeredetű gyémánt gömbihiba-korrigált HRTEM felvételét és a képből számolt FFT-t mutatom be. A felvétel egy ~ 50 nm vastag FIB lamelláról készült az MFA-ban lévő Thermo Fisher Scientific FEI THEMIS 200 (200 keV; 0,07 nm pontfelbontású) mikroszkóppal. A HRTEM felvételen a Bíráló által felvetett egymástól független kettős (111) és kettős (-111) rétegződési hiba látható. A képből számolt FFT-n pedig két egymással ~ 55 fokos szöget bezáró diffrakciós csóva jelenik meg. A dolgozatban az ilyen diffrakciós csóvák jelenlétét (011) ikresedéssel magyaráztam.



3-as ábra. Egy Botswana-ból származó köpenygyémánt egymástól független kettős (111) (fehér nyilak) és kettős (-111) (piros nyilak) rétegződési hiba gömbihiba-korrigált HRTEM felvétele (a). A felvételtől számolt FFT-n (b) két egymással ~ 55 fokos szöget bezáró diffrakciós csóva jelenik meg.

Észrevétel 9. 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 \AA -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.

Válasz: Köszönöm a Bírálnak, hogy felhívta a figyelmem erre a cikkre! Ebben a munkában a szerzők egy 2H SiC szerkezet 10.l reflexióit mérik meg nagyon gondosan egy négykörös egykristálydiffraktométerrel és határozzák meg a reflexiók kiszélesedését (félértékszélességet). Ezek gondos elméleti (matematikai) leírásával és értelmezésével tesznek nagyon fontos megállapításokat a SiC-ben lévő növekedési és deformációs hibákkal (a cikkben α -val és β -val jelölt értékekkel) kapcsolatban. A szerzők meghatározzák ezen hibák előfordulási valószínűségét, illetve a hibák lehetséges konfigurációjára tesznek javaslatot. A cikkben szereplő eljárást alkalmazva Pósfai és munkatársai (1988) ZnS esetében határozták meg α és β függvényében az intenzitásprofil egy adott reflexióssorra.

Az MCDIFFaX szoftverrel mi egy másfajta megközelítést alkalmaztunk. A Rietveld eljárásához hasonlóan teljes röntgenprofil illesztés végeztünk, azonban a bemeneti adatok között a rácsállandók, a rétegeken belüli atomkoordináták, a különböző rétegződési típusok rétegek közötti szimetriaviszonyai, és a rétegződési típusok valószínűségei szerepeltek az egykristályszerkezeti adatok helyett. A különböző paraméterek Monte Carlo-típusú véletlenszerű változtatásával lehetővé vált a diffrakciós adatokhoz való legjobb illeszkedés megtalálása, a Φh hexagonalitási paraméter (a hexagonális rétegződési események aránya), az elsőrendű $\Phi h c$ és $\Phi c c$ paraméterek (köbös vagy hexagonális eseményt követő köbös rétegződési valószínűség), valamint a másodrendű események (két korábbi rétegződési eseménytől függő rétegződési valószínűség) meghatározása. Érdekes lenne megvizsgálni a Pandey és Krishna (1977) cikkben szereplő anyag XRD adatait MCDiffaX elemzéssel.

Észrevétel 10. 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.

Válasz: A dolgozatban és a T6 cikkben bemutatott XRD profilokat a 2D szinkrotron szórás képet radiálisan integrálásával kaptuk. Az integráláshoz a 2D szinkrotron adatok feldolgozásához kifejlesztett -Python programnyelven írt - Dioptas 4.0 nevű szoftvert (Prescher and Prakash 2015) használtuk. A detektor geometriájának kalibrálása után a 2D szórás képeket radiálisan integráltuk, melynek eredményeként egy klasszikus két oszlopos (szórás szögértéket és intenzitást tartalmazó) txt file-t kaptunk. A Dioptas szoftver lehetővé teszi kiválasztott területek maszkolását,

illetve a Bíráló által felvetett azimutális integrálását is. Ilyen adatfeldolgozást egyelőre nem végeztünk. Bírálónak köszönöm, hogy felhívta a figyelmem a MAUD szoftverre, az interneten talált cikkek alapján ez egy nagyon hasznos eljárásnak tűnik textúrált anyagok diffrakciós adatainak értelmezéséhez. A szinkrotron adatok sajátos formátuma miatt azonban ez a szoftver nem alkalmas azok integrálására, illetve a detektor kalibrálását sem teszi lehetővé. A szoftverrel a kétoszlopos txt adatkészlet Rietveld finomítása nyilván lehetséges, azonban ehhez olyan cif file szükséges, amelynek adatait az MCDIFFaX analízis során generáljuk.

Egyetértek a Bírálóval, hogy textúrált anyagok esetében a 2D diffrakciós adatok radiális integrálásával az azimutális szórási különbségek elvesznek. A 4 db ~0.2x0.2x0.2 mm méretű szemcse 2x2 mikrométeres szinkrotronnyalábbal történő mérése során egy óriás adatkészlet gyűlt össze, melynek feldolgozását még éppen csak elkezdtük. A jövőben az adatok feldolgozását meg lehet próbálni akár azimutális integrálással is. Azonban szerintem a legkomolyabb kihívás az, hogy az XRD adatok teljes magyarázatához egyidejűleg kellene figyelembe venni a rendezetlen c/h rétegzett gyémánt diafit 1 és diafit 2 szerkezetekkel való kombinációját és a feltehetőleg szintén rendezetlen hexagonális/romboéderes rétegződés megjelenését a diafit 1 grafén egységeiben. MCDIFFaX analízis jelenleg csak a c/h rétegzett gyémánt modellezéséhez áll rendelkezésre.

Kérdés 3-4. 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 <011> 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 bemeneti 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?

Válasz: *Ahogy az 1-es tézispontban említettem, HRTEM felvételeken mindössze 1-3 rétegvastagságú (0001) hexagonális gyémántrétegek szabálytalan ismétlődését figyeltem meg köbös gyémántban az általam vizsgált Canyon Diablo (valamint Popigai) mintákban. Természetesen ez nem zárja ki, hogy a jövőben előkerülhet ennél nagyobb vastagságú hexagonális rétegződés természetes eredetű mintákból. Ahogy a Bíráló is írta, Yue és munkatársai 2020-ban beszámoltak olyan mesterséges anyagról, amely 2 nm vastagságú hexagonális gyémántréteget tartalmazott a köbös gyémántrétegek között.*

A TEM méréseim arra utalnak, hogy a Canyon Diablo lonsdaleit köbös és hexagonális rétegekből álló gyémánt és diafit szerkezetek nanokompozitja. Az XRD adatok elemzésénél is figyelembe

kellene venni ezeknek a szerkezeti elemeknek megjelenését. Sajnos ez jelenleg nem lehetséges. A MCDIFFaX analízis jelenleg csak a c/h rétegzett gyémánt modellezéséhez áll rendelkezésre és én úgy gondolom, hogy ez lehet a magyarázata a HRTEM és XRD eredmények közötti különbségeknek.

Kérdés 5. Befolyásolhatja-e az illesztést érdemben a radiálisan integrált intenzitásprofil azimutális áltagolása?

Válasz: Az adatok ilyen jellegű redukciójával nyilván egy más illesztést, más valószínűségeket kapunk. A probléma azonban továbbra is az, hogy az MCDIFFaX analízis jelenleg csak a c/h rétegzett gyémánt modellezéséhez áll rendelkezésre. A hexagonális textúra a diafit 2 szerkezetre is jellemző.

Kérdés 6. 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?

Válasz: SAED felvételek MCDIFFaX elemzése még nem történt meg. Köszönöm a felvetést, a jövőben mindenképpen meg kellene próbálni!

Irodalomjegyzék:

T1: Németh P, Garvie LAJ, Aoki T, Dubrovinskaia N, Dubrovinsky L, Buseck PR. 2014. Lonsdaleite is faulted and twinned cubic diamond and does not exist as a discrete material. Nat. Commun. 5, 5447. <https://www.nature.com/articles/ncomms6447>

T2: Németh P, Garvie LAJ, Buseck PR. 2015. Twinning of cubic diamond explains reported nanodiamond polymorphs. Sci. Rep. 5, 18381. <https://www.nature.com/articles/srep18381>

T3: Németh P, McColl K, Smith RL, Murri M, Garvie LAJ, Alvaro M, Pécz B, Jones AP, Corà F, Salzmán CG, McMillan PF. 2020. Diamond-graphene composite nanostructures. Nano Lett. 5, 3611-3619. <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.nanolett.0c00556>

T4: Németh P, McColl K, Garvie LAJ, Salzmán CG, Murri M, McMillan PF. 2020. Complex nanostructures in diamond. Nat. Mater. 19 (11), 1126-1131. <https://www.nature.com/articles/s41563-020-0759-8>

T5: Németh P, McColl K, Garvie LAJ, Salzmán CG, Pickard CJ, Corà F, Smith RL, Mezouar M, Howard CA, McMillan PF. 2021. Diaphite-structured nanodiamonds with six- and twelve-fold symmetries. Diam. and Relat. Mater. 119, 108573. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925963521003368>

T6: Németh P, Lancaster HJ, Salzmán CG, McColl K, Fogarassy Zs, Garvie LAJ, Illés L, Pécz B, Murri M, Corà F, Smith RL, Mezouar M, Howard CA, McMillan PF. 2022. Shock-formed carbon materials with intergrown sp³- and sp²-bonded nanostructured units. Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A. 119 (30), e2203672119. <https://www.pnas.org/doi/10.1073/pnas.2203672119>

T7: Németh P, Garvie LAJ, Salzmán CG. 2023. Canyon Diablo lonsdaleite is a nanocomposite containing c/h stacking disordered diamond and diaphite. Philos. Trans. Royal Soc. A. 20220344 <https://doi.org/10.1098/rsta.2022-0344>

Yue Y, Gao Y, Hu W, Xu B, Wang J, Zhang X, Zhang Q, Wang Y, Ge B, Yang Z, Li Z, Ying P, Liu X, Yu D, Wei B, Wang Z, Zhou XF, Guo L, Tian Y. 2020. Hierarchically structured diamond composite with exceptional toughness. *Nature* 582, 370–374. <https://doi.org/10.1038/s41586-020-2361-2>.

Prescher, C., Prakapenka, V. B. 2015. DIOPTAS: A program for reduction of two-dimensional X-ray diffraction data and data exploration. *High Press. Res.* 35, 223–230.

Cowley JM, Mani RC, Sunkara MK, O’Keeffe M, Bonneau C. 2004. Structures of carbon nanocrystals. *Chem. Mater.* 16, 4905–4911. <https://doi.org/10.1021/cm0491429>.

Gómez-Rodríguez A, Beltrán-del-Río LM, Herrera-Becerra R. 2010. SimulaTEM: multislice simulations for general objects. *Ultramicroscopy*, 110, 95-104. <https://doi.org/10.1016/j.ultramic.2009.09.010>.

Pandey D, Krishna P. 1977. X-ray diffraction study of stacking faults in a single crystal of 2H SiC. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 10 2057.

Pósfai M, Dódony I, Soós M. 1988. Stacking disorder in the ZnS from Gyongyosoroszi. *NEUES JAHRBUCH FÜR MINERALOGIE-MONATSHEFTE* 0028-3649 (10) 438-445.

Budapest, 2024. április 26.



Németh Péter, PhD
tudományos főmunkatárs
CSFK Földtani és Geokémiai Intézet