

## Válaszok Dr. Simon Ferenc bírálataira

Először is köszönöm Dr. Simon Ferencnek az értekezésem alapos áttanulmányozását és konstruktív bírálói véleményét. A feltett kérdésekre az alábbi válaszokat adom:

*1. A grafén/fém-nanorészecske alapú rendszerek esetében milyen fő technológiai akadályai vannak jelenleg az ipari léptékű skálázhatóságnak, és melyek tekinthetők elsősorban kutatás-fejlesztési, illetve mérnöki jellegű problémáknak?*

A grafén/fém-nanorészecske rendszerek optikai alapú gőzérzékelésre való, ipari léptékű alkalmazhatóságának korlátai a következők (a teljesség igénye nélkül):

### I. *kutatás-fejlesztési jellegű kérdések:*

- a szelektivitás optimalizálása a grafén fedőréteg kémiai módosításával (pl. funkcionálizálással). Kerülendő a többszörös vakanciák jelenléte a hosszútávú stabilitás érdekében.
- a grafénrétegszám optimalizálása: egy réteg kiváló érzékenységet adhat, de hibákat tartalmazhat, a 3-5 réteg tökéletes védelmet nyújthat, de távol tartja a molekulákat a plazmonikus tértől.
- megfelelő meredekségű LSPR biztosítása (a rezonanciagörbe kiszélesedésének megakadályozása) a kiváló érzékenység érdekében.
- a molekulák adszorpciója egyrészt megnöveli a környezet törésmutatóját, másrészt töltéstranszferrel járhat. Mindkét mechanizmus LSPR-eltolódást eredményez. Vizsgálni kell, hogy adott molekula adszorpciója esetén melyik mechanizmus dominál, és ha mindkettő jelen van, akkor erősítik vagy gyengítik egymást.

### II. *mérnöki és skálázhatósági akadályok:*

- transzferálás során a grafén egyben maradjon, ne keletkezzenek lyukak.
- jelenleg nincs olyan kidolgozott eljárás, ami garantálná minden egyes fém nanorészecske teljes befedését hibamentes grafénnal. Ez főleg ezüst esetén lényeges.
- spektrométer kiváltása fotometriával: egy vagy néhány fix hullámhosszon mérni a fényintenzitás változását (ultrastabil, fluktuációmentes fényforrásra van szükség). Új irányzat: CMOS kamera és RGB detektálás. A színek arányának változásából lehet az LSPR-eltolódásra következtetni. Akadály: minden szenzort egyedileg kellene kalibrálni, mivel az LSPR-csúcs mintáról mintára változhat.
- környezeti szennyezők adszorpciója, amiket esetleg nem lehet könnyen eltávolítani.

*2. A grafén stabilizáló és védő szerepe mennyire általánosítható más két-dimenziós anyagokra vagy eltérő fém nanostruktúrákra?*

A grafén stabilizáló és védő szerepe jól általánosítható, különösen instabil két-dimenziós anyagok (pl. átmenetifém-dihalogenidek) vagy laposabb fém nanostruktúrák

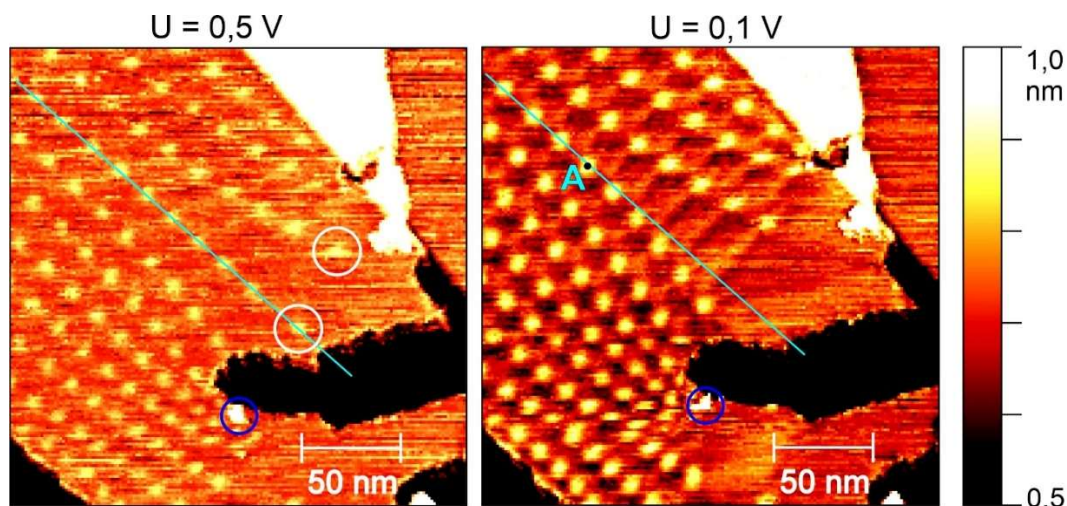
esetén. Minél komplexebb és élesebb a védendő nanostruktúra, annál nehezebb megoldani a konformális, alakot pontosan követő befedést.

A stabilizáló és védő szerepe mellett a grafén azért is jó fedőréteg, mert a látható fény legnagyobb részét (97,7%-át) átengedi. Így képes megvédeni az alatta lévő 2D anyagot vagy fém nanostruktúrát úgy, hogy közben nem takarja el az optikai jelet. Továbbá, az érzékeny 2D anyagok degradálódhatnak lézerfényrel történő megvilágítás esetén (pl. Raman-spektroszkópiai vizsgálatoknál). A grafén fedőréteg – kiváló hővezető képessége révén – elvezeti a hőt, így megvédheti a mintát a mérés közbeni roncsolódástól.

3. A moiré-szerkezetek hatása az értekezésben több helyen megjelenik. Milyen további kísérletekkel lehetne egyértelműbben elkülöníteni a moiré-hatásokat a lokális kémiai környezet hatásaitól?

Például alacsony hőmérsékleten, ultranagy vákuumban (UHV) lehetne feszültségfüggő STM-méréseket végezni. A szobahőmérsékletű méréseknél láttuk (34. ábra az értekezésben), hogy kis előfeszítés esetén (50 mV) a moiré-dombok kétszer-háromszor magasabbak, mint nagyobb előfeszítés esetén (-500 mV), ami az „AA” régiókban lokalizált állapotoknak tulajdonítható. Alacsony hőmérsékletű UHV STM mérésekkel összehasonlítva vizsgálni lehetne, hogy ez a nagy magasságkülönbség csupán a lokalizált elektronállapotoknak köszönhető, vagy a mérést befolyásolják esetleg olyan környezeti molekulák, amelyek az AA régiókban szeretnek adszorbeálni.

Továbbá, az értekezésben bemutatott grafén/HOPG rendszer esetén (30. ábra) magának a moiré-superstruktúrának az anizotrop változása a lokális kémiai környezet megváltozását mutatja. Ebben az esetben lokális kémiai környezetben a grafén rácsának a HOPG rácsához viszonyított lokális elrendeződését értem. Ez az elrendeződés (atomi illeszkedés) lokálisan változott hibahelyek közelében, és az STM-tű grafénnal való kölcsönhatása során is. Ezt szemléltetem az alábbi ábrán.



**Ábra.** STM-felvétel a HOPG hordozón elhelyezkedő grafénról. A moiré-periódus a két körrel jelzett hibahely közelében a legkisebb ( $\approx 12$  nm). A szétnyíló moiré tartomány leképezése előbb  $U = 0,5$  V (bal) majd  $U = 0,1$  V (jobb) előfeszítéssel. A 0,5 V-os felvételen a világos kék vonallal kijelölt moiré-dombok még egy egyenes mentén helyezkednek el, míg a későbbi, 0,1 V-os leképezésnél ugyanezek a moiré-dombok az „A” ponttól kezdve egyre inkább eltérnek ettől az egyenestől. Továbbá, a 0,5 V-os felvételen fehér karikákkal jelölt két moiré-domb eltűnik a 0,1 V-tal való leképezés során.

A bal ábrán egy hibahely azonosítható a grafénszél közelében (kék körrel jelölve), ahol a moiré-dombok összesűrűsödnek, vagyis a periódus lecsökken 12 nm közelébe. Ezen a helyen valószínűleg nagyobb elforgatási szöggel ( $\sim 1,1^\circ$ ) rögzült a grafén a hordozóhoz.

Az STM-mérés hatását szintén a fenti ábrán lehet nyomon követni. A bal ábrán mutatott felvétel 0,5 V-tal készült, és ez a mérés időben megelőzi a jobb ábrán mutatott felvételt, amely 0,1 V-tal készült. A bal ábrán az látható, hogy a világos kék vonallal kijelölt moiré-dombok egy egyenes mentén helyezkednek el. A jobb ábrán már az látható, hogy ugyanezek a moiré-dombok az „A” ponttól kezdve egyre inkább eltérnek ettől az egyenestől. Továbbá, a 0,5 V-os felvételen látható két, fehér karikákkal jelölt moiré-domb eltűnik a 0,1 V-tal való leképezés során. Mindez azt mutatja, hogy az értekezésben elemzett szétnyíló tartomány az STM-tűvel való kölcsönhatás során nyerte el végső formáját. A 0,1 V-tal való pásztázás során fellépő taszító erő olyan hatással volt a grafénra erre a részére, ami – az elméleti eredmények alapján – kis mértékű lokális elforgatással írható le. Elmondható, hogy a lokális kémiai környezet hatásait (a rétegződésben fellépő kismértékű lokális változásokat) maga a moiré-szuperstruktúra nagyjátja és fedi fel.

*4. A bemutatott szenzorikai alkalmazások esetében mely paramétereket tartja jelenleg a legkritikusabbnak (érzékenység, szelektivitás, stabilitás), és miért?*

A grafén/fém-nanorészecske hibrid struktúrákon alapuló szenzorikai alkalmazások esetében mindhárom paraméter kulcsfontosságú. A gyakorlati alkalmazhatóság szempontjából a stabilitás és a szelektivitás tekinthető kritikusabbnak. A stabilitás ezüst nanorészecskék esetén a legkritikusabb, mivel passzíválás nélkül romlik a plazmon-rezonancia (LSPR) élessége, és így az érzékenység is. Az LSPR-alapú szenzorok alapvetően a közeg törésmutató-változására reagálnak, az érzékelt gőzök megkülönböztetése azonban nehézségekbe ütközhet. Így a szelektivitás is kritikus paraméter, mert fontos, hogy a szenzor ne csak detektáljon valamit, hanem meg is tudja mondani, hogy milyen anyagot érzékelt. Az értekezésben kimutattuk, hogy a grafén fedőrétegnek mind a stabilitás megőrzésében, mind a szelektivitás javításában jelentős szerepe van.

*5. Az STM/STS mérésekből származó lokális információk hogyan integrálhatók a jövőben eszközzintű tervezési stratégiákba?*

*I. Hangolható sávszerkezetű eszközök tervezése:*

A) A rétegek közti szög precíz beállításával (twistronics) másodlagos Dirac-pontok alakíthatók ki, amelyek másodlagos minimumokat eredményeznek az állapotsűrűségben. Ez alapot jelenthet ternáris logikai áramkörök tervezésére.

B) Grafén/grafén rendszerben beállított ún. mágikus szögek esetén (pl.  $1,1^\circ$ ) az anyag elektromos viselkedése kapufeszültséggel átalakítható Mott-szigetelőből vezetővé vagy szupravezetővé anélkül, hogy kémiai módosítanánk a rendszert. Továbbá, az AA régiókban létrejövő lokalizáció elektroncsapdaként működhet, ami pl. kvantumbitként funkcionálhat. Az elforgatási szög változtatásával az elektroncsapdák távolsága (szomszédos kvantumbitek közti csatolás) precízen hangolható, ami eszköz szintű

tervezésnél igen fontos. Az STS mérések logikáját követve a kvatumbit állapotának kiolvasása történhet vertikálisan az alagútáram mérésével, egy felette elhelyezett detektoron keresztül.

C) A rács-torzulásokból fakadó anomális moiré periódusok lokális kimutatása (STM-mel) magyarázhat pl. eszközszintű működési anomáliákat (szimulációkkal összevetve). Tervezési fázisban meghatározandó a rendszerben megengedett maximális mechanikai feszültség és hordozó által okozott dőpolás. Ez utóbbi lokálisan STS-sel mérhető ki. Továbbá, mechanikai feszültség tervezett beiktatásával hangolható az elektromos vezetés (straintronics).

#### II. Passziválás és dőpolás:

A Sn, Ag nanorészecskék (lokálisan kimutatott) passziválása grafén fedőréteggel lehetőséget ad kémiaailag stabil gázszenzorok tervezésére, ahol a nanorészecskék aktívak maradnak, és nem oxidálódnak.

Másrészt, a Sn nanorészecskék nemcsak dőpolhatják a grafén fedőréteget, hanem szupravezető tulajdonságot is kölcsönözhetnek a közelségi hatáson keresztül (ez lokálisan vizsgálható STM/STS módszerekkel), ami szupravezető tranzisztorok tervezésénél nyithat új utakat.

Budapest, 2026.04.20



Osváth Zoltán