

Válaszok opponensi kérdésekre

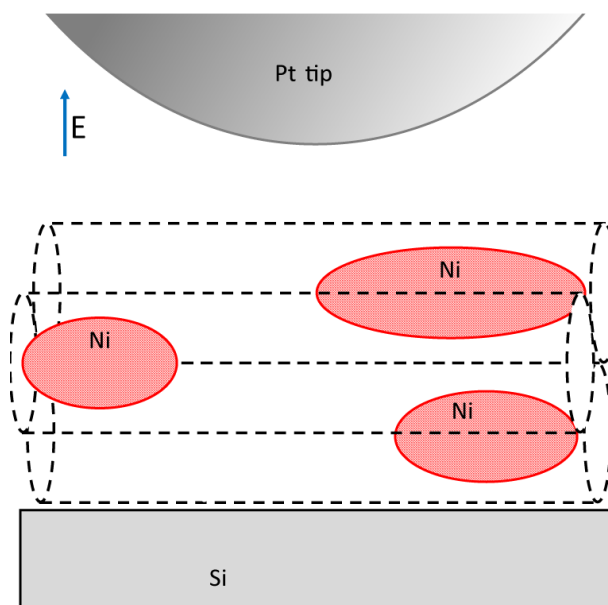
OPPONENS: NEMES INCZE PÉTER

Köszönöm szépen az opponensi véleményben megfogalmazott javaslatokat. Az elírásokért elnézést kérek, remélem, nem akadályozták a szakmai tartalom megértését. A bíráló tudományos felvetéseire és kérdéseire az alábbiakban részletesen igyekszem válaszolni:

- 1. A nikkellel töltött nanocsövekben érdemes lett volna egy hisztogramot készíteni a fáziskontrasztról. Ezáltal talán könnyebben megkülönböztethető lett volna a köteg, illetve egyedi nanocsövekből származó jel. Különösképpen, mivel a szerző azt állítja, hogy a legtöbb nanocső tartalmaz nikkelsemcséket.**

Erre volt próbálkozás, azonban elvettem, mivel egy képen belül nagyon kevés pixel tartalmaz információt, és a klaszterek fáziskontraszt-jeléhez képest viszonylag nagy a zaj. Annyit látni, hogy aszimmetrikus lesz a hisztogram alja, de még illesztéssel is nehéz bármilyen információt kinyerni belőle. Akkor sem javul nagyon a helyzet, ha maszk használatával csak a nanocsövek helyéről veszem ki a pixeleket.

Továbbá, bár ezt nem tárgyaltam a dolgozatban, mert az egyszerű EFDM model ezt nem tudja kezelni, de az egyedi klaszterek fázisjele függ a tű alatti elhelyezkedéstől. Pl. ha van egy 3-4 nanocsövet tartalmazó kötegben egy helyen a tű alatt egy egyedi nikkellel klaszter, az nem mindegy, hogy melyik csőben van, mivel a klaszter-szubsztrát és a klaszter-tű elhelyezkedés aszimmetrikus lesz. Továbbá, ha kötegben egy másik helyen van mondjuk a tű alatt 2 nikkellel klaszter két különböző nanocsőben, nem egymás alatt, de még egy tűátmérőn belül, akkor a fázisjel értéke már teljesen más, és nem is írható le az EFDM modellel. Egy ilyen elrendezést mutat be a 1. ábra.

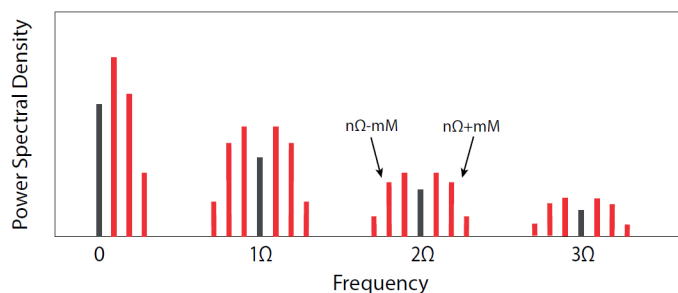


Ábra 1. Példa nikkellel klaszterek EFDM modellel nem leírható elrendezésére

2. **Kopogtató AFM mérések során a tű-minta távolság változtatásával változik a gerjesztő szinuszjel és a tű oszcillációja közötti fázis. Lásd pl. 4. ábra ebben a cikkben: García, R., San Paulo, A. Attractive and repulsive tip-sample interaction regimes in tapping-mode atomic force microscopy. Phys. Rev. B 60, 4961–4967 (1999). Ez a fázis változás hogyan befolyásolja a SNOM amplitúdó és fázis mérést, ha változó tű-minta távolságokban mérek. A tű-minta távolság változása kis mértékben elkerülhetetlen a visszacsatolás hiányossági miatt.**

A köztér-amplitúdó és -fázismérés maga érzéketlen a tűrezgés fázisára. A pszeudo-heterodin mérés során a tűről érkező amplitúdó modulált és a referenciatükörrel érkező fázismodulált nyaláb interferenciájából származó időfüggő jel frekvencia-komponenseit használjuk. Ennek frekvenciaspektrumát mutatja a 2. ábra. Mind a köztér-amplitúdó, mind pedig a köztér-fázis két egymás melletti Fourier komponens abszolút értékéből származtatható. Az n -edik felharmonikus körül demodulált jel esetén megmutatható, hogy a komplex szórási együttható az alábbi módon származtatható [1]:

$$\sigma_n = C_{n,j} + iC_{n,t} = k [u_{n,j}/J_j(\gamma) + iu_{n,t}/J_l(\gamma)] \quad (1)$$



Ábra 2. Pszeudo-heterodin jel frekvenciaspektruma.

Itt $C_{n,m}$ ($l = 1, j = 2$) a két egymás melletti Fourier-komponens amplitúdója. $k = e^{i\Psi_R} / 2k_u r_r$, k_u kísérleti arányossági tényező, Ψ_R a referencnyaláb és visszaszórt nyaláb közti optikai fáziskülönbség, $J_m(\gamma)$ elsőfajú Bessel függvény, γ pedig a fázismodulációs mélység. Megmutatható továbbá, hogy $u_{n,m}$ az alábbi alakot ölti:

$$u_{n,m} = 2k_u r_r J_m(\gamma) s_n \cos(\varphi_n - \Psi_R - m\pi/2) \quad (2)$$

A 2. egyenlet azt mutatja, hogy a Fourier-komponensek amplitúdója nem függ a tűrezgés fázisától. Ennek megfelelően a belőlük származtatott σ_n amplitúdója és fázisa sem függ a tűrezgés fázisának eltolódásától.

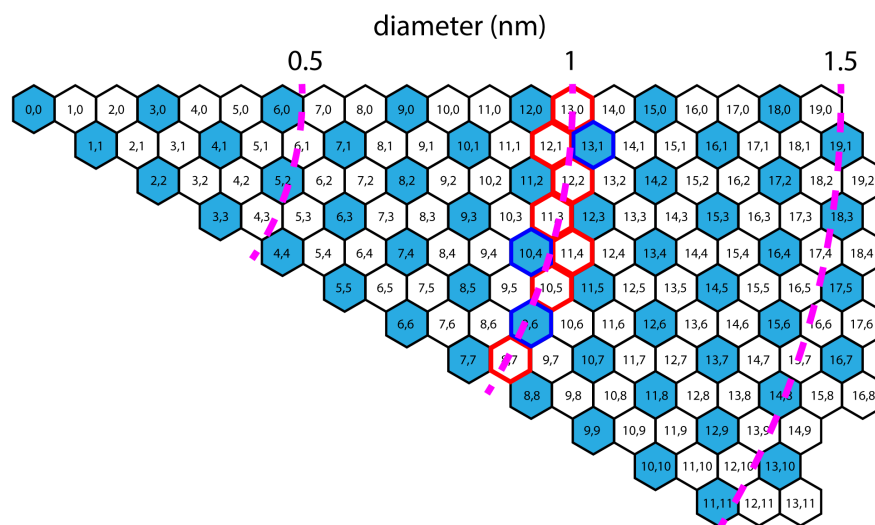
A fenti állítás akkor marad érvényes, ha a demoduláció során is megőrizzük a fázisfüggetlenséget, hogy megfelelően mérjük a Fourier-komponensek amplitúdóját. A demodulációt lock-in erősítővel végezzük, és lokáloszcillátornak nem a tű gerjesztő jelét, hanem a rezgését érzékelő két-szegmenses detektor különbségi jelét használjuk egy fáziszárt lokáloszcillátor szintetizálásához. Ilyen módon a lock-in mérés során mindig fázisban vagyunk a detektált jellel.

A tű-minta távolság változása ennek ellenére befolyásolja a mérésünket, azonban ennek oka inkább az, hogy a tűrezgés amplitúdója nagymértékben befolyásolja az amplitúdójel nagyságát. Valószínű, hogy az amplitúdózajhoz a tű-minta távolság vezérlési hibái is hozzájárulnak, ám ennek mértékét nehéz megbecsülni.

Ha már a tű-minta távolságnál és zajnál tartunk, akkor azt megjegyezném, hogy amikor egy közelítési görbét mérünk, az amplitúdó mellett kissé az optikai fázis is változik, ám ennek oka a tű-szubsztrát szórás tű-minta távolságfüggése, és kontaktbaérés után ez nem számottevő.

3. Ismerve egyes nanocsövek SNOM fázis jelét (fémese vagy félvezető) és mérve ugyanannak a nanocsőnek az átmérőjét AFM-ben, mennyire pontosan lehet behatározni a nanocső kiralitását?

Sajnos azt kell, hogy mondjam, hogy körülbelül semennyire. A 3 ábrán mutatom be, hogy adott kiralitásindexű nanocsöveknek mekkora az átmérője. Ha pl a nanocsövünk átmérője egy nanométer, és a fáziskép alapján fémese, még akkor is három lehetőségünk van, míg félvezetőből legalább öt. Ezen felül még az átmérőmérés hibája tovább növeli e lehetséges nanocsövek számát.



Ábra 3. Nanocső kiralitás-átmérő térkép

A pontos kiralitást akkor tudnánk megmondani, ha a közeli infravörös tartományban tudnánk s-SNOM fázisspektrumot, vagy túerősített fotolimnueszcencia-spektrumot mérni. Abban az esetben a sávközi gerjesztésekhez tartozó abszorpció alapján már elvileg egyértelműbben hozzá tudnánk rendelni a kiralitást az egyes nanocsövekhez.

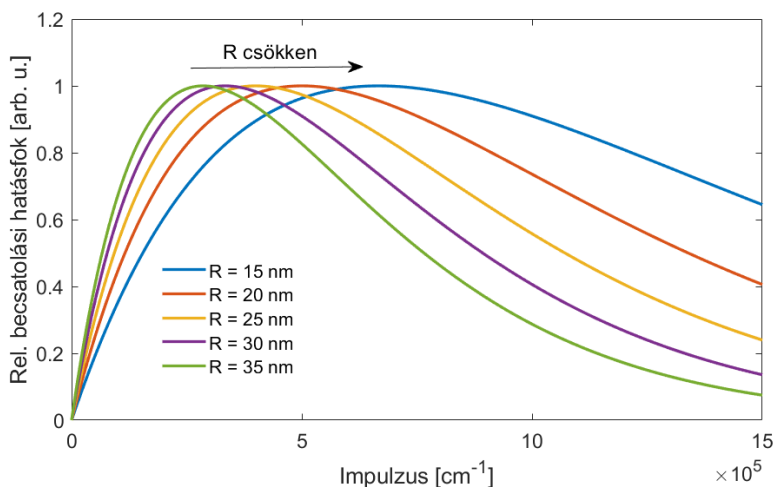
4. Mi történik a NiAcAc molekulákban található szén, oxigén és hidrogénnel a hőkezelés során, után? Ezek a melléktermékek benne maradnak a nanocsőben? Esetleg a szén beoldódik a nikkellebe?

A társszerzők foglalkoztak ezzel a kérdéssel előző projektjeikben. Shiozawa et al. [2] és Kharlamova et al. [3]. XPS, EELS, TEM és Raman mérésekre alapozva azt állapították meg, hogy 500°C alatt nikkelle-karbid képződik a nanocső belsejében. A csőben levő teljes oxigénmennyiségből víz és széndioxid keletkezik, ami távozik. Magasabb hőmérsékleten a NiC helyett nikkelle klaszterek képződnek, melyeken belső nanocső növekedése indul meg.

5. Mivel több kísérletben is fontos a tű sugara, volt-e próbálkozás ennek a meghatározására? Például ismert görbületű minták esetében, esetleg ismert átmérőjű szén nanocsöveken való mérés során dekonvolúcióval?

Nagyon sokat nem foglalkoztunk a tű sugarának szofisztikált meghatározásával. Mivel tűcsere után mindig újra be kell állítani a parabolatükör pozícióját, hogy optimalizáljuk a SNOM jelet, így mindig teszteljük a tűt magát is. Ezt adott magasságú szilíciumoxid szigeteket tartalmazó AFM standard mintán tesszük meg. A szigetek magasságprofiljából meg lehet, ha nagyon eltér az AFM tű sugara. Ezt pontosan nem szoktuk mérni, csak úgy "ránézésre". Ez általában elég, a SNOM jel ± 10 nm-es eltéréseken belül a mérési hibához képest nem sokat változik.

A nanosóplazmon-mérések a legérzékenyebbek a tű sugarára. Ezt azonban nagyon könnyű tesztelni, mert egész egyszerűen nem megfelelő tűátmérőnél eltűnik a plazmon-interferencia mintázat. Ennek oka, hogy a tű hegyénél lévő közelterek domináns impulzusát a tű hegyének görbülete határozza meg, így ha túl tompa vagy túl hegyes a tű, akkor nem tudunk effektíven plazmont keltetni, mert nem teljesül az impulzusmegmaradás. Általában ez új tűknél nagyon ritkán áll fenn. A becsatolás hatékonysága az impulzus függvényében különböző tűgörbületekre a 4 ábrán látható.



Ábra 4. Közeltér csatolási hatások az impulzus függvényében különböző sugarú tűk esetén.

Egyébként van tervben, hogy pontosabban mérjük, dekonvolúcióval. Ez leginkább az elméleti modelleknél segítség, így egy illesztési paraméter kiesik.

6. Milyen más paramétereket lehetne megmérni ha pl. több különböző átmérőjű nanocsövön mérnénk meg a SiO₂ vagy BN polariton interferenciát? Pl. Luttinger paraméter?

A Luttinger-paramétert a plazmonhullámhosszon keresztül a jelenlegi mérésekből is meghatározhatjuk, az alábbi összefüggéssel [4]:

$$\frac{1}{g} = \frac{v_p}{v_F} = \sqrt{1 + \frac{8e^2}{4\pi\epsilon_{eff}\pi\hbar v_F} \ln\left(\frac{\lambda_p}{\pi d}\right)} \quad (3)$$

A fenti összefüggés alapján $\lambda_p = 109$ nm plazmon hullámhossz esetén a Luttinger-paraméter $g = 0.2661$, ami azt mutatja, hogy a elektronok között erős taszító kölcsönhatás dominál,

mivel $g < 1$. A 3 egyenletből látszik, hogy a Luttinger-paraméter enyhén függ a nanocső átmérőjétől. Különböző nanocsöveket megmérve ezt a függést lehet bizonyítani, ám ebben már megelőztek minket Wang és munkatársai [5]. Különböző nanocsöveket megmérve esetleg azt a plusz információt kaphatnánk meg, hogy a Luttinger-paraméter (mivel ez az átmérővel változik) függvényében hogyan változna a csatolás erőssége. Véleményem szerint nem lenne számottevő, mert a Luttinger-paraméter átmérőfüggése nagyon gyenge. Az említett tanulmányban 0.7-1.8 nm átmérőknél 0.29 és 0.34 között változott.

7. Mi lehet a hasznosítása a CNT fonon-polaritonnak?

Különböző rendszerekben különbözőféleképpen lehet az erős csatolással létrejövő egyedi, testre szabható diszperziót kihasználni.

Engem személy szerint a nanocsőplazmonok molekuladetektálásra való felhasználása érdekel a legjobban. Azt a dolgotban említettem, hogy a szilíciumoxiddal való csatoláshoz hasonlóan a nanocső belsejében vagy felületén adszorbeált molekulák rezgésével is létrejöhet csatolás. Ennek eredményeképpen felerősíthető a molekula spektroszkópiái jele. A probléma a nanocsövekkel az, hogy a plazmonrezonancia hangolásának nincs olyan egyszerű módja, mint a grafénnél, mivel a plazmondiszperzió nem függ a töltéssűrűségtől. Így, ha a plazmonrezonancia nem fed át a vizsgálni kívánt molekularezgéssel, akkor nem tudjuk kihasználni a jelerősítést. A fononnal való csatolás egy módja a plazmonrezonancia hangolásának, mivel a hibrid gerjesztés diszperziója a csatolás erősségétől és a szubsztrát TO fonon frekvenciájától függ.

A plazmon-fonon hibrid diszperzió nem csak a plazmon rezonancia hangolására, de a lokális állapotsűrűség még további növelésére is felhasználható. Ezt elvileg elérhetjük a plazmonsebesség nanocső mentén való folyamatos csökkentésével, így egy adott hullámhosszon a nanocső egy pontjára kondenzálhatjuk a plazmonokat, ahol a fotonikus sáv teljesen lapos, így a lokális kölcsönhatásokra nagyon érzékeny lehet a rendszer.

A másik módszer, amit szokás használni lapos sáv létrehozására a fotonikában, a fotonikus kristályok, amelyek analogijára polaritonkristályok is létrehozhatók. Itt a szubsztrát anyagának periódikus változtatásával lehetne létrehozni plazmon-fonon Bloch állapotokat nagy állapotsűrűséggel.

További, ám kicsit távoli felhasználás a plazmonelektronikai lehetőségek. Ha megoldható lesz a nanocsövek előre megadott irányban való növesztése, akkor akár két nanocsőből egy nanoméretű plazmonikai Mach-Zehnder interferométer is építhető, melyben az egyik karban változtatva a plazmonsebességet, változtathatjuk a kimeneti plazmoninterferenciát, így logikai hálózatokat építve, nagyon kis helyen nagyon kis fogyasztással akár teljesen optikai kapcsolással és kiolvasással.

Irodalom

1. N. Ocelic, A. Huber, and R. Hillenbrand, "Pseudoheterodyne detection for background-free near-field spectroscopy," *Appl. Phys. Lett.* **89**, 101124 (2006).
2. H. Shiozawa, A. Briones-Leon, O. Domanov, G. Zechner, Y. Sato, K. Suenaga, T. Saito, M. Eisterer, E. Weschke, W. Lang, H. Peterlik, and T. Pichler, "Nickel clusters embedded in carbon nanotubes as high performance magnets," *Sci. Rep.* **5**, 15033 (2015).
3. M. V. Kharlamova, M. Sauer, T. Saito, Y. Sato, K. Suenaga, T. Pichler, and H. Shiozawa, "Doping of single-walled carbon nanotubes controlled via chemical transformation of encapsulated nickelocene," *Nanoscale* **7**, 1383–1391 (2015).
4. C. Kane, L. Balents, and M. P. A. Fisher, "Coulomb interactions and mesoscopic effects in carbon nanotubes," *Phys. Rev. Lett.* **79**, 5086–5089 (1997).
5. S. Wang, F. Wu, S. Zhao, K. Watanabe, T. Taniguchi, C. Zhou, and F. Wang, "Logarithm diameter scaling and carrier density independence of One-Dimensional luttinger liquid plasmon," *Nano Lett.* **19**, 2360–2365 (2019).