



Ph.D. Tézisfüzet

Atomi és molekuláris kontaktusok
vizsgálata a vezetőképesség
hisztogramokon túlmutató módszerekkel

Makk Péter

Témavezető: Dr. Halbritter András
Fizika Tanszék
Budapesti Műszaki és
Gazdaságtudományi Egyetem

BUTE
2011

Bevezetés

Az elektronikai eszközök az elmúlt évtizedben hihetetlen méretcsökkenésen mentek keresztül. A további méretcsökkentésnek elengedhetetlen feltétele a vezetési jelenségek atomi mérettartománybeli megismerése. Ez ma a nanofizikai alap kutatások egyik legnagyobb kihívása. A nanométeres mérettartományban az elektronok hullámtermészetét és az anyag kvantáltságát is figyelembe kell venni, melyek összehatásaképp furcsa, meghökkentő jelenségeket figyelhetünk meg. Ezek az újszerű jelenségek azonban ki is használhatók, így a jelen elektronikai eszközök alternatíváiként merültek fel a spintronikai illetve molekuláris elektronikai eszközök.

Bár már több mint 35 éve felvetették, hogy egyetlen atom vagy molekula is működhet aktív elektronikai eszközként [Aviram74], biztató eredmények csak az elmúlt évtizedben láttak napvilágot. Számos érdekes eredmény született, a molekulák vezetőképességének fényre történő kapcsolásától [vanderMolen09], az egyetlen molekulából álló tranzisztorok létrehozásáig [Park02]. Bár a kísérletek ígéretesek a későbbi alkalmazások (nanoszenzor, molekuláris memória) szempontjából, ezeknek az eszközöknek a megbízhatósága és reprodukálhatósága még nem megoldott. A PhD munkám célja reprodukálható molekuláris kontaktusok kutatása és karakterizálása volt.

Vizsgálati módszerek

Atomi és molekuláris kontaktusokat a törőkontaktus módszerrel (Mechanical Cancellable Break Junctions, MCBJ technique) lehet létrehozni [Cuevas10, Agraït03]. A módszer egy fémszál kontrolált elszakításán alapul: a szakítás során a vezeték keresztmetszete lecsökken és a szétszakadás előtti utolsó pillanatban csak egy atom tartja össze a két oldalt. A rendszer vizsgálatához nagy stabilitásra van szükség, a kontaktus elmozdulásának lényegesen kisebbnek kell lenni, mint az átlagos atom-atom távolság. A vezeték elszakítása után, az elektródák között egy keskeny rés hozható létre, mely lehetővé teszi egyedi molekulák felkontaktálását.

A méréseket alacsony, pár Kelvines hőmérsékleten végeztem, ami egyfelől biztosítja a rendszer nagy stabilitását, másfelől biztosítja a mérések elvégzéséhez szükséges kriogén vákuumot. Ha a mintákat alacsony hőmérsékleten törjük el, a kontaktusok tisztasága hosszú ideig garantálható, és még reaktívnak számító anyagok is napokig tanulmányozhatók. A kontaktusok eltörése után az elektródákat újból összeérinthetjük, így lehetőség nyílik statisztikai analízisek elvégzésére.

Alacsony hőmérsékleten azonban a molekulák beeresztése nehéz feladat,

mivel nagy részük 4K-en megfagy. A molekulákat egy fűtött csövön lehet a mintatérbe juttatni, de nagy gondot kell fordítani minden egyéb szennyeződéseknek a kiszűrésére. A molekulák beeresztéséhez használt vákuumrendszert a dolgozat részletesen ismerteti.

Célkitűzések

Az elektronikai alkalmazások szükségessé teszik megbízható kontaktálási eljárások kidolgozását. Mivel kis méretük miatt az egyetlen molekulából álló kontaktusokat nem lehet közvetlenül megfigyelni, a *molekuláris fekete dobozra* vonatkozó összes információt indirekt mérésekből kell összegyűjteni. Sokszor arra az alapvető kérdésre is nehéz választ adni, hogy sikerült-e a molekulát felkontaktálni, a molekula pontos elhelyezkedéséről pedig szinte lehetetlen információt szerezni. Bár a kémiailag megtervezett molekuláris kontaktusok széles választéka ismert az irodalomban [Venkataraman06], a mérések reprodukálhatósága még mindig a legnagyobb megoldatlan feladat. Méréseim fő célja a megfelelő kontaktálási technikák és a szükséges karakterizálási eljárások kidolgozása volt.

A mezoszkópikus kontaktusok jellemzésére gyakran a mezoszkópikus PIN-kódnak is nevezett transzmissziós együtthatókat használják, amik azt fejezik ki, hogy a különböző módusú elektronhullámok milyen valószínűséggel jutnak át a kontaktuson [Ihn10]. Az együtthatók pusztán vezetőképességmérésekből nem határozhatók meg, csak az összegük, azonban szupravezető kontaktusok esetén a transzmissziós együtthatók nagy pontossággal meghatározhatók I-V görbék méréséből. Egyik célom szupravezető atomi kontaktusok statisztikai vizsgálata volt, illetve szupravezető elektródák és kis méretű molekulák kölcsönhatásának vizsgálata.

A szupravezető-subgap módszer azonban csak igen jó zajfelbontás mellett, és alacsony hőmérsékleten alkalmazható (hasonlóképp a vibrációs-módus, sörétzaj illetve vezetőképesség fluktuáció mérésekhez). Szobahőmérsékleten a vezetőképesség hisztogram méréseket alkalmazzák széles körben atomi vagy egyetlen molekulából álló konfigurációk azonosítására [Cuevas10]. A szokványos hisztogramok azonban, mivel a statisztikai átlagot mérik, csak korlátozott információt szolgáltatnak a rendszerről, ezért új statisztikai kiértékelési módszerek kifejlesztését és alkalmazását tűztem ki célul. E módszerek segítségével feltárhatjuk a nanokontaktus-képződésnek a hisztogramban eddig rejtve maradt részleteit is, illetve korreláló vagy egymást kizáró konfigurációkat azonosíthatunk.

Új tudományos eredmények

A PhD munkám fő eredményei a következő tézispontokban foglalhatók össze:

1. Részt vettem egy olyan mérőrendszer kialakításában, mely alkalmas az atomi kontaktusok szupravezető subgap jelenségeinek tanulmányozására. Megmutattam, hogy statisztikus módszerekkel nyomon lehet követni a vezetőképesség-csatornák transzmisszióját a kontaktus összvezetőképességének függvényében, és hogy ez a csatorna-kinyílás különböző anyagokra eltér. Egy vezetőképesség hisztogramok szimulálására kidolgozott elméleti módszer eredményességét sikerült igazolnom indium nanokontaktusokon a kísérleti és elméleti csatornakinyílás részletes összehasonlításával. A számolások segítségével azonosítani tudtam az indium nanovezetékek szakításai folyamán kialakult konfigurációkat és az ezekhez a konfigurációkhoz tartozó szórási állapotokat. A vizsgálatok arra is felhívták a figyelmet, hogy az ideális geometriákon végzett számolások nagy eltéréseket mutathatnak a kísérletileg megfigyelt eredményektől, azaz az elméleti számolásoknál is indokolt lenne a statisztikus megközelítés elterjedése. [5]

2. Szupravezető atomi méretű kontaktusok hidrogén molekulákkal való kölcsönhatását vizsgáltam. Vezetőképesség- hisztogram mérések segítségével megmutattam, hogy Nb, Ta és Al kontaktusok erősen kölcsönhatnak hidrogénnel, míg Pb, Sn és In kontaktusok nem mutatnak jelentős kölcsönhatást. A subgap módszert alkalmazva Nb és Ta esetén meg tudtam határozni a transzmissziós együtthatókat hidrogénnel kölcsönható kontaktusok esetén is. A vizsgálatok azt a meglepő eredményt szolgáltatták, hogy bár a Nb és Ta kontaktusok mechanikai tulajdonságai jelentősen megváltoznak hidrogén környezetben – ezt jelzik a hisztogram megváltozásai, és a nagyon hosszú szakítási görbék megjelenése – a transzmissziós együtthatók mégis ugyanazok maradtak mint a tiszta esetben. Az eredmények azt jelzik, hogy a hidrogénnel való kölcsönhatás a kontaktusok képlékeny, plasztikus viselkedését eredményezi, de jól definiált egyedi molekula-konfigurációk nem alakulnak ki, és a transzport tulajdonságokban a tiszta Nb és Ta jellemzői jutnak érvényre. [1,2]

3. Arany és platina elektródákkal kontaktált hidrogén molekulák gerjesztéseit tanulmányoztam. Megfigyeléseim szerint a vezetőképesség görbék gyakran csúcs-jellegű struktúrákat, illetve akár negatív differenciális vezetőképességet is mutatnak egyszerű lépcső-szerű jelalakok helyett. Az eredményeket egy két állapotú rendszer (two level system, TLS) segítségével magyaráztam, és megmutattam, hogy egy egyszerű TLS modell nem hozhat létre csúcs-szerű

jelalakokat, míg egy aszimmetrikusan csatolt TLS modellel jól illeszthetők a mérési adatok. A modell alapján csúcs-szerű struktúrákat egy molekula kötött állapotából nagyszámú gyengén kötött állapotába gerjesztése adja. Továbbá megmutattam, hogy az irodalomban fellelhető hasonló eredmények is értelmezhetők modellem segítségével. [3]

4. Egy új, atomi és molekuláris kontaktusok elemzésére alkalmas korrelációs analízis kifejlesztésében vettem részt. A módszer segítségével korreláló és antikorreláló konfigurációkat, illetve a vezetőképességben rejtve maradt struktúrákat lehet felfedezni. Szakítási görbék modellezésével sokféle, a korrelációs ábra segítségével kimutatható struktúra létrejöttét igazoltam. Több kísérleti példát is mutattam: Ta esetén az adhéziónak instabilitás jelenlétét, illetve hiányát, míg Al kontaktusoknál kétféle tipikus szakítási folyamatot tudtam detektálni. A korrelációs analízist és a 2 dimenziós feltételes szakítási hisztogramot ötvöztem molekuláris Pt-CO kontaktusok tanulmányozására, és a módszer segítségével kimutatható volt, hogy a CO molekula képes beépülni a platina atomi láncokba. [6]

5. Átmeneti fémek viselkedését tanulmányoztam a korrelációs analízis segítségével, és Ni, Fe és V esetén nagy vezetőképességig felderítettem a vezetőképesség lépcsőszerű változását. Megmutattam, hogy Ni, Fe és V nanovezetékek jól rendezett módon vékonyodnak el, feltehetőleg a legkisebb keresztmetszet atomonkénti csökkenésével, míg a legtöbb anyagban ez az elvékonyodás rendezetlenebb. Ez az effektus a vezetőképesség-hisztogram mérésekben teljesen rejtve marad. [4]

Publikációs lista

A tézispontokhoz köthető publikációk

[1] A. Halbritter, Sz. Csonka, P. Makk and Gy. Mihály: *Interaction of hydrogen with metallic nanojunctions*, Journal of physics-conference series **61** 214-218. (2007).

[2] P. Makk, Sz. Csonka and A. Halbritter: *Effect of hydrogen molecules on the electronic transport through atomic-sized metallic junctions in the superconducting state*, Physical Review B **78**, 045414 (2008).

[3] A. Halbritter, P. Makk, Sz. Csonka and G. Mihály: *Huge negative differential conductance in Au-H₂ molecular nanojunctions*, Physical Review B **77**, 075402 (2008).

[4] A. Halbritter, P. Makk, Sz. Mackowiak, Sz. Csonka, M. Wawrzyniak and J. Martinek: *Regular Atomic Narrowing of Ni, Fe, and V Nanowires Resolved by Two-Dimensional Correlation Analysis*, Physical Review Letters **105**, 266805 (2010).

[5] P. Makk, D. Visontai, L. Oroszlány, D.Zs. Manrique, Sz. Csonka, J. Cserti, C. Lambert and A. Halbritter: *Advanced simulation of conductance histograms validated through channel-sensitive experiments on indium nanojunctions*,
Accepted for publications in Physical Review Letters.

[6] P. Makk, J. Martinek, Z. Balogh, Sz. Csonka and A. Halbritter: *Correlation analysis of atomic and molecular junctions*,
Manuscript in preparation.

További publikációk

[7] A. Geresdi, A. Gyenis, P. Makk, A. Halbritter and G. Mihály, *From stochastic single atomic switch to reproducible nanoscale memory device*, Nanoscale **3**, 1504 (2011).

Irodalomjegyzék

- [Agraït03] N. Agraït, A. Levy Yeyati, J. M. van Ruitenbeek, *Quantum properties of atomic-sized conductors*, Phys. Rep., **377** 81 (2003).
- [Aviram74] A. Aviram, M. A. Ratner, *Molecular rectifiers*, Chemical Physics Letters, **29** 277 (1974).
- [Cuevas10] J. C. Cuevas, E. Scheer, *Molecular Electronics An introduction to Theory and Experiment*, World Scientific (2010).
- [Ihn10] T. Ihn, *Semiconductor Nanostructures Quantum States and Electronic Transport*, Oxford University Press (2010).
- [Park02] J. Park, A. N. Pasupathy, J. I. Goldsmith, C. Chang, Y. Yaish, J. R. Petta, M. Rinkoski, J. P. Sethna, H. D. Abruna, P. L. McEuen, D. C. Ralph, *Coulomb blockade and the kondo effect in single-atom transistors*, Nature, **417** 722 (2002).
- [vanderMolen09] S. J. van der Molen, J. Liao, T. Kudernac, J. S. Agustsson, L. Bernard, M. Calame, B. J. van Wees, B. L. Feringa, C. Schönenberger, *Light-controlled conductance switching of ordered metal-molecule-metal devices*, Nano Letters, **9** 76 (2009).
- [Venkataraman06] L. Venkataraman, J. E. Klare, C. Nuckolls, M. S. Hybertsen, M. L. Steigerwald, *Dependence of single-molecule junction conductance on molecular conformation*, Nature, **442** 904 (2006).