

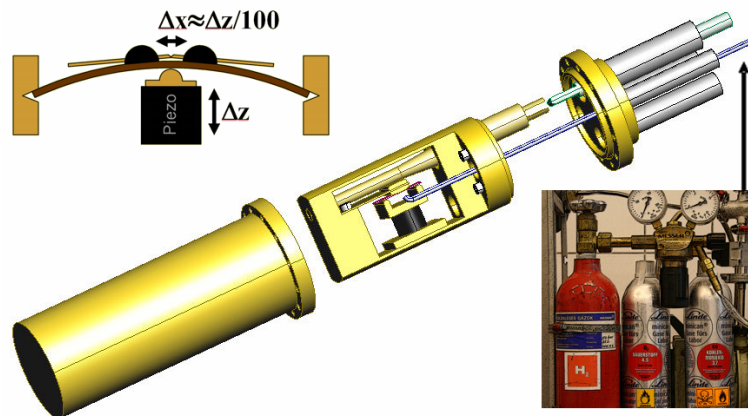
Elektron transzport nanokontaktusokban (szakmai zárójelentés)

Az OTKA F049330 ifjúsági kutatói pályázat keretében folyó kutatások a támogatási szerződésben közölt munkaterv szerint haladtak. A kutatás keretében jelentős fejlesztéseket végeztünk a molekuláris kontaktusok vizsgálatára használt mérőrendszeren. Ezen kívül egy új, heterokontaktusok létrehozására alkalmas mérési berendezést építettünk, mely lehetővé teszi mágneses rendszerek spin-polarizációjának lokális mérését nanométeres méretskálán. A mérőrendszerek fejlesztése miatt a kutatási eredmények publikálására alapvetően a pályázati periódus végén került sor, eredményeinkről 6 publikáció készült [1-6], ebből három megjelent, kettő referálás alatt, egy pedig szerkesztés alatt áll. A kutatási terv célkitűzései szerinti csoportosításban eredményeinket az alábbiakban összegezzük:

I. Nanokontaktusok és molekulák kölcsönhatásának vizsgálata

Méréseinkben a hidrogén - mint legegyszerűbb molekula - kölcsönhatását vizsgáltuk atomi méretű kontaktusokkal. A hidrogén molekuláris kontaktusai a molekuláris elektronikai kutatások alapvető teszt rendszerének tekinthetők, hiszen viszonylagos egyszerűségük miatt mind kísérletileg, mind elméletileg lehetőség nyílik viselkedésük részletes megértésére. Molekuláris hidrogén kontaktusok önmagukban is érdekes kísérleti jelenségeinek részletes megértése fontos támpontként szolgál a komplexebb molekuláris rendszerek vizsgálati módszereinek kidolgozásához, molekuláris elektronikai nanoszerkezetek fejlesztéséhez.

A pályázat keretében a molekuláris nanokontaktusokat mechanikusan szabályozható törő kontaktus módszer segítségével vizsgáltuk. A mérőrendszert továbbfejlesztettük, a korábban atomi méretű kontaktusok kutatásában sikeresen alkalmazott mérőfej mellé egy új, kifejezetten molekuláris kontaktusok vizsgálatára tervezett mérőeszközt építettünk (1. ábra). Az új mérőfej lényegesen nagyobb mintatartó résszel rendelkezik, így lehetőség nyílt a nagyfelbontású mérésekhez szükséges hőcsapdák és zajszűrő áramkörök elhelyezésére. A molekulák adagolása egy vékony kapilláris csövön keresztül történik, mely egy elektromosan szabályozott túszelepen keresztül beeresztett molekulákat közvetlenül a nanokontaktushoz vezet. Ezen módszer segítségével a kontaktushoz jutó molekulák mennyisége precízen szabályozható, és hatásuk a beengedés után rövid időn belül jelentkezik. Az új mérőfejjel további stabilitásnövekedést értünk el, illetve a hőcsapdázási és zajszűrési technikák segítségével lehetőség nyílt szupravezető kontaktusok nemlineáris jelenségeinek vizsgálatára 80 μ V-os felbontással.

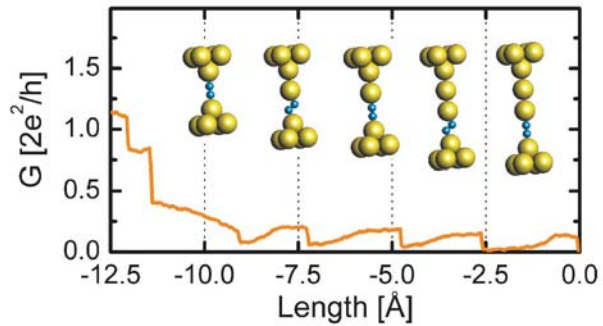


1. ábra: Molekulák adagolására fejlesztett mérőfej. A molekulák a nagy tisztaságú tárolóból egy kapilláris csövön keresztül jutnak közvetlenül a kontaktus közelébe. Bal felső betét: mechanikusan szabályozható törő kontaktus módszer elve.

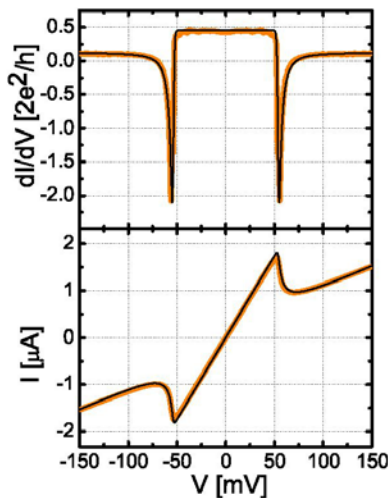
A mérőrendszer segítségével tanulmányoztuk arany nanokontaktusok és hidrogén molekulák kölcsönhatását. Jól ismert, hogy makroszkopikus felületeken az arany kifejezetten inert anyagként viselkedik, így meglepőek

voltak az elméleti várakozások [7], melyek szerint az arany nanoszerkezetek kifejezetten reaktívak, és erős katalitikus tulajdonságokkal rendelkeznek. Az arany kifejezetten érdekes fém egy további szempontból is: egy egyatomos arany kontaktus további széthúzás hatására nem szakad szét, hanem egy akár 7 atom hosszú atomi aranylánc húzható az elektródákból [8]. Kísérleteink megmutatták, hogy a láncképződés folyamata hidrogén környezetben is jelentkezik, és a hidrogén molekulák erősen kölcsönhatnak az atomi aranyláncokkal. Kísérleti eredményeinket elméleti ab-initio szimulációkkal [9] egybevetve megállapítottuk, hogy a hidrogén molekula gyakran a lánc oldalához kötődik jelentős csökkenést okozva a lánc transzmissziójában, az esetek egy részében viszont a hidrogén be is épül az aranyláncba. A hidrogén és a lánc közötti kötés olyan erős, hogy a hidrogéneken keresztül további arany atomokat húzhatunk a láncba, mely speciális periodikus viselkedésként jelentkezik a vezetőképesség görbéken (2. ábra). [1,2]

2. ábra: *Atomai aranylánc húzása egy hidrogén molekulával. A vezetőképesség görbék speciális periodikus viselkedést mutatnak, elméleti számításokkal egyezően a molekula kiegyenesedése közben a vezetőképesség nő, majd egy újabb arany atom beugrásakor ismét lecsökken. [1,2]*



Arany kontaktusok és hidrogén molekulák kölcsönhatásának további megértéséhez a kontaktusok inelasztikus gerjesztéseit vizsgáltuk feszültség-áram karakterisztikák segítségével. Megmutattuk, hogy a molekuláris kontaktusok sok esetben óriási negatív differenciális ellenállást mutató feszültség-áram karakterisztikával rendelkeznek. A kontaktus vezetőképessége kis és nagy feszültségeknél két különböző vezetőképesség értéket vesz fel, és a kettő közötti átmenet anomális viselkedést mutat (3. ábra). A jelenségköröt egy kétállapotú rendszer modell keretében elemeztük. Vizsgálataink alapján az anomális karakterisztika egy erősen aszimmetrikus kétállapotú rendszer modellel magyarázható: egy jól definiált erősen kötött molekuláris állapotból a molekula nagyszámú, hasonló energiájú gyengén kötött állapotba gerjeszthető [3].

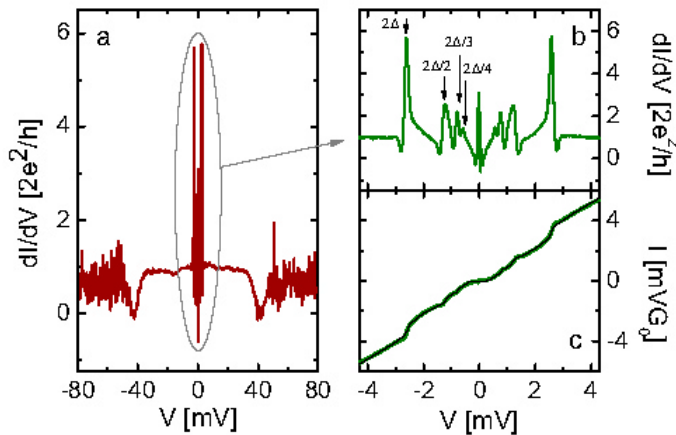


3. ábra: *Óriási negatív differenciális vezetőképesség arany-hidrogén molekuláris kontaktusokban. Az alsó panel a feszültség - áram karakterisztikát mutatja, mely konstans meredekséggel indul alacsony feszültségnél, majd egy jól definiált energiánál negatív meredekséggel visszakanyarodik, és rásimul egy kisebb meredekségű egyenesre. A felső panel a differenciális vezetőképesség görbét mutatja: a kis és nagyfeszültségű konstans szakaszok között óriási negatív differenciális vezetőképességet tapasztalunk [3].*

Az atomi láncképződés folyamatát a másik két nemesfémén, rézen és ezüstön is tanulmányoztuk. Jól ismert, hogy az arannyal ellentétben az Ag és Cu kontaktusok tiszta környezetben nem mutatnak atomi láncképződést. Várakozásaink alapján a molekulákkal történő kölcsönhatás lecsökkenti a kontaktusok felületi energiáját, így elképzelhető hogy hidrogén segítségével Ag és Cu kontaktusokból is létrehozhatók atomi láncok. Kísérleteink negatív eredményt hoztak, az Ag és Cu kontaktusok hidrogén környezetben sem

mutatnak láncképződést. Méréseinkkel párhuzamosan egy leideni kutatócsoport megmutatta, hogy oxigén környezetben viszont már húzhatók réz és ezüst atomi láncok [10].

Arany-hidrogén kontaktusok vizsgálata mellett kutatásainkat kiterjesztettük más fémekre is. Különösen érdekes a szupravezető elektródák alkalmazása, hiszen a feszültség-áram karakterisztikákban jelentkező szupravezető subgap struktúrák segítségével beazonosíthatók a molekuláris kontaktusok vezetési csatornái, és azok transzmissziós együtthatói. A subgap módszert korábban sikeresen alkalmazták atomi méretű kontaktusok vezetési csatornáinak részletes feltérképezésére [11]. A projekt keretében elsőként alkalmaztuk a subgap módszert molekuláris kontaktusok vizsgálatára [4]. Vezetőképesség hisztogram technikával megállapítottuk, hogy a szupravezető Sn, Pb és In kontaktusok nem, vagy gyengén hatnak kölcsön hidrogén molekulákkal, viszont a niobium, tantál és alumínium kontaktusok erős kölcsönhatást mutatnak. A mintatartó fejlesztése és megfelelő zajszűrési technikák alkalmazása után a mérőrendszer alkalmassá vált nagyfelbontású subgap görbék felvételére, melyek az elméleti görbékkel pontosan illeszthetők, és így a transzmissziós együtthatók nagy pontossággal meghatározhatók.

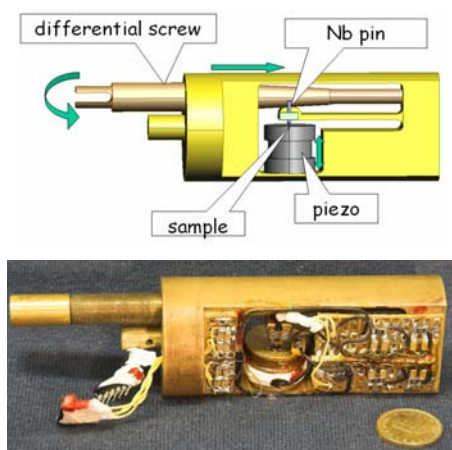


4. ábra: Szupravezető molekuláris kontaktusok vizsgálata subgap módszerrel. (a) Nagyobb feszültségeknél molekuláris kontaktusok inelasztikus gerjesztéseire jellemző negatív differenciális vezetőképesség csúcsot látunk. (b) A szupravezető gap tartományában a differenciális vezetőképesség a gap tört értékeinél éles csúcsokat mutat. (c) A feszültség – áram karakterisztika illesztéséből a nyitott csatornák száma, és az egyes csatornák transzmissziói pontosan meghatározhatók. Így egy szupravezető molekuláris kontaktus I - V görbéjéből mind az elasztikus transzmissziós együtthatók, mind az inelasztikus gerjesztések meghatározhatók [4].

A pályázatban elért eredmények alapján a mérőrendszert a közeljövőben továbbfejlesztjük további molekuláris gázok (O_2 , CO , H_2O , ...) vizsgálatára, a későbbiekben pedig komplex szerves molekulák tanulmányozását célozzuk meg. Mivel a hidrogénnél nagyobb molekulák gőznyomása folyékony hélium hőmérsékleten már elhanyagolható, ezért a molekulák adagolásához a levezető kapilláris cső lokális fűtésére, illetve egyéb speciális adagolási módszerek kidolgozására van szükség. A pályázat során fejlesztett subgap mérési módszer lehetővé teszi a molekuláris kontaktusok elasztikus transzmissziós tulajdonságainak teljes feltérképezését, pont-kontaktus spektroszkópiával pedig a molekuláris kontaktus inelasztikus gerjesztéseit vizsgálhatjuk. E két módszer kombinálása kiváló eszközt biztosít komplexebb molekuláris kontaktusok viselkedésének részletes megértéséhez.

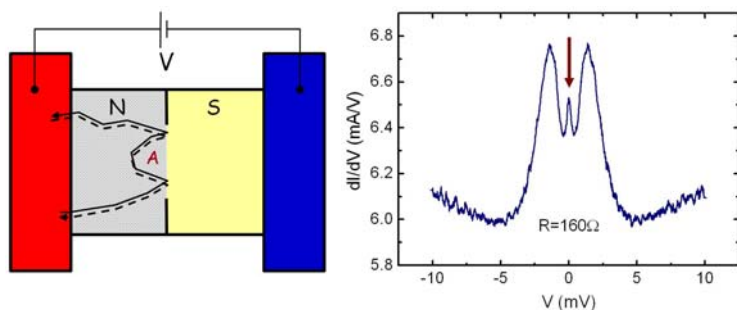
II. Heterokontaktusok létrehozására alkalmas precíziós mérőrendszer fejlesztése

A mechanikusan szabályozható törő kontaktusokkal szerzett tapasztalatok alapján egy nagystabilitású, heterokontaktusok létrehozására alkalmas mérőrendszert fejlesztettünk, mellyel egy tű finoman hozzáérinhető a vizsgált mintafelülethez (5. ábra). Ennél az elrendezésnél lényegesen nehezebb a mechanikai stabilitást garantálni, hiszen a tengely illetve piezo mozgató elmozdulása közvetlenül jelentkezik az elektródák távolságában, míg egy mechanikusan szabályozható törő kontaktusnál akár 1:100-as leosztás is elérhető. A mérőrendszer segítségével 30-50 pm-es stabilitás érhető el, és rutinszerűen létrehozhatók nanométeres átmérőjű fém kontaktusok a minta és a tű között. A törőkontaktusoknál fejlesztett zajszűrési technikák segítségével a kontaktus nemlineáris jelenségei $80\mu V$ -os felbontással tanulmányozhatók.



5. ábra: Heterokontaktusok létrehozására alkalmas mérőfej-betét elve (felső ábra), és a mérőfej-betét fényképe (alsó ábra). A betét egy levákuumozható, folyékony hélium tárolóhoz illesztett mintatartóhoz csatlakozik, a tengely egy számítógéppel vezérelt léptetőmotorral forgatható. A környezeti rezgések leválasztására a rendszer rugalmas gumiköteleken lóg.

A mérőrendszer segítségével lehetőség nyílik mágneses szerkezetek spin-polarizációjának lokális, nanométeres skálájú mérésére. A méréshez egy szupravezető tűt finoman hozzáérintünk a vizsgált mintához. A szupravezető – ferromágnes kontaktusban végbemenő Andreev visszaverődések miatt a feszültség – áram karakterisztika erősen nemlineáris, illesztéséből a lokális spin-polarizáció pontosan meghatározható [12]. A mérőrendszer kiemelkedő stabilitásának köszönhetően méréseinket extrém kicsi, pár atom átmérőjű kontaktusokon végeztük. Atomi méretskálájú kontaktusok alkalmazása egyrészt lehetővé teszi a spin-polarizáció lokális mérését nanométeres skálán, másrészt garantálja a kontaktus ballisztikus viselkedését. Nagyobb átmérőjű kontaktusokon végzett méréseink megmutatták, hogy a kontaktus diffúzív viselkedése miatt a feszültség - áram karakterisztikák elkentté válnak, illetve nagy határfelületi szórás esetén az elektronok többszörös koherens visszaverődése miatt zérus feszültség környékén egy éles koherencia csúcs jelentkezik a differenciális vezetőképességben (6. ábra) [6]. A diffúzív - ballisztikus határátmenetet vizsgáló méréseink megmutatták, hogy a spin-polarizáció megbízható mérése csak nanométeres skálájú, garantáltan ballisztikus kontaktusok segítségével lehetséges, így a mérőrendszer kiemelkedő stabilitása a módszer alkalmazhatóságának elengedhetetlen feltétele. A mérőrendszert sikeresen alkalmaztuk a TS049881 OTKA tudományos iskola pályázat keretében kutató mágneses félvezetők lokális spin-polarizációjának vizsgálatára [5].



6. ábra: Diffúzív kontaktusoknál a kontaktus átmérő lényegesen nagyobb a szabad úthossznál, így a reflektált töltéshordozók újra visszajuthatnak a kontaktusba. Mivel az Andreev visszavert lyuk a bejövő elektron időtükrözött pályáján halad, koherens interferenciajelenségeket tapasztalunk, például a szokásos Andreev spektrumot mutató differenciális vezetőképesség görbében egy koherencia csúcs jelenik meg zérus feszültségnél [6].

A heterokontaktusok létrehozására alkalmas mérőrendszer fejlesztésének köszönhetően egy új, nanoszerkezetek spin-polarizációját vizsgáló kutatási terület indult laboratóriumunkban. További terveinkben szerepel a túl precíziós 3 dimenziós mozgatórendszer megvalósítása és egy Andreev spektroszkópiás mikroszkóp fejlesztése, mellyel lehetőség nyílik nanoszerkezetek lokális spinpolarizációjának térbeli feltérképezésére nanométeres felbontással.

III. Eredmények publikálása; PhD, diploma és TDK tevékenység

A pályázat során elért eredményeket ismertető publikációk:

- [1] Sz. Csonka, A. Halbritter, and G. Mihály, *Pulling gold nanowires with a hydrogen clamp: Strong interactions of hydrogen molecules with gold nanojunctions*, Phys. Rev. B 73, 075405 (2006)
- [2] A. Halbritter, Sz. Csonka, P. Makk and G. Mihály, *Interaction of hydrogen with metallic nanojunctions*, J. Phys.: Conf. Ser. 61 214-218 (2007)
- [3] A. Halbritter, P. Makk, Sz. Csonka, and G. Mihály, *Huge negative differential conductance in Au-H₂ molecular nanojunctions*, Phys. Rev. B 77, 075402 (2008)
- [4] P. Makk, Sz. Csonka, A. Halbritter, *Interaction of hydrogen molecules with superconducting nanojunctions*, Phys. Rev. B (referálás alatt); arXiv:0802.1342
- [5] A. Geresdi, A. Halbritter, M. Csontos, Sz. Csonka, G. Mihály, T. Wojtowicz, X. Liu, B. Janko, J.K. Furdyna, *Nanoscale spin-polarization in dilute magnetic semiconductor (In,Mn)Sb*, Phys. Rev. Lett. (referálás alatt); arXiv:0801.1464
- [6] A. Halbritter, A. Geresdi, G. Mihály, *Ballistic - diffusive crossover and zero bias peak due to phase coherent multiple reflections in Andreev spectroscopy* (szerkesztés alatt); A. Geresdi, diploma munka 6.3 fejezet.

A pályázati eredmények ismertetése konferenciákon és szakmai fórumokon:

- A. Halbritter: *Transzport atomi méretskálán: atómláncok és molekuláris kontaktusok* (előadás, Ortvay kollokvium, 2005. november)
- Sz. Csonka: *Pulling gold nanowires with a hydrogen clamp* (előadás, APS March Meeting, Baltimore/US, 2006. márc. 13-17.)
- Sz. Csonka: *Interaction of hydrogen with metallic nanojunctions* (előadás, International Conference on Nanoscience and Technology (ICNT) Basel/Switzerland, 2006. júl. 30 – aug. 5.)
- A. Halbritter: *Interaction of hydrogen with metallic nanojunctions* (előadás, 'Fundamentals of Nanoelectronics' MCRTN International Workshop, Keszthely, 2006. aug. 27 – szept. 1.)
- A. Halbritter: *Investigating molecular nanojunctions by the mechanically controllable break junction technique* (meghívott előadó, Workshop on 'Controlled Electron Transport Through Single Molecules', Malvern/UK, 2006. dec. 11-13.)
- A. Halbritter: *Andreev spectroscopy* (előadássorozat meghívott előadóként, The Capri Spring School on Transport in Nanostructures, Capri/Italy, 2007. márc. 25-31.)
- P. Makk: *Molekuláris nanokontaktusok vezetési jelenségei* (előadás, ELFT Fizikus Vándorgyűlés, Eger, 2007. aug. 22-24.)
- A. Geresdi: *Szupravezető - normál heterostrukturák* (előadás, ELFT Fizikus Vándorgyűlés, Eger, 2007. aug. 22-24.)
- A. Halbritter: *Huge negative differential conductance in molecular nanojunctions* (előadás, Moriond 2008 - Quantum Transport and Nanophysics, La Thuile/Italy, 2008. márc. 8-15.)
- P. Makk: *Interaction of hydrogen molecules with superconducting nanojunctions* (poszter, Moriond 2008 - Quantum Transport and Nanophysics, La Thuile/Italy, 2008. márc. 8-15.)
- A. Geresdi: *Point contact Andreev-reflection measurements on (In,Mn)Sb dilute magnetic semiconductors* (poszter, Moriond 2008 - Quantum Transport and Nanophysics, La Thuile/Italy, 2008. márc. 8-15.)

A pályázathoz kapcsolódó PhD, diploma és TDK dolgozatok:

Csonka Szabolcs: *Electron transport in atomic and molecular junctions* (PhD értekezés, 2006)

Geresdi Attila: *Töltéshordozók spin-polarizációja mágneses félvezetőkben* (Kari TDK konferencia 1. helyezés, Országos TDK konferencia 1. helyezés, Gábor Dénes Tudományos Diákköri Ösztöndíj, Pro Scientia Aranyérem, A Magyar Szabadalmi Hivatal Innovációs Díja, 2006-2007).

Makk Péter: *Molekuláris nanokontaktusok vizsgálata* (Kari TDK konferencia 3. helyezés, Országos TDK konferencia 3. helyezés, 2006-2007)

Geresdi Attila: *Mágneses félvezetők spin-polarizációjának kísérleti vizsgálata Andreev-spektroszkópiával* (diploma munka, 2007)

Makk Péter: *Molekuláris nanokontaktusok vizsgálata MCBJ technikával* (diploma munka, 2007)

Jelenleg folyó PhD, diploma és TDK tevékenység:

Makk Péter: *Molekuláris nanoszerkezetek vizsgálata* (PhD munka 2007-)

Geresdi Attila: *Spin-polarizáció mágneses nanoszerkezetekben* (PhD munka 2007-)

Vigh Máté: *Molekuláris nanoszerkezetek vizsgálata* (diploma munka 2008-)

Gyenis András: *Lokális spin-polarizáció mérése nanokontaktusokban* (TDK munka 2007-)

A projekthez kapcsolódó ösztöndíjak:

Halbritter András – Bolyai ösztöndíj (2005-2008)

Csonka Szabolcs – Marie Curie ösztöndíj (2006-, Baseli egyetem, Prof. C. Schönenberger)

Hivatkozások

[7] Hannu Häkkinen, Michael Moseler, and Uzi Landman *Bonding in Cu, Ag, and Au Clusters: Relativistic Effects, Trends, and Surprises*, Phys. Rev. Lett. 89, 033401 (2002)

[8] A. I. Yanson, G. Rubio Bollinger, H. E. van den Brom, N. Agrait, J. M. van Ruitenbeek: *Formation and manipulation of a metallic wire of single gold atoms*, NATURE 395, 783 (1998).

[9] Robert N. Barnett, Hannu Häkkinen, Andrew G. Scherbakov, and Uzi Landman, *Hydrogen Welding and Hydrogen Switches in a Monatomic Gold Nanowire*, Nano Letters 4, 1845 (2004).

[10] W.H.A. Thijssen, D. Marjenburgh, R.H. Bremmer, and J.M. van Ruitenbeek, *Oxygen enhanced atomic chain formation*, Phys. Rev. Lett. 96 (2006) 026806.

[11] E. Scheer, N. Agrait, J. C. Cuevas, A. Levy Yeyati et al., *The signature of chemical valence in the electrical conduction through a single atom contact*, NATURE 394, 154 (1998).

[12] R. J. Soulen Jr., J. M. Byers,* M. S. Osofsky, B. Nadgorny, T. Ambrose, S. F. Cheng, P. R. Broussard, C. T. Tanaka, J. Nowak, J. S. Moodera, A. Barry, J. M. D. Coey, *Measuring the Spin Polarization of a Metal with a Superconducting Point Contact*, SCIENCE 282, 85 (1998)