

Válasz KAMARÁS KATALINNAK
“ELEKTRONTRANSPORT ATOMI MÉRETSKÁLÁN”
című doktori értekezésem bírálatára

Mindenek előtt köszönöm Kamarás Katalinnak értekezésem alapos átolvasását, és a dolgozat különböző fejezeteire vonatkozó gondolatébresztő kérdéseit, melyeke az alábbiakban válaszolok.

1. Az 5.1. ábrán nemcsak a 0.5G₀ és 1G₀, hanem 2G₀ vezetőképességnél is feltűnik egy maximum. A vonatkozó publikációból az is megtudható, hogy további hidrogénadagolásra ez a maximum eltűnik, és csak a 0.5G₀-nál jelentkező csúcs marad meg. Kérem, fejtse ki, hogy mi ennek a viselkedésnek az oka.

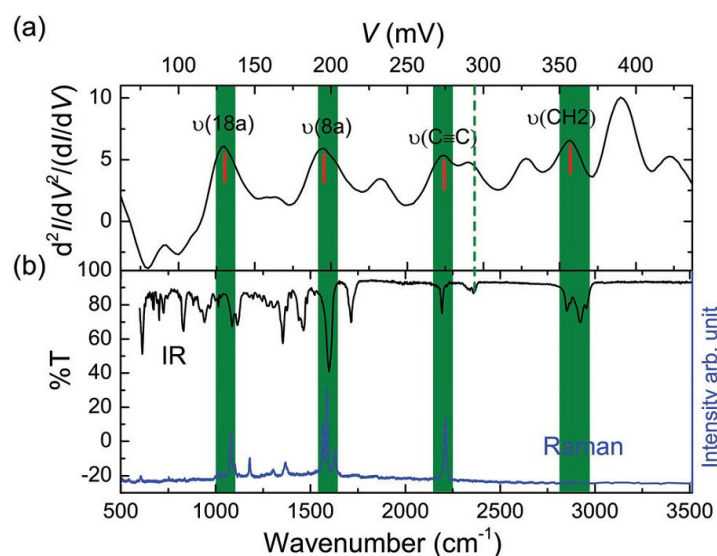
A 2.2G₀-nál megjelenő csúcsra nehéz megalapozott magyarázatot adni, hiszen még az 1G₀-os csúcs esetén sem teljesen tisztázott, hogy ez egy egyatomos Pd kontaktus PdH elektródák között, vagy esetleg atomi hidrogén, vagy merőleges irányba álló hidrogén molekula épül be a kontaktusba. Az előbbi esetben az 1G₀-os csúcs feltehetően egy dimer Pd atomi kontaktusnak felel meg, így a 2.2G₀-as csúcs esetleg lehet egy monomer Pd kontaktus, bár meglepő, hogy az ennek megfelelő csúcsot nem látjuk tiszta Pd esetén. Ha az 1G₀-as csúcs valamilyen hidrogénes konfigurációnak felel meg, akkor 2.2G₀-as csúcs lehet egy Pd atomi kontaktus, melynek az oldalához hidrogén kötődik (*molekuláris prekursor konfiguráció*). Ebben az esetben a PdH elektródák csökkentik a vezetőképességét a tiszta Pd-hez képest, viszont kontaktus oldalához kötődő hidrogén növeli, így elképzelhető, hogy összességében a tiszta Pd atomi kontaktusénál nagyobb vezetőképességet kapunk. Fontos azonban hangsúlyozni, hogy mindez csak a lehetőségek mérlegelése, és nem kísérletileg vagy elméletileg alátámasztott állítás.

Nagyobb hidrogénkoncentráció esetén egy lehetséges magyarázat, hogy a szakadás közben egyszerre több hidrogénmolekula kötődik az atomi kontaktus oldalához, ami bizonytalan, szakadásról szakadásra változó vezetőképességhez vezet, így a magasabb vezetőképességű csúcsok elmosódnak. Ugyanez a furcsa jelenség látszik Pt-H₂ kontaktusoknál, ahol hidrogén jelenlétében a Pt atomi kontaktust jelző csúcs teljesen eltűnik (2.8. ábra). Pt-CO kontaktusok esetén viszont molekuláris csúcsok mellett megmarad a tiszta platina csúcs a hisztogramban (8.5. ábra), ez utóbbit tartom a könnyen értelmezhető, természetszerű viselkedésnek.

2. A hidrogén differenciális vezetőképességéből meghatározott rezgési frekvencia lényegesen kisebb, mint a hidrogénmolekula Raman-spektroszkópiával mért nyújtási frekvenciája (500 meV). A különbség a hidrogénmolekula és az elektród közötti erős kölcsönhatásból adódik, ami felveti a kérdést, hogy valóban beszélhetünk-e itt molekulákról, vagy egy fém-hidrogén komplex keletkezik. Kérdésem, hogy összehasonlíthatók-e az így mért rezgési frekvenciák más, direkt technikákkal kapott eredményekkel (infravörös vagy Raman-spektroszkópia) fémet és hidrogént tartalmazó komplex molekulákon, vagy adszorbeált rendszereken?

A [92] publikációban D₂ molekulák esetén a kísérletek és DFT számolások összevetése alapján három rezgési módust sikerült beazonosítani: a két alacsonyabb energiájú két transzverz ($\uparrow\uparrow$ és $\uparrow\downarrow$), a harmadik pedig egy tömegközépponti longitudinális módusnak ($\rightarrow\rightarrow$) felel meg, azaz mindhárom módus csak a kontaktáló elektródák jelenlétében értelmezhető. A legmagasabb energiához tartozó belső rezgés ($\rightarrow\leftarrow$) már kívül esik a kontaktus destabilizálása nélkül elérhető feszültségtartományon. Egyetértek azzal, hogy szigorúan véve nem beszélhetünk hidrogénmolekuláról, hiszen mind az elektromos transzport, mind a dinamikai tulajdonságok a fém-hidrogén komplexet jellemzik. Viszont ugyanezen okból azt sem várom, hogy bármilyen nagyobb méretű, infravörös vagy Raman-spektroszkópiára alkalmas fém-hidrogén minta érdemben összehasonlítható lenne a törőkontaktus-kísérletben kialakuló elrendezéssel, hiszen a lényeg az atomi szintű geometria részleteiben rejlik, eltérő geometriák teljesen más rezgési módusokhoz vezetnek.

Nagyobb szerves molekulák esetén viszont a molekulának számos belső rezgési módusa megfigyelhető, melyeket a kontaktáló elektródák érdemben nem befolyásolnak, így az egymolekulás kontaktus d^2I/dV^2 karakterisztikája alapján mért rezgési energiák érdemben összehasonlíthatók infravörös vagy Raman-spektrumokkal. A részletek ismertetése nélkül erre mutatok egy példát az alábbi ábrán.



Elektromigrációs technikával létrehozott benzodifuran (BDF) egymolekulás tranzisztor rezgési módusai a d^2I/dV^2 karakterisztikák alapján (felül), illetve BDF molekulák infravörös és Raman-spektruma (alul). Forrás: Electronic transport in benzodifuran single-molecule transistors, An Xiang et al., Nanoscale 7, p7665, 2015.

3. A 6. fejezetben, ahol az óriás negatív differenciális vezetőképesség magyarázatát adja kétállapotú rendszereket feltételezve, megemlíti egy alternatív modellt is, ami a rezgési módusok szerepét hangsúlyozza. Fontos lett volna ehhez hozzátenni, hogy az alternatív modellben tranzverz rezgési módusok szerepelnek, azaz a hidrogénmolekula "kihajlása" az elektródok közül. Kérdésem, hogy egy ilyen rezgés nem vezethet-e a molekula deszorpciójához kellően nagy amplitúdó esetén, és ezzel nem lehetséges-e a két modell összeegyeztetése?

A [147] publikációban bemutatott csúcsok a korábbról ismert rezgési energiákkal megegyező diszkrét energiák, illetve a kísérletileg demonstrált izotóp-effektus miatt mindenképpen rezgési módusokhoz kötődnek, de a rezgés „túlgerjesztése” miatt történő deszorpciót realisztikusabb modellnek tartom, mint [147] publikációban ismertetett „vibrationally induced two level system” modellt. Az általam bemutatott mérésekben a negatív differenciális vezetőképesség-csúcsok energiájának széles eloszlása alapján nem tartom alátámasztottnak a rezgési módusok kiemelt szerepét a jelenség kialakulásában. Mivel hasonló negatív differenciális vezetőképesség-jelenség széles körben tapasztalható, így különböző rendszerek leírása eltérő modelleket igényelhet. Az általunk bemutatott modell – mint egy lehetőség – mindenképpen rámutat arra, hogy további kísérleti bizonyíték hiányában elhamarkodott következtetés lenne a kísérletileg megfigyelt vezetőképesség-csúcsokat automatikusan rezgési energiákkal azonosítani.

4. A 7. fejezet egyik következtetése (64. oldal), hogy a nióbbium-hidrogén kontaktusokba nem épülnek be a hidrogén molekulák. Milyen mechanizmussal magyarázza ebben az esetben az óriás negatív differenciális vezetőképességet (7.4. ábra)?

A disszertáció 64. oldalán az alábbi megjegyzés található:

A vezetőképesség-görbék markánsan megváltoztak a hidrogénmolekulák adagolása után, azonban subgap-mérések alapján a transzmissziós együtthatók változása a teljes vezetőképesség függvényében hasonló struktúrát mutatott hidrogénes és tiszta kontaktusokra. Ez arra enged következtetni, hogy a molekulák nem épülnek be a Pt-H₂ rendszerhez hasonlóan a kontaktusba, hanem a kontaktus oldalához kötődve befolyásolják annak viselkedését. Ez a mechanikai tulajdonságokban jelentős változást eredményez, azonban az elektrontranszport jelentős része továbbra is Nb-Nb vagy Ta-Ta atomok között tapasztalható, így a vezetési tulajdonságok nem változnak jelentősen.

A fenti kérdés alapján mindezt a következőképpen pontosítom. Ha a hidrogénmolekula a Pt-H₂ rendszerhez hasonlóan beépülne a kontaktusba, azaz az elektronok csak a hosszirányú H₂ molekulán keresztül juthatnának át a másik elektródába, akkor a várakozások alapján a vezetési csatornák száma a Nb és Ta többcsatornás vezetése helyett határozottan 1-re csökkenne, ami egyértelműen látszana a subgap-mérésekből. Nb és Ta esetén láthatóan nem ez történik. A kontaktus oldalához kötődve is befolyásolja a vezetőképességet a hidrogénmolekula, ekkor azonban a csatornaszámban és transzmisszióban nem várunk élesen azonosítható változást. (Azt is fontos hangsúlyozni, hogy tiszta és molekuláris kontaktusok esetén ugyan az a vezetőképesség nem feltétlenül ugyan ahhoz a megfeszítéshez tartozik, így a csatornaanalízis nem feltétlenül ugyan annak az atomi konfigurációnak a tiszta és „molekulával dekorált” változatát hasonlítja össze.) A 7.4./a ábrán az alacsony feszültségű 1.5G₀ vezetőképességről magas feszültségen mintegy 1.3G₀-ra csökken a vezetőképesség, ez reálisan magyarázható a kontaktus oldalához kötött molekula deszorpciójával.

5. A szimmetrikus hidrogén molekulától eltérően, a CO esetében már kémiai hatások is közrejátszhatnak az adszorpcióban: ismertek a fém-karbonil vegyületek, ahol az esetek többségében a szénatom (és nem az oxigénatom) alkot koordinációs kötést a fémmel. Befolyásolhatja-e ez a hatás a „párhuzamos-merőleges” átmenetet a kontaktusokban? Lehetséges-e, esetleg kétféle elektródával, annak tanulmányozása, hogy a molekula két atomja különbözően viselkedik?

Az általunk vizsgált rendszerekre (Pt, Ag, Au + CO) rendelkezésre állnak DFT szimulációk, melyek alapján merőleges beállítás esetén – a fém-karbonil vegyületekhez hasonlóan – mindhárom esetben a szénatom kötődik a fém nanokontaktushoz. DFT számolások segítségével érdemes lenne részletesebben vizsgálni az oxigénen keresztül történő kötődés lehetőségét különböző fémekben.

6. Utolsó kérdésem a jövőre vonatkozik, hiszen egy ilyen lendületesen fejlődő területen biztos vagyok benne, hogy a jelölt folytatni kívánja az elkezdett munkát. Kutatói intuíciója, illetve a világban megfigyelhető folyamatok alapján mit gondol, merre érdemes haladni: tömbi rendszerek, esetleg vékonyrétegek vagy alacsony dimenziós szerkezetek finom felbontású vizsgálata irányába, vagy nagyobb molekulák, biológiai rendszerek, fehérjék, sejtek tanulmányozása felé?

A nanofizikai kutatások egyik jelentős inspirációja az elektronikai eszközök fejlesztése, új technológiákon alapuló memóriák, tranzistorok kialakítása. Ezen a területen kifejezetten perspektivikus témának tartom a memrisztorok kutatását, ahol a felfedező kutatásokkal párhuzamosan komoly ipari fejlesztések is történnek. A Bio Inspired

Technologies cég például 2015-ben dobta piacra Neuro-Core nevű termékcsaládját: ezüst-szulfid memrisztor alapú chip-eket különböző kiserelésben. Ugyan ezek az eszközök teljesítményben még távol állnak a félvezető alapú memóriáktól, viszont működésükben nagyon közel állnak az emberi idegrendszerhez, így új lehetőségeket nyitnak meg az idegrendszeri folyamatok mesterséges modellezésének terén. Így mind általánosan, a kísérleti nanofizika terén, mind saját csoportunk további kutatásai szempontjából kiemelt jelentőségűnek tartom a memrisztor rendszerek kutatását.

A molekuláris elektronika tudományterületen az eredetileg kitűzött célt, azaz memóriák/tranzisztorok kialakítását egyedi molekulákból egyre kevésbé tartom reális elképzelésnek. Az egymolekulás nanoszerkezetek gyakran $M\Omega$ - $G\Omega$ nagyságrendű ellenállással rendelkeznek, így nagyon kicsi áramok detektálására van szükség, és nehéz gyors működést elérni. Talán ezen a téren grafén nanoszerkezetek és szerves molekulák kombinálását tartom a legperspektivikusabbnak, ahol a kétdimenziós jelleg egy kontroláltabb építkezést tesz lehetővé, ráadásul a háromdimenziós fém-molekula kontaktusokkal ellentétben a molekuláris szerkezetek közvetlen feltérképezése is lehetővé válik pásztázó szondás módszerekkel.

Mindemellett egy vagy pár molekulából kialakított nanoszerkezetek kiváló lehetőséget nyújtanak a kémiai szelektivitás kihasználására, egy megfelelően funkcionizált egymolekulás novezeték vagy tranzisztor ultraérzékeny szenzorként működhet, lehetővé téve egyedi molekulák megkötését, illetve ennek a jelzését elektromos jel formájában. Így személy szerint a molekuláris elektronika jövőjét elsősorban a kémiailag szelektív szenzorok fejlesztése terén látom, ami egyaránt vonatkozhat nanométeres skálájú szerves molekulák vagy lényegesen nagyobb biomolekulák detektálására.

A szakmai kérdések mellett külön köszönöm a tudományos nyelvhasználatra vonatkozó jó tanácsokat.

Budapest, 2015. május 18.



Halbritter András