ELEKTRONTRANSZPORT ATOMI MÉRETSKÁLÁN

MTA DOKTORI ÉRTEKEZÉS

Halbritter András

Budapest 2014

Tartalomjegyzék

1.	Bevezetés	4
2.	A kutatási terület ismertetése	6
	2.1. Nanovezetékek vezetési tulajdonságai, Landauer-formalizmus	10
	2.2. Vezetőképesség-hisztogramok	14
	2.3. A mezoszkópikus PIN-kód mérése	18
	2.3.1. Zajmérések	18
	2.3.2. Vezetőképesség-fluktuációk	19
	2.3.3. Szupravezető nanokontaktusok	21
	2.4. Inelasztikus gerjesztések vizsgálata	25
	2.5. Vezetőképesség-görbék statisztikai vizsgálata	27
	2.6. További kísérleti módszerek	29
3.	Atomi méretű kontaktusok létrehozására alkalmas mérőrendszerek fei-	
	lesztése	31
	3.1. Atomi méretű kontaktusok létrehozása MCBJ technikával	31
	3.2. Molekulák adagolására alkalmas mérőrendszer fejlesztése	34
	3.3. Heterokontaktusok létrehozására alkalmas mérőrendszerek fejlesztése	36
	3.4. Kombinált STM–AFM-mérőrendszer fejlesztése	38
4.	Kvantuminterferencia-jelenségek vizsgálata	41
5.	Palládium nanokontaktusok kölcsönhatása hidrogénmolekulákkal	48
6.	Óriás negatív differenciális vezetőképesség jelensége atomi méretű kon- taktusokban	52
7.	Atomi és molekuláris kontaktusok vizsgálata subgap-módszerrel	59
8.	Atomláncok kölcsönhatása molekulákkal	65
	8.1. Arany atomláncok kölcsönhatása hidrogénmolekulákkal	66
	8.2. Platina atomláncok kölcsönhatása szénmonoxid molekulákkal	70
 4. 5. 6. 7. 8. 	 3.4. Kombinált STM-AFM-mérőrendszer fejlesztése Kvantuminterferencia-jelenségek vizsgálata Palládium nanokontaktusok kölcsönhatása hidrogénmolekulákkal Óriás negatív differenciális vezetőképesség jelensége atomi méretű kontaktusokban Atomi és molekuláris kontaktusok vizsgálata subgap-módszerrel Atomláncok kölcsönhatása molekulákkal 8.1. Arany atomláncok kölcsönhatása hidrogénmolekulákkal 8.2. Platina atomláncok kölcsönhatása szénmonoxid molekulákkal 	38 41 48 52 59 68 60 70

9. Vezetőképesség-görbék vizsgálata korrelációanalízissel	79
10.Ezüstszulfid memrisztorok vizsgálata	90
11.Spinpolarizáció mérése atomi méretskálán	97
12. Összefoglalás, tézispontok	100
13.Köszönetnyilvánítás	104
A. Publikációs lista	107
B. Irodalomjegyzék	111

1. fejezet

Bevezetés

A félvezető ipar hihetelen fejlődésével a hétköznapokban is szembesülünk: évről évre egyre gyorsabb számítógépek és egyre *többet tudó* mobiltelefonok vesznek körül minket. Ezen fejlődés hátterében részben az áll, hogy az elektronikai eszközök miniatürizálása miatt egy integrált áramkör évről évre lényegesen több építőelemet tartalmaz. Napjainkban egy térvezérlésű tranzisztor aktív tartományának a szélessége néhányszor tíz nanométer, ami egy exponenciális tendenciát mutató méretcsökkenésnek a jelenlegi stádiuma. Ezt az exponenciális méretcsökkenést előre vetítve pár évtized múlva egy tranzisztor vagy egy memóriaelem csupán pár atomból kellene hogy felépüljön. Mivel a félvezető ipar már napjainkban is a fizikai és technológiai határait feszegeti, így a nanofizikai kutatások egyik legjelentősebb kihívása a hagyományos félvezető technológiákon túlmutató nanoelektronikai eszközök fejlesztése.

Míg az alkalmazott kutatások a rövid időskálán belül bevezethető, soron következő technológiai fejlesztések megvalósításával foglalkoznak, addig alapkutatások szintjén fel lehet tenni a kérdést, hogy hogyan viselkednek az elképzelhető legkisebb elektronikai eszközök, melyekben az áram akár egyetlen atomon, vagy egyetlen molekulán keresztül folyik. Ezen kérdéskör vizsgálatával az egyedi molekulákból kialakított tranzisztorokat, memóriákat vagy szenzorokat vizionáló, *molekuláris elektronika* néven emlegetett kutatási terület foglalkozik. Ez a terület a sötétben tapogatózva indult, hiszen egyrészt az atomi méretskálán lezajló önszerveződő folyamatok nehezen megjósolhatók, másrészt az esetek nagy részében pontos képet adó mikroszkópiai eljárás nélkül, közvetett mérések segítségével kell feltérképezni a lezajló fizikai folyamatokat. Ugyan a molekuláris elektronika még távol áll a hétköznapi alkalmazástól, mégis elmondható, hogy az elmúlt évtizedben ez a kutatási terület óriási fejlődésen ment keresztül, és napjainkban hatékony méréstechnikák állnak rendelkezésre egyedi molekulákból kialakított eszközök vizsgálatára.

MTA doktori értekezésem jelentős részében a molekuláris elektronika területén kifejtett eredményeimet ismertetem, melynek keretében olyan kérdésekre keresem a választ, hogy hogyan hatnak kölcsön különböző fémek egyszerű molekulákkal, és hogy különböző mérési eljárások ötvözésével hogyan lehet viszonylag teljes képet alkotni az önszerveződő módon

kialakuló molekuláris nanovezetékekről.

A molekuláris elektronika mellett számos további kutatási terület keresi a jelenlegi félvezető technológiák alternatíváit. Kifejezetten érdekes terület a memrisztorok fizikája, melyek olyan passzív áramköri elemek, amiknek az ellenállása függ az *előéletüktől*. Egy ionosan vezető nanokontaktusban megfelelően nagy feszültség hatására kialakítható egy jól vezető, fémes nanovezeték a két elektróda között, míg ellentétes polaritású feszültséggel ez a nanovezeték lebontható, azaz megfelelően nagy feszültség segítségével információt írhatunk egy parányi nanokontaktusba, míg alacsony feszültségnél a memória állapotának megváltoztatása nélkül kiolvashatjuk az információt. Szintén alapvető jelentőségűek a spintronikai kutatások, azaz olyan eszközök fejlesztése, melyekben az információt az elektronok spinje hordozza.

A molekuláris elektronikai kutatásokhoz hasonló kísérleti eszközök segítségével MTA doktori értekezésemben a memrisztorok fizikájához és a spintronikai kutatásokhoz kapcsolódó eredményeket is bemutatok. Ezüstszulfid alapú memrisztorok segítségével azt a kérdést vizsgálom, hogy lehet-e olyan memóriaelemeket készíteni, melyek egyszerre kicsik (közel atomi méretűek), és gyorsak (akár GHz-es működési sebességre is alkalmasak). A spintronika területén szupravezető Andrejev-spektroszkópia segítségével demonstrálom, hogy a spinpolarizáció mértéke lokálisan, nanométeres skálán mérhető, és ezen módszer segítségével akár a spindiffúziós hossz is meghatározható.

Értekezésemben először egy rövid áttekintést adok a kutatási területről (2. fejezet), külön figyelmet szentelve azon fogalmak és méréstechnikák ismertetésének, melyek a későbbiekben többször is előkerülnek. A specifikusabb irodalmi háttérinformációkat közvetlenül a saját eredmények kontextusában, a későbbi fejezetekben ismertetem. A 3. fejezetben bemutatom kutatásaim során fejlesztett mérőrendszereket. A 4-11. fejezetekben a tudományos folyóiratokban megjelent publikációkhoz kapcsolódó eredményeimet ismertetem elsősorban a legfontosabb tudományos eredmények szemléletes bemutatását megcélozva, olykor a publikációkban megtalálható részletesebb analízis mellőzésével. Végül a 12. fejezetben eredményeimet tézispontokba gyűjtve foglalom össze. A tézispontokhoz kapcsolódó publikációk adatait az (A) mellékletben található részletes publikációs listám tartalmazza, az **[1–36]** saját publikációkat az értekezésben kövér betűvel szedve jelölöm. A válogatott irodalmi hivatkozások a (B) mellékletben találhatók, melyek közül külön felhívom a figyelmet a kutatási területet részletesen bemutató [37–39] összefoglaló művekre.

2. fejezet

A kutatási terület ismertetése

Egy olyan nanovezetéket, melyben az áram egyetlen atomon keresztül folyik bárki könnyen létrehozhat, csak egy feszültségforrásra kötött fémdrótot kell elszakítani ehhez. A drót a szakadás közben elkezd vékonyodni, és a teljes szétszakadás előtti utolsó pillanatban általában csak egyetlen atom köti össze a két oldalt. Persze joggal merül fel a kérdés, hogy miből következtethetünk az atomi méretű kontaktus kialakulására. Ezen kérdés vizsgálatához a drótszakítós kísérletet érdemes olyan körülmények között elvégezni, hogy az egyetlen atomból álló kontaktus kialakulásakor lehetőség nyíljon a kontaktus stabilizálására, és részletesebb tanulmányozására.

A pásztázó alagútmikroszkóp (STM) feltalálása óta [40] már nem elérhetetlen cél az anyag atomi szintű feltérképezése és manipulálása. Magát a pásztázó alagútmikroszkópot is használhatjuk egy egyatomos kontaktus kialakítására. Ehhez először a tűt a mintafelületbe nyomjuk, majd egy nagyobb kontaktus kialakulása után elkezdjük távolítani a felülettől egészen addig, míg a nanovezeték annyira elvékonyodik, hogy a legszűkebb tartományban az áram csak egyetlen atomon keresztül folyik. A pásztázó alagútmikroszkópnál is nagyobb stabilitást érhetünk el az ún. mechanikusan szabályozható törőkontaktustechnika [41] segítségével, melyet a 3. fejezetben részletesen ismertetek. Ennél a módszernél egy fémszálat két ragasztópöttyel egy laprugóra rögzítünk, és a laprugó hajlításával szakítjuk el a vezetéket. A drótszakítás mindkét módszernél kontrollált körülmények között, egy finoman hangolható piezomozgató segítségével történik. A mérések nagy részénél a kialakuló atomi méretű kontaktust nem látjuk közvetlen mikroszkópiai módszerrel, így annak viselkedését – mint egy fekete dobozt – különböző indirekt mérési módszerek segítségével lehet feltérképezni.

Kutatási eredményeim fontos részét képezi egy olyan mérőrendszer fejlesztése, mellyel akár mechanikusan szabályozható törőkontaktus, akár pásztázó alagútmikroszkóp elrendezésben nagystabilitású, atomi méretű nanovezetékek hozhatók létre. Az elkészült mérőrendszerekkel számos mérési eljárás elvégezhető, melyeket a 2.1. és a 2.2. ábra szemléltet.

A legalapvetőbb módszer a fémszál vezetőképességének mérése a szakadás közben. Ahogy elkezdjük vékonyítani a vezetéket, annak a keresztmetszete folyamatosan csökken,

dc_885_14



2.1. ábra. Az atomi méretű "fekete doboz" vizsgálatára alkalmazott módszerek szemléltetése. (a): Vezetőképesség-görbék, azaz a nanokontaktus vezetőképessége az elektródák elmozdulásának függvényében tiszta aranykontaktusokra. (b): Vezetőképesség-hisztogram, azaz az egyes vezetőképességek előfordulási gyakorisága több ezer vezetőképesség-görbe alapján. (c): Vezetőképességfluktuációk, azaz kvantuminterferencia-jelenségek a differenciális vezetőképességben. (d): Subgapstruktúrák szupravezető elektródák között kialakított kontaktus I(V)-görbéjében. (e): Inelasztikus gerjesztések detektálása a kontaktus differenciálisvezetőképesség-görbéivel. (f): A vezetőképességgörbék statisztikai analízise keresztkorreláció-számítással. (g): Feltételezett konfigurációk szimulálása elméleti módszerekkel.

és ezzel arányosan csökken a vezetőképessége is. Ha már annyira elvékonyodott a vezeték, hogy a két oldalt csak pár atom köti össze, akkor a vezetőképesség lépcsőzetes változást mutat a széthúzás közben, ahogy ez a 2.1./a ábrán látszik. Amikor egy lapos platót látunk, akkor a vezeték geometriája nem nagyon változik, csak rugalmasan távolodnak egymástól az atomok. Két plató közötti ugrásnál viszont hirtelen átrendeződnek az atomok, és az ugrás után már kevesebb atom köti össze a két oldalt [37,38]. A szétszakadás előtti utolsó vezetőképesség-platónál az áram már általában csak egyetlen atomon keresztül folyik.

Ha a szakítás után a két elektródát összenyomjuk, a szakítási felületen az atomok újra

összekapcsolódnak, így a nanovezeték szakítását újra és újra megismételhetjük. Az egymás utáni szakítások közben felvett *vezetőképesség-görbék* ugyan jellegre hasonlóak, azonban a részletek jelentősen eltérnek, ami jól mutatja a szakadás sztochasztikus jellegét (lásd a három görbét a 2.1./a ábrán). Több ezer szakítás során felvett vezetőképesség-görbéből készíthetünk egy hisztogramot, melyben csúcsok jelennek meg a gyakran előforduló atomi elrendeződések vezetőképesség-értékeinél (2.1./b ábra). Az első csúcs általában az egyatomos kontaktus vezetőképességét adja meg. A fémszál elszakadása után egy nagyon keskeny nanorés jön létre, mely kiválóan alkalmas egyedi molekulák kontaktálására. Az adott fémmel megfelelően kölcsönható molekulák jelenlétében önszerveződő módon kialakulhat egy olyan nanovezeték, melyben egyetlen molekula köti össze a két elektródát. Mindezt a vezetőképesség-hisztogramon egy új csúcs megjelenése jelzi, melyről az egymolekulás kontaktus vezetőképessége leolvasható. A vezetőképesség-hisztogramok szerepét részletesebben a 2.2. fejezetben ismertetem, majd ezt a módszert szinte az összes kutatási eredményeket bemutató fejezetben alkalmazom.

A 2.1./b ábrán bemutatott hisztogramon egy érdekes jelenséget tapasztalunk: aranykontaktusokban az egyetlen atomhoz tartozó vezetőképesség egy univerzális állandóhoz, a $G_0 = 2e^2/h$ vezetőképesség-kvantumhoz közeli érték, ahol *e* az elektrontöltés, *h* pedig a Planck-állandó. Ez a vezetőképesség körülbelül 12900 Ω ellenállásnak felel meg. Ezen univerzális vezetőképesség-érték jelentőségét a nanovezetékek vezetési tulajdonságait leíró Landauer-formalizmuson [37, 38, 42] keresztül érthetjük meg, melynek az alapjait a 2.1. fejezetben ismertetem. Amint látni fogjuk, az elektromos áramot diszkrét vezetési csatornák járulékaira bonthatjuk, az egyes vezetési csatornák transzporttulajdonságait pedig az atomi méretű kontaktusra jellemző transzmissziós valószínűségekkel írhatjuk le.

A nanokontaktus vezetési tulajdonságait leíró *transzmissziós valószínűségekről* részletesebb információt nyerhetünk speciális mérésekből, úgy mint sörétzaj mérése, vezetőképesség-fluktuációk mérése (2.1./c ábra), és szupravezető subgap-struktúrák mérése (2.1./d ábra). Ezeket a módszereket a 2.3. fejezetben ismertetem, majd a 4., 5. ill. 7. fejezetekben számolok be ezen módszerekhez kapcsolódó saját eredményeimről.

Míg a transzmissziós együtthatók a kontaktuson történő rugalmas szóródásokat jellemzik, egyszerű mérési eljárással vizsgálhatjuk a kontaktus rugalmatlan (inelasztikus) gerjesztéseit is (2.1./e ábra), például egy rezgési módus gerjesztését. Ezen folyamatok a gerjesztési energiánál tapasztalható nemlinearitásként jelentkeznek a feszültség-áramkarakterisztikákban (2.4. fejezet). Inelasztikus gerjesztések vizsgálatához kapcsolódó saját eredményeimről az 5. és a 6. fejezetekben számolok be.

Az előbbiekben ismertetett módszerek speciális körülményeket, alacsony hőmérsékletet és zajszintet, illetve kiemelkedő mechanikai stabilitást igényelnek. Kutatásaim során nagy hangsúlyt fektettem arra, hogy olyan módszereket fejlesszek ki, melyek csupán a 2.1./a ábrán szemléltetett vezetőképesség-görbék újszerű statisztikai analízisén alapulnak, és mégis a vezetőképesség-hisztogramon jelentősen túlmutató információt szolgáltatnak a



2.2. ábra. További mérési lehetőségek nyűnak meg akkor, ha egy atomi méretskálájú nanokontaktust két különböző anyag között alakítunk ki pásztázóalagútmikroszkóp-elrendezésben. (a): Egy ferromágneses minta és egy szupravezető tű közötti nanokontaktus differenciálisvezetőképességgörbéjének illesztéséből a minta lokális, nanométeres skálájú spinpolarizációja meghatározható. (b): Egy ezüstmintára felvitt ezüstszulfid felület és egy elektrokémialilag inert tű közötti nanokontaktus memóriaként viselkedik: az Ag elektródára alkalmazott, megfelelően nagy pozitív feszültség esetén egy fémes nanokontaktus alakul ki a két elektróda között, ami ellentétes polaritású feszültséggel lebontható.

vizsgált nanovezetékekről (2.1./f ábra). Ezen módszerekbe a 2.5. fejezetben adok rövid betekintést, majd a 8. és a 9. fejezetekben ismertetem saját eredményeimet.

A 2.1. ábrán szemléltetett módszerek, illetve számos további mérési eljárás (lásd 2.6. fejezet) segítségével meglepően sok információ gyűjthető a kialakuló atomi méretű vezetékekről, annak ellenére, hogy közvetlen mikroszkópiai módszerekkel csak különleges esetekben láthatjuk azokat [43–46]. Mindezzel együtt csupán kísérleti eredmények alapján nehéz pontosan beazonosítani a kialakuló konfigurációkat, így igazán pontos képet a kísérleti eredmények elméleti *ab initio számításokkal* történő egybevetéséből kaphatunk (2.1./g ábra), melyre a 7. fejezetben mutatok példát.

Végül a 10. és a 11. fejezetekben olyan kutatási eredményeket mutatok be, melyek a méréstechnikát tekintve nagyon közel állnak a törőkontaktus-technikával előállított atomi és molekuláris nanovezetékek vizsgálatához, azonban a nanokontaktusokat két különböző anyag között alakítjuk ki (2.2. ábra) egy pásztázó alagútmikroszkóphoz hasonló elrende-

zésben. A 10. fejezetben bemutatom, hogy ha egy elektrokémiailag inert STM tű és egy ezüstszulfid réteggel bevont ezüstfelület között alakítunk ki egy nanométeres skálájú kontaktust, akkor az ezüstszulfid rétegben lezajló ionos vezetési folyamatoknak köszönhetően nagy negatív illetve pozitív feszültség segítségével különböző vezetőképességű konfigurációk között kapcsolhatunk, azaz az ezüstszulfid nanokontaktus memóriaként működik (2.2./b ábra). A 11. fejezetben pedig azt szemléltetem, hogy egy ferromágneses minta felületén egy szupravezető tűvel kialakított nanokontaktus differenciálisvezetőképességgörbéjéből a ferromágnes spin szerinti polarizáltságára következtethetünk (2.2./a ábra).

2.1. Nanovezetékek vezetési tulajdonságai, Landauerformalizmus

A kutatási terület legfontosabb kísérleti eredményeinek bemutatása előtt vizsgáljuk meg azt a kérdést, hogy elméletileg hogyan írhatók le egy olyan kicsi nanovezeték vezetési tulajdonságai, melynek az átmérője összemérhető az elektronok Fermi-hullámhosszával [47, 48]. Először nézzük a legegyszerűbb modellt, egy *ideális nanovezetéket*, azaz egy párhuzamos falú (transzlációinvariáns) vezetéket, melyben az elektronok szóródás nélkül terjednek. A Schrödinger-egyenlet megoldásai egy ilyen rendszerben szorzat alakban írhatók, keresztirányban kvantált állóhullámok, hosszirányban pedig szabadon terjedő hullámok alakulnak ki. Ennek megfelelően a diszperziós relációt

$$\varepsilon_n(k) = \varepsilon(k) + \varepsilon_n \tag{2.1}$$

alakban írhatjuk, ahol ε_n a diszkrét keresztmódusokhoz tartozó kvantált energia, $\varepsilon(k)$ pedig a hosszirányú terjedést leíró egydimenziós diszperzió. Így a teljes diszperzió a keresztirányú energia szerint eltolt egydimenziós diszperziók összessége. Ezen egydimenziós diszperziókat diszkrét vezetési csatornáknak tekinthetjük. Értelemszerűen, csak azok a csatornák adhatnak járulékot az elektromos vezetéshez, melyekre $\varepsilon_n(k)$ metszi az elektródák μ kémiai potenciálját. Ezeket a csatornákat hívjuk *nyitott vezetési csatornáknak* (lásd 2.3./a ábra).

Ha a dróton belül nem történik szórási folyamat, jól különválnak a pozitív és negatív k értékkel rendelkező állapotok, hiszen az előbbiek mind a bal oldali, az utóbbiak pedig mind a jobb oldali elektródából származnak. Ha a kvantumvezeték két vége közé feszültséget kapcsolunk, a bal oldalról származó állapotok eV energiával magasabb energiáig lesznek betöltve mint a jobb oldalról származóak (2.3./b ábra), aminek köszönhetően áram indul meg a vezetékben. Egy adott vezetési csatornára az elektronok sebességét, illetve az eV energiasávban található elektronok sűrűségét a következőképpen írhatjuk:

$$v_n = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial \varepsilon_n(k)}{\partial k}, \quad n_n = \frac{eV}{2\pi} \left(\frac{\partial \varepsilon_n(k)}{\partial k}\right)^{-1}.$$
 (2.2)



2.3. ábra. Parabolikus $\varepsilon_n(k)$ diszperziós relációk szabadelektron-képben. (a): A kémiai potenciált metsző diszperziókat hívjuk nyitott vezetési csatornáknak. (b): A vezetékre feszültséget adva az elektronállapotok nemegyensúlyi betöltöttsége alakul ki. Visszaszórás hiányában a k > 0 állapotok mind a bal oldali elektródából származnak, azaz a bal oldali elektróda μ_1 kémiai potenciáljáig betöltöttek. A k < 0 állapotok mind a jobb oldali elektródából származnak, annak a $\mu_2 = \mu_1 - eV$ kémiai potenciáljáig betöltöttek. A μ_2 kémiai potenciál alatt a balra és jobbra haladó állapotok egyaránt betöltöttek, ezek árama kiejti egymást. Az eredő áramot a μ_2 és μ_1 kémiai potenciál közötti k > 0 állapotok adják, egy nyitott vezetési csatorna áramjáruléka $I = V \cdot 2e^2/h$. Könnyen belátható, hogy ez a végeredmény véges hőmérsékleten is érvényes.

A vezetékben folyó áram számolásához az elektrontöltés, a sebesség és az elektronsűrűség szorzatát kell képezni, illetve ezt összegezni a különböző vezetési csatornákra:

$$I = 2\sum_{n=1}^{M} ev_n n_n = \frac{2e^2}{h}MV,$$
(2.3)

ahol a kettes szorzó a spin szerinti degenerációnak felel meg, M pedig a nyitott vezetési csatornák száma. Mivel a sebesség és az elektronsűrűség szorzatában az energiadiszperzió deriváltja kiesik, a kvantumvezeték vezetőképessége egyszerűen a vezetőképesség-kvantum egész számú többszörösének adódik.

Egy tetszőleges geometriájú nanokontaktust tekinthetünk úgy, mint egy szórási tartományt, mely két, a nanokontaktusnál lényegesen szélesebb ideális nanovezetéket köt össze (2.4. ábra). A bal oldali *n*-edik vezetési csatornából a jobb oldali *m*-edik csatornába való átjutáshoz hozzárendelhetünk egy \mathcal{T}_{nm} transzmissziós valószínűséget. A rendszer vezetőképességét ezen valószínűségekből a Landauer-formula [37, 38, 42] segítségével számolhatjuk:

$$G = \frac{2e^2}{h} \sum_{n,m=1}^{M} \mathcal{T}_{nm}.$$
 (2.4)

Megfelelő bázisba való áttéréssel elérhetjük, hogy a bal oldali n-edik módus csak a jobb oldali n-edik módusba tudjon szóródni. Ebben a sajátbázisban a rendszer M darab egymástól független egycsatornás vezetéknek tekinthető. Minden csatornához hozzárendelhetünk



2.4. ábra. Egy tetszőleges formájú nanokontaktus vezetési tulajdonságainak leírására alkalmas modell. A kontaktustól távoli tartományokat széles ideális nanovezetéknek tekintjük, melyben a kvantált keresztmódusoknak megfelelő, diszkrét vezetési csatornák alakulnak ki. A kontaktust egy fáziskoherens szórási tartománynak tekintjük, melyben a bal oldali n-edik vezetési csatornából a jobb oldali m-edik vezetési csatornába \mathcal{T}_{nm} valószínűséggel jutnak át az elektronok. A Landauerformula a kontaktus vezetőképessége és a \mathcal{T}_{nm} valószínűségek között teremt kapcsolatot.

egy \mathcal{T}_n transzmissziós sajátértéket, melyekkel a vezetőképesség

$$G = \frac{2e^2}{h} \sum_{n=1}^{M} \mathcal{T}_n \tag{2.5}$$

alakban írható. Ezen transzmissziós sajátértékek halmaza jól jellemzi a kontaktus vezetési tulajdonságait, így a \mathcal{T}_n értékek halmazát gyakran "mezoszkopikus PIN-kódnak" is nevezik [37].

A Landauer-formula egy egyszerű összefüggést ad a transzmissziós valószínűségek és a vezetőképesség között, azonban önmagában nem ad módszert a \mathcal{T}_n transzmissziós sajátértékek meghatározására, melyek függnek a kontaktus geometriájától, elektronszerkezetétől vagy akár az elektronok energiájától is. A következőkben vizsgáljunk meg egy olyan rendszert, melyben a transzmissziós sajátértékek egyszerű megfontolások alapján meghatározhatók. Vegyünk egy olyan kétdimenziós kvantumvezetéket, melyben nincsenek szórócentrumok, a vezeték W szélessége pedig lassan (adiabatikusan) változik a hossztengely mentén (2.5./b ábra). A lassan változó szélességnek köszönhetően a vezeték lokálisan mindenütt jól közelíthető egy párhuzamos falú vezetékdarabbal, és a hullámfüggvények leírhatók az adott szélességhez tartozó keresztirányú állóhullámokkal, illetve hosszirányú síkhullám terjedéssel. A 2.5./a ábra a keresztirányú állóhullámokhoz tartozó energiákat ábrázolja a vezeték mentén különböző vezetési csatornákra. Egyértelmű, hogy azon vezetési csatornák tudnak csak átjutni a vezetéken (ú.n. kvantum-pontkontaktuson), melyek keresztirányú energiája a vezeték legkisebb keresztmetszeténél is a kémiai potenciál alatt van.

A 2.5./c. ábra a vezetékben kialakuló diszperziós relációkat mutatja a vezeték két közeli tartományában. A jobb oldali panel egy kicsit keskenyebb vezetékszakaszhoz tartozik mint a bal oldali, így a nagyobb keresztirányú energia miatt a parabolikus diszperziók felfele tolódnak. Mivel a vezeték lokálisan közel transzlációinvariáns, így a hosszirányú impulzus és a k hullámszám csak keveset változhat miközben az elektron egy adott tar-



2.5. ábra. Transzport egy kétdimenziós, lassan változó szélességű kvantumvezetékben. (a): Az egyes vezetési csatornák ε_n keresztirányű energiája a csatorna mentén. (b): A kvantumvezeték szélessége az x hosszirányű koordináta mentén. (c): Lokális $\varepsilon_n(k, x)$ diszperziós relációk a vezeték két közeli pontjában. A nyitott vezetési csatornákban az elektronok visszaszóródás és csatornák közötti átszóródás nélkül haladnak előre (zöld nyíl). A szűkülő csatornaszélesség miatt bezáródó vezetési csatornákban az elektronok $\mathcal{R} = 1$ valószínűséggel visszaszóródnak (piros nyíl).

tományból eljut egy másik, közeli tartományba. Egy adott vezetési csatornában k hullámszámmal rendelkező állapot a vezeték keskenyedése során csak úgy tud mindig kis impulzusváltozással előre haladni, ha ugyanabban a vezetési csatornában marad (lásd zöld nyíl). Más csatornába történő átszóródás, illetve visszaszóródás esetén k jelentősen változna. Kicsit más a helyzet, ha az előrehaladás után az adott csatorna diszperziós relációjának alja a kémiai potenciál fölé kerül, azaz az elektron nem tud továbbhaladni. Ebben az esetben az a legkisebb impulzusváltozással járó folyamat, ha nullához közeli, de pozitív bejövő k-val rendelkező elektron ugyanazon csatorna -k állapotába szóródik vissza (piros nyíl).

A fenti érvek alapján elmondható, hogy egy lassan változó szélességű kvantumpontkontaktusban az összes olyan csatorna, melyhez tartozó keresztirányú energia a legkisebb keresztmetszetben is a Fermi-energia alatt van $\mathcal{T} = 1$ valószínűséggel transzmittálódik (lásd zöld görbék a 2.5./a ábrán), az összes többi csatorna pedig $\mathcal{R} = 1$ valószínűséggel reflektálódik (piros görbék a 2.5./a ábrán), azaz a vezetőképesség a vezetőképességkvantum egész számú többszöröse:

$$G = \frac{2e^2}{h}M,\tag{2.6}$$

aholMa legkisebb keresztmetszetben "elférő" keresztirányú módusok száma.

A 2.6 formulának megfelelő kvantált vezetőképesség kísérletileg is megfigyelhető. Elsőként van Wees és szerzőtársai [49], illetve Wharam és szerzőtársai [50] demonstrálták a vezetőképesség-kvantálást kétdimenziós elektrongáz-rendszerből kialakított kvantumpontkontaktusban. A kísérleti elrendezést a 2.6. ábra betétje szemlélteti: a kétdimenziós



2.6. ábra. Vezetőképesség-kvantálás GaAs-GaAl_xAs_{1-x} heterostruktúrából kialakított kétdimenziós elektrongáz (two dimensional electron gas, 2DEG) rendszerben. A kísérleti elrendezést a betétábra szemlélteti. A fekete tartományban alakul ki a kétdimenziós elektrongáz. A heterostruktúra tetején elhelyezett két kapuelektróda (G) alatt a 2DEG kiüríthető, azaz egy keskeny kontaktus alakítható ki a 2DEG két oldala között. A kontaktus szélessége a kapuelektródákra adott feszültséggel hangolható. Az így kialakított kvantum-pontkontaktus vezetőképessége kvantált, azaz a kontaktus szélességének folytonos változtatása közben lépcsőzetesen változik [49].

elektrongázban két felső kapuelektróda segítségével egy keskeny vezető tartomány hozható létre a forrás és nyelő elektródák között, melynek szélessége a kapuelektródákra adott feszültséggel hangolható. A kapufeszültség változtatásával, azaz a vezető tartomány szélességének hangolásával a pontkontaktus vezetőképessége nem folytonosan, hanem lépcsőzetesen változik: a $G_0 = 2e^2/h$ vezetőképesség-kvantum egész számú többszöröseinél markáns platók láthatók (2.6. ábra). A szomszédos platók közötti átmenetek a vezetési csatornák egyenkénti kinyílását jelzik.

2.2. Vezetőképesség-hisztogramok

A 2.6. ábrán bemutatott vezetőképesség-kvantálás jelenségének megismerése után jogosan merült fel a kérdés, hogy hasonló jelenség megfigyelhető-e fémekben is. Míg egy félvezető heterostruktúrában az elektronok Fermi-hullámhossza 10-100 nm nagyságrendbe esik, addig fémekben a Fermi-hullámhossz két nagyságrenddel kisebb, a rácsállandóval összemérhető érték, így sokkal kisebb, atomi méretű struktúrára van szükség a vezetőképesség-kvantálás vizsgálatához. Ráadásul fémekben egy kapuelektróda segítségével nem lehet számottevő térvezérlést elérni, így a nanovezeték vékonyítása csak mechanikai módszerrel tűnt megoldhatónak. A fémszálak szakítása közben tapasztalt lépcsőzetes vezetőképesség-változás, és a kvantált értékekhez közel elhelyezkedő vezetőképesség-platók (2.1./a ábra) azonban meglepő hasonlóságot mutattak a vezetőképesség-kvantálás jelenségével.



2.7. ábra. Erő és vezetőképesség együttes mérése arany nanovezetékek szakítása közben, az elektródák széthúzásának függvényében. (a): A vezetőképesség lépcsőzetes csökkenése a vezeték szakítása közben (jobbról balra). (b): A kontaktusban ébredő erő a vezeték szakítása közben. A vezetőképesség ugrásszerű változását az erő hirtelen megváltozása kíséri, ami arra utal, hogy a vezetőképességlépcsők ugrásszerű atomi átrendeződéseket tükröznek. A vezetőképesség-platók mentén az erő közel lineárisan változik, ami a kontaktus rugalmas deformációjára utal [51].

A tudományterület fejlődése szempontjából alapvető jelentőségű volt G. Rubio és szerzőtársai eredménye, akik rámutattak egy alapvető különbségre a fémek szakításakor tapasztalt vezetőképesség-platók és a félvezető heterostruktúrákban tapasztalt vezetőképesség-kvantálás között. Mérésükben az arany nanovezeték szakítása közben a vezetőképesség mellet a kontaktusban ébredő erőt is mérték [51]. Eredményük alapján a vezetőképesség ugrásszerű változásakor az erő is ugrásszerűen változik, azaz nem a csatorna szélességének *folytonos* változása közben tapasztalt vezetőképesség-kvantálásról van szó, hanem a vezetőképesség lépcsőzetes változása a nanokontaktus nyújtása közben ugrásszerűen jelentkező atomi átrendeződéseket tükrözi. Két lépcső közötti vezetőképességplató mentén az erő közel lineárisan változik a megnyújtás hatására, ami a nanokontaktus rugalmas deformációjára utal.

A fémek szakítása közben felvett vezetőképesség-görbék és a vezetőképesség-kvantálás jelensége közötti különbség még nyilvánvalóbbá vált, amikor kiderült, hogy a *legtöbb fém-ben* a vezetőképesség-platók, és a hisztogram csúcsai egyáltalán nem a kvantált értékeknél helyezkednek el. Ezt szemlélteti a 2.8. ábrán a szürke görbe, mely tiszta platina nanoveze-tékek vezetőképesség-hisztogramját mutatja [52]. A hisztogramon egyetlen jelentős csúcs

dc_885_14



2.8. ábra. Platina atomi méretű kontaktusok vezetőképesség-hisztogramja vákuumban (szürke görbe) és hidrogénmolekulák jelenlétében (barna hisztogram). Hidrogénes környezetben egyetlen molekulából álló kontaktus alakul ki a két Pt elektróda között (lásd betétábra) [52].

jelentkezik, ennek a vezetőképessége viszont két kvantált érték között félúton, $\approx 1.5 \,\mathrm{G}_0$ vezetőképességnél található. Általánosan elmondható, hogy nemesfémekben (Au, Ag, Cu [53–55]), illetve alkálifémekben (Na , K, Li [55–58]) a hisztogramok csúcsai, különösképpen az első csúcs közel helyezkednek el a kvantált értékekehez, egyéb fémekben azonban ez egyáltalán nem állítható.

A 2.6. ábrán bemutatott vezetőképesség-kvantálás egy univerzális jelenség, egyaránt megfigyelhető Si illetve GaAs-GaAlAs félvezető szerkezetekben, és a kvantált platók megjelenése nem nagyon függ a kapuelektródák pontos alakjától. Ez annak köszönhető, hogy az elektronok egy sima, a hullámhossz skáláján lassan változó szélességű csatornában mozognak. Ezzel szemben fémekben az elektronok a hullámhosszukkal azonos skálán változó, az anyag atomi felépítését tükröző potenciálban mozognak (lásd 2.4. ábra), így nem feltételezhetjük, hogy a nyitott vezetési csatornákban haladó elektronok visszaszórás nélkül jutnak át a kontaktuson. A kísérletek tanúsága szerint fém nanovezetékek szakítása közben felvett vezetőképesség-görbék és hisztogramok nem univerzálisak, hanem az adott anyagra specifikusan jellemző struktúrákat mutatnak.

A tudományterület fejlődése során kiderült, hogy vezetőképesség-hisztogramok segítségével nem csak pár atom átmérőjű fémes nanokontaktusok, hanem egyedi molekulák vezetési tulajdonságai is vizsgálhatók. Egy fémes kontaktus kontrollált elszakítása után egy nagyon keskeny, pár, vagy akár pár tized nanométer szélességű rés jön létre a két elektróda között, mely kiválóan alkalmas egyetlen, az adott fémmel megfelelően kölcsönható molekula kontaktálására. A molekula *bekötődését* egy új csúcs megjelenése jelzi a hisztogramban. Ezt szemlélteti a 2.8. ábra: tiszta platinakontaktusokhoz hidrogénmolekulákat eresztve a tiszta platinára jellemző csúcs eltűnik a hisztogramban, viszont megjelenik egy nagyon éles csúcs a vezetőképesség-kvantumnál (barna hisztogram) [52]. A következő fe-

dc_885_14



2.9. ábra. Két benzolgyűrűből álló, de különböző oldalcsoportokkal ellátott molekulák vezetőképességének vizsgálata arany elektródák között. (a) A benzolgyűrűk síkjai által bezárt szögek a különböző molekulákra. (b) A különböző molekulák vezetőképesség-hisztogramjai. (c) A molekulák vezetőképessége a benzolgyűrűk síkjai által bezárt szög ($\cos^2 \theta$) függvényében. [59].

jezetekben bemutatok speciális mérési módszereket, melyekkel alátámasztható, hogy ezen csúcs a platinaelektródák közé beépülő *egyetlen* hidrogénmolekulán keresztül történő vezetésnek felel meg (lásd 2.8. betétábra).

A vezetőképesség-hisztogramokkal nemcsak a nanokontaktusba beépülő egyszerű molekulák detektálhatók: manapság a vezetőképességhisztogram-technika általánosan bevett módszer egyedi, komplex szerves molekulák vezetési tulajdonságainak vizsgálatára. A módszer erejét jól szemléltetik a 2.9. ábrán bemutatott eredmények: L. Venkataraman és szerzőtársai olyan molekulákat vizsgáltak, melyek alapvetően két benzolgyűrűből állnak. A benzolgyűrűkön található különböző oldalcsoportok segítségével különböző θ szögű elfordulás állítható be a benzolgyűrűk síkja között [59]. Hisztogrammérések alapján az egy síkba eső benzolgyűrűk esetén a legnagyobb a vezetőképesség, és a szög változtatásával a vezetőképesség $\cos^2 \theta$ szerint csökken. Vezetőképességhisztogram-technikával szerves molekulákon további érdekes kérdésekre sikerült választ kapni, például molekulacsaládok különböző hosszúságú tagjain végzett mérések alapján megállapítható, hogy egy bizonyos hosszúságig a molekulán keresztüli transzport koherens, és a vezetőképesség exponenciálisan csökken a molekula hosszával, egy bizonyos hossz után azonban a transzport inkoherenssé válik, ami lineáris hosszfüggésben jelentkezik [60]. További érdekes, és az elmúlt években intenzíven vizsgált kérdés, hogy milyen kötőcsoportok segítségével lehet a legmegbízhatóbban molekuláris kontaktusokat létrehozni [61–63]. Napjaink egyik divatos témája a molekulákban jelentkező interferencia-jelenségek vizsgálata: egy úttörő kísérletsorozat szerint két párhuzamosan kötött molekula vezetőképessége több mint kétszerese az egyik ág vezetőképességének, ami a két irányban haladó elektronhullám konstruktív interferenciájával magyarázható [64].

2.3. A mezoszkópikus PIN-kód mérése

A vezetőképesség-hisztogramok kiválóan alkalmasak atomi és molekuláris nanovezetékek karakterizálására, hiszen a hisztogramban az adott anyagra, illetve molekulára specifikusan jellemző csúcsok jelennek meg. Azonban a hisztogram önmagában nagyon korlátozott információt szolgáltat a vizsgált rendszerről. Például aranykontaktusok (2.1./b ábra) illetve platina-hidrogén kontaktusok (2.8. ábra, barna hisztogram) esetén joggal merül fel a kérdés, hogy vezetőképesség-kvantumnál található éles hisztogramcsúcs valóban egyetlen tökéletesen transzmittáló vezetési csatornát tükröz, vagy több részlegesen transzmittáló csatorna együttes vezetéséről van szó, és a hisztogramcsúcs kvantált pozíciója csak a véletlen műve. Ez a kérdés azért is alapvetően fontos, mert elméleti várakozások alapján két párhuzamos atomon, vagy két párhuzamos molekulán keresztül folyó áram esetén legalább két nyitott vezetési csatornát várunk [65–68]. Ennek megfelelően, ha kísérletileg megmutatható, hogy az említett hisztogramcsúcsok egyetlen nyitott vezetési csatornának felelnek meg, az egy erős érv amellett, hogy az áram ténylegesen egyetlen atom, vagy egyetlen molekula keresztmetszetű vezetéken keresztül folyik. A vezetési csatornák számának vizsgálatára számos, a mezoszkopikus fizika eszköztárát felvonultató kísérleti módszer alkalmazható, ezeket mutatom be a következőkben.

2.3.1. Zajmérések

A legegyszerűbb példa a vezetőképesség időbeli fluktuációjának, azaz az áramzajnak a mérése [69, 70]. Az, hogy egy elektron \mathcal{T} valószínűséggel jut át egy szórócentrumon, igazából azt jelenti, hogy időátlagban a transzmittálódott és a visszavert elektronok aránya \mathcal{T} . Ha egyetlen elektron áramát tudnánk mérni, nyilvánvalóan vagy az egész elektron áthaladását, vagy az egész elektron visszaverődését detektálnánk. Ennek köszönhetően az áram a $(2e^2/h)V\sum_n \mathcal{T}_n$ várható érték körül egy véges szórást fog mutatni, ami egyszerű számolás alapján $\sum_n \mathcal{T}_n(1-\mathcal{T}_n)$ -el arányos [71,72]. Így a zajmérés alapján egyértelműen eldönthető, hogy egyetlen tökéletesen transzmittáló, vagy több részlegesen transzmittáló csatornánk van, hiszen az előbbi esetben a zajsűrűség zérus, míg az utóbbi esetben véges zajt tapasztalunk.

A 2.10. ábra tiszta aranykontaktusokon végzett zajmérést mutat. Egyértelműen megállapítható, hogy a vezetőképesség-kvantumnál a zajsűrűség zérusra csökken, azaz aranykontaktusokban az 1 G₀-nál található hisztogramcsúcs egyetlen teljesen nyitott csatornának, azaz egyetlen atom átmérőjű vezetéknek felel meg. Hasonlóan megállapítható, hogy a hidrogénmolekulák hatására jelentkező csúcs (2.8. ábra, barna hisztogram) szintén egyetlen tökéletesen nyitott csatornának felel meg [70], ami kizárja, hogy a csúcs párhuzamos molekulák együttes járulékából adódna.

Zajmérések az elmúlt években is fontos szerepet töltöttek be atomi és molekuláris kontaktusok vizsgálatában, például molekuláris kontaktusok csatornaeloszlásának meg-



2.10. ábra. Zajsűrűség mérése különböző vezetőképességű arany atomi méretű kontaktusokon (fekete pontok). A folytonos vonal az adott vezetőképességnél megengedett minimális zajsűrűséget mutatja, mely akkor valósul meg, ha egy vezetési csatornán kívül az összes csatorna vagy teljesen nyitott ($\mathcal{T}_n = 1$), vagy teljesen zárt ($\mathcal{T}_n = 0$), azaz a csatornák egymás után nyílnak ki, a második csatorna csak akkor kezd el kinyílni, ha az első már teljesen kinyílt, a harmadik pedig akkor, amikor a második már teljesen kinyílt. A kísérleti adatok jól követik a csatornák egyenkénti kinyílásának modelljét. A vezetőképesség-hisztogram első csúcsának vezetőképességénél ($G \approx 2e^2/h$) a zajsűrűség zérusra csökken, ami egyértelműen bizonyítja, hogy az áram egyetlen tökéletesen transzmittáló csatornán keresztül folyik [69].

határozásában [73–80].

2.3.2. Vezetőképesség-fluktuációk

A zajméréshez hasonló információt kaphatunk a vezetőképesség kvantuminterferenciakorrekcióinak méréséből [55, 81]. A kontaktuson áthaladó elektronhullám a kontaktus utáni szélesebb tartományban található szórócentrumokon részlegesen visszaverődik, majd a kontaktusba visszajutva megint reflektálódik, és az így kialakuló parciális hullám a direkt nyalábbal interferál. A kontaktuson eső feszültség változtatásával az elektronok hullámhosszát, és ezzel együtt az interferencia-feltételeket hangolhatjuk. Mivel sok szórócentrum együttes hatását vizsgáljuk, a hullámhossz változtatása a differenciális vezetőképességben egy véletlenszerű vezetőképesség-fluktuációt okoz (2.1./c ábra). Ezt a fluktuációt egy adott kontaktuson többször megmérve pontosan ugyanazt a görbealakot kapjuk, de egy másik – hasonló vezetőképességű – kontaktusra a vezetőképesség-fluktuációk alakja teljesen megváltozik, hiszen már máshol helyezkednek el a szórócentrumok. Megmutatható, hogy a fluktuációk átlagos amplitúdója $\sum_n \mathcal{T}_n^2 (1 - \mathcal{T}_n)$ függvény szerint függ a transzmissziós valószínűségektől (ennek szemléltetése a 4. fejezetben, részletes számolás pedig a [82] hivatkozásban található), azaz a zajhoz hasonlóan egy darab tökéletesen transzmittáló csatorna esetén a vezetőképesség-fluktuációk eltűnnek.





2.11. ábra. Aranykontaktusok vezetőképesség-hisztogramja (alul) és a vezetőképesség-fluktuációk amplitúdója (felül) [81, 82]. A vezetőképesség-fluktuációk a vezetőképesség-kvantum egész számú többszöröseinél minimumokat mutatnak.

Kísérletileg a vezetőképesség-fluktuációk amplitúdójának meghatározásához nincs szükség arra, hogy minden egyes kontaktus feszültség–áram-karakterisztikáját megmérjük. Ha a kontaktusra adott egyenfeszültséghez egy $\sin(\omega t)$ szerint változó feszültségű jelet keverünk, akkor az ω frekvenciás meghajtásra adott 2ω körfrekvenciájú válaszjel jól jellemzi a feszültség–áram-karakterisztika nemlinearitásának a mértékét. Így a kontaktus szakadása közben egyszerre mérhetjük a lineáris vezetőképességet, illetve a nemlinearitást jellemző második harmonikus válaszjelet. Ha az utóbbinak kiszámoljuk a szórásnégyzetét sok hasonló vezetőképességű kontaktusra, akkor pontosan a vezetőképesség-fluktuációk adott vezetőképességhez tartozó átlagos amplitúdóját kapjuk meg.

A 2.11. ábra egy leideni csoport mérési eredményeit mutatja [81, 82], melyen a vezetőképesség-hiszogram mellet a vezetőképesség-fluktuációk amplitúdója is látható a teljes vezetőképesség függvényében tiszta arany nanokontaktusokra. Jól látszik, hogy a vezetőképesség-fluktuációk a vezetéképesség-kvantum egész számú többszöröseinél jelentősen lecsökkennek. Ez a zajméréseknél már látottakhoz hasonlóan annak felel meg, hogy a vezetési csatornák egyenként nyílnak ki, azaz az *n*-edik csatorna csak akkor kezd el kinyílni, ha az n-1-edik már teljesen kinyílt. Ebben az esetben $n \cdot 2e^2/h$ vezetőképesség-értéknél az első *n* csatorna teljesen nyitott, a többi pedig teljesen zárt, így valóban a vezetőképesség-fluktuációk lecsökkenését várjuk.

Platina-hidrogén molekuláris kontaktusok esetén elsőként vezetőképesség-fluktuáció

mérések bizonyították, hogy az $1 G_0$ vezetőképességű molekuláris konfiguráció valóban egyetlen tökéletesen transzmittáló csatornával rendelkezik [52], és a zajmérések csak később szolgáltattak hasonló eredményt [70].

Fontos megjegyezni egy lényeges különbséget a két mérési módszer között: míg a zajmérés egy adott kontaktus transzmissziós valószínűségeiről szolgáltat információt a $\sum_n \mathcal{T}_n(1 - \mathcal{T}_n)$ értéket pontosan meghatározva, addig a vezetőképességfluktuáció-mérés sok ezer kontaktus statisztikai elemzéséből állapítja meg $\sum_n \mathcal{T}_n^2(1 - \mathcal{T}_n)$ vezetőképességfüggésének jellegét egy bizonytalan szorzófaktor erejéig. A zajmérések viszont sok időt, és így kiemelkedő mechanikai stabilitást igényelnek.

Vezetőképesség-fluktuációk vizsgálatához kapcsolódó saját eredményeimet a 4. és 5. fejezetekben ismertetem.

2.3.3. Szupravezető nanokontaktusok

Egy nanokontaktus vezetési csatornáinak vizsgálatához hasznos információt nyerhetünk szupravezető elektródák alkalmazásával is. Egy normál fém (N) és egy szupravezető (S) közötti határátmeneten – a szupravezető energiarésnél kisebb feszültség esetén – csak az ún. Andrejev-reflexió folyamatán keresztül juthatnak át töltéshordozók. Ennek a lényege, hogy a határfelülethez érkező k hullámszámú és \uparrow spinű elektron magával visz egy másik, -k hullámszámú és \downarrow spinű elektront, és e két elektron egy Cooper-párt alkotva távozik a szupravezetőben (2.12. ábra). Ez a folyamat formálisan annak felel meg, hogy egy bejövő elektron egy ellentétes spinű lyukként reflektálódik a szupravezető – normál fém határfelületen, és az ún. Andrejev-reflektálódott lyuk a bejövő elektron időtükrözött trajektóriáján halad a normál fémben. Kiszámolható, hogy zérus feszültség és zérus hőmérséklet esetén a szupravezető – normál fém kontaktus vezetőképessége

$$G_{\rm NS} = \frac{2e^2}{h} \sum_{n} \frac{2\mathcal{T}_n^2}{(2-\mathcal{T}_n)^2}$$
(2.7)

képlet szerint írható [83]. Normál állapotban (a szupravezetést megszüntetve, vagy a szupravezető energiarésnél lényegesen nagyobb feszültséget alkalmazva) a vezetőképesség továbbra is $G_{\rm N} = (2e^2/h) \sum T_n$.

Abban az esetben, ha az összes nyitott csatorna teljesen nyitott ($\mathcal{T} = 1$) az NS kontaktus zérus feszültségnél vett vezetőképessége kétszeresre nő a normál állapothoz képest ($G_{\rm NS} = 2G_{\rm N}$), ami annak felel meg, hogy az összes határfelületre érkező elektron Andreevreflektálódik, és minden bejövő töltés esetén két elektrontöltés halad át a határfelületen. Egy egycsatornás $\mathcal{T} \ll 1$ transzmissziójú alagútátmenet esetén viszont az NS kontaktus vezetőképessége lényegesen lecsökken a normál állapothoz képest, hiszen az előbbi a két áthaladó töltés miatt az átmeneti valószínűség négyzetével ($G_{\rm NS} \sim \mathcal{T}^2$), míg az utóbbi az átmeneti valószínűséggel ($G_{\rm N} \sim \mathcal{T}$) skálázódik.





2.12. ábra. Az Andrejev-reflexió folyamatának szemléltetése: egy normál fém és egy szupravezető közötti határfelületre érkező k hullámszámú és \uparrow spinű elektron egy másik, -k hullámszámú és \downarrow spinű elektronnal együtt lép át a szupravezetőbe egy Cooper párt alkotva, azaz a bejövő elektron az időtükrözött pályán visszafelé haladó lyukként reflektálódik a normál oldalon [84].

Egy szupravezető – normál fém határátmenet differenciális vezetőképessége tetszőleges feszültségnél és hőmérsékleten Blonder Tinkham és Klapwijk elmélete segítségével írható le [85], az ún. BTK elmélet alapján kapott elméleti görbéket a 2.13./a ábra szemlélteti. Egy kísérletileg kialakított normál – szupravezető pontkontaktus differenciálisvezetőképességgörbéjének illesztéséből megállapítható a kontaktus transzmissziója. Míg normál állapotban csupán a vezetőképességből nem tudjuk megmondani, hogy egy adott $G \gtrsim G_0$ vezetőképességet pár tökéletesen transzmittáló vezetési csatorna, vagy pedig egy nagy felületű, azaz sok vezetési csatornával rendelkező, de kis transzmissziójú ($\mathcal{T} \ll 1$) alagútátmenet adja-e, addig egy szupravezető elektróda alkalmazásával, az NS kontaktus differenciálisvezetőképesség-görbéje alapján ez egyértelműen megállapítható. Erre mutatok példát a 10. fejezetben.

Érdemes megemlíteni, hogy az Andrejev-visszaverődés 2.12. ábrán szemléltetett folyamata csak akkor működik, ha a normál fémben azonos mértékben találhatók fel és le spinű elektronok, egy ferromágneses (F) fémben azonban ez nem teljesül. Egy tökéletes ferromágnesben, azaz amikor csak fel spinű elektronok találhatók a Fermi-energiánál az Andrejev-visszaverődés tiltott, azaz zérus feszültségnél és zérus hőmérsékleten az FS kontaktus vezetőképessége zérusra csökken. Egy tetszőleges ferromágnesben az áramot felbonthatjuk fel illetve le spinű áramkomponensre, $I = I^{\uparrow} + I^{\downarrow}$, mely alapján a töltéshordozók spinpolarizációját

$$P_C = \frac{I^{\uparrow} - I^{\downarrow}}{I^{\uparrow} + I^{\downarrow}} \tag{2.8}$$

képlettel definiálhatjuk. Tökéletes transzmisszió ($\mathcal{T} = 1$) és zérus hőmérséklet esetén egy FS kontaktus zérus feszültségnél vett vezetőképessége egyszerűen $G_{\rm FS}(V = 0) = 2(1 - P_C)$ [87]. Tetszőleges transzmissziónál a zérus feszültségnél vett vezetőképesség alapján nem tudunk különbséget tenni egy rosszul transzmittáló de polarizálatlan, illetve egy jól transzmittáló, de erősen spinpolarizált kontaktus között. A teljes differenciálisvezetőképességgörbe illesztése alapján azonban \mathcal{T} és P_C értéke egyaránt meghatározható [86,88,89]. A legszembeötlőbb különbség abban jelentkezik, hogy nagy spinpolarizáció ($P_C \approx 1$) esetén az Andrejev-reflexió tiltott, azaz $eV < \Delta$ feszültségnél zérus vezetőképességet, $eV > \Delta$

dc_885_14



2.13. ábra. (a) NS kontaktus differenciálisvezetőképesség-görbéje a BTK elmélet alapján [85] zérus hőmérséklet, zérus spinpolarizáció, és $\mathcal{T} = 1$ (kék) ill. $\mathcal{T} = 0.1$ (narancssárga) transzmisszió mellett. (b) Differenciálisvezetőképesség-görbe zérus hőmérséklet, tökéletes transzmisszió és $P_C =$ 0 (kék) ill. $P_C = 1$ (narancssárga) spinpolarizáció mellett a módosított BTK elmélet alapján [86].

esetén pedig kizárólag a normál vezetőképességet látjuk (2.13./b ábra narancssárga görbe), míg polarizátlan, de kis transzmissziójú nontaktus esetén $eV \gtrsim \Delta$ feszültségnél a normál vezetés mellett Andrejev-reflexió is jelentkezik, azaz $eV \approx \Delta$ környékén a differenciális vezetőképesség lényegesen megnő a normál vezetőképességhez képest (2.13./a ábra nanrancssárga görbe). Ezt kihasználva a 11. fejezetben nanométeres skálájú FS kontaktusok spinpolarizációját vizsgáló saját kísérleteket mutatok be.

A vizsgált nanoszerkezet transzmissziós együtthatóiról még több információt nyerhetünk, ha a vizsgált nanokontaktust *két* szupravezető elektróda közé helyezzük. Egy szupravezető alagútátmenet – azaz két szupravezető elektróda közötti $\mathcal{T} \ll 1$ transzmissziós valószínűségű szórócentrum – feszültség–áram-karakterisztikája jól ismert. Mivel a szupravezető energiarés alatti kvázirészecske állapotok mind betöltöttek, ezért a bal oldalról induló kvázirészecske csak úgy tud átjutni egy jobb oldali betöltetlen kvázirészecske állapotba, ha az alagutazás közben legalább az energiarésnek megfelelő energiát nyer, azaz ha $eV > 2\Delta$ (lásd 2.14. ábra '1e' feliratú betét). Ennek megfelelően a szupravezető alagútátmenet árama $eV < 2\Delta$ feszültség esetén zérus, $eV \ge 2\Delta$ feszültségnél pedig véges értékre ugrik. (A kísérletben feszültséggenerátoros meghajtást alkalmazunk, és a zérus feszültségnél tapasztalható Josephson-áramtól eltekintünk.).

Nem túl kicsi transzmissziós valószínűség esetén azonban magasabbrendű folyamatok is elképzelhetőek (lásd 2.14. ábra '2e' és '3e' feliratú betéteit). A bal oldalról elinduló kvázirészecske \mathcal{T} valószínűséggel átjut a szórócentrumon és eV energianyereség után eléri a jobb oldali szupravezető elektródát. Ott $eV < 2\Delta$ esetén Andrejev-reflektálódik, és az így keletkező lyuk megint \mathcal{T} valószínűséggel, illetve a pozitív töltés miatt eV energianye-



2.14. ábra. Két szupravezető elektróda közötti egycsatornás, $\mathcal{T} = 0.3$ transzmissziós valószínűségű kontaktus feszültség-áram-karakterisztikája feszültséggenerátoros meghajtásban (piros görbe), illetve a 2 Δ , 2 Δ /2 és 2 Δ /3 küszöbfeszültségek felett jelentkező, egy, két és három elektrontöltés transzmissziójával járó folyamatok szemléltetése [84].

reséggel visszajut a bal oldali elektródához. Ha a teljes energianyereség (2eV) nagyobb a szupravezető energiarésnél (2 Δ), akkor az Andrejev-reflektálódott lyuk egy energiarés feletti betöltetlen állapotba érkezik, azaz ezen másodrendű, \mathcal{T}^2 valószínűségű folyamat $eV \geq 2\Delta/2$ esetén ad véges áramot. Hasonlóan belátható, hogy egy *n*-ed rendű, \mathcal{T}^n valószínűségű folyamat $eV \geq 2\Delta/n$ feszültség esetén ad véges áramot.

A fentiek alapján megállapítható, hogy többszörös Andrejev visszaverődéseknek köszönhetően a két szupravezető közé helyezett nanokontaktus I(V) görbéjében éles struktúrák alakulnak ki a szupravezető tiltott sáv tört részeinél (2.14. ábra piros görbe). Ezen ún. subgap-struktúrák illesztéséből a teljes mezoszkópikus PIN-kód meghatározható [88,90]. A subgap-módszer segítségével sikerült kísérletileg is bizonyítani, hogy az egyatomos kontaktus nyitott csatornáinak a száma a vezetésben részt vevő elektronpályák számával van kapcsolatban [65,67]: *p*-fémek esetén (pl. Al, Sn, Pb) három, *d*-fémek esetén (pl. Nb) pedig öt nyitott vezetési csatorna járul hozzá az egyatomos kontaktus vezetőképességéhez. A subgap-módszerrel végzett saját méréseket a 7. fejezetben ismertetem.

2.4. Inelasztikus gerjesztések vizsgálata

A Landauer-formula alapvetően az elasztikus, azaz energiacserével nem járó szóródási folyamatokra jellemző transzmissziós valószínűségek és a vezetőképesség között teremt kapcsolatot. Vizsgáljuk meg egy egyszerű gondolatmenettel, hogy mi történik akkor, ha a kontaktusban az elektronok inelasztikus szóródást is szenvedhetnek, például a kontaktusba kötött molekulának egy $\hbar\omega$ energiájú rezgési módusát gerjeszthetik. Az egyszerűség kedvéért tételezzünk fel zérus hőmérsékletet, illetve azt, hogy a rezgési módus mindig alapállapotban van, azaz az elektronok csak gerjeszteni tudják, energiát nem tudnak elnyelni tőle. A kontaktusra feszültséget kapcsolva a bal oldali elektróda μ_1 , a jobb oldali pedig μ_2 kémiai potenciállal írható le, ahol $\mu_1 - \mu_2 = eV$. Számoljunk egyetlen vezetési csatornával, melyet egy ideális nanovezeték közepén elhelyezett \mathcal{T} átmeneti valószínűségű szórócentrummal modellezünk. A modellt, a szórócentrum két oldalán a különböző elektronállapotok betöltöttségi valószínűségét, és a differenciális vezetőképesség feszültségfüggését a 2.15. ábra szemlélteti. Értelemszerűen μ_2 kémiai potenciálig a szórócentrum mindkét oldalán az összes elektronállapot 1 valószínűséggel betöltött. A szórócentrum bal oldalán a pozitív k-val rendelkező (+k) állapotok 1 valószínűséggel μ_1 kémiai potenciálig betöltöttek, míg a negatív hullámszámú (-k) állapotok $\mathcal{R} = 1 - \mathcal{T}$ valószínűséggel betöltöttek μ_1 és μ_2 között. A szórócentrum jobb oldalán a -k állapotok μ_2 felett betöltetlenek, míg a +k állapotok μ_2 és μ_1 között \mathcal{T} valószínűséggel betöltöttek. Ha kis perturbációként figyelembe vesszük az inelasztikus szóródásokat is, akkor olyan folyamatokat kell keresnünk, melyeknél egy bejövő elektron $\hbar\omega$ energiaveszteség mellett egy betöltetlen állapotba szóródik. A végállapot csak μ_2 felett lehet betöltetlen, így csak a $\mu_2 + \hbar \omega$ és μ_1 energiák közötti $eV - \hbar\omega$ szélességű energiatartományból választhatunk kiinduló állapotokat, illetve $eV < \hbar\omega$ esetén az inelasztikus szórás nem lehetséges. Összességében az inelasztikus szórások miatti áramkorrekció $eV < \hbar\omega$ esetén zérus, $eV > \hbar\omega$ esetén pedig egy egyszerű becsléssel

$$\delta I^{\text{in}} \sim \left(eV - \hbar\omega\right) \left(\left(1 - \mathcal{T}\right) - \left(1 - \mathcal{R}\right)\right) = \left(eV - \hbar\omega\right) \left(1 - 2\mathcal{T}\right)$$

formában írható, ahol $1-\mathcal{T}$ annak a valószínűsége, hogy az előre szóródó (pozitív áramkorrekciót adó) elektronok jobb oldali +k végállapota betöltetlen, míg $1-\mathcal{R}$ a visszaszóródó elektronok bal oldali -k végállapotának betöltetlenségi valószínűsége. Mindezek alapján a kontaktus differenciális vezetőképessége $eV = \hbar\omega$ -nál $1 - 2\mathcal{T}$ -vel arányosan változik, azaz $\mathcal{T} > 0.5$ esetén csökken, $\mathcal{T} < 0.5$ esetén pedig nő, ahogy ezt a 2.15. ábra bal, illetve jobb oldala szemlélteti.

Ez a végletekig egyszerűsített modell meglepően jól írja le az egyetlen molekulából álló kontaktusok inelasztikus gerjesztésit. A 2.16. ábra egy $G \approx 1 \,\mathrm{G}_0$ vezetőképességű platina-hidrogén kontaktus differenciális vezetőképességét mutatja a feszültség függvényében. A vezetőképesség $V \approx 63.5 \,\mathrm{mV}$ feszültségnél valóban egy lépcsőszerű csökkenést mutat, feltehetően egy rezgési módus gerjesztése miatt. A vezetőképesség-változáshoz

dc_885_14



2.15. ábra. Inelasztikus szórás vezetőképességre gyakorolt hatása egy egyszerű modellrendszerben. A két elektródát egy egycsatornás kvantumvezeték köti össze. A vezeték közepén egy \mathcal{T} transzmissziós valószínűségű szórócentrum (pl. molekuláris kontaktus) található, melyen áthaladva az elektron kis valószínűséggel egy $\hbar \omega$ energiájú rezgési módust is gerjeszthet. Alul középen a különböző energiájú és haladási irányű elektronállapotok betöltöttségi valószínűsége látható a szórócentrum bal, ill. jobb oldalán. A nanovezetékre kapcsolt feszültség miatt a két elektróda kémia potenciálja eltér, $\mu_1 - \mu_2 = eV$. A bal, illetve jobb oldali ábra a differenciális vezetőképesség feszültségfüggését szemlélteti $\mathcal{T} > 0.5$, illetve $\mathcal{T} < 0.5$ transzmissziós valószínűség esetén.

tartozó $\approx 63.5 \text{ meV}$ energia lényegesen magasabb, mint a platinaelektródák fononmódusainak gerjesztési energiája ($\approx 10 - 20 \text{ meV}$) [91], ami összhangban van azzal, hogy a kis tömegű hidrogénmolekulát gerjesztjük. Erős bizonyítékot arra, hogy valóban egy rezgési módus gerjesztését látjuk a kísérletben az izotóp-effektus vizsgálata adhat: R.H.M. Smit és szerzőtársai mérései alapján a hidrogénmolekulát D₂ molekulával lecserélve valóban a tömegváltozásnak megfelelően változik a rezgési energia. Ráadásul a HD molekulák rezgési energiája a H₂ és D₂ molekulák rezgési energiái között van, ami erős bizonyíték arra, hogy valóban egy molekula rezgéseit látjuk, és nem disszociált H vagy D atomokét [52,92].

Különböző rezgési módusok gerjesztési energiái komplex szerves molekulákon is meghatározhatók a feszültség–áram-karakterisztikákból, ebben az esetben $\mathcal{T} \ll 1$ miatt a differenciális vezetőképesség valóban megnő ahogy eV a gerjesztési energia fölé nő [93–97]. Ezt a határesetet hívják inelasztikus elektronalagutazási spektroszkópiának, míg az előbbi $\mathcal{T} \approx 1$ határesetet pontkontaktus-spektroszkópiának.

Érdemes megemlíteni, hogy a pozitív, ill. negatív differenciális vezetőképesség változás közötti átmenet kísérletileg is kimutatható $\mathcal{T} \approx 0.5$ transzmissziónál [98,99].

A rezgési módusok mellett egyéb inelasztikus gerjesztések is megjelennek, a tapasztalat szerint molekuláris kontaktusok gyakran mutatnak negatív differenciális vezetőképességet (2.1./e ábra), mely egy erősen kötött molekuláris állapot több, gyengén kötött állapotba való gerjesztésével magyarázható (lásd 6. fejezet).

dc_885_14



2.16. ábra. Platina-hidrogén kontaktus differenciálisvezetőképesség-görbéje (felül) és annak feszültség szerinti deriváltja (alul). A differenciális vezetőképesség $\pm 63.5 \text{ mV}$ feszültség körül egy lépcsőszerű csökkenést mutat, mely egy rezgési módus gerjesztésére utal [52].

2.5. Vezetőképesség-görbék statisztikai vizsgálata

Az előbbiekben ismertetett módszerek hasznos információt szolgáltatnak a vizsgált atomi és molekuláris kontaktusokról, azonban alkalmazásuk speciális körülményeket, elsősorban alacsony hőmérsékletet és kiemelkedő stabilitást igényel. Bizonyos molekuláris méréseknél az alacsonyhőmérsékleti mérések csak nagyon nehezen, vagy egyáltalán nem valósíthatóak meg, így az információszerzés alapvető forrása a vezetőképesség-görbék vizsgálata. A vezetőképesség-görbék azonban lényegesen több információt tartalmaznak, mint a belőlük készített hisztogram, így a vezetőképesség-görbék megfelelően megválasztott statisztikai analízisével a hisztogramon túlmutató információ nyerhető.

A vezetőképesség-hisztogramokon túlmutató vizsgálati módszerekre egy látványos példa a vezetőképesség-görbék platóhosszúság-analízise, mely egyértelmű bizonyítékot adott arra, hogy bizonyos anyagokban egy egyatomos kontaktus a további széthúzás hatására nem szakad el, hanem akár 5-6 atom hosszúságú atomláncok keletkezhetnek [100,101]. A 2.17. ábra bal oldalán arany nanovezetékek vezetőképesség-görbéi láthatók. Elszakított kontaktus alagútáramának mérése alapján a mérőrendszer kalibrálható, azaz a kontaktus széthúzását kontroláló piezofeszültség átváltható valós elmozdulássá [102]. A.I. Yanson és szerzőtársai megfigyelték, hogy a vezetőképesség-kvantum környékén található utolsó



2.17. ábra. Bal oldal: arany nanokontaktus szakítása közben felvett vezetőképesség-görbe. Az utolsó, $G = 1 G_0$ vezetőképességnél jelentkező plató hosszúsága mintegy 20 Å, ami lényegesen nagyobb két szomszédos aranyatom távolságánál. Jobb oldal: az utolsó, $G = 1 G_0$ vezetőképességnél jelentkező plató hosszúságának statisztikai eloszlása 100000 vezetőképesség-görbe alapján. Az ekvidisztáns, ≈ 2.5 Å távolságonként jelentkező csúcsok az atomi láncképződést demonstrálják, a különböző csúcsok különböző számú atomot tartalmazó lánc elszakadását jelzik. A betét egy atomláncot szemléltet [100].

vezetőképesség-plató hossza akár többszöröse is lehet egy tipikus atom-atom-távolságnak, így ez a plató nehezen magyarázható egy egyatomos kontaktus elszakadásával. Érdemes az utolsó plató hosszát statisztikailag vizsgálni, azaz felrajzolni a különböző platóhosszúságok statisztikai eloszlását, az ún. platóhosszúság-hisztogramot (2.17. ábra jobb oldal). Arany nanovezetékek platóhosszúság-hisztogramja ekvidisztáns, 2.5 Å távolságonként csúcsokat mutat, ami arra utal, hogy egy egyatomos aranykontaktus nem szakad el, hanem egy aranylánc keletkezik (2.17. ábra betétje jobb oldalon), melyben két szomszédos atom távolsága a platóhosszúság-hisztogram szomszédos csúcsainak távolságával azonosítható [100]. Későbbi mérések megmutatták, hogy hasonló atomi láncképződés platina-, illetve iridiumkontaktusokban is megfigyelhető; illetve hogy molekulák jelenléte kifejezetten segítheti a láncképződést [103, 104], akár a kontaktusba kötődött molekulán keresztül is lehet láncot húzni **[8, 9]**. Ezen területen végzett méréseinkről a 8. fejezetben számolok be részletesen.

Molekuláris kontaktusok vizsgálata kapcsán egy további hasznos vizsgálati módszer került bevezetésre, az ún. kétdimenziós vezetőképességgörbe-hisztogram [62, 105], melyet a 2.18. ábrán saját, tiszta platina kontaktusokon végzett mérés segítségével szemléltetek. A módszer lényege, hogy a vezetőképesség-görbéket egy $G_{\rm ref}$ referencia vezetőképességértéknél összetoljuk, azaz minden vezetőképesség-görbe elmozdulástengelyének ott lesz a zéruspontja, ahol a görbe metszi a $G_{\rm ref}$ vezetőképességet (2.18./b ábra). Ezután az összes görbét felrajzoljuk egy ábrára a vezetőképesség és az elmozdulás függvényében, és megszá-

dc_885_14



2.18. ábra. Kétdimenziós vezetőképességgörbe-hisztogramok készítése. (b): Tiszta platinakontaktusok vezetőképesség-görbéi összetolva, azaz az elmozdulástengely zéruspontját oda tesszük, ahol a görbék a G_{ref} vezetőképességet metszik. (c): Az összes vezetőképesség-görbe alapján felrajzolt kétdimenziós hisztogram az elmozdulás, illetve a vezetőképesség függvényében (lásd szöveg). A kétdimenziós hisztogramot a vezetőképesség-tengelyre vetítve a hagyományos vezetőképességhisztogramot kapjuk meg (a).

moljuk, hogy ezen ábra különböző pixeleiben az összes görbéből együttvéve hány mérési pont található. Az így kapott kétdimenziós hisztogram (2.18./c ábra) egyszerre szemlélteti a több ezer vezetőképesség-görbe átlagos viselkedését, illetve az átlagtól vett tipikus eltérését (szórását). Természetesen a kétdimenziós hisztogramot a vezetőképesség-tengelyre vetítve magát a vezetőképesség-hisztogramot kapjuk meg (2.18./a ábra). Érdemes megjegyezni, hogy platinakontaktusok kétdimenziós vezetőképességgörbe-hisztogramjában is látszik a 2.5 Å elmozdulásnak megfelelő periodicitás, mely az atomi láncképződést jelzi (2.18./c ábra). A kétdimenziós vezetőképességgörbe-hisztogram napjainkban a molekuláris kontaktusok alapvető vizsgálati módszerei közé tartozik. Ezen módszer továbbfejlesztéséhez kapcsolódó saját eredményekről a 8. fejezetben számolok be.

A 9. fejezetben egy további, saját fejlesztésű vizsgálati módszert mutatok be, mely a vezetőképesség-görbék keresztkorrelációanalízisén alapul (2.1./f ábra). A korrelációanalízis segítségével a kialakuló atomi konfigurációk egymáshoz való viszonyát lehet vizsgálni, például megállapítható, hogy két atomi konfiguráció együtt szeret-e kialakulni, vagy ellenkezőleg, az egyik konfiguráció kialakulása kizárja a másik konfigurációét.

2.6. További kísérleti módszerek

A fentiekben összefoglalt mérési eljárások mellett még számos módszer áll rendelkezésre atomi és molekuláris kontaktusok vizsgálatára, melyekről kiváló összefoglalást ad a *Molecular Electronics, An Introduction to Theory and Experiment* című könyv [38], il-

letve a *Single-molecule junctions beyond electronic transport* című összefoglaló cikk [39], így csak röviden térek ki a legfontosabb irányokra:

- Molekuláris nanokontaktusok vizsgálatánál egyre általánosabban elterjedt módszer az erő és a vezetőképesség együttes mérése, mely sokkal teljesebb képet ad az egymolekulás kontaktusok viselkedéséről, mint az egyszerű vezetőképesség-mérések [51,106–111], [12].
- Molekuláris kontaktusoknál tipikusan a legmagasabb betöltött molekulapálya (HOMO) illetve a legalacsonyabb betöltetlen molekulapálya (LUMO) közötti energiarésen belül található az elektródák Fermi-energiája. A transzport jellegének vizsgálata szempontjából alapvető jelentőségűek a termofeszültség mérések, hiszen a termofeszültség a transzmissziós együttható energia szerinti deriváltjával arányos $(S \sim -\partial \mathcal{T}(\varepsilon)/\partial \varepsilon|_{\varepsilon_F})$, így a termofeszültség előjeléből megállapítható, hogy a transzport alapvetően a HOMO vagy a LUMO állapoton keresztül történik-e [112–117].
- Napjainkban egyre elterjedtebbek a molekuláris nanokontaktusok optikai vizsgálatai. A nanokontaktusban kialakuló felületi plazmonok sok nagyságrenddel felerősíthetik a kontaktusba kötött molekulák Raman-jelét, így reális lehetőség az, hogy egyedi molekulákon lehessen Raman-spektroszkópiai méréseket végezni [118–123]. Szintén egy érdekes lehetőség két állapot között fénnyel kapcsolható molekulák vizsgálata [124–128].
- Egy külön kutatási terület az egyedi molekulákból készített egyelektrontranzisztorok (kvantumpöttyök) vizsgálata, melyekben a molekula töltésállapota egy kapuelektróda segítségével hangolható [129–136]. Ezen háromterminálos elrendezések olyan kísérleteket tesznek lehetővé, mint egy egyedi mágneses molekula spinállapotának változtatása a kapuelektróda potenciáljának segítségével [136].

3. fejezet

Atomi méretű kontaktusok létrehozására alkalmas mérőrendszerek fejlesztése

Ebben a fejezetben azokat a saját fejlesztésű mérőrendszereket ismertetem, melyek lehetővé tették a későbbiekben tárgyalt kísérletek elvégzését. Először az általunk is használt mechanikusan szabályozható törőkontaktus (Mechanically Controllable Break Junction, MCBJ) technika alapjait mutatom be, illetve azt a két saját tervezésű mérőrendszert, mellyel ezen elv alapján lehet atomi méretű kontaktusokat létrehozni. Külön kitérek a molekulák kontaktálására kifejlesztett mérőrendszerünk bemutatására. Ezután heterokontaktusok létrehozására fejlesztett mérőrendszereinket ismertetem, melyekkel két különböző anyag között is létrehozható nanométeres skálájú kontaktus egy pásztázó alagútmikroszkóphoz hasonló tű-minta-elrendezésben, alacsony és szobahőmérsékleten egyaránt. Végül egy jelenleg is folyamatban lévő fejlesztésre térek ki, melynek keretében egy kombinált alacsonyhőmérsékleti pásztázó alagútmikroszkóp – atomerő-mikroszkóp rendszert építünk.

3.1. Atomi méretű kontaktusok létrehozása MCBJ technikával

Atomi méretű nanovezetékek tanulmányozásához egy olyan eszközre van szükség, amellyel egy egyetlen vagy pár atomból álló kontaktus hosszú időn keresztül stabilan tartható. Erre a célra kiválóan alkalmas az ún. mechanikusan szabályozható törőkontaktustechnika [41]. Ez a módszer is egy fémszál szétszakításán alapul, azonban ez egy speciális elrendezésben történik.

A fémszálat két ragasztópötty segítségével egy laprugó tetejére rögzítjük, és a két rögzítési pont között egy penge segítségével elvékonyítjuk. Ezután a laprugót behelyezzük



3.1. ábra. Bal oldalon az MCBJ technika elve látható. Egy laprugóra rögzített fémszálat szakítunk el a laprugó piezomozgatóval, ill. differenciális csavarral történő hajlítása segítségével. Jobb oldalon a laprugóra rögzített minta részletei láthatók. Két ragasztópöttyel ónpadkák tetejére rögzítjük a nagytisztaságú fémszálat. A két rögzítési pont között egy penge segítségével bevékonyítjuk a szálat.

egy mintatartóba, mely a rugó két végét megtámasztja, középen pedig egy tengely segítségével hajlíthatjuk a rugót (3.1. ábra). Egyszerű számolással megmutatható, hogy ha a rugó közepét Δx elmozdulással megnyomjuk, akkor a két ragasztási pont között a két elektródát csak Δx -nél lényegesen kisebb mértékben (Δz) távolítjuk el egymáshoz képest. A fenti módszer szerint kézzel előkészített minták esetén mintegy $\Delta x/\Delta z = 100$ -as áttétel érhető el. Ezen elvnek köszönhetően a mérőrendszerben keletkező tetszőleges mechanikai deformáció, hőtágulás vagy rezgés a fémszál két oldalának elmozdulásában csak jelentősen csökkentett mértékben jelenik meg.

A laprugót egy mechanikus csavarszerkezet segítségével meghajlítva szakítjuk el a fémszálat, majd ezután egy piezomozgató segítségével tudjuk finoman hangolni az elektródák távolságát. Ezen módszer segítségével egy kiemelkedő stabilitású mérőrendszert lehet létrehozni, melyben az elektródák távolsága egy pásztázó alagútmikroszkópnál lényegesen pontosabban stabilan tartható. A stabilitás tovább növelhető, ha az egész mérőrendszert folyékonyhélium-környezetbe helyezzük. A folyékonyhélium-fürdőben a mérőrendszer egy nagyon stabil, a hélium forráspontjának megfelelő hőmérsékleten tartható, így kevésbé kell számítani hőtágulásból adódó elmozdulásokra, melyek alacsony hőmérsékleten amúgy is lényegesen kisebbek a hőtágulási együttható jelentős hőmérsékletfüggése miatt. A folyékonyhélium-környezetnek további előnye, hogy ilyen alacsony hőmérsékleten minden más gáz megfagy, így a mérőrendszert egy vákuumtérbe helyezve az ultranagy vákuumot (UHV) biztosító berendezéseknél is lényegesen tisztább környezet hozható létre.



3.2. ábra. (a): A PhD tevékenységem során készült MCBJ mérőrendszer fényképei és számítógépes modellje. (b): Az elektródatávolság kalibrációja és a mérőrendszer stabilitásának mérése az alagútáram exponenciális változásának segítségével.

Mivel a mintát in-situ ebben a tiszta környezetben szakítjuk el, nem kell aggódni a frissen szakított felületek elszennyeződése miatt.

Doktori munkám jelentős részét képezte egy, a fenti elven alapuló mérőrendszer fejlesztése [137]. Az elkészült mérőrendszer fényképei illetve CAD szoftverrel készült tervei a 3.2./a ábrán láthatók.

A mérőrendszer stabilitását a 3.2./b ábra szemlélteti, melyen egy szétszakított kontaktus két oldala között folyó kvantummechanikai alagútáram látszik a piezofeszültség függvényében. Jól látható, hogy a várakozásnak megfelelően az alagútáram exponenciálisan csökkenő függvénye az elektródák távolságának. Az exponenciális csökkenés meredekségét az elektron töltése és tömege, illetve az adott fémre jellemző kilépési munka határozza meg. Kiszámolható, hogy aranyelektródák esetén, vákuumban az alagútáram egy nagyságrenddel történő megváltozása mintegy 1 Å elmozdulásnak felel meg. Ez alapján a piezofeszültség rögzített értéke mellett megmérhető az elektródák relatív elmozdulása az idő függvényében. Az ábrán látható mérés szerint tíz perces időskálán az elektródák távolsága csak pár pikométerrel, azaz egy tipikus atom-atom távolság kevesebb, mint egyszázad részével változott.

Érdemes megemlíteni, hogy a 3.2./b ábrán szemléltetett kiemelkedő stabilitás csak alacsony hőmérékleten érhető el, azonban a vezetőképesség-hisztogramok szobahőmérsékleten is tanulmányozhatók. Ezt kihasználva a közelmúltban egy egyszerű, demonstrációs célú törőkontaktus eszközt is fejlesztettünk, mellyel a lépcsőzetes vezetőképesség-görbéken keresztül az anyag atomi felépítése demonstrálható, illetve a távolsággal exponenciálisan változó alagútáram szemléltethető.

3.2. Molekulák adagolására alkalmas mérőrendszer fejlesztése

Doktori fokozatom megszerzése után az MCBJ mérőrendszer továbbfejlesztésén dolgoztunk azzal a céllal, hogy lehetőség nyíljon molekulák kontrollált adagolására, és molekuláris kontaktusok vizsgálatára. Ezen cél érdekében egy új mérőrendszert fejlesztettünk [138, 139], melyben a mechanikai mozgatás is egy újszerű elv alapján történik. Az elrendezés elve a 3.3. ábrán látható. A laprugó két szélét egy "U" keresztmetszetű tartó támasztja alá, mely egy piezokerámia segítségével mozgatható. A laprugó közepét a másik oldalról egy íves elem nyomja, mely egy másik laprugón keresztül csatlakozik a mintatartó testéhez. Ez az elem egy kúpos tengely segítségével mozgatható, melyet egy finommenettel tudunk ki, illetve betekerni. A kúp sugara a 25 mm-es hossza mentén 2.5 mm-t nő, a finommenet menetemelkedése pedig 0.5 mm, így a tengely 1 fokos elfordítása közben a mintát rögzítő laprugó közepe mintegy 140 nm-el mozdul el. A finom mechanikai mozgatásra azért van szükség, mert a piezomozgató maximális elmozdulása alacsony hőmérsékleten kevesebb, mint 1 μ m, így a mechanikai mozgatással is 1 μ m-nél jelentősen jobb felbontást kell elérni. A mintatartó "alsó" része egy indium tömítésű vákuumsapkával lezárható, és folyékony héliumba helyezhető. A héliumba helyezett mintateret négy cső köti össze a felső résszel, ahol az elektromos átvezetések, a vákuumcsapok, illetve a tengely forgatófeje található. Az egyik csőben a tengely, a másikban a piezo vezetékei, a harmadikban pedig a mintavezetékek jutnak el az alsó részbe. A negyedik csőben egy belső cső helvezkedik el. mely egy thermocoax fűtőszál segítségével fűthető. Ez a fűthető cső szolgál a molekulák adagolására, hiszen 4.2K-nél jelentősen magasabb fagyáspontú gázok fűtés nélkül nem tudnának eljutni a mintához. A fűthető cső végén egy lyuk található, mely a minta felé irányítja a leérkező molekulákat. A minta és a lyuk között egy elektromágnes segítségével nyitható rést helveztünk el, mellyel a minta elzárható a kapilláristól akkor, amikor éppen nem engedünk be molekulákat (3.3. ábra). Ez a zárható rés segít kiküszöbölni azt, hogy nemkívánt molekulák jussanak a kontaktushoz.

A mintatartó egy vákuumrendszerhez kapcsolódik, melyen keresztül a molekulákat a mintatérbe adagolhatjuk. A vákuumrendszer fényképét a 3.3. ábra mutatja. A vákuumrendszeren keresztül egy turbomolekuláris szivattyú segítségével szívjuk mind a minta vákuumterét, mind közvetlenül a fűthető csövet. A molekulaadagoló cső szívása egy vákuumcsap segítségével leállítható, és ekkor egy nagytisztaságú tartályból egy elektromágnessel szabályozható tűszelepen keresztül juttathatunk molekulákat a fűthető csövön keresztül a mintához. Ezen molekulaadagoló rendszer segítségével vizsgáltuk szénmonoxid



3.3. ábra. Jobb oldalon a molekulaadagolásra is alkalmas, PhD tevékenységem óta épített MCBJ mérőrendszer számítógépes modellje látszik. Bal oldalon a folyékonyhélium-tárolóba helyezett mérőrendszer, illetve a hozzá kapcsolódó vákuumrendszer fényképe látható. Az alsó ábra a fűthető cső végét és a mintát elválasztó, elektromágnes segítségével nyitható rést szemlélteti.

molekulák és platina-, illetve ezüstkontaktusok kölcsönhatását (8. és 9. fejezet). Hidrogénmolekulák és fémelektródák kölcsönhatásának vizsgálatához (5., 6., 7. és 8. fejezet) nem feltétlenül szükséges a molekulaadagoló rendszer, hiszen a hidrogén 4.2K hőmérsékleten is véges gőznyomással rendelkezik, így fűthető cső nélkül is eljuttatható a mintához.

Bizonyos méréseket (például a 7. fejezetben ismertetett szupravezető subgap-struktúra méréseket) kifejezetten alacsony zajszint mellett kell elvégezni, hiszen a mintához lejutó (akár rádió vagy mikrohullámú frekvenciájú) zavaró jelek a mintára adott feszültséghez hozzáadódnak, így a vizsgált nemlineáris jelenségeket könnyen elmossák a feszültségáram-karakterisztikában. Ezen jelek kiküszöbölése érdekében kifejezetten fontos a mérőrendszer megfelelő árnyékolása, és a megfelelő zajszűrési technikák alkalmazása. Ezen célt szolgálják a mintához közel elhelyezett passzív RC aluláteresztő szűrők, melyek ala-
csonyabb frekvenciákon effektív zajszűrést biztosítanak, a mikrohullámú frekvenciák felé haladva azonban már elkezdenek átvezetni. További zajszűrést lehet elérni a mintához lemenő vezetékek megfelelő megválasztásával. A mintatartónkban egy *Lake Shore* gyártmányú foszforbronzból készült csavart érpárú vezetéket használunk. A csavart érpár előnye, hogy a két vezeték között nem tud jelentős mágneses fluxus keletkezni, így a mágneses indukcióval keletkező zajok effektíven kiküszöbölhetők. Ezen kívül a viszonylag nagy ellenállása és a két vezeték egymás közötti kapacitása egy olyan aluláteresztő RC szűrőt alkot, mely a drót két vége közötti nagy távolságnak köszönhetően mikrohullámú frekvenciákon sem vezet át. A csavartérpár-vezeték egy külön rozsdamentes csőben jut el a mintához, így az egyéb vezetékektől (például piezo- vagy hőmérővezetékek) elhanyagolható az áthallás. Ezen elrendezés segítségével mintegy 70 μ V-os zajszintet sikerült elérni 4.2K-es hőmérsékleten.

3.3. Heterokontaktusok létrehozására alkalmas mérőrendszerek fejlesztése

Az MCBJ technikával végzett méréseknél nagy előny a kiemelkedő stabilitás, illetve a frissen szakított felületek, melyek a kriogenikus vákuumban hosszú időn keresztül stabilan tarthatók. Ugyanez azonban korlátozást is jelent, hiszen az in-situ szakítás miatt csak két azonos anyagú elektróda között végezhetünk méréseket. Számos jelenség vizsgálatánál hasznos lehet különböző anyagból készült elektródák alkalmazása. Erre mutat egy példát a 11. fejezet, melyben szupravezető tűk és ferromágneses minták közötti nanokontaktusokon végzett méréseinket ismertetem. Ez a módszer lehetőséget nyújt a ferromágneses rendszerekben kialakuló spinpolarizáció lokális, nanométeres skálájú vizsgálatára. Ugyancsak érdekes terület két különböző anyag között kialakított ionos vezető rétegekben tapasztalható kapcsolási folyamatok vizsgálata (10. fejezet), melynek segítségével memóriaelemként működő nanokontaktusok hozhatók létre. Ezen jelenségek vizsgálatához – az MCBJ technikával szerzett tapasztalatok alapján – egy heterokontaktusok létrehozására alkalmas mérőrendszert építettünk [140], melynek segítségével egy tű és egy minta között hozhatók létre nagystabilitású, akár atomi méretű kontaktusok.

Első lépésként egy alacsonyhőmérsékleti mérésekre alkalmas mérőrendszert fejlesztettünk, melynek számítógépes modelljét és fényképét a 3.4. ábra szemlélteti. A mérőrendszer elrendezése a 3.3. ábrán bemutatott MCBJ mérőrendszer elvét követi, azzal a különbséggel, hogy a kúpos tengely közvetlenül a tűként használt elektródát mozgatja, a mintaként használt elektróda pedig a piezomozgató tetején kerül elhelyezésre. Ennél a mérőrendszernél egy háromdimenziós mozgatást lehetővé tevő piezoegységet használunk, mely a kontaktus kialakításához szükséges z-irányú mozgatás mellett lehetővé teszi, hogy a nanokontaktust a mintafelület különböző pontjain hozzuk létre. Ezen mérőrendszerrel



3.4. ábra. Alacsonyhőmérsékleti heterokontaktusok létrehozására alkalmas mérőrendszer számítógépes modellje és fényképe. (a): Az egész mintatartó számítógépes modellje. (b)/(c): A mintatartó szobahőmérsékleti / alacsony hőmérsékleti része kinagyítva. (d): Az alacsonyhőmérsékleti mérőfej fényképe. A kúpos tengely felső része egy finommenettel, alsó része pedig egy hengeres megvezetéssel kapcsolódik a mintatartó testéhez. A kúp egy laprugó végén elhelyezett elemet mozgat, melyhez a tűt rögzítjük. A minta a 3D piezomozgató felső lapján kerül elhelyezésre.

végeztük el a 10. és 11. fejezetekben ismertetett alacsonyhőmérsékleti méréseket.

A közelmúltban fejlesztettünk egy szobahőmérsékleti heterokontaktusok létrehozására alkalmas mérőrendszert is (3.5. ábra) [141]. Ezen mérőrendszernél az elsődleges cél a magasfokú mechanikai stabilitás, és a nagyfrekvenciás méréseket lehetővé tevő csatlakozások kialakítása volt. A durva mozgatáshoz egy Attocube ANPz101 típusú inerciális elven működő piezomozgatót használunk, a finom mozgatáshoz pedig egy Piezo Jena MicroTritor 67757 típusú háromdimenziós elmozdulásra alkalmas piezoegységet . A mintatartó piezomozgatókat tartalmazó egysége egy sárgaréz tömbből készített vákuumtérbe helyezhető. A tűhöz és mintához vákuumátvezetéseken keresztül SMA csatlakozókkal ellátott *semirigid* koaxiális kábelek vezetnek, melyek lehetővé teszik ns-os időskálájú mérések elvégzését [14]. Ezen mérőrendszert használtuk a 10. fejezetben ismertetett szobahőmérsékleti mérésekhez.



3.5. ábra. Szobahőmérsékleti heterokontaktusok létrehozására alkalmas mérőrendszer fényképe. (a): Rezgésmentesítő asztalra, illetve hangszigetelő dobozba helyezett mintatartó. (b): A mintatartó felépítése: a sárgaréz vákuumtérbe becsúsztatható egységben található a durva elmozdulásokra (< 5 mm) használt inerciális piezo, és a finom pozícionálásra (< 10 μ m) használt, háromdimenziós elmozdulást lehetővé tevő piezomozgató. Az utóbbi tetejére helyezzük a mintát, illetve az egység felső részében, közvetlenül az SMA csatlakozás alatt rögzíthető a tű.

3.4. Kombinált STM–AFM-mérőrendszer fejlesztése

A fentiekben ismertetett saját fejlesztésű mérőrendszerekkel szerzett tapasztalatok alapján a közelmúltban egy nagyobb szabású fejlesztésbe kezdtünk, melynek a fő célja egy alacsonyhőmérsékleti kombinált STM–AFM-mérőrendszer építése, mellyel atomerőmikroszkóp-üzemmódban nanoáramkörök különböző építőelemei beazonosíthatók, majd pásztázóalagútmikroszkóp-üzemmódban lokális méréseket végezhetünk, példál a 11. fejezetben ismertetett módon egy ferromágneses hibrid nanoszerkezet lokális spinpolarizációját vizsgálhatjuk Andrejev-spektroszkópiával. Az eddigiekben elkészült egy szobahőmérsékleti prototípus eszköz (3.6. ábra), mellyel STM-üzemmódban sikerült atomi felbontást elérni (3.7./a-b ábra), AFM-üzemmódban pedig elektronsugár-litográfiával készült nanoszerkezetet felbontani (3.7./d ábra). STM-üzemmódban a topográfiaméréseket GXSM (Gnome X Scanning Microscopy) nyílt forráskódú vezérlőszoftverrel végezzük, mely SoftDb MK2-A810 típusú vezérlőelektronikához csatlakozik. Az AFM méréseket kvarcórákban használt hangvilla alakú kvarcoszcillátorral végezzük (3.6./e ábra), melynek egyik ágára ragasztjuk a mérésnél használt fémtűt. A tű és a minta kölcsönhatá-

dc_885_14



3.6. ábra. (a-c): Saját fejlesztésű szobahőmérsékleti STM-AFM-mérőrendszer fényképei. (d): A mérőfej számítógépes modellje. A durva közelítéshez Attocube ANPx51 típusú inerciális elven működő piezomozgatót, a pásztázáshoz (X-Y, illetve Z irányú finommozgatáshoz) pedig Physik Instrumente (PI) PICA-shear típusú, nyíróirányban mozgó piezokerámiákból ragasztott, saját összeállítású piezomozgatókat használunk. (e): AFM-üzemmód használatánál az STM-tűt egy nyáklapra felragasztott hangvilla alakú kvarcoszcillátor szabad ágára rögzítjük egy ragasztópöttyel.

sának köszönhetően a kvarcoszcillátor rezonanciafrekvenciája elhangolódik, így az AFMműködéséhez szükséges erőmérés pusztán elektronikus úton, egy Nanonis OC4 típusú oszcillátorvezérlő-egységgel elvégezhető [142].

A közelmúlban a 3.4. ábrán bemutatott alacsonyhőmérsékleti mintatartó módosításával, illetve az előbbiekben ismertetett STM szabályozó elektronika segítségével sikerült alacsonhőmérsékleten is pásztázó alagútmikroszkóp üzemmódban topográfiaméréseket végezni.



3.7. ábra. (a-b): Atomi felbontású kép grafit (HOPG) minta felületéről. (c-d) Elektronsugárlitográfiával készített csíkrendszer képe STM- illetve AFM-üzemmódban.

4. fejezet

Kvantuminterferencia-jelenségek vizsgálata

A 2.1./a ábrán már találkozhattunk vezetőképesség-görbékkel, melyek a vezetőképesség ség lépcsőzetes változását mutatják a kontaktus széthúzása közben. A vezetőképesség, és a kontaktusban ébredő erő egyidejű mérése (2.7. ábra) egyértelmű bizonyítékot adott arra, hogy a vezetőképesség-görbéken látható lapos platók a kontaktus rugalmas megnyújtásának felelnek meg, a hirtelen ugrások pedig atomi átrendeződéseket tükröznek [51]. A jelen fejezetben ismertetett kutatásaink fő célja a vezetőképesség-görbéken megjelenő platók finomszerkezetének a vizsgálata volt. A 4.1./a ábra szemléltet egy aranykontaktuson felvett, kinagyított vezetőképesség-platót. Jól látható, hogy az átlagos $G \approx 0.84 \,\mathrm{G}_0$ vezetőképesség körül pár százalékos oszcilláció tapasztalható. Ezen oszcilláció természetszerűleg származhat a szomszédos atomok közötti átfedés finom részleteinek változásából a kontaktus széthúzása közben. Azonban az oszcillációk eredete lehet a 2.3.2. fejezetben már röviden ismertetett kvantuminterferencia-jelenség is.

A kvantuminterferencia-jelenség alapelvét a 4.1./b ábra szemlélteti. A kontaktuson áthaladó elektronhullám a kontaktus utáni diffúzív tartományban visszaverődik, majd a kontaktuson újból reflektálódik. Az így kialakuló parciális hullám a direkt nyalábbal interferál, és ennek megfelelően befolyásolja a vezetőképességet. Egy valós kontaktusban számos szennyező található, így a vezetőképesség interferencia-korrekciója számos parciális hullám összegéből adódik össze.

Ezt a jelenséget egy egyszerű, egycsatornás kontaktust feltételező modellel szemléltethetjük. Jelöljük a direkt nyaláb transzmisszióját leíró komplex amplitúdót t_0 -al; míg a diffúzív tartományból, majd a kontaktusból visszavert parciális hullám komplex amplitúdóját $e^{ikL_j}|r_0||a_j|e^{\phi_j} \cdot t_0$ -al. Az első exponenciális tag az L_j hosszúságú trajektória mentén vett szabad terjedés fázisát írja le, a_j a diffúzív tartományból vett visszaverődés komplex amplitúdója egy adott j trajektória mentén, r_0 a kontaktuson vett visszaverődés komplex amplitúdója, a második exponenciális tag pedig a_j és r_0 együttes fázisát tartalmazza. A direkt nyaláb transzmissziós valószínűsége, a diffúziv tartományban a reflexió valószínű-

dc_885_14



4.1. ábra. (a): Arany nanokontaktus szakítása közben felvett vezetőképesség-görbe, illetve az utolsó plató finomszerkezetét mutató kinagyított részlet. (b): Atomi méretű kontaktusokban tapasztalható kvantuminterferencia-jelenség alapja: a kontaktuson átjutó elektronhullám egy része visszaverődik az elektróda távolabbi tartományában található szórócentrumokon, majd a kontaktuson újból visszaverődik. Az így kialakuló parciális hullám interferál a direkt nyalábbal, mely a vezetőképesség megváltozásához vezet [1].

sége, illetve a kontaktuson történő reflexió valószínűsége $\mathcal{T}_0 = |t_0|^2$, $\mathcal{A}_j = |a_j|^2$, illetve $\mathcal{R}_0 = |r_0|^2 = 1 - \mathcal{T}_0$. Első rendben csak a direkt nyaláb és a különböző *j* trajektóriákhoz tartozó parciális hullámok interferenciáját vesszük figyelembe, a különböző visszaszórt nyalábok közötti interferenciát elhanyagoljuk. Egyszerű számolás után az eredő transzmissziós valószínűség:

$$\mathcal{T}(z,V) = \mathcal{T}_0(z) + 2\mathcal{T}_0(z)\sqrt{1-\mathcal{T}_0(z)}\sum_j \sqrt{\mathcal{A}_j}\cos\left\{\left(k_F + \frac{eV}{\hbar v_F}\right)L_j + \phi_j\right\}.$$
 (4.1)

A kontaktus eredő transzmissziója ($\mathcal{T}(z, V)$) függ az elektródák távolságától (z), illetve a kontaktusra adott feszültségtől (V). A kontaktus differenciális vezetőképességét $G(z, V) = (2e^2/h)\mathcal{T}(z, V)$ képlettel számoljuk. A kontaktus szűk környezetére jellemző transzmissziós valószínűség ($\mathcal{T}_0(z)$) elméleti számítások alapján csak gyengén energiafüggő, jelentősebb energiafüggést csak több elektronvoltos skálán várunk [143, 144], így \mathcal{T}_0 feszültségfüggését elhanyagoljuk. A szomszédos atomok közötti átfedés változásából azonban egy egyértelmű z-függés adódik. Ezen csupasz \mathcal{T}_0 transzmissziót öltöztetik fel a kvantuminterferencia-korrekciók, melyek a kontaktus átmérőjénél lényegesen nagyobb tartományból származnak. Mivel a kontaktus differenciális vezetőképességét mérjük, csak az eV energiához tartozó elektronok adnak járulékot, így a releváns hullámszámot $k_F + eV/(\hbar v_F)$ képlettel számolhatjuk.

A fenti képletből jól látszik, hogy az interferenciakorrekció mind a kontaktusra adott feszültség változtatásával (2.1./c ábra), mind a trajektóriahossz (L_i) hangolásával változ-

dc_885_14



4.2. ábra. Egyatomos aranykontaktus differenciálisvezetőképesség-görbéje (kék), illetve a lokális platómeredekség, azaz a differenciális vezetőképesség elmuzdulás szerinti deriváltjának feszültségfüggése (piros) [1].

tatható. Az utóbbit kísérletileg értelemszerűen az elektródatávolság hangolásával tudjuk változtatni. Mivel sok véletlenszerű trajektória eredő járulékáról beszélünk, ezért az interferenciakorrekció V és z véletlenszerű függvénye lesz. (Itt azonban fontos hangsúlyozni, hogy a vezetőképesség véletlennek tűnő fluktuációja nem zaj, hiszen egy adott kontaktusra a jelalak időben nem változik!) A fenti képlet alapján kérdésünket úgy tehetjük fel, hogy a platók finomszerkezete mennyiben adódik a \mathcal{T}_0 csupasz transzmisszió z-függéséből, illetve a trajektóriahossz hangolásán keresztül megjelenő interferenciajárulékokból. Az interferenciajárulékok vizsgálatát némileg nehezíti, hogy a trajektóriahosszt kísérletileg csak a hullámhossz tört részével tudjuk változtatni, hiszen egy teljes hullámhossznyi trajektóriahossz-változtatás már olyan nagy elmozdulásnak felelne meg, ami alatt biztosan atomi átrendeződés is bekövetkezne.

A 4.2. ábrán egy atomi méretű aranykontaktus differenciálisvezetőképesség-görbéje látható (kék vonal), melyen jól látszanak a vezetőképesség-fluktuációknak tulajdonított oszcillációk; a piros vonal pedig a differenciális vezetőképesség elektródatávolság szerinti deriváltját, azaz az adott kontaktus lokális platómeredkségének feszültségfüggését mutatja. Ezen görbék méréséhez az elektródatávolságot egy kis amplitudójú harmonikus jellel moduláltuk, és az erre adott vezetőképesség-választ mértük egy lock-in erősítő segítségével, így egyszerre, ugyanazon a kontaktuson tudtuk felvenni a két görbét.

Egyszerű modellünk alapján a transzmisszió elektródatávolság szerinti deriváltja:

$$\frac{\partial \mathcal{T}(z,V)}{\partial z} \simeq \frac{\partial \mathcal{T}_0(z)}{\partial z} + \frac{\partial \mathcal{T}_0(z)}{\partial z} \frac{2 - 3\mathcal{T}_0(z)}{\sqrt{1 - \mathcal{T}_0(z)}} \sum_j A_j \cos\left\{\left(k_F + \frac{eV}{\hbar v_F}\right)L_j + \Phi_j\right\} - 2\mathcal{T}_0(z)\sqrt{1 - \mathcal{T}_0(z)} \sum_j k_F A_j \sin\left\{\left(k_F + \frac{eV}{\hbar v_F}\right)L_j + \Phi_j\right\}.$$
(4.2)

A képlet második sora felel meg annak, hogy az eredő transzmisszió z-függését a diffúzív elektródákból visszavert trajektóriák hosszának modulációján keresztül is figyelembe

vesszük. Ha ezt a tagot elhanyagolnánk, akkor a transzmisszió távolság szerinti deriváltjának feszültségfüggése egyszerűen a $\mathcal{T}(z, V)$ függvény feszültségfüggésének lineáris transzformáltja lenne, azaz a 4.2. ábra két görbéje egy szorzófaktor, illetve egy konstans eltolás erejéig pontosan megegyezne. Abból, hogy a két görbe teljesen különbözik egymástól, levonhatjuk a következtetést, hogy a kvantuminterferencia korrekciónak nem csak a vezetőképesség feszültségfüggésében, hanem a vezetőképesség távolság szerinti változásában, azaz a lokális platómeredekségben is jelentős hatása van.

A 4.2. ábra két görbéjének feszültség szerinti átlaga rendre \mathcal{T}_0 -al, illetve $\partial \mathcal{T}_0/\partial z$ -vel azonosítható, melyekre számszerűleg 0.96, illetve -0.023 Å⁻¹ adódik. Az átlag körüli szórások rendre 0.045, illetve 0.022 Å⁻¹, azaz a differenciális vezetőképességben az átlaghoz képest mitegy 5%-os fluktuációt látunk, míg a platómeredekség feszültségfüggésében az oszcilláció amplitudója összemérhető a várható értékkel. Ezeket a számokat a 4.1. képletbe helyettesítve $\mathcal{T} \approx 0.96 + 0.38 \sum \sqrt{A_j} \cos(...)$ adódik, mely alapján a fluktuációért felelős $\sqrt{A_j} \cos(...)$ tag szórása ≈ 0.12 . Hasonlóan a platómeredekséget is megbecsülhetjük: $\partial \mathcal{T}_0/\partial z \approx -0.023$ Å⁻¹(1 – 4.4 $\sum \sqrt{A_j} \cos(...)$) – 1 Å⁻¹ · 0.45 $\sum \sqrt{A_j} \sin(...)$, ahol kihasználtuk, hogy aranyban a Fermi-hullámszám $k_F \approx 1$ Å⁻¹ nagyságrendű. A $\sqrt{A_j} \sin(...)$ tagra a $\sqrt{A_j} \cos(...)$ taggal azonos nagyságrendű szórást várunk. Ezen számok alapján egyértelműen látszik, hogy a 4.2. egyenlet utolsó tagja, azaz a platómeredekség kvantuminterferenciakorrekciója adja a domináns járulékot. Ez viszonylag általánosan is elmondható $k_F \gg |\partial \mathcal{T}_0/\partial z|$ miatt.

A 4.2 ábrán bemutatott mérés egy egyedi kontaktusra vonatkozott. A következőkben egy másik megközelítést mutatok be, mely a platómeredekség statisztikai elemzésén alapul. Ez a vizsgálat csupán a vezetőképesség-görbék numerikus deriváltjának elemzésével elvégezhető.

A 2.3.2. fejezetben láttuk, hogy a feszültségváltozásához kapcsolódó vezetőképességfluktuációk egy egyszerű kísérleti módszerrel mérhetők, hiszen egy ω frekvenciájú gerjesztésre adott második harmonikus válasz pontosan az I(V) görbe nemlinearitásának, azaz gyakorlatilag a differenciális vezetőképesség feszültség szerinti deriváltjának értékét adja meg. A fenti egyszerű egycsatornás modellünk alapján (4.1. képlet) a differenciális vezetőképesség feszültség szerinti deriváltjának várható értéke:

$$\left\langle \frac{\partial G}{\partial V} \right\rangle = 0, \tag{4.3}$$

hiszen a \mathcal{T}_0 transzmisszió nem függ a feszültségtől, az oszcilláló kvantuminterferenciatagok pedig sok kontaktusra kiátlagolódnak.

A vezetőképesség-fluktuációk amplitúdóját a differenciális vezetőképesség feszültség szerinti deriváltjának szórásnégyzete jellemzi jól:

$$\sigma_{\partial G/\partial V}^2 = \frac{2e^2 G_0^2 \mathcal{T}_0^2 (1 - \mathcal{T}_0)}{\hbar^2 v_F^2} \sum_j \langle \mathcal{A}_j L_j^2 \rangle.$$
(4.4)





4.3. ábra. (a): A vezetőképesség-platók meredekségének szórásnégyzete, $\sigma^2_{\partial G/\partial z}$ aranykontaktusokra a vezetőképesség függvényében. (b): A vezetőképesség-platók meredekségének várható értéke, $\langle \frac{\partial G}{\partial z} \rangle$. (c): Vezetőképesség-hisztogram. A platómeredekség szórásnégyzete a kvantált vezetőképesség-értékeknél mutat minimumokat [1].

A 2.3.2. fejezetben már ismertetett formulának megfelelően a vezetőképesség-fluktuációk valóban $\mathcal{T}_0^2(1-\mathcal{T}_0)$ szerint skálázódnak, azonban a kontaktusfüggő, és nehezen modellezhető $\mathcal{A}_j L_j^2$ együtthatók miatt a mérésből a $\mathcal{T}_0^2(1-\mathcal{T}_0)$ érték nem határozható meg pontosan.

Hasonló módszerrel tanulmányozható a kvantuminterferencia-jelenség esetleges hatása a vezetőképesség-platók finomszerkezetére. Ugyan egy vezetőképesség-platón az elektródatávolság csak a hullámhossz tört részével változik, mégis a vezetőképesség-platók meredekségében egy kimutatható, véletlenszerű fluktuációt várunk a kvantuminterferenciakorrekciók hatására.

A vezetőképesség-görbék mérése közben a platók aktuális meredeksége numerikus deriválással számolható. A platómeredekség sok kontaktusra vett várható értéke

$$\left\langle \frac{\partial G}{\partial z} \right\rangle = G_0 \left\langle \frac{\partial \mathcal{T}_0}{\partial z} \right\rangle \tag{4.5}$$

képlet szerint írható, hiszen sok kontaktusra az oszcilláló kvantuminterferencia-tagok kiátlagolódnak.

Az aranykontaktusok vezetőképesség-görbéi alapján számolt átlagos platómeredekséget a 4.3./b ábra mutatja. A platómeredekséget numerikus deriválással számoltuk, az ugrásszerű változást mutató görbeszakaszokat kihagytuk a kiértékelés-

ból. Az átlagosplatómeredekség-görbe egyértelmű kapcsolatot mutat a vezetőképességhisztogrammal: ott veszi fel a legnagyobb negatív értékeket, ahol a hisztogram minimumokat mutat. Ez nem is meglepő, hiszen könnyen belátható, hogy a vezetőképességhisztogram gyakorlatilag az összes szakításra kiátlagolt, *átlagos vezetőképesség-görbe* elmozdulás szerinti deriváltjának inverze. Természetesen a 4.3./b ábra görbéje nem pontosan egyezik meg a hisztogram inverzével, hiszen a hisztogram alapján felrajzolható átlagos vezetőképesség-görbében a vezetőképesség-ugrásokat is figyelembe vesszük, míg a 4.3./b ábrán csak a sima, kiértékelhető meredekségű görbeszakaszokkal számolunk. Összességében megállapíthatjuk, hogy az átlagos platómeredekség a hisztogramnak megfelelő struktúrákat követi. Mivel az első csúcsot kivéve nem a kvantált értékeknél találhatók a hisztogramcsúcsok, így az átlagos vezetőképesség-görbe sem a kvantált értékeknél mutat zérushoz közeli értéket, sőt G = 2, ill. $G = 3 G_0$ -nál kifejezetten a maximálishoz közeli negatív értékeket vesz fel. Értékét tekintve $\partial G/\partial z \leq 0.1 G_0/Å$ nagyságrendű.

A kvantuminterferencia-járulékok statisztikai vizsgálatához a $\partial G/\partial z$ értékek szórásnégyzetét érdemes számolni, amire kis feszültség esetén a következő formulát kapjuk:

$$\sigma_{\partial G/\partial z}^{2} = G_{0}^{2} \sigma_{\partial \mathcal{T}_{0}/\partial z}^{2} + \underbrace{2G_{0}^{2} \mathcal{T}_{0}^{2}(1-\mathcal{T}_{0})k_{F}^{2} \sum_{j} \langle \mathcal{A}_{j} \rangle}_{\sigma_{OI}^{2}} + \underbrace{\frac{G_{0}^{2}}{2} \left(\frac{\partial \mathcal{T}_{0}}{\partial z}\right)^{2} \frac{(2-3\mathcal{T}_{0})^{2}}{1-\mathcal{T}_{0}} \sum_{j} \langle \mathcal{A}_{j} \rangle. \quad (4.6)$$

Az első tag a \mathcal{T}_0 csupasz transzmisszió z függésének szórását, míg a második tag a trajektóriahossz modulálásából adódó kvantuminterferencia-járulékot jellemzi. A harmadik tag álatlában elhanyagolható a második taghoz képest $k_F \gg |\partial \mathcal{T}_0/\partial z|$ miatt. Külön figyelmet igényel a $\mathcal{T}_0 \to 1$ határeset, ahol a második tag nullához tart, a harmadik pedig látszólag divergál. Fontos azonban megjegyezni, hogy egy teljesen kinyílt csatornára a transzmisszió 1-nél telítődik, és ekkor értelemszerűen nem függhet z-től. Elméleti szimulációk alapján \mathcal{T}_0 a csatorna teljes kinyílásakor jó közelítéssel kvadratikusan telítődik, mely alapján $\partial \mathcal{T}_0/\partial z \sim \sqrt{1-\mathcal{T}_0}$ adódik, azaz a fenti egyenlet harmadik tagja mégsem divergál $\mathcal{T}_0 \to 1$ határesetben. Mindezek alapján általánosan megállapítható, hogy a 4.6. egyenletben a második tag dominanciáját várjuk a harmadik tag mellett.

A modellünket több vezetési csatornára általánosítva egymás után kinyíló csatornák esetén a kvantuminterferencia-korrekció a 2.11. ábrához hasonlóan lecsökken a kvantált vezetőképesség-értékeknél. A platómeredekség szórásnégyzetének kísérletileg meghatározott értékeit a 4.3./a ábrán láthatjuk. Jól látszik, hogy a szórásnégyzet a kvantált értékeknél jelentősen lecsökken, ami arra utal, hogy a platómeredekség finomszerkezetéhez a kvantuminterferencia-korrekciók valóban jelentős járulékot adnak. Ezt az állítást tovább erősíti az, hogy az átlagos platómeredekség abszolút értéke a kvantált értékeknél nem csökken le, sőt 2 és 3 G₀-nál kifejezetten maximálishoz közeli értéket mutat.

Összegzésként egyedi kontaktusok differenciálisvezetőképesség-görbéinek és feszültségfüggő platómeredekségének vizsgálatával, illetve sok vezetőképesség-görbe statisz-

tikai analízisével egyaránt sikerült kimutatni, hogy aranykontaktusok vezetőképességplatóinak a finomszerkezetéhez a kontaktustól távolabbi szórási tartományhoz köthető kvantuminterferencia-korrekciók jelentős járulékot adnak. Az utóbbi módszer arra is egy jó példát mutat, hogy a vezetési csatornák egyenkénti kinyílása aranykontaktusokban a 2.3. fejezetben ismertetett speciális mérési módszerek nélkül, csupán a vezetőképességgörbék elemzéséből is megállapítható. A kísérleti eredmények részletesebb elemzése a [1] közleményben található.

5. fejezet

Palládium nanokontaktusok kölcsönhatása hidrogénmolekulákkal

A kvantuminterferencia-jelenségek megismerése után vizsgáljuk molekuláris kontaktusok viselkedését, melyhez jól használható a vezetőképesség-fluktuációkból nyert információ. A 2.2. fejezetben már láttuk, hogy molekuláris kontaktusok létrejöttét elsődlegesen a vezetőképesség-hisztogramok segítségével tudjuk detektálni. Egy adott fém tiszta kontaktusaira jellemző vezetőképesség-hisztogram drasztikusan megváltozik, ha a kontaktushoz molekulákat adagolunk, amik kölcsönhatásba lépnek a kontaktussal. Jól definiált molekuláris elrendeződések kialakulását a hisztogramban megjelenő új csúcsok jelzik. A vezetőképesség-hisztogram azonban csak a molekuláris konfigurációk jelenlétét mutatja, azok pontos elrendeződésének feltérképezéséhez további mérések szükségesek.

A kialakuló molekuláris kontaktusok jellegének részletes feltérképezésére kiváló példát mutat egy leideni kutatócsoport platina-hidrogén kontaktusokat tanulmányozó munkája [52], melynek fontos pontjait a 2.2.-2.4. fejezetekben ismertettem. Mivel ezen eredmények a jelen fejezetben ismertetett kutatásokhoz szorosan kapcsolódnak, így a legfontosabb megállapításokat még egyszer összefoglalom:

- Tiszta platina kontaktusok vezetőképesség-hisztogramjában egy éles csúcs jelenik meg $\approx 1.5 \,\mathrm{G}_0$ vezetőképességnél, mely az egyatomos platinakontaktusok, illetve atomláncok [101] vezetőképességének felel meg (2.8./a ábra, szürke vonal). Elméleti várakozások alapján ez a vezetőképesség több (akár 5) részlegesen nyitott csatornából adódik össze [65], melyek a *d* és *s* pályákon keresztüli transzportnak feleltethetők meg egy szoroskötésű képben.
- Hidrogénmolekulák jelenlétében az $1.5 \,\mathrm{G}_0$ vezetőképességű csúcs eltűnik, és egy új, éles csúcs jelenik meg $G = 1 \,\mathrm{G}_0$ -nál (2.8./a ábra, barna hisztogram).
- Rezgési spektroszkópia mérésekkel beazonosíthatók a kialakuló 1 G_0 vezetőképességű konfiguráció rezgési energiái (2.16. ábra). A H_2 molekulákat D_2 és HD molekulákkal



5.1. ábra. (a): Vezetőképesség-hisztogram tiszta Pd kontaktusokra (narancssárga görbe) és palládium-hidrogén kontaktusokra (szürke hisztogram). (b): A vezetőképesség-fluktuációk amplitúdója palládium-hidrogén és platina-hidrogén kontaktusokra. A platina-hidrogén rendszerrel ellentétben palládium-hidrogén kontaktusokban nem csökken le a vezetőképesség-fluktuációk mértéke $G = 1 G_0$ környékén. A háttérben a megfelelő vezetőképesség-hisztogramok láthatók [2].

kicserélve egyértelműen látszik a rezgési energiák tömegváltozásnak megfelelő izotópeltolódása, ami erős bizonyíték arra, hogy valóban hidrogénmolekula kötődik a kontaktusba, és nem disszociált hidrogénatom.

- Vezetőképesség-fluktuáció és sörétzaj mérések alapján megállapítható, hogy a kialakuló molekuláris konfiguráció egyetlen tökéletesen transzmittáló vezetési csatornával rendelkezik, ami erős bizonyíték arra, hogy az áram *egyetlen* molekulán keresztül folyik.
- A fenti kísérleti eredményeket elméleti szimulációkkal összevetve megállapítható, hogy a platina kontaktusok között olyan egyetlen hidrogénmolekulából álló híd alakul ki, amiben a molekula a kontaktus tengelyének irányában áll [68].

A Pt-H₂ kontaktusok vizsgálatával párhuzamosan laboratóriumunkban Pd-H₂ kontaktusokat vizsgáltunk [2]. A várakozások alapján a Pd-H₂ kontaktusok a Pt-H₂ rendszerhez nagyon hasonló viselkedést kellene hogy mutassanak a Pt és a Pd hasonló elektronszerkezetének köszönhetően. Ezen várakozás egyértelmű cáfolatát adták méréseink. A tiszta Pd kontaktusok vezetőképesség-hisztogramja valóban nagyon hasonlít a tiszta Pt kontaktusok hisztogramjában nem egy, hanem két új hidrogénhez kötődő konfiguráció megjelenését detektálhatjuk $G \approx 0.5$ és $G \approx 1$ G₀ vezetőképességnél (5.1./a ábra). További különbség, hogy a $G \approx 1$ G₀-os konfiguráció több részlegesen nyitott csatornával rendelkezik (5.1./b ábra).



5.2. ábra. Tömbi palládium és palládium-hidrid számolt állapotsűrűsége az energia függvényében. A szaggatott vonalak a Fermi-energiát jelzik [145].

A Pt és Pd elektródák ugyan hasonló elektronszerkezettel rendelkeznek, azonban mégis van egy lényeges különbség a két anyag között. Amíg a platina csak a felületén szereti megkötni a H₂ molekulákat, addig a nagyobb rácsállandójú Pd elektródákba a hidrogén disszociált formában be tud oldódni. Az így kialakuló palládium-hidrid elektródák elektronszerkezete jelentősen eltér a tiszta palládiumtól: a Fermi-energia a *d*-sáv fölé tolódik, és így a Fermi-energiánál vett állapotsűrűség jelentősen lecsökken (5.2. ábra).

Felmerül a kérdés, hogy kísérleteinkben hogyan ellenőrizhető, hogy tiszta Pd vagy palládium-hidrid elektródák között alakul-e ki a hisztogram két új csúcsához tartozó molekuláris konfiguráció. Ennek megválaszolására rezgési spektroszkópia méréseket hívhatunk segítségül. A pontkontaktus-technikák kifejlesztésekor divatos módszer volt különböző elektródák fononmódusainak vizsgálata pontkontaktus-spektroszkópia segítségével [91]. Ehhez egy mezoszkópikus, azaz egyetlen atomnál lényegesen nagyobb átmérőjű kontaktusra van szükség. A kontaktuson áthaladó elektronok a kontaktus utáni elektródákban fononokon szóródnak, ami megnöveli a visszaszórás valószínűségét, azaz a vezetőképesség csökkenéséhez vezet. Így a mezoszkópikus kontaktus feszültség–áram-karakterisztikáinak második deriváltjában megjelenő csúcsok az elektródák fononspektrumát jelzik.

Az elektródák fononmódusainak vizsgálatára mintegy 100 G₀ vezetőképességű kontaktusokat hoztunk létre tiszta palládium és palládium-hidrogén rendszerekben. A tiszta palládiumkontaktusok pontkontaktus-spektruma más csoportok méréseinek megfelelően [146] V = 15 - 20 mV környékén mutatott csúcsot (5.3./a,b ábra). Hidrogénmolekulák jelenlétében azonban új, lényegesen magasabb energiánál tapasztalható struktúrák jelentek meg (5.3./c,d ábra), melyek egyértelműen arra utalnak, hogy a hidrogén valóban beoldódott a palládiumelektródákba. Összehasonlításként megvizsgáltuk a platina-hidrogén kontaktusokhoz tartozó pontkontaktus-spektrumokat, amikben csak a tiszta platinára jellemző V = 15 - 20 mv feszültségnél jelentek meg struktúrák (5.3./e,f ábra), azaz a palládiummal ellentétben a platinaelektródákba valóban nem oldódik be a hidrogén.

dc_885_14



5.3. ábra. Pontkontaktus-spektroszkópiai mérések mezoszkopikus kontaktusokra ($G \approx 100 G_0$) tiszta Pd (a-b), palládium-hidrogén (c-d) és platina-hidrogén (e-f) elektródák esetén. Bal oldalon a differenciális vezetőképesség látható a feszültség függvényében, míg a jobb oldali panelek az I(V)-görbe második deriváltját mutatják [2].

A fentiekben ismertetett mérések jól demonstrálják, hogy molekuláris kontaktusok vezetési tulajdonságaiban milyen fontos szereppel bír a kontaktáló elektródák elektronszerkezete. Ugyan palládiumban a hasonló sávszerkezetű platinának megfelelő viselkedést várnánk, a kísérletekben a Pd helyett palládium-hidrid elektródák kontaktálják a hidrogén molekulákat, ami a platinától lényegesen eltérő vezetési tulajdonságokhoz vezet. A palládium-hidrid csökkent állapotsűrűsége alapján azt várjuk, hogy a két elektróda között kialakuló hidrogén molekuláris híd vezetőképessége alacsonyabb, mint Pt kontaktusokban, így valószínűsíthetőleg a palládium-hidrogén hisztogramban $G = 0.5 \,\rm G_0$ -nál megjelenő csúcs feleltethető meg a két elektróda közötti hidrogén molekuláris kontaktusnak. A $G = 1 \,\rm G_0$ -nál megjelenő csúcs a fentiek alapján lehet egy palládium-hidrid elektródák között kialakuló egyatomos palládium kontaktus, ami összhangban van azzal, hogy a vezetőképesség-fluktuáció mérések alapján több vezetési csatorna van jelen ellentétben a H₂ molekuláris hídra várt egyetlen csatornával.

A fenti kísérleti eredmények a palládium-hidrogén rendszer megértésén [2] túl jól demonstrálják, hogy egy egyetlen molekulából álló kontaktus vezetőképességének kialakulásában mind a molekulának, mind a kontaktáló elektródának alapvető szerepe van, ugyanaz a molekula más elektródák között máshogy vezet.

6. fejezet

Óriás negatív differenciális vezetőképesség jelensége atomi méretű kontaktusokban

Palládiumkontaktusok után vizsgáljuk aranykontaktusok és hidrogénmolekulák kölcsönhatását. A 6.1./a ábra szerint aranykontaktusokban hidrogén molekulák hatására nem jelenik meg határozott új csúcs, azonban a tiszta aranyra jellemző $G = 1 \text{ G}_0$ vezetőképességű csúcs mögött egy jelentős háttér nő a hisztogramban. Ha a hisztogramot magasabb feszültségnél mérjük (6.1./b ábra), akkor ez a háttér eltűnik, és a tiszta aranyhoz (2.1./b) hasonló hisztogramot kapunk. Felmerül a kérdés, hogy a hisztogram feszültségfüggése mennyire tükröződik egyedi kontaktusok feszültség-áram karakterisztikáiban.

A kutatási terület ismertetése során (2.4. fejezet) már láttuk, hogy egy molekuláris kontaktus differenciálisvezetőképesség-görbéjében tapasztalható lépcsőszerű csökkenés a molekuláris kontaktus rezgésének gerjesztésével magyarázható [52]. A rezgési módusok ezen elven történő detektálása nagyban hozzájárult a Pt elektródák között kialakuló molekuláris hidrogénkontaktus viselkedésének részletes feltérképezéséhez. A tapasztalat szerint azonban Au–H₂ kontaktusok (és több más molekuláris rendszer is) gyakran mutatnak a



6.1. ábra. Arany-hidrogén kontaktusok vezetőképesség-hisztogramjai alacsony (a), illetve magas
(b) feszültség mellett [3].

dc_885_14



6.2. ábra. Arany-hidrogén nanokontaktus feszültség-áram-karakterisztikája (b) és differenciálisvezetőképesség-görbéje (a). A differenciális vezetőképességben $V \approx 50 \, mV$ feszültségnél egy negatív értéket felvevő csúcsot látunk, ami az I(V) görbe negatív meredekségű szakaszának felel meg. A fekete vonalak a szövegben ismertetett modell segítségével készített illesztést mutatják. Illesztési paraméterek: $E = 54 \, meV$, $T = 5.1 \, K$, $\sigma_0 = 0.45 \, G_0$, $\sigma_1 = 0.12 \, G_0$, N = 60 [3].

vibrációs módusokra jellemző jelalaktól egyértelműen eltérő feszültség-áram karakterisztikát [3,6], [147–150]: a differenciális vezetőképességben a várt lépcsőszerű ugrás helyett egy csúcs jelenik meg. Ez a csúcs bizonyos esetekben negatív értékeket is felvehet, ahogy ezt a 6.2. ábrán bemutatott, arany-hidrogén kontaktusokon felvett differenciálisvezetőképességgörbe szemlélteti. Ezen *óriás negatív differenciális vezetőképesség* jelensége a feszültségáram-karakterisztikán talán még meghökkentőbb: a kezdeti lineáris szakasz után egy jól meghatározott feszültségnél az áram a feszültség folyamatos növelése ellenére egy éles csökkenést mutat, majd egy újabb, kisebb meredekségű lineáris szakasz alakul ki. A következőkben ezen érdekes jelenséget próbáljuk megérteni egy egyszerű modell, illetve a kísérleti eredmények további vizsgálata segítségével.

A feszültség-áram-karakterisztika alacsony, illetve magas feszültségnél tapasztalható két különböző vezetőképességhez tartozó lineáris szakasza azt sugallja, hogy a kontaktus a küszöbfeszültség elérésekor a kiinduló alacsony feszültséghez tartozó konfigurációból egy (vagy több) a kezdeti konfigurációtól jól elkülönülő konfigurációba tud ugrani. Kiindulásként tételezzünk fel két kontaktuskonfigurációt, melyek átlagos betöltési száma n_0 ill. $n_1 = 1 - n_0$. A két diszkrét állapot jól modellezhető egy kétállapotú rendszerrel, azaz két metastabil állapot kialakulásával, melyek között E energia befektetésével (vagy elnyelésével) lehet átmenetet létrehozni (6.3./c ábra). Ha a kontaktus vezetőképessége a két állapotra különbözik, akkor a feszültség-áram-karakterisztika a két vezetőképesség (σ_0 és σ_1), illetve az állapotok betöltési száma alapján

$$I(V) = (\sigma_0 n_0 + \sigma_1 n_1)V$$
(6.1)

képlettel írható fel.

E > eV feszültségnél (és T = 0 hőmérsékleten) a rendszer mindig alapállapotban van, azaz $n_1 = 0$. A gerjesztett állapot betöltése feszültség, illetve hőmérsékleti gerjesztés hatására változhat, melynek a dinamikáját a

$$\frac{dn_1}{dt} = P_{0\to 1} - P_{1\to 0} \tag{6.2}$$

egyenlet írja le, ahol a $P_{0\to 1}$ gerjesztési és $P_{1\to 0}$ relaxációs valószínűségek a Fermi-féle aranyszabály segítségével a

$$P_{0\to 1} = \rho_F^2 n_0 \gamma \int \mathrm{d}\epsilon f(\epsilon, eV) (1 - f(\epsilon - E, eV)), \tag{6.3}$$

$$P_{1\to 0} = \rho_F^2 n_1 \gamma \int d\epsilon f(\epsilon, eV) (1 - f(\epsilon + E, eV))$$
(6.4)

egyenletekkel adhatók meg [3, 4]. Gerjesztésnél egy elektron egy betöltött állapotból Eenergia elvesztésével egy betöltetlen állapotba szóródik, miközben a kontaktus a magasabb energiájú metastabil állapotba kerül. Hasonlóképpen, relaxáció esetén a kontaktus Eenergiát ad át egy elektronnak. Az átmeneti mátrixelemet a γ paraméter adja meg, mely a Hamilton-operátor hermicitása miatt a gerjesztésre és a relaxációra megegyezik. Az elektronállapotok betöltését az $f(\epsilon, eV)$ nemegyensúlyi eloszlásfüggvény írja le, mely a kontaktus közepén jól közelíthető a két elektróda egyensúlyi eloszlásfüggvényének az átlagával:

$$f(\epsilon, eV) = \frac{f_0^L(\epsilon) + f_0^R(\epsilon)}{2}.$$
(6.5)

Mindezek alapján a gerjesztett állapot betöltési számának változása

$$\frac{dn_1}{dt} = n_0 \nu_0 - n_1 \nu_1 \tag{6.6}$$

alakban írható, ahol ν_0 és ν_1 inverz relaxációs idők a fenti modell keretében egzaktul meghatározhatók a hőmérséklet, illetve a kontaktusra adott feszültség függvényében [3]. Állandósult állapotban $dn_1/dt = 0$, azaz

$$n_1 = 1 - n_0 = \frac{\nu_0}{\nu_0 + \nu_1}.\tag{6.7}$$

A 6.3./a1-a3 ábrák a betöltési számok változását, az áramot, illetve a differenciális vezetőképességet szemléltetik a fenti modell alapján. Jól látszik, hogy a differenciális vezetőképességben E energiánál egy $\Delta \sigma_E$ ugrás látszik, mely kisebb a zérus és végtelen feszültség közötti vezetőképesség-változásnál ($\Delta \sigma_{\infty}$). Ennek megfelelően a vezetőképesség feszültségfüggésében csak egy lépcsőszerű ugrást látunk a keresett csúcsszerű struktúra kialakulása helyett. A 6.3./a1-a3 ábrák mindezt zérus hőmérsékleten, $\sigma_0 = 1$ és $\sigma_1 = 0$ paramétereknél szemléltetik. A [3] publikációban részletesen ismertetett véges hőmérsékleti formulák elemzéséből általánosan is megállapítható, hogy a fenti kétállapotúrendszermodellben mindig csak lépcsőszerű ugrást tapasztalunk a csúcsszerű struktúra kialakulása helyett.

dc_885_14



6.3. ábra. (a1-a3): a betöltési számok, az áram, és a differenciális vezetőképesség változása a feszültség függvényében egy zérushőmérsékleti kétállapotúrendszer-modellben egy alap és egy gerjesztett állapotot figyelembe véve. (b1-b3): Az előző modell kiterjesztése véges számú, energetikailag ekvivalens gerjesztett állapottal. Az ábra N = 10 gerjesztett állapot esetén mutatja a betöltési számokat, az áramot, és a differenciális vezetőképességet. (c): a kétállapotúrendszer-modell illusztrációja [3].

A differenciális vezetőképességben kialakuló csúcs hiányát szemléletesen is megérhetjük. A modell szerint $eV \gg E$ feszültségnél $n_1 = n_0 = 1/2$ betöltés alakul ki, viszont $eV = E + \epsilon$, $\epsilon \ll E$ feszültségnél n_1 betöltés értéke kicsi, azaz az I(V) görbében az eV = E feszültség elérése után csak lassan, $eV \gg E$ feszültségnél áll be a nagy feszültséghez tartozó lineáris tartomány. Ennek megfelelően az I(V) görbe monoton, nem tapasztalunk benne visszakanyarodást.

Az I(V) görbe 6.2./b ábrán tapasztalt visszakanyarodása úgy alakulhat ki, ha az n_1 betöltési szám E energiánál hirtelen jelentősen megváltozik, azaz a rendszer hirtelen átbillen a gerjesztett állapotba. Ez természetszerűleg megvalósul akkor, ha a gerjesztés egy alapállapotból nagyszámú, energetikailag ekvivalens állapotba történhet. Ekkor a $P_{0\to 1}$ gerjesztési valószínűség értéke "felskálázódik" a végállapotok számával (N). A modell könnyen módosítható az N paraméter bevezetésével, az N = 10 értékhez tartozó zérus hőmérsékleti eredményt szemléltetik a 6.3./b1-b3 ábrák. Jól látszik, hogy a nagyszámú végállapot bevezetésével a differenciális vezetőképességben megjelenik az akár negatív értéket is felvevő csúcsszerű struktúra.

A véges számú végállapotot figyelembe vevő végeshőmérsékleti modellel kiválóan illeszthetők a kísérletileg tapasztalt óriás negatív differenciális vezetőképességet mutató görbék, ahogy ezt az 6.2 ábrán feltüntetett illesztés is mutatja. Sok kísérleti görbe illesztése alapján N értékére tipikusan 40 – 200 adódik, azaz az alap és a gerjesztett állapotok között egy jelentős aszimmetria jelentkezik. Fizikailag ezt úgy értelmezhetjük, hogy zérus

feszültségnél egy erősen kötött molekuláris állapot alakul ki, de ahogy a feszültséggel elérjük a molekula kötési energiáját a molekula számos, a szomszédos elektródák felületén gyengén kötött állapotba (vagy akár egyáltalán nem kötött gáz állapotba) deszorbeálódik, majd onnan egy idő után visszajut az erősen kötött állapotba. Az erősen, illetve a gyengén kötött állapotok számának jelentős különbsége miatt a gerjesztéshez szükséges idő sokkal kisebb, mint az átlagos relaxációs idő, azaz az idő nagy részét a molekula deszorbeált állapotban tölti.

A molekula deszorpcióját feltételező kép összhangban van a mérési eredmények-A 6.4./a ábra az elektródák széthúzása majd összenyomása közben felvett kel. vezetőképesség-görbét mutat. A görbe mentén folyamatosan felvettük a feszültség-áramkarakterisztikákat, így egyszerre vizsgálhatjuk a zérus feszültséghez, illetve a magas feszültséghez $(eV \gg E)$ tartozó differenciális vezetőképességek $(\sigma_0, \sigma_\infty)$ változását a széthúzás, illetve összenyomás közben. A széthúzás során $G = 1 \,\mathrm{G}_0$ értéknél látunk egy platót, mely a tökéletes transzmisszió alapján feltehetőleg tiszta aranykontaktushoz tartozik. Ezzel összhangban a feszültség–áram-karakterisztika jó közelítéssel lineáris, azaz $\sigma_0 \approx \sigma_\infty$. A kontaktus szétszakadása után közelíteni kezdjük az elektródákat. Eközben az egyatomos kontaktus kialakulása előtt tapasztalunk egy negatív differenciális vezetőképességet mutató tartományt, azaz itt σ_0 és σ_∞ értéke jelentősen különbözik. Nagy feszültségnél az összenyomás során tapasztalt görbe jó egyezést mutat a tiszta aranykontaktusok tipikus viselkedésével (6.4./a ábra, nanrancssárga görbe): a kontaktusba ugrás G < 0.1 értékről történik, előtte a vezetőképesség jó közelítéssel exponenciális változást mutat, azaz az alagútáram exponenciális növekedését látjuk az elektródák közelítése közben. Zérus feszültségnél azonban tiszta kontaktusokra nem jellemző viselkedést látunk (6.4./a ábra, zöld görbe): az egyatomos kontaktusba történő ugrást jóval magasabb vezetőképességnél tapasztaljuk, és a vezetőképesség változása sem egyeztethető össze egy egyszerű alagutazási képpel. Mindezek alapján feltételezhetjük, hogy alacsony feszültségnél molekuláris kontaktusok alakulnak ki jelentősen befolyásolva a vezetőképesség-görbék alakját. Magas feszültségnél viszont a molekulák deszorbeálódnak, és így a tiszta aranyra jellemző viselkedést tapasztaljuk.

A vezetőképesség-görbén bemutatott viselkedés összhangban van a vezetőképességhisztogram feszültségfüggésével (6.1. ábra): alacsony feszültségnél (V = 20 mV) a tiszta aranyétól lényegesen eltérő hisztogramot kapunk, számos molekuláris konfiguráció megjelenésével, míg magasabb feszültségnél (V = 120 mV) a hisztogram kitisztul és a molekuláris konfigurációk súlya lényegesen lecsökken. A két határeset közötti átmenet 60mVkörül egy viszonylag széles feszültségtartományban történik. Ez jó egyezést mutat a 6.4./b ábrával, mely a 6.2 ábrához hasonló differenciális vezetőképességet mutató görbékhez tartozó csúcspozíciók eloszlását mutatja mintegy 60 független kontaktusra. Mindezek alapján megállapíthatjuk, hogy egy adott konfigurációra az erősen kötött molekuláris konfiguráció deszorpciója egy nagyon jól definiált feszültségnél történik, azonban ez a küszöbfeszült-



6.4. ábra. (a): Zérus, illetve magas feszültség mellett felvett vezetőképesség-görbe széthúzás és összenyomás közben a görbe pontjain mért feszültség-áram karakterisztikák alapján. A betét az erősen kötött molekuláris állapot deszorpcióját szemlélteti. (b): A molekuláris konfigurációk gerjesztési energiáinak eloszlása 60 különböző kontaktuson felvett negatív differenciális vezetőképességet mutató görbe alapján [3].

ség jelentősen eltérhet különböző kontaktusokra. Ez magyarázatot ad arra is, hogy a hisztogram kitisztulása nem egy éles határfeszültségnél, hanem egy szélesebb feszültségtartományban tapasztalható. Azt is érdemes azonban hangsúlyozni, hogy nem minden kontaktus mutatja a negatív differenciális vezetőképesség jelenségét, előfordulhat az is, hogy a molekula deszorpciója után a feszültséget visszacsökkentve nem az eredeti konfiguráció alakul ki, azaz nem kapunk reprodukáló feszültség–áram-karakterisztikát. Ennek megfelelően a hisztogram feszültségfüggéséhez sem csak a 6.2. ábrához hasonlóan jól definiált differenciálisvezetőképesség-görbét mutató konfigurációk járulnak hozzá.

Eredményeink jól demonstrálják, hogy egy erősen kötött molekuláris konfiguráció több hasonló energiájú gyengén kötött állapotba történő deszorpciója a differenciálisvezetőképesség-görbékben éles, akár negatív differenciális vezetőképességet mutató csúcsok kialakulásához vezet. Fontos azonban megemlíteni, hogy az irodalomban a csúcsszerű struktúrák kialakulására egy alternatív modell is ismert [147]. Ezen modell szerint egy rézgési módus gerjesztésének segítségével ugrik a rendszer egy másik metastabil állapotba, és ennek köszönhetően alakul ki egy csúcs a szokásos lépcsőszerű struktúrák helyett. Ennek megfelelően a csúcsokhoz tartozó energiák a rezgési módusok jól definiált, diszkrét energiáinak felelnek meg. Bizonyos – a 6.2. ábránál lényegesen kisebb csúcsokat mutató – kísérletek alátámasztják ezt az elméletet, hiszen a csúcsszerű struktúrák energiáinak eloszlása jó egyezést mutat a vibrációs energiákkal, ráadásul a 2.4. fejezetben ismertetett izotópeffektus is egyértelműen kimutatható. Ezzel ellentétben a 6.2 ábrán bemutatott óriás negatív differenciális ellenállást mutató görbe, illetve a gerjesztési energiák 6.4./c ábrán bemutatott széles eloszlása nem illeszthető a [147] cikkben felállított modellel. Mindez alapján megállapítható, hogy a vezetőképesség-görbékben megjelenő csúcsszerű

struktúrák egyaránt származhatnak a vibrációs módus gerjesztéséhez kötődő átrendeződésből, illetve egy erősen kötött molekula feszültség segítségével történő deszorpciójából. A két jelenség különválasztása azonban megfelelő körültekintést igényel.

A fejezetben ismertetett modell részletei, illetve az alternatív, vibrációs módus gerjesztésén alapuló modellel történő összehasonlítás a **[3]** publikációban találhatók meg. A kétállapotú rendszereken történő szórás pontkontaktusokra gyakorolt hatásáról részletes elméleti összefoglalás a **[4]** publikációban található.

7. fejezet

Atomi és molekuláris kontaktusok vizsgálata subgap-módszerrel

A korábbiakban láttuk, hogy a feszültség–áram-karakterisztikák vizsgálata számos hasznos információt szolgáltat az atomi vagy molekuláris kontaktusok viselkedéséről. Az előző fejezet a kontaktus inelasztikus, azaz energiaváltozással járó gerjesztéseinek feltérképezésére mutatott példát. Azt is láttuk, hogy a kontaktus elasztikus vezetési tulajdonságaira, azaz a vezetési csatornák transzmissziós együtthatóira a feszültség-áramkarakterisztikában tapasztalható kvantuminterferencia-jelenségekből nyerhető hasznos információ (4. és 5. fejezet). A vezetőképesség-fluktuációkhoz hasonló információ nyerhető zajmérésekből is (2.3. fejezet). Mindkét esetben a vezetőképesség mellett – mely a transzmissziós valószínűségek összegével arányos – a transzmissziós együtthatóknak egy független kombinációját tudjuk kísérletileg meghatározni. Ezen kísérletek segítségével sikerült megállapítani, hogy egy egyatomos aranykontaktus, vagy egy platinaelektródák közötti hidrogénmolekula egyetlen tökéletesen transzmittáló csatornával rendelkezik [52, 69, 81]. Azonban, ha olyan rendszert vizsgálunk, melyben több részlegesen transzmittáló csatornán keresztül folyik az áram, akkor a csatornatranszmissziók részletes feltérképezéséhez a vezetőképességfluktuáció- vagy sörétzaj-mérések már nem nyújtanak elegendő információt.

Ahogy a bevezetésben már röviden említettem (2.3.3. fejezet), szupravezető elektródák alkalmazása esetén rendelkezésünkre áll egy speciális – többszörös Andrejevvisszaverődések tanulmányozásán alapuló – módszer, mellyel elvileg tetszőleges számú vezetési csatorna transzmissziós valószínűségei pontosan meghatározhatók.

A 7.1. ábra egy egyatomos ólomkontaktus feszültség–áram-karakterisztikáját, illetve differenciálisvezetőképeség-görbéjét mutatja. Jól látszik, hogy az I(V) görbében valóban éles struktúrák jelennek meg a tiltott sáv tört részeinél, amit az I(V) görbe deriváltjában megjelenő csúcsok még jobban szemléltetnek. Ezek a struktúrák jól illeszthetők a többszörös Andrejev-visszaverődések elméletével [88,90]. A zöld, kék és piros vonalak rendre egy, kettő és három nyitott vezetési csatorna mellett mutatják a legjobban illeszkedő gör-



7.1. ábra. Egyatomos Pb kontaktus feszültség-áram-karakterisztikája (a) és differenciálisvezetőképesség-görbéje. Az (a) panelen a zöld, kék és piros vonalak az egy, kettő, illetve három vezetési csatornához tartozó legjobban illeszkedő elméleti görbét mutatják. A legjobban illeszkedő háromcsatornás görbe alapján a transzmissziós együtthatók: $\mathcal{T}_i = \{0.76, 0.3, 0.22\}.$

bét. A legjobb illeszkedést három csatornánál kapjuk, több csatorna esetén az illesztés az első három csatornára a háromcsatornás illesztésnek megfelelő transzmissziókat, a további csatornákra pedig gyakorlatilag zérus transzmissziót ad. Ez alapján egyértelműen megállapítható, hogy – az elméleti várakozásokkal összhangban [65] – a vizsgált egyatomos ólomkontaktus három nyitott vezetési csatornával rendelkezik az ábraaláírásban megadott transzmissziós együtthatókkal. Méréseink alapján a kontaktus transzmissziós valószínűségei ennél több, akár 5-6 nyitott vezetési csatorna esetén is $\Delta T < 0.05$ pontossággal meghatározhatók. A továbbiakban ezen kísérleti módszer alkalmazására mutatok példákat. Először indiumkontaktusok transzmissziós valószínűségeinek részletes statisztikai vizsgálatát mutatom be, aminek elsődleges célja újszerű szimulációs módszerek pontosságának tesztelése volt. Ezután hidrogén molekuláris kontaktusok subgap-analízisére térek ki.

Ahogy a bevezető fejezetben már említettem, atomi és molekuláris kontaktusok vizsgálatánál a kísérleti eredmények értelmezéséhez komoly segítséget nyújt a kontaktus elméleti szimulációja. Erre egyre fejlettebb módszerek állnak rendelkezésre, a pontosabb módszerek általában sűrűségfunkcionál-elmélet (DFT, density functional theory) segítségével oldják meg a kontaktusra vonatkozó Schrödinger-egyenletet, és az így kapott megoldás alapján számolják a kontaktus vezetési tulajdonságait. Ez komoly számítási kapacitást igényel, így ez a módszer leggyakrabban csak pár – kísérleti eredmények alapján feltételezett – konfiguráció szimulálását célozza meg. A kísérletekből azonban világosan látszik, hogy a szakítási folyamatok sztochasztikus jellege miatt komoly következtetéseket csak

dc_885_14



7.2. ábra. Az (a), (b), (c) és (d) panelek az első, második, harmadik és negyedik vezetési csatorna transzmissziós valószínűségeinek átlagértékét mutatják kísérleti subgapgörbe-mérések (narancssárga pontok) és elméleti molekuladinamika + DFT szimulációk (kék pontok) alapján. A piros és zöld vonalak egy ideális dimer- illetve monomerkonfiguráció transzmissziós valószínűségeit mutatják széthúzás közben. Az (a) és (b) panel betétábrái az ideális dimer- és monomerkonfigurációk struktúráját szemléltetik. Az (e) és (f) ábra az ideális dimerkonfigurációban kialakuló hullámfüggvényeket szemlélteti bal oldalról indított elektronhullám esetén [5].

sok vezetőképesség-görbe statisztikai vizsgálatából vonhatunk le. Ennek megfelelően az elméleti számításoknál is kívánatos lenne nagymennyiségű szakítási görbe szimulációja, és ez alapján vezetőképesség-hisztogram készítése. Elméleti csoportokkal történő együttműködés keretében egy erre alkalmas szimulációs módszer fejlesztését tűztük ki célul, mely a szakítási folyamatokat klasszikus molekuladinamika segítségével számolja, majd minden konfigurációnál DFT-számolások segítségével határozza meg a vezetési tulajdonságokat [5]. Ezen kívül a molekuladinamikai szimulációkban használt potenciálok paramétereit is a DFT-számolások szolgáltatják. A szimulációk "megmérettetését" a kísérletileg mért hisztogrammal történő összehasonlítás mellett a vezetési csatornák transzmissziós valószínűségeinek részletes összehasonlítás adja. Ehhez alanyként indiumkontaktusokat választottunk, melyekre a 3.41 K hőmérsékleten bekövetkező szupravezető átalakulásnak köszönhetően jól alkalmazható a szupravezető subgap-módszer.

A szimulációk illetve a subgap-mérések alapján kapott transzmissziós valószínűségeket a 7.2. ábrán láthatjuk. Az elméleti értékek mintegy 100 független szakítási görbe szimulációjának eredményét mutatják: a görbe minden pontján kiszámításra kerültek a transzmissziós sajátértékek, majd a teljes vezetőképesség szerint csoportosítva kiszámoltuk a

dc_885_14 1 2 3 4 5 6 7 8 6 8 25 а b 20 Δ 15 10 Pontok száma 2 Kísérlet 5 G [2e²/h] 0 d С 10 2 5 Elmélet 0 0 2 4 6 Elmozdulás [Å] 2 4 5 6 10 1 3 7 Δ 8 G [2e²/h] e1 **e**2

7.3. ábra. Kísérleti és szimulált szakítási-görbék (a,c) illetve kísérleti és szimulált vezetőképességhisztogramok (b,d) indium nanokontaktusokra. Az (e1-e4) panelek a különböző vezetőképességtartományokhoz tartozó tipikus atomi konfigurációkat jelölik [5].

transzmissziós együttható várható értékét, azaz az ábra az egyes vezetési csatornák átlagos transzmissziójának a változását mutatja a teljes vezetőképesség függvényében. Kísérletileg mintegy 500 különböző vezetőképességű kontaktuson vettünk fel subgap-görbéket, és ezek illesztése alapján határoztuk meg az átlagos transzmissziós együtthatókat a teljes vezetőképesség függvényében. Az elméletileg számított és kísérletileg mért értékek kiváló egyezést mutatnak, ami bizonyítékot szolgáltat arra, hogy a szimulációk reális kontaktuskonfigurációkat szolgáltatnak, melyekre a csatornák eloszlása jól egyezik a kísérleti tapasztalattal. Szintén jó egyezést mutat a kísérlettel a szimulált vezetőképesség-hisztogram (7.3. ábra).

Mivel a szakirodalomban megtalálható legtöbb szimuláció csak pár kiválasztott *ideális* konfigurációt modellez, így mi is összehasonlítottuk a 100 vezetőképesség-görbe szimulációjára kapott eredményt egyszerű, ideális kontaktuskonfigurációk számított tulajdonságaival. A számolásokhoz egy tökéletes kristálystruktúrából kivágott dimer- ill. monomerkonfigurációt használtunk (7.2./a,b betétábrák). A dimerkonfigurációnál a kontaktus két gúlához hasonlít, melyek a csúcsukban levő egy-egy atomon keresztül érintkeznek. A széthúzás közben ezen két csúcsot alkotó két atom távolsága változik, azonban az egyes gúlákhoz tartozó atomok egymással együtt mereven mozognak. A monomer esetében a két gúla csúcsa ugyanaz az egyetlen atom, melyet a széthúzás közben a két elektródától egyenlő mértékben távolítunk. Ezen két konfigurációra is felrajzoltuk a transzmissziós



7.4. ábra. Nióbium-hidrogén kontaktusok negatív differenciális vezetőképességet mutató differenciálisvezetőképesség-görbéje széles feszültségtartományban (a), illetve ugyanazon kontaktus I(V) görbéje (c) és differenciálisvezetőképesség-görbéje (b) a szupravezető tiltott sáv tartományában [6].

valószínűségek változását a teljes vezetőképesség függvényében (7.2. ábra zöld és piros vonalak). Az ideális dimerkonfiguráció számolt transzmissziós együtthatói jó egyezést mutatnak a kísérleti eredményekkel, azonban a monomerkonfiguráció esetében már jelentős az eltérés. Ez azzal magyarázható, hogy dimerkonfigurációnál hosszabb tartományon beszűkül a kontaktus, amihez képest a szomszéd atomok száma nem befolyásolja jelentősen a vezetőképességet; monomerkontaktusok vezetőképessége viszont érzékeny a szomszédos atomok számára, amit a szimulációk tapasztalata alapján egy ideális konfigurációnál túlbecsülünk. Mindez jól mutatja, hogy az ideális konfigurációk nem jól reprezentálják az átlagos kísérleti kontaktusokat, ráadásul ideális konfigurációk szimulációja nem ad lehetőséget az egyes konfigurációk közötti átmenet vizsgálatára. Ezzel szemben a teljes vezetőképesség-görbék szimulációjával kapott eredmények sokkal jobb egyezést mutatnak a kísérlettel a klasszikus molekuladinamikai számítások tökéletlensége ellenére. Így eredményeink egyértelműen megmutatják, hogy az [5] publikációnkban bemutatott vezetőképesség-hisztogramok elméleti szimulációjára alkalmas módszerrel lényeges előrelépés érhető el a szimulációs technikák megbízhatóságát illetően.

Az elméleti szimulációk tesztelése mellett csoportunkban elsőként alkalmaztuk a subgap-módszert molekuláris kontaktusok transzmissziós együtthatóinak vizsgálatára [6, 7]. Ezt szemlélteti a 7.4. ábra egy nióbium-hidrogén kontaktus feszültség–áramkarakterisztikájának és differenciálisvezetőképesség-görbéinek bemutatásával. Az ábrán jól látszik, hogy a differenciálisvezetőképesség-görbén párszor 10 mV-os tartományban az előző fejezetben diszkutált inelasztikus gerjesztések azonosíthatók, míg a pár mV-os szupravezető tartományban a subgap-struktúrák segítségével a transzmissziós együttha-

tók határozhatók meg, így egyetlen I(V) görbe mérésével rengeteg információt nyerhetünk a vizsgált molekuláris kontaktusról. A subgap-módszerrel hat szupravezető anyagon végeztünk méréseket (Nb, Pb, Ta, Al, Sn, In) tiszta és hidrogén környezetben. A vizsgált anyagok közül a Nb és a Ta mutatott erős kölcsönhatást a hidrogénmolekulákkal. 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 [6].

Osszegzésként elmondható, hogy a subgap-módszer hatékonyan alkalmazható viszonylag jól transzmittáló atomi vagy molekuláris kontaktusok vizsgálatára, hiszen a vezetőképességfluktuáció- vagy sörétzaj-mérésekkel ellentétben nem csak kisszámú vezetési csatorna esetén nyerhető információ, hanem akár 5-6 nyitott csatorna transzmissziós valószínűségei is nagy pontossággal meghatározhatók. Mivel a subgap-struktúrák energiában jól szétválnak az inelasztikus gerjesztésekhez tartozó struktúráktól, így egyetlen I(V) görbe mérésével az elasztikus transzporttulajdonságokról és az inelasztikus gerjesztésekről egyszerre nyerhetünk információt. Mindez elméleti szimulációkkal való egybevetés alapján nagy segítséget nyújt a kialakuló atomi vagy molekuláris konfigurációk pontos beazonosításában. A subgap módszerrel elért eredmények részletes ismertetése a [5–7] publikációkban található.

8. fejezet

Atomláncok kölcsönhatása molekulákkal

Az előző négy fejezetben olyan kutatási eredményeket mutattam be, melyeknél különböző nemlineáris jelenségek (vezetőképesség-fluktuációk, inelasztikus gerjesztések, szupravezető subgap-struktúrák) vizsgálatával sikerült az egyszerű vezetőképességhisztogramméréseken túlmutató megállapításokat tenni. Ezek a módszerek mind megfelelő energiafelbontást igényelnek: az előző fejezetben ismertetett subgap-módszer csak a szupravezeteő átalakulás alatti hőmérsékleten, és 1 mV-nál lényegesen kisebb feszültségzaj esetén, és a többi mérési módszer is csak alacsony hőmérsékleten végezhető el, szobahőmérsékleten már elmosódnának a vizsgált struktúrák. Ráadásul a subgap-strukúrák és az inelasztikus gerjesztések mérése kiemelkedő mechanikai stabilitást is igényel, hiszen egyedi kontaktusok teljes I(V) görbéjét kell megmérni. Ezen feltételek nem minden mérésnél teljesülnek, az oldat formájában adagolt, komplex szerves molekulákon elvégzett szobahőmérsékleti mérések esetén például nincsen lehetőség a fenti mérési módszerek alkalmazására.

A következő két fejezetben olyan eredményekről számolok be, melyeknél pusztán a több ezer szakítás közben felvett vezetőképesség-görbe elemzéséből próbáltuk megérteni a vizsgált atomi és molekuláris nanokontaktusok viselkedését, azonban a görbék elemzésénél az egyszerű vezetőképesség-hisztogramokon túlmutató statisztikai kiértékeléseket alkalmaztunk. Ugyan a bemutatott eredmények általában a laboratóriumunk profiljába illő alacsonyhőmérsékleti mérésekből születtek, maguk az újszerű kiértékelési módszerek azonban általánosan használhatók tetszőleges (akár szobahőmérsékleti) törőkontaktusmérésnél.

Jelen fejezetben atomláncok és egyszerű molekulák kölcsönhatásának vizsgálatát mutatom be. A 2.5. fejezetben már ismertettem A. I. Yanson és szerzőtársai eredményeit [100, 101], melyekben a szerzők a vezetőképesség-görbéken jelentkező utolsó plató hosszának statisztikai analíziséből megállapították, hogy egyatomos arany-, platina- és iridiumkontaktusok a további széthúzás hatására nem feltétlenül szakadnak szét, hanem a két elektróda között akár hét atom hosszúságú atomlánc is húzható. Értelemszerűen felmerül a kérdés, hogy ezen atomláncok hogyan hatnak kölcsön molekulákkal, a molekulák jelenléte hogyan befolyásolja az atomláncok kialakulását és viselkedését.

8.1. Arany atomláncok kölcsönhatása hidrogénmolekulákkal

Hidrogénes környezetben húzott arany atomláncok tanulmányozásával a kutatási területen elsőként vizsgáltuk atomláncok és molekulák kölcsönhatását [8]. Ezen kérdéskör bemutatásához először tanulmányozzuk közelebbről az arany-hidrogén kontaktusok vezetőképesség-hisztogramját.

Tiszta aranykontaktusok vezetőképesség-hisztogramjával már a bevezetőben és a kvantuminterferencia-jelenségek tanulmányozásakor is találkoztunk. A hisztogramban $G = 1 G_0$ -nál jelenik meg egy éles csúcs, ami egyatomos aranykontaktusok, illetve atomláncok vezetőképességét mutatja. Vezetőképesség-fluktuáció mérésekből tudjuk, hogy ezek a konfigurációk egyetlen tökéletesen transzmittáló vezetési csatornával rendelkeznek. A hisztogramcsúcs $G = 1 G_0$ alatt is mutat beütéseket, de $0.7 G_0$ alatt már gyakorlatilag elhanyagólható a beütések száma (8.1. betétábra). Hidrogénmolekulák adagolásakor a $G = 1 \,\mathrm{G}_0$ vezetőképességnél található csúcs továbbra is megmarad, azonban $G = 0.7 \,\mathrm{G}_0$ vezetőképesség alatt is számottevő súly jelenik meg a hisztogramban. Alacsony feszültségnél ($\approx 20 \,\mathrm{mV}$) a 0.7 G₀ vezetőképesség alatt megjelenő háttér súlya összemérhető a vezetőképesség-kvantumnál található csúcs súlyával (6.1./a ábra), azonban magasabb feszültségnél ($\approx 120 \,\mathrm{mV}$) a hidrogén molekulák hatása lecsökken a hisztogramban, és első ránézésre a tiszta aranyéhoz hasonló hisztogramot látunk (6.1./b ábra). E két feszültségtartomány közötti átmenetet részletesen tárgyaltam a 6. fejezetben. Fontos azonban megjegyezni, hogy magasabb feszültség esetén sem teljesen egyezik meg a tiszta arany, illetve az arany-hidrogén kontaktusok vezetőképesség-hisztogramja (8.1. ábra), hiszen az utóbbiban továbbra is számottevő súly jelenik meg $0.7 G_0$ vezetőképesség alatt a tiszta arany hiszogramhoz képest, ráadásul $0.5 G_0$ környékén a mérések egy részében egy kisebb csúcs is felfedezhető [8, 23], ahogy ez a 8.1. ábrán is látszik. Azaz a hisztogram alapján a hidrogénnel való kölcsönhatás következményeként a tiszta egyatomos kontaktusoknál és atomláncoknál alacsonyabb vezetőképességű konfigurációk alakulnak ki. A továbbiakban a hisztogramcsúcs vezetőképesség-tartományát ($G = 0.7 - 1.1 \,\mathrm{G}_0$) 1G₀-tartománynak, az alatta levő tartományt ($G = 0.05 - 0.7 \,\mathrm{G}_0$) pedig alacsony vezetőképességű tartománynak nevezzük. E két tartományt zöld és narancssárga sáv jelöli a 8.1. ábrán. A további vizsgálataink célja annak a megállapítása, hogy az alacsony-vezetőképességű konfigurációk milyen molekuláris elrendeződéseknek felelnek meg.

Tapasztalataink szerint hidrogénes környezetben is a görbék jelentős része úgy néz ki, mint a tiszta aranykontaktusok vezetőképesség-görbéi, és csak a görbék mintegy

dc_885_14



8.1. ábra. Hidrogénmolekulákkal kölcsönható aranykontaktusok vezetőképesség-hisztogramja (fekete hisztogram) $V = 100 \, mV$ mérőfeszültség mellett. A sárga görbe az alacsony vezetőképességű tartományhoz jelentős járulékot adó szelektált vezetőképesség-görbékből készített feltételes hisztogramot mutatja (lásd szöveg). Összehasonlításként a betétábra tiszta aranykontaktusok vezetőképesség-hisztogramját mutatja. A hisztogramok beütésszámai a figyelembe vett vezetőképesség-görbék számával normált értékek [8].

felében jelentkeznek alacsony vezetőképességű konfigurációk. A továbbiakban azokat a vezetőképesség-görbéket tekintjük *hidrogénes görbének*, melyekre az alacsonyvezetőképességű tartományban található mérési pontok legalább egy tipikus atom-atom távolság egytized részének, azaz 0.25 Å platóhosszúságnak felelnek meg. Ezen hidrogénes görbékre külön felrajzolhatjuk a vezetőképesség-hisztogramot, és megnézhetjük, hogy ez mennyiben tér el a teljes adatsorra vonatkozó hiszogramtól. A továbbiakban a bizonyos feltételnek eleget tevő görbék alapján készült, a felhasznált görbék számával normált hisztogramot *feltételes hisztogramnak* nevezzük.

A hidrogénes görbék feltételes hisztogramjában (8.1./a ábra sárga vonal) az alacsony vezetőképességű tartomány súlya értelemszerűen megnő, magas vezetőképességeknél pedig a hisztogram teljesen egybeesik az összes görbére vett hisztogrammal. Érdekes viszont, hogy a válogatott görbékre az 1 G₀-nál található csúcs szintén megjelenik, de a magassága lecsökken a teljes adatsor hisztogramjához képest. Ez azt mutatja, hogy a hidrogénes görbék is mutatnak 1 G₀ körül platót, azonban ezen platók átlagos hossza a teljes adatsorra vett átlagnál kisebb.

A 2.5. fejezetben ismertetett platóhosszúság-analízist segítségül hívhatjuk az aranykontaktusok között kialakuló molekuláris konfigurációk vizsgálatára is. A molekuláris konfigurációkat nem alkotó kontaktusok (azaz tiszta, nem hidrogénes görbék) esetén mérési eredményeink visszaadják az irodalomból ismert, ekvidisztáns csúcsokat mutató platóhosszúság-hisztogramot (8.2./a ábra), azaz tiszta kontaktusok esetén egyértelműen látszik az atomi láncképződés. Feltehetjük a kérdést, hogy a hidrogén molekulák mennyiben befolyásolják az atomi láncképződést, illetve a molekulák hogyan hatnak kölcsön az



8.2. ábra. (a): Tiszta aranykontaktusok platóhosszúság-hisztogramja. Az utolsó plató hosszúságát az $1G_0$ tartományba eső mérési pontok számával azonosítottuk, melyet a távolságskála kalibrálása után váltottunk át elektródaelmozdulássá. (b): Arany-hidrogén kontaktusok platóhosszúsághisztogramjai különböző vezetőképesség-tartományokra. A fekete folytonos vonal az $1G_0$ tartományra, a fekete szaggatott vonal az alacsony vezetőképességű tartományra, míg a zöld hisztogram az egyesített $1G_0$ és alacsony vezetőképességű tartományra mutatja a platóhosszúsághisztogramot [8].

atomláncokkal. Hidrogénes környezetben azonban az *utolsó plató hosszát* többféleképpen is értelmezhetjük. A 8.3. ábra egy tipikus hidrogénes görbét szemléltet: jól látható, hogy először egy tiszta aranykontaktusoknak megfelelő 1 G₀ vezetőképeségű plató jelenik meg, majd a vezetőképesség egy kisebb vezetőképességű, feltehetően molekuláris konfigurációhoz tartozó értékre ugrik. A platók hosszúságát vizsgálhatjuk az 1 G₀-as tartományban (8.3. ábra, zöld tartomány), ekkor a platóhosszúság-hisztogram ugyan mutat csúcsokat (8.2./b, fekete folytonos vonal), ezek azonban lényegesen elmosódottabbak mint a tiszta arany platóhosszúság-hisztogramjában megjelenő csúcsok (8.2./a ábra). Szintén vizsgálhatjuk a platók hosszának eloszlását az alacsony vezetőképességű tartományban (8.3./b ábra, narancssárga tartomány). Az ennek megfelelő platóhosszúság-hisztogramban egyáltalán nem tapasztalunk csúcsokat (8.2./b, fekete szagatott vonal). Harmadik lehetőségként vizsgálhatjuk a 1 G₀, ill. az alacsony vezetőképességű tartományban található platók összesített hoszát. Ekkor a platóhosszúság-hisztogramban jól kivehető csúcsok jelennek meg (8.2./b ábra, zöld hisztogram), hasonlóan a tiszta arany platóhosszúsághisztogramjához. Ez a megfigyelés jól mutatja, hogy az atomi láncképződés hidrogén környezetben sem szűnik meg, azonban az alacsony vezetőképességű hidrogénes konfigurációk nem a lánc elszakadásakor alakulnak ki, hanem azok is a láncképződés részét képezik. Azaz a kontaktus széthúzása közben valamikor egy hidrogénmolekula kötődik a lánchoz, aminek hatására lecsökken a vezetőképesség. A láncképződés azonban nem szakad meg ekkor, hanem még ezután is további atomokat húzhatunk a láncba. Érdemes azonban megjegyezni, hogy a lánc vezetőképességének lecsökkenését a lánc oldalához kötődő hidrogénmolekula is okozhatja a kötésben résztvevő két szomszédos aranyatom közötti távolság megnövelésén keresztül.

dc_885_14



8.3. ábra. A platóhosszúság számításának demonstrálása egy tipikus arany-hidrogén vezetőképesség-görbe alapján (lásd szöveg) [8].

Tapasztalataink szerint a vezetőképesség-görbék egy részében (mintegy 5 százalékában) a hidrogénes konfigurációk egy speciális formában jelennek meg. A vezetőképesség az alacsony-vezetőképességű tartományban egy kvázi periodikus oszcillációt mutat: mintegy 0.1 G₀ vezetőképesség-értékről elkezd növekedni ≈ 0.3 G₀ vezetőképességig, majd egy hirtelen ugrással visszaáll a ≈ 0.1 G₀ vezetőképesség-érték. Ez a viselkedés akár négy perióduson keresztül ismétlődik, és az oszcilláció periódusa megegyezik a tiszta aranykontaktusokban tapasztalt atom-atom-távolsággal. Ez a jelenség elméleti számításokkal való összevetés alapján [151] egy speciális láncképződésnek feleltethető meg (8.4. ábra). Egy hidrogénmolekula beépül a láncba az arany atomok közé, majd további széthúzás hatására a lánc nem szakad szét, hanem a hidrogénmolekulán keresztül is húzhatók újabb aranyatomok a láncba. Egy újabb aranyatom beugrásakor a hidrogén a lánc tengelyével nagy szöget bezáró állapotba kerül, ami a számítások alapján alacsony vezetőképességnek felel meg. Az elektródák távolítása közben a molekula kiegyenesedik, melynek hatására – a számításoknak megfelelően – a vezetőképesség megnő. További széthúzás hatására újabb aranyatom ugrik a láncba, és a folyamat periodikusan ismétlődik.

Osszegzésként sikerült feltérképezni arany atomláncok és hidrogénmolekulák kölcsönhatását. Kísérleteink megmutatták, hogy bizonyos esetekben a hidrogénmolekula be is épül az atomláncba, sőt a molekula és az aranyatomok közötti kötés elég erős ahhoz, hogy újabb aranyatomokat húzzon a láncba. A bemutatott kísérleti eredmények részletesebb analízise a [8] publikációban található.



8.4. ábra. Az alacsony vezetőképességű tartományban speciális periodikus struktúrát mutató tipikus vezetőképesség-görbe, és az elméleti számítások [151] segítségével javasolt mikroszkopikus magyarázat. Az illusztrált molekuláris konfigurációk nem az elmozdulástengelynek megfelelően szerepelnek, a kontaktustengelyhez képest ferdén álló molekula a vezetőképesség-görbe minimumhelyeinek, míg a párhuzamosan álló molekula a maximumhelyeinek felel meg [7, 8].

8.2. Platina atomláncok kölcsönhatása szénmonoxid molekulákkal

Az előző alfejezetben ismertetett kísérletek óta a kutatási területen több érdekes eredmény született atomláncok és molekulák kölcsönhatásával kapcsolatban. W. H. A. Thijssen és szerzőtársai megmutatták, hogy oxigénkörnyezetben aranykontaktusokból a tiszta aranyláncoknál lényegesen hosszabb láncok húzhatók, melyekben az Au és O atomok feltehetően felváltva helyezkednek el [104, 152]. Ez a megfigyelés magyarázatot ad arra is, hogy a nagyfelbontású transzmissziós elektronmikroszkóppal készült felvételeken látható aranyláncokban [43] a szomszédos aranyatomok közötti távolság miért irreálisan nagy: feltehetően a felvételek a [104] szakcikkhez hasonló arany-oxigén-láncokat mutatnak, viszont a kis rendszámú oxigénatomok nem látszanak a felvételen. Szintén érdekes megfigyelés volt az, hogy a tiszta környezetben láncképződést nem mutató nemesfémek (Ag és Cu) [101] oxigénmolekulák jelenlétében markáns láncképződést mutatnak [104, 152]. Aranykontaktusokhoz hasonlóan paltinakontaktusokban is sikerült hidrogénmolekulákkal dekorált láncok képződését megfigyelni [103]. A következőkben platina atomláncok és szénmonoxid molekulák kölcsönhatásának vizsgálatát mutatom be.

A korábbiakban kísérletileg csak a Pt–CO kontaktusok vezetőképesség-hisztogramja volt ismert [153, 154], ezen eredmény látható saját mérések alapján a 8.5. ábrán [9]. A felső panel tiszta platinakontaktusok hisztogramját mutatja, míg az alsó panelen platina– szénmonoxid kontaktusok hisztogramja látható, melyen a tiszta platina hisztogram egyetlen csúcsával szemben három csúcs jelentkezik. A harmadik, $G \approx 2.1 \,\text{G}_0$ vezetőképességnél látható csúcs a tiszta platina hisztogramcsúcs vezetőképesség-tartományában található,

dc_885_14



8.5. ábra. Tiszta (a) és szénmonoxid molekulákkal kölcsönható (b) platinakontaktusok vezetőképesség-hisztogramja (fekete hisztogramok). A CO molekulák hatására jelentkező két új hisztogramcsúcsnak megfelelő, feltételezett mikroszkopikus konfigurációkat az ábra alatti rajzok szemléltetik. A kék görbék a kontaktusok összenyomása során felvett hisztogramokat mutatják [9].

így feltételezhető, hogy ezen csúcs továbbra is tiszta platina egyatomos kontaktusok, esetleg atomláncok vezetőképességének felel meg. A $G \approx 1.1 \,\mathrm{G_0}$ ill. $G \approx 0.5 \,\mathrm{G_0}$ vezetőképességének felel meg. A given a szénmonoxid molekulák hatására jelenik meg.

A molekuláris konfigurációk azonosításához segítségül hívjuk M. Strange és szerzőtársai ab initio szimulációit [155]. A szerzők egy dimer platinakontaktusba a kontaktus tengelyére merőlegesen álló CO molekulát helyeztek, melynél a molekula a szénatomon keresztül kötődik a kontaktushoz. Ezen merőleges konfiguráció vezetőképessége számolásaik alapján $G \approx 1.5 \,\mathrm{G}_0$. A kontaktus széthúzása közben a molekula hosszirányba fordul, és a szimulált vezetőképesség-görbén a hosszirányú, párhuzamos konfiguráció $G \approx 0.5 \,\mathrm{G_{0^-}}$ nál mutat platót. Viszonyítási alapként a szerzők tiszta platina dimer, és tiszta platina háromatomos lánc tulajdonságait is szimulálták. A szimulációk alapján megállapítható, hogy a platina-szénmonoxid kontaktusok hisztogramjának első csúcsa nagy valószínűséggel egy párhuzamos CO molekuláris kontaktusnak felel meg. A merőleges molekuláris kontaktus számolt vezetőképessége ($G \approx 1.5 \,\mathrm{G}_0$) eltér a hisztogram második csúcsának helyétől ($G \approx 1.1 \,\mathrm{G}_0$), mégis a továbbiakban munkahipotézisként feltesszük, hogy a molekuláris hisztogram második csúcsa a merőleges konfigurációnak felel meg, és a később ismertetett statisztikai kiértékelések segítségével próbáljuk majd ezt a feltételezést alátámasztani. A feltételezett két molekuláris konfigurációt a 8.5. ábrán a hisztogram alatti rajzok szemléltetik.


8.6. ábra. Tiszta (a) és szénmonoxid molekulákkal kölcsönható (b) platinakontaktusok platóhosszúság-hisztogramjai, utóbbi esetben a kék és piros görbék, illetve a fekete hisztogram rendre az $1.4 - 2.75 G_0$, $0.7 - 2.75 G_0$ és $0.2 - 2.75 G_0$ vezetőképesség-tartományban mért platóhosszúságok eloszlását mutatják (lásd szöveg) [9].

Az arany-hidrogén kontaktusokhoz hasonlóan érdemes a platina-szénmonoxid kontaktusok platóhosszúság-analízisét is elvégezni. Viszonyítási alapként a 8.6./a ábra tiszta platina kontatusok platóhosszúság-hisztogramját mutatja. Az utolsó plató hosszát a 8.5./a ábrán bemutatott hisztogram csúcsának pirossal jelölt tartományában mérjuk, azaz a $0.2 - 2.75 \,\mathrm{G}_0$ közötti tartományban található első és utolsó mérési pontok közötti távolságot azonosítjuk a platóhosszal. A platóhosszúság-hisztogram megfelel az irodalomból ismert eredményeknek [101], azaz az ekvidisztáns csúcsok alapján egyértelműen megállapítható a láncképződés folyamata. A hosszúságtengely kalibrálásaként magát a platóhosszúság-hisztogramot használjuk. A szimulációkkal való könnyű összehasonlíthatóság érdekében a platóhosszúság-hisztogram csúcsainak távolságát a platinalánc szimulált atom-atom-távolságával (2.7 Å) [155] azonosítjuk.

A molekuláris kontaktusok platóhosszúság-hisztogramjának elkészítésénél az aranyhidrogén kontaktusokhoz hasonlóan felmerül a kérdés, hogy melyik vezetőképességtartományban mérjük a platóhosszúságot. Ha a molekulák jelenlétének ellenére tiszta platina láncok alakulnak ki, akkor a vezetőképesség-hisztogram (8.5./b ábra) harmadik csúcsának tartományában ($1.4 - 2.75 G_0$, piros tartomány) érdemes mérni a platóhosszt ahhoz, hogy a láncképződésre jellemző platóhosszúság-hisztogramot megkapjuk. A 8.6./b ábrán a kék görbe mutatja ezen kiértékelés eredményét: a láncképződésnél megszokott ekvidisztáns struktúra nem jelentkezik. Elképzelhető, hogy a merőleges konfiguráció a

láncképződés részét képezi, azonban a párhuzamos konfiguráció csak a láncképződés legvégén, közvetlenül a lánc elszakadása előtt alakul ki. Ez esetben a második és harmadik csúcs együttes vezetőképesség-tartományában érdemes mérni a platóhosszt $(0.7 - 2.75 \,\mathrm{G}_0)$ piros és sárga tartomány). Így már egy szélesebb platóhosszúság-hisztogramot kapunk (8.6./b ábra, piros görbe), azonban egyértelmű csúcsok továbbra sem fedezhetők fel. Ha viszont a három hisztogramcsúcs együttes tartományára $(0.2 - 2.75 G_0)$ készítjük el a platóhosszúság-hisztogramot, akkor kirajzolódik az ekvidisztáns csúcsokat mutató struktúra (8.6./b ábra, fekete hisztogram). Mindez azt sugallja, hogy mind a párhuzamos, mind a merőleges molekuláris konfiguráció részt vesz a láncképződés folyamatában. Fontos megjegyezni, hogy a molekuláris kontaktusok platóhosszúság-hisztogramjának (8.6./b ábra, fekete hisztogram) csúcstávolsága megegyezik a tiszta platina kontaktusok platóhosszúság-hisztogramjának csúcstávolságával, azaz feltehetően a CO molekula ugyan beépül a láncba, de azután tipikusan platina láncot húzunk, nem Pt-CO-Pt-CO-Pt típusú láncot. Szintén fontos megemlíteni, hogy molekuláris esetben a platóhosszúsághisztogram csúcsai a 2.75 G₀ vezetőképességű referenciaponthoz képest határozottan nagyobb elmozdulásoknál jelentkeznek, mint a tiszta Pt platóhosszúsághisztogram-csúcsok, ami azt sejteti, hogy a CO molekula már a láncképződés előtt beépül a láncba.

A láncképződés folyamatáról további információt nyerhetünk, ha a 2.5. fejezetben ismertetett kétdimenziós vezetőképességgörbe-hisztogramot (2.18. ábra) elkészítjük, mely a vezetőképesség és az elmozdulás függvényében szemlélteti a vezetőképesség-görbék pontjainak eloszlását. Azonban a platina-szénmonoxid kontaktusok platóhosszúsághisztogramja alapján látszik, hogy a vezetőképesség-görbék jellegükben nagyon eltérőek lehetnek, hiszen vannak olyanok, melyeknél egyáltalán nem képződnek láncok, és vannak olyanok is, ahol több atom hosszúságú láncok képződnek, ráadásul mindeközben a vezetőképesség-hisztogram alapján három különböző vezetőképességű konfiguráció alakulhat ki. Ennek megfelelően a teljes adatsorra elkészített kétdimenziós hisztogramban a különböző jellegű görbék összemosódnának [9].

Ahhoz, hogy jól szét tudjuk választani a molekuláris kontaktusok kialakulásának különböző lépéseit, a feltételes hisztogramokhoz hasonlóan bevezettük a feltételes kétdimenziós vezetőképességgörbe-hisztogramokat. Jelen esetben a platóhosszúság-hisztogram által kimutatott láncképződés miatt célszerű aszerint szétválogatni a görbéket, hogy hány atom hosszúságú lánc képződésének felelnek meg. A 8.7./a ábra azon vezetőképesség-görbék kétdimenziós hisztogramját mutatja, melyeknél nem alakulnak ki láncok, azaz melyek a 8.6./b ábra fekete platóhosszúság-hisztogramján az első csúcs tartományába essenek. A 8.7./b illetve 8.7./c ábrák azon görbék kétdimenziós hisztogramját mutatják, melyeknél a szétszakadást megelőzően egy atom húzódik a láncba, illetve legalább két atom húzódik a láncba. Ezen görbék értelemszerűen a platóhosszúság hiszogram második csúcsának, illetve harmadik csúcsának és afölötti tartománynak felelnek meg. Viszonyításként a 8.7. ábra betétábrái mutatják a molekuláris kontaktusok platúhosszúság-hisztogramjait. Min-

dc_885_14



8.7. ábra. Platina-szénmonoxid kontaktusok feltételes kétdimenziós vezetőképességgörbehisztogramjai. Az egyes panelek a betétábrákon látható Pt-CO platóhosszúság-hisztogramok pirossal jelölt tartományainak megfelelő görbék alapján készültek. Az ábra melletti rajzok a kétdimenziós hisztogramok alapján levonható következtetéseket szemléltetik (lásd szöveg) [9].

den panelen a platóhosszúság-hisztogram pirossal jelölt tartományának megfelelő görbéket használtuk fel a kétdimenziós hisztogram elkészítéséhez.

elmozdulástengely kétdimenziós hisztogramok mentizéruspontjaként А а platóhosszúság-hisztogramokhoz hasonlóan a $G_{\rm ref} = 2.75 \, {\rm G}_0$ vezetőképességet választottuk. Ezen referenciapont utáni elmozdulásokat érdemes négy tartományra osztani (I-IV., lásd 8.7. ábra). Ezen tartományok határait a platóhosszúság-hisztogram minimumhelyei jelölik ki, a tartományok közötti határvonalak (lila vonalak) egymástól 2.7 Å távolságra vannak. Ennek megfelelően az egyes tartományokat az alábbiak szerint értelmezhetjük: I. – már kialakult az egyatamos kontaktus, de ebben a tartományban a platóhosszúság hisztogram gyakorlatilag nem mutat beütést, azaz a kontaktus elszakadása nem valószínű; II. – az az elmozdulástartomány, ahol az egyatomos kontaktusok általában elszakadnak; III. – az a tartomány, ahol már egy atom behúzódott a láncba; IV. – kétatomos, vagy hosszabb láncoknak megfelelő tartomány.

Az egyes feltételes kétdimenziós hisztogramok, illetve ezen belül a különböző elmoz-

dulástartományok viselkedése alapján az alábbi következtetéseket lehet levonni (lásd számozott képek a 8.7. ábra mellett):

- 1. Az I. és II. tartományban, azaz egyatomos kontaktusok szétszakadása előtt a tiszta platina konfiguráció jelentős súllyal van jelen.
- Láncot nem húzó kontaktusokban (a) a szétszakadás előtt (II.) már kialakul a merőleges molekuláris konfiguráció.
- Láncot nem húzó kontaktusokban (a) a párhuzamos molekuláris konfiguráció nem alakul ki.
- 4. Láncot húzó kontaktusokban (b,c) a láncképződés tartományában (III-IV.) a tiszta platina konfiguráció súlya jelentéktelen, azaz tiszta platina láncok nem nagyon alakulnak ki, a láncképződés előtt beépül a CO molekula.
- Láncot húzó kontaktusokban (b,c) a III. tartományban jelentős súllyal van jelen a merőleges konfiguráció, azaz egy merőleges CO molekulán keresztül húzható atomlánc.
- 6. Láncot húzó kontaktusokban (b,c) a III. tartományban már a párhuzamos konfiguráció is megjelenik, azaz már a láncképződés korai szakaszában befordulhat a merőleges molekula párhuzamos állásba.
- Hosszú láncot húzó kontaktusok esetén (c) is jelentős súllyal van jelen a merőleges konfiguráció, azaz nem feltétlenül fordul be a molekula a láncképződés elején párhuzamos irányba.
- 8. Hosszú láncot húzó kontaktusok esetén a párhuzamos konfiguráció is jelentős súllyal, és az atom-atom távolságnál (2.7 Å) lényegesen szélesebb elmozdulás-tartományban jelentkezik, azaz a párhuzamos molekulán keresztül is húzható atomlánc. A párhuzamos molekulának megfelelő plató a merőleges molekuláéhoz képest ≈ 1.4 Å-mel nagyobb távolságnál ér véget, ami összhangban van azzal a távolsággal, ami egy merőleges molekula párhuzamos irányba történő befordulásához szükséges [155].

További információt nyerhetünk a Pt-CO molekuláris kontaktusokról, ha nem a húzott lánc hosszúsága, hanem a szétszakadás előtti utolsó konfiguráció jellege alapján válogatjuk szét a vezetőképesség-görbéket. Kiértékelésünkben egy adott vezetőképesség-görbét akkor sorolunk a párhuzamos CO, merőleges CO, illetve tiszta Pt konfigurációból elszakadó görbék közé, ha a görbe elszakadás előtti utolsó 0.5 Å hosszúságú részében a mérési pontok jelentős része (75%-a) az adott hisztogramcsúcs tartományába esik (narancssárga, sárga és piros tartományok a 8.5./b ábrán). Ezen válogatási kritérium alapján az összes görbe

91%-a esetében egyértelmű választ kapunk arra, hogy a kontaktus melyik konfigurációból szakad el.

A 8.1. táblázat a különböző konfigurációkból, különböző elmozdulástartományokban elszakadó görbék százalékos arányát mutatja. Jól látszik az, hogy az esetek nagy részében (74%) a CO molekula beépül a kontaktusba, mindösszesen a görbék 17%-a szakad el tiszta platina kontaktusból, és ezen belül összesen 8% a tiszta platina láncot húzó, és CO molekula beépülése nélkül elszakadó kontaktusok aránya. A merőleges konfigurációból a görbék 44%-a, míg a párhuzamos konfigurációból a görbék 30%-a szakad el, de az is látszik, hogy a hosszú láncok (IV) inkább a párhuzamos, míg a rövid láncok (III) inkább a merőleges konfigurációból szakadnak el. Összesen a görbék 66%-a mutat láncképződést, ezen belül a görbék 58%-ában a molekula beépül a láncba.

	I.	II.	III.	IV.	Összeg
$2.1\mathrm{G}_{0}$	0%	9%	8%	0%	17%
$1.1\mathrm{G}_{\mathrm{0}}$	0%	12%	23%	9%	44%
$0.5\mathrm{G}_{0}$	0%	4%	9%	17%	30%
Összeg	0%	25%	40%	26%	91%

8.1. táblázat. Különböző konfigurációkból, különböző elmozdulástartományokban elszakadó görbék százalékos aránya. A sorok a 8.5./b ábra narancssárga, sárga és piros vezetőképességtartományainak megfelelő, elszakadás előtti konfigurációkat, míg az oszlopok a 8.7. ábrán római számokkal jelölt elmozdulástartományoknak megfelelő szakítási hosszokat jelölik [9].

A 8.8./a ábra a teljes adatsor hisztogramja (szürke) mellett a merőleges (narancssárga) és párhuzamos (kék) konfigurációkból elszakadó görbék feltételes hisztogramját mutatja. Mindhárom hisztogramot a hisztogramkészítéshez felhasznált görbék számával normáltuk. Látszik, hogy $3G_0$ vezetőképesség felett a három hisztogram egybeesik, azaz ebben a tartományban a hisztogram alapján a kontaktus viselkedése független attól, hogy a későbbiekben kialakul-e molekuláris konfiguráció, vagy nem. A merőleges konfigurációból szakadó görbék nem mutatnak párhuzamos konfigurációt, ami azt mutatja, hogy a párhuzamos konfiguráció nem alakulhat ki a merőleges konfiguráció előtt. Párhuzamos konfigurációból szakadó görbék esetén viszont a merőleges konfiguráció jelentős súllyal szerepel, azaz a párhuzamos konfiguráció előtt jellemzően kialakul a merőleges konfiguráció.

Szintén hasznos információt hordoznak a szakadási konfiguráció szerint szétválogatott görbékre felrajzolt platóhosszúság-hisztogramok (8.8./b ábra). A narancssárga görbe a párhuzamos, míg a kék görbe a merőleges konfigurációból elszakadó görbék platóhosszúság-hisztogramja. Összehasonlításként a szürke hisztogram a teljes Pt-CO adatsor, míg a zöld görbe a tiszta Pt adatsor platóhosszúság-hisztogramja (ezek megegyeznek a 8.6. ábra fekete hisztogramjaival). Az ábráról látszik, hogy a láncképződés

dc_885_14



8.8. ábra. (a): Párhuzamos (kék) illetve merőleges (narancssárga) molekuláris konfigurációból elszakadó Pt-CO kontaktusok, illetve a teljes Pt-CO adatsor (szürke) vezetőképesség-hisztogramjai a felhasznált görbék számával normálva. (b): Párhuzamos (kék) illetve merőleges (narancssárga) molekuláris konfigurációból elszakadó Pt-CO kontaktusok, illetve a teljes Pt-SCO adatsor (szürke) és a tiszta Pt adatsor (zöld) platóhosszúság-hisztogramjai (lásd szöveg) [9].

nélkül, egy merőleges molekulát tartalmazó kontaktus ≈ 0.8 Å nagyobb elmozdulásnál szakad el mint a tiszta platina egyatomos (láncot nem húzó) kontaktus. Ez jó egyezést mutat az elméleti szimulációkkal [155], melyek alapján a merőleges CO molekula kontaktusba épüléséhez ≈ 0.75 Å megnyúlás szükséges. A párhuzamos molekulából szakadó kontaktusok platóhosszúság-hisztogramja a fent ismertetettek alapján csak a teljes platóhosszúság-hisztogram második csúcsának megfelelő csúcsot mutatja, hiszen a párhuzamos konfiguráció csak a láncképződés közben alakul ki. Ez a csúcs a merőleges konfigurációból szakadó görbék platóhosszúság-hisztogramjának második csúcsához képest pprox 1.4 Å-el nagyobb távolságnál található, ami jó egyezés a molekula befordulásához szükséges, elméletileg számolt ≈ 1.1 Å elmozdulással [155], különösképpen, ha azt is figyelembe vesszük, hogy a számolásoknál az elektródákat merevnek tekintették, így a molekulabeforduláshoz szükséges megnyúlást alulbecsülték. Ez a két kvantitatív megfigyelés, azaz hogy a merőleges molekula beépüléséhez, illetve a molekula befordulásához szükséges, mérések alapján meghatározott megnyúlás összhangban van az elméleti várakozásokkal, erősen alátámasztja a munkahipotézisünket, mely szerint a két molekuláris konfiguráció egy merőlegesen és egy párhuzamosan beépülő molekulának felel meg.

A fentiekben Au-H₂ és Pt-CO atomláncok vizsgálatával két példát mutattam arra, hogy csupán a vezetőképesség-görbék újszerű statisztikai analízisével a vezetőképesség-

hisztogramok információtartalmán lényegesen túlmutató következtetéseket lehet levonni. Ehhez bevezettük a feltételes hisztogramok, feltételes kétdimenziós vezetőképességgörbehisztogramok illetve a feltételes és különböző vezetőképességtartományokra elkészített platóhosszúság-hisztogramok fogalmát, melyek jól használhatók tetszőleges törőkontaktus-mérés elemzéséhez.

9. fejezet

Vezetőképesség-görbék vizsgálata korrelációanalízissel

Az előző fejezetben már bemutattam olyan statisztikai módszereket, melyek túlmutatnak egy hagyományos vezetőképesség-hisztogramon, és melyek segítségével választ kaphatunk olyan kérdésekre, hogy egy molekuláris kontaktus kialakulása hogyan függ össze az atomi láncképződés folyamatával, vagy két különböző molekuláris konfiguráció jelentkezése hogyan viszonyul egymáshoz. Célunk volt egy olyan általánosan használható statisztikai módszer bevezetése, mellyel egyedi kiértékelési ötletek nélkül, általánosan feltérképezhető a vezetőképesség-görbék különböző vezetőképességű tartományainak egymáshoz való viszonya, azaz a különböző vezetőképesség-tartományok közötti korrelációs kapcsolat **[10, 11]**.

Ahogy a későbbiekben pontosabban is látni fogjuk, a vezetőképesség-hisztogrammal átlagértékeket vizsgálhatunk, azaz egyes konfigurációk átlagos előfordulási gyakoriságát. A fizika számos területén ismert, hogy egy mennyiség átlag körüli fluktuációja az átlagértéken túlmutató információt szolgáltat. Erre a leglátványosabb példát a zajmérések adják, melyek például az időbeli keresztkorrelációk vizsgálatával meg tudják határozni, hogy a vizsgált rendszerben a részecskék fermionként vagy bozonként viselkednek [156–158].

Ezen mérések elvét a 9.1. ábra szemlélteti: egy adott forrásból származó részecskenyalábot kettéosztunk, és a két ágon detektált becsapódások között számítunk keresztkorrelációt. Egymástól függetlenül emittált részecskéket tartalmazó nyalábot Poisson-eloszlással írhatunk le, mely szerint az időegység alatt detektált részecskék számának várható értéke és szórásnégyzete megegyezik egymással. Ilyen nyaláb esetén a független részecskék miatt zérus keresztkorrelációt tapasztalunk a két ág között. Ezzel szemben Bose-részecskéket, azaz bozonokat kibocsátó részecskeforrások esetén gyakran tapasztaljuk a csomósodás jelenségét, azaz a részecskék egyszerre nagyobb adagokban lépnek ki a forrásból, így a Poisson-eloszláshoz képest az időegységre jutó részecskeszám szórásnégyzete megnő. Ez alapján jó eséllyel vagy mindkét ágon átlagon felüli, vagy mindkét ágon átlagon aluli becsapódást detektálunk, azaz pozitív korrelációt tapasztalunk a két ág között. Fermi-





9.1. ábra. (a): Hanbury-Brown and Twiss típusú kísérlet: egy adott típusú részecskeforrásból származó nyalábot kettéosztunk, és a két ágon detektált részecskeáram keresztkorrelációját mérjük. (b): A részecskék csomósodását mutató bozonnyaláb esetén a két ág között pozitív keresztkorrelációt tapasztalunk, hiszen egyszerre nagyobb adagokban érkeznek a részecskék, és így mindkét ágon egyszerre tapasztalunk átlagon felüli/aluli beütést. (c): Fermionforrás esetén a kizárási elv miatt a részecskék nem lehetnek azonos állapotban, ami a két ág között negatív keresztkorrelációt eredményez [157].

onok esetén viszont ellentétes a helyzet: két részecske nem lehet azonos állapotban, így a részecskék időben szétosztva érkeznek. Ennek megfelelően a Poisson-eloszláshoz képest lecsökken a részecskeszám szórásnégyzete, ami a két ág között negatív keresztkorrelációt eredményez, azaz ha az egyik ágon részecskét detektálunk, akkor a másik ágon nem detektálunk (ugyan olyan állapotban levő) részecskét.

Hasonló kérdéseket vethetünk fel a vezetőképesség-görbék esetében is: például két molekuláris konfiguráció jelentkezése, azaz a hisztogramban megjelenő két csúcs esetén (9.2. ábra) fontos tudni, hogy ezek a molekuláris konfigurációk *egymástól függetlenül jelentkeznek*, vagy *egyszerre szeretnek jelentkezni* (egy adott szakítási görbén vagy mindkettő jelentkezik, vagy egyik sem), esetleg *kizárják egymást*, azaz vagy az egyik jelentkezik, vagy a másik, de egy adott szakítás során sosem alakul ki mindkét konfiguráció. A zajmérésekhez hasonló, megfelelő korrelációszámítás segítségével ezek a kérdések megválaszolhatók, ráadásul nem csak két hisztogramcsúcs közötti korreláció tanulmányozható, hanem tetszőleges két vezetőképesség-tartomány között tanulmányozhatjuk a korrelációs jelenségeket, akár a két vizsgált vezetőképesség-érték függvényében egy kétdimenziós korrelációs térképet is felrajzolhatunk (9.2. ábra). A kétdimenziós korrelációs hisztogramok pontos bevezetése előtt azonban érdemes pontosan definiálni a vezetőképesség-hisztogram számításának módját.

A mérés során felvett több ezer vezetőképesség-görbét azonosíthatjuk a sorszámuk



9.2. ábra. A korrelációs módszer alapelve: a vezetőképesség-hisztogramból megállapíthatjuk, hogy a szakítások során két különböző atomi vagy molekuláris konfiguráció is jelentkezik, de ezen konfigurációk egymáshoz való viszonyát nem olvashatjuk le a hisztogramról, ehhez a különböző vezetőképességű tartományok közötti korrelációk vizsgálatára van szükség [11].

alapján, amit a továbbiakban r-el jelölünk. A hisztogram számításához a vezetőképességtengelyt diszkrét tartományokra, *binekre* osztjuk, melyeket i indexszel jelölünk. A mérések alapján megszámoljuk a különböző görbéken különböző binekben található mérési pontok számát, melyet $N_i(r)$ -el jelölünk. Ezután a hisztogram a különböző görbékre történő átlagolással számítható:

$$H_i = \langle N_i(r) \rangle_r = \frac{1}{R} \sum_{r=1}^R N_i(r), \qquad (9.1)$$

ahol R a hisztogram készítéséhez felhasznált görbék száma. A hisztogramkészítés menetét a 9.3./a-c ábrák demonstrálják: az (a) panel három alumíniumkontaktus szakítása közben felvett vezetőképesség-görbét mutat, a (b) panel a harmadik (narancssárga) egyedi vezetőképesség-görbére számolt hisztogram, $N_i(r)$, a (c) panel pedig az összes (mintegy 5000) vezetőképesség-görbére kiátlagolt hisztogram, H_i .

Az $N_i(r)$ értékek segítségével a hisztogramot definiáló átlagértéken túlmutató mennyiségeket is vizsgálhatunk, a korrelációs jelenségek tanulmányozása egy szokványos korrelációs függvény számolásával lehetséges:

$$H_{i,j}^{\text{korr}} = \frac{\langle \delta N_i(r) \cdot \delta N_j(r) \rangle_r}{\sqrt{\langle [\delta N_i(r)]^2 \rangle_r \langle [\delta N_j(r)]^2 \rangle_r}},\tag{9.2}$$

ahol $\delta N_{i/j}(r) = N_{i/j}(r) - \langle N_{i/j}(r) \rangle_r$ az adott görbén adott binbe tartozó mérési pontok számának átlagtól való eltérését jelzi. Ez a korrelációs függvény definíció szerint szimmetrikus, $H_{i,j}^{\text{korr}} = H_{j,i}^{\text{korr}}$, az értéke a $-1 \leq H_{i,j}^{\text{korr}} \leq 1$ tartományba esik, és egy adott vezetőképességhez tartozó konfiguráció önmagával vett korrelációja tökéletes, $H_{i,i}^{\text{korr}} = 1$. A korrelációs függvény értelemszerűen zérus értéket ad, ha két konfiguráció statisztikailag független egymástól, hiszen ekkor $\langle N_i(r)N_j(r) \rangle_r = \langle N_i(r) \rangle_r \langle N_j(r) \rangle_r$ teljesül. Ha viszont a két konfiguráció nem független egymástól, akkor az átlag körüli fluktuációikban korrelációkat fedezhetünk fel. Például elképzelhető, hogy két konfiguráció egy adott szakítás

dc_885_14



9.3. ábra. (a): Alumíniumkontaktusok vezetőképesség-görbéi. (b): A narancssárga vezetőképességgörbére készített hisztogram. (c): A teljes adatsorra (5000 görbe) készített hisztogram [11].

során csak együtt szeret jelentkezni: vagy mindkettő jelentkezik, vagy egyik sem. Az első esetben mind $N_i(r)$ mind $N_j(r)$ az átlágnál nagyobb, míg a második esetben mindkettő az átlagnál kisebb értéket vesz fel, azaz a $\delta N_i(r) \cdot \delta N_j(r)$ szorzat – és ennek megfelelően a $H_{i,j}^{\text{korr}}$ korrelációs függvény is – mindkét esetben pozitív értékű lesz. Szintén elképzelhető két egymást kizáró konfiguráció, azaz egy olyan jelenség, melynél az egyik konfiguráció jelentkezésekor a másik konfigurációt nem látjuk, és viszont. Ekkor $\delta N_i(r)$ és $\delta N_j(r)$ ellenkező előjelű lesz, azaz a korreláció negatív értéket vesz fel.

A 9.3. képlettel definiált korrelációs függvény a kísérleti görbék alapján könnyen számolható és egy kétdimenziós hisztogramként megjeleníthető, ahol a két tengely a két konfiguráció vezetőképessége (G_i, G_j) , a korreláció értékét pedig a színskála adja meg. A könnyebb értelmezhetőség kedvéért egy speciális színskálát választunk: a pozitív/negatív korrelációt sárga-piros/kék színek jelölik, a módszer felbontásán belül zérusnak tekinthető korrelációt pedig zöld tartomány jelzi az ábrán.

A 9.4./c ábra a 9.3. ábrán bemutatott alumíniumadatsor kétdimenziós korrelációs diagramját mutatja. Az ábrán a legszembeötlőbb struktúra egy pozitívan korrelált tartomány az átló környékén, illetve kicsit távolabb az átlótól egy negatívan korrelált sáv. Ez a struktúra gyakran jelentkezik a különböző anyagok korrelációs ábráin, kialakulása könnyen megérthető a következő, 9.4./a ábra segítségével szemléltetett gondolatmenettel: Ha egy adott vezetőképesség-görbén a j bin egy platóhoz tartozik (piros kör) akkor – mivel nem látunk mindig platót ennél a vezetőképességnél – $N_j(r)$ átlag feletti értéket vesz fel. Viszont a szomszédos binek (narancssárga kör) nagy valószínűséggel szintén a platóhoz tartoznak, így azokban is átlag feletti beütést kapunk. Ennek köszönhetően az átló környékén a vezetőképesség-tengely mentén mért átlagos platószélesség tartományában pozitív korrelációt tapasztalunk. A j bintől kicsit távolabb viszont nagy valószínűséggel vezetőképesség-ugrást, azaz az átlagnál kisebb beütést tapasztalunk (kék kör). Ennek



9.4. ábra. Alumíniumkontaktusok vezetőképesség-hisztogramja (b) és kétdimenziós korrelációs diagramja (c). Az (a) panel a korrelációs panel átlója mentén gyakran jelentkező pozitívan, és nagatívan korrelált sávok, illetve az átlótól távolabbi korrelálatlan tartomány eredetét szemlélteti (lásd szöveg) [11].

megfelelően a pozitívan korrelált tartomány mellett az adott vezetőképességnél levő plató melletti ugrásokat jellemző negatívan korrelált tartományt látunk, melynek a szélessége az ugrások átlagos amplitúdójával van összefüggésben. Ha az ugrás nagysága széles tartományban változhat, akkor az i bintől még távolabb vett tartományban egyaránt tapasztalhatunk platót és ugrást is (sötétzöld ellipszis), azaz a korreláció kiátlagolódik, zérushoz közeli értéket kapunk.

A 9.5./b ábra egy másik kétdimenziós korrelációs diagramot mutat, mellyel a nikkel kontaktusokban tapasztalható korrelációs jelenségeket elemezhetjük. Itt is megfigyelhető az átlónál tapasztalható pozitívan korrelált, illetve a szomszédos negatívan korrelált tartomány, azonban az átlótól távolabb is erős struktúrákat tapasztalunk. Az átlótól távolodva egymást felválta pozitív és negatív tartományok követik egymást, az átlóval nagyjából párhuzamos *csíkokat* alkotva. Ezek a csíkok azt mutatják, hogy egy adott plató után jól definiált a következő plató helye, azaz két szomszédos plató közötti vezetőképességkülönbség nem véletlen, hanem egy jól meghatározott értéket vesz fel.

A korrelációs ábrán tapasztalható – egészen magas vezetőképességig jelentkező – struktúrák láttán furcsállhatjuk, hogy a hisztogramban (9.5./a ábra, alsó hisztogram) csak két alacsony vezetőképességhez tartozó csúcs jelenik meg, és magasabb vezetőképességű tartományban nem tapasztalunk semmi struktúrát. Ez a különbség azzal magyarázható, hogy a platók kontaktusról kontaktusra más-más vezetőképesség-értéknél jelentkeznek, viszont a szomszédos platók közötti távolság jól definiált marad, mintha a vezetőképesség-görbék mereven eltolódnának egymáshoz képest (lásd 9.5./d ábra). Ez a merev eltolódás érte-

dc_885_14



9.5. ábra. (a): Vezetőképesség-hisztogramok nikkelkontaktusokra. Az alsó hisztogram a teljes adatsor alapján készült. A felső három görbe ún. feltételes hisztogramokat ábrázol, melyek azokból a görbékből készültek, melyekre az elszakadás előtti utolsó plató egy adott vezetőképességnél található. (A feltételes hisztogramok rendre a $G/G_0 \in [1.55, 1.65], [1.65, 1.75], [1.75, 1.85]$ vezetőképesség-tartományokra készültek a szövegben ismertetett definíció alapján.) A teljes adatsorra vett hisztogramban csak két csúcs látható, ha viszont az utolsó plató helyzetét rögzítjük, akkor az így kapott feltételes hisztogramokban számos csúcsot felbonthatunk. (b): Kétdimenziós korrelációs hisztogram. Az átlótól távolabb is markáns pozitívan/negatívan korrelált csíkokat látunk, melyek segítségével egy adott kiinduló vezetőképesség esetén egészen magas vezetőképesség-görbék, melyek egészen magas vezetőképességi tisztán kivehető platókat mutatnak. (d): A vezetőképesség-platók korrelált eltolódásának szemléltetése [10].

lemszerűen a hisztogram kiátlagolódásához, elmosódásához vezet, viszont a korrelációs ábrán tapasztalható struktúrák változatlanul megmaradnak, hiszen azok csak a szomszédos platók közti vezetőképesség-különbségre érzékenyek.

Érdemes megemlíteni, hogy a platók merev eltolódása a kétdimenziós korrelációs hisztogram mellett a korábban bevezetett feltételeshisztogram-módszerrel is jól tanulmányoz-

ható. Ha a hisztogramot nem az egész adatsorra készítjük el, hanem csak azokra a görbékre, melyeknél a szakadás előtti utolsó plató egy adott, jól definiált vezetőképességnél jelentkezik, akkor a teljes hisztogrammal ellentétben számos csúcsot felfedezhetünk (9.5./a ábra). Míg az előző fejezetben a feltételes hisztogramok elkészítésénél az adott rendszer elemzéséhez illeszkedő speciális feltételeket használtunk (pl. szétszakadás előtti utolsó konfiguráció), a feltételes hisztogramok számolásához bevezethetünk egy általánosan is jól használható definíciót. Egy adott $G \in [G_1, G_2]$ vezetőképesség-tartományra vonatkozó feltételes hisztogram elkészítéséhez csak azokat a vezetőképesség-görbéket használjuk fel, melyekre a $[G_1, G_2]$ tartományban található pontok száma nagyobb, mint a teljes adatsor $[G_1, G_2]$ tartományra számolt, egy görbére vonatkoztatott átlagos pontszáma. A 9.5./a ábrán látható, és a későbbiekben ismertetett feltételes hisztogramokat ezen definíció alapján számoltuk.

Az eredmények értelmezésekor fontos megemlíteni, hogy egy kontaktus vezetőképességét erősen meghatározza a legkisebb keresztmetszetben található atomok száma, azonban a legkisebb keresztmetszettel szomszédos tartomány is jelentős mértékben befolyásolhatja a vezetőképességet. Olyan fémekben, ahol a transzport alapvetően izotróp s pályákon keresztül történik a kontaktus legkisebb keresztmetszete jó közelítéssel meghatározza a vezetőképességet, amit a szomszédos elektródák pontos szerkezete csak kisebb mértékben módosít. Ha viszont a transzport anizotróp d pályákon keresztül történik, akkor a szomszédos atomok pontos elhelyezkedése sokkal jelentősebb mértékben befolyásolja a vezetőképességet. Így nikkel kontaktusokban két hasonló legkisebb keresztmetszetű, de különböző atomi környezetben kialakuló kontaktus vezetőképessége jelentősen eltérhet egymástól [159]. Ennek megfelelően nem meglepő, hogy d fémek esetén magasabb vezetőképességnél nem látunk struktúrákat a hisztogramban. Ezzel szemben a korrelációs módszerrel a relatív változásokat is követhetjük: ha két különböző környezetben kiveszünk egy atomot a legkisebb keresztmetszetből, akkor ugyan az abszolút vezetőképesség jelentősen eltérhet, a vezetőképesség-változás mégis hasonló marad.

A fenti gondolatmenet jól szemlélteti, hogy a korrelációs módszerrel olyan konfigurációk is felbonthatók, melyek a hisztogramban az átfedő vezetőképesség-tartományuk miatt összemosódnak. Erre kiváló példa a nikkel kontaktusok 9.5./b ábrán bemutatott korrelációs diagramja, melynek segítségével egészen magas vezetőképességeknél is jól követhető az egymás után kialakuló konfigurációk vezetőképessége, annak ellenére, hogy a vezetőképesség-hisztogramban semmi nem látszik. A pozitívan/negatívan korrelált csíkok jól magyarázhatóak azzal, hogy minden egyes atomi átrendeződésnél eggyel csökken a legkisebb keresztmetszetben található atomok száma. A nikkel kontaktusokban tapasztalható korrelációk részletes analízisét a **[10]** publikáció tartalmazza.

A korrelációanalízis jól alkalmazható molekuláris kontaktusok vizsgálatára is. Míg a hisztogram csak a molekuláris konfigurációk jelentkezését jelzi, addig a korrelációs hisztogrammal feltérképezhető a különböző molekuláris és atomi konfigurációk egymáshoz való

dc_885_14



9.6. ábra. (a): Ag-CO kontaktusok vezetőképesség-hisztogramja (fekete hisztogram), illetve a narancssárga tartományra vonatkoztatott feltételes hisztogramja (kék görbe) és a sárga tartományra vonatkoztatott feltételes hisztogramja (zöld görbe). (b): Ag-CO kontaktusok kétdimenziós korrelációs diagramja. (c): Tipikus szakítási görbék. (d): Tiszta Ag kontaktus szakadásának a szemléltetése: az egyatomos kontaktus 1 G₀ vezetőképességű platója után nem jelentkezik molekuláris konfiguráció. (e): Ag-CO molekuláris kontaktusok szakadásának szemléltetése: az egymolekulás konfiguráció előtt egy prekurzor konfiguráció alakul ki, melynél a molekula egy egyatomos Ag kontaktus mellé kötődik egy új vezetési csatornát megnyitva, melynek köszönhetően a vezetőképesség 1 G₀ fölé nő [18].

viszonya, erre mutat egy példát a 9.6. ábra. Az (a) panelen ezüst–szénmonoxid kontaktusok vezetőképesség-hisztogramja látható (fekete hisztogram), mely alapján a tiszta ezüst hisztogramjában is látható 1 G₀ vezetőképességű csúcs mellett a molekulák hatására megjelenik egy új csúcs 0.3 G₀ vezetőképességnél. A kétdimenziós korrelációs diagram (9.6./b ábra) alapján ez a molekuláris konfiguráció (9.6./a ábrán narancssárga tartomány) negatívan korrelál az 1 G₀ vezetőképességű konfigurációval (sárga tartomány), viszont pozitívan korrelál a vezetőképesség-kvantum fölötti, ≈ 1.3 G₀ vezetőképességű (piros) tartománnyal. A korrelációs ábrával összhangban egyedi demonstratív görbéken (c), illetve a narancssárga tartományra elkészített feltételes hisztogramon ((a) panel, kék görbe) is látszik, hogy a molekuláris konfigurációt nem 1 G₀ vezetőképességű, hanem annál szignifikánsan magasabb, ≈ 1.3 G₀ vezetőképességű konfigurációk előzik meg. Ez azért meglepő, mert

vezetőképességfluktuáció-mérésekből ismert, hogy egy egyatomos Ag kontaktus egyetlen tökéletesen transzmittáló vezetési csatornával rendelkezik, azaz 1 G₀-nál nem lehet magasabb a vezetőképessége. Mindezek alapján a 0.3 G₀ vezetőképességű molekuláris kontaktust megelőző ≈ 1.3 G₀ vezetőképességű konfiguráció feltehetően egy olyan egyatomos kontaktusnak felel meg, melyben a kontaktussal párhuzamosan már *bekötődött* a CO molekula, így a molekulán keresztül egy újabb vezetési csatorna nyílik meg az egyatomos Ag kontaktus egyetlen nyitott csatornája mellett. Mindez azt mutatja, hogy a korrelációanalízis segítségével sikerült felbontani egy *prekurzor* konfigurációt, azaz egy olyan konfigurációt, melyben az egymolekulás kontaktus kialakulása előtt már látható a CO molekula kölcsönhatása az atomi Ag kontaktusal. Mindez az egyszerű vezetőképességhisztogramban nem látszik, hiszen ott az egymolekulás kontaktust és annak prekurzor konfigurációját mutató vezetőképesség-görbék keverednek az olyan görbékkel, melyeknél nem kötődik a kontaktusba a CO molekula, és így a tiszta Ag kontaktusok 1 G₀-as vezetőképesség-platója, és az ennek megfelelő éles hisztogramcsúcs dominálja a méréseket.

Nemcsak az egyes szakítási görbéken belüli különböző konfigurációk között tanulmányozhatjuk a korrelációt, hanem érdekes információt nyújt a szakítási, és a rájuk következő összenyomási görbék közötti korreláció vizsgálata is, melyhez kapcsolódóan a korrelációs függvényt a

$$H_{i,j}^{\text{korr}} = \frac{\left\langle \delta N_i(r) \cdot \delta N'_j(r) \right\rangle_r}{\sqrt{\left\langle [\delta N_i(r)]^2 \right\rangle_r \left\langle [\delta N'_j(r)]^2 \right\rangle_r}},\tag{9.3}$$

képlettel definiálhatjuk, ahol r a szakítási és rákövetkező összenyomási görbepárt indexeli (lásd 9.7./d-e ábra), $N_i(r)$ és $N'_j(r)$ pedig rendre a szakítási, illetve összenyomási tartományban az *i*-edik illetve *j*-edik binbe eső pontok száma. Ebben az esetben a $H_{i,i}^{\text{korr}} = 1$ feltétel nem teljesül, hiszen a $\delta N_i \cdot \delta N'_i$ szorzat két tagja nem ugyanazon vezetőképességgörbe-szakaszra vonatkozik. Ez alapján az átló mentén jelentkező pozitív korreláció nem nyilvánvaló, hanem egy kifejezetten érdekes jelenség, mely azt mutatja, hogy az összenyomás során pontosan ugyan azok a konfigurációk alakulnak ki, mint a megelőző széthúzás során.

Erdemes megvizsgálni a szakítási és összenyomási görbék közötti keresztkorrelációt ezüst–szénmonoxid kontaktusok esetén. A szakadás közben beépülő molekula a szakadás után távozhat a kontaktusból (9.7./d ábra), azonban az is lehetséges, hogy a molekula mereven kötődik az egyik elektróda csúcsához, és így az összenyomás közben is hasonló molekuláris konfiguráció alakul ki, mint a szétszakadás előtt. Ez utóbbi jelenség látszik a korrelációanalízisből, hiszen a molekuláris konfiguráció vezetőképesség-tartományában a széthúzási és rákövetkező összenyomási görbék között erős pozitív korreláció tapasztalható (9.7./b ábra). Ezt megerősíti a feltételes hisztogram is (9.7./a ábra), a széthúzási görbék molekuláris konfigurációja szerint válogatott görbék összenyomási hisztogramjában világosan megjelenik a molekuláris konfigurációnak megfelelő csúcs (kék görbe), míg a teljes összenyomási hisztogramban (fekete hisztogram) ez egyáltalán nem látszik.



9.7. ábra. (a): Aq-CO kontaktusok összenyomás közben felvett vezetőképesség-hisztogramja (fekete hisztogram), illetve a széthúzási görbék molekuláris konfigurációjára (9.6./a ábra narancssárga tartomány), és tiszta Ag konfigurációjára (9.6./a ábra sárga tartomány) vonatkoztatott feltételes hisztogramja (kék, illetve szürke görbe). Míg a teljes összenyomási hisztogramban nem látszik a molekuláris konfiguráció csúcsa, azokra a görbékre, amelyekre széthúzás közben kialakult az Aq-CO-Aq kontaktus az összenyomás során is világosan látszik a molekuláris konfiguráció kialakulása. (b): A széthúzási (függőleges tengely), illetve az azt követő összenyomási görbék (vízszintes tengely) között számolt kétdimenziós korrelációs diagram. A molekuláris konfiguráció vezetőképesség-tartományában látható pozitívan korrelált régió szintén azt mutatja, hogy a széthúzás közben megjelenő molekuláris konfiguráció az összenyomás közben is látszik. (c): tipikus összenyomási görbék. (d-e): A széthúzási és összenyomási görbék közötti kapcsolat szemléltetése. Széthúzás közben először egy egyatomos konfiguráció, majd egy molekuláris konfiguráció jelentkezik. Ennek elszakadása után elkezdjük összenyomni az elektródákat. Ha a szétszakadás után a molekula mereven kötődik az egyik elektróda csúcsához, akkor az összenyomás közben is megjelenik a molekuláris konfiguráció (e). Ha viszont a molekula a szakadás után az elektróda oldalára relaxál (d), akkor összenyomáskor nem jelenik meg a molekuláris konfiguráció [18].

Osszegzésként elmondható, hogy ezüst-szénmonoxid kontaktusokban korrelációanalízis segítségével nem csak az Ag-CO-Ag egymolekulás konfiguráció kialakulását, hanem annak *előéletét* és *utóéletét* is sikerült feltérképezni, azaz a tiszta Ag kontaktus mellé kötődő prekurzor molekuláris konfigurációt, illetve a mereven a kontaktus csúcsához kötődő szakadás utáni molekuláris konfigurációt, melyből az összenyomás során újból Ag-CO-Ag egymolekulás kontaktus alakul ki. Ezen konfigurációkat elméleti ab initio számítások is alátámasztják [18].

Hasonló prekurzor konfiguráció jelentkezését sikerült ezüst-oxigén kontaktusok vizsgálata során is felfedezni [12]. Ezesetben Prof. Latha Venkataraman kutatócsoportjában elvégzett mérések kiértékelésében vettem részt, melynek során korrelációanalízis segítségével sikerült feltérképezni és szétválasztani a különböző típusú tipikus szakítási görbéket. Ezen méréssorozat keretében a Columbia Egyetem laboratóriumában a vezetőképességgel egyidőben a kontaktusban ébredő erőt is mérték, így a vezetőképesség tipikus viselkedése, és a kontaktusban ébredő erő közötti korrelációt is lehetett tanulmányozni. Elméleti szimulációk és korábbi kísérletek alapján feltételezhető, hogy az oxigénmolekulák az ezüstkontaktussal kölcsönhatva disszociálnak, és atomi oxigén kötődik a kontaktusba [12]. A vezetőképesség-hisztogram alapján kialakul egy $\approx 0.4 \,\mathrm{G}_0$ vezetőképességű "soros" Ag-O-Ag konfiguráció. A korrelációanalízis szerint ezt megelőzi egy, a tiszta ezüst kontaktusénál kicsivel magasabb vezetőképességű ($G \approx 1.3 \,\mathrm{G}_0$) prekurzor konfiguráció, mely feltehetően tiszta ezüst kontaktus mellé kötődő oxigénatomnak felel meg ("párhuzamos oxigén konfiguráció"). Az erőmérések szerint a párhuzamos oxigén konfiguráció rugóállandója, illetve ezen konfiguráció elszakításához szükséges erő lényegesen nagyobb a tiszta ezüst kontaktusénál, ami további megerősítés arra, hogy valóban a tiszta ezüst kontaktus mellé kötődött oxigénről van szó.

A fentieken túl a [11] publikáció számos további példát mutat a korrelációs módszer alkalmazására. Általánosan elmondható, hogy a kétdimenziós korrelációs diagramok jól alkalmazhatók a törőkontaktus-mérések során kialakuló atomi és molekuláris konfigurációk közötti korrelációk általános feltérképezésére. Mivel különböző típusú vezetőképességgörbék is eredményezhetnek hasonló struktúrákat a kétdimenziós korrelációs diagramokon, ezért a 2D korrelációs ábrákon beazonosított struktúrákat érdemes további analízisnek alávetni, amihez hasznos a szélesebb vezetőképesség-tartományokra (különböző hisztogramcsúcsokra) vett feltételes hisztogramokat, és a feltételes kétdimenziós vezetőképességgörbehisztogramokat megvizsgálni, illetve az előző fejezetekben ismertetettekhez hasonlóan az adott fizikai rendszer viselkedéséhez illeszkedően további egyedi statisztikai kiértékeléseket elvégezni. Összességében elmondható, hogy a kétdimenziós korrelációanalízis által a kutatási terület egy hasznos vizsgálati módszerrel bővült, mely csupán a vezetőképességgörbék analízise alapján lehetővé teszi bizonyos, a vezetőképesség-hisztogramokból nem látható jelenségek feltérképezését [160].

10. fejezet Ezüstszulfid memrisztorok vizsgálata

A korábbiakban törőkontaktus technikával végzett méréseket mutattam be, melyek atomi és molekuláris kontaktusok vizsgálatát célozták meg. Az egyedi molekulákból épített elektronikai eszközök víziójának felvetése óta [161,162] a molekuláris elektronika néven ismert kutatási terület óriási fejlődésen ment keresztül, napjainkban már szerteágazó és megbízható méréstechnikák állnak rendelkezésre egyedi molekulák transzport, mechanikai, termoelektromos, optikai, vagy akár spintronikai tulajdonságainak vizsgálatára. A területen elért eredmények fontos alapként szolgálnak gyakorlatban is használható sokmolekulás eszközök (pl. szenzorok, napelemek) építéséhez, azonban az egyedi molekulákból készített hétköznapi alkalmazások még váratnak magukra. A továbbiakban egy olyan kutatási területet ismertetek, mely méréstechnika szempontjából nagyon közel áll a molekuláris elektronikai kutatásokhoz, azonban a vizsgált jelenségkör sok szempontból közvetlenebb alkalmazást tesz lehetővé. Ezt a kutatási területet memrisztorok, illetve rezisztív kapcsolók vizsgálataként aposztrofálhatjuk. A memrisztor egy olyan rezisztív áramköri elem, melynek az ellenállásértéke függ az előéletétől, azaz az eszközön korábban átfolyó áramtól [163,164]. Egy ilyen áramköri elem több fizikai rendszer segítségével is megvalósítható, melyről a szakirodalomban számos összefoglaló cikk született [165–171]. Az alábbi fejezetben egy történetileg kiemelt fontosságú memrisztív rendszert tárgyalok, ezüstszulfid ionos vezető rétegekben kialakított rezisztív kapcsolókat mutatok be. Ezen a rendszeren demonstráltak először atomi méretűnek aposztrofált rezisztív kapcsolókat [172], és az ezüstszulfid memrisztorok az idegrendszer működési funkcióinak szimulálása szempontjából is kiemelt jelentőségűek [173, 174].

Az ezüstszulfid (Ag₂S) memrisztorok naiv működési elvét a 10.1./a ábra szemlélteti. Egy ezüstelektróda és egy elektrokémiailag inert elektróda között egy ionosan vezető ezüstszulfid réteg található. Ha a platinaelektródára az ezüstelektródához képest megfelelően nagy negatív feszültséget kapcsolunk, az ezüst elektródából Ag⁺ ionok lépnek ki az ezüstszulfid rétegbe, ott az elektromos tér hatására a platinaelektróda felé mozognak, majd a platinaelektródán fémes ezüstként kiválnak. Mivel az elektromos erővonalak mindig a kivált Ag réteg csúcsa felé mutatnak, önszerveződő módon egy keskeny Ag nanovezeték

dc_885_14



10.1. ábra. (a) Ezüst nanovezeték kialakulása ezüst- és platinaelektródák közötti Ag_2S rétegben [169]. (b) Ionos vezetésen alapuló memrisztor feszültség-áram-karakterisztikája, illetve a különböző tartományok mikroszkopikus szemléltetése [175].

kezd el nőni a két elektróda között, mely egy idő után rövidre zárhatja a két elektródát. Ellentétes feszültséget alkalmazva fordított folyamat játszódik le, azaz a kialakult ezüst nanovezeték lebomlik.

Egy ionos vezetésen alapuló memrisztor elektromos viselkedését jól szemlélteti a 10.1./b ábra. Az ábrán bemutatott memrisztorban egy hasonló fizikai rendszer, GeSe mátrixban mozgó Ag⁺ ionokon alakítják ki a két elektródát rövidre záró nanovezetéket. Kiindulási állapotban a memrisztor nagy ellenállású, hiszen a két oldalt csak a rosszul vezető GeSe réteg köti össze (OFF állapot). Az ezüst elektródára adott feszültséget növelve kialakul a két elektródát összekötő ezüst nanovezeték (lásd A és B betét), így egy küszöbfeszültségnél hirtelen megnő az áram, és a memrisztor bekapcsolt (ON) állapotba kerül. (A szaggatott vonallal jelzett tartományban az áram a mérőáramkör által megengedett maximális, telítési értéket veszi fel.) A feszültséget visszacsökkentve egy lineáris feszültség-áram-karakteriszikát látunk, melyhez tartozó ellenállás lényegesen kisebb az OFF állapot ellenállásához képest. Megfelelően nagy negatív feszültségnél viszont a nanovezeték lebomlik (C betét), és a memrisztor visszaáll az eredeti OFF állapotba (D betét). Az ábrán jól látszik, hogy a memrisztor memóriaként működik, hiszen nagy pozitív vagy negatív feszültséggel kapcsolhatunk az OFF és ON állapotok között, kis feszültségnél viszont mindkét állapotban egy passzív ellenállásként működik a rendszer, azaz az állapot megváltoztatása nélkül kiolvashatjuk, hogy a memrisztor az OFF vagy az ON állapotban található-e.

Ahhoz, hogy a memrisztorok jól alkalmazhatóak legyenek integrált memóriaelemként, fontos követelmény, hogy a memrisztív kontaktus megfelelően kicsi legyen, a kapcsolási folyamat pedig megfelelően gyors legyen. Más elven működő (oxigén vakanciák mozgásán

alapuló) Ta₂O₅ memrisztorokban sikerült 100 ps időskálájú kapcsolást elérni [176], azonban az alkalmazott > 1 μ m szélességű eszköz lényegesen nagyobb volt a jelenlegi félvezető eszközök aktív tartományának tipikus méreténél (≈ 20 nm). Ag₂S memrisztorokban Terabe és szerzőtársai atomi méretskálán lezajló kapcsolásról számoltak be [172], azonban a kapcsolási sebesség a leggyorsabb mérésnél sem haladta meg a 1 MHz-et [172]. Ráadásul az atomi méretű kapcsolás ténye is megkérdőjelezhető [177], hiszen a [172] szakcikkben 150 nm szélességű eszközökben figyeltek meg megfelelő amplitúdójú pulzusok hatására kialakuló 1 G₀ vezetőképességű állapotot, azonban az 1 G₀ vezetőképesség származhat egyetlen atomnál lényegesen nagyobb keresztmetszetű, $\mathcal{T} \ll 1$ transzmissziós valószínűségű alagútátmenetből is.

Kutatásaink fő célja az volt, hogy ezüstszulfid memrisztorokban megfelelően gyors, és a jelenlegi félvezető eszközöknél kisebb tartományban lezajló kapcsolást mutassunk be. A kapcsolási sebesség szempontjából kiemelkedő jelentőségű, hogy az OFF állapot ellenállása se legyen túl nagy, hiszen a minta elkerülhetetlen szórt kapacitása és nagy ellenállása egy nagy időállandójú RC-kört alkot, mely megakadályozza a gyors működést. Egyszerű becslésként egy 10 cm hosszú koaxiális mérőkábel 5 pF nagyságrendű tipikus kapacitásával számolva 1 ns-nál rövidebb időállandó 200 Ω -nál kisebb ellenállás esetén érhető el. Mivel vezetékpárok hosszegységre jutó kapacitása a geometriai méretek logaritmusával skálázódik, így a pF-os szintnél sok nagyságrenddel kisebb szórt kapacitást nehéz megvalósítani, főleg ha a célként kitűzött nagy adatsűrűség miatt kénytelenek vagyunk egymáshoz közel elhelyezni a vezetékeket. A 10.1./b ábrán szemléltetett kapcsolás M Ω feletti OFF ellenállása, illetve az irodalomból ismert Ag₂S memrisztorok hasonlóan magas OFF ellenállása [169, 177–179] kifejezetten hátrányos a gyors, akár GHz-es sebességű működés szempontjából. Kérdés, hogy milyen fizikai rendszerben valósítható meg megfelelően kis ellenállású OFF állapot. Egy d átmérőjű tökéletes transzmissziójú (ballisztikus) nanovezeték vezetőképessége a Sharvin-formula alapján $G = (2e^2/h) \cdot (\pi d/\lambda_F)^2$ [37]. Ez alapján egy ideális, mintegy 100 Ω -os ellenállású, azaz \approx 100 tökéletesen nyitott csatornával rendelkező nanovezeték átmérője $d \approx 10 \lambda_F / \pi$. Fémekben a rácsállandóval összemérhető Fermihullámhossz miatt ez nanométeres nagyságrendű, míg félvezetőkben két nagyságrenddel nagyobb, 100 nm-es nagyságrendű átmérőnek felel meg. Ha a tökéletesen transzmittáló fémes nanovezeték helyett egy $\mathcal{T}\ll 1$ transzmissziós valószínűségű alagútátmenetet alkalmazunk, akkor $d \approx 10 \lambda_F / \pi \sqrt{\mathcal{T}}$ átmérő mellett kapunk 100 Ω nagyságrendű ellenállást, ami a transzmisszió exponenciális távolságfüggése miatt egészen keskeny, pár nanométeres szélességű alagútátmenet esetén is a nanométeres skálához képest sok nagyságrenddel nagyobb átmérőt jelent. A fentiekből látszik, hogy a gyors működés szempontjából ideális ellenállású, és a jelenlegi félvezető eszközöknél határozottan kisebb átmérőjű elektronikai eszköz legoptimálisabban közel tökéletes transzmissziójú, fémes nanoszerkezetekben képzelhető el.

Kísérleteinkben az ezüstszulfid rétegeket Si hordozóra vákuumpárologtatással felvitt



10.2. ábra. Ezüstszulfid memrisztokontaktusok feszültség-áram-karakterisztikái. (a): A kapcsolási görbe vastag ezüstszulfid-réteg esetén. (b): Az (a) panel OFF állapotának alacsonyfeszültségű részét kinagyítva Schottky-gát jellegű, exponenciális I(V) görbét látunk. (c-d): Kapcsolási görbék vékony ezüstszulfid-réteg esetén szobahőmérsékleten (c), illetve T = 4.2 K hőmérsékleten (d). A kapcsolási feszültség alatt mindkét állapot lineáris I(V) görbét mutat [14, 15].

ezüst vékonyréteg minták felületén hoztuk létre. A mintákat egy nagytisztaságú kénport tartalmazó vákuumcsőbe helyeztük, és a szublimálást elősegítendő a kénport rövid ideig 60 °C hőmérsékletre melegítettük. A kénezés időtartamától függően különböző vastagságú Ag₂S rétegek alakultak ki. A különböző vastagságú rétegeken a 3.3 fejezetben ismertetett STM elrendezésű mérőrendszerrel végeztünk méréseket PtIr tűt használva. Vastag ezüstszulfid réteg esetén [15] a memrisztorkontaktusok feszültség–áramkarakterisztikája a 10.1./b ábrához, illetve Ag₂S memrisztorok irodalomból ismert karakterisztikáihoz [169, 177–179] hasonló viselkedést mutatott (10.2./a ábra), azaz az OFF állapot zérus feszültségnél vett ellenállása a nagyfrekvenciás alkalmazások szemszögégől kirívóan magas volt ($\approx 1 M\Omega$). Ezen kívül az OFF állapot I(V) görbéje Schottky-gát jellegű exponenciális viselkedést mutatott (10.2./b ábra), mely az OFF állapot félvezető jellegére utal. Ezen mintákon alacsony hőmérsékleten ($T = 4.2 \,$ K) nem tapasztaltunk

vezetést, ami szintén alátámasztja a félvezető viselkedést.

Megfelelően rövid kénezési idő mellett, azaz vékony ezüstszulfid réteget létrehozva [15] viszont kísérleteink alapján kialakíthatók a nagyfrekvenciás alkalmazások szempontjából optimális $R_{\rm ON}$ és $R_{\rm OFF}$ ellenállásértékek. Ezen minták esetén a feszültség–áramkarakterisztika zérus feszültség környékén mindkét állapotban jó közelítéssel lineáris, és T = 4.2 K hőmérsékleten a szobahőmérsékletihez teljesen hasonló viselkedést tapasztalunk (10.2./c, illetve 10.2./d ábrák), ami alátámasztja a ki és bekapcsolt állapot fémes viselkedését.

A memrisztív kontaktusok alacsonyhőmérsékleti működőképessége kiváló lehetőséget nyújt arra, hogy az ON és OFF állapotban kialakuló vezetési csatornák átmérőjét tanulmányozzuk szupravezető Andrejev-spektroszkópia segítségével. Ahogy a bevezető 2.3.3. fejezetben előrevetítettem, egy szupravezető – normál fém kontaktus differenciálisvezetőképesség-görbéjének illesztéséből a kontaktusra jellemző \mathcal{T} transzmissziós valószínűség meghatározható, hiszen magas transzmisszió esetén az energiarésen belüli vezetőképesség kifejezetten magas, akár a normál vezetőképesség kétszereséig is felnőhet, míg alagútátmenet esetén ($\mathcal{T} \ll 1$) az energiarésen belüli ($eV \ll \Delta$) vezetőképesség jelentősen lecsökken a normál vezetőképességhez képest.

Az Andreejev-spektroszkópiai kísérletek elvégzéséhez a 3.3. fejezetben ismertetett alacsonyhőmérsékleti mérőrendszerben nióbiumtű alkalmazásával végeztünk méréseket a vékony Ag₂S réteggel előállított memrisztív kontaktusokon. Míg a rezisztív kapcsolás pár száz mV-os feszültségeknél jelentkezik, addig pár mV-os feszültségtartományban jól látható a szupravezető – normál fém kontaktusokra jellemző differenciálisvezetőképességgörbe (10.3. ábra). Andrejev-spektroszkópia segítségével egy adott memrisztorkontaktus mindkét állapotának transzmissziós valószínűsége meghatározható, a 10.3. ábrán bemutatott mérés alapján a 46.1 Ω ellenállású ON állapot jellemző transzmissziós valószínűsége $\mathcal{T}_{\rm OFF} = 0.39$. Az ellenállás és a transzmissziós valószínűség alapján a két állapothoz tartozó kontaktus átmérője megbecsülhető: $d_{\rm ON} \approx 5$ nm, $d_{\rm OFF} \approx 2.1$ nm [14]. Az eredmények azt mutatják, hogy nemcsak a bekapcsolt, hanem a kikapcsolt állapot is egy jól transzmittáló, fémes kontaktusnak felel meg, azaz a kikapcsolt állapotban sem bomlik le a két elektródát összekötő fémes nanovezeték, csak a kapcsolás közben az átmérője megnő, illetve lecsökken.

A kísérletek során a ki és bekapcsolt állapot ellenállását egyrészt a piezomozgató segítségével, a kiindulásként létrehozott kontaktus átmérőjével, másrészt a kontaktussal sorba kötött ellenállás értékével befolyásolhatjuk. Az utóbbi a bekacsolás folyamatánál játszik fontos szerepet, hiszen a küszöbfeszültség fölött hirtelen elkezd csökkenni a kontaktus ellenállása, de ahogy az a soros ellenállásnál kisebbé válik, lecsökken a kontaktuson eső feszültség, és leáll a kapcsolási folyamat. Ezen paraméterek hangolásával a 10.3. ábrán bemutatott rezisztív kapcsolóhoz képest kisebb és nagyobb átmérőjű memrisztorkontak-

dc_885_14



10.3. ábra. Ezüstfelületen kialakított ezüstszulfid réteg és egy nióbiumtű közötti memrisztorpontkontaktus differenciálisvezetőképesség-görbéje a memrisztor ki- és bekapcsolt állapotában, a szupravezető energiarés feszültségtartományában. A differenciálisvezetőképesség-görbék illesztéséből a két állapotra jellemző transzmissziós valószínűség megállapítható [14].

tusokat is létre tudunk hozni.

A [13] publikációban a kapcsolás folyamatát vizsgáltuk különböző átmérőjű kontaktusokban. Méréseink megmutatták, hogy kis átmérőjű kontaktusok esetén ($d_{\rm ON} \lesssim 1.5$ nm) se a kapcsoláshoz szükséges feszültség, se a kapcsolás iránya nem jól definiált. Az utóbbi azt jelenti, hogy míg a 10.1./a ábrán szemléltetett elektrokémiai folyamat alapján az ezüst elektródára pozitív feszültséget alkalmazva kapcsol a rendszer az OFF-ból az ON állapotba, addig kis átmérőjű eszközöknél kontaktusról kontaktusra teljesen véletlenszerű, hogy melyik polaritásnál tapasztalunk OFF \rightarrow ON kapcsolást. Nagyobb átmérőjű eszközök esetén ($d_{\rm ON} \gtrsim 3$ nm) viszont jól definiált küszöbfeszültségnél, és jól definiált polaritásnál jelentkezik az OFF \rightarrow ON kapcsolás. A mérések azt sugallják, hogy kisebb eszközök esetén nem az ezüstszulfid-rétegben lejátszódó folyamat, hanem inkább elektromigráció okozza a kapcsolást, és ennek köszönhető a kapcsolási görbék kontaktusról kontaktusra eltérő jellege.

Összegzésként elmondhatjuk, hogy a jelenlegi félvezető eszközök aktív tartományánál hozzávetőleg egy nagyságrenddel kisebb átmérőjű, $d_{\rm ON} \approx 3$ nm-es kontaktusokban már jól reprodukáló kapcsolás figyelhető meg. Ezen kontaktusok pár száz ohmos ON és OFF ellenállása kifejezetten optimális a nagysebességű alkalmazások szempontjából. A 3.5. ábrán bemutatott nagysebességű mérésekre alkalmas pont-kontaktus mérőrendszerben végzett mérések alapján a [14] publikációban megmutattuk, hogy az optimális ellenállás mellett maga a kapcsolásért felelős fizikai folyamat is gyors, hiszen ns-nál rövidebb feszültségpulzussal sikerült átkapcsolnunk a memrisztor-kontaktust az egyik állapotból a másikba.

A fenti eredmények jól szemléltetik, hogy az ezüstszulfid memrisztorok kifejezetten kedvező tulajdonságokkal rendelkeznek memóriajellegű felhasználások szempontjából, és így a korábbi fejezetekben ismertetett eredményekhez képest sokkal közelebb állnak egy lehetséges hétköznapi alkalmazáshoz. Fontos azonban azt is megemlíteni, hogy ezüstszulfid memrisztorokban lezajlódó mikroszkopikus folyamatok sokkal kevésbé tisztázottak, mint a korábbiakban ismertetett atomi és molekuláris kontaktusok esetén. Kísérleteink alapján világos, hogy nemcsak a bekapcsolt, hanem a kikapcsolt állapotban is egy magas transzmissziójú fémes nanovezeték köti össze a két oldalt, így nem teljesen a 10.1./a ábrán szemléltetett, makroszkopikus skálán is értelmezhető ionos vezetési folyamatról van szó. Az is meglepő, hogy a rezisztív kapcsolás 4.2 K hőmérsékleten is működik, ami szintén ellentmond egy hagyományos ionos vezetési folyamatnak. Ezen látszólagos ellentmondások feloldása abban rejlik, hogy pár száz mV-os feszültségnél egy pár nanométeres kontaktusban óriási áramsűrűségek (~ 10^{10} A/cm²) és elektromos terek ($10^5 - 10^6$ V/cm) alakulnak ki, ráadásul ekkora feszültség hatására egy $4.2\,\mathrm{K}$ hőmérsékletre hűtött nanokontaktus lokális hőmérséklete is bőven szobahőmérséklet fölé emelkedhet [137], [26], azaz a kapcsolás egy erősen nemegyensúlyi állapotban történik. Ezen nemegyensúlyi állapot egy küszöbfeszültség fölött atomok/ionok átrendeződéséhez vezet, aminek hatására megváltozik a két elektródát összekötő fémes nanovezeték átmérője. A kísérletek alapján azonban egyelőre nem teljesen világos, hogy a kapcsolás közben pontosan milyen fizikai folyamatok zajlanak le, és a nagy áramsűrűség, nagy elektromos tér és magas lokális hőmérséklet közül mi a kapcsolás elsődleges hajtóereje. Ezen kérdések megválaszolásához számos további kísérlet szükséges.

11. fejezet

Spinpolarizáció mérése atomi méretskálán

Az előző fejezetben bemutattam, hogy egy szupravezető és egy normál fém közötti kontaktusban lezajló Andrejev-reflexiós folyamatok vizsgálatából fontos információt nyerhetünk a nanokontaktus transzmissziós tulajdonságairól. Ahogy a 2.3.3. bevezető fejezetben már előrevetítettem, egy SN kontaktus differenciálisvezetőképesség-görbéje nem csak a kontaktust jellemző \mathcal{T} transzmissziós valószínűségről, hanem ferromágneses elektróda esetén a $P_C = (I^{\uparrow} - I^{\downarrow})/(I^{\uparrow} + I^{\downarrow})$ spinpolarizációról is hasznos információt szolgáltat. Ennek az áll a hátterében, hogy az Andrejev-reflexióhoz fel és le spinű töltéshordozó-párok adnak járulékot, így a ferromágneses rendeződés az Andrejev-reflexiók elnyomásához vezet (lásd 2.3.3. fejezet).

Egy vasfelület és egy nióbiumtű közötti nanokontaktus differenciálisvezetőképességgörbéjét mutatja a 11.1./a ábra. Ezen görbe a \mathcal{T} transzmissziós valószínűségtől és a P_C spinolarizációtól egyaránt függ, a görbe illesztéséből mindkét paraméter meghatározható. A piros vonal az ún. módosított BTK elmélet [86] alapján kapott legjobban illeszkedő görbét mutatja, mely $P_C = 0.62$ és $\mathcal{T} = 0.98$ értékeknek felel meg. A zöld és a kék vonalak azt szemléltetik, hogy az illesztés nem redundáns, hiszen ha P_C értékét az ideális illesztéshez képest elhangolt értéken rögzítjük ($P_C = 0.72$, illetve $P_C = 0.52$), akkor csupán \mathcal{T} változtatásával nem kaphatunk megfelelően illeszkedő görbét. A ferromágnes – szupravezető nanokontaktusok dI(V)/dV görbéinek illesztésére a szakirodalomból egy alternatív modell is ismert [88,89], mely nem teljesen ekvivalens a módosított BTK elmélettel, azonban gyakorlati szempontból a két modell azonos eredményt ad \mathcal{T} és P_C értékére (lásd 11.1./b ábra).

A szupravezető tű és a ferromágneses minta között egészen kicsi – akár pár atomból álló – kontaktus is létrehozható, így az Andrejev-reflexió mérések segítségével akár nanométeres skálán is tanulmányozható a vizsgált rendszer spinpolarizációja. Sőt, tapasztalataink alapján Andrejev-spektroszkópiai mérésekhez kifejezetten a ballisztikus, azaz a szabad úthossznál kisebb átmérőjű kontaktusok a legmegfelelőbbek. Nagyobb átmérőjű diffú-

dc_885_14



11.1. ábra. (a): Vasfelület és nióbiumtű között felvett differenciálisvezetőképesség-görbe. A piros vonal a módosított BTK-elmélet [85, 86] alapján történt illesztést mutatja. Az illesztés alapján P = 0.62 spinpolarizáció és $\mathcal{T} = 0.98$ transzmissziós valószínűség adódik. A zöld és kék vonalak a legjobb illesztéstől elhangolt, rögzített spinpolarizáció mellet, csupán \mathcal{T} alapján történő legjobb illesztést mutatják. Az ábra jól szemlélteti, hogy az illesztés valóban érzékeny a spinpolarizáció értékére. A (b) panel a kísérleti görbe és a módosított BTK-modell szerinti illesztés eltérését mutatja (fekete vonal), mely összemérhető a módosított BTK-elmélet és egy alternatív illesztési modell [88,89] közötti eltéréssel (piros vonal). Ez jól szemlélteti, hogy a két illesztési modell ugyan nem ekvivalens, mégis a hibahatáron belül azonos eredményt ad.

zív kontaktusok esetén a differenciálisvezetőképesség-görbék elmosódnak, így az illesztés irreálisan magas hőmérsékletet szolgáltat, vagy pedig egy további, a kiszélesedést leíró illesztési paraméter bevezetése válik szükségessé [16].

Lokális spinpolarizáció-mérésekre jó példát szolgáltatnak az InMnSb híg mágneses félvezető rendszeren végzett kísérleteink. Ez az anyag tömbi szinten T = 5.4 K hőmérsékleten mutat mágneses átalakulást, SQUID mérések segítségével világosan kimutatható a véges mágnesezettség kialakulása ezen kritikus hőmérséklet alatt (11.2. ábra, zöld négyzetek). Az Andrejev-spektroszkópia segítségével végzett spinpolarizáció-méréseink azonban jóval a tömbi Curie-hőmérséklet felett is kimutatják a mágneses rendeződést (11.2. ábra, piros körök), rámutatva a lokális mágneses klaszterek kialakulására, melyek nanométeres skálán jól detektálhatók, azonban a tömbi tulajdonságokban már nem látszanak [16].

A **[17]** közleményünkben az Andrejev-spektroszkópia egy másik alkalmazását mutattuk be: a ferromágneses minta tetején különböző vastagságú nemmágneses fedőrétegeket helyeztünk el, melyek felületén tanulmányoztuk a spinpolarizáció értékét a nemmágneses réteg vastagságának függvényében. Jól ismert, hogy egy ferromágnesben kialakuló

dc_885_14



11.2. ábra. (In,Mn)Sb mágneses félvezetőn SQUID magnetométerrel mért tömbi mágnesezettség (sötétzöld négyzetek) és Andrejev-spektroszkópiával mért lokális spinpolarizáció (piros körök) a Curie-hőmérsékletre normált hőmérséklet függvényében. A kék, zöld és fekete görbék a megfelelő színű mérési ponthoz tartozó differenciálisvezetőképesség-görbét mutatják [16].



11.3. ábra. Vasminta feletti vékony aranyréteg tetején mért spinpolarizáció a rétegvastagság függvényében. A rétegvastagság exponenciális lecsengése alapján a spindiffúziós hossz 53 ± 6 nm [17].

spinrendeződés egy nemmágneses rétegbe jutva csak véges – a spindiffúziós-hosszal jellemezhető – tartományban marad meg, így a rétegvastagság függvényében a spinpolarizáció exponenciális lecsengését várjuk. A 11.3. ábrán bemutatott méréseink jól demonstrálják ezt az exponenciális lecsengést, megmutatva, hogy az Andrejev-spektroszkópia kiválóan alkalmas a spindiffúziós hossz mérésére is.

Mind a spinpolarizáció, mind a spindiffúziós hossz ismerete alapvető jelentőségű a spintronikai alkalmazások tervezésekor. A fenti mérések jól szemléltetik, hogy az Andrejev spektroszkópia egy széles körben használható módszert biztosít nanoszerkezetekben kialakuló spinpolarizált transzport vizsgálatára. A mérések részletes bemutatása és elemzése a **[16, 17]** publikációkban található.

12. fejezet

Összefoglalás, tézispontok

Értekezésemben bemutattam, hogy az elképzelhető legkisebb elektronikai rendszerek – melyekben az áram akár egyetlen atomon vagy molekulán keresztül folyik – számos hatékony kísérleti módszerrel tanulmányozhatók, melyek segítségével meglepően pontos képet alkothatunk az önszerveződő módon kialakuló nanovezetékek viselkedéséről.

Kutatásaimmal ezen területhez járultam hozzá, a BME Fizika Tanszék Szilárdtestfizika Laboratóriumában egy széleskörű vizsgálatokat lehetővé tevő mérőrendszert fejlesztettem, mellyel mechanikusan szabályozható törőkontaktus, illetve pásztázó alagútmikroszkóp elrendezésben létrehozhatók nagystabilitású atomi méretű nanovezetékek. A mérőrendszer segítségével felvehetők atomi és molekuláris kontaktusok vezetőképességhisztogramjai, melyek alapján beazonosítható az önszerveződő módon kialakuló nanostruktúrák vezetőképessége. Tanulmányozhatók a nanovezetékek transzmissziós tulajdonságai vezetőképesség-fluktuáció és subgap-struktúra mérésekkel; illetve pontkontaktusspektroszkópiai mérésekkel inelasztikus gerjesztések is vizsgálhatók. Mindemellett csupán a vezetőképesség-görbék újszerű statisztikai analízisével a vezetőképesség-hisztogramokon jelentősen túlmutató információ nyerhető. Tovább bővíti a vizsgálható rendszerek halmazát, ha a nanovezetéket két különböző anyagú elektróda között alakítjuk ki: heterokontaktusokban akár lokális spinpolarizáció-mérések is elvégezhetők, vagy atomi méretű memóriák hozhatók létre. Mivel ezen mérőrendszer fejlesztését kutatásaim fontos eredményének tartom, így a tudományos eredményeimet összefoglaló tézispontokat is a mérőrendszerrel elvégezhető vizsgálati módszerek szerint csoportosítom:

1. Vezetőképesség-fluktuációk

Vezetőképességfluktuáció-mérések segítségével tanulmányoztam atomi és molekuláris kontaktusok viselkedését.

Megmutattam, hogy arany nanokontaktusokban a vezetési csatornák egymás utáni kinyílása csupán a vezetőképesség-görbék numerikus deriváltjának statisztikai analízise

alapján demonstrálható. Ez az eredmény egyben azt is szemlélteti, hogy a vezetőképességplatók finomszerkezetéhez a kvantuminterferencia-korrekciók jelentős járulékot adnak [1].

 $Pd-H_2$ kontaktusokon végzett vezetőképesség-fluktuáció mérésekkel megmutattam, hogy a $Pt-H_2$ kontaktusokkal ellentétben a hidrogén hatására 1 G₀ vezetőképességnél megjelenő új konfiguráció nem egyetlen tökéletesen transzmittáló vezetési csatornával rendelkezik [2], azaz nem egy Pd-H₂-Pd egymolekulás kontaktusnak felel meg.

2. Inelasztikus gerjesztések

Különböző molekuláris rendszerek inelasztikus gerjesztéseit vizsgáltam pontkontaktusspektroszkópiával.

Mezoszkopikus palládium-hidrogén kontaktusokban a Pd rácsba beoldódott hidrogénhez kötődő fononmódusokat mutattam ki [2], mely magyarázatot ad a palládiumelektródák között kialakuló hidrogén molekuláris kontaktus platinától eltérő viselkedésére, hiszen a kontaktus tiszta palládium helyett jelentősen eltérő sávszerkezetű palládium-hidrid elektródák között alakul ki. Ezen eredmény jól szemlélteti, hogy egyedi molekulákból kialakított kontaktusok vezetési tulajdonságai a molekula tulajdonságai mellett alapvetően függnek a kontaktáló elektródák elektronszerkezetétől is.

Arany-hidrogén rendszeren vizsgáltam a feszültség–áram-karakterisztikában kialakuló negatív differenciális vezetőképesség jelenséget **[3]**, melyre egy egyszerű kétállapotú rendszer modell **[3,4]** segítségével adtam magyarázatot. Vizsgálataim megmutatták, hogy a negatív differenciális vezetőképesség jelensége jól magyarázható egy erősen kötött molekuláris állapot nagyszámú, gyengén kötött állapotba történő gerjesztésével.

3. Szupravezető subgap-struktúrák

Különböző atomi méretű kontaktusokat vizsgáltam szupravezető subgapspektroszkópiai mérések segítségével [5–7]. Az irodalomban szokásos egyedi kontaktusokon végzett vizsgálatok helyett bevezettem a mért transzmissziós együtthatók statisztikai analízisét, melynek segítségével az egyes csatornák kinyílása/bezáródása jól követhető a teljes vezetőképesség függvényében. Ezen módszer segítségével teszteltem egy elméleti csoporttal együttműködésben fejlesztett, hisztogramok elméleti szimulálására alkalmas újszerű módszert [5]. A szimulációk és a kísérletek vezetési csatornák szintjén történő egybevetése egyértelmű bizonyítékot adott arra, hogy a fejlesztett szimulációs módszer a szokásos, ideális konfigurációk tanulmányozásán alapuló megközelítésnél lényegesen valósághűbb eredményt szolgáltat.

4. Atomláncok és molekulák kölcsönhatásának vizsgálata

Atomláncok és molekulák kölcsönhatását vizsgáltam a vezetőképesség-görbék újszerű, a vezetőképesség-hisztogramokon túlmutató statisztikai analízise segítségével. Bevezettem a feltételes hisztogramok, feltételes platóhosszúság-hisztogramok és feltételes kétdimenziós vezetőképességgörbe-hisztogramok módszerét.

Megmutattam, hogy hidrogénmolekulák beépülhetnek arany atomláncokba, és az arany-hidrogén kötés elég erős ahhoz, hogy ezen keresztül további atomokat húzzunk a láncba **[7,8]**.

Nagyobb molekulák vizsgálatához molekulák alacsonyhőmérsékleti adagolására alkalmas mérőrendszert fejlesztettem, mellyel részletesen tanulmányoztam platinakontaktusok és szénmonoxid molekulák kölcsönhatását. Megmutattam, hogy általában a tiszta platina atomláncok kialakulása előtt egy merőleges állású CO molekula kötődik a kontaktusba, melyen keresztül platina atomláncok húzhatók. A láncképződés közben az esetek jelentős részében a merőleges állású molekula párhuzamos állásba fordul, és a párhuzamos állású CO molekula is elég erős kötést alkot a további lánchúzáshoz [9].

5. Korrelációanalízis

Bevezettem egy általánosan használható, korrelációanalízisen alapuló módszert törőkontaktus technikával felvett vezetőképesség-görbék vizsgálatára **[10, 11]**. Míg a vezetőképesség-hisztogram csupán a hisztogramcsúcsokkal reprezentált különböző atomi és molekuláris konfigurációk jelentkezését jelzi, addig a kétdimenziós korrelációs diagramok segítségével az egyes vezetőképesség-tartományok egymáshoz való viszonya is tanulmányozható, megállapítható hogy két kontaktuskonfiguráció egymástól függetlenül alakule ki, esetleg együtt, vagy egymást kizárva szeretnek jelentkezni. A korrelációanalízis segítségével Ni kontaktusok rendezett, atomonkénti szakadási folyamatát sikerült kimutatni **[10]**, melynek jelei a hagyományos vezetőképesség-hisztogramon egyáltalán nem látszanak.

Demonstráltam, hogy a korrelációanalízis jól használható molekuláris kontaktusok vizsgálatára is. Ezüst-oxigén [12] és ezüst-szénmonoxid kontaktusokban korrelációs diagramok segítségével sikerült prekurzor-konfigurációkat azonosítani, azaz megmutatni, hogy a hisztogramcsúcsként jelentkező molekuláris konfiguráció kialakulása előtt is jelentkezik már a molekulák hatása a vezetőképesség-görbéken. Bevezettem a széthúzási, illetve az azt követő összenyomási görbék közötti keresztkorreláció vizsgálatának módszerét, melynek segítségével megállapítottam, hogy Ag-CO-Ag kontaktusok szakadása után a molekula mereven kötődik az egyik elektróda csúcsához, és az összenyomás során is kialakul a szakítás közben jelentkező molekuláris konfiguráció.

6. Ezüstszulfid memrisztorok vizsgálata

Különböző anyagú elektródák közötti atomi méretű heterokontaktusok kialakítására alkalmas alacsonyhőmérsékleti és szobahőmérsékleti mérőrendszert fejlesztettem. A mérőrendszer segítségével ezüstszulfid memrisztorkontaktusok viselkedését tanulmányoztam [13–15]. Megmutattam, hogy vékony ezüstszulfid réteg esetén mind a kikapcsolt, mind a bekapcsolt állapot fémesen viselkedik [15], és a gyors alkalmazások szempontjából optimális ki- és bekapcsolt állapotbeli ellenállásértékek állíthatók be. Szupravezető Andrejevspektroszkópia segítségével tanulmányoztam a memrisztorkontaktusok két állapotának transzmissziós tulajdonságait [14], amely alapján kizártam, hogy a különböző állapotok nagy felületű, de kis transzmissziós valószínűségű alagútátmenetnek felelnének meg. Megmutattam, hogy a létrehozott magas transzmissziójú memrisztorkontaktusok segítségével kialakíthatók a jelenlegi félvezető eszközöknél egy nagyságrenddel kisebb, pár nanométeres átmérőjű, jól definiált küszöbfeszültséggel és kapcsolási iránnyal rendelkező [13] memóriák, amelyek az optimális ellenállásuknak köszönhetően nagysebességű kapcsolásra is alkalmasak [14].

7. Spinpolarizáció mérése Andrejev-spektroszkópiával

Heterokontaktusok létrehozására alkalmas mérőrendszer segítségével sikeresen tanulmányoztam szupravezető-ferromágnes kontaktusokat, melyek feszültség-áram karakterisztikáiból a ferromágnesben kialakuló spinpolarizáció mértéke meghatározható. Mágneses félvezető minták vizsgálatával megmutattam, hogy a módszer tömbi tulajdonságokban már nem látható, lokális, nanométeres skálájú spinpolarizáció kimutatására is alkalmas [16]. Ezen kívül megmutattam, hogy Andrejev-spektroszkópiai mérésekkel a spindiffúziós hossz meghatározása is lehetséges [17].

13. fejezet

Köszönetnyilvánítás

A doktori értekezésemben ismertetett eredmények számos kolléga közreműködésével születtek, szeretnék ezúton minden kollégámnak és társszerzőmnek köszönetet mondani.

Kiemelt köszönettel tartozom PhD témavezetőmnek, Mihály Györgynek, aki lehetővé tette, hogy kutatói pályámat a BME Fizikai Intézetében teljesen újnak számító, kísérleti nanofizikai témában kezdhettem el, és akitől azóta is minden támogatást megkaptam kutatói munkámhoz. Ennek köszönhetően aktív résztvevője, majd a későbbiekben irányítója lehettem egy új laboratórium és kutatási irány fejlődésének az első piezomozgató megvásárlásától napjainkig, amikor a Fizika Tanszék laboratóriumaiban mintegy 15 kutató és diák foglalkozik kísérleti nanofizikai kutatásokkal.

Hálás vagyok Zavadowski Alfrédnak, akitől kiemelt figyelmet és támogatást kaptam kutatói munkámhoz.

Köszönettel tartozom Oleg Shklyarevskii-nek, akitől rengeteget tanultam a törőkontaktus-kísérletekről.

Szintén kiemelt köszönettel tartozom Csonka Szabolcsnak, akivel közösen alakítottuk ki a MTA doktori értekezésemben is ismertetett törőkontaktus mérőrendszert. Míg én alapvetően a mintatartók tervezésével és fejlesztésével foglalkoztam, Szabolcsnak köszönhető az összes magas színvonalú, a mérés közbeni kiértékelést lehetővé tevő mérőszoftver fejlesztése. Ezen mérőrendszer képezte az alapját a további fejlesztéseknek, és így minden, az MTA doktori értekezésemben ismertetett eredménynek. Szabolcs PhD tevékenysége során számos fontos kutatási eredményt értünk el közösen. Jelenleg Szabolcs egy közeli nanofizikai kutatási területnek, elektronsugár-litográfiával készült nanoáramkörök vizsgálatának a vezetője a BME Fizika Tanszéken, így továbbra is aktív az együttműködésünk.

Az elért tudományos eredmények mellett fontosnak tartom, hogy számos fiatal hallgató kapcsolódhatott be a laboratóriumunkban folyó kísérleti nanofizikai kutatásokba. Köszönettel tartozom Makk Péternek, Geresdi Attilának, Csontos Miklósnak, Balogh Zoltánnak, Pósa Lászlónak, Magyarkuti Andrásnak, Gubicza Ágnesnek, Gyenis Andrásnak és Vigh Máténak, akikkel napi szinten dolgoztam együtt az értekezésemben ismertetett kutatásokon, melynek keretében szakmai vezetésem mellett számos TDK munka, BSc

szakdolgozat, MSc diplomamunka és PhD értekezés született.

Köszönettel tartozom külföldi és hazai együttműködő partnereimnek, Latha Venkataramannak, Jan Martineknek, Colin Lambertnek, Oroszlány Lászlónak, Visontai Dávidnak, Manrique Dávidnak, Gillemot Katalinnak és Mészáros Gábornak.

Köszönettel tartozom a tanszék technikusainak és műszerészeinek, Molnár Lászlónak, Takács Lászlónak, Nyári Gézának, Horváth Bélának, Halász Tibornak és Bacsa Sándornak, akik nélkülözhetetnen segítséget nyújtottak laboratóriumaink működéséhez, és akik nélkül nem készülhettek volna el az értekezésemben ismertetett mérőrendszerek.

Végül, de nem utolsósorban köszönettel tartozom családomnak, feleségemnek és szüleimnek folyamatos támogatásukért.

A. Függelék

Publikációs lista

A tézispontokhoz kapcsolódó saját publikációk:

- A. Halbritter, S. Csonka, G. Mihály, O. I. Shklyarevskii, S. Speller, and H. van Kempen. Quantum interference structures in the conductance plateaus of gold nanojunctions. Phys. Rev. B, 69, 121411 (2004).
- [2] S. Csonka, A. Halbritter, G. Mihály, O. I. Shklyarevskii, S. Speller, and H. van Kempen. Conductance of Pd-H nanojunctions. Phys. Rev. Lett., 93, 016802 (2004).
- [3] A. Halbritter, P. Makk, S. Csonka, and G. Mihály. Huge negative differential conductance in Au-H₂ molecular nanojunctions. Phys. Rev. B, 77, 075402 (2008).
- [4] A. Halbritter, L. Borda, and A. Zawadowski. Slow Two-Level Systems in Point Contacts. Advances in Physics, 53, 939 (2004).
- [5] P. Makk, D. Visontai, L. Oroszlány, D. Z. Manrique, S. Csonka, J. Cserti, C. Lambert, and A. Halbritter. Advanced simulation of conductance histograms validated through channel-sensitive experiments on indium nanojunctions. Phys. Rev. Lett., 107, 276801 (2011).
- [6] P. Makk, S. Csonka, and A. Halbritter. Effect of hydrogen molecules on the electronic transport through atomic-sized metallic junctions in the superconducting state. Phys. Rev. B, 78, 045414 (2008).
- [7] A. Halbritter, S. Csonka, P. Makk, and G. Mihály. Interaction of hydrogen with metallic nanojunctions. Journal of Physics-Conference Series, 61, 214 (2007).
- [8] S. 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).
- [9] P. Makk, Z. Balogh, Sz. Csonka, and A. Halbritter. *Pulling platinum atomic chains by carbon monoxide molecules*. Nanoscale, 4, 4739 (2012).
- [10] A. Halbritter, P. Makk, S. Mackowiak, S. Csonka, M. Wawrzyniak, and J. Martinek. Regular Atomic Narrowing of Ni, Fe, and V Nanowires Resolved by Two-Dimensional Correlation Analysis. Phys. Rev. Lett., 105, 266805 (2010).
- [11] P. Makk, D. Tomaszewski, J. Martinek, Z. Balogh, Sz. Csonka, M. Wawrzyniak, M. Frei, L. Venkataraman, and A. Halbritter. *Correlation Analysis of Atomic and Single-Molecule Junction Conductance*. ACS Nano, 6, 3411 (2012).
- [12] S. V. Aradhya, M. Frei, A. Halbritter, and L. Venkataraman. Correlating Structure, Conductance, and Mechanics of Silver Atomic-Scale Contacts. ACS Nano, 7, 3706 (2013).
- [13] A. Geresdi, A. Halbritter, A. Gyenis, P. Makk, and G. Mihály. From stochastic single atomic switch to nanoscale resistive memory device. Nanoscale, 3, 1504 (2011).
- [14] A. Geresdi, M. Csontos, A. Gubicza, A. Halbritter, and G. Mihály. A fast operation of nanometer-scale metallic memristors: highly transparent conductance channels in Ag₂S devices. Nanoscale, 6, 2613 (2014).
- [15] A. Geresdi, A. Halbritter, E. Szilágyi, and G. Mihály. Probing of Ag-based Resistive Switching on the Nanoscale. MRS Proceedings, 1331, 38 (2011).
- [16] A. Geresdi, A. Halbritter, M. Csontos, S. Csonka, G. Mihály, T. Wojtowicz, X. Liu, B. Janko, and J. K. Furdyna. Nanoscale spin polarization in the dilute magnetic semiconductor (In, Mn)Sb. Phys. Rev. B, 77, 233304 (2008).
- [17] A. Geresdi, A. Halbritter, F. Tanczikó, and G. Mihály. Direct measurement of the spin diffusion length by Andreev spectroscopy. Applied Physics Letter, 3, 212507 (2011).

A tézispontokhoz nem kapcsolódó saját publikációk:

[18] Z. Balogh, K. Gillemot, P. Makk, D. Visontai, L. Oroszlány, L. Pósa, C. Lambert, A. Halbritter. Precursor configurations and post-rupture evolution of Ag-CO-Ag single-molecule junctions. Előkészítés alatt.

- [19] C. Nef, L. Pósa, P. Makk, W. Fu, A. Halbritter, C. Schoenenberger, M. Calame. Highyield fabrication of nm-size gaps in monolayer CVD graphene. Nanoscale, Accepted Manuscript, DOI: 10.1039/C4NR01838A (2014).
- [20] A. Geresdi, A. Halbritter, and G. Mihály. Transition from coherent mesoscopic singleparticle transport to Josephson proximity current. Phys. Rev. B, 82, 212501 (2010).
- [21] B. Dóra and A. Halbritter. Temperature-dependent conductance of deformable molecular devices. Phys. Rev. B, 80, 155402 (2009).
- [22] S. Csonka, A. Halbritter, G. Mihály, E. Jurdik, O. I. Shklyarevskii, S. Speller, and H. van Kempen. *Field and temperature induced effects in the surface modification* process. Journal of Applied Physics, **96**, 6169 (2004).
- [23] S. Csonka, A. Halbritter, G. Mihály, E. Jurdik, O. I. Shklyarevskii, S. Speller, and H. van Kempen. Fractional conductance in hydrogen-embedded gold nanowires. Phys. Rev. Lett., 90, 116803 (2003).
- [24] A. Halbritter, S. Csonka, G. Mihály, E. Jurdik, O. Y. Kolesnychenko, O. I. Shklyarevskii, S. Speller, and H. van Kempen. *Transition from tunneling to direct contact in tungsten nanojunctions*. Phys. Rev. B, 68, 035417 (2003).
- [25] O. P. Balkashin, I. K. Yanson, A. Halbritter, and G. Mihály. Point-contact spectroscopy of the relaxation dynamics of two-level systems upon structural changes in Ni-Nb glasses. Low Temperature Physics, 29, 123 (2003).
- [26] A. Halbritter, S. Csonka, O. Y. Kolesnychenko, G. Mihály, O. I. Shklyarevskii, and H. van Kempen. Connective neck evolution and conductance steps in hot point contacts. Phys. Rev. B, 65, 45413 (2002).
- [27] J. Balogh, L. F. Kiss, A. Halbritter, I. Kezsmárki, and G. Mihály. Magnetoresistance of Ag/Fe/Ag and Cr/Fe/Cr trilayers. Solid State Communications, 122, 59 (2002).
- [28] J. Balogh, A. Gabor, D. Kaptas, L. F. Kiss, M. Csontos, A. Halbritter, I. Kezsmárki, and G. Mihály. Giant magnetoresistance of a single interface: Magnetoresistance of Ag/Fe/Ag trilayers. Physica Status Solidi A - Applied Research, 189, 621 (2002).
- [29] S. Csonka, A. Halbritter, G. Mihály, O. I. Shklyarevskii, O. Y. Kolesnychenko, and H. van Kempen. Quantum point-contacts. In OTKA-NWO Workshop Proceedings (2001).
- [30] J. Balogh, A. Gabor, D. Kaptas, L. F. Kiss, M. Csontos, A. Halbritter, I. Kezsmárki, and G. Mihály. *Giant magnetoresistance of a single interface: Magnetoresistance* of Ag/Fe/Ag trilayers. In A. Z. V. Chandrasekhar, C. van Haesendonck, editor,

Kondo Effect and Dephasing in Low-Dimensional Metallic Systems: Proceedings of the NATO Advanced Research Workshop on Size Dependent Magnetic Scattering, 181–184. Kluwer Academic Publishers (2001).

- [31] O. P. Balkashin, I. K. Yanson, A. Halbritter, and G. Mihály. Microwave secondharmonic generation and point-contact spectroscopy of Ni-Nb metallic glasses. Low Temperature Physics, 27, 1021 (2001).
- [32] O. P. Balkashin, I. K. Yanson, A. Halbritter, and G. Mihály. High-frequency response of two-level systems in Ni_xNb_{1-x} metallic point contacts. In A. Z. V. Chandrasekhar, C. van Haesendonck, editor, Kondo Effect and Dephasing in Low-Dimensional Metallic Systems: Proceedings of the NATO Advanced Research Workshop on Size Dependent Magnetic Scattering, 175–180. Kluwer Academic Publishers (2001).
- [33] O. P. Balkashin, I. K. Yanson, A. Halbritter, and G. Mihály. *High-frequency behavior of metallic glass Ni_xNb_{1-x} point-contacts*. Solid State Communications, **118**, 623 (2001).
- [34] J. P. Salvetat, H. Berger, A. Halbritter, G. Mihaly, D. Pavuna, and L. Forro. Crossovers in the out-of-plane resistivity of superconducting Tl2Ba2CaCu2O8 single crystals. Europhysics Letters, 52, 584 (2000).
- [35] G. Mihály, A. Halbritter, L. Mihály, and L. Forró. Search for magnetic field induced gap in a high-T-c superconductor. Solid State Communications, 116, 197 (2000).
- [36] A. Halbritter, O. Y. Kolesnychenko, G. Mihály, O. I. Shklyarevskii, and H. van Kempen. Transport properties and point-contact spectra of Ni_xNb_{1-x} metallic glasses. Phys. Rev. B, **61**, 5846 (2000).

B. Függelék

Irodalomjegyzék

- [37] N. Agraït, A. Levy Yeyati, and J. M. van Ruitenbeek. Quantum properties of atomicsized conductors. Phys. Rep., 377, 81 (2003).
- [38] J. C. Cuevas and E. Scheer. Molecular Electronics: An Introduction to Theory and Experiment. World Scientific Publishing Company (2010).
- [39] S. V. Aradhya and L. Venkataraman. Single-molecule junctions beyond electronic transport. Nature Nanotechnology, 8, 399 (2013).
- [40] G. Binnig, H. Rohrer, C. Gerber, and E. Weibel. Surface Studies by Scanning Tunneling Microscopy. Phys. Rev. Lett., 49, 57 (1982).
- [41] J. Moreland and J. W. Ekin. Electron tunneling experiments using Nb-Sn 'break' junctions. J. Appl. Phys., 58, 3888 (1985).
- [42] R. Landauer. Electrical resistance of disordered one-dimensional lattices. Phil. Mag., 21, 863 (1970).
- [43] H. Ohnishi, Y. Kondo, and K. Takayanagi. Quantized conductance through individual rows of suspended gold atoms. Nature, 395, 780 (1998).
- [44] Y. Kondo and K. Takayanagi. Synthesis and characterization of helical multi-shell gold nanowires. Science, 289, 606 (2000).
- [45] V. Rodrigues, T. Fuhrer, and D. Ugarte. Signature of Atomic Structure in the Quantum Conductance of Gold Nanowires. Phys. Rev. Lett., 85, 4124 (2000).
- [46] P. Z. Coura, S. B. Legoas, A. S. Moreira, F. Sato, V. Rodrigues, S. O. Dantas, D. Ugarte, and D. S. Galvao. On the Structural and Stability Features of Linear Atomic Suspended Chains Formed from Gold Nanowires Stretching. Nano Letters, 4, 1187 (2004).

- [47] S. Datta. Electronic Transport in Mesoscopic Systems. Cambridge University Press, Cambridge, UK (1997).
- [48] A. Halbritter. BME Nanofizika tudásbázis Transzport nanovezetékekben: Landauerformula, vezetőképesség-kvantálás (2013). http://fizipedia.bme.hu/index.php/Nanofizika_tudásbázis
- [49] B. J. van Wees, H. van Houten H., C. W. J. Beenakker, J. G. Williamson, L. P. Kouwenhoven, D. van der Marel, and C. T. Foxon. *Quantised conductance of point contacts in a two-dimensional electron gas.* Phys. Rev. Lett., **60**, 848 (1988).
- [50] D. A. Wharam, T. J. Thornton, R. Newbury, M. Pepper, H. Ahmed, J. E. F. Frost, D. G. Hasko, D. C. Peacock, D. A. Ritchie, and G. A. C. Jones. One-dimensional transport and the quantisation of the ballistic resistance. J. Phys. C, 21, L209 (1988).
- [51] G. Rubio, N. Agraït, and S. Vieira. Atomic-sized metallic contacts: Mechanical properties and electronic transport. Phys. Rev. Lett., 76, 2302 (1996).
- [52] R. H. M. Smit, Y. Noat, C. Untiedt, N. D. Lang, M. C. van Hemert, and J. M. van Ruitenbeek. *Measurement of the conductance of a hydrogen molecule*. Nature, **419**, 906 (2002).
- [53] M. Brandbyge, J. Schiøtz, M. R. Sørensen, P. Stoltze, K. W. Jacobsen, J. K. Nørskov,
 L. Olesen, E. Lægsgaard, I. Stensgaard, and F. Besenbacher. *Quantized conductance* in atom-sized wires between two metals. Phys. Rev. B, 52, 8499 (1995).
- [54] J. L. Costa-Krämer. Conductance quantization at room temperature in magnetic and nonmagnetic metallic nanowires. Phys. Rev. B, 55, R4875 (1997).
- [55] B. Ludoph, N. van der Post, E. N. Bratus', E. V. Bezuglyi, V. S. Shumeiko, G. Wendin, and J. M. van Ruitenbeek. *Multiple Andreev reflection in single atom niobium junctions*. Phys. Rev. B, **61**, 8561 (2000).
- [56] J. M. Krans, J. M. van Ruitenbeek, V. V. Fisun, I. K. Yanson, and L. J. de Jongh. The signature of conductance quantization in metallic point contacts. Nature, 375, 767 (1995).
- [57] A. I. Yanson, I. K. Yanson, and J. M. van Ruitenbeek. Observation of shell structure in sodium nanowires. Nature, 400, 144 (1999).
- [58] A. I. Yanson. Atomic chains and electronic shells: Quantum mechanisms for the formation of nanowires. Ph.D. thesis, Universiteit Leiden, The Netherlands (2001).

- [59] L. Venkataraman, J. E. Klare, C. Nuckolls, M. S. Hybertsen, and M. L. Steigerwald. Dependence of single-molecule junction conductance on molecular conformation. Nature, 442, 904 (2006).
- [60] S. H. Choi, B. Kim, and C. D. Frisbie. Electrical Resistance of Long Conjugated Molecular Wires. Science, 320, 1482 (2008).
- [61] L. Venkataraman, J. E. Klare, I. W. Tam, C. Nuckolls, M. S. Hybertsen, and M. L. Steigerwald. Single-Molecule Circuits with Well-Defined Molecular Conductance. Nano Letters, 6, 458 (2006).
- [62] C. A. Martin, D. Ding, J. K. Sorensen, T. Bjornholm, J. M. van Ruitenbeek, and H. S. J. van der Zant. Fullerene-Based Anchoring Groups for Molecular Electronics. Journal of the American Chemical Society, 130, 13198 (2008). PMID: 18788808.
- [63] A. Mishchenko, L. A. Zotti, D. Vonlanthen, M. Buerkle, F. Pauly, J. C. Cuevas, M. Mayor, and T. Wandlowski. Single-Molecule Junctions Based on Nitrile-Terminated Biphenyls: A Promising New Anchoring Group. Journal of the American Chemical Society, 133, 184 (2011).
- [64] H. Vazquez, R. Skouta, S. Schneebeli, M. Kamenetska, R. Breslow, L. Venkataraman, and M. Hybertsen. Probing the Conductance Superposition Law in Single Molecule Circuits with Parallel Paths. Nature Nanotechnology, 7, 663 (2012).
- [65] J. C. Cuevas, A. Levy Yeyati, and A. Martín-Rodero. Microscopic origin of conducting channels in metallic atomic-size contacts. Phys. Rev. Lett., 80, 1066 (1998).
- [66] A. Levy Yeyati, A. Martín-Rodero, and F. Flores. Conductance quantization and electron resonances in sharp tips and atomic-size contacts. Phys. Rev. B, 56, 10369 (1997).
- [67] E. Scheer, N. Agraït, J. C. Cuevas, A. Levy Yeyati, B. Ludoph, A. Martín-Rodero, G. Rubio Bollinger, J. M. van Ruitenbeek, and C. Urbina. *The signature of chemical* valence in the electrical conduction through a single-atom contact. Nature, **394**, 154 (1998).
- [68] K. S. Thygesen and K. W. Jacobsen. Conduction mechanism in a molecular hydrogen contact. Phys. Rev. Lett., 94, 036807 (2005).
- [69] H. E. van den Brom and J. M. van Ruitenbeek. Quantum suppression of shot noise in atom-size metallic contacts. Phys. Rev. Lett., 82, 1526 (1999).
- [70] D. Djukic and J. M. van Ruitenbeek. Shot Noise Measurements on a Single Molecule. Nano Letters, 6, 789 (2006).

- [71] Y. M. Blanter and M. Büttiker. Shot Noise in Mesoscopic Conductors. Phys. Rep., 336, 2 (2000).
- [72] A. Halbritter. BME Nanofizika tudásbázis Zajjelenségek nanoszerkezetekben (2013). http://fizipedia.bme.hu/index.php/Nanofizika tudásbázis
- [73] M. Kumar, R. Avriller, A. L. Yeyati, and J. M. van Ruitenbeek. Detection of vibration mode scattering in electronic shot noise. Phys. Rev. Lett., 108, 146602 (2012).
- [74] M. Kumar, O. Tal, R. H. M. Smit, A. Smogunov, E. Tosatti, and J. M. van Ruitenbeek. Shot noise and magnetism of Pt atomic chains: Accumulation of points at the boundary. Phys. Rev. B, 88, 245431 (2013).
- [75] R. Ben-Zvi, R. Vardimon, T. Yelin, and O.Tal. Electron vibration interaction in multichannel single-molecule junctions. ACS Nano, 7, 11147 (2013).
- [76] R. Vardimon, M. Klionsky, and O. Tal. Experimental determination of conduction channels in atomic scale conductors based on shot noise measurements. Phys. Rev. B, 88, 161404 (2013).
- [77] P. J. Wheeler, J. N. Russom, K. Evans, N. S. King, and D. Natelson. Shot noise suppression at room temperature in atomic-scale Au contacts. Nano Letters, 10, 1287 (2010).
- [78] R. Chen, P. J. Wheeler, and D. Natelson. Excess noise in STM-style break junctions at room temperature. Phys. Rev. B, 85, 235455 (2012).
- [79] P. J. Wheeler, R. Chen, and D. Natelson. Noise in electromigrated nanojunctions. Phys. Rev. B, 87, 155411 (2013).
- [80] R. Chen, P. J. Wheeler, M. D. Ventra, and D. Natelson. Enhanced noise at high bias in atomic-scale Au break junctions. Sci. Rep., 4, 4221 (2014).
- [81] B. Ludoph, M. H. Devoret, D. Esteve, C. Urbina, and J. M. van Ruitenbeek. Evidence for saturation of channel transmission from conductance fluctuations in atomic-size point contacts. Phys. Rev. Lett., 82, 1530 (1999).
- [82] B. Ludoph and J. M. van Ruitenbeek. Conductance fluctuations as a tool for investigating the quantum modes in atomic-size metallic contacts. Phys. Rev. B, 61, 2273 (2000).
- [83] Y. V. Nazarov and Y. M. Blanter. Quantum Transport: Introduction to Nanoscience. Cambridge University Press (2009).

- [84] C. Urbina. Superconducting Atomic Contacts. In The Capri Spring School on Transport in Nanostructures (2007).
- [85] G. E. Blonder, M. Tinkham, and T. M. Klapwijk. Transition from metallic to tunneling regimes in superconducting microconstrictions: Excess current, charge imbalance, and supercurrent conversion. Phys. Rev. B, 25, 4515 (1982).
- [86] G. J. Strijkers, Y. Ji, F. Y. Yang, C. L. Chien, and J. M. Byers. Andreev reflections at metal/superconductor point contacts: Measurement and analysis. Phys. Rev. B, 63, 104510 (2001).
- [87] R. J. Soulen, J. M. Biers, M. S. Ofosky, B. Nadgorny, T. Ambrose, S. F. Cheng, P. R. Broussard, C. T. Tanaka, J. Nowak, J. S. Moodera, A. Barry, and J. M. D. Coey. *Measuring the Spin Polarization of a Metal with a Superconducting Point Contact*. Science, 282, 85 (1998).
- [88] J. C. Cuevas, A. Martín-Rodero, and A. Levy Yeyati. Hamiltonian approach to the transport properties of superconducting quantum point contacts. Phys. Rev. B, 54, 7366 (1996).
- [89] F. Pérez-Willard, J. C. Cuevas, C. Sürgers, P. Pfundstein, J. Kopu, M. Eschrig, and H. v. Löhneysen. Determining the current polarization in Al/Co nanostructured point contacts. Phys. Rev. B, 69, 140502 (2004).
- [90] J. J. Riquelme, L. de la Vega, A. L. Yeyati, N. Agraït, A. Martin-Rodero, and G. Rubio-Bollinger. Distribution of conduction channels in nanoscale contacts: Evolution towards the diffusive limit. Europhysics Letters, 70, 663 (2005).
- [91] A. V. Khotkevich and I. K. Yanson. Atlas of Point Contact Spectra of Electronphonon Interactions in Metals. Kluwer Academic, Dordrecht (1995).
- [92] D. Djukic, K. S. Thygesen, C. Untiedt, R. H. M. Smit, K. W. Jacobsen, and J. M. van Ruitenbeek. Stretching dependence of the vibration modes of a single-molecule Pt H₂ Pt bridge. Phys. Rev. B, **71**, 161402 (2005).
- [93] W. Wang, T. Lee, I. Kretzschmar, and M. A. Reed. Electron Tunneling Spectroscopy of an Alkanedithiol SelfAssembled Monolayer. Nano Lett., 4, 643 (2004).
- [94] J. G. Kushmerick, J. Lazorcik, C. H. Patterson, R. Shashidhar, D. S. Seferos, and G. C. Bazan. Vibronic Contributions to Charge Transport across Molecular Junctions. Nano Lett., 4, 639 (2004).
- [95] A. Troisi and M. A. Ratner. Propensity Rules for Inelastic Electron Tunneling Spectra. Nano Lett., 6, 1784 (2006).

- [96] Y. Kim, T. J. Hellmuth, M. Bürkle, F. Pauly, and E. Scheer. Characteristics of Amine-Ended and Thiol-Ended Alkane Single-Molecule Junctions Revealed by Inelastic Electron Tunneling Spectroscopy. ACS Nano, 5, 4104 (2011).
- [97] J. Hihath, C. R. Arroyo, G. Rubio-Bollinger, N. Tao, and N. Agrait. Study of Electron-Phonon Interactions in a Single Molecule Covalently Connected to Two Electrodes. Nano Lett., 8, 1673 (2008).
- [98] O. Tal, M. Krieger, B. Leerink, and J. M. van Ruitenbeek. Electron-Vibration Interaction in Single-Molecule Junctions: From Contact to Tunneling Regimes. Phys. Rev. Lett., 100, 196804 (2008).
- [99] R. Ben-Zvi, R. Vardimon, T. Yelin, and O. Tal. Electron-Vibration Interaction in Multichannel Single-Molecule Junctions. ACS Nano, 7, 11147 (2013).
- [100] A. I. Yanson, G. Rubio Bollinger, H. E. van den Brom, N. Agraït, and J. M. van Ruitenbeek. Formation and manipulation of a metallic wire of single gold atoms. Nature, **395**, 783 (1998).
- [101] R. H. M. Smit, C. Untiedt, A. I. Yanson, and J. M. van Ruitenbeek. Common origin for surface reconstruction and the formation of chains of metal atoms. Phys. Rev. Lett., 87, 266102 (2001).
- [102] C. Untiedt, A. I. Yanson, R. Grande, G. Rubio-Bollinger, N. Agraït, S. Vieira, and J. M. van Ruitenbeek. *Calibration of the length of a chain of single gold atoms*. Phys. Rev. B, 66, 85418 (2002).
- [103] M. Kiguchi, R. Stadler, I. S. Kristensen, D. Djukic, and J. M. van Ruitenbeek. Evidence for a Single Hydrogen Molecule Connected by an Atomic Chain. Phys. Rev. Lett., 98, 146802 (2007).
- [104] W. H. A. Thijssen, D. Marjenburgh, R. H. Bremmer, and J. M. van Ruitenbeek. Oxygen-Enhanced Atomic Chain Formation. Phys. Rev. Lett., 96, 026806 (2006).
- [105] S. Y. Quek, M. Kamenetska, M. L. Steigerwald, H. J. Choi, S. G. Louie, M. S. Hybertsen, N. B., and L. Venkataraman. *Mechanically controlled binary conductance switching of a single-molecule junction*. Nat Nano, 4, 230 (2009).
- [106] B. Q. Xu, X. Y. Xiao, and N. J. Tao. Measurements of single-molecule electromechanical properties. J. Am. Chem. Soc., 125, 16164 (2003).
- [107] M. Ternes, C. González, C. P. Lutz, P. Hapala, F. J. Giessibl, P. Jelínek, and A. J. Heinrich. Interplay of conductance, force, and structural change in metallic point contacts. prl, 106, 016802 (2011).

- [108] J. Welker and F. J. Giessibl. Revealing the angular symmetry of chemical bonds by atomic force microscopy. Science, 336, 444 (2012).
- [109] M. Ternes, C. P. Lutz, C. F. Hirjibehedin, F. J. Giessibl, and A. J. Heinrich. The force needed to move an atom on a surface. Science, **319**, 1066 (2008).
- [110] M. Frei, S. V. Aradhya, M. Koentopp, M. S. Hybertsen, and L. Venkataraman. Single molecule bond rupture forces correlate with molecular backbone structure. Nano Lett., 11, 1518 (2011).
- [111] S. V. Aradhya, M. Frei, M. S. Hybertsen, and L. Venkataraman. Van der Waals interactions at metal/organic interfaces at the single-molecule level. Nature Mater., 11, 872 (2012).
- [112] B. Ludoph and J. M. van Ruitenbeek. Thermopower of atomic-size metallic contacts. Phys. Rev. B, 59, 12290 (1999).
- [113] P. Reddy, S. Y. Jang, R. A. Segalman, and A. Majumdar. Thermoelectricity in molecular junctions. Science, **315**, 1568 (2007).
- [114] J. R. Widawsky, Darancet, N. P., J. B., and L. Venkataraman. Simultaneous determination of conductance and thermopower of single molecule junctions. Nano Lett., 12, 354 (2012).
- [115] J. A. Malen, P. Doak, K. Baheti, T. D. Tilley, R. A. Segalman, and A. Majumdar. Identifying the Length Dependence of Orbital Alignment and Contact Coupling in Molecular Heterojunctions. Nano Letters, 9, 1164 (2009).
- [116] K. Baheti, J. A. Malen, P. Doak, P. Reddy, S.-Y. Jang, T. D. Tilley, A. Majumdar, and R. A. Segalman. Probing the Chemistry of Molecular Heterojunctions Using Thermoelectricity. Nano Letters, 8, 715 (2008).
- [117] J. A. Malen, S. K. Yee, A. Majumdar, and R. A. Segalman. Fundamentals of energy transport, energy conversion, and thermal properties in organic-inorganic heterojunctions. Chemical Physics Letters, 491, 109 (2010).
- [118] D. R. Ward, N. J. Halas, J. W. Ciszek, J. M. Tour, Y. Wu, P. Nordlander, and D. Natelson. Simultaneous Measurements of Electronic Conduction and Raman Response in Molecular Junctions. Nano Letters, 8, 919 (2008).
- [119] M. Fleischmann, P. Hendra, and A. McQuillan. Raman spectra of pyridine adsorbed at a silver electrode. Chemical Physics Letters, 26, 163 (1974).
- [120] D. R. Ward, D. A. Corley, J. M. Tour, and D. Natelson. Vibrational and electronic heating in nanoscale junctions. Nature Nanotech., 6, 33 (2011).

- [121] Z. Ioffe, T. Shamai, A. Ophir, G. Noy, I. Yutsis, K. Kfir, O. Cheshnovsky, and Y. Selzer. Detection of heating in current-carrying molecular junctions by Raman scattering. Nature Nanotech., 3, 727 (2008).
- [122] Z. Liu, S. Y. Ding, Z. B. Chen, X. Wang, J. H. Tian, J. R. Anema, X. S. Zhou, D. Y. Wu, B. W. Mao, X. Xu, B. Ren, and Z. Q. Tian. Revealing the molecular structure of single-molecule junctions in different conductance states by fishing-mode tip-enhanced Raman spectroscopy. Nature Commun., 2, 305 (2011).
- [123] N. Jiang, E. T. Foley, J. M. Klingsporn, M. D. Sonntag, N. A. Valley, J. A. Dieringer, T. Seideman, G. C. Schatz, M. C. Hersam, and R. P. Van Duyne. Observation of Multiple Vibrational Modes in Ultrahigh Vacuum Tip-Enhanced Raman Spectroscopy Combined with Molecular-Resolution Scanning Tunneling Microscopy. Nano Letters, 12, 5061 (2012).
- [124] S. J. van der Molen and P. Liljeroth. Charge transport through molecular switches. Journal of Physics: Condensed Matter, 22, 133001 (2010).
- [125] K. Morgenstern. Switching individual molecules by light and electrons: From isomerisation to chirality flip. Progress in Surface Science, 86, 115 (2011).
- [126] S. Battacharyya, A. Kibel, G. Kodis, P. A. Liddell, M. Gervaldo, D. Gust, and S. Lindsay. Optical Modulation of Molecular Conductance. Nano Letters, 11, 2709 (2011).
- [127] S. Lara-Avila, A. V. Danilov, S. E. Kubatkin, S. L. Broman, C. R. Parker, and M. B. Nielsen. Light-Triggered Conductance Switching in Single-Molecule Dihydroazulene/Vinylheptafulvene Junctions. The Journal of Physical Chemistry C, 115, 18372 (2011).
- [128] J. Daub, T. Knöchel, and A. Mannschreck. *Photosensitive Dihydroazulenes with Chromogenic Properties*. Angewandte Chemie International Edition in English, 23, 960 (1984).
- [129] 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, and D. C. Ralph. *Coulomb blockade* and the Kondo effect in single-atom transistors. Nature, 417, 722 (2002).
- [130] W. J. Liang, M. P. Shores, M. Bockrath, J. R. Long, and H. Park. Kondo resonance in a single-molecule transistor. Nature, 417, 725 (2002).
- [131] G. D. Scott and D. Natelson. Kondo Resonances in Molecular Devices. ACS Nano, 4, 3560 (2010).

- [132] L. Bogani and W. Wernsdorfer. Molecular spintronics using single-molecule magnets. Nature Mater., 7, 179 (2008).
- [133] H. B. Heersche, Z. de Groot, J. A. Folk, H. S. J. van der Zant, C. Romeike, M. R. Wegewijs, L. Zobbi, D. Barreca, E. Tondello, and A. Cornia. *Electron Transport through Single Mn12 Molecular Magnets*. Phys. Rev. Lett., **96**, 206801 (2006).
- [134] M.-H. Jo, J. E. Grose, K. Baheti, M. M. Deshmukh, J. J. Sokol, E. M. Rumberger, D. N. Hendrickson, J. R. Long, H. Park, and D. C. Ralph. Signatures of Molecular Magnetism in Single-Molecule Transport Spectroscopy. Nano Letters, 6, 2014 (2006).
- [135] A. S. Zyazin, J. W. G. van den Berg, E. A. Osorio, H. S. J. van der Zant, N. P. Konstantinidis, M. Leijnse, M. R. Wegewijs, F. May, W. Hofstetter, C. Danieli, and A. Cornia. *Electric Field Controlled Magnetic Anisotropy in a Single Molecule*. Nano Letters, **10**, 3307 (2010).
- [136] E. A. Osorio, K. Moth-Poulsen, H. S. J. van der Zant, J. Paaske, P. HedegÅLrd, K. Flensberg, J. Bendix, and T. BjÅ, rnholm. *Electrical Manipulation of Spin States* in a Single Electrostatically Gated Transition-Metal Complex. Nano Letters, **10**, 105 (2010). PMID: 20000819.
- [137] A. Halbritter. Investigation of atomic-sized conductors with the mechanically controllable break junction technique. Ph.D. thesis, BME (2003).
- [138] P. Makk. Investigation of atomic and molecular nanojunctions beyond conductance histograms. Ph.D. thesis, BME (2012).
- [139] Z. Balogh. Egyedi molekulák alacsony hőmérsékleti kontaktálása. MSc diplomamunka, BME Fizika Tanszék (2012).
- [140] A. Geresdi. Local probing of electronic transport with point contact Andreev reflection measurements. Ph.D. thesis, BME (2011).
- [141] A. Gubicza. Nanoméretű Ag₂S memrisztorok kapcsolási jelenségei. MSc diplomamunka, BME Fizika Tanszék (2013).
- [142] A. Magyarkuti. Pásztázó szondás mikroszkóp fejlesztése. MSc diplomamunka, BME Fizika Tanszék (2013).
- [143] M. Brandbyge, N. Kobayashi, and M. Tsukada. Conduction channels at finite bias in single-atom gold contacts. Phys. Rev. B, 60, 17064 (1999).
- [144] S. K. Nielsen, M. Brandbyge, K. Hansen, K. Stokbro, J. M. van Ruitenbeek, and F. Besenbacher. Current-voltage curves of atomic-sized transition metal contacts: An explanation of why Au is ohmic and Pt is not. Phys. Rev. Lett., 89, 066804 (2002).

- [145] C. T. Chan and S. G. Louie. Self-consistent pseudopotential calculation of the electric structure of PdH and Pd4H. Phys. Rev. B, 27, 3325 (1983).
- [146] J. Caro. Point-contact spectroscopy on palladium-hydride, palladium-deuteride and some transition metals. Ph.D. thesis, Free University of Amsterdam, The Netherlands (1983).
- [147] W. H. A. Thijssen, D. Djukic, A. F. Otte, R. H. Bremmer, and J. M. van Ruitenbeek. Vibrationally Induced Two-Level Systems in Single-Molecule Junctions. Phys. Rev. Lett., 97, 226806 (2006).
- [148] J. A. Gupta, C. P. Lutz, A. J. Heinrich, and D. M. Eigler. Strongly coveragedependent excitations of adsorbed molecular hydrogen. Phys. Rev. B, 71, 115416 (2005).
- [149] M. L. Trouwborst, E. H. Huisman, S. J. van der Molen, and B. J. van Wees. Bistable hysteresis and resistance switching in hydrogen-gold junctions. Phys. Rev. B, 80, 081407 (2009).
- [150] M. Kiguchi, T. Nakazumi, K. Hashimoto, and K. Murakoshi. Atomic motion in H₂ and D₂ single-molecule junctions induced by phonon excitation. Phys. Rev. B, 81, 045420 (2010).
- [151] R. N. Barnett, H. Hakkinen, A. G. Scherbakov, and U. Landman. Hydrogen Welding and Hydrogen Switches in a Monoatomic Gold Nanowire. Nano Letters, 4, 1845 (2004).
- [152] W. H. A. Thijssen, M. Strange, J. M. J. aan de Brugh, and J. M. van Ruitenbeek. Formation and properties of metal-oxygen atomic chains. New Journal of Physics, 10, 033005 (2008).
- [153] M. Kiguchi, D. Djukic, and J. M. van Ruitenbeek. The effect of bonding of a CO molecule on the conductance of atomic metal wires. Nanotechnology, 18, 035205 (2007).
- [154] O. Tal, M. Kiguchi, W. H. A. Thijssen, D. Djukic, C. Untiedt, R. H. M. Smit, and J. M. van Ruitenbeek. *Molecular signature of highly conductive metal-molecule-metal junctions*. Phys. Rev. B, 80, 085427 (2009).
- [155] M. Strange, K. S. Thygesen, and K. W. Jacobsen. Electron transport in a Pt CO – Pt nanocontact: Density functional theory calculations. Phys. Rev. B, 73, 125424 (2006).
- [156] C. W. J. Beenakker and C. Schönenberger. Quantum shot noise.

- [157] M. Henny, S. Oberholzer, C. Strunk, T. Heinzel, K. Ensslin, M. Holland, and C. Schönenberger. *The Fermionic Hanbury Brown and Twiss Experiment*. Science, 284, 296 (1999).
- [158] W. D. Oliver, J. Kim, R. C. Liu, and Y. Yamamoto. Hanbury Brown and Twiss-Type Experiment with Electrons. Science, 284, 299 (1999).
- [159] F. Pauly, M. Dreher, J. K. Viljas, M. Häfner, J. C. Cuevas, and P. Nielaba. Theoretical analysis of the conductance histograms and structural properties of Ag, Pt, and Ni nanocontacts. Phys. Rev. B, 74, 235106 (2006).
- [160] D. Natelson. Mechanical Break Junctions: Enormous Information in a Nanoscale Package. ACS Nano, 6, 2871 (2012).
- [161] A. Aviram and M. A. Ratner. Molecular rectifiers. Chem. Phys. Lett., 29, 277 (1974).
- [162] J. R. Heath and M. A. Ratner. *Molecular electronics*. Physics Today, 56, 43 (2003).
- [163] L. Chua. Memristor-The missing circuit element. IEEE Trans. Circuit Theory, 18, 507 (1971).
- [164] D. B. Strukov, G. S. Snider, D. R. Stewart, and R. S. Williams. The missing memristor found. Nature, 453, 80 (2008).
- [165] R. Waser, R. Dittmann, G. Staikov, and K. Szot. Redox-Based Resistive Switching Memories - Nanoionic Mechanisms, Prospects, and Challenges. Adv. Mater., 21, 2632 (2009).
- [166] J. J. Yang, D. B. Strukov, and D. R. Stewart. Memristive devices for computing. Nat. Nano, 8, 13 (2013).
- [167] R. Waser and M. Aono. Nanoionics-based resistive switching memories. Nat. Mater., 6, 833 (2007).
- [168] E. Linn, R. Rosezin, C. Kugeler, and R. Waser. Complementary resistive switches for passive nanocrossbar memories. Nat. Mater., 9, 403 (2010).
- [169] K. Terabe, T. Hasegawa, C. Liang, and M. Aono. Control of local ion transport to create unique functional nanodevices based on ionic conductors. Adv. Mater., 8, 536 (2007).
- [170] M. Aono and T. Hasegawa. The Atomic Switch. IEEE Proc., 898, 2228 (2010).
- [171] Y. V. Pershin and M. Di Ventra. Memory effects in complex materials and nanoscale systems. Adv. Phys., 60, 145 (2011).

- [172] K. Terabe, T. Hasegawa, T. Nakayama, and M. Aono. Quantized conductance atomic switch. Nature, 433, 47 (2005).
- [173] T. Ohno, T. Hasegawa, T. Tsuruoka, K. Terabe, J. K. Gimzewski, and M. Aono. Short-term plasticity and long-term potentiation mimicked in single inorganic synapses. Nat. Mater., 10, 591 (2011).
- [174] T. Hasegawa, T. Ohno, K. Terabe, T. Tsuruoka, T. Nakayama, J. K. Gimzewski, and M. Aono. Learning Abilities Achieved by a Single Solid-State Atomic Switch. Adv. Mater., 22, 1831 (2010).
- [175] C. Schindler, M. Meier, R. Waser, and M. N. Kozicki. Resistive switching in Ag-Ge-Se with extremely low write currents. In Non-Volatile Memory Technology Symposium, 2007. NVMTS '07, 82 (2007).
- [176] A. C. Torrezan, J. P. Strachan, G. Medeiros-Ribeiro, and R. S. Williams. Subnanosecond switching of a tantalum oxide memristor. Nanotechnology, 22, 485203 (2011).
- [177] J. J. T. Wagenaar, M. Morales-Masis, and J. M. van Ruitenbeek. Observing "quantized" conductance steps in silver sulfide: Two parallel resistive switching mechanisms.
 J. Appl. Phys., 111, 014302 (2012).
- [178] M. Morales-Masis, H.-D. Wiemhöfer, and J. M. van Ruitenbeek. Towards a quantitative description of solid electrolyte conductance switches. Nanoscale, 2, 2275 (2010).
- [179] M. Morales-Masis, S. J. van der Molen, W. T. Fu, M. B. Hesselberth, and J. M. van Ruitenbeek. Conductance switching in Ag2S devices fabricated by in situ sulfurization. Nanotechnology, 20, 095710 (2009).