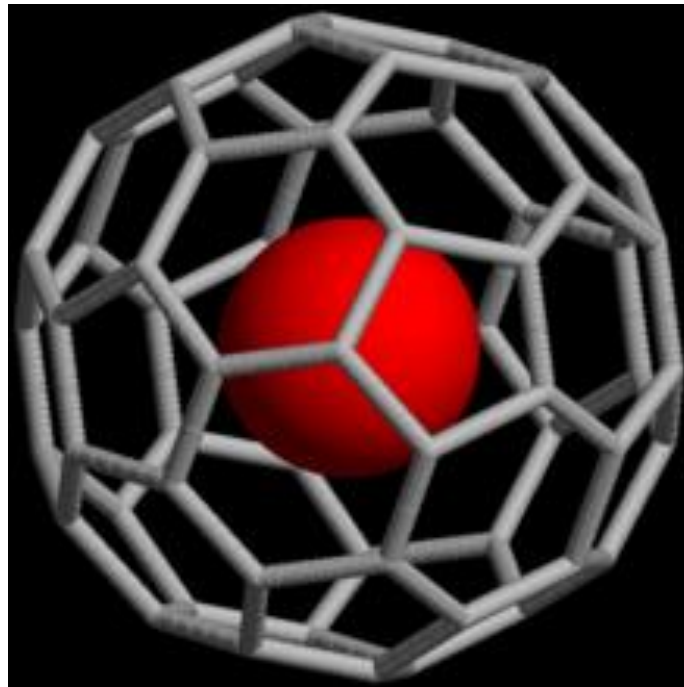


Molekuláris mérések endohedrális fulleréneken



Nanofizika szeminárium
2012. március 29.

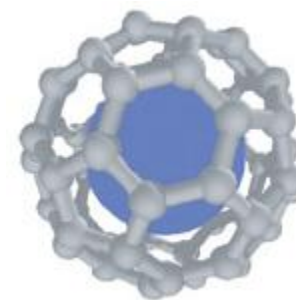
Pósa László

Tunnelling spectra of individual magnetic endofullerene molecules

JACOB E. GROSE¹, EUGENIA S. TAM¹, CARSTEN TIMM², MICHAEL SCHELOSKE³, BURAK ULGUT⁴, JOSHUA J. PARKS¹, HÉCTOR D. ABRUÑA⁴, WOLFGANG HARNEIT³ AND DANIEL C. RALPH^{1*}

nature materials | VOL 7 | NOVEMBER 2008 | www.nature.com/naturematerials

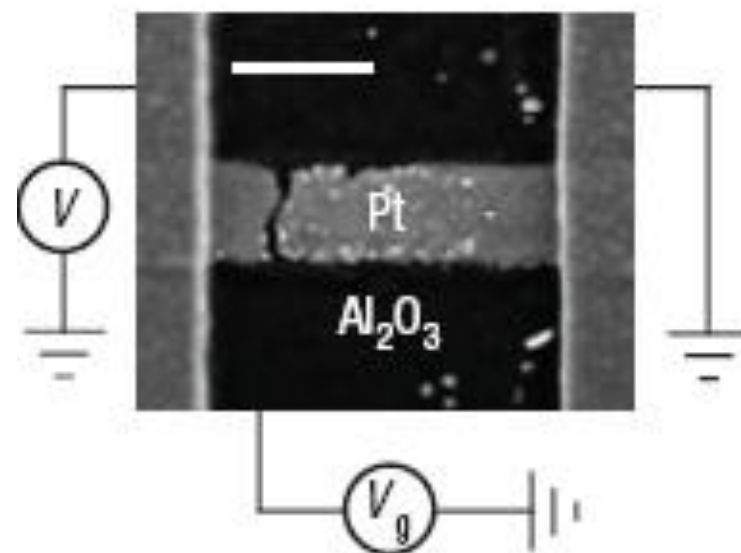
N@C₆₀ molekula transzport tulajdonságait vizsgálták elektromigrációval létrehozott kontaktusok között.



A N@C₆₀ molekula tulajdonságai:

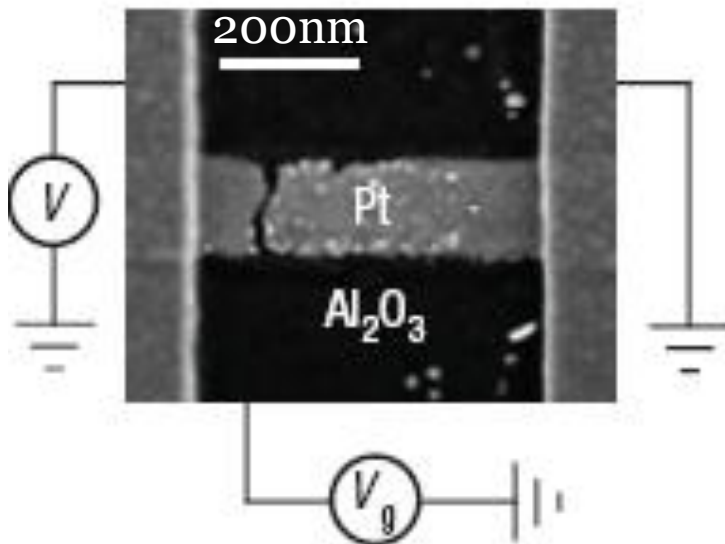
- Single magnetic molecule: N: 3/2 spin (adattárolás, qubit)
- Magas hőmérsékleten is stabil (500K) ellenben más mágneses atomokkal (Mn₁₂, Fe₈ mintakészítés során meghalnak)

A mérések folyamán a N és a C₆₀ molekula spinjei közötti kicserélődési kölcsönhatást vizsgálták.



Minták készítése

- 16nm vastag és $2\mu\text{m}$ széles Al gate, tetejét eloxidálták
- A gate elektróda tetejére 150nm széles és 10nm vastag folytonos platina vezetéket raktak.
- Oxigén plazmázás után rögtön N@C_{60} oldatba rakták (a kontroll mintákat C_{60} -ba)
- Az oldatot lefújták, majd újra megismételték az eljárást (a jobb arány eléréséért).
- Ezután lehűtötték és elektromigrációval elszakították (kis soros ellenállás, breaking voltage: 1-1.5V).
- A keletkezett nanométeres gapban a minták egy részében jelen volt a molekula: gate függő Coulomb-blokádok megjelenése.



Sikeres minták aránya:

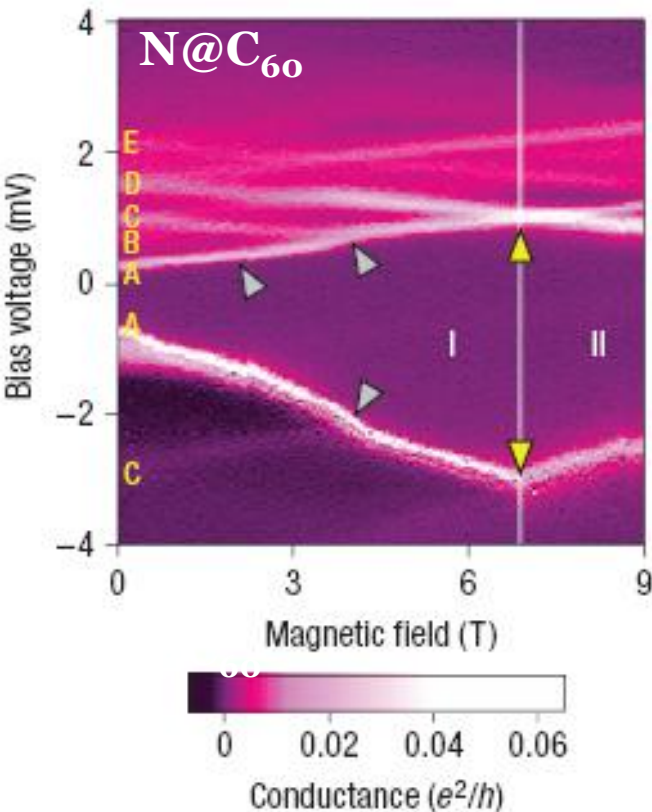
- N@C_{60} : 9/19, ebből 6 db volt elég stabil a méréshez.
- C_{60} : 17/59.
- Molekula nélkül: 0/36
minta mutatott Coulomb blokádot.

Hőmérséklet:

dilution-refrigerator temperatures (electron temperature 100 mK)

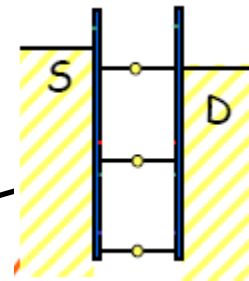
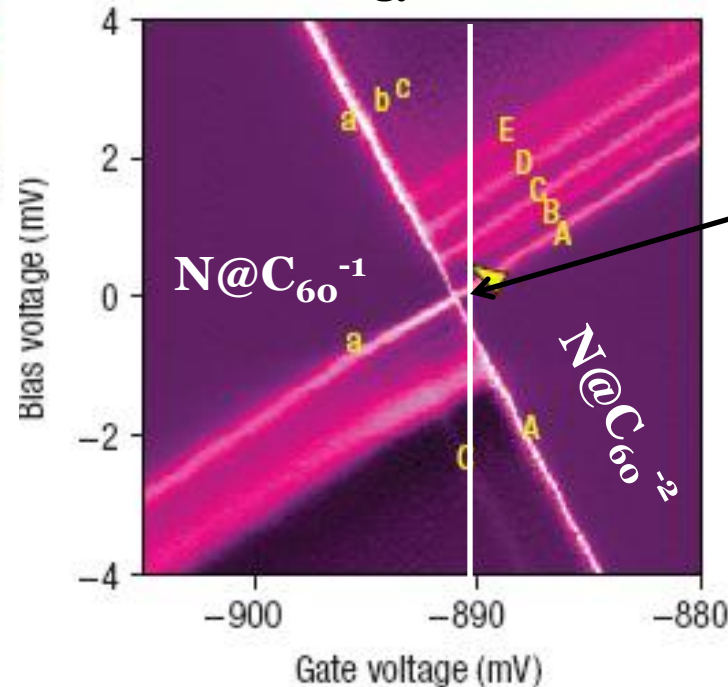
A vezetőképesség mágneses tér függése:

Legfőbb különbség a $N@C_{60}$ molekulát és a C_{60} -t tartalmazó device-ok között:
A vezetőképesség eltérő módon függ a mágneses tértől.

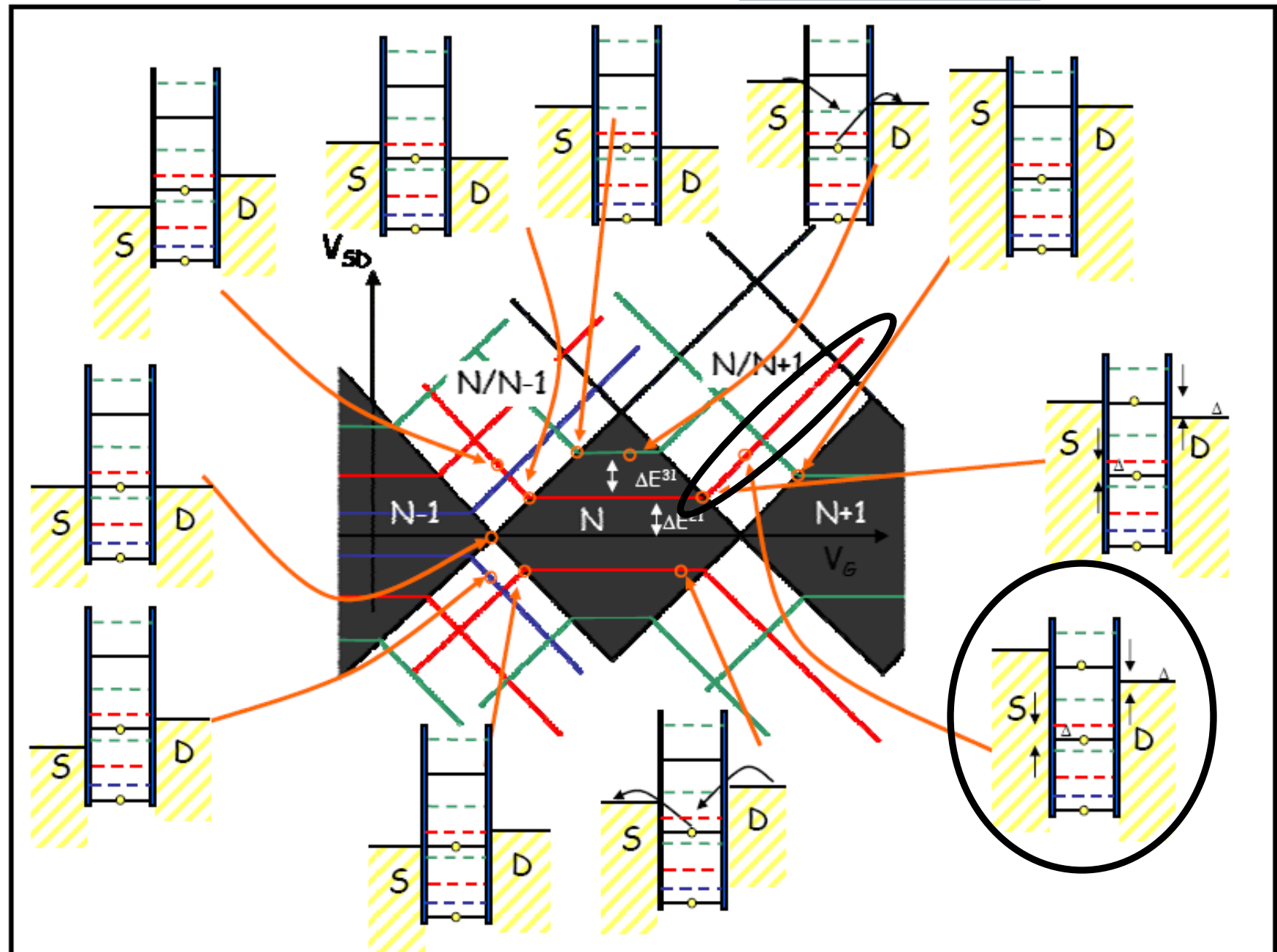


$N@C_{60}$:

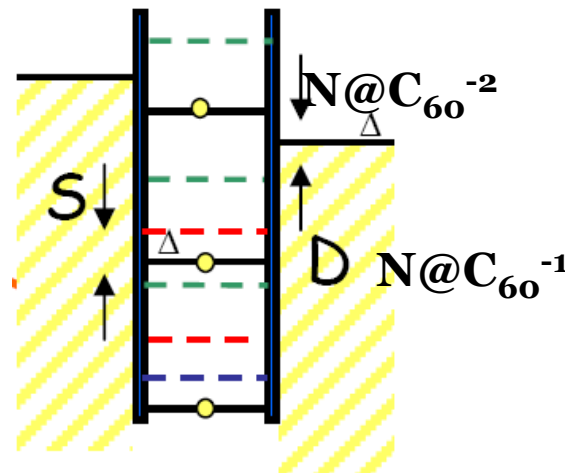
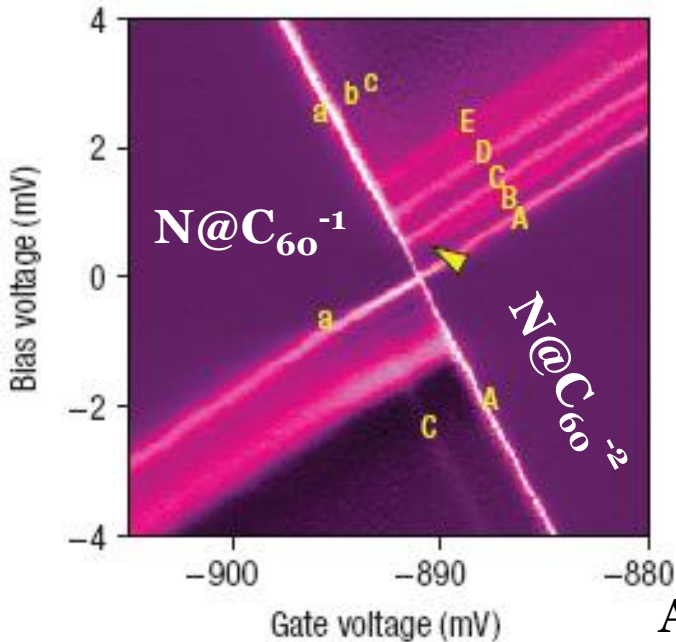
- A legkisebb feszültséghez tartozó vezetőképesség csúcsok (pozitív illetve negatív feszültségnél) először távolodnak, majd újra közelednek ($N@C_{60}^{-1}$ ill. $N@C_{60}^{-2}$ alapállapotai közötti átmenet).
- A meredekség megváltozásánál két energiaszint keresztezi egymást: D és az A sárga nyíl.



A gate feszültség úgy van belőve, hogy kicsit pozitívabb legyen, mint a „degenerációs pont” $V_{gate} = -891\text{mV}$

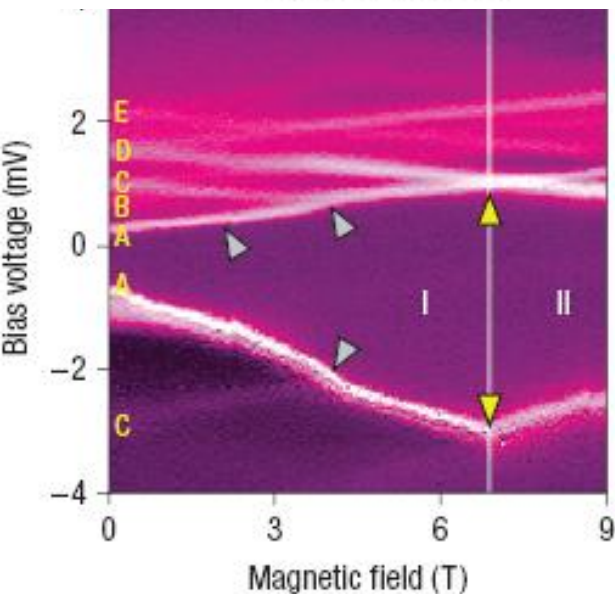


A vezetőképesség mágneses tér függése:



A 'D' energiaszint a $N@C_{60}^{-1}$ töltésállapot egyik gerjesztett állapota.

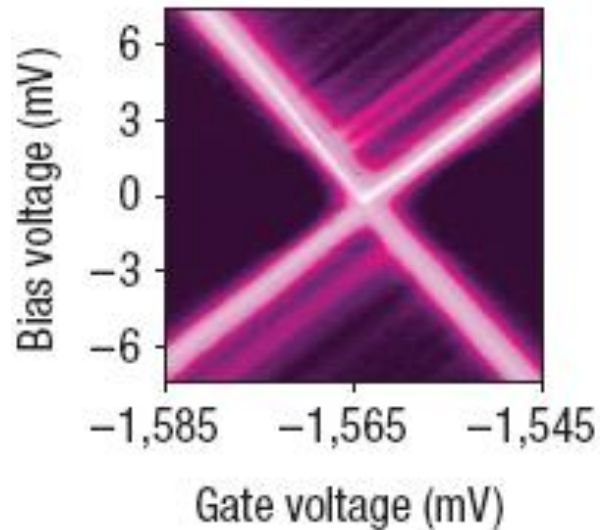
A mágneses tér növelésével közeledik az alapállapothoz, magas B mellett az lesz az alapállapot.



Az 5 db $N@C_{60}$ minta közül négy mutatta ezt a jelenséget (1-7 T között), az ötödiknek $B=9T$ -ig nem fordult meg a meredekség előjele.

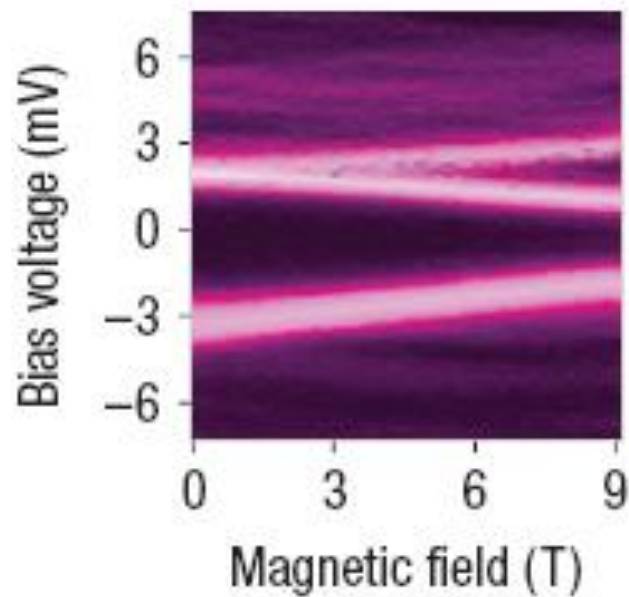
Az alapállapot csúcsok meredeksége alapján kis mágneses tér mellett $S_{z,-2} > S_{z,-1}$, nagy mágneses tér mellett pedig $S_{z,-2} < S_{z,-1}$.

Mivel $|S_{z,-2} < S_{z,-1}| = 1/2$, a meredekség nagysága alapján:
 $g = 2 \pm 0.3$

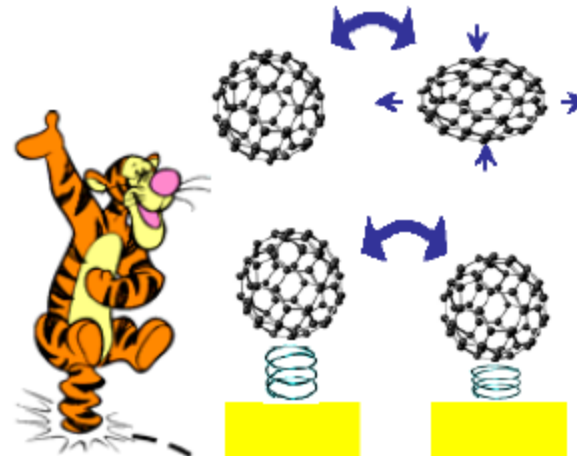


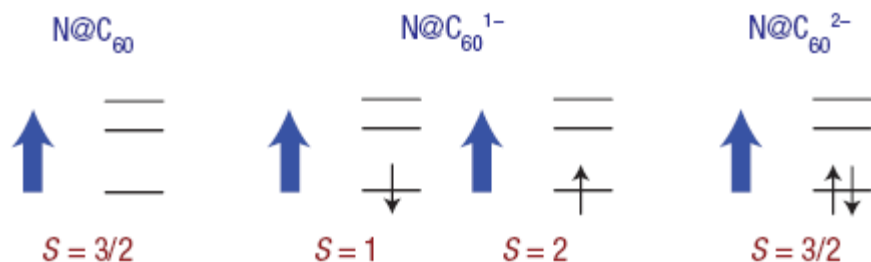
Ugyanezeket a méréseket végrehajtva a C_{60} molekulát tartalmazó mintákon, egyetlen egy sem mutatta az előbb tárgyalt jelenséget.

Hasonlóan mutat alacsony energiás gerjesztéseket, de azok spin átmenet hiányában inkább vibrációs gerjesztéseknek tudhatók be:



Transzport folyamatok: Molecular electronics



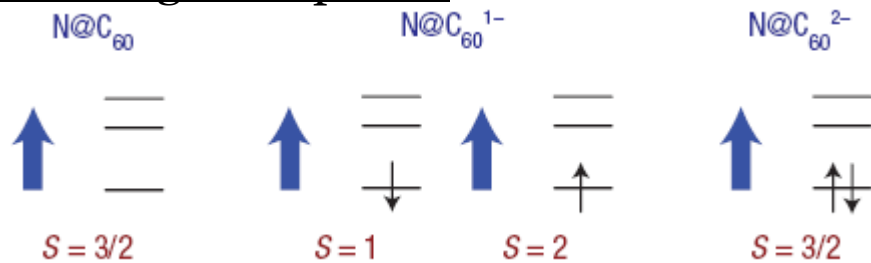
Lehetséges állapotok:

Kék nyíl: A nitrogén spinje.

Fekete nyíl: A C_{60} -on levő elektron spinje.

Feltételezés: A környezettel való kölcsönhatás következtében a LUMO degenerációja felhasad.

- Semleges $N@C_{60}$: $S=3/2$.
- Az egyszeresen ionizált ($N@C_{60}^{-1}$) : $S=1$ illetve $S=2$ multiplettek energiája eltér a nitrogén és a C_{60}^{-1} elektronja közötti kicserélődési kölcsönhatás következtében.
 - Ferromágneses csatolás esetén $S=2$ az alapállapot.
 - antiferromágneses csatolás esetén $S=1$ az alapállapot kis B esetén és $S=2$ nagy tér esetén!!!
- Kétszeresen ionizált ($N@C_{60}^{-2}$) : $S=3/2$ (A LUMO szintek felhasadása nagyobb, mint a Hund szabály betartásából származó energia).

Lehetséges állapotok:

Kék nyíl: A nitrogén spinje.

Fekete nyíl: A C_{60} -on levő elektron spinje.

Mivel a két töltés állapot közül a kevesebb elektronnal rendelkezőnek változik meg a spin állapota, a (0,-1) kizárható.

Antiferromágneses csatolás esetén a (-1,-2) átmenet megfelelő magyarázatot ad.

Ferromágneses csatolás esetén a (-2,-3) átmenet is lehetséges lenne, de kizárták, azzal, hogy a (-3) állapotnak lényegesen magasabb az energiája, mint a (-1) illetve (-2) állapotnak.



$V_g = 0V$ esetén a molekulánk kétszeresen negatív töltésű!

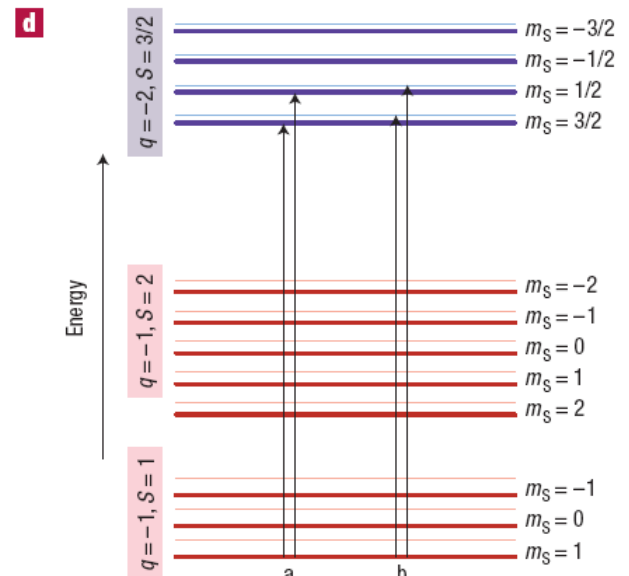
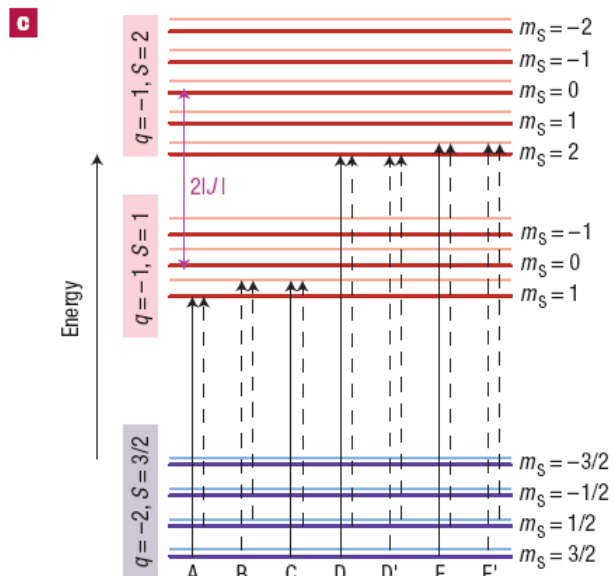
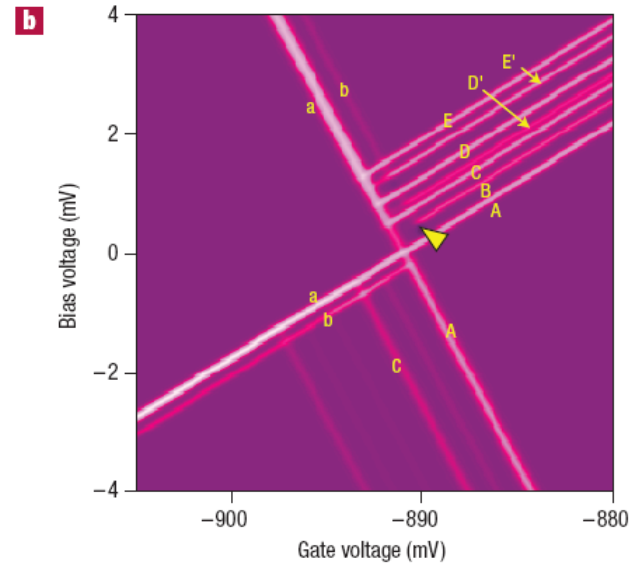
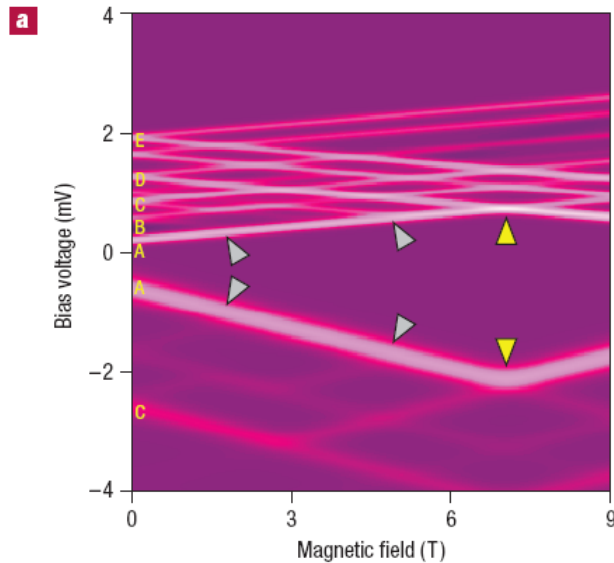
Annyira nem meglepő, mivel gáz halmazállapotban a C_{60} egyszeresen és kétszeresen ionizált állapota is stabilabb, mint a semleges.

Az elméleti számolások inkább ferromágneses csatolást jósoltak meg.

Az egyes minták között erős szórás volt, hogy mikor változik meg a meredekség

Jelentős mértékben különböznek a kicserélődési energiák (molekulák eltérő torzulása, lokális elektromos tér): $J=0,06-0,4\text{meV}$ ($J \cdot s_e \cdot S_N$)

Elméleti modell:
$$H_{el} = (\varepsilon - eV_g^*) \sum a_\sigma^+ a_\sigma + U a_\uparrow^+ a_\uparrow a_\downarrow^+ a_\downarrow - J \mathbf{s}_e \cdot \mathbf{S}_N - B (s_e^z + S_N^z)$$



PHYSICAL REVIEW B 83, 081407(R) (2011)

Cotunneling through a magnetic single-molecule transistor based on N@C₆₀Nicolas Roch,¹ Romain Vincent,¹ Florian Elste,² Wolfgang Harneit,³ Wolfgang Wernsdorfer,^{1,*}
Carsten Timm,⁴ and Franck Balestro^{1,†}

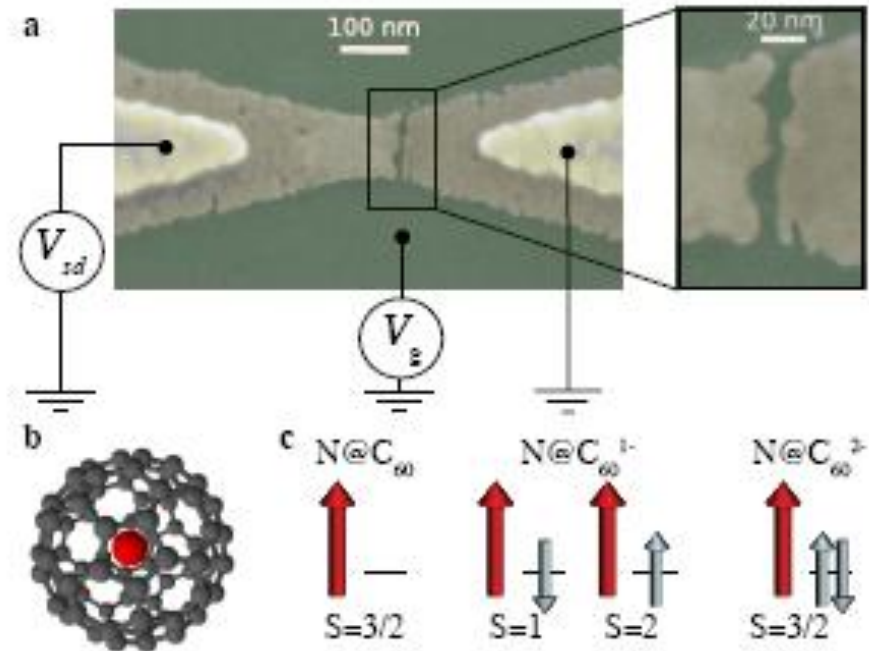
Javarészt az előző cikkben írtak megerősítése: A N és a C₆₀ között antiferromágneses csatolás van.

Illetve elérték az „intermediate molecule-lead coupling regime”-t



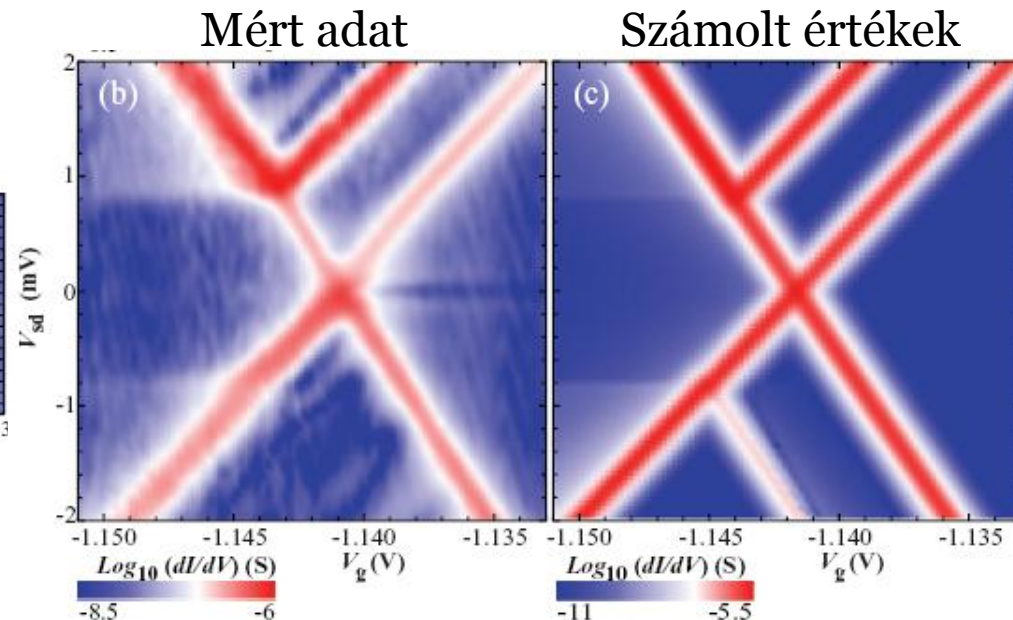
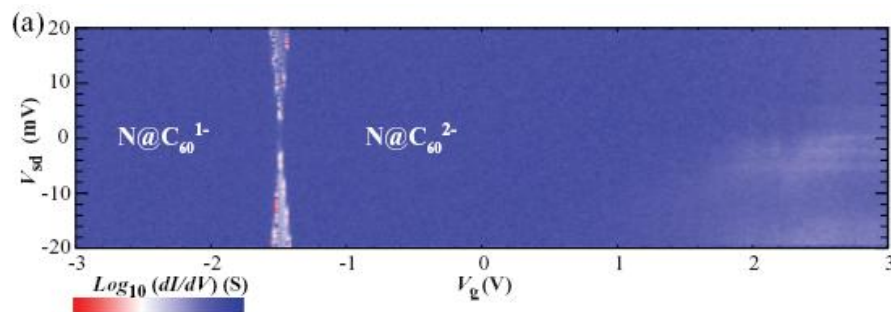
Jobban tudták tanulmányozni a cotunneling folyamatokat.

Hasonlóan elektromigrációval (itt Au elektródák) hozták létre a mintákat, mérés hőmérséklete: 35mK.



Mérés eredményei:

- Összesen egy „charge degeneracy point” a vizsgált gate feszültség tartományban:
 $N@C_{60}^{-1}$ illetve $N@C_{60}^{-2}$ töltésállapottal azonosítják.
- Stabilitási diagram gyémántjainak meredekségei alapján: $C_g:C_R:C_L = 1 : 3.09 : 2.96$
- Effektív gate feszültséghez: $C_g/(C_g:C_R:C_L)=0.142 \rightarrow$ A két töltésállapot közötti energia legalább 230mV
- Két karakterisztikus meredekség \rightarrow Egyetlen molekula van a kontaktusban.
- $\Gamma_L \approx 1.65 \mu\text{eV}$ illetve $\Gamma_R \approx 16.5 \mu\text{eV}$
 $(\Gamma_R / \Gamma_L \approx 10)$



Elméleti modell:

$$H = H_{N@C_{60}} + H_{\text{leads}} + H_{\text{tunneling}}$$

$$H_{N@C_{60}} = \varepsilon_d n_{C_{60}} + \frac{U}{2} n_{C_{60}} (n_{C_{60}} - 1) - J \mathbf{S}_{C_{60}} \cdot \mathbf{S}_N - g\mu_B B (S_{C_{60}}^z + S_N^z)$$

Az α elektródában kelt elektront k hullámszámmal σ spinnel és $\varepsilon_{\alpha,k}$ energiával..

$$H_{\text{leads}} = \sum_{\alpha=L,R} \sum_{k\sigma} \varepsilon_{\alpha k} a_{\alpha k \sigma}^\dagger a_{\alpha k \sigma}$$

$$H_t = \sum_{\alpha=L,R} \sum_{k\sigma} (t_\alpha a_{\alpha k \sigma}^\dagger d_\sigma + t_\alpha^* d_\sigma^\dagger a_{\alpha k \sigma})$$

C_{60} LUMO szintjén kelt elektront σ spinnel és ε_d energiával.

Alagútátmenetek:

Elsőrendű folyamat:

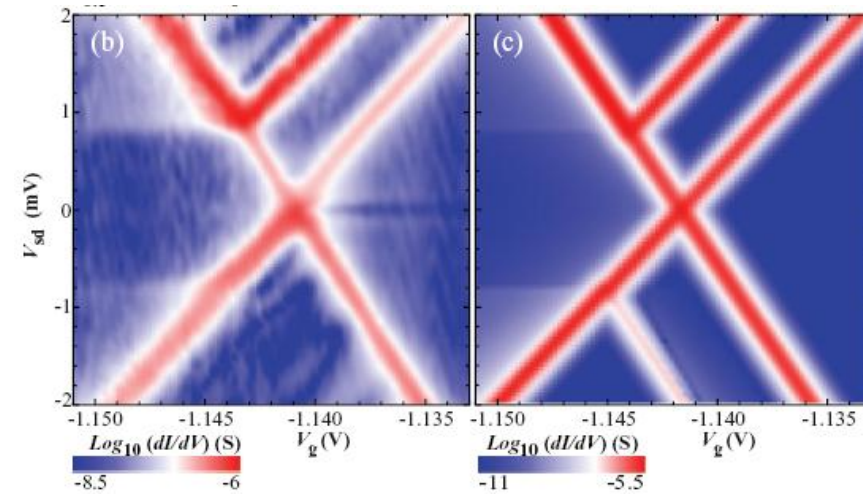
$$R_{n \rightarrow n', \alpha}^{(\text{seq})} = \Gamma_\alpha \sum_{\sigma} \left(f(\varepsilon_{n'} - \varepsilon_n - \mu_\alpha) |C_{nn'}^\sigma|^2 + [1 - f(\varepsilon_n - \varepsilon_{n'} - \mu_\alpha)] |C_{n'n}^\sigma|^2 \right)$$

Másodrendű folyamat:

$$R_{n \rightarrow n', \alpha \rightarrow \alpha'}^{(\text{cot})} = \frac{\Gamma_\alpha \Gamma_{\alpha'}}{2\pi} \sum_{\sigma\sigma'} \int d\varepsilon \left\{ \left| \sum_{n''} \frac{C_{n''n'}^{\sigma*} C_{n''n}^{\sigma'}}{\varepsilon_{n'} - \varepsilon_{n''} - \varepsilon + i\eta} \right|^2 + \left| \sum_{n''} \frac{C_{n'n''}^\sigma C_{nn''}^{\sigma'*}}{\varepsilon_n - \varepsilon_{n''} + \varepsilon + i\eta} \right|^2 \right\} \times f(\varepsilon - \mu_\alpha) [1 - f(\varepsilon_n - \varepsilon_{n'} + \varepsilon - \mu_{\alpha'})]. \quad (5)$$

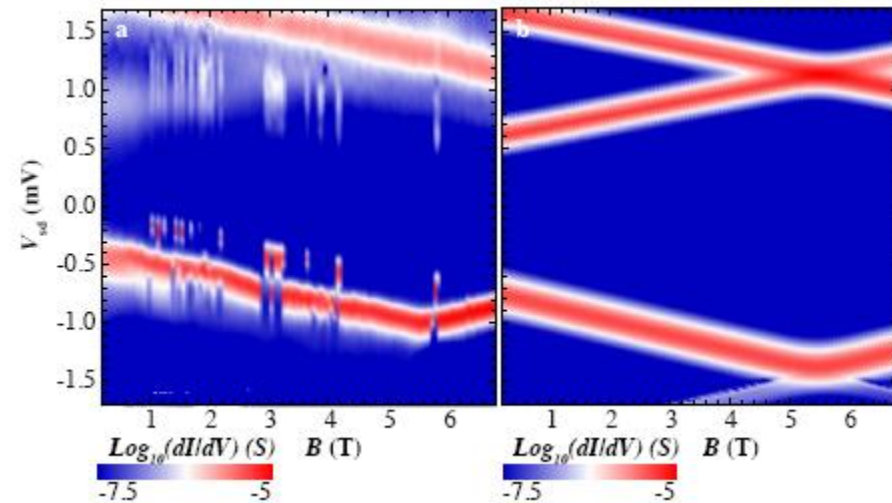
, ahol $C_{nn'}^\sigma \equiv \langle n | d_\sigma | n' \rangle$

- A mért adatok és az elméleti számolások jó egyezést adnak.
- A kicserélődési kölcsönhatásra kapott érték:
 $J \approx -0.4$ meV



Hasonlóan vizsgálták a vezetőképesség mágneses tértől való függését.

- A gate feszültséget ugyanúgy állították be
- A kísérletek alapján a kicserélődési kölcsönhatás: $J \approx -0.3$ meV

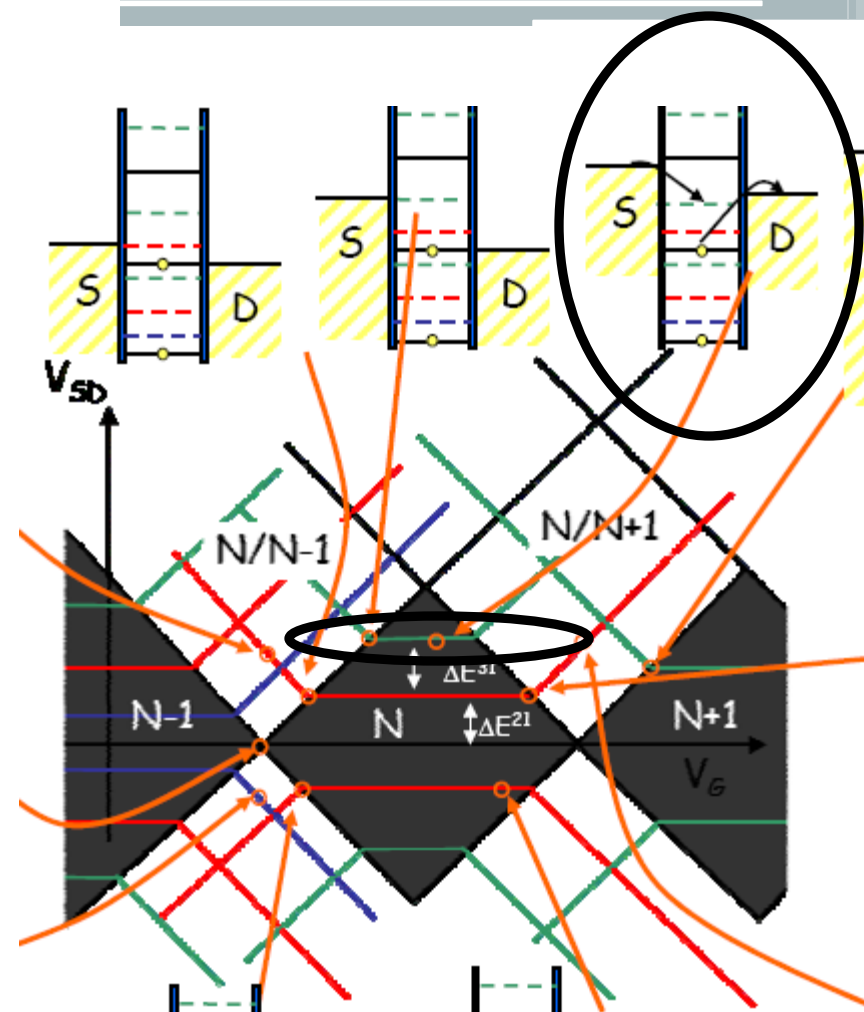
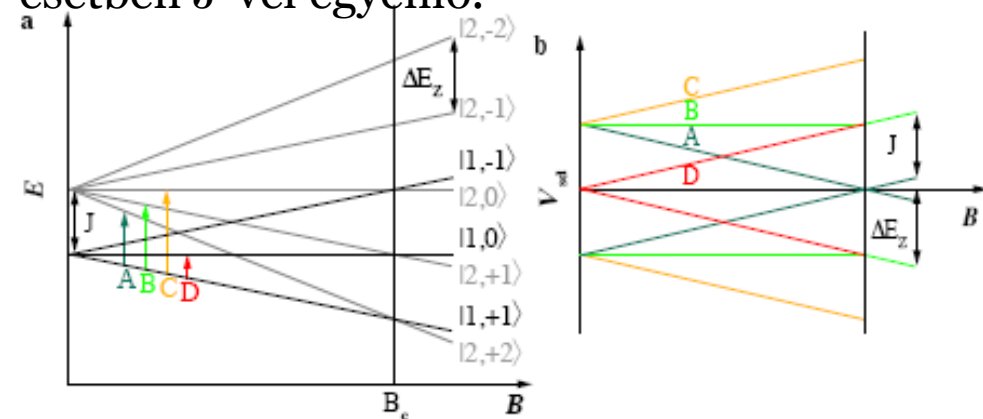


Cotunneling tartomány:

- A doton levő elektronok száma változatlan
- A vezetőképesség csúcsok helye független a a gate feszültségtől és a charging energy-től
- Függs azonban a gerjesztési energiától, azaz esetünkben a mágneses tértől.

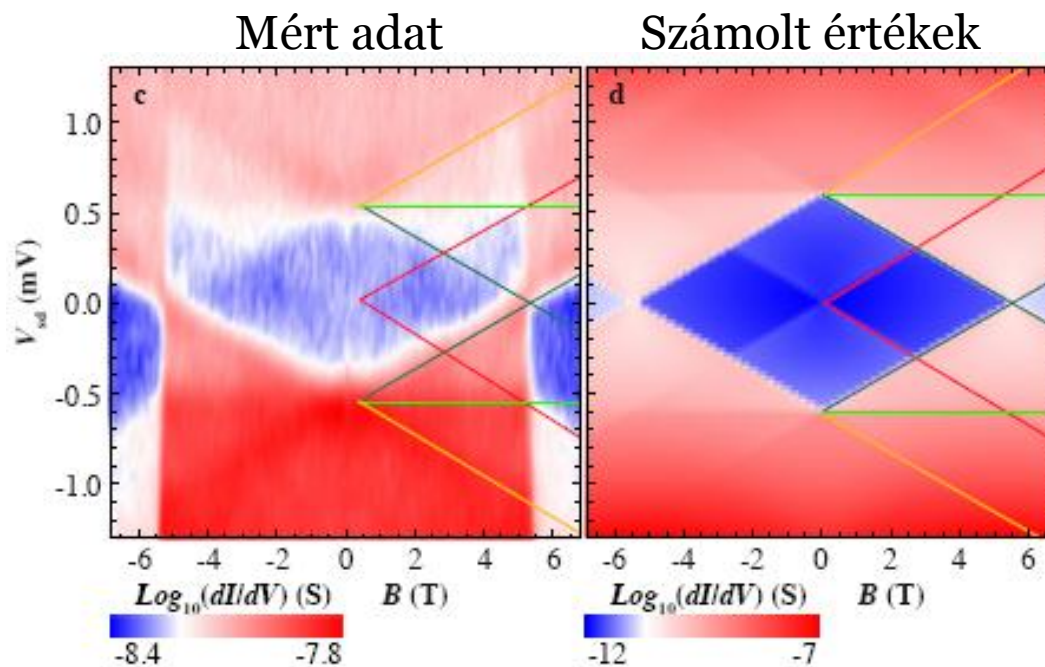
A $N@C_{60}^{-1}$ molekula alapállapota az $S=1$ spin állapot, míg a gerjesztése az $S=2$ állapot.

A kettő közötti gerjesztési energia $B=0$ esetben J -vel egyenlő.



Mágnes tér bekapcsolásával felhasadnak a multiplettek

Cotunneling folyamat kiválasztási szabálya: $|\Delta S^z|=0$ vagy 1.



A mért eredmény jó egyezést mutat az elmélettel számoltakkal ($J=-0.3\text{meV}$).

Köszönöm a figyelmet

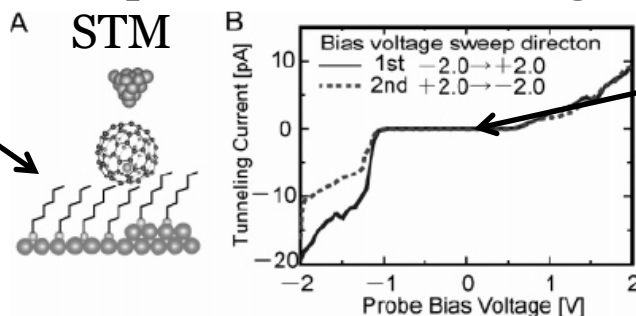
Single Molecular Orientation Switching of an Endohedral Metallofullerene

Yuhsuke Yasutake,[†] Zujin Shi,^{§,||} Toshiya Okazaki,^{§,⊥} Hisanori Shinohara,[§] and Yutaka Majima^{*,†,‡}

NANO LETTERS
 2005
 Vol. 5, No. 6
 1057–1060

Low-temperature Tunneling áram mérése (I-V).

Self-assembled monolayer



Coulomb-blokád

Tb@C₆₀ molekula -> Tb⁺³@C₆₀⁻³
 -> dipólus kialakulása.

