



M Ű E G Y E T E M 1 7 8 2

# Egyedi szerves molekulákon végzett törőkontaktus mérések elemzése fejlett statisztikai módszerekkel

Ph.D. téziszfüzet

**Magyarkuti András**

Témavezető: **Prof. Halbritter András**

Fizika Tanszék  
Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem

2020



# Bevezetés

Az elmúlt fél évszázadban hatalmas fejlődést figyelhattunk meg a mikroelektronikai eszközök alkalmazásában, számítási teljesítményében valamint összetettségében. A szilícium alapú technológia exponenciális fejlődéséhez, melyre gyakran Moore-törvényként is hivatkoznak, számos tudományos felfedezés járult hozzá. Az utóbbi években ez a növekedés a végére ér, mivel ezen eszközök építőelemeinek mérete mára már megközelíti a 10 nm körüli technológiai és fizikai határokat. Ennek megfelelően a legújabb, korszerű eszközök tervezése során már kvantummechanikai hatásokat is figyelembe kell venni. A mikroelektronikai vagy még inkább a nanoelektronikai eszközök folyamatos fejlődéséhez új technológiákra és tudományos felfedezésekre van szükség.

Már az 1950-es években felmerült az elképzelés, hogy egyedi molekulákból építsünk fel elektronikus áramköröket. Bár még a mai napig sem vagyunk képesek teljes áramköröket építeni e megközelítés alkalmazásával, a molekuláris elektronika egy ígéretes jelölt a szilícium alapú technológia kiegészítésére. Az ilyen kombinált eszközök előnye a további méretcsökkenés mellett, hogy új funkciók megvalósítására is használhatóak lehetnek, például alkalmazhatók ultraérzékeny molekuláris szenzorokban vagy olyan memóriaelemekben, melyek számításokat is képesek végezni.

A törőkontaktus mérések lehetővé teszik az elektromos transzportfolyamatok atomi méretskálán történő tanulmányozását. Egy makroszkopikus méretű vezeték szakítása közben a vezetőképesség folytonosan változik. Amikor a vezeték legszűkebb keresztmetszetében már csak néhány atom található, a kontaktus vezetőképességet mind a vezetőképesség kvantumjellege, mind a kontaktus keresztmetszetének diszkrét atomi változásai befolyásolják. Egy stabil atomi konfiguráció húzásakor a kontaktus rugalmasan deformálódik az atomok közötti kötések megnyúlása következtében. E folyamat során a kontaktus vezetőképessége nem változik jelentősen, így a mért vezetőképesség-görbén egy plató figyelhető meg. Egy bizonyos megnyúlás után az atomok átrendeződnek egy energetikai szempontból kedvezőbb konfigurációba, ami a kontaktus vezetőképességének ugrásszerű csökkenését eredményezi. Ez a folyamat addig ismétlődik, míg végül a vezeték teljesen elszakad. Az utolsó megfigyelhető vezetőképesség-plató egy olyan kontaktusnak felel meg, melynek egyetlen atom található a legszűkebb keresztmetszetében. Amikor egy ilyen kontaktust elszakítunk, két hegyes csúcs képződik melyek elektródaként használhatóak egyedi molekulák kontaktálására. Ha ezt a kísérletet olyan környezetben hajtjuk végre, melyben olyan molekulák vannak jelen, melyek képesek az elektródák atomjaival kémiai kötést kialakítani, akkor a fém kontaktus elszakítását követően további, alacsonyabb vezetőképességű platók figyelhetők meg. Ezek a platók egy olyan kontaktusnak felelnek meg, melyben egyetlen molekula köti össze a két fém elektróda közötti rést.

Ezen mérések elemzése és megfelelő értelmezése gyakran kihívást jelentő feladat, mivel az egyedi molekulák alkotta kontaktusokat nem lehetséges közvetlenül vizsgálni. Ennek megfelelően a fémes kontaktus szerkezeti geometriájára, valamint a molekula kötési konfigurációjára a mért fizikai mennyiségekből tudunk következtetni. Ph.D. munkám során egyedi szerves molekulákon végzett törőkontaktus mérések elemzésével foglalkoztam, hogy meghatározzam a kontaktus szerkezetét, a molekuláris kötési konfigurációt, valamint a fémes/molekuláris kontaktus szakítása során megfigyelhető különféle trajektóriákat [1–5].

## Kutatási célok

Ahhoz, hogy vizsgálhassuk molekuláris kontaktusok áram-feszültség, valamint zaj karakterisztikáját, amint a molekuláris kapcsolat létrejön a szakítást meg kell állítani és a kontaktust stabilan kell tartani ezen mérések ideje alatt. Az irodalomban két különböző megoldást alkalmaznak az elektródák távolságának szabályozására. Az első az, hogy a kontaktust nagyon lassan szakítják [10]. Ebben az esetben a PC-n futó mérésvezérlő program elég gyors ahhoz, hogy időben megállítsa a szakítást amint a kontaktus vezetőképessége eléri a beállított szintet. A mérés sebessége miatt azonban kevesebb görbét lehet rögzíteni ezzel a módszerrel, ami kevésbé megbízható statisztikát eredményez. A másik megoldás az, ha egy előre beállított fix elmozdulás után megállítják a szakítást [11–13]. Ebben az esetben nincs mód arra, hogy meghatározzák a kontaktus vezetőképességét, amíg azt stabilan tartják és a méréseket végzik. Ha azonban nagy mennyiségű görbét mérnek ilyen módon, akkor lesz közöttük elég olyan, ahol a szakítást a megfelelő pozícióban állították le, éppen akkor amikor egyetlen molekula köti össze a két elektródát. A mérés kiértékelése során először kiválogatják ezeket a görbéket, majd elvégzik rajtuk a megfelelő analízist. A célom az volt, hogy fejlesszek egy olyan mérésvezérlő programot, melynek segítségével teljesen automatizáltan tudunk gyors törőkontaktus-méréseket végezni, a szakítási folyamat precíz szabályozása mellett.

Törőkontaktus mérések során létrejövő dimer kontaktusokról először Wu és munkatársai számoltak be [14], amikor oligofenilén-etinilén (OPE) molekulák által létrehozott molekuláris kontaktusok vezetőképességét vizsgálták. Más tanulmányok, vezetőképesség [15–19], valamint erő [20] mérésekre alapozva hasonló eredményekről számoltak be különböző OPE típusú molekulák esetén. Ezen molekulákkal végzett törőkontaktus mérések eredménye azt jelzi, hogy két különböző molekuláris kötési konfiguráció képes kialakulni, melyek vezetőképessége között körülbelül egy nagyságrendnyi különbség van. A magasabb vezetőképességű konfiguráció egy monomer kontaktusnak feleltethető meg, ahol egyetlen molekula köti össze a két fém elektródát. Feltételezhető, hogy az alacsony vezetőképességű konfiguráció egy dimer kontaktusnak felel meg, ahol mindkét elektródához egy-egy molekula kötődik, melyeket a molekulák között létrejövő másodlagos kötés tart össze. Mivel a létrejövő kontaktusok közvetlen megfigyelése nem lehetséges, így ezt a feltételezést nehéz precízen alátámasztani, pusztán vezetőképesség mérésekre alapozva. Célom az volt, hogy különböző fizikai mennyiségeket mérve vizsgáljam dimer kontaktusok kialakulását és tulajdonságait, olyan aromás szerkezetű molekulák esetén, melyek amino csoportokon keresztül csatlakoznak a fém elektródákhoz.

Törőkontaktus-mérések alkalmával egy fém kontaktust alakítunk ki majd szakítunk el sorozatosan, gyakran több ezer szakítási és összenyomási vezetőképesség-elmozdulás görbét mérünk ugyanazon fém vezeték segítségével. Ez felveti a kérdést: mennyiben függetlenek ezen egymást követően mért vezetőképesség-görbék? Kísérleteink során azt tapasztaltuk, hogy bizonyos körülmények között megfigyelhető mind determinisztikus, mind sztochasztikus viselkedés. A kontaktusok szerkezetének, valamint a molekuláris kötési konfigurációk vizsgálatához ideális esetben a mért vezetőképesség-görbéknek statisztikailag függetlennek és az elérhető kontaktus geometriákra nézve reprezentatívnak kell lenniük. Másfelől viszont a determinisztikus viselkedés, több atom teljes mértékben reprodukálható mozgása, fontos jelenség atomi méretű memóriák vizsgálata szempontjából [21, 22]. Továbbá az ismétlődő görbék azt sugallják, hogy a kontaktus rendelkezik egyfajta szer-

kezeti memóriával, mely egy bizonyos szintig megőrzi az információt, még a kontaktus teljes elszakadását követően is. Hasonló strukturális memória effektusok figyelhetők meg olyan vezetőképesség görbék esetén is, melyek nem teljesen determinisztikusak: például egy széthúzási görbe utolsó szakasza meghatározhatja az azt követő összenyomási görbe kezdő szakaszát. Céлом az volt, hogy korrelációs módszereket használva vizsgáljam fémes és egyedi molekulás kontaktusok szerkezeti memóriaeffektusait.

Egyedi molekulákon végzett törőkontaktus-mérések során nagy mennyiségű vezetőképesség-elmozdulás görbét rögzítünk. A mért görbéknek jellemzően egy része nem mutat molekuláris jellemzőket (ezeket alagútgörbéknek nevezzük), valamint a molekulák különböző kötési konfigurációkban képesek az elektródákhoz kapcsolódni, így a molekuláris kontaktus kialakulása és szakítása különböző trajektóriákat követhet. Az adatok megfelelő fizikai értelmezésének előfeltétele a mért görbék csoportosítása a különféle tipikus szerkezeti trajektóriák szerint. Hagyományosan ezt olyan egyedi algoritmusokkal végzik, melyek különböző származtatott mennyiségek szerint csoportosítják a mért görbéket. Ezen mennyiségeket úgy szükséges meghatározni, hogy azok képesek legyenek a mért vezetőképesség-görbék célzott motívumainak azonosítására [23–34]. A mért vezetőképesség-görbék osztályozásához megfelelő küszöbértékeket kell meghatározni ezekre a jellemzőkre. Ezeknek a különféle jellemzőknek a megtervezése és a küszöbértékek megfelelő beállítása komplikált feladat tud lenni, ami fizikai intuíciót igényel a mért adathalmazban jelenlévő osztályokkal kapcsolatban. Ezenkívül ügyelni kell arra is, hogy a megszabott feltételek ne torzítsák a kiválasztást, ami téves következtetések levonásához vezethetne. A görbék manuális osztályozása nemcsak az objektív adatkezelésnek mond ellent, sok esetben hiányoznak az előzetes ismereteink melyek alapján meghatározhatnánk a megfelelő címkéket. Ezért olyan számítógépes algoritmusokat részesítünk előnyben melyek képesek a releváns vezetőképesség-görbe osztályok automatikus felismerésére. Az utóbbi években nagy sikerrel alkalmaztak gépi tanulási módszereket törőkontaktus-mérések elemzésére annak érdekében, hogy a mért görbéket elfogulatlan módon, releváns szempontok szerint csoportosítsák anélkül, hogy megfelelő intuícióra lenne szükség a különféle szerkezeti trajektóriák jellemzőiről [35–40]. Az irodalomban alkalmazott módszerek sokszor összetett algoritmusokon alapulnak, melyek képesek a vezetőképesség-görbék osztályozására, de nem adnak információt arra nézve, hogy mik azok a jellemzők ami alapján megkülönböztethetők a különböző osztályokba sorolt görbék. Céлом az volt, hogy bevezessek egy olyan felügyelet nélküli módszert a vezetőképesség-görbék osztályozására, amely lehetőséget ad arra is, hogy betekintsük a döntéshozatali mechanizmusba, ezáltal meghatározhassuk a különböző görbeosztályokat azonosító főbb jellemzőket.

## Új tudományos eredmények

Munkám eredményeit a következő tézispontokban foglalom össze:

### 1. Mérőrendszer fejlesztések

Mérésvezérlő programokat fejlesztettem törőkontaktus és pont-kontaktus spektroszkópiás mérések végzéséhez. Ezen programok előre beállított vezetőképesség-határ eléréséig szakítják, illetve nyomják össze a kontaktust, az adatgyűjtő kártyán elérhető hardver

trigger-t használva. Ezáltal lehetővé teszik fém és molekuláris kontaktusok kontrollált körülmények között történő vizsgálatát. A pont-kontaktus spektroszkópiás mérések során automatikusan preparálható egy meghatározott vezetőképességű kontaktus, majd vizsgálható ennek áram-feszültség karakterisztikája. A törőkontaktus mérések esetén, időbeli korrelációk és a szerkezeti memória effektusok vizsgálata során különösen fontos, hogy mindig meghatározott vezetőképesség-érték eléréséig nyomjuk össze a kontaktust [1].

Fejlesztettem egy FPGA alapú mérésvezérlő programot, mellyel automatizált mérések végezhetőek különféle mérési sémák szerint, melyek parancsok sorozatával határozhatóak meg [2]. Tetszőleges feltételek definiálhatóak a kontaktus széthúzásának/összenyomásának megállításához. Ezt követően testreszabott feszültségjel kapcsolható a kontaktusra, vagy tovább állíthatjuk az elektródák közötti távolságot, a piezo-mozgatót használva. Automatizált  $I(V)$  méréseket végeztem arany-4,4' bipiridil-arany kontaktusokon, alacsony hőmérsékleten, ezzel demonstrálva a mérésvezérlő rendszer alkalmazását.

## 2. Dimer molekuláris kontaktusok vizsgálata

Vizgáltam törőkontaktus-mérések során képződő dimer kontaktusokat, 4,4"-diaminop-terfenil- és 2,7-diaminofluorén molekulákkal, valamint összehasonlítottam a dimer és monomer kontaktusok elektronikus és mechanikai tulajdonságait. Megmutattam, hogy a dimer kontaktusok kialakulásának valószínűsége nő a molekuláris koncentráció növelésével. Különböző molekulákkal végzett vezetőképesség-mérések hisztogramjainak összehasonlítása arra utal, hogy az amino csoportok, melyekkel ezen molekulák a fém elektródákhoz csatlakoznak, fontos szerepet játszanak a dimer kontaktusok mechanikai stabilizálásában is. Megmutattam, hogy a zajteljesítmény és a kontaktus vezetőképessége közötti kapcsolatot vizsgálva megkülönböztethetőek a monomer és dimer kontaktusok. Ezután zajméréseket végeztem, alátámasztva a dimerek képződésének hipotézisét. Továbbá erőméréseket végeztem melyek megmutatták, hogy a dimer kontaktusok elszakításához lényegesen kisebb erő szükséges a monomer kontaktusokhoz képest. Ez az eredmény konzisztens a molekulák közötti gyenge  $N-\pi$  kölcsönhatással, valamint a fém és a molekula között kialakuló Au-N donor-akceptor kötéssel. Végül megmutattam, hogy ezen molekulák alkotta dimer kontaktusok esetén mind a vezetőképesség mind a kontaktusban fellépő erőhatás csökken a kontaktus széthúzása során, ebből arra következtethetünk, hogy a két molekula közötti átfedés mértéke alapvetően meghatározza a dimerek elektronikus és mechanikai tulajdonságait [3].

## 3. Időbeli korrelációk vizsgálata fémes kontaktusokban

Megmutattam, hogy törőkontaktus-mérések során fellépő spontán vagy kiváltott időbeli változások megjelenítésére és jellemzésére alkalmazhatóak az időbeli hisztogramok, valamint az eltolási korrelációdigramok. Ilyen változások például a vezetőképesség-platók pozíciójának hullámlása vagy ismétlődő görbék megjelenése a kontaktus edzése során. Megmutattam, hogy az eltolási korrelációs diagramon megjelenő bármely struktúra statisztikai függőséget jelez a mért vezetőképesség-görbék között. Ezeknek a struktúráknak az eltolás ( $s$ ) szerinti lecsengése jellemzi az időbeli korrelációk hosszát. Ezen technikák alkalmazásával megmutattam, hogy atomi méretű arany kontaktusok szobahőmérsékleten történő szakításakor a felületi diffúzió következtében ellaposodó elektródák elősegí-

tik a statisztikailag független vezetőképesség-görbék mérését, míg alacsony hőmérsékleten a merev kontaktusok jellemzően ismétlődő görbéket vagy hullámzó platópozíciókat eredményeznek amennyiben a kontaktus nem kellően magas vezetőképesség értékig kerül összenyomásra. Megmutattam, hogy a statisztikailag független vezetőképesség-görbék méréséhez szükséges összenyomási szint meghatározható a széthúzás/összenyomás korrelációanalízist alkalmazva [1].

#### **4. Szerkezeti memóriaeffektusok Au–4,4’ bipiridil–Au kontaktusokban**

Arany - 4,4’ bipiridil - arany kontaktusokat vizsgáltam szobahőmérsékleten és 4,2 K hőmérsékleten, MCBJ elrendezést használva, a molekulákat egy in-situ párolgási technikával adagolva. Megmutattam, hogy szobahőmérsékleten, a molekulák sikeres adagolását követően, szinte az összes széthúzás és összenyomás görbén megjelennek molekuláris platók. A széthúzás/összenyomás keresztkorreláció-technikát alkalmazva megmutattam, hogy a széthúzás valamint az azt követő összenyomása során megfigyelhető trajektóriák többnyire függetlenek. Ebből arra következtethetünk, hogy a kontaktus elszakadása után az elektróda szerkezete ellaposodik, és a molekula ezen a lapos felületen relaxál. Ezen folyamat során a kontaktus szerkezeti memóriaeffektusai törlődnek. Ezzel szemben alacsony hőmérsékleten jelentős mennyiségű alagútgörbe figyelhető meg. A mért vezetőképesség-görbéket a különböző kontaktus-trajektóriák szerint csoportosítottam, a kombinált osztályozási módszert használva. Megmutattam, hogy a bipiridil molekula kötési konfigurációját az alacsony hőmérsékleten megfigyelt atomi láncképződés határozza meg [5]. Tovább elemeztem azon vezetőképesség-görbéket, melyeken mind a széthúzás mind az azt követő összenyomás során molekuláris platók figyelhetőek meg. A kontaktusok széthúzás és összenyomás során megfigyelt trajektóriáinak hasonlóságai és a feltárt korrelációk alapján megállapítható, hogy a molekuláris kontaktus elszakadását követően a molekula képes ottmaradni az egyik elektródához kötve, így a kontaktus összenyomása során ismételtén ugyanaz a molekuláris kontaktus alakul ki.

#### **5. Egyedi molekulákon végzett törőkontaktus-mérések jellemzőinek felüget nélküli azonosítása**

A különféle osztályozási algoritmusok teljesítményének összehasonlítására az alagút valamint molekuláris görbék csoportosítási feladatát használtam, manuálisan címkézett tanító halmazt alkalmazva. Vizsgáltam jellemzők szerint szűrő algoritmusokat melyek platóhossz-mérés vagy lineáris regresszió eredménye alapján csoportosítják a mért görbéket, valamint vizsgáltam különféle architektúrákkal rendelkező neurális hálózatok osztályozási teljesítményét. Megmutattam, hogy mind egy LSTM egységeket alkalmazó rekurrens neurális hálózat amely képes figyelembe venni a vezetőképesség-görbék időbeli lefolyását, mind pedig egy egyszerűbb kétrétegű előrecsatolt hálózat amely a mért vezetőképesség-görbék egyedi hisztogramjait használja bemenetként egyaránt alkalmazható a molekuláris jellemzőket mutató görbék válogatására [4, 5]. Ez azt is bizonyítja, hogy a mért vezetőképesség-görbék monoton jellegének köszönhetően az egydimenziós vezetőképesség-hisztogramok tartalmazzák ezen osztályozási feladathoz szükséges összes információt. A rekurrens hálózathoz képest az egyszerűbb előrecsatolt neurális hálózat ro-

busztusabb megoldást kínál, mivel az osztályozás teljesítménye nem függ erősen a hálózat paramétereitől. Továbbá az egyszerű architektúra lehetővé teszi a hálózat döntéshozatali szempontjainak vizsgálatát és a különböző görbeosztályokat azonosító főbb jellemzők meghatározását.

Ezen neurális hálózatok tanításához szükség van egy tanító halmazra, melyben a vezetőképesség-görbék megfelelő címkével vannak ellátva. A görbék manuális osztályozása nemcsak az objektív adatkezelésnek mond ellent, sok esetben hiányoznak az előzetes ismereteink melyek alapján meghatározhatnánk a megfelelő címkéket. Ezért olyan számítógépes algoritmusokat részesítünk előnyben melyek képesek a releváns vezetőképesség-görbe osztályok automatikus felismerésére. Az így kapott görbecsoportok segítenek megérteni a mérések során létrejövő kontaktusok különböző szerkezeti konfigurációt. Ebből a célból kidolgoztam egy kombinált módszert, amely automatikusan generál tanító halmazt a főkomponens-vetítések szélső értékei szerint, majd a hálózat megtanulja ezen jellegzetes vezetőképesség-görbék ismertető jegyeit, és ezeket általánosítva osztályozza az összes mért vezetőképesség-görbét. A kombinált módszer hasonló eredményeket nyújt a manuálisan címkézett görbékkel tanított neurális hálózatokhoz. Végül megmutattam, hogy további mért mennyiségek, úgy mint szakítási erő, szintén használhatóak vezetőképesség-görbék automatikus címkézésére a neurális hálózatok tanításához [5].



# Tézispontokhoz kapcsolódó publikációk

- [1] A. Magyarkuti, K. P. Lauritzen, Z. Balogh, A. Nyáry, G. Mészáros, P. Makk, G. C. Solomon és A. Halbritter. *Temporal correlations and structural memory effects in break junction measurements*. Journal of Chemical Physics, **146**, 92319. old. (2017).
- [2] G. Mezei, Z. Balogh, A. Magyarkuti és A. Halbritter. *Voltage-controlled binary conductance switching in gold-4,4'-bipyridine-gold single-molecule nanowires*. arXiv:2006.04460, (2020).
- [3] A. Magyarkuti, O. Adak, A. Halbritter és L. Venkataraman. *Electronic and Mechanical Characteristics of Stacked Dimer Molecular Junctions*. Nanoscale, **10**, 3362–3368. old. (2018).
- [4] K. P. Lauritzen, A. Magyarkuti, Z. Balogh, A. Halbritter és G. C. Solomon. *Classification of conductance traces with recurrent neural networks*. Journal of Chemical Physics, **148**, 84111. old. (2018).
- [5] A. Magyarkuti, N. Balogh, Z. Balogh, L. Venkataraman és A. Halbritter. *Unsupervised feature recognition in single-molecule break junction data*. Nanoscale, **12**, 8355–8363. old. (2020).

## További publikációk

- [6] D. Molnár, T. N. Török, B. Sánta, A. Gubicza, A. Magyarkuti, R. Hauert, G. Kiss, A. Halbritter és M. Csontos. *In situ impedance matching in Nb/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/PtIr memristive nanojunctions for ultra-fast neuromorphic operation*. *Nanoscale*, **10**, 19290–19296. old. (2018).
- [7] B. Sánta, A. Magyarkuti és A. Halbritter. *Egy demonstrációs kísérlet, amelyben az áram egyetlen atomon keresztül folyik*. *Fizikai Szemle*, **5**, 154–160. old. (2016).
- [8] N. Lazányi, L. Horváth, M. András, G. Papp, G. Pokol, G. Pór, I. Valentin, M. Marc és Asdex Upgrade Team. *Alacsony frekvenciás fűrészfog prekursor vizsgálata az ASDEX Upgrade tokamakon*. *Nukleon*, **5**, 101. old. (2012).
- [9] G. Papp, G. Pokol, G. Por, A. Magyarkuti, N. Lazányi, L. Horváth, V. Igochine és M. Maraschek. *Low frequency sawtooth precursor activity in ASDEX Upgrade*. *Plasma Physics and Controlled Fusion*, **53**, (2011).

# Irodalomjegyzék

- [10] M. A. Karimi, S. G. Bahoosh, M. Herz, R. Hayakawa, F. Pauly és E. Scheer. *Shot Noise of 1,4-Benzenedithiol Single-Molecule Junctions*. Nano Letters, **16**, 1803–1807. old. (2016).
- [11] P. Darancet, J. R. Widawsky, H. J. Choi, L. Venkataraman és J. B. Neaton. *Quantitative current-voltage characteristics in molecular junctions from first principles*. Nano Letters, **12**, 6250–6254. old. (2012).
- [12] B. Capozzi, J. Xia, O. Adak, E. J. Dell, Z. F. Liu, J. C. Taylor, J. B. Neaton, L. M. Campos és L. Venkataraman. *Single-molecule diodes with high rectification ratios through environmental control*. Nature Nanotechnology, **10**, 522–527. old. (2015).
- [13] O. Adak, E. Rosenthal, J. Meisner, E. F. Andrade, A. N. Pasupathy, C. Nuckolls, M. S. Hybertsen és L. Venkataraman. *Flicker Noise as a Probe of Electronic Interaction at Metal-Single Molecule Interfaces*. Nano Letters, **15**, 4143–4149. old. (2015).
- [14] S. Wu, M. T. González, R. Huber, S. Grunder, M. Mayor, C. Schönberger és M. Calame. *Molecular junctions based on aromatic coupling*. Nature Nanotechnology, **3**, 569–574. old. (2008).
- [15] L. L. Lin, X. N. Song, Y. Luo és C. K. Wang. *Formation and electronic transport properties of bimolecular junctions based on aromatic coupling*. Journal of Physics Condensed Matter, **22**, 325102. old. (2010).
- [16] S. Martín, I. Grace, M. R. Bryce, C. Wang, R. Jitchati, A. S. Batsanov, S. J. Higgins, C. J. Lambert és R. J. Nichols. *Identifying diversity in nanoscale electrical break junctions*. Journal of the American Chemical Society, **132**, 9157–9164. old. (2010).
- [17] W. Hong, H. Valkenier, G. Mészáros, D. Z. Manrique, A. Mishchenko, A. Putz, P. M. García, C. J. Lambert, J. C. Hummelen és T. Wandlowski. *An MCBJ case study: The influence of  $\pi$ -conjugation on the single-molecule conductance at a solid/liquid interface*. Beilstein Journal of Nanotechnology, **2**, 699–713. old. (2011).
- [18] M. T. González, E. Leary, R. García, P. Verma, M. Á. Herranz, G. Rubio-Bollinger, N. Martín és N. Agraït. *Break-junction experiments on acetyl-protected conjugated dithiols under different environmental conditions*. Journal of Physical Chemistry C, **115**, 17973–17978. old. (2011).

- [19] J. T. Zheng, R. W. Yan, J. H. Tian, J. Y. Liu, L. Q. Pei, D. Y. Wu, K. Dai, Y. Yang, S. Jin, W. Hong és Z. Q. Tian. *Electrochemically assisted mechanically controllable break junction studies on the stacking configurations of oligo(phenylene ethynylene)s molecular junctions*. *Electrochimica Acta*, **200**, 268–275. old. (2016).
- [20] K. Yoshida, I. V. Pobelov, D. Z. Manrique, T. Pope, G. Mészáros, M. Gulcur, M. R. Bryce, C. J. Lambert és T. Wandlowski. *Correlation of breaking forces, conductances and geometries of molecular junctions*. *Scientific Reports*, **5**, 9002. old. (2015).
- [21] A. Geresdi, A. Halbritter, A. Gyenis, P. Makk és G. Mihály. *From stochastic single atomic switch to nanoscale resistive memory device*. *Nanoscale*, **3**, 1504–1507. old. (2011).
- [22] C. Schirm, M. Matt, F. Pauly, J. C. Cuevas, P. Nielaba és E. Scheer. *A current-driven single-atom memory*. *Nature Nanotechnology*, **8**, 645–648. old. (2013).
- [23] A. Halbritter, S. Csonka, G. Mihály, E. Jurdik, O. Y. Kolesnychenko, O. I. Shklyarevskii, S. Speller és H. Van Kempen. *Transition from tunneling to direct contact in tungsten nanojunctions*. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, **68**, 354171–354177. old. (2003).
- [24] J. Ulrich, D. Esrail, W. Pontius, L. Venkataraman, D. Millar és L. H. Doerr. *Variability of conductance in molecular junctions*. *Journal of Physical Chemistry B*, **110**, 2462–2466. old. (2006).
- [25] S. Y. Quek, L. Venkataraman, H. J. Choi, S. G. Louie, M. S. Hybertsen és J. B. Neaton. *Amine - Gold linked single-molecule circuits: Experiment and theory*. *Nano Letters*, **7**, 3477–3482. old. (2007).
- [26] P. Makk, Z. Balogh, S. Csonka és A. Halbritter. *Pulling platinum atomic chains by carbon monoxide molecules*. *Nanoscale*, **4**, 4739–4745. old. (2012).
- [27] J. R. Widawsky, W. Chen, H. Vázquez, T. Kim, R. Breslow, M. S. Hybertsen és L. Venkataraman. *Length-dependent thermopower of highly conducting Au-C bonded single molecule junctions*. *Nano Letters*, **13**, 2889–2894. old. (2013).
- [28] Z. Balogh, D. Visontai, P. Makk, K. Gillemot, L. Oroszlány, L. Pósa, C. Lambert és A. Halbritter. *Precursor configurations and post-rupture evolution of Ag-CO-Ag single-molecule junctions*. *Nanoscale*, **6**, 14784–14791. old. (2014).
- [29] E. J. Dell, B. Capozzi, J. Xia, L. Venkataraman és L. M. Campos. *Molecular length dictates the nature of charge carriers in single-molecule junctions of oxidized oligothiophenes*. *Nature Chemistry*, **7**, 209–214. old. (2015).
- [30] T. A. Su, H. Li, M. L. Steigerwald, L. Venkataraman és C. Nuckolls. *Stereoelectronic switching in single-molecule junctions*. *Nature Chemistry*, **7**, 215–220. old. (2015).
- [31] Z. Balogh, P. Makk és A. Halbritter. *Alternative types of molecule-decorated atomic chains in Au-CO-Au single-molecule junctions*. *Beilstein Journal of Nanotechnology*, **6**, 1369–1376. old. (2015).
- [32] M. S. Inkpen, M. Lemmer, N. Fitzpatrick, D. C. Milan, R. J. Nichols, N. J. Long és T. Albrecht. *New Insights into Single-Molecule Junctions Using a Robust, Unsupervised Approach to Data Collection and Analysis*. *Journal of the American Chemical Society*, **137**, 9971–9981. old. (2015).

- [33] C. Huang, M. Jevric, A. Borges, S. T. Olsen, J. M. Hamill, J. T. Zheng, Y. Yang, A. Rudnev, M. Baghernejad, P. Broekmann, A. U. Petersen, T. Wandlowski, K. V. Mikkelsen, G. C. Solomon, M. Brøndsted Nielsen és W. Hong. *Single-molecule detection of dihydroazulene photo-thermal reaction using break junction technique*. Nature Communications, **8**, 15436. old. (2017).
- [34] R. Frisenda, D. Stefani és H. S. Van Der Zant. *Quantum Transport through a Single Conjugated Rigid Molecule, a Mechanical Break Junction Study*. Accounts of Chemical Research, **51**, 1359–1367. old. (2018).
- [35] M. Lemmer, M. S. Inkpen, K. Kornysheva, N. J. Long és T. Albrecht. *Unsupervised vector-based classification of single-molecule charge transport data*. Nature Communications, **7**, 12922. old. (2016).
- [36] D. Cabosart, M. El Abbassi, D. Stefani, R. Frisenda, M. Calame, H. S. Van der Zant és M. L. Perrin. *A reference-free clustering method for the analysis of molecular break-junction measurements*. Applied Physics Letters, **114**, 143102. old. (2019).
- [37] J. M. Hamill, X. T. Zhao, G. Mészáros, M. R. Bryce és M. Arenz. *Fast Data Sorting with Modified Principal Component Analysis to Distinguish Unique Single Molecular Break Junction Trajectories*. Physical Review Letters, **120**, 16601. old. (2018).
- [38] F. Huang, R. Li, G. Wang, J. Zheng, Y. Tang, J. Liu, Y. Yang, Y. Yao, J. Shi és W. Hong. *Automatic classification of single-molecule charge transport data with an unsupervised machine-learning algorithm*. Physical Chemistry Chemical Physics, **22**, 1674–1681. old. (2020).
- [39] T. Albrecht, G. Slabaugh, E. Alonso és S. M. R. Al-Arif. *Deep learning for single-molecule science*. Nanotechnology, **28**, 423001. old. (2017).
- [40] T. Fu, Y. Zang, Q. Zou, C. Nuckolls és L. Venkataraman. *Using Deep Learning to Identify Molecular Junction Characteristics*. Nano letters, **20**, 3320–3325. old. (2020).

