



Ph.D. tézisfüzet

Atomi kontaktusok kölcsönhatása szén-monoxid molekulákkal

Balogh Zoltán

Témavezető: Dr. Halbritter András
Fizika Tanszék
Budapesti Műszaki és
Gazdaságtudományi Egyetem

BME
2017

Bevezetés

Az elektronikai eszközök rohamos fejlődése és miniatürizációja napjaink egyik leglátványosabb jelensége. A fejlődés gyorsaságát jól szemlélteti az ún. Moore-törvény, ami azt a tapasztalatot fogalmazza meg, hogy az egy chip-en található tranzisztorok száma 18 hónaponként megduplázódik. Ez a megfigyelés ez idáig jól leírta a fejlődés ütemét, részben önbeteljesítő jóslatként az elektronikai fejlesztések egyik hajtóerejének is tekinthetjük.

Napjainkra viszont már egyértelműen látszik, hogy hamarosan elérjük a jelenlegi gyártástechnológiákkal (foto- és elektronsugaras litográfia) elérhető legkisebb méretskálákat. Ez azt jelenti, hogy a még kisebb eszközök készítése érdekében új alapokra kell helyezni a gyártási folyamatot. Erre az egyik lehetőség az ún. molekuláris elektronika, melynek célja, hogy az elektronikai eszközök aktív tartományát egyetlen vagy esetleg pár molekulával valósítsuk meg. Ezen a területen a kutatások fő motivációja, hogy megismerkedjünk az atomi és molekuláris méretskálán lejátszódó vezetési folyamatokkal és egyéb transzportfolyamatokat befolyásoló jelenségekkel. Fontos továbbá az is, hogy ilyen méretskálán már jelentős szerepet kap az anyag önszerveződő tulajdonsága, így ennek feltérképezése is elengedhetetlen az alkalmazások szempontjából. Ph.D. tevékenységem során ehhez a területhez kapcsolódóan végeztem kutatásokat [1–5], a tágabb kutatási terület eredményeiről részletes összefoglalás található a *Molecular Electronics: An introduction to Theory and Experiment* c. könyvben [6]. A molekulák fő előnye a kis méret, de emellett, még egyéb más hasznos tulajdonságokat is említhetünk. Például a különböző szerves molekulák kémiai úton jól tervezhetők, különböző oldalcsoportok rakhatók rájuk, többek között kapcsolók, memória elemek és nanoszenzorok valósíthatók meg [7–12]. A terület létjogosultságát azok a sikeres kísérletek is bizonyítják, melyekben az említett eszközöket laboratóriumi körülmények között sikeresen létrehozták.

Alkalmazott vizsgálati módszerek

Kutatási munkám során az ún. Mechanikailag kontrollált törőkontaktus módszert (angolul: Mechanically Controllable Break Junction Technique, MCBJ) alkalmaztam [13]. A módszer alapelve az, hogy egy vezeték kontrollált elszakításával alakítunk ki atomi méretű kontaktust, majd egy nanoméretű rést, amibe a molekulák bekötődnek. Ez a technika azonban nem csak egyetlen molekuláris kontaktus vizsgálatára alkalmas. Ha a vezetéket az elszakítás után kellő mértékben összenyomjuk, majd újra elszakítjuk egy új, függetlennek tekinthető kontaktust alakíthatunk ki. A folyamatot többször

(akár százezerszer is) megismételhetjük, így elegendő mennyiségű kontaktust mérhetünk meg ahhoz, hogy részletes statisztikai elemzést végezzünk.

Munkámban MCBJ módszerrel kialakított kontaktusokon ún. vezetőképesség görbéket mértem és ezeket vizsgáltam különböző statisztikai módszerekkel, alkalmaztam többek között a vezetőképesség-hisztogram [13], 2D korrelációs-hisztogram [14], platóhosszúság-hisztogram és 2D vezetőképesség-elektrodatávolság-hisztogram technikákat [12, 13, 15].

A méréseket főként alacsony hőmérsékleten (4.2 K) végeztem, de olyan mérőrendszert is fejlesztettem, mellyel szobahőmérsékleten is létrehozható molekuláris kontaktus.

Célkitűzések

Kutatómunkám kezdetén a kutatócsoportban már rendelkezésre állt egy atomi kontaktusok vizsgálatára használható alacsony hőmérsékleten (4.2 K) üzemelő mérőrendszer [16], molekuláris mérések azonban kizárólag hidrogénnel történtek [17–20], mivel ez a molekula könnyen adagolható a 4.2 K-en is véges göznyomása miatt. Az egyéb molekulákkal elvégezhető molekuláris mérésekhez viszont már szükség volt egy olyan új mérőrendszer megépítésére, mely jól kontrollált és reprodukálható adagolási folyamatot tud biztosítani. Így munkámat egy fűthető csöves molekulaadagoló rendszer fejlesztésével kezdtem, a teszteléshez pedig CO molekulát választottam. Ezt a választást az motiválta, hogy ezzel a molekulával más csoportok már végeztek alacsony hőmérsékleti méréseket [21–25], így saját eredményeimet össze tudtam vetni az irodalomban fellelhető eredményekkel.

Ezekről a korábbi eredményekről azonban általánosságban elmondható, hogy statisztikai vizsgálatok szempontjából nem mutattak túl a vezetőképesség-hisztogramok bemutatásán. A vezetőképesség-hisztogram viszont tulajdonképpen csak egy átlagérték, ezért számos hasznos információt elfed. Ez motivált arra, hogy olyan statisztikai kiértékelési módszereket fejlesszek ki és alkalmazzak, melyekkel egy ilyen molekuláris kontaktus részletesen megvizsgálható, vagyis alkalmasak a hisztogramokon túlmutató információk feltárására. A kutatócsoportunk korábban már kifejlesztett egy eljárást [1, 14], amivel a különböző konfigurációk korrelációs viszonyait lehetett megvizsgálni. Én ebbe a fejlesztésbe kapcsolódtam be, a módszer alkalmazását, továbbfejlesztését és újabb statisztikai módszerek bevezetését tűztem ki kutatási munkám céljául. Tudományos munkámban az irodalomból ismert különböző statisztikai módszerek (vezetőképesség-, platóhosszúság- és kétdimenziós vezetőképesség-elektrodatávolság-hisztogramok [13, 15, 26]) és az általam bevezetett új módszerek (összenyomási-szakítási

korrelációs analízis, különböző válogatási technikák) együttes alkalmazásával, a mérési adatok több szemszögből történő elemzésével próbáltam megérteni a molekuláris kontaktusok viselkedését. Ezen elemzések során amellet, hogy a CO molekula különböző fémekkel alkotott egymolekulás kontaktusainak viselkedését megértsem, célom volt még, hogy olyan technikákat dolgozzak ki, melyek alkalmazhatók egyéb molekuláris mérésekben is.

A fenti molekulaadagoló rendszer alkalmas egyéb kis molekulák adagolására is (O_2 , CO_2 , stb.), sőt akár bizonyos szerves molekulák esetén is használható (pl. benzol) [27, 28]. Ahhoz viszont, hogy egyéb komplex szerves molekulák vizsgálatát elvégezhessük, más technológiát kell alkalmaznunk. Így további célom volt, hogy megteremtsem a kutatócsoportban nagyobb szerves molekulákkal történő mérések elvégzésének lehetőségét. Elsőként szobahőmérsékleten üzemelő mérőrendszert építettem, ennek motivációja a szerves molekulák kezelésével, a tisztítási eljárásokkal való megismerkedés volt, valamint a tapasztalatszerzés alacsony vezetőképességű tartomány méréséhez szükséges technikával kapcsolatban. A kutatócsoport munkájában viszont mindig fontos szerepet játszottak az alacsony hőmérsékleti mérések, mivel ilyenkor számos vizsgálati módszer elvégzésére adódik lehetőség [29–34]. Ez motivált egy olyan rendszer megépítésére, mellyel különféle szerves molekulákat tudunk alacsony hőmérsékleten adagolni.

Új tudományos eredmények

Az eredményeimet a következő tézispontokban foglalom össze:

1. Egyedi molekulák kontaktálása atomi méretű fém kontaktusokkal

Egy olyan mérőrendszert fejlesztettem, mellyel egy fűthető csövön keresztül adagolhatunk gáz fázisú molekulákat az alacsony hőmérsékletű atomi méretű kontaktushoz. A molekulák kontrollált és jól reprodukálható adagolása, illetve a szennyeződések elkerülése érdekében egy elektromágneses szelepes adagoláson alapuló vákuumrendszert építettem és a mintatartó alacsony hőmérsékleti részét egy szorpciós pumpával, valamint egy elektromágnesesen nyitható retesszel szereltem fel. Standardizáltam a mérések előkészítési és a molekulák adagolási folyamatát, majd a mérőrendszerrel sikeres vezetőképesség-hisztogram méréseket végeztem Pt-CO-Pt, Ag-CO-Ag és Au-CO-Au egymolekulás kontaktusokon [1–5].

Ezen kívül egy folyadékcellás, illetve egy in-situ párologtatásos elven működő mintatartót is fejlesztettem, melyekkel egyedi szerves mole-

kulák vezetési tulajdonságai tanulmányozhatók. Ezekhez a mérésekhez kidolgoztam egy tisztítási és mérési protokollt és sikeres vezetőképesség-hisztogram méréseket végeztem Au-4,4'-bipiridil-Au molekuláris kontaktusokon [5]. Megmutattam, hogy az in-situ párologtatáson alapuló mintatartó szerves molekulák alacsony hőmérsékleti vizsgálatára is lehetőséget nyújt.

2. Platina nanokontaktusok kölcsönhatása egyedi szén-monoxid molekulákkal

Alacsony hőmérsékleten vizsgáltam platina elektródák és szén-monoxid molekulák által kialakított egymolekulás kontaktusokat és meghatároztam az elszakadási konfigurációkat, valamint a kontaktusok szakadás utáni viselkedését [1, 2, 5].

Az utolsó konfiguráció szerinti válogatási technikát alkalmazva egyértelműen azonosítottam a különböző végkimenetelű szakítási folyamatokat, megállapítottam a molekuláris konfigurációból elszakadó görbék továbbá a különböző hosszúságú láncokat húzó görbék arányát. Az így különválogatott görbék platóhosszúság-hisztogramjait vizsgálva jó egyezést láttam a CO molekula merőleges beépülésének és párhuzamos állapotba való átfordulásának tulajdonított hosszak kísérleti és korábbi szimulációkból származó értékei között. Ez megerősítette, hogy a magasabb vezetőképességű ($1.1 G_0$) csúcs a merőleges, az alacsonyabb vezetőképességű csúcs ($0.5 G_0$) a párhuzamos molekuláris konfigurációhoz rendelhető [2].

Összenyomási-szakítási korrelációs analízis, illetve feltételes hisztogramok segítségével megvizsgáltam a kontaktus utóéletét. Megmutattam, hogy a nem lánc húzó görbék esetén memóriaeffektus figyelhető meg, azaz az összenyomás során is kialakulnak a szakítás alatt látott konfigurációk. A lánc húzó görbék esetén ez az effektus eltűnik a lánc atomjainak elszakadás utáni véletlen visszarendeződése miatt [5].

3. Ag-CO-Ag prekursor konfigurációjának és a kontaktus utóéletének vizsgálata

Ezüst-szén-monoxid molekuláris kontaktusok szakítási és összenyomási folyamatát vizsgáltam alacsony hőmérsékleti mérésekkel és az eredményeket összevettem a sűrűségfunkcionál-elméleti szimulációkkal [3].

A szén-monoxid molekula hatása az ezüst vezetőképesség hisztogramon egy új csúcs megjelenését eredményezte, az utolsó konfiguráció hisztogram segítségével megmutattam, ez hogy valójában két közeli csúcs együttese, melyet a vezetőképesség hisztogram nem tud felbontani. A korrelációs analízis

segítségével megvizsgáltam az egyes vezetőképesség-régiók viszonyát és azt találtam, hogy a molekuláris csúcs és a tiszta Ag egyatomos csúcs között antikorreláció, az egyatomos csúcs feletti régió és a molekuláris régió között pedig pozitív korreláció figyelhető meg. Megállapítottam, hogy a molekula beépülését előre jelzi a tiszta Ag egyatomos csúcs ($1 G_0$) helyett az $1.3 G_0$ körüli régióban megjelenő plató, ezért ezt a régiót prekursor régiónak neveztem el. A kontaktus utóéletének vizsgálatára ennél a mérésnél alkalmaztam először az összenyomási-szakítási korrelációs analízist, és megállapítottam, hogy a CO molekula az elszakadás után a kontaktusban marad.

A kísérlet inspirálta szimulációs eredményekkel való összevetés során megerősítést nyertek a fenti eredmények. Mind a prekursor konfiguráció létrejötté, mind a két konfiguráció megjelenése (merőleges és párhuzamos CO molekula beállás), illetve a molekula kontaktusban maradása megfigyelhető volt a szimulációk során is.

4. Szén-monoxid molekula alternatív konfigurációi arany törőkontaktus mérésben

Arany elektródák szén-monoxid molekulák jelenlétében kialakuló szakítási folyamatait vizsgáltam alacsony hőmérsékleten [4].

Vezetőképesség-hisztogram mérések segítségével Au-CO-Au molekuláris kontaktusok esetén két molekuláris konfiguráció megjelenését figyeltem meg. A szakítási hosszak vizsgálatával pedig megmutattam, hogy atomi láncokat tudunk húzni mindkét molekuláris konfiguráción keresztül. A konfigurációk között a korrelációs analízis alkalmazásával anti-korrelációt figyeltem meg, ami abból ered, hogy a két konfiguráció kizárja egymást. Ez azt mutatja, hogy az Au-CO-Au kontaktusok viselkedése jelentősen eltér a Pt-CO-Pt kontaktusok viselkedésétől, ahol a két konfiguráció egy láncképződési folyamat különböző stádiumainak, azaz a merőlegesből párhuzamos konfigurációba átforduló molekulának felel meg. Ezzel szemben Au-CO-Au kontaktusok esetén két alapjaiban különböző, egymást kizáró lánchúzási folyamatot tapasztalunk. Szimulációkkal való összevetés alapján az egyik lánchúzási folyamatban a molekula merőleges beállással beépül a láncba, míg a másik folyamatnál egy megszakítatlan arany lánc egyik atomja mellé csatlakozik ún. atop konfigurációban.

Összenyomási-szakítási korrelációs analízis technikával vizsgáltam a kontaktus utóéletét, és megállapítottam, hogy a Pt-CO-Pt kontaktusokhoz hasonlóan a nem lánchúzó görbék esetén memóriaeffektus figyelhető meg, a lánchúzás esetén pedig elveszik az összenyomási-szakítási korreláció.

Tézispontokhoz kapcsolódó saját publikációk

- [1] P. Makk, D. Tomaszewski, J. Martinek, Z. Balogh, S. Csonka, M. Wawrzyniak, M. Frei, L. Venkataraman, and A. Halbritter, *Correlation Analysis of Atomic and Single-Molecule Junction Conductance*; ACS Nano, **6**, 3411–3423 (2012)
- [2] P. Makk, Z. Balogh, S. Csonka, and A. Halbritter, *Pulling platinum atomic chains by carbon monoxide molecules*; Nanoscale, **4**, 4739–4745 (2012)
- [3] Z. Balogh, D. Visontai, P. Makk, K. Gillemot, L. Oroszlany, L. Posa, C. Lambert, and A. Halbritter, *Precursor configurations and post-rupture evolution of Ag-CO-Ag single-molecule junctions*; Nanoscale, **6**, 14784–14791 (2014)
- [4] Z. Balogh, P. Makk, and A. Halbritter, *Alternative types of molecule-decorated atomic chains in Au-CO-Au single-molecule junctions*; Beilstein Journal of Nanotechnology, **6**, 1369–1376 (2015)
- [5] A. Magyarkuti, K. P. Lauritzen, Z. Balogh, A. Nyáry, G. Mészáros, P. Makk, G. C. Solomon, and A. Halbritter, *Temporal correlations and structural memory effects in break junction measurements*; The Journal of Chemical Physics, **146**, 092319 (2017)

Irodalomjegyzék

- [6] J. C. Cuevas and E. Scheer, *Molecular Electronics: An introduction to Theory and Experiment*. Ed. by M. Reed. Singapore: World Scientific, 2010.
- [7] H. Park, J. Park, A. K. L. Kim, and P. L. M. E. H. Anderson A. P. Alivisatos, *Nanomechanical oscillations in a single C₆₀ transistor*; Nature, **407**, 57 (2000)
- [8] J. Park et al., *Coulomb blockade and the Kondo effect in single-atom transistors*; Nature, **417**, 722–725 (2002)
- [9] S. J. van der Molen and P. Liljeroth, *Charge transport through molecular switches*; Journal of Physics: Condensed Matter, **22**, 133001 (2010)
- [10] S. J. van der Molen, J. Liao, T. Kudernac, J. S. Agustsson, L. Bernard, M. Calame, B. J. van Wees, B. L. Feringa, and C. Schonberger, *Light-Controlled Conductance Switching of Ordered Metal-Molecule-Metal Devices*; Nano Letters, **9**, 76–80 (2009)
- [11] P. Liljeroth, J. Repp, and G. Meyer, *Current-Induced Hydrogen Tautomerization and Conductance Switching of Naphthalocyanine Molecules*; Science, **317**, 1203–1206 (2007)
- [12] S. Y. Quek, M. Kamenetska, M. L. Steigerwald, H. J. Choi, S. G. Louie, M. S. Hybertsen, N. B., and VenkataramanLatha, *Mechanically controlled binary conductance switching of a single-molecule junction*; Nat Nano, **4**, 230–234 (2009)
- [13] N. Agrait, A. Levy Yeyati, and J. M. van Ruitenbeek, *Quantum properties of atomic-sized conductors*; Phys. Rep., **377**, 81–279 (2003)
- [14] 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)
- [15] S. H. Choi, B. Kim, and C. D. Frisbie, *Electrical Resistance of Long Conjugated Molecular Wires*; Science, **320**, 1482 (2008)

- [16] A. Halbritter, *Investigation of atomic-sized conductors with the mechanically controllable break junction technique* (PhD thesis) (2003)
- [17] 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)
- [18] 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)
- [19] A. Halbritter, P. Makk, S. Csonka, and G. Mihály, *Huge negative differential conductance in Au – H₂ molecular nanojunctions*; Phys. Rev. B, **77**, 075402 (2008)
- [20] 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)
- [21] 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)
- [22] T. Kim, H. Vázquez, M. S. Hybertsen, and L. Venkataraman, *Conductance of Molecular Junctions Formed with Silver Electrodes*; Nano Letters, **13**, 3358–3364 (2013)
- [23] 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**, 1530–1533 (1999)
- [24] S. Kaneko, T. Nakazumi, and M. Kiguchi, *Fabrication of a Well-Defined Single Benzene Molecule Junction Using Ag Electrodes*; The Journal of Physical Chemistry Letters, **1**, 3520–3523 (2010)
- [25] 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)
- [26] A. I. Yanson, G. Rubio Bollinger, H. E. van den Brom, N. Agrait, and J. M. van Ruitenbeek, *Formation and manipulation of a metallic wire of single gold atoms*; Nature, **395**, 783–785 (1998)
- [27] T. Yelin, R. Vardimon, N. Kuritz, R. Korytár, A. Bagrets, F. Evers, L. Kronik, and O. Tal, *Atomically Wired Molecular Junctions: Connecting a Single Organic Molecule by Chains of Metal Atoms*; Nano Letters, **13**, 1956–1961 (2013)

-
- [28] D. Rakhmilevitch and O. Tal, *Vibration-mediated Kondo transport in molecular junctions: conductance evolution during mechanical stretching*; Beilstein Journal of Nanotechnology, **6**, 2417–2422 (2015)
- [29] 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)
- [30] A. Halbritter, L. Borda, and A. Zawadowski, *Slow two-level systems in point contacts*; Advances in Physics, **53**, 939–1010 (2004)
- [31] R. Vardimon, M. Matt, P. Nielaba, J. C. Cuevas, and O. Tal, *Orbital origin of the electrical conduction in ferromagnetic atomic-size contacts: Insights from shot noise measurements and theoretical simulations*; Phys. Rev. B, **93**, 085439 (2016)
- [32] R. Ben-Zvi, R. Vardimon, T. Yelin, and O. Tal, *Electron vibration interaction in multichannel single-molecule junctions*; ACS Nano, **7**, 11147 (2013)
- [33] H. E. van den Brom and J. M. van Ruitenbeek, *Quantum suppression of shot noise in atom-size metallic contacts*; **82**, 1526–1529 (1999)
- [34] 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*; **61**, 8561–8569 (2000)