

Molekuláris kontaktusok vizsgálatára alkalmas mérőrendszer fejlesztése

TDK dolgozat

Balogh Zoltán

fizikus hallgató

Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem

témavezető:

dr. Halbritter András

egyetemi docens

BME Fizika Tanszék

Makk Péter

doktorjelölt

BME Fizika Tanszék



Tartalomjegyzék

1. Bevezetés	4
2. Atomi és molekuláris kontaktusok vizsgálata	6
2.1. Elméleti összefoglalás	6
2.1.1. Ballisztikus és diffúz vezetés	6
2.1.2. Ballisztikus vezetékek kvantummechanikai tárgyalása	7
2.1.3. A Landauer-formalizmus	9
2.2. Alkalmazott mérési módszerek	10
2.2.1. Vezetőképesség hisztogramok felvétele	10
2.2.2. Mezoszkopikus pin-kód meghatározása	12
2.2.3. Vibrációs módusok vizsgálata	14
2.2.4. Atomi és molekuláris kontaktus vizsgálatának statisztikai módszerei	15
3. Alacsonyhőmérsékleti molekulaadagoló rendszer fejlesztése	19
3.1. Az MCBJ-technika	20
3.2. A mérőrendszer	21
3.3. A mérőrendszer fejlesztése	23
3.3.1. Fűthető kapilláris fejlesztése	24
3.3.2. Szorpciós pumpa fejlesztése	24
3.3.3. Vákuumrendszer fejlesztése	25
3.3.4. Elektromágneses zár	28
3.4. Molekulaadagoló rendszer tesztelése	29
3.4.1. Molekula beeresztés folyamata	32
3.5. Alacsony vezetőképességű mérések	34
4. Pt-CO molekuláris kontaktusok részletes statisztikai vizsgálata	36
4.1. Vezetőképesség hisztogramok és platóhosszúság analízis	36
4.1.1. Tiszta platina kontaktusok	36
4.1.2. Pt-CO kontaktusok	38
4.2. 2D vezetőképesség-szakítási hossz hisztogramok	40
4.3. Korrelációs analízis	43
4.4. Diskusszió	46

5. Összefoglalás	49
Köszönetnyilvánítás	50

1. fejezet

Bevezetés

Napjaink elektronikai eszközeinek mérete rohamosan csökken és már az eddig alkalmazott gyártástechnológia korlátait feszegeti. A további méretcsökkentéshez viszont már az anyag atomi szintű viselkedésének a megértése szükséges. Azonban ebben a tartományban már fel kell adnunk a jó tervezhetőséget és az anyag önszerveződő tulajdonságait kell figyelembe venni. Az atomi szinten lejátszódó vezetési jelenségek tanulmányozása az elmúlt pár évtizedben vált lehetővé, és még ma is felkapott, sok csoportot foglalkoztató területet. Ezen belül egy fontos kutatási irány az ún. molekuláris elektronika, mely egyedi molekulák kontaktálását, és elektronikai eszközként való felhasználását célozza meg.

A kutatómunkám során méréseimet a BME Fizika Tanszék alacsonyhőmérsékleti laborjában is megtalálható törőkontaktus módszerrel (Mechanically Controllable Break Junction Technique-val, MCBJ) végeztem. Ahogy azt a technika neve is mutatja, úgy hozunk létre atomi méretű kontaktusokat, hogy egy vezetéket egészen az elszakadásig nyújtunk és kihasználjuk, hogy az utolsó pillanatokban a vezeték két része között csak pár vagy egyetlen atomból álló konfiguráció jön létre. Az így kialakult kontaktusunk méretei olyan kicsik, hogy a klasszikustól teljesen eltérő jelenségeket figyelhetünk meg a mérések közben. Ezeket az effektusokat, valamint az MCBJ-technikát a következő fejezetekben bővebben ismertetem.

Előzetes munkám során $Pt - H_2$ kontaktuson végeztem molekuláris méréseket, mely keretében megismerkedtem az MCBJ technikával és elkészítettem a későbbiekben ismertett berendezés alapjait. A TDK dolgozatom keretében a későbbi munkámat szeretném bemutatni: egy olyan mérőrendszert, annak fejlesztését, valamint az elvégzett tesztméréseket, amivel az eddigi $H_2 - es$ méréseken túlmutató, nagyobb és összetettebb molekulákkal való mérések válnak lehetségessé.

A jelen bevezetést követő fejezetben olvasható egy rövid elméleti áttekintést. Ennek célja, hogy az előforduló jelenségek, valamint a mérési módszerek lényegének megértéséhez szükséges alapokat egyszerű módon alap kvantummechanikai tudás birtokában bárki elsajátíthassa. A fejezet további részeként ismertetem a különböző vizsgálati módszereket, amiket én is felhasználtam a tesztméréseim során.

A 3. fejezetben az egyik fő témát fogom bemutatni, a kísérleti technikát és annak fejlesztését. Szó lesz a korábban használt rendszerünkről, majd arról, hogy milyen okok, milyen nehézségek vezettek a fejlesztések szükségességéhez. Részletesen ismertetem, a bevezetett technikai és egyéb újításokat, a mérések előkészítésének és a molekulák bejuttatásának folyamatát, valamint a tesztmérések eredményeit és az azokból levont következtetéseket.

A 4. fejezetben pedig egy $Pt-CO$ molekuláris kontaktus részletes analízisét mutatom be, mely során új eredményeket értünk el a vezeték elszakadása közbeni atomi, illetve molekuláris konfigurációk kialakulásának vizsgálatában. Továbbá eredményeimet összevetve egy ab initio számolást tartalmazó cikk eredményeivel jó egyezést tapasztaltunk, ezzel mint egy kísérleti bizonyítékot szolgáltatva a számolásoknak.

2. fejezet

Atomi és molekuláris kontaktusok vizsgálata

2.1. Elméleti összefoglalás

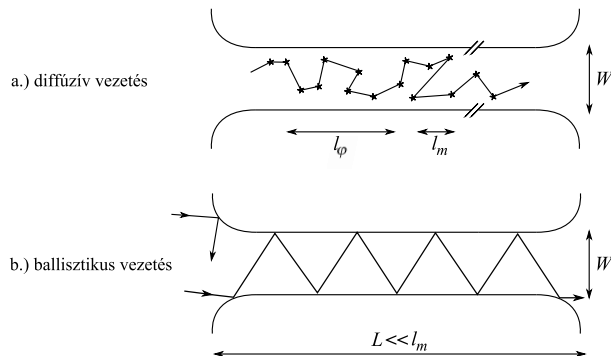
Az előző, bevezető fejezetben már említettem, hogy egy vezetéket elszakítás közben szeretnénk vizsgálni, az utolsó pár atomos kontaktusra koncentrálva. Ilyenkor a klasszikus esetben megszokottól eltérő effektusok jelentkeznek. Ebben a fejezetben azt fogjuk tárgyalni, hogy írhatóak le ezek az effektusok egyszerű módon. Tudjuk, hogy ez a pár atomból álló konfiguráció nagyon kis méretű és ez a tulajdonság lesz az egyik meghatározó tényező. Ezért nézzük meg, hogy miben térnek el az ilyen kisméretű, úgynevezett mezoszkopikus minták transzport tulajdonságai a makroszkopikusoktól.

2.1.1. Ballisztikus és diffúz vezetés

A vezetés szempontjából meghatározó, hogy a vezeték mérete hogyan viszonyul bizonyos jellemző méretekhez. Ilyen például a Fermi hullámhossz (λ_F), valamint a terjedés során elszenvedett szóródásokhoz tartozó átlagos szabad úthossz (l). A szabad úthossz (l) a Fermi-sebesség (v_F) és a két ütközés közt átlagosan eltelt idő (τ) szorzataként kapható meg. Attól függően, hogy vezetékünk mérete hogyan viszonyul az átlagos szabad úthosszhoz két típusra oszthatjuk a vezetést, melyeket diffúz és ballisztikus vezetésnek hívunk (2.1. ábra).

Diffúz vezetés esetén az elektronok a vezetékben való terjedés közben szóródnak, ugyanis a vezeték mérete nagyobb mint a jellemző szabad úthossz. Ekkor az ellenállás az Ohm-törvény szerint lineárisan függ a vezeték hosszától. Érdeemes megemlíteni, hogy a diffúz vezetést még feloszthatjuk két típusra, az úgynevezett koherens és inkoherens vezetésre. A két típus közti határt az inelasztikus szabad úthossz (l_ϕ) határozza meg, ami csak az energiaváltozással járó szórásokhoz kötődik (elektron-elektron, elektron-fonon szórás), az energiaváltozással nem járó elasztikus szórások (pl. rácshibák, vezeték fala) nem adnak

járolékot ehhez.



2.1. ábra. A diffúz és ballisztikus vezetés szemléltetése. [1]

Ha a vezetékünk l_ϕ -nél hosszabb, a fent említett klasszikus jellegű inkoherens diffúz vezetés játszódik le. Amennyiben viszont a vezetékünk rövidebb, mint l_ϕ az elektronok koherensen szóródnak, melynek hatására számos koherens vezetési jelenséget tapasztalunk. A ballisztikus esetben nem történik szóródás, az elektronok csak a vezeték faláról verődnek vissza. Ekkor az ellenállás független lesz a hosszától.

2.1.2. Ballisztikus vezeték kvantummechanikai tárgyalása

A fenti tárgyalásban nem vizsgáltuk, hogy mi történik akkor, ha a vezetékünk keresztmetszete eléri a Fermi-hullámhossz nagyságrendjét (fémekben ez Angström nagyságrendű). Ekkor kvantummechanikai tárgyalás válik szükségessé melynek keretében a ballisztikus terjedést egyszerű számolással modellezhetjük, aminek segítségével könnyen megérthető az atomi szintű kontaktusok létrehozásakor lejátszódó jelenségek alapja. Példaként vegyünk egy kétdimenziós vezetékét, mely x irányú. Ekkor ebben az irányban szabad terjedés valósul meg. A vezeték y irányú kiterjedését (d) szélességű egy végtelen magas potenciállal modellezzük, így a Hamilton operátor:

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}_x^2}{2m} + \frac{\hat{p}_y^2}{2m} + V(x), \quad (2.1)$$

ahol $V(x) = 0$, ha $x \in [0, d]$ és $V(x) = \infty$ egyébként.

Erre a Hamilton operátorra az időfüggetlen Schrödinger egyenlet megoldása kereshető szorzat alakban: $X(x)Y(y)$. Az x irányú megoldás egy szabad síkhullám:

$$X(x) = e^{ik_x x} \quad (2.2)$$

y irányban szinuszos jellegű állóhullámok alakulnak ki.

$$Y(y) = \sin(k_y y), \quad (2.3)$$

amikre a határfeltétel alapján

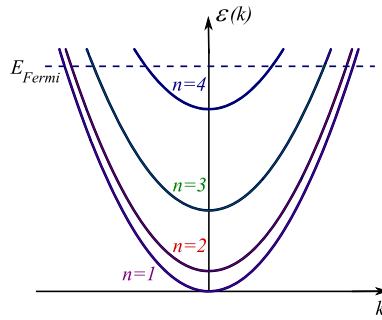
$$k_y = \frac{n\pi}{d}. \quad (2.4)$$

teljesül. Ennek következtében az y irányú állóhullámokhoz tartozó energia kvantált, a teljes energia pedig

$$\epsilon = \frac{\hbar^2 k_x^2}{2m} + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2md^2} \cdot n^2. \quad (2.5)$$

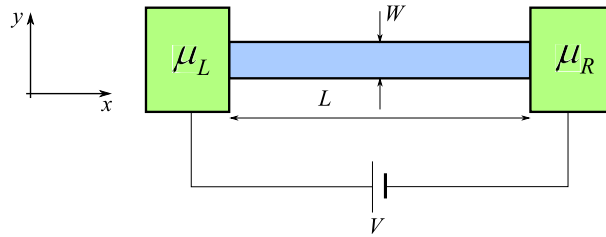
alakban írható, ahol n egy egész szám.

Mivel egy vezetőben az elektronok legmagasabb energiája a Fermi energia lehet, csak olyan módusok terjedhetnek, melyek diszperziójának van ettől az energiától kisebb része (2.2. ábra). Ez maximalizálja n értékét. A megengedett n értékek jelölik ki az úgynevezett nyitott csatornákat.



2.2. ábra. Vezetőben kialakuló módusok k és n függése. Látható, hogy a parabola minimumának helyzetét n értéke határozza meg. [1]

Ha egy ideális kvantumvezeték két elektróda közé helyezünk (2.3. ábra), az elektródák között egy pozitív és egy negatív irányú áram alakul ki. Az eredő áramot ezek előjeles összege adja, ami arányos lesz az elektródák közé kapcsolt feszültséggel, az arányossági tényező pedig a vezetőképesség.



2.3. ábra. Két elektróda közé kapcsolt nanovezeték. Az elektródák között legyen V potenciál különbség, ekkor a két elektróda kémiai potenciálja egymáshoz képest eV -vel eltolódik. [1]

Így az áram egy egydimenziós tökéletes transzmissziójú módusra:

$$I_{+/-} = \pm \frac{e}{L} \sum_{k\sigma} v_k f_{L/R}(\epsilon_k), \quad (2.6)$$

ahol e az elektron töltése $f_{L/R}(\epsilon)$ a bal és jobb oldali elektróda Fermi függvénye, L pedig a vezeték hossza.

Az eredő áram:

$$I = \frac{e}{L} \sum_{k\sigma} v_k (f_L(\epsilon_k) - f_R(\epsilon_k)) = \frac{2e}{h} \int d\epsilon (f_L(\epsilon) - f_R(\epsilon)). \quad (2.7)$$

Itt áttértünk energia szerinti integrálásra, valamint megjelent egy 2-es szorzó a spindegeneráció miatt, h pedig a Planck-állandó.

A képletben szereplő integrál értéke hőmérséklettől függetlenül eV , azaz:

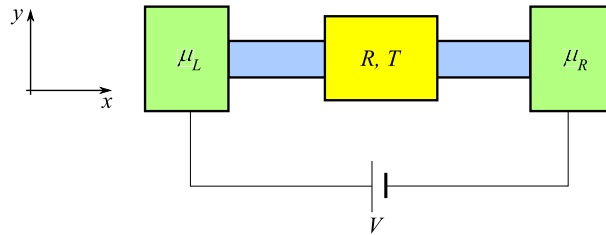
$$I = \frac{2e^2}{h} V, \quad (2.8)$$

ahol $G_0 = \frac{2e^2}{h}$ a vezetőképesség kvantum, melynek értéke $(12900\Omega)^{-1}$. Több tökéletesen nyitott csatorna esetén a vezetőképesség $G = G_0 M$ szerint alakul, ahol M a nyitott csatornák száma.

Eddig egy nagyon egyszerű ideális esettel foglalkoztunk, mely segítségével megértettük a vezetőképesség kvantálást. De ha egy igazi vezetékét próbálunk leírni ez a modell nem lesz megfelelő, mivel nem veszi figyelembe a szórócentrumok jelenlétét, ez tökéletes transzmissziót feltételez.

2.1.3. A Landauer-formalizmus

A valós esethez közelebb álló modellt a Landauer-formalizmus adja [2]. Ennek lényege, hogy a vezetékben szórócentrumok létezését is megengedjük, így ezek befolyásolják a vezetési tulajdonságokat (2.4. ábra).



2.4. ábra. A Landauer-formalizmus lényegének szemléltetése. Az elektródák két oldalt egy nagy elektron tartályként foghatók fel, a kontaktusra jellemző szórócentrum található középen és ezeket 1-1 ballisztikus kvantumvezeték köti össze. [1]

A vezetés leírásához elegendő ismernünk az egyes módusok transzmissziós és reflexiós valószínűségét. A be és kimenő hullámfüggvények közt lineáris kapcsolat áll fent. Ezt az energiafüggő szórási mátrix jellemzi:

$$\begin{pmatrix} \hat{s} & \hat{t} \\ \hat{t} & \hat{s} \end{pmatrix}$$

, ahol $\mathbf{s}$ és $\mathbf{t}$ a reflexiós és transzmissziós mátrixok.

Ezekkel az eredő áram egy vezetékre a következőképp adható meg:

$$I = \frac{2e}{h} \int d\epsilon \text{Tr}(\hat{\mathbf{t}}^+ \hat{\mathbf{t}})(f_L(\epsilon) - f_R(\epsilon)) \quad (2.9)$$

Zérus hőmérsékleten és kis feszültségnél, megkapjuk, hogy a vezetőképesség:

$$G = \frac{2e^2}{h} \text{Tr}(\hat{\mathbf{t}}^+ \hat{\mathbf{t}}) \quad (2.10)$$

Saját csatornák bázisára áttérve pedig az egyszerű:

$$G = \frac{2e^2}{h} \sum_{i=1}^M \tau_i \quad (2.11)$$

képlet adódik, ahol az összegzés minden nyitott csatornára történik és τ_i -k a $\hat{\mathbf{t}}^+ \hat{\mathbf{t}}$ mátrix sajátértékei, melyek mind 0 és 1 közti valós számok. A $\{\tau_i\}_{i=1}^M$ halmaz információt hordoz a nanostruktúra vezetési tulajdonságairól és a mérések egyik fontos feladata e halmaz elemeinek meghatározása.

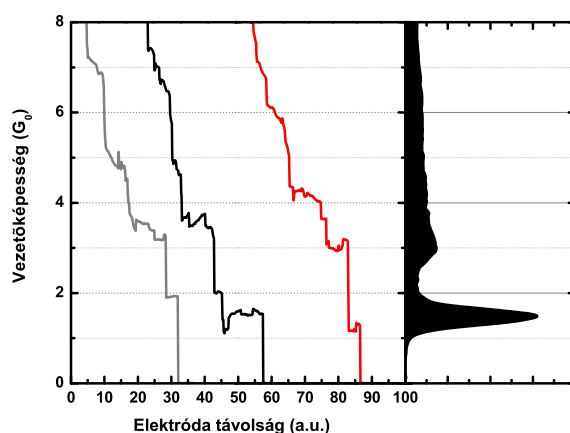
2.2. Alkalmazott mérési módszerek

2.2.1. Vezetőképesség hisztogramok felvétele

Amikor elszakítjuk a vezetékünket, alacsony vezetőképesség tartományban ($10G_0$ alatt) érdekes effektusokat figyelhetünk meg. Ez a már említett vezetési csatornák bezáródásának köszönhető, ami az atomi konfigurációk változásának, valamint a keresztmetszet csökkenésnek tudható be.

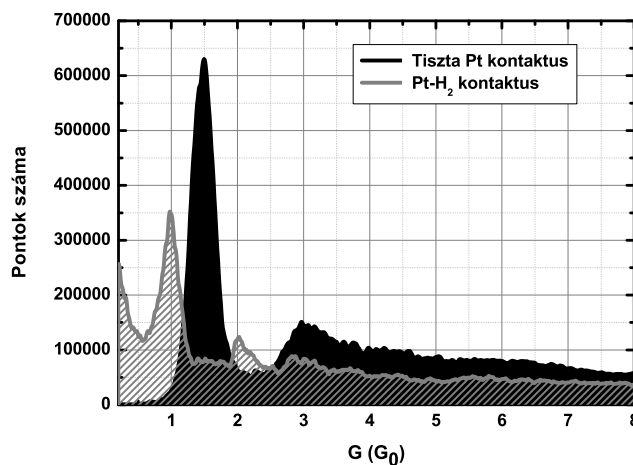
Ha visszagondolunk a 2.5. képletre, látható, hogy az energia növekszik, ha a keresztmetszet (d) csökken és így egy n . csatorna diszperziós relációjának idővel csak Fermi-szint feletti része lesz. Tehát a 2.11 képletben M (az összes nyitott csatorna száma) változik, így az összegzést egyre kevesebb csatornára végezzük. A vezetőképesség ez esetben nem G_0 -as kvantumokban változik, hanem függni fog az épp bezáródó csatornák transzmissziós valószínűségeitől (τ_i).

Mérés közben ún. szakítási görbéket veszünk fel, amiken az előbb említett folyamat miatt tapasztaljuk a vezetőképesség csökkenését. Több ilyen görbét felvéve, ahogy azt a 2.5. ábrán láthatjuk, az atomok véletlenszerű rendeződése miatt különböző viselkedést tapasztalunk, de vannak közös vonások, például, hogy általában hasonló vezetési értékeknél alakulnak ki platók.



2.5. ábra. Az ábrán baloldalt egy platina minta 3 szakítási görbéje látható, melyek egy általam végzett mérésből származnak. Jól megfigyelhető, hogy a görbék különböznek, de az ugrások között körülbelül ugyan azokon a G értékeken találhatók a platók. Jobboldalt pedig több ilyen szakítási görbéből készült vezetőképesség hisztogram látható.

Ha az ilyen egymás utáni görbékől hisztogramot készítünk (azaz a vezetőképesség tengelyt ekvidisztánsan felosztjuk, és megszámloljuk hány pont esik egy ilyen részbe), azon egyes vezetőképesség értékeknél csúcsok jelennek meg (2.6. ábra).

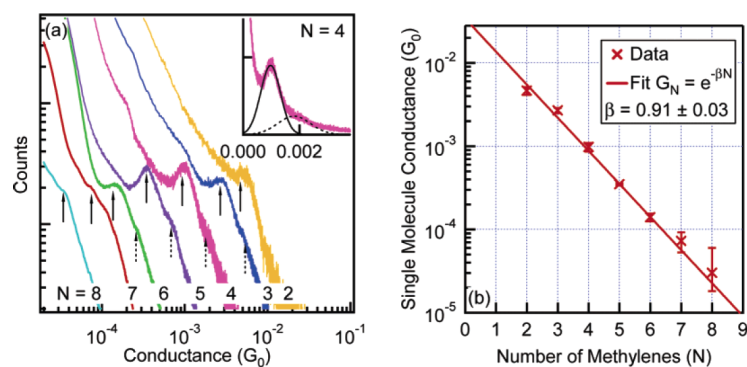


2.6. ábra. Egy tiszta platina, valamint egy platina-hidrogén kontaktus vezetőképesség hisztogramja saját mérés alapján. Látható, hogy a molekula beépülése jelentős változást okoz a hisztogramon.

A vezetőképesség hisztogramok felvétele az egyik legalapvetőbb módszer atomi és molekuláris kontaktusok minősítésére, ugyanis a megjelenő csúcsok helyei jellemzőek az adott anyagra, illetve molekulára. Valamint a kontaktusba beépülő molekula detektálása is ezzel

a módszerrel a legegyszerűbb, mivel a tiszta anyag és a molekuláris kontaktus hisztogramján az elszakadás előtti csúcsok jellemzően eltérőek.

A vezetőképesség hisztogramok alkalmazásának egy másik példaként megemlíteném egy másik kutatócsoport által végzett mérést [3], melyben a molekula vezetőképességét vizsgálták a molekula hossz változásának függvényében (2.7. ábra). A hosszat a molekula gerincét adó metilén csoport számának növelésével változtatták és a különböző molekulákra vezetőképesség hisztogramot készítettek. Több nagyságrendet átölő mérésből azt kapták, hogy a vezetőképesség a hossz exponenciális függvénye, ebből arra következtettek, hogy a molekula alagúteffektussal vezet. Ehhez hasonló mérések elvégzése szerepel a mi hosszútávú terveink között is.



2.7. ábra. Vezetőképesség mérése a molekula hosszának függvényében. Baloldalt a különböző számú metilén csoport tartalmazó molekulák logaritmikus vezetőképesség hisztogramjai láthatók. Jobb oldalt az egyedi molekula vezetőképesség szerepel a metilén csoportok, azaz a molekula hosszának függvényében

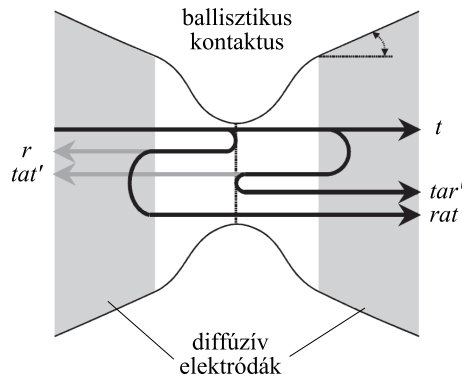
Eddig megismertük a szakítási folyamat alatt kialakuló vezetőképesség értékeket, a következő részben pedig tekintsük át hogyan tudunk még több információt szerezni a folyamat során kialakult konfigurációkról.

2.2.2. Mezoszkopikus pin-kód meghatározása

Mezoszkopikus pin-kódnak a korábban már szereplő $\hat{t}^+ \hat{t}$ mátrix sajátértékeinek halmazát ($\{\tau_i\}_{i=1}^M$) hívjuk. Ezek az értékek a saját csatorna transzmisszióját jellemzik és $G_0 - al$ vett szorzatuk megadja a csatorna vezetőképességét. Alacsony vezetőképességnél fizikai effektusokat kihasználva lehetőségünk van meghatározni, hogy hány csatorna és milyen transzmisszióval vesz részt a vezetésben. Az egyik ilyen módszer a sörétzaj mérés. Ez azon alapul, hogy a kontaktuson egy elektron vagy teljesen átjut, vagy teljesen visszaverődik, így a betöltésszám 0 vagy 1 lehet. Sok elektronra nézve viszont a betöltésszám várható értéke pont az adott csatorna transzmissziós valószínűsége (τ_i). Kihhasználva az előbbi tulajdonságot a szórására adódik, hogy arányos a $\tau_i(1 - \tau_i)$ szorzattal, ami pedig

arányos a zaj mérésekben megfigyelhető jel nagyságával, így például ha a sörétzaj mértéke lecsökken, akkor tudjuk, hogy közel teljesen nyitott $\tau_i \approx 1$ vagy teljesen zárt $\tau_i \approx 0$ csatornáink vannak [4].

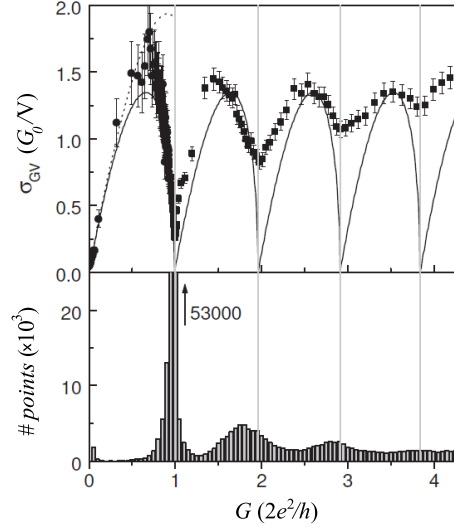
Érdeemes megemlíteni továbbá, hogy a vezetőképesség fluktuáció vizsgálatát is kihasználhatjuk, hogy megállapításokat tegyünk egy atomi vagy molekuláris kontaktusról és a transzmissziós együtthatókról.



2.8. ábra. Az ábrán látható, hogy egy elektron a baloldali elektródából indulva a kontaktuson és az elektródákon transmittálódik vagy pedig reflektálódik [5]. Az ábrán egy közvetlen transzmittáló elsőrendű folyamat és két kontaktuson és elektródán egyszer-egyszer reflektálódó másodrendű folyamat szerepel.

A vezetőképesség fluktuáció azért jelenik meg a mérésekben mert az elektronok a kontaktuson való áthaladás közben többször reflektálódhatnak és csak utána transzmittálódnak, mint ahogy azt a 2.8. ábra is mutatja. A legnagyobb valószínűségű folyamat, hogy az egyszer reflektálódott, illetve a közvetlen áthaladó elektron interferál, melynek valószínűsége arányos a $\tau_n^2(1 - \tau_n)$ szorzattal. Ebből látható, hogy a fluktuáció mértéke lecsökken ha a csatorna teljesen nyitott ($\tau_n = 1$), vagy ha teljesen zárt ($\tau_n = 0$). Ez a tulajdonság lehetőséget nyújt arra, hogy megállapításokat tegyünk a nyitott csatornák számára. A 2.9. ábrán látható mérésnél a vezetőképesség fluktuáció az $1G_0$ -as csúcsnál lecsökken, ami azt jelenti, hogy ezt az értéket egy tökéletesen nyitott csatorna adja.

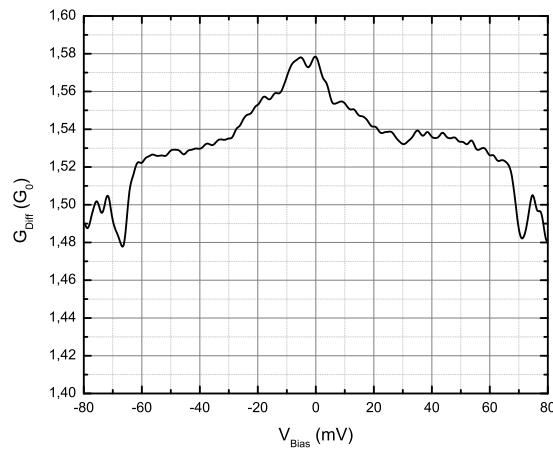
Egy másik módszer, ami szupravezetőknel használható, az úgynevezett sub-gap struktúra mérése, ami az Adrejev-reflexiót használja ki. A mérés lényege, hogy a két szupravezető elektróda között alagútáramot mérünk a feszültség függvényében, majd görbék illesztésével teszünk megállapításokat a transzmissziós együtthatókra. A módszer részletes leírását terjedelmessége miatt jelen dolgozatban mellőzöm, a transzmissziós együtthatók meghatározása a magasabb rendű Adrejev reflexiós folyamatok miatt nemlineáris I-V görbére való illesztéssel történik.



2.9. ábra. Az alsó ábrán egy arany kontaktus hisztogramja látható, a felső ábrán egy vonal jelzi a fluktuáció számított értékét, a pontok pedig a mért értékek. Jól látható, hogy $1 G_0$ -nál a mérés követi az elméleti görbét. Ebből megállapítható, hogy ezt a vezetőképességet egy teljesen nyitott csatorna adja, nem pedig több, melyek transzmisszióinak összege 1 lenne. [5]

2.2.3. Vibrációs módusok vizsgálata

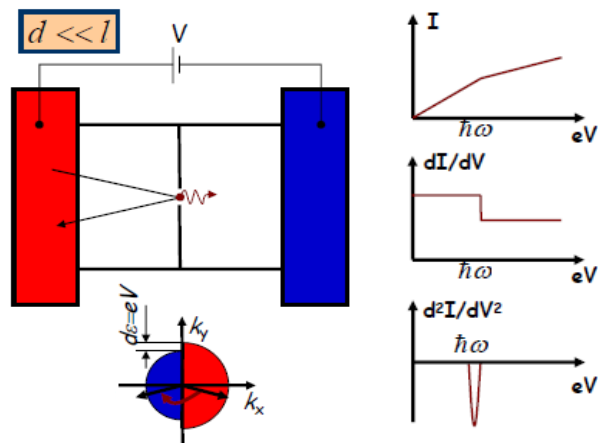
A mezoszkopikus pin-kód meghatározása mellett még egyéb információkat is gyűjthetünk a kontaktusunkról például differenciális vezetőképesség méréssel. Ilyen mérésekkel vizsgálhatók atomi láncok vagy molekulák vibrációs módusai [6]. Hasonló vibrációs módusok mérésével foglalkoztam szakdolgozatomban $Pt - H_2$ kontaktuson (2.10. ábra).



2.10. ábra. Egy $Pt - H_2$ kontaktuson felvett saját mérésből származó $I(V)$ görbe. A molekula vibrációs módusának energiájánál látható a lépcsőszerű jelalak.

Ezek a módusok a differenciális vezetőképesség görbéken megjelenő lépcsőszerű ugrásokon keresztül deríthetők fel. Az effektusok oka, hogy az elektronok energiáját meghatározó bias feszültséget növeljük, amikor pedig elérjük egy vibrációs módus gerjesztési energiáját, akkor az elektronok szóródni fognak a móduson. Ha egy tökéletes transzmissziójú kontaktust feltételezünk, akkor az elektronnak vissza fele kell szóródnia, ugyanis az eredeti terjedési irányának megfelelő állapotok zérus hőmérsékleten betöltöttek. Így a vezetőképesség csökkenni fog. Ha a transzmisszió nem tökéletes, akkor is megfigyelhető a vezetőképesség csökkenése.

A vibrációs módussal való kölcsönhatás a differenciális vezetőképesség feszültség függésében egy lépcsőként jelenik meg (2.11. ábra) bizonyos feszültség értéknél. Az is megállapítható, hogy longitudinális, illetve transzverzális módusról van-e szó. Ugyanis, ha a kontaktust kicsit megfeszítjük, előbbi esetén a módus energiája csökken (a rugóállandó csökkenése miatt), így alacsonyabb feszültségnél jelenik meg a lépcső [6]. A transzverzális módusnál viszont az előfeszítés növeli a módus energiáját, így a lépcső helye a magasabb feszültség felé tolódik.

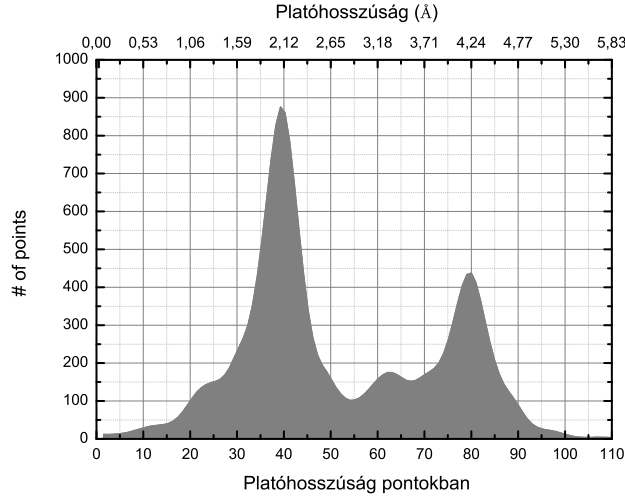


2.11. ábra. Baloldalt a kontaktus és az elektródák sematikus ábrája és egy visszaszórási folyamat szerepel. Jobb oldalt vázlatosan látható a kontaktuson folyó áram (és deriváltjai) az elektronok energiájának függvényében.

2.2.4. Atomi és molekuláris kontaktus vizsgálatának statisztikai módszerei

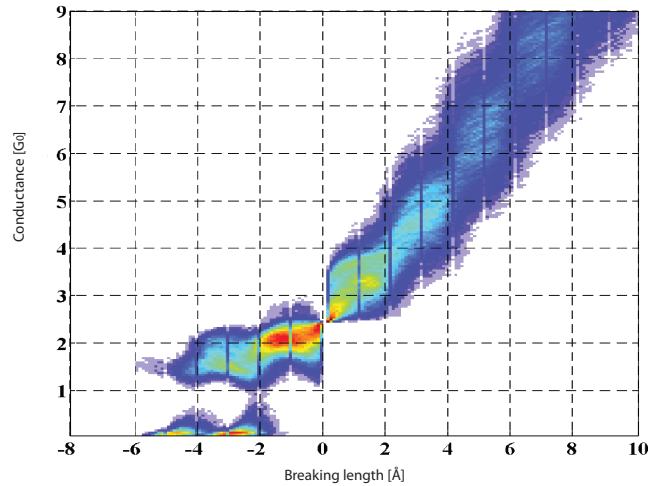
A vezetőképesség hisztogramokon kívül egyéb statisztikai vizsgálati módszereket is alkalmazhatunk. Például léteznek bizonyos fémek, melyek szétszakítás előtt képesek akár több atom hosszúságú láncot képezni [7] [8]. Az atomi láncképződés egyik vizsgálati módszere a plató hosszúság hisztogramok készítése, melynek lényege, hogy megszámloljuk a

vezetőképesség görbén az elszakadás előtti utolsó plató körüli tartományba eső mérési pontokat és ezt több görbére elvégezve hisztogramot készítünk a plató hosszúság eloszlásáról. Láncképződés esetén a különböző számú atomból álló láncnak megfelelő konfigurációk csúcsokat eredményeznek a plató hosszúság hisztogramokon.



2.12. ábra. Egy tiszta Pt minta plató hosszúság hisztogramja, saját mérési eredmények közül. A megjelenő két csúcs távolsága megfelel a platina atom-atom távolságának.

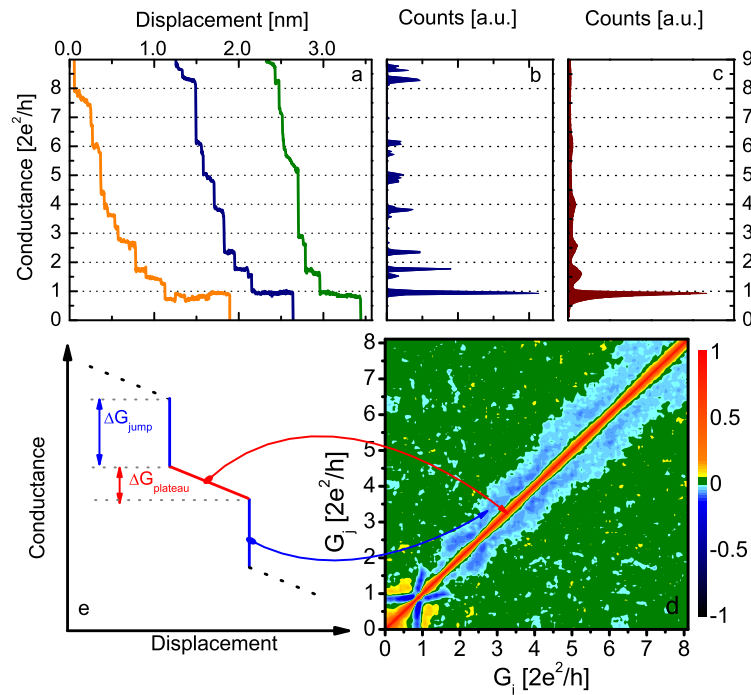
Hasonló statisztikai módszer a 2D vezetőképesség-szakítási hossz hisztogramok készítése [9].



2.13. ábra. Az ábrán egy tipikus 2D vezetőképesség szakítási hossz hisztogram látható. A kék szín a kevés, míg piros szín a nagyszámú beütést jelenti. Erről akontaktusról az ábra alapján megállapítható, hogy a két $2G_0$ -as vezetőképességű konfigurációhoz egy rövid plató tartozik, majd utána nem jön létre más rendeződés, a kontaktus elszakad.

Az eljárás során kijelölünk egy referencia vezetőképességet és minden szakítási görbét összehasonlítunk ehhez a ponthoz. Ezután megnézzük, hogy ettől a referenciaponttól számolva egy adott elektróda elmozdulás esetén mekkora a gyakorisága egy adott vezetőképesség érték megjelenésének. Így egy 2D hisztogram keletkezik, melynek az x tengelye a szakítási hossz, az y tengelye a vezetőképesség a színskála pedig a beütésszám. A 2.13. ábrán egy ilyen hisztogramot láthatunk, ahol a piros tartományok jelzik a magas és kék tartományok pedig az alacsony beütésszámokat. Megállapítható, hogy azok a görbék melyekből a hisztogram készült nagyrészt egy rövid $2G_0$ -as plató után rögtön elszakadtak és csak néhány (elnyúló kék tartomány) görbe produkált ezekből hosszabb platót.

Egy másik igen érdekes statisztikai módszer a korrelációs analízis, amivel a vezetőképesség hisztogrammok által nyújtottól több információt kaphatunk az elszakítás során történő atomi átrendezések jellegéről. A vezetőképesség hisztogramok alapján eddig azt tudtuk megmutatni, hogy létrejönnek szakítás közben különböző stabil konfigurációk és képesek voltunk megállapítani ezek vezetőképességét. A korrelációs analízis segítségével viszont már meg tudjuk mondani hogyan viszonyulnak egymáshoz a különböző konfigurációk. Például együtt jelennek meg, kizárják egymást, esetleg függetlenek.



2.14. ábra. A felső sorban egy arany kontaktus pár szakítási görbéjét szemléltettük, mellette pedig a hisztogramot két időpontban: néhány, majd számos görbe felvétele után. Az alsó sorban jobboldalt egy korrelációs ábrát láthatunk. Ezen a piros szín jelzi a maximális pozitív korrelációt, míg kék szín a maximális negatív értéket. A független binoket zöld szín jelöli. Lent baloldalt egy sematikus szakítási görbe szemlélteti a korrelációs ábra jelentését [10].

A korrelációs analízis tárgylásához vezessük be az $N_i(r)$ mennyiséget, ami az r -edik görbén az i -edik binbe eső mérési pontok száma. A korábban ismertetett vezetőképesség hisztogramokon ennek az $N_i(r)$ értéknek az összes görbére vett átlagát ábrázoljuk. Az atomi konfigurációk között számított korrelációs függvényt definiáló képletben is ez az $N_i(r)$ szerepel alapmennyiségként.

$$C_{i,j} = \frac{\langle \delta N_i(r) \cdot \delta N_j(r) \rangle_r}{\sqrt{\langle [\delta N_i(r)]^2 \rangle_r \cdot \langle [\delta N_j(r)]^2 \rangle_r}}, \text{ ahol } \delta N_j(r) = N_j(r) - \langle N_j(r) \rangle \quad (2.12)$$

Az így kiszámolt korrelációs függvény is 2D ábrákon jeleníthető meg, ahol az x tengely a G_i (i -edik binhez tartozó vezetőképesség) y tengely G_j a színskála pedig $C_{i,j}$.

A korrelációs analízis részletei a [10] cikkből ismerhetők meg. Most a későbbi analízis szempontjából fontos tulajdonságokat tekintjük át.

Amennyiben két kialakuló konfiguráció független, tehát a $C_{i,j} = 0$ az ábrán zöld színt láthatunk a hozzájuk tartozó tartományban.

Ha egy konfiguráció az átlagosnál nagyobb súllyal szerepel a görbén és emellett egy másik konfiguráció is átlagostól jelentősebb pozitív korrelációt állapíthatunk meg köztük, ami az ábrán a piros és sárga színeknek felel meg.

Két konfiguráció negatív korrelációjáról akkor beszélhetünk, ha a görbén egyik átlagostól nagyobb jelentőséget kap, míg a másik átlagtól kisebb súlyú lesz. Az ilyen korrelációt a kék színek jelölik a 2D korrelációs ábrákon.

3. fejezet

Alacsonyhőmérsékleti molekulaadagoló rendszer fejlesztése

Molekuláris kontaktusok vizsgálatának egyik fontos része a mérési körülmények megteremtése, vagyis a mérendő molekulák bejuttatása a kontaktusba. Ez az eljárás sok esetben igen nehézkes lehet és az ilyen célú mérőrendszereket nagy odafigyeléssel kell kialakítani.

Szobahőmérsékletű mérések végzésekor a molekulák bejuttatása gáz vagy oldat formájában bevett eljárás. Ilyen hőmérsékleten a mérések szinte kizárólag arany kontaktussal történhetnek [3], hiszen az inert arany felületeken a nem kívánt szennyezések kialakulása könnyen elkerülhető. Egyéb anyagokkal való mérések viszont az elszennyeződésre való nagyobb hajlam miatt már komoly UHV technikát igényelnek. A magas hőmérséklet miatt viszont még a megfelelő kontaktus létrejöttével sem végezhető nagy stabilitást és finom energiafelbontást igénylő mérések, mint például a vibrációs módusok vizsgálata, vagy a sub-gap struktúra mérése.

Alacsony hőmérsékleten ezen mérések elvégzéséhez minden körülmény megfelelő és ezen kívül a rendkívül tiszta környezet miatt az elszennyeződés kockázata is lecsökken. De ez a tulajdonság problémát is jelent számunkra, mivel a molekuláris kontaktus kialakítása nehézkes lesz. Az oldatban való adagolást el kell vetnünk, mivel értelemszerűen az megfagyna. Gáz halmazállapotban képesek lehetünk molekulát juttatni a kontaktushoz, ehhez viszont egy fűthető kapillárist kell alkalmaznunk, hogy elkerüljük a molekulák mintatartóra való kifagyását. Másik lehetőség, hogy in-situ párologtatjuk a molekulákat.

Én a két lehetőség közül az előbbit alkalmaztam molekulák bejuttatására. Ezzel viszont az a probléma adódott, hogy az egyébként tiszta kontaktus a kapilláris fűtésének hatására molekula beengedés nélkül is könnyen elszennyeződik. Ez azért lehet, mert a magasabb hőmérséklet lehetővé teszi egyéb, nem csak a kívánt molekulák mozgását is. Ezért fejlesztéseim fő célja az volt, hogy a szennyező molekulák megjelenését minél jobban ki tudjam küszöbölni, hogy minél inkább biztosak lehessünk abban, hogy a megfelelő molekulát mérjük.

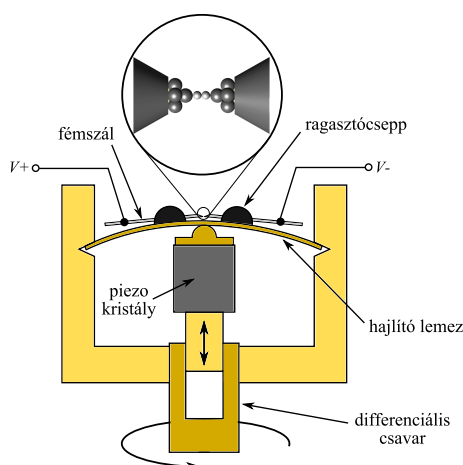
Ebben a fejezetben először az általam használt MCBJ technika alapjait és a laboratóri-

umban rendelkezésre álló mérőrendszert fogom ismertetni. Utána rátérek a TDK munkám fő témájára, a molekula adagoló rendszer fejlesztésére.

3.1. Az MCBJ-technika

Már a bevezető fejezetben említést tettem az általunk használt méréstechnikára, de ott csak nagy vonalakban magyaráztam a működését. Most ennek a méréstechnikának az alapjait fogom ismertetni.

A Mechanically Controllable Break Junction (MCBJ) módszer lényege [2], hogy egy rugalmas lapkára két ragasztópöttyel rögzítünk egy 50-100 μm átmérőjű minta vezetékét és ezt úgy szakítjuk szét majd nyomjuk össze egymás után több ezerszer, hogy a két szélén rögzített lapkát középen egy piezoelektromos eszközzel hajlítjuk. A minta mechanikai szerkezetéből adódóan a laprugó mozgása kb. 1:100 áttétellel jelenik meg a vezeték két vége között. Ennek és a nagyon precíz piezomozgatásnak kombinációja biztosítja nekünk az MCBJ technika fő előnyét a nagyfokú stabilitást.



3.1. ábra. Az MCBJ-technika egy tipikus elrendezésének ábrája [1]. Középen szürkével színezve látatós a piezomozgató, amint egy kúpos távtartón keresztül meghajlítja a mintát tartalmazó rugalmas lapkát.

Alacsonyhőmérsékleti MCBJ méréseknél a mintatartót folyékony He-ba engedjük. Ez egy nagyon stabil, 4.2K-es hőmérsékletű környezetet biztosít és ekkor a hőtágulási együttható is jelentősen lecsökken, ami tovább növeli a stabilitást, mivel a hőmérséklet változásból eredő mechanikai mozgások kicsik lesznek. Ez a 4,2 K-es hőmérséklet szerepet kap a szennyező gázok kiszűrésében is, ugyanis ekkora hőmérsékleten a He kivételével gyakorlatilag minden más kifagy a mintatartó falára. Az alacsonyhőmérsékleti MCBJ másik nagy előnye egyéb ilyen célra használt módszerekkel¹ szemben, hogy mivel a mintát eleve

¹Ilyen mérésekhez használnak még Scanning Tunneling Microscope-ot (STM). Ennek előnye, hogy a tű és a felület anyaga akár különböző is lehet. Hátránya a kisebb stabilitás és zavaró oxidréteg is megjelenhet.

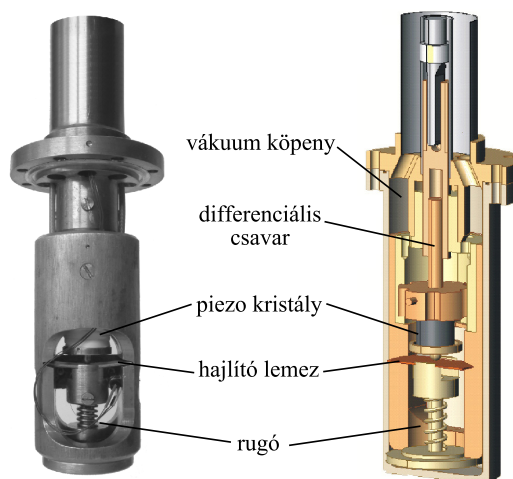
alacsony hőmérsékleten szakítjuk el, nem rakódik le szennyeződés a kontaktusokra.

Összességében elmondható, hogy az MCBJ technika a mechanikai elrendezésnek, valamint az alacsony hőmérsékletű környezetnek köszönhetően egy nagyon stabil, szennyezőmentes mérési eljárás biztosít.

3.2. A mérőrendszer

Saját méréseimhez is az előbbieken ismertetett alacsony hőmérsékletű MCBJ rendszert használtam. Most ezt a rendszert fogom részletesebben bemutatni, mielőtt a konkrét fejlesztésekre áttérnék.

A tiszta anyagokkal végzett mérésekhez egy régebben témavezetőm, Halbritter András által tervezett mintatartót használunk.

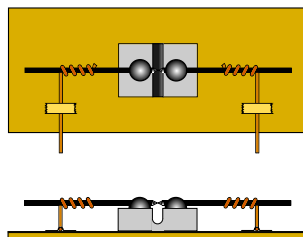


3.2. ábra. Baloldalon a régi mintatartó fényképe, a jobboldalon egy számítógéppel készített metszete. A mintatérben megtalálható a 3.1. ábrán szereplő elrendezés (fejjel lefelé). Tervezte: Halbritter András [11]

A 3.2. ábrán látható a mintatartó folyékony He-ba merülő része a mérőfej, ami egy körülbelül 1.5m hosszú cső szerű szerkezet végén található. A hosszúságát a héliumos kannába merítés indokolja. A felső részben találhatóak az elektronikus csatlakozók és a durvább mechanikus mozgatáshoz használt tekerőfej. Itt helyezkedik még el a leszívóág csatlakozása, valamint egy túlnyomásszelep is. A mintatartó alsó részét egy vákuumtömör kupak zárja le, ezen belül találjuk a mintatérrel, ahol elhelyezkedik maga a minta hozzászorítva a piezomozgatóhoz.

A mérendő minták készítését az alapoktól egészen a mérőrendszerbe való behelyezésig saját magunk végezzük a laborban. Ennek könnyen betanulható folyamatnak első lépéseként a rendelkezésünkre álló nagy tisztaságú vezetékekből (pl. Au, Al, Pt, Pd) egy kisebb darabot rögzítünk ragasztó segítségével a rugalmas lapkára. Ezt a vezetéket mérés előtt

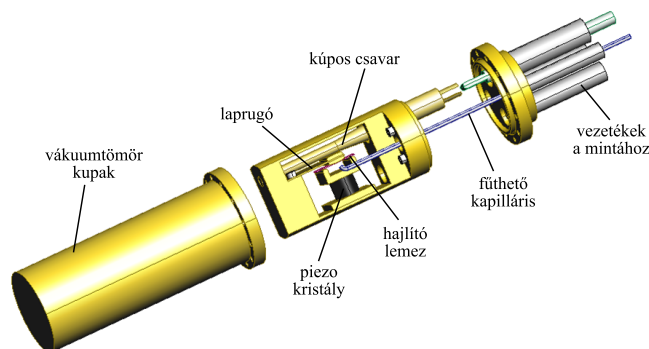
felkontaktáljuk és egy pengével elvékonyítjuk a két rögzítési pont között, hogy lehetséges legyen az elszakítás azon az intervallumon belül amiben a mechanikai mozgatót tudjuk végezni.



3.3. ábra. Egy mérésre kész minta felül és oldalnézetből. [1]

A mintateret egy vákuumrendszer segítségével (elővákuum szivattyúként egy rotációs, nagyvákuumhoz pedig egy turobomolekuláris szivattyút használunk) $10^{-5} - 10^{-4}$ mbar nyomásra szívjuk le a héliumba helyezés előtt (erre főleg a H_2 kiszűrése miatt van szükség). Később ez a nyomásérték több nagyságrendet csökken az alacsony hőmérséklet miatt.

Ez a technika a tiszta és hidrogénes mérésekhez tökéletesen megfelel, viszont ha egyéb molekulákat szeretnénk mérni már problémák adódnak. Ennek oka, hogy 4.2K-es hőmérsékleten minden kifagy a mintatartó falára, így csak a még ekkor is véges gőznyomással rendelkező $H_2 - t$ tudjuk vizsgálni. A kifagyás elkerülése érdekében fűtést kell bevezetni, viszont mivel az egész mintatartót nem lehet felfűteni egyéb változtatások is szükségesek.



3.4. ábra. Az új mintatartó számítógépes ábrája [12]. Jól látható a mintatérbe benyúló fűthető kapilláris, továbbá a korábbtól (3.1. ábra) eltérő mozgatómechanika, ami itt egy laprugóval lett megoldva, differenciálcavar helyett pedig egy kúpos végű csavarral tudjuk végezni a durvább mozgatót.

Ezek a változtatások indokolták egy új mintatartó építését, mely szintén témavezetőm terve alapján készült (3.4. ábra). Ebben a molekuláris mérések szempontjából a legfontosabb változtatás a fűthető kapilláris helyének kialakítása volt, de ezeken kívül még

néhány főként stabilitás javítását elősegítő változtatás is történt. Ilyen például, hogy a durva mozgatót már nem egy differenciálcsovar végzi, hanem egy kúpot mozgató, ami egy laprugón keresztül hajlítja a mintát tartalmazó lapkát. Másik ilyen jellegű változtatás az, hogy a kézi mozgatót végző tengelyt le tudjuk csatolni a finom mozgató végző rendszerről. Az elektronikai zajok elkerülése érdekében a piezovezetéket pedig a mérővezetékkel elkülönített csőrésszben vezetjük le.

Mint ahogy már említettem a fűthető kapilláris bevezetésével lehetőségünk adódik hidrogéntől eltérő molekulák mintatérbe juttatására. De elsőként ezt a kapillárist kellett tesztelni. Én mintatartón végzett munkába itt kapcsolódtam be és a következőkben felsorolt fejlesztések létrehozása jelenti a TDK keretében elvégzett munkám fő részét.

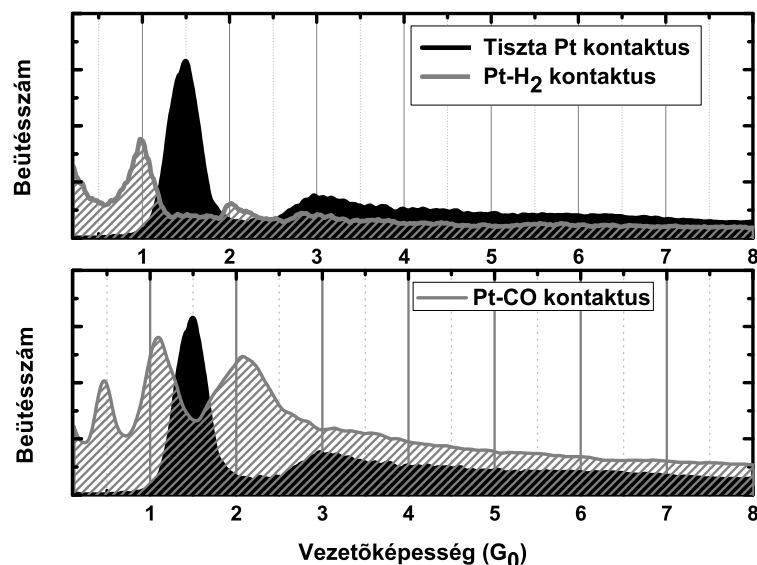
3.3. A mérőrendszer fejlesztése

Ezzel az előbb felvezetett új mérőrendszerrel kezdtem meg molekuláris méréseimet. A rendszer teszteléshez platinát, molekulának CO-t választottunk. A Pt szobahőmérsékleten nagyon reaktív anyag, azonnal elszennyeződik, ezért méréséhez UHV szükséges. Alacsony hőmérsékleten viszont a kriogenikus vákuumnak köszönhetően akár napokig is tiszta marad és jól mérhető rendszert biztosít. Azonban ha molekulát adagolunk a kontaktushoz, azzal könnyen kölcsönhat és ez a hisztogram megváltozását eredményezi. Így lehetséges a CO-val való molekuláris kontaktus kialakítása is (megfelelő tisztaság mellett) és mivel más csoportok már korábban végeztek ilyen jellegű méréseket [13] [14], a platina elektródák közé felkontaktált CO molekula hisztogramja ismert. Továbbá ez a hisztogram eltér a szintén könnyen kialakuló hidrogénes kontaktus hisztogramjától, mert jellemzően két csúcs jelenik meg rajta, ez pedig segíti az azonosítást (3.5. ábra).

A molekula beengedéshez egy külön erre a célra kialakított vákuumrendszert alkalmazunk. Ebbe egy nagy tisztaságú tartályból juttatunk molekulákat. Finom adagoláshoz egy elektromágneses szelepet használunk, a mintatérbe jutást pedig a már említett kapilláris felfűtésével végezzük. A beengedési folyamatig a tisztaság megőrzése végett a rendszert és a kapillárist folyamatosan szívjuk.

Kezdetben az első tesztmérések során sikerült molekulákat juttatni a kontaktushoz, de volt amikor beengedés nélkül elszennyeződött hisztogramot kaptunk. A megbízhatóság növelése érdekében nagyobb átmérőjű kapillárist építettünk be, de ezzel a beengedés nem működött (lásd 3.3.1. alfejezet).

Ezek a kezdetleges rendszerrel végzett tesztmérések megmutatták, hogy lehetséges H_2 -től nagyobb molekulák kontaktálása, de az eljárás nem elég megbízható. Ezért belekezdünk a mérőrendszerünk fejlesztésébe, melynek célja egy olyan molekula adagoló rendszer létrehozása volt, amivel nagy biztonsággal tudjuk kontaktálni a kívánt molekulát.



3.5. ábra. Felül egy $Pt - H_2$ -re jellemző hisztogram, alul pedig egy $Pt-CO$ kontaktus eredménye. Jól láthatók a két ábra közötti különbségek, melyek nagyban elősegítik az azonosítást.

3.3.1. Fűthető kapilláris fejlesztése

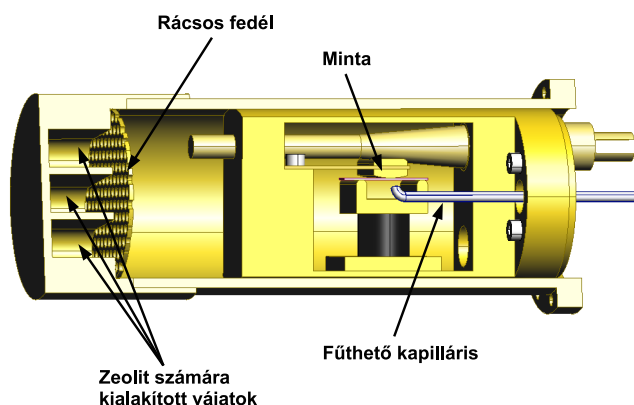
Ahogy már az előbbieken említettem az új mintatartóban helyet kapott egy kapilláris cső, amit egy termokoax kábellel fel tudunk fűteni, így lehetővé téve a molekulák mozgását és kontaktushoz való eljutását. Az elsőként alkalmazott kapillárisal sikerült molekuláris kontaktusok létrehozása, de mint ahogy már leírtam, könnyen jelent meg szennyeződés is, például a kapilláris felfűtése után CO molekulák beengedése nélkül is megváltozott a hisztogram. Ezért a jobb leszívhatóság eléréséhez egy nagyobb átmérőjű kapillárist építettünk a mintatartóba. Ezzel viszont az a probléma adódott, hogy nem tudtuk kellőképp felfűteni, a molekulák kifagytak és a beengedés egyáltalán nem működött. Hogy jobb hőkontaktust biztosítsunk a fűtőszál és a kapilláris fala között, a termokoax kábelt rugószerűen feltekerve helyeztük el a kapilláris belsejében. Az áramkört egy kis ellenállású teflon szigetelésű drót zárja, ami a kapilláris külsején fut fel szintén feltekerve. Ez egy távtartóként is szolgál, ami biztosítja, hogy ne kerüljön hőkontaktusba a kapilláris a folyékony hélium hőmérsékletű mintatartó falával. A fűtést egy változtatható tápegységgel szabályozzuk és a kapilláris két végén elhelyezett hőmérőkkel figyeljük, hogy sikerült-e elérni a kívánt hőmérsékletet.

3.3.2. Szorpciós pumpa fejlesztése

A mintatérben már a kezdeti mérések során is helyet kapott egy kis mennyiségű zeolit. Erre főként a H_2 megkötése miatt van szükség, mivel a nagyobb molekulák jelenlétét a

szivattyúkkal történő leszívás és a kriogenikus vákuum megszünteti, de a H_2 -re a turbomolekuláris szivattyú végvákuuma rosszabb és a kifagyás mellett még véges gőznyomása is van.

A fűtés elkezdése után azonban sokszor tapasztaltuk a kontaktus hidrogénes elszennyeződését. Ezt a tesztméréseinkben 4.2K-en nem tapasztaltuk, minden esetben szükség volt valamilyen mértékű fűtésre, így lehetséges hibaforrásként felmerült a szorpciós pumpa. Elképzelhető ugyanis, hogy a fűtés hatására pont céljával ellenkező hatást érünk el, mivel alacsony hőmérsékleten igaz, hogy jól megköti a hidrogént (ezt mutatja az is, hogy ekkor tiszta volt a kontaktus), de ha véletlenül hőkontaktusba kerül a kapilláris, tehát magát a zeolitot is elkezdjük fűteni akkor elérhetünk olyan hőmérsékletet, ahol a szorpciós pumpa kiengedi magából a megkötött H_2 -t. Először, hogy ezt a hibaforrást megszüntessük, eltávolítottuk a szorpciós pumpát, de ez nem hozta a kívánt eredményt. Végző megoldásként egy új vákuumtömör lezárókupak gyártása mellett döntöttünk (3.6. ábra), aminek az aljában kap helyet a korábbinál lényegesen nagyobb mennyiségű zeolit egy rácson fedéllel lezárva.



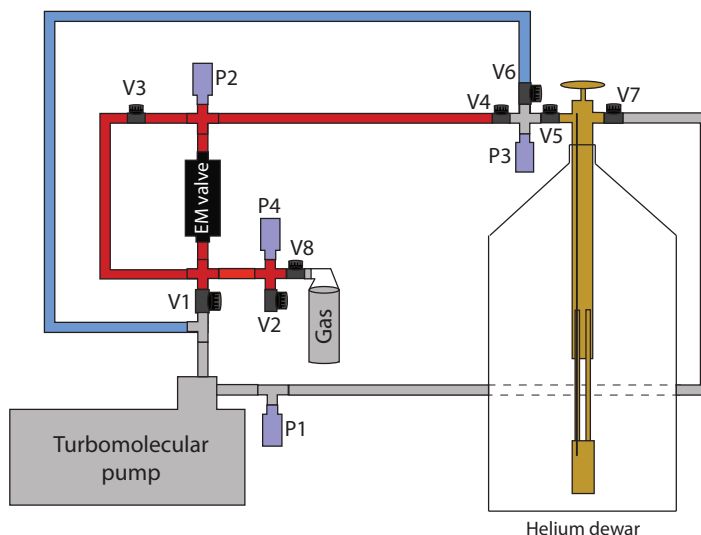
3.6. ábra. Az ábrán az új mintatartó új kupakkal lezárt mintatere látható. A kupak végében helyezkedik el a zeolit, melyet egy kilyuggatott rézlap zár le.

Ez az elrendezés sokkal biztonságosabb mint a korábban alkalmazott, mivel itt a szorpciós pumpa a kupakkal van nagyon jó hőkontaktusban, a kupak pedig közvetlen érintkezik a folyékony héliummal, ebből kifolyólag biztosak lehetünk benne, hogy nem tudjuk kifűteni a zeolitot.

3.3.3. Vákuumrendszer fejlesztése

A mintatartóra csatlakozó vákuumrendszer kettős feladatot lát el. Egyrészt a molekulák beengedése előtti kellő tisztaság elérése és megtartása érdekében alkalmazott leszívási

folyamatot, másrészt magát a molekula beengedést is ezzel a rendszerrel végezzük. A fejlesztések során célunk volt mindkét funkció működésében való javulás elérése. A vákuumrendszer sematikus ábrája a 3.7. ábrán, fényképe pedig a 3.8. ábrán látható.

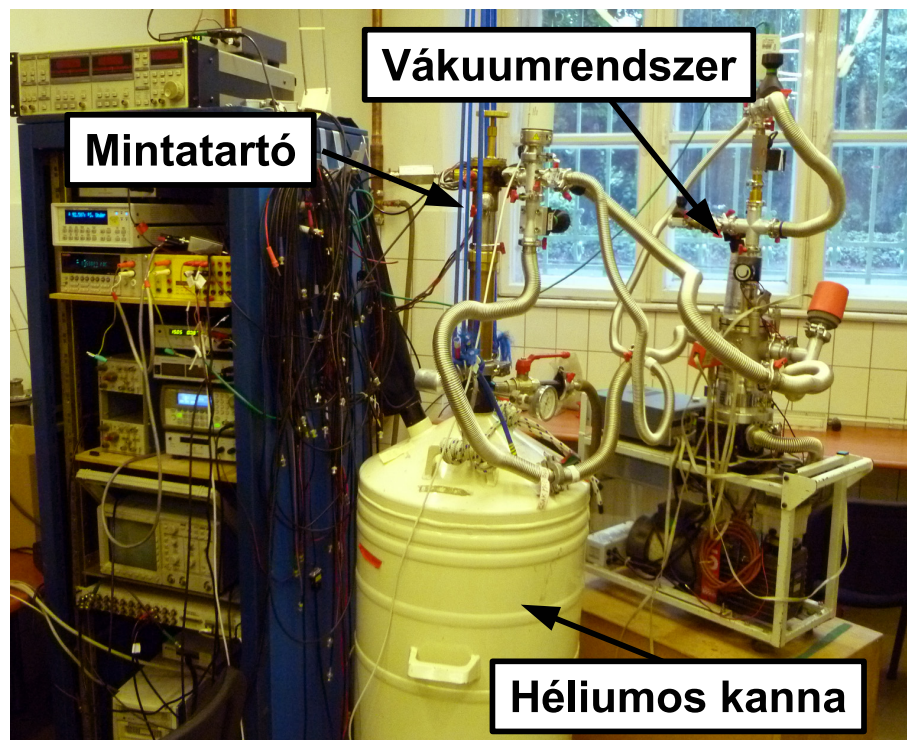


3.7. ábra. Az újonnan épített vákuumrendszer. A pirossal jelölt szakasz a molekulák bejuttatását szolgáló rész, ahol megtalálható a gáztartály és az elektromágneses szelep is. A világoskék és szürke részek a leszívóágak, ezek közül előbbi a kapillárist, míg utóbbi a mintateret köti össze közvetlenül a turbomolekuláris szivattyúval. A rendszeren elhelyezett nyomásmérőket P, a csapokat pedig V betűvel jelöljük.

A korábbi rendszerhez képest a folyamatok jobb tisztaságának érdekében a régi csövek, elágazások és csapok nagy részét újakra cseréltük, a megmaradt elemeket pedig felpolíroztattuk, hogy ezzel is javítsuk a rendszer vákuumtömörtségét. Ezeket az alkatrészeket csak ennél a mérőrendszernél használjuk, hogy minimalizáljuk az elszennyeződés lehetőségét. Ennek a fejlesztésnek a részeként a jobb leszívhatóság érdekében egy új ágat is beépítettünk, mellyel a kapillárist közvetlenül a turbomolekuláris szivattyúval tudjuk leszívni (3.7. ábrán késsel jelölt csőszakasz). Így érte el az összeállítás a végleges formáját (3.7. és 3.8. ábra).

A mintatartó leszívását a szürke körrel közvetlenül végezzük, a kék kör pedig ahogy azt az előbb említettem a kapillárisnál szolgál ugyan erre a feladatra. A pirossal jelölt részek a molekula beengedésben vesznek részt, de a leszívási folyamat alatt ez a szakasz is teljesen nyitott. Ebben a körben helyezkedik el a nagy tisztaságú gáztartály és a finom adagolást biztosító elektromágneses szelep. A túlzott molekula mennyiség eltávolítására egy csatlakozó csomagtű is helyet kapott, amire külső rotációs szivattyút köthetünk. A csapok helyeit V betűkkel, a nyomásmérőket pedig P betűkkel jelöljük.

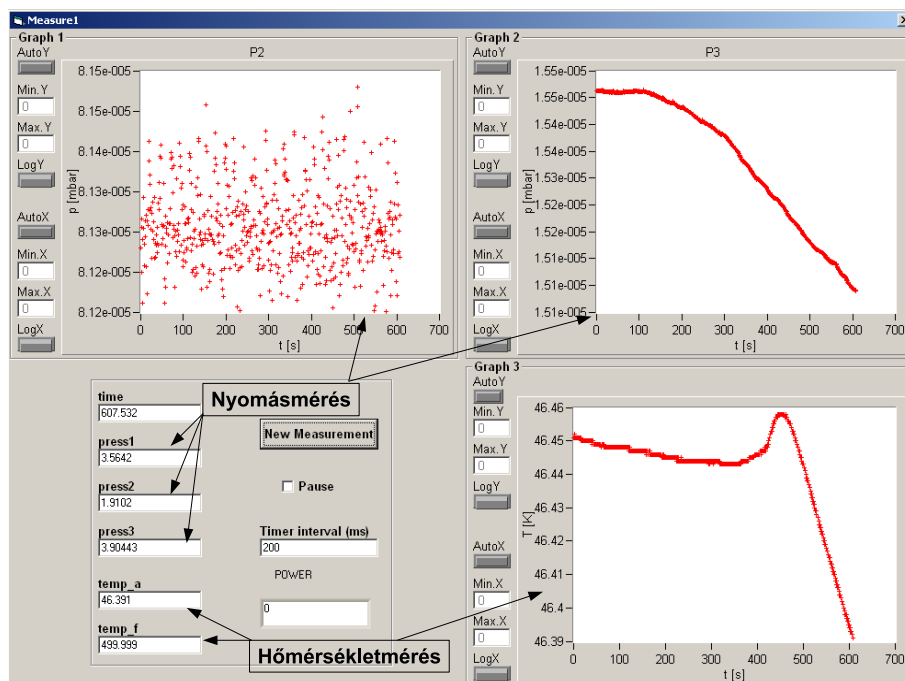
A rendszeren végzett fejlesztés részeként a nyomásmérés pontosságában is javulást ér-



3.8. ábra. Az újonnan épített vákuumrendszer fényképe a héliumos kannába merített mintatartóval együtt. Baloldalt a mérés folyamán használt elektronikai berendezések láthatók.

tünk el. Korábban a nyomásmérés csak a beengedési folyamat kontrollálását szolgálta, mivel a molekulamentes rendszerben a leszívás és a kriogenikus vákuum hatására olyan alacsony nyomásérték alakult ki, hogy a nyomásmérők elérték mérési tartományuk minimumát. Ezért, hogy a tiszta rendszer nyomásértékeit is követni tudjuk alacsonyabb tartományban mérni képes eszközt szereltünk be, így ellenőrizni tudjuk a leszívás hatékonyságát is. A nyomásértékek, valamint a hőmérsékletek rögzítésére egy mérőprogramot is készítettem (3.9. ábra), ami a mérések alatt a háttérben fut, így egy adott pillanatbeli paraméterek bármikor ellenőrizhetők és akár később visszakereshetők.

A felsorolt eszközöket érintő fejlesztések mellett a leszívás módszerét is tökéletesítettük. A kapilláris fűtése mellett a mintatartót egy másik ponton is tudjuk fűteni. Ez a vákuumtömör kupak aljára tekert termokoax kábellel valósítható meg. Ezekkel a teljes mintatartót körülbelül 130-150°C-ra fűtjük a leszívási folyamat közben. Ennek az eljárásnak köszönhetően a megkötődött gázok könnyebben kibocsájtódnak, így nagyobb végvákuum érhető el pár nap alatt, mint korábban egy hetes szívással. Ezen kívül még az új, hosszabb csövek és a megfelelő elhelyezkedésnek köszönhetően a mintatartót úgy tudjuk a héliumos kannába meríteni, hogy közben nem kell leállítani a leszívást, így ezzel is nagy mértékű javulás érhető el a tisztaságban.



3.9. ábra. A nyomás és hőmérséklet értékek követésére és rögzítésére szolgáló saját készítésű mérőprogram. Az adatok a három panelen grafikus, valamint a képernyő bal oldalán szám formátumban is megjeleníthetők.

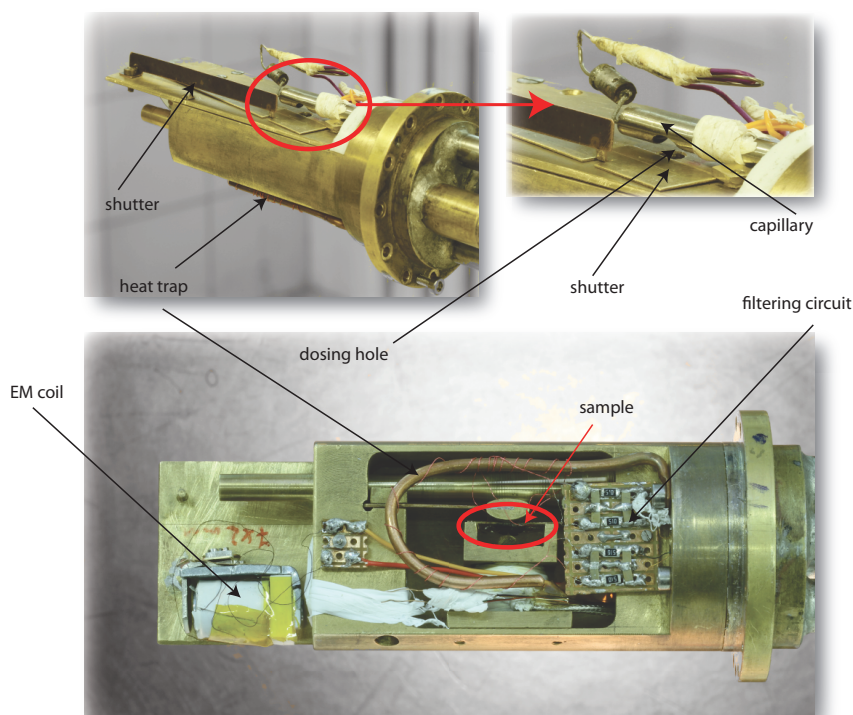
3.3.4. Elektromágneses zár

További fejlesztésként, a még megbízhatóbban szennyeződésmentes mérések elérése érdekében a mintatartó azon részeit, melyek a fűtés hatására molekulákat bocsájthatnak ki magukból megpróbáltuk szeparálni a mintától. Ez főként a kapillárisra értendő, amiből a molekulák a korábbi rendszerben egy lyukon keresztül juthattak a kontaktusba közvetlen, valamint a kupak aljának irányából kerülő úton.

A szeparációra irányuló fejlesztést két változtatás jelentette. Egyik a már említett új kupak készítéséhez kapcsolódik, mely részeként úgy alakítottuk ki az elhelyezett zeolitot, hogy abban található egy mélyedés amibe egy rézlap lóg bele. Ez a rézlap nem ér hozzá magához a zeolithoz a hőkontaktus elkerülése miatt, de mivel csak kis rés és nem egyenes útvonal marad szabadon jól elkülöníti a mintatér kapilláris és minta felőli oldalát (3.10. ábra).

A másik megoldás, amivel a közvetlen kapcsolatot szüntettük meg már egy jóval összetettebb és több tervezést igénylő feladat volt. Ide egy olyan lezárást kellett behelyezni, ami a kívánt molekulák bejuttatásakor megszüntethető, így a szabad út által megteremtve a kontaktusba beépülés lehetőségét. Erre a célra egy zárat (3.10. ábra) terveztünk és gyártottunk le a laboratóriumban. Az elektromágnest egy teflon csévetestre (az alacsony hőmérséklet elviselése miatt) felsodort 60 mikronos vezetékből készítettük, a vasmagot pedig egy reléből szereltük ki. A tervezésnél figyelembe kellett vennünk, hogy egy vi-

szonylag nagy mozgást kell végezni a lyuk teljes kinyitásához (kb. 4mm), de a beépíthető elektromágnes a méretbeli korlátozások miatt csak kis mozgást tesz lehetővé. Ezért egy körülbelül 1:4-es áttételt kellett alkalmaznunk, ami kihasználja szinte a mintatér teljes hosszát. Ahhoz, hogy a zár megfelelő biztonsággal működjön, tehát amikor nincs molekula beeresztés, teljesen elzárja a lyukat, egy erős rugót kellett alkalmazni, ami visszatéríti alaphelyzetbe a nyelvet. Az elektromágnesnek ennek a rugónak az erejét kellett legyőznie, ami impulzus üzemű működtetéssel vált lehetővé.



3.10. ábra. A fényképeken a mintatartó alsó fele látható a saját tervezésű elektromágneses zárral együtt. A zár a minta és a kapilláris oldalát egybenyitó lyuk (pirossal bekarikázott rész) oldható lezárására készült. A méretbeli korlátok miatt egy nagy áttételt kellett készítenünk, hogy a kis mozgásra képes elektromágnes megfelelően elzárja és kinyissa a lyukat.

Az elektromágneses zár működését minden minta behelyezés közben leellenőrizzük, a mérés közbeni nyitást és záródást pedig jellegzetes kattanó hangok kísérik, így könnyen megállapítható, hogy megfelelően működik-e az eszköz.

3.4. Molekulaadagoló rendszer tesztelése

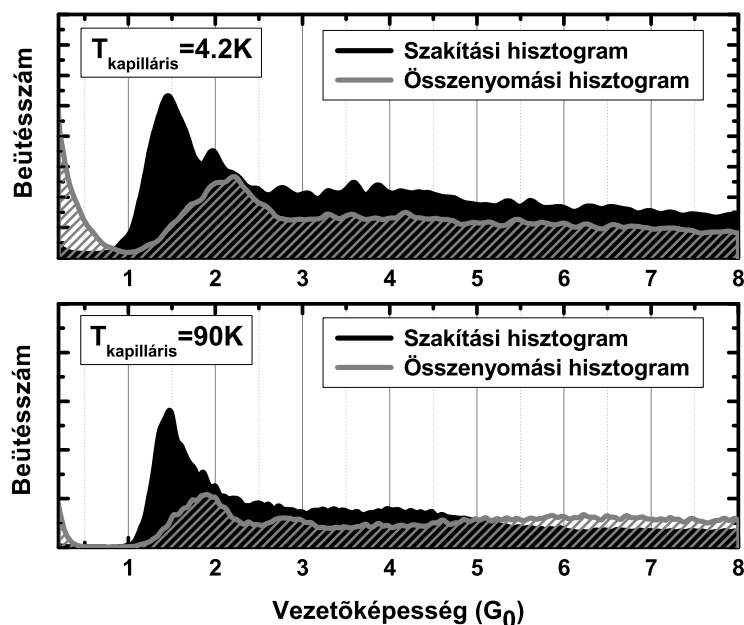
A dolgozat ezen részében az előbb leírt mérőrendszer fejlesztése közben és után végzett tesztmérések folyamatát és eredményeit ismertetem. A tesztmérések mutatják meg, hogy

jutottunk el a kezdeti rendszert jellemző könnyen elszennyeződő kontaktusoktól a stabil, reprodukálható molekuláris mérésekig. Ennek bemutatására a molekulák jelenlétét leglátványosabb módon jelző vezetőképesség hisztogramokat használok. Ezen kívül áttekintjük a mérési folyamat főbb lépéseit, mint például a molekulák mintatérbe juttatása.

A mérések közvetlen előkészítése a mintatartó vákuumrendszerre való csatlakoztatásával indul, ami a minta behelyezése után történik meg. Ekkor kezdjük meg a tisztítást szolgáló leszívási folyamatot. Ilyenkor a 3.7. ábrán látható rendszeren a V2, V4 és V8-as kivételével minden csap nyitva van. Később, a turbomolekuláris szivattyú elindulása után felfűtjük a rendszert 130-150°C-os hőmérsékletre, egyrészt a kapillárison keresztül (15-19 W teljesítménnyel), másrészt a kupak külsejére szerelt fűtéssel (17W-os teljesítménnyel). A mérések ütemezésétől függően ezt 1-2 naptól akár egy hétig terjedő intervallumban végezzük, a kialakuló nyomás a turbomolekuláris szivattyú nyomásmérője szerint jellemzően 10^{-5} mbar (hosszabb szívásnál akár 10^{-6} mbar), ami a fűtés lekapcsolása után még 1-2 nagyságrendet csökken. A héliumos kannába helyezés előtt előhűtés céljából rövid időre a mintatartó egy részét folyékony nitrogénbe engedjük, majd a héliumba helyezés után körülbelül fél napot várunk, hogy termalizálódjon a rendszer. A mintatérben ekkor a kriogenikus vákuum lesz a meghatározó, de a kapilláris felsőbb részének és a vákuumrendszer tisztaságának érdekében a leszívást folyamatosan végezzük.

Ezen előkészületek után kezdjük meg a mérést, ami elsőként minden esetben vezetőképesség hisztogramok felvételét jelenti. A héliumba helyezés miatt az egész mintatartó, beleértve a kapillárist is lehűl 4.2K-es hőmérsékletre. Ekkor a mért nyomások a korábban megszokott alacsony értéket mutatják, a mintatérben a molekulák kifagytak és a H_2 jelenléte is alacsony a leszívási folyamat és zeolit miatt. Az ilyenkor végzett mérések körülményei tulajdonképpen megegyeznek a régebbi, kapilláris nélküli mérésekével. Ezt nagyrészt alátámasztják teszt méréseink is, ekkor többnyire a tiszta anyag hisztogramját látjuk, ami akár több nap után is stabilan, szennyeződés mentesen mérhető (3.11. ábra). Ha megpróbálunk elvégezni egy beengedési folyamatot, még nagy mennyiségű CO esetén sem jelentkezik semmilyen molekuláris effektus. Itt azonban meg kell említeni azokat a méréseket is, amikor a leszívási folyamat rövide, vagy valamelyik tömítés hibája miatt nem tudtuk elérni a kellő tisztaságot és megjelent a H_2 szennyezés.

Miután 1-2 órán át hisztogramok felvételével meggyőződünk a kontaktus tisztaságáról alacsony hőmérsékleten folytatásként lassú fűtés mellett is elvégezzük a vizsgálatot. Ekkor már jóval nagyobb az esély az elszennyeződésre, mivel a fűtés hatására az imént említett körülmények változnak és már egyéb molekulák is véges gőznyomással rendelkezhetnek. A beengedési hőmérséklet beállításánál két fontos szempontot kell figyelembe vennünk: el kell érni a CO fagyás (68K) és forráspontját (81K) a kapilláris teljes hosszában, de a szükségesséől ne legyen sokkal magasabb a hőmérséklet, mivel ekkor az elszennyeződés valószínűsége is jóval nagyobb (egyéb molekulát mennyisége és mozgékonyasága megnő). A korábbi tesztek során már megállapítottuk, hogy a legalacsonyabb hőmérséklet aminél

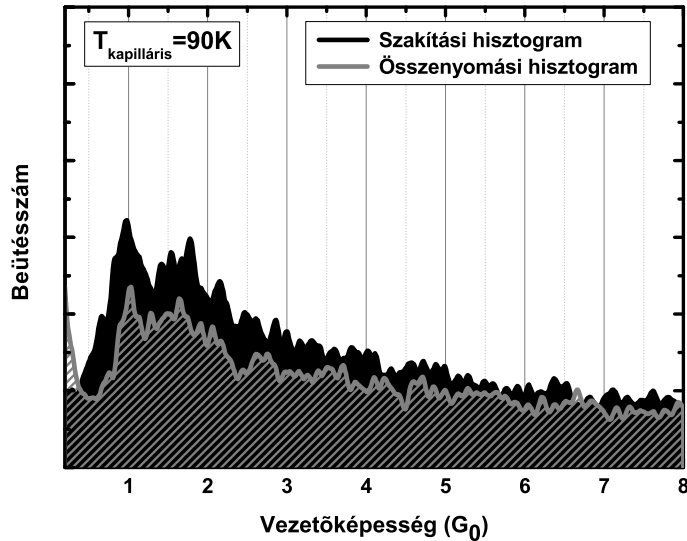


3.11. ábra. Tisza platina hisztogramok különböző kapilláris hőmérsékleten (ábrán feltüntetett értékek). Megfelelő idejű leszívás és tiszta rendszer esetén ideális esetben ilyen hisztogramokat mérünk egészen a célzott molekula bejuttatásig.

létrehozható a CO molekuláris kontaktus 90K környékén van. Valószínűleg ekkor a kapilláris hőmérséklete nagyrészt teljes hosszában eléri a kellő mértéket, így sehol sem fagynak ki a CO molekulák. Ez az esetek többségében valóban így történik és ezen az ideális (molekula bejutást lehetővé tevő, de lehető legalacsonyabb) hőmérsékleten tudjuk elvégezni a folyamatot, de korábban már tapasztaltuk azt is, hogy néha még a szokásosnál jóval nagyobb molekula mennyiség sem ad effektust. Ezt annak tudtuk be, hogy valószínűleg mégis maradhatnak a kapillárisnak alacsonyabb hőmérsékletű részei amire kifagyhatnak a molekulák és szélsőséges esetben megakadályozhatják a kontaktus kialakulását. További hőmérséklet emeléssel (120K) már elérhető volt, hogy szinte teljes biztonsággal a kapilláris minden része a megfelelő hőmérsékletű legyen.

Ezek alapján a beengedési folyamat alatt a hőmérsékletet CO esetén 90K-re állítjuk be, amennyiben pedig ezen az értéken nem tapasztalunk molekuláris effektust lassú fűtéssel szem előtt tartva a két fő szempontot magasabb hőmérsékleteken próbálkozunk. Ezért a tisztaság ellenőrzését is 90-120K-es tartományban végezzük el (3.11. ábra). Ez egy legalább 2 órás, de esetenként akár fél napos folyamat is lehet, mialatt teszteljük a rendszert egy imitált (gáz tényleges bejuttatása nélküli) beengedéssel is. Az ilyen alapos ellenőrzésre azért van szükség, mert későbbiekben szeretnénk olyan molekulákat is vizsgálni, melyekről adott esetben semmi korábbi mérési eredmény (és szimuláció) nem áll rendelkezésünkre, tehát nagy biztonsággal meg kell tudnunk állapítani, hogy milyen mo-

lekula jutott a kontaktusba. Ezt az ellenőrzési folyamatot minden mérésnél elvégezzük, ezt az is indokolja, hogy még az új, fejlesztett rendszernél sem lehetünk mindig biztosak a szennyeződésmentességben, mint ahogy azt pár teszt mérésünk is mutatja (3.12. ábra). Az esetek többségében viszont átmegy a tesztfolyamaton a rendszer, így a hőmérsékletet 90K-en tartva megkezdődhet a molekula adagolás.



3.12. ábra. Egy hidrogénnel szennyezett kontaktus jellemző hisztogramja a beengedéshez használt 90K-es kapilláris hőmérséklet mellett. Látható az 1G₀-nál megjelenő csúcs, de ez nem olyan szép, mint amikor célzottan, megfelelő mennyiséget juttatunk be (3.5. ábra).

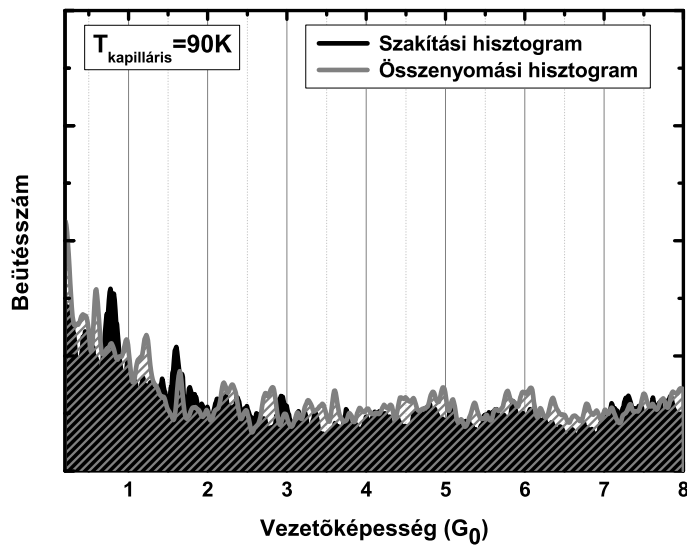
3.4.1. Molekula beeresztés folyamata

Az eljárás alatt a hisztogram mérő programmal folyamatosan vesszük fel az adatokat (ezzel figyeljük a molekula megjelenését), miközben egy másik programmal (3.9. ábra) mérjük és rögzítjük a nyomásértékeket (ekkor a legfontosabb érték a mintatartó tetejénél mért $p_3 = 2 - 5 \cdot 10^{-5} \text{ mbar}$). A beengedés megkezdésekor elzárjuk a V1 és V3 csapokat is (ekkor V1, V2, V3, V4, V8 zárva) és a gáztartályból a P4-es nyomásmérőt figyelve meghatározott mennyiségű molekulát juttatunk az EM-szelep előtti térrészbe ($p_4 = 100 \text{ mbar}$, $V_4 = 517 \text{ cm}^3$). Ezután, a már előzőleg beállított szeleppel rövid pulzusokkal (80ms szélességű, 18V amplitúdójú) tudjuk tovább engedni a molekulákat a mintatér felé. A szelepre jellemzően két pulzust adunk és figyeljük a P2-es nyomásértéket, ami jelzi a molekulák megjelenését a szelep után ($p_2^{\text{kezdeti}} = 8 \cdot 10^{-5} \rightarrow p_2^{\text{vegleges}} = 4 \cdot 10^{-2}$, $V_2 = 360 \text{ cm}^3$). Ha elértük a kívánt nyomást, elzárjuk a V5, V6-os csapokat is (V7 kivételével minden csap zárva), majd bezsilipelünk egy adag gázt a mintatartóba. Ezt úgy tesszük meg, hogy

kinyitjuk, majd elzárjuk a V4-es csapot, így a V4, V5, V6 csapokkal lezárt térrészbe ($p_3^{kezdeti} = 2 - 5 \cdot 10^{-5} \rightarrow p_3^{vegleges} = 3.6 \cdot 10^{-2} \text{ mbar}$, $V_3 = 59 \text{ cm}^3$) kerülnek a molekulák. A V5-öt kinyitva pedig a kriogenikus vákuum miatt a mintatér magába szívja ezt a mennyiséget, amíg a csapot újra el nem zárjuk. Ezt a P3-as nyomásmérővel tudjuk kontrollálni.

Ezzel a molekulákat bejuttattuk a kapillárisba, ahol a megfelelő hőmérséklet (90-100K) miatt nem fagynak ki és így le tudnak jutni a mintatérbe. Itt viszont még nem érik el a mintát, mivel az el van zárva a kapilláris kijáratától. Ekkor tudjuk elvégezni a molekulák finom adagolását az elektromágneses zárra adott rövid impulzusokkal (200ms szélesség 22V amplitúdó). Általában az előbb említett gázmennyiségnél 4-5-szöri elektromágneses zár nyitás után jelenik meg molekula a kontaktusban. Ha ez mégsem történne meg, további nyitásokat végzünk és esetleg a kapilláris hőmérsékletének lassú emelését is megkezdjük. Ilyenkor előfordulhat az elszennyeződés ellentettje, hogy nem tudunk molekuláris kontaktust létrehozni, de megfelelő fűtéssel ez kiküszöbölhető.

Egy sikeresnek mondható beeresztési folyamat végén a megfelelő molekula (esetünkben CO) beépül az elektródák közé így kialakítva a molekuláris kontaktust, lényeges változást eredményezve a vezetési tulajdonságokban (3.5. ábra). A mérés folytatásaként molekuláris hisztogramokat veszünk föl, akár több 10-100 ezer szakításnak kitéve a molekuláris kontaktust vizsgáljuk az időbeli stabilitását és kontrolláltságát.



3.13. ábra. Ha sok molekula jutott a mintatérbe, a hisztogramok elkent jellegű alakúak lesznek. Ilyenkor a hőmérséklet csökkentésével vagy a mintán eső feszültség növelésével tisztítható a kontaktus. A hisztogram 90K-es kapilláris hőmérsékletnél készült.

A megjelenést követően tesztméréseink tanulsága szerint idővel elindul némi tisztulási

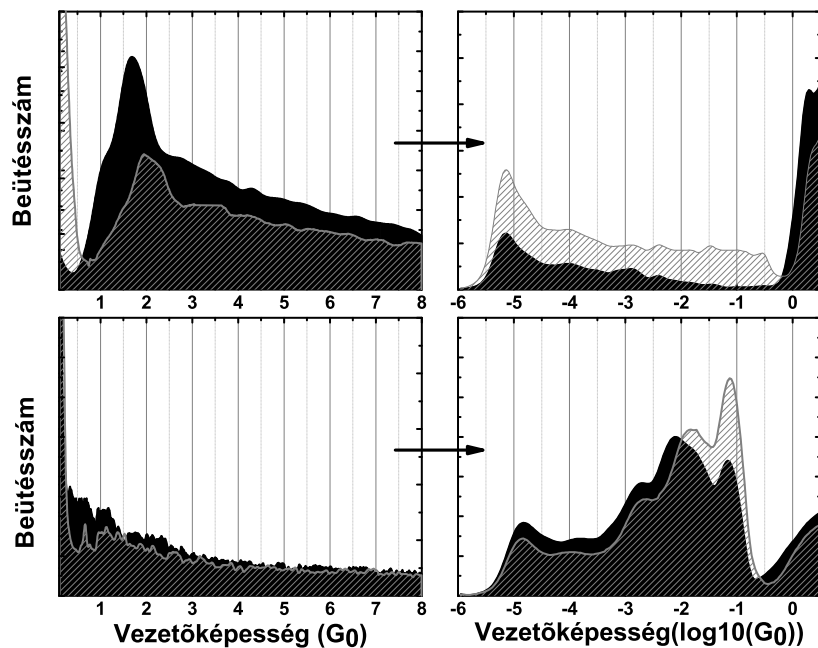
folyamat, ami a hőmérséklet emelésével, vagy további molekula beengedéssel (elektromágneses zár nyitása által) visszafordítható. Ezen kívül ha a hisztogramokon túl sok molekula jelenlétére utaló jeleket tapasztalunk (3.13. ábra), a hőmérséklet csökkentésével valamint a mintán eső feszültség növelésével kis mértékű tisztítás végezhető, mivel a nagy feszültség a molekula deszorpciójához vezet.

Későbbiekben megpróbálkoztunk nagyobb mechanikai stabilitást igénylő mérésekkel is, amihez csökkentettük a fűtés intenzitását. Tapasztalataink szerint jelentősebb hőmérséklet csökkenés esetén a kontaktus molekula mennyiségtől függően kitisztulhat, de újbóli felfűtés hatására újra létrehozható a molekuláris effektus.

A tesztmérések tanulsága alapján elmondható, hogy a kialakított rendszer alkalmas nagy biztonsággal a kívánt molekuláris kontaktus létrehozására és annak időben való megtartására akár több 10-100 ezer szakítási folyamaton keresztül. Ehhez viszont egy alapos vizsgálatnak kell megelőznie a tényleges molekuláris mérést, mely során meggyőződünk a szennyeződésmentességről. Az ilyen módon kialakított kontaktusokon lehetőség nyílik további céljaink közt szereplő, a hisztogramok felvételén túlmutató mérések elvégzésére is.

3.5. Alacsony vezetőképességű mérések

Jellemzően az általunk vizsgált molekulák a használt fém egyatomos kontaktusának vezetőképességében is látható változást okoznak, mint például a Pt egyatomos csúcs eltolódása $Pt-H_2$ kontaktus esetén (2.6. ábra). De a nagyobb szerves molekulák ettől lényegesen rosszabb vezetők így az általuk képzett csúcsokat kisebb vezetőképesség tartományban várjuk [3], ami több nagyságrendet ölel át, ez azt jelenti, hogy akár a $10^{-5} - 10^{-4} G_0$ -os tartományban is kell méréseket végezni. Emellett viszont szeretnénk látni még a vezetőkűnk egyatomos kontaktusának megfelelő vezetőképességet is, ami pedig általában $1 - 2 G_0$ között van. Ahhoz, hogy ezeket a követelményeket teljesíteni tudjuk egy több csatornás áramerősítő építettünk a mérőrendszerbe, melyet speciálisan a mérőrendszerünkhöz illesztve dr. Mészáros Gábor készített az MTA Központi Kémiai Kutatóintézetében. Az erősítő működésének lényege, hogy egyidejűleg 5 különböző erősítésben gyűjti az adatokat, így amikor a vezetőképesség már olyan kis mértékű, hogy a mért áram az egyik erősítés alsó tartományába esik (ahol már nagyon zajosak az adatok), megfelelő utómunkával ekkor az egyel nagyobb erősítés által mért értékeket vesszük figyelembe, amik még a jól működő nagy mértékű zajoktól mentes tartományba esnek. Fordított esetben, ha egy erősítés telítésbe megy, a mért értékeket az egyel kisebb csatorna szolgáltatja. Az új áramerősítővel végzett méréseink még tesztfázisban vannak, ezalatt vizsgáltunk tiszta és molekuláris kontaktusokat (3.14. ábra). Várakozásaink szerint a tiszta kontaktus esetén alacsony vezetőképesség tartományban nem jelennek meg csúcsok a hisztogramokon. Molekulák bejuttatása után viszont jelentős számú beütést várunk ebben a tartományban.



3.14. ábra. A felső sorban tiszta platina kontaktus lineáris (baloldalon) és logaritmus(jobboldalon) hisztogramjai láthatók. Ekkor (és hasonlóan szép molekuláris csúcsok megjelenésekor) a logaritmikus hisztogramokon nem jelenik meg számottevő effektus, csak az alagút tartománynak megfelelő háttér, a $10^{-5}G_0$ -nál megjelenő csúcs az erősítő méréshatárának szélét jelzi. Az alsó sorban egy sok molekulát tartalmazó kontaktus hisztogramjai szerepelnek. A lineáris hisztogram elkent, információ nélküli, viszont itt már láthatunk csúcsokat logaritmikus hisztogramon.

Ezt a méréseink részben igazolják, annyi különbséggel, hogy amikor az egyatomos vezetőképesség körül szép molekula csúcsokat látunk, akkor a logaritmikus hisztogram a tiszta kontaktuséra hasonlít. Csúcsok megjelenését csak sok molekula jelenléte esetén tapasztaljuk, amikor a sima hisztogram teljesen elkent. Későbbi méréseim egyik célja ennek az effektusnak a vizsgálata lesz.

4. fejezet

Pt-CO molekuláris kontaktusok részletes statisztikai vizsgálata

Ebben a fejezetben a fejlesztett molekulaadagoló rendszerrel kialakított Pt-CO molekuláris kontaktusok méréseit és analízisét mutatom be. A korábbiakban kísérletileg csak a Pt-CO kontaktusok vezetőképesség hisztogramja volt ismert, amelyből csak a két új molekuláris konfiguráció megjelenése és vezetőképessége állapítható meg [13] [14]. A molekuláris konfigurációk geometriájának megértéséhez további analízisre van szükség. Ennek érdekében a Pt-CO kontaktusok vezetőképesség görbéit a 2. fejezetben ismertetett, vezetőképesség hisztogramokon túlmutató plató hosszúság analízissel, 2D hisztogramok segítségével, és korrelációs analízissel tanulmányozom. Ezen kiértékelések alapján egyértelműen megállapítható, hogy a molekuláris kontaktusok kialakulása után is húzható Pt atomokat és CO molekulákat is tartalmazó lánc. Az eredményeket *ab initio* számolásokkal [15] összevetve a kialakuló atomi konfigurációk geometriája nagy pontossággal beazonosítható.

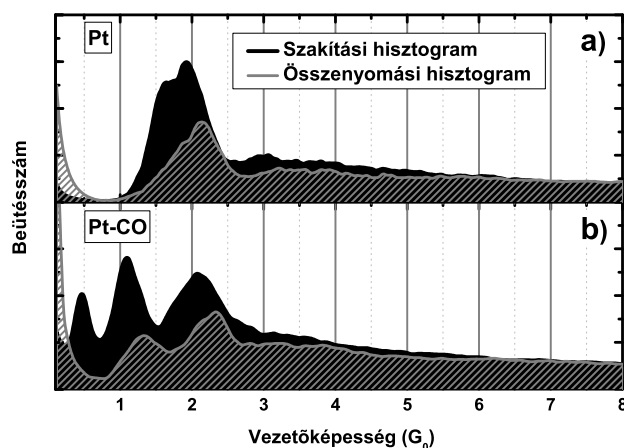
4.1. Vezetőképesség hisztogramok és platóhosszúság analízis

4.1.1. Tiszta platina kontaktusok

Tiszta Pt kontaktuson az atomi láncképződés megjelenése az irodalomból jól ismert és általunk is sokszor megfigyelt effektusnak számított. Mielőtt rátérnénk a Pt-CO kontaktus részletes tárgyalására, referenciaként megvizsgáljuk a tiszta Pt kontaktus viselkedését és az atomi lánchúzás jelenségét.

A Pt kontaktusok vezetőképesség hisztogramjait megvizsgálva fellelhetők rajtuk a láncképződésre utaló jelek. Ezeket láthatjuk a 4.1./a ábrán is, melyen külön a széthúzási és összenyomási hisztogramokat tüntettük fel. Előbbi esetén elszakadás előtt egy széles csúcs jelentkezik, melyen belül két alcsúcsot azonosíthatunk $1.5G_0$ és $2G_0$ környékén.

Az összenyomáskor ehelyett egy jóval határozottabb csúcsot láthatunk némivel $2G_0$ fölött, melynek magassága is jóval kisebb, mint a széthúzásra tapasztaltak. Az, hogy a szakítási hisztogram elszakadás előtti csúcsa jelentősen magasabb, mint az összenyomás esetén, már önmagában jele az atomi láncképződésnek, mivel a széthúzás közben a láncok révén egy hosszú plató alakul ki (sok beütést adva), azonban ezek az atomok elszakadás után visszarelaxálnak az elektródára, így összenyomáskor csak rövid platót kapunk. A láncképződés egyértelmű kimutatásához azonban platóhosszúság analízisre van szükség (lásd 2. fejezet).

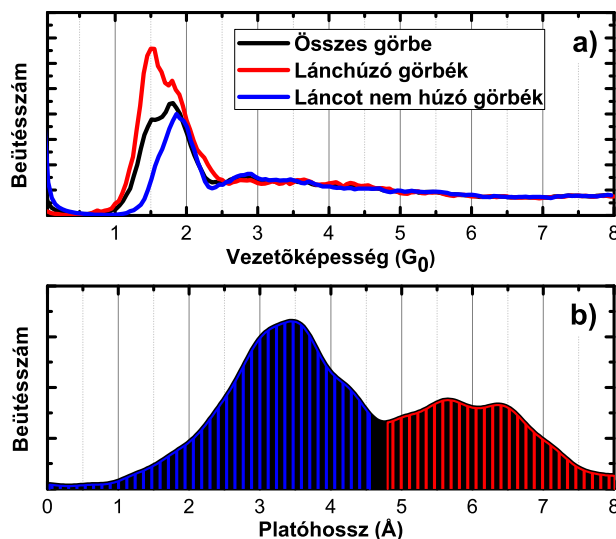


4.1. ábra. Felül a tiszta Pt, alul egy molekuláris Pt-CO kontaktus szakítási és összenyomási vezetőképesség hisztogramjai láthatók.

A tiszta Pt 4.1./a ábrán látható vezetőképesség hisztogramjához tartozó platóhosszúság hisztogram a 4.2./b ábrán szerepel. Itt valóban a lánchúzás egyértelmű jeleit láthatjuk, ugyanis megjelennek ekvidisztáns távolságban elhelyezkedő csúcsok. Ahhoz, hogy több információt tudjunk meg az effektusról érdemes valamilyen szelektálást végezni a szakítási görbékre és megvizsgálni hogyan változik a vezetőképesség hisztogram.

A 4.2./a ábrán ilyen szelektációs eljárások szerint készült úgynevezett feltételes hisztogramokat láthatunk. A görbék kiválogatását a platóhosszúság hisztogram csúcsai alapján végeztük. Két halmazt választottunk szét: lánchúzást nem mutató görbék, amiket az első csúccsal (4.2./b ábra kék szín), valamint lánchúzást mutató szakítási folyamatok, melyeket pedig a második csúccsal (4.2./b ábra piros szín) azonosítottunk. Szembetűnő különbség látható a két szelekció között: a lánchúzó görbékre (piros) az alacsonyabb vezetőképesség értékű alcsúcs jelentősen megerősödik, míg a láncot nem húzó görbékre (kék) ez a tartomány lecsökken. Ezt figyelembe véve, a széthúzási hisztogram megjelenő $1.5 - 1.8G_0$ -as tartománya a lánchúzó görbékkel, míg az e fölötti tartomány az egyatomos kontaktussal azonosítható. Ebből megállapítható az is, hogy összenyomáskor azért csak a $2G_0$ -as

csúcs látható, mert az összenyomás során értelemszerűen csak az egyatomos kontaktusok megjelenését tapasztaljuk, a több atomos lánchúzó konfigurációkét nem.



4.2. ábra. Tiszta Pt kontaktus vezetőképesség (a) és platóhosszúság (b) hisztogramja. Megfigyelhető, hogy ha kiválogatjuk a láncot húzó görbéket (piros), a csúcs alsóbb része megerősödik. A láncot nem húzó görbékre válogatva (kék) viszont az alacsonyabb vezetőképességű tartományban lényegesen kevesebb beütést kapunk, és így az ilyen görbék szakítási hisztogramja az egész adatsor összenyomási hisztogramjára (4.1. /a ábra) hasonlít.

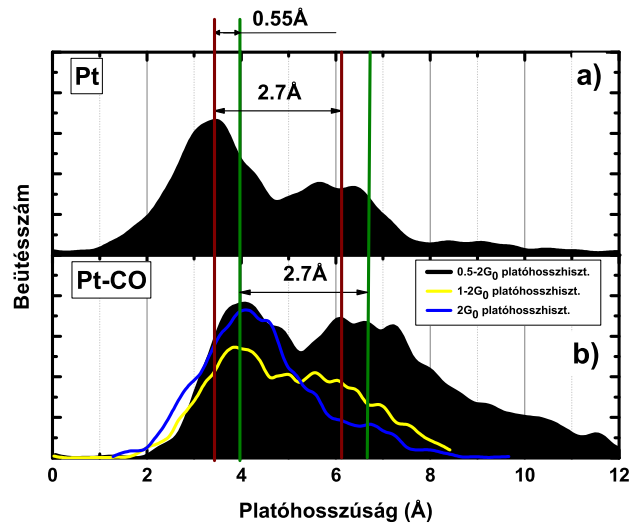
4.1.2. Pt-CO kontaktusok

A tiszta platina kontaktusok viselkedésének megértése után próbáljuk meg feltérképezni a Pt-CO kontaktusok viselkedését. Míg a tiszta anyagnál atomi láncokról beszélhetünk, egy molekulát is tartalmazó kontaktus már több lehetőséget rejt. Elképzelhető az elszakadt vezeték két vége közötti molekulahíd kialakulása, amely akár több orientációban is létrejöhet. Ezen kívül lehetséges olyan folyamat is, amiben a beépült molekulával húzunk atomi láncot. Ahhoz, hogy megállapításokat tegyünk az ilyen konfigurációkról a vezetőképesség görbék részletes vizsgálata szükséges. Ennek érdekében először a vezetőképesség hisztogramokat fogom alapos vizsgálat alá vetni, valamint elvégzem a kialakuló konfigurációk plató hosszúság analízisét.

A fentebb szereplő 4.1./b ábrán a Pt-CO széthúzási és összenyomási görbékre készült vezetőképesség hisztogramjai láthatók. A széthúzás során Tal és munkatársai által is megfigyelt [14] három csúcs (0.5 , 1 , $2G_0$) megjelenését tapasztaljuk. Ezek közül utóbbit ($2G_0$) a tiszta platinánál elvégzett elemzés alapján az egyatomos kontaktussal azonosítjuk és mivel $1.5G_0$ -nál nem látunk csúcsot, azt feltételezzük, hogy nem alakulnak ki tiszta Pt atomi láncok. A másik két 0.5 és $1G_0$ -nál megjelenő csúcs a molekuláris konfigurációknak felel-

tethető meg. A 4.1./b ábrán látható Pt-CO hisztogramok a molekulaadagoló rendszerünk segítségével a tiszta Pt kontaktushoz (4.1./a ábra) juttatott CO hatására alakultak ki. Így a tiszta és molekuláris kontaktusok mérése ugyan azon a mintán történt, ami lehetőséget ad arra, hogy a tiszta anyagon elvégzett elektróda távolság kalibrációt alkalmazzuk a Pt-CO kontaktusra is. Ezt a kalibrációt a Pt plató hosszúság hisztogramja alapján végeztük el, a megjelenő két csúcs távolságát vettük az atom-atom távolságnak, ami az általunk referenciaként használt elméleti számolás [15] alapján $2.7\text{\AA} \pm 0.05\text{\AA}$. Ennek a választásnak köszönhetően a kísérletileg mért elmozdulások közvetlenül összevethetők a [15] cikkben szereplő ab initio számítások elmozdulásskálájával

Érdeemes megvizsgálni a molekuláris kontaktusok plató hosszúság hisztogramjait is. A tiszta Pt esetében a vezetőképesség hisztogramban csak egy csúcs jelent meg, ezért egyértelmű volt, hogy az ennek megfelelő $1 - 2.4G_0$ -as vezetőképesség tartományon érdemes elkészítenünk a plató hosszúság hisztogramokat. A molekuláris kontaktusnál azonban már 3 csúcs jelentkezik, így többféleképp mérhetjük a plató hosszúság hisztogramokat.



4.3. ábra. Felül (a) egy tiszta Pt kontaktus plató hosszúság hisztogramja, Alul (b) a Pt-CO kontaktus különböző vezetőképesség tartományaira készített plató hosszúság hisztogramok. Kékkel jelölve a $2G_0$ -as csúcsra készített hisztogram, sárgával pedig a $1-2G_0$ -as csúcsok együttes plató hosszúság hisztogramja. A teljes tartomány, vagyis $0.5 - 2G_0$ -ra készült hisztogram feketével látható.

A 4.3. ábrán különböző intervallumok plató hosszúság hisztogramjait láthatjuk. Ha csak a $2G_0$ -as csúcsra tartozó platóhosszat mérjük, jól látható, hogy a hisztogramban csak egy csúcs jelenik meg (kék görbe). Ha bővítjük az intervallumot és bele vesszük az $1G_0$ -as csúcsot is, kicsit eltérő, de egyértelmű lánchúzást még nem mutató hisztogramot kapunk. Viszont ha mindkét molekuláris konfigurációt megengedjük, vagyis a $0.5 - 2G_0$ -as tartományban vizsgáljuk a plató hosszúság hisztogramot, egy szép lánchúzó jellegű plató

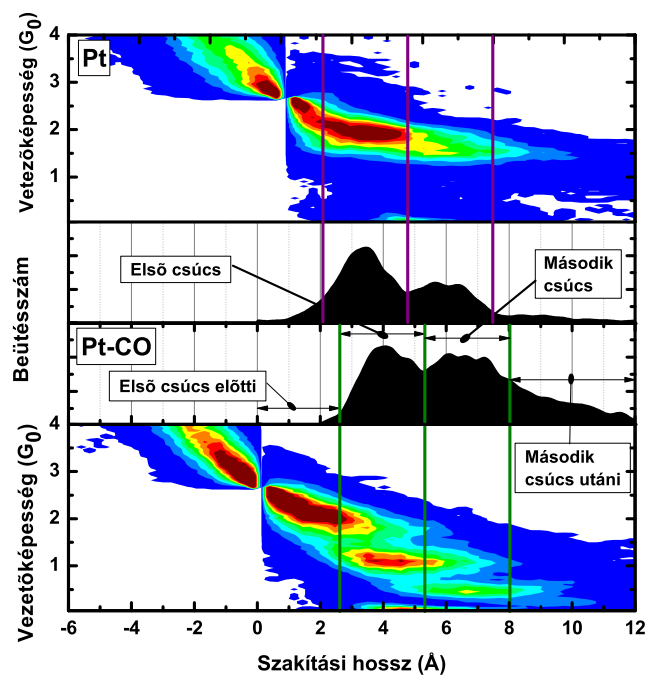
hosszúság hisztogram rajzolódik ki.

Ha összehasonlítjuk a tiszta Pt és a Pt-CO kontaktusok plató hosszúság hisztogramját, megállapítható, hogy a a mindkét hisztogramon megjelenő két-két csúcs távolsága a mérés pontosságán belül azonosnak tűnik. A kezdőpozícióban viszont eltérés mutatkozik, mivel a Pt-CO rendszerben a csúcsok $0.54\text{\AA} \pm 0.05\text{\AA}$ -el nagyobb széthúzásnál jelennek meg mint tiszta platinánál. Erre az eltolódásra még később visszatérünk.

A továbbiakban ezt a láncképződést elemezzük, melyhez referenciaként a tiszta lánc-húzó Pt kontaktust használjuk.

4.2. 2D vezetőképesség-szakítási hossz hisztogramok

Egy másik, igen szemléletes vizsgálati módszert nyújt a 2D hisztogramok ábrázolása. Itt a kialakuló konfigurációkhoz tartozó vezetőképesség értéket és a szakítási hosszat tudjuk egyidejűleg vizsgálni (lásd 2.fejezet), ami tulajdonképp az előző részben végzett elemzések kombinációja, mégis plusz információ nyerhető. Egy ilyen 2D hisztogramot láthatunk a 4.4. ábrán is tiszta, illetve molekuláris kontaktusokra.



4.4. ábra. 2D hisztogramok tiszta Pt és Pt-CO molekuláris kontaktusra. A színskálán a piros tartomány jelenti a legnagyobb beütés számot, míg a kék a legkevesebbet. A szemléletesség végett feltüntettük a jellemző plató hosszúság hisztogramokat is és ezen bejelöltük az első és második csúcsához tartozó tartományokat (egyatomos és lánc-húzó kontaktusok).

A tiszta anyagot vizsgálva a 4.2. ábrán már tapasztaltak itt úgy jelentkeznek, hogy a $2G_0$ körüli és kicsivel ez alatti tartományban látunk sok beütést, a hossz függvényében

pedig enyhe vezetőképesség csökkenést tapasztalunk. Ha végig gondoljuk a folyamatot, ez pontosan összhangban van a korábban látottakkal, miszerint a lánchúzó görbék vezetőképessége alacsonyabb.

A molekulás 2D hisztogramon (4.4. ábrán) látszik a CO-ra jellemző 0.5 és $1G_0$ -as illetve a $2G_0$ -nál található Pt csúcs is. A szemléletesség kedvéért az ábrákon bejelöltük a platóhosszúság csúcsainak megfelelő tartományokat (lila és zöld vonalak). A tartományok szélességét a referenciaként használt számolásban [15] szereplő platina atom-atom távolságnak ($2.7\text{\AA}$) megfelelően határoztuk meg, a határvonalat a plató hosszúság hisztogram két csúcsa közötti minimumhely. Ezen a két intervallumon kívül ezzel a felosztással kapunk még másik két tartományt, melyek az első csúcs előtti és a második csúcs utáni görbék.

A legelső intervallum, az első csúcs előtti szakasz a rövid szakítási görbét tartalmazza. Leolvasható, hogy itt a $2G_0$ -as konfiguráció kialakulása a legjelentősebb, de a plató hosszúság hisztogram tanulsága szerint ekkor kevés beütést tapasztalunk, ami azt jelenti, hogy az ilyen hosszúnál kialakuló konfiguráció jellemzően tovább húzható és csak utána szakad el a későbbi tartományok valamelyikében.

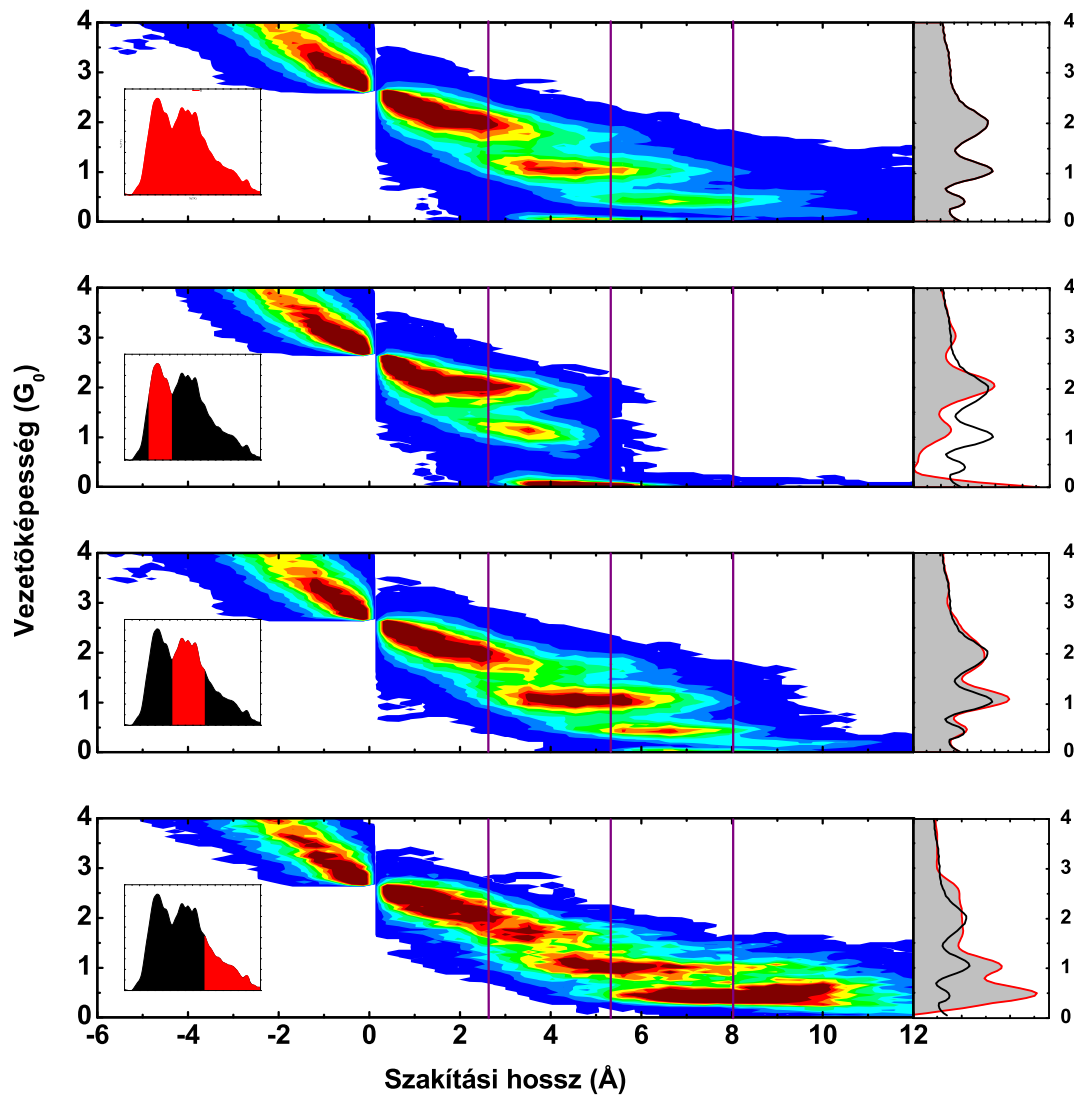
A következő intervallumban, ami a plató hosszúság első csúcsát jelenti, rövidebb hosszaknál még láthatunk viszonylag nagy számú $2G_0$ -as beütést. Ezen kívül a tartomány nagyobb hosszakhoz tartozó felét az $1G_0$ -as konfiguráció fogja dominálni. Itt még nem jelenik meg jelentős beütés a $0.5G_0$ -as molekuláris konfigurációnak megfelelő tartományban, ennek a konfigurációnak a kialakulása a nagyobb hosszakhoz tartozó intervallumokban jellemző.

Amikor az ilyen (4.4. ábra) 2D hisztogram alapján teszünk megállapításokat a szakítási folyamatról, óvatosan kell eljárunk, mivel több szakítási görbe együttes járulékait láthatjuk. Ezért nehéz konkrét folyamatok leírása, erre egy jó példa, hogy az első csúcs tartományához nem csak az abban a tartományban elszakadó görbék adnak járulékot, hanem a hosszabb, 2. akár 3. intervallumba eljutó görbék is.

Hogy további hasznos információkat tudhassunk meg, érdemes a 2D hisztogramok elkészítése a görbékre végzett szelekció mellett. Egy ilyen összehasonlító ábrát láthatunk a 4.5. ábrán, ahol a szelektálást a bejelölt plató hosszúság intervallumokra végeztük. Összehasonlítási célból feltüntettük az összes görbére készült hisztogramot is legfelül (1. panel), alatta a 3 intervallumra (első csúcs, második csúcs és ez utáni szakasz, 2-4. panel) szelektált ábrák láthatók. Jobboldalt a szelekcióhoz tartozó szakítás vezetőképesség hisztogramok szerepelnek, referenciaként feltüntettük az eredeti, minden görbét tartalmazó szakítási hisztogramot is.

A szelektált adatsorokra vonatkozó 2D hisztogramokból számos fontos információt leolvashatunk. Ilyen például, hogy a $2G_0$ -as vezetőképességű konfigurációk még az egészen hosszú láncokat húzó görbékre (3-4. panel) is az első csúcs tartományában befejeződnek, ez azt jelenti, hogy a tiszta Pt egyatomos kontaktus általában rögtön elszakad, vagy beépül

a CO molekula, de tiszta platina atomi lánchúzás nem jelentkezik.



4.5. ábra. A három szelekciós intervallum, valamint minden görbe 2D hisztogramjai. Az insetekben jelöltük a kiválasztott tartományt, az ábrák oldalán pedig a feltételes vezetőképesség hisztogramok láthatók. Itt is bejelöltük a hisztogramokon a plató hosszúság első és második csúcsához tartozó intervallumokat.

Ha megnézzük a 2. panelt, ami az első plató hosszúság csúcsnak (nem lánchúzó görbék) felel meg, láthatjuk, hogy ott a $0.5G_0$ -as konfiguráció sosem jelenik meg, ez minden esetben a lánchúzáshoz fog tartozni. Ez azt is jelenti, hogy a nem lánchúzó görbék vagy közvetlen a $2G_0$ -as tiszta platina konfigurációból, vagy jellemzőbben az $1G_0$ -as molekuláris konfigurációból szakadnak el.

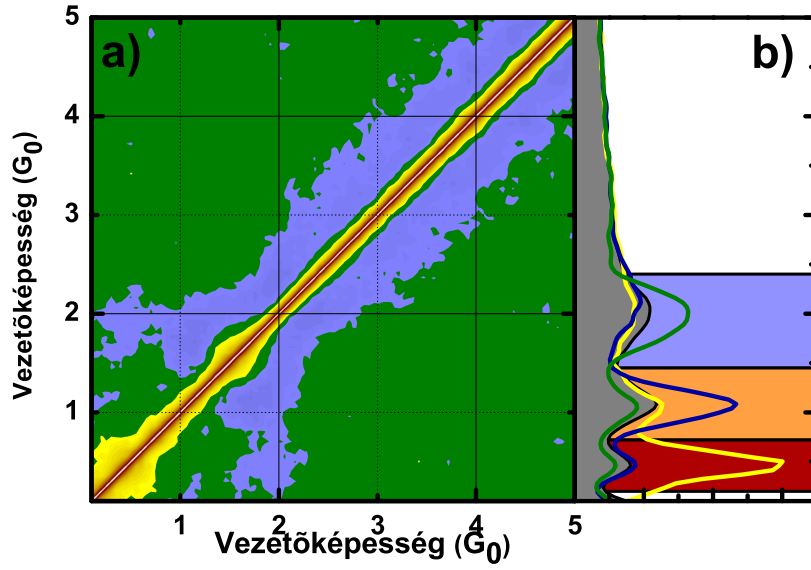
A 3. és 4. panelt vizsgálva megállapítható, hogy a lánchúzásban a két molekuláris konfiguráció lesz a domináns. Ezt a tartományt nézve láthatjuk, hogy a két konfiguráció szakítási hossza akár jóval hosszabb lehet, mint egy tipikus atom-atom távolság, ami azt jelenti, hogy a molekuláris konfigurációkon keresztül tudunk atomi láncot húzni. A két konfiguráció viszonyáról érdemes megemlíteni, hogy a $0.5G_0$ -as platók általában $\approx 1\text{\AA}$ -el nagyobb hosszra alakulnak ki, mint az $1G_0$ -as esetben, ennek jelentését a későbbi diszkusszióban látjuk majd. Ezen kívül még megállapítható az is az előzőekkel összhangban, hogy a 4. intervallumban, az egészen hosszú görbéken egyértelműen a $0.5G_0$ -as konfiguráció fog dominálni.

4.3. Korrelációs analízis

Az eddig bemutatott elemzésekkel sok fontos információt kaptunk a szakítási folyamat alatt kialakuló konfigurációkról. Ezeken túl még több információt nyerhetünk, ha elvégezzük a vezetőképesség görbék 2D korrelációs analízisét. A korreláció analízissel megállapítható, hogy a különböző atomi, illetve molekuláris konfigurációk milyen viszonyban állnak egymással. A vizsgálat során ezt az analízist elvégezzük a Pt-CO kontaktuson mért görbékre, ennek keretében pedig vizsgáljuk a szakítási-szakítási, szakítási-összenyomási és szakítási-eltolt összenyomási görbe korrelációit.

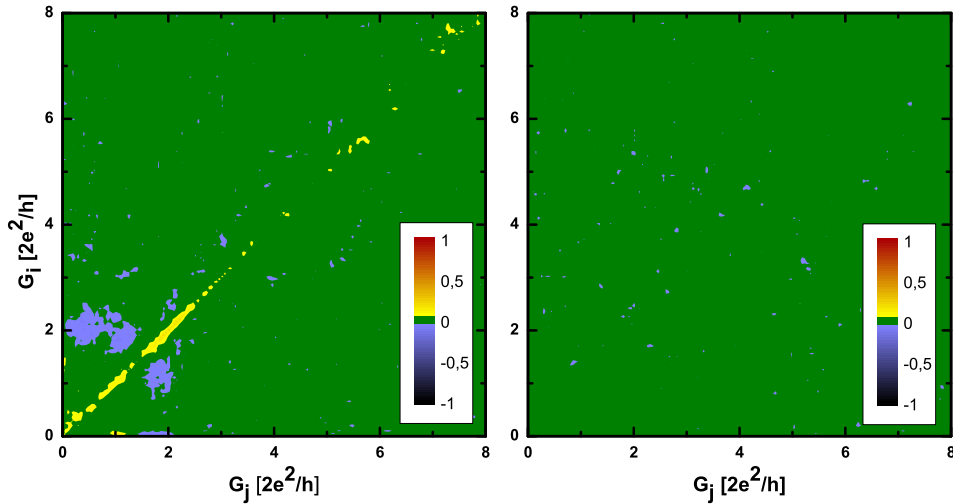
Ilyen jellegű vizsgálatoknál elsőként adódik az, hogy a szakítási görbék korrelációját elemezzük, így meghatározva a megjelenő konfigurációk viszonyait. Egy így kapott szakítási-szakítási korrelációs ábrát láthatunk a 4.6. ábrán.

A diagonálisban megjelenő piros átlós vonal az egyértelmű, bin-ek önmagukkal vett autokorrelációját jelzi. Számunkra a már korábban is vizsgált $0,5 - 2G_0$ -as tartomány bír nagy jelentőséggel. Ebből, ha kiválasztjuk a $2G_0$ -as vezetőképesség csúcsot (ezt megtehetjük vízszintesen vagy függőlegesen is, az ábra szimmetriája miatt), a vonal mentén végighaladva megállapítható hogyan viszonyul ez a rendeződés egyéb konfigurációkhoz. Elmondható, hogy a $0,5G_0$ és $1G_0$ -nál is kék tartományt látunk, ami azt jelenti, hogy ezekkel antikorreláció áll fent, tehát ha a $2G_0$ -as konfiguráció erősen jelentkezik a szakítás során, a molekuláris kontaktus jelenléte csökken. Ez az állítás természetesen fordítva is igaz, tehát hosszabb molekulás platók esetén a tiszta platina kontaktushoz tartozó szakítási hossz kisebb lesz. Ha a $0,5G_0$ és $1G_0$ -as konfiguráció viszonyát nézzük megállapítható, hogy azok függetlenek, tehát létrejöhetnek együtt vagy külön, valamint hosszúságuk sem korrelál egymással.



4.6. ábra. *Pt-CO* kontaktus szakítási-szakítási görbe korrelációja. A sárga-piros árnyalatok a pozitív, zöld szín a nulla körüli, kék árnyalatok pedig a negatív korrelációt jelentik. Ahogy azt várjuk, az átlóban a korreláció értéke 1, mivel ilyenkor egy adott bin-t önmagával korreláltatunk.

További hasznos információkat kaphatunk, ha a szakítási és összenyomási görbék eltérését korrelációs szempontból is megvizsgáljuk, vagyis elkészítjük a szakítási görbék és a közvetlenül utánuk következő összenyomási görbék korrelációs ábráját (4.7. ábra).



4.7. ábra. Baloldalt a *Pt-CO* kontaktus szakítási-összenyomási görbe, jobboldalt pedig az eltolts korrelációs analízis látható. Vízszintes tengelyen a szakítási függőlegesen az összenyomási görbéhez tartozó vezetőképesség értékek szerepelnek. Ahogy azt várjuk, a baloldali ábrán jelentkeznek korrelációs effektusok, míg a jobboldalon az egész tartományban függetlenséget jelölő zöld szín jelenik meg, az ettől való eltérés pedig egy-egy bin-enként a zaj miatt van.

Széthúzás - összenyomás közötti keresztkorrelációban a legjelentősebb effektus a diagonálisban megjelenő pozitívan korrelált sáv. Itt a 4.6. ábrától eltérően nem feltétlenül kell az átlóban pozitív korrelációnak megjelenni, hiszen két különböző görbe korrelációját vizsgáljuk. Így most az átlóbeli értékeknek is van információtartalma, mégpedig az, hogy ha szétszakadás közben jelentős egy konfiguráció, akkor az összenyomás közben is jelentős lesz. Mikroszkopikus szinten ez például azt jelenti, hogy ha a széthúzás során kialakul egy molekuláris konfiguráció, akkor az elszakadás után a molekula nem távozik (vagy nem változtatja meg a konfigurációját), hanem az összenyomás során is ugyan úgy fog viselkedni mint a szakítás alatt. A keresztkorrelációs ábrán láthatjuk, hogy a diagonálisban mind a három általunk vizsgált konfigurációra pozitív korreláció jelenik meg. Ez azt jelenti, hogy akár a tiszta Pt akár a $0.5G_0$ vagy $1G_0$ -as molekuláris konfiguráció jelentős a széthúzásban, az az összenyomás során is statisztikailag nagyobb súlyt fog kapni.

Ezen pozitív korreláción belül egy meglepő jelenség, hogy a $0.5G_0$ -as konfigurációra is tapasztaljuk. Hiszen a hisztogram szerint a $0.5G_0$ -as csúcs csak a széthúzási folyamatnál jelenik meg. A korrelációs analízis szerint viszont ha széthúzásban jelen volt ez a konfiguráció, meg kell jelenjen az összenyomás alatt is. Ez valószínűleg tényleg így történik és lesz egy $0.5G_0$ -as platónk, de ez olyan rövid, hogy a hisztogram nem tudja felbontani.

Tovább vizsgálva a 4.7. ábrát a konfigurációk egymással való viszonyairól is szerezhetünk információt. Láthatjuk, hogy az $1G_0$ és $2G_0$ -as esetben ez a viszony hasonló, mint a szakítási-szakítási korrelációnál, tehát kölcsönös antikorrelációt mutatnak. Ez azt jelenti, ha például az $1G_0$ -as plató hosszabb a szakítás során, az összenyomáskor a $2G_0$ -as plató rövidebb lesz (ez érvényes oda-vissza). Ez következik abból is, hogy a csúcsok önmagukkal szakításra és összenyomásra mutatnak némi korrelációt (vagyis ha hosszú plató volt valamelyik értéknél a szakítás alatt, összenyomáskor is az lesz), a szakítási-szakítási esetről pedig láttuk már az egymással való antikorrelációt, ami így átöröklődik a szakítási-összenyomási folyamatra is.

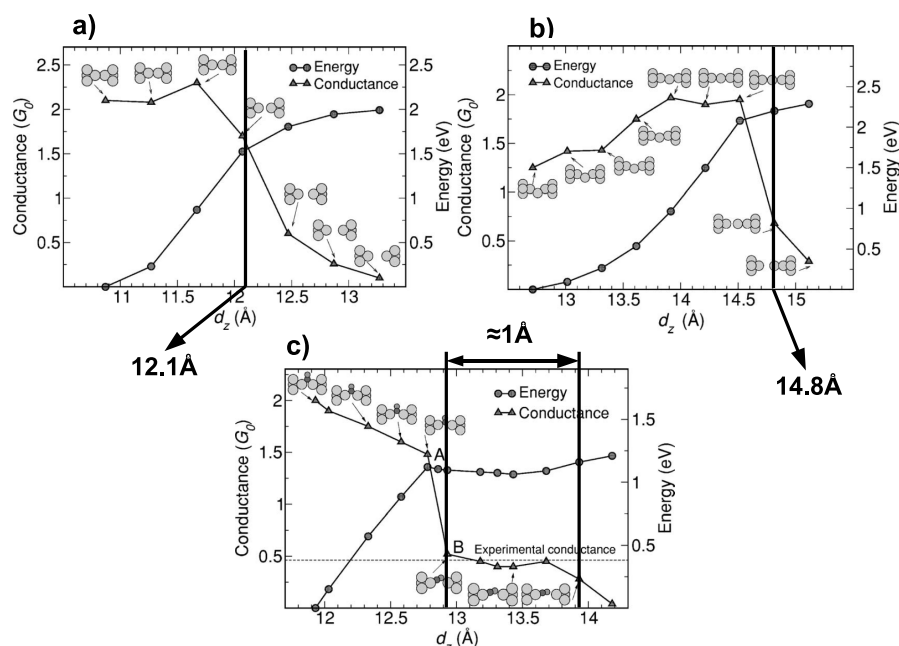
A $0.5G_0$ -as konfigurációról azt tudjuk megállapítani, hogy az összenyomás alatti megjelenése független az előző széthúzásbeli $1G_0$ és $2G_0$ -as konfigurációtól. Ezen kívül még a széthúzási $0.5G_0$ -as és az összenyomásbeli $2G_0$ -as rendeződések között láthatunk antikorrelációt. Ez azt jelenti, hogy ha nagy súllyal szerepel a széthúzásban a $0.5G_0$ -as molekuláris plató, akkor az összenyomásban kisebb lesz a $2G_0$ -as konfiguráció szerepe.

Végül, annak érdekében, hogy meggyőződjünk arról, hogy a korrelációs analízisünk helytálló, elkészítettünk egy szakítási-eltolt összenyomási korrelációs ábrát (4.7 . ábra). Ez azt jelenti, hogy a szakítási görbét nem a közvetlenül utána következő összenyomással vetjük össze, hanem egy újabb szakítási folyamat után következő összenyomási görbével. Így elemezhető, hogy a görbéink reprodukálnak-e. Amennyiben a mérés megfelelő, nem várunk a zajon kívül számottevő korrelációt a két görbe között. Ezt az ábra szépen alátámasztja, mivel szinte az egész tartomány zöld, ami a függetlenséget jelenti. Így elmondhatjuk, hogy a kontaktus megfelelő volt méréskor, az összenyomás során a platina

át tudott rendeződni, így a görbéink nem reprodukáltak.

4.4. Diszkusszió

Az előzőekben tárgyalt Pt-CO kontaktuson általunk kísérletileg megfigyelt jelenségeket érdemes elméleti *ab initio* számításokkal összevetni. M. Strange és szerzőtársai [15] végeztek részletes számításokat Pt-CO kontaktusokra, melynek során tiszta Pt dimer (piramis szerű érintkezés), tiszta Pt három atomos lánc illetve a Pt dimerbe behelyezett CO molekula tulajdonságait vizsgálták széthúzás közben. A csoport legfontosabb eredményei a 4.8 ábrán láthatók.



4.8. ábra. Az elméleti számítások eredményeinek ábrázolása. Az a) ábrán a tiszta Pt dimer szétszakadása látható, a jellemző $2G_0$ -as vezetőképességgel. A b) ábra szintén tiszta platínát ábrázol egy három atomos konfigurációban. A c) ábra szemlélteti a molekula beépülését és a két orientációt. A d_z távolságot a Pt 111 felülettől mérték. Mi a releváns atom-atom távolság meghatározására az a) és b) ábra elszakadási hosszának különbségét használtuk.

Az általunk végzett távolság kalibrációhoz, melyet a tiszta Pt plató hosszúság hisztogramja alapján végeztünk, az atom-atom távolságnak az ő számításaikban használt értéket vettük, ami az ábráról olvasható le. Itt látható, hogy a tiszta Pt dimer szétszakadása $d_z = 12.1$ Å, még a háromatomos lánc szétszakadása $d_z = 14.8$ Å elektródatávolságnál történik. Ezen értékek különbsége, mivel a látható módon pont egy atomnyi hosszban különbözik a két konfiguráció, megfelel a Pt atom-atom távolságnak.

A molekula beépülést tekintve látható, hogy az elsőként egy vezetékre merőleges ori-

entációban történik meg $d_z = 12.85\text{\AA}$ elektródatávolságnál. Ez az érték $0.75\text{\AA}$ nagyobb széthúzásnak felel meg, mint a tiszta Pt dimer szétszakadása. Ez a számítási eredmény összhangban van az általunk tapasztaltakkal, mi szerint a Pt-CO plató hosszúságában jelentkezik egy eltolás a tiszta platinához képest, ennek mértéke a méréseink szerint $0.55\text{\AA}$. Ez azt mutatja, hogy a molekuláris rendszernél a tiszta platina széthúzása közben általában csak a molekula beékelődése után szakadhat el a kontaktus.

Az elméleti számolásokban kapott $0.75\text{\AA}$ érték és az általunk mért $0.55\text{\AA}$ eltérésének több oka is lehet. Egyik az elméleti oldalt érinti, mivel itt nyilván való, hogy egy jelentősen leegyszerűsített konfiguráció modellezését végezték, eltekintve az egész elektróda relaxációjától, ami a valós esetben történik. A kísérleti oldalról megközelítve az eltérést, figyelembe kell vennünk, hogy a több ezer szakítási folyamat során bizonyos mennyiségben lesznek olyanok is, amikor nem épül be molekula a kontaktusba, így ezek a görbék a tiszta platina plató hosszúságának megfelelő csúcsot adják. A valódi mért hisztogramban ez a kis súlyú, de nem jelentéktelen tiszta és a jelentős súlyú molekuláris csúcs keveredik, ami értelemszerűen kisebb eltolódást eredményez.

A szimuláció szerint a merőleges molekuláris konfiguráció után a molekula befordul párhuzamos állásba, és az így kialakuló konfiguráció rendelkezik $0.5G_0$ -as vezetőképességgel. A párhuzamos konfiguráció $d_z = 13.9\text{\AA}$ elektródatávolságnál, azaz $1.05\text{\AA}$ -el az $1G_0$ -as konfiguráció kialakulása után szakad el. Ez egyértelművé teszi azt, hogy a Pt-CO plató hosszúság hisztogramjának második csúcsa nem feleltethető meg a molekula befordulásának majd elszakadásának, hiszen a molekula befordulás már sokkal kisebb elektródatávolságnál meg kéne, hogy történjen. Ez további bizonyítékot ad arra, hogy a Pt-CO plató hosszúság csúcsai valóban azt mutatják, hogy a molekuláris kontaktuson keresztül platina atomi lánc húzható.

A méréseinkben és a kiértékelések során láttuk, hogy a merőleges orientációban beépült molekula nem minden esetben fordul át az alacsonyabb vezetőképességű párhuzamos konfigurációba, van amikor (láncot nem húzó görbék) a kontaktus az $1G_0$ -as konfiguráció után elszakad. A 2D hisztogramokat vizsgálva azonban megállapítható, hogy az $1G_0$ -nál jelentkező plató maximális elektródatávolsága körülbelül $1\text{\AA}$ -el kisebb, mint a párhuzamos orientációé ($0.5G_0$). Ez összhangban van az elméleti eredményekkel, tehát, ha a molekula befordul a vezetékkel párhuzamos irányba, $1\text{\AA}$ -el nagyobb hosszon szakad el, mint merőleges orientációból. Ebből kifolyólag feltehetően a görbék egy része a merőleges, míg másik részük a párhuzamos orientációból szakad el, így elméletileg a plató hosszúság hisztogramokon $2.7\text{\AA}$ és $3.7\text{\AA}$ -nél várhatnánk csúcsokat. Kísérletileg azonban ezen értékek összemosódása megtörténhet, tehát a mért plató hosszúság hisztogramokon egy széles, az első csúcstól $3.2\text{\AA}$ távolságban megjelenő csúcsra számíthatunk. Ez az eredményeink alapján a várakozásokhoz hasonlóan alakul (4.3. ábra), egy szélesebb második csúcsot látnunk, de a sokféle kísérleti görbe összeátlagolása miatt számszerű megállapítás nem igazán tehető.

Az elméleti számolásokkal vett összehasonlítás alapján viszonylag részletes leírását adhatjuk a kialakuló Pt-CO molekuláris konfigurációknak:

A széthúzás során az esetek nagy részében beékelődik egy merőleges állású molekula, és ezután vagy elszakad a kontaktus, vagy platina lánc húzódik a molekuláris kontaktuson keresztül. A molekula beékelődése egyértelműen eltolja a plató hosszúság hisztogram csúcsait a tiszta platinához képest. Kizárólag tiszta platina lánc képződése nem jön létre, mivel jellemzően még ez előtt beékelődik a molekula.

Ha a molekulán keresztül láncot húzunk, a párhuzamos orientációjú molekula beállás is kialakulhat, de a két orientáció statisztikai függetlensége azt mutatja, hogy a $0.5G_0$ -as konfiguráció kialakulása nem feltétlenül következik be az $1G_0$ -as beállás után. Ez azt mutatja, hogy a lánc akár merőleges, akár párhuzamos molekula beállásnál is elszakadhat, a beállás közti átmenet pedig véletlenszerűen történik meg. A kísérletek alapján ezekről a molekuláris konfigurációkról egyértelműen megállapítható, elég erősek ahhoz, hogy további Pt atomokat húzzanak a láncba.

Ezekon kívül pedig a széthúzás-összenyomás közötti korreláció analízisből megállapíthatjuk, hogy ha szakadás közben kialakul egy molekuláris konfiguráció, akkor ugyanazon molekuláris konfiguráció súlya a következő összenyomási görbében is jelentősebb lesz.

5. fejezet

Összefoglalás

Ebben a fejezetben összegezném a TDK munkám eredményeit, ennek keretében pedig áttekintem a főbb pontokat.

A kutatócsoportban az utóbbi időben végzett munkám célja egy olyan molekulaadagoló rendszer fejlesztése volt, mellyel nagy tisztaság mellett tudunk molekulákat juttatni az atomi méretű kontaktusunkhoz. Alacsony hőmérséklet mellett ehhez egy fűthető kapillárison keresztül kell végeznünk a molekulák adagolását, így első lépésként egy ilyen eszköz kapott helyet a mintatartóban. A korai méréseim megmutatták, hogy ilyen módon lehetséges a molekuláris kontaktus kialakítása, de tapasztaltuk, hogy a rendszer felfűtésének hatására nem minden esetben a kívánt molekula jelent meg, hanem egyéb szennyeződés, ami főként hidrogént jelentett. Ez az effektus tette indokolttá későbbi fejlesztéseimet, amik az egész rendszert érintették. Ezen fejlesztések keretében korszerűsítettük a leszívást szolgáló vákuumrendszert, új fűtési módszereket és elveket vezettünk be és ezenkívül magán a mintatartón is változtatásokat végeztünk: növeltük a kapilláris átmérőjét és felfűtésének határfokát, valamint helyet kapott a mintatérben egy elektromágneses zár és nagy mennyiségű zeolit, amit az újonnan gyártott vákuumtömör kupak aljában helyeztünk el. Ezzel a rendszerrel végzett tesztméréseim megmutatták, hogy jelentős javulást értünk el a tisztaságban és a mérések nagyobbik hányadában sikerül a kívánt molekuláris kontaktus szennyeződésmentes kialakítása.

A másik új eredményeket hozó munkámat a Pt-CO molekuláris kontaktus vizsgálata jelentette. A méréshez már a saját fejlesztésű rendszert használtam. Az itt kapott eredmények egy korábbi elméleti számolás kísérleti bizonyítékát adják. A Pt-CO kontaktus részletes analízise során konkrét megállapításokat tudtunk tenni az elszakadás közben kialakuló platina és molekuláris konfigurációkról. Láttuk, hogy a molekula beépülése két orientációban lehetséges és mindkét konfiguráció kötődése elég erős ahhoz, hogy atomi láncot tudjunk húzni rajtuk keresztül.

A dolgozat zárásaként pár mondatban leírnám jövőbeni terveinket. Elsődleges célunk a 3. fejezetben említett többcsatornás áramerősítővel végzett mérések tökéletesítése, hogy információt tudjunk gyűjteni az alacsony vezetőképesség tartományból is. Ez főként na-

gyobb molekulák vizsgálatánál lesz hasznos és új területet nyit a molekuláris méréseink számára. Másik igen fontos tervünk alacsony hőmérsékletű mérések elvégzése egyéb molekulákkal és vezető anyagokkal és a különböző kialakuló konfigurációk részletes vizsgálata (ahogy azt a Pt-CO kontaktus esetén láttuk).

Köszönetnyilvánítás

Szeretném köszönetemet kifejezni témavezetőmnek, dr. Halbritter Andrásnak és Makk Péter doktorjelöltnek a fejlesztések kidolgozásában és megvalósításában, valamint a mérések elvégzésében nyújtott segítségükért.

Köszönet illeti prof. Mihály György tanszékvezetőt, hogy lehetőséget biztosított laboratóriumi méréseim elvégzésére.

Köszönetemet nyilvánítom továbbá dr. Mészáros Gábornak a többcsatornás erősítő elkészítéséért és a kalibrálásban nyújtott segítségéért.

Irodalomjegyzék

- [1] M. Vigh. *Atomi és molekuláris nanokontaktusok új vizsgálati módszerei*. Master's thesis, Eötvös Loránd Tudományegyetem (2010).
- [2] N. Agraït, A. Levy Yeyati, and J. M. van Ruitenbeek. *Quantum properties of atomic-sized conductors*. Phys. Rep., **377**, 81 (2003).
- [3] L. Venkataraman, J. E. Klare, I. W. Tam, C. Nuckoll, M. S. Hybertsen, and M. L. Steigerwald. *Single-Molecule Circuits with Well-Defined Molecular Conductance*. Nano Letters, **6**, 458 (2006).
- [4] H. E. van den Brom and J. M. van Ruitenbeek. *Quantum suppression of shot noise in atom-size metallic contacts*. **82**, 1526 (1999).
- [5] 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).
- [6] 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).
- [7] 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).
- [8] 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*. **87**, 266102 (2001).
- [9] C. A. Martin, D. Ding, J. K. Srensen, T. Bjørnholm, and J. M. van Ruitenbeek. *Fullerene-Based Anchoring Groups for Molecular Electronics*. Journal of the American Chemical Society, **130**, 13198 (2008).
- [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] A. Halbritter. *Investigation of atomic-sized conductors with the mechanically controllable break junction technique*. Ph.D. thesis, Budapest University of Technology and Economics (2003).
- [12] M. Péter. *Molekuláris nanokontaktusok vizsgálata MCBJ-technikával*. Master's thesis, BME (2007).
- [13] 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).
- [14] 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).
- [15] 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).