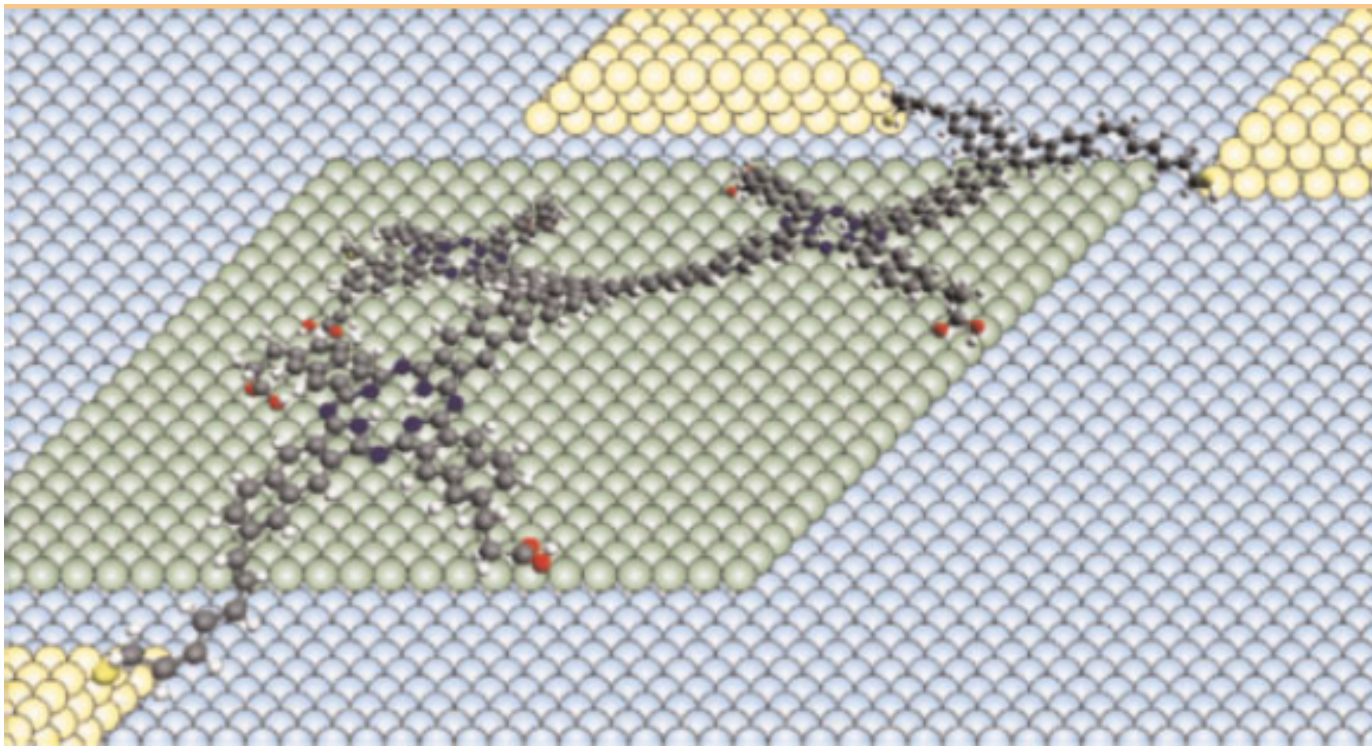


STM mérések molekulákon

Balogh Zoltán
Nanofizika szeminárium
2012.03.01.



Bevezető:

Molekuláris elektronika: az elektronikai eszköz aktív tartományát egy vagy pár darab molekula alkotja

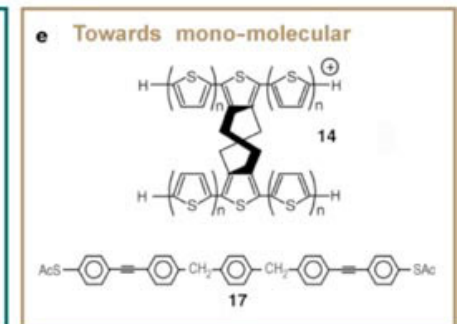
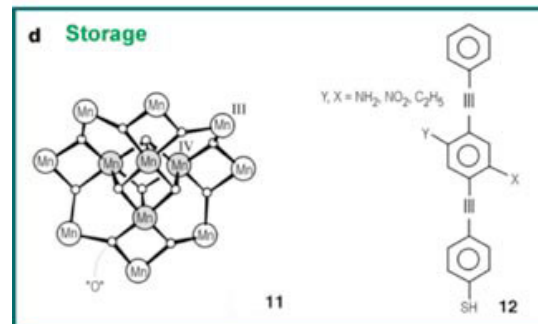
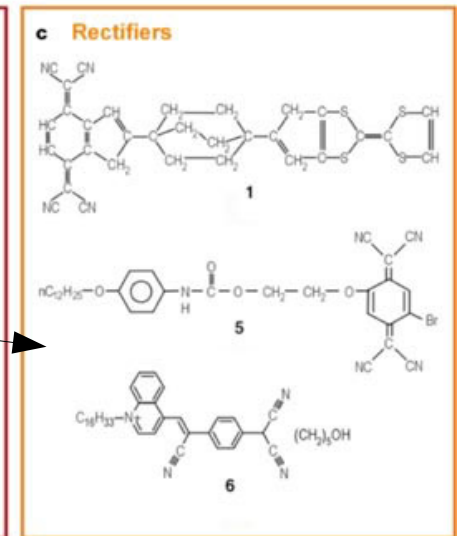
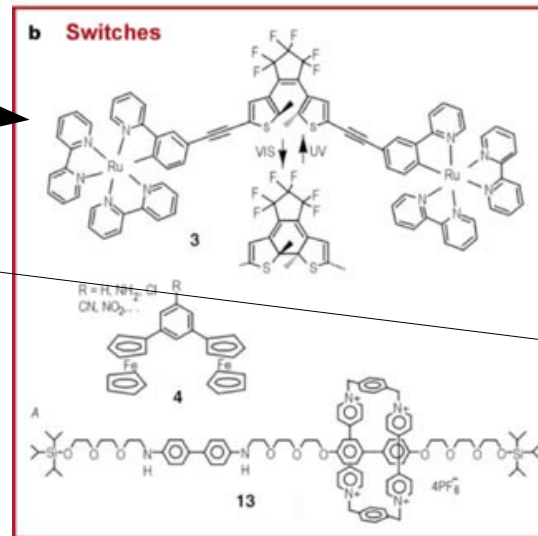
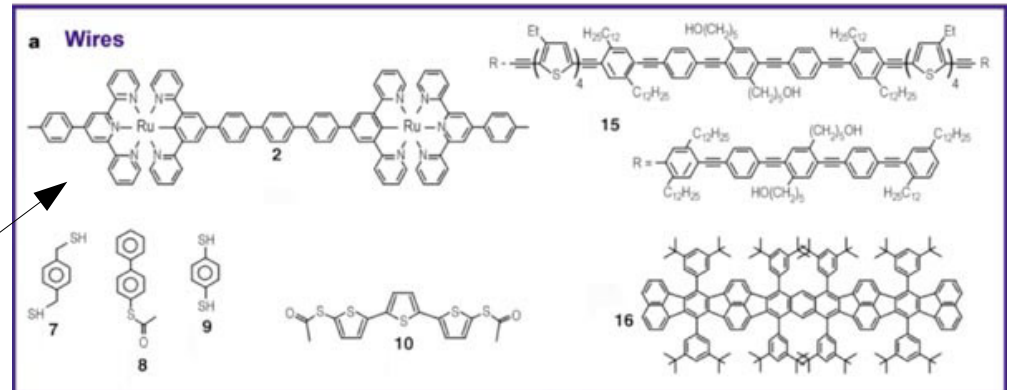
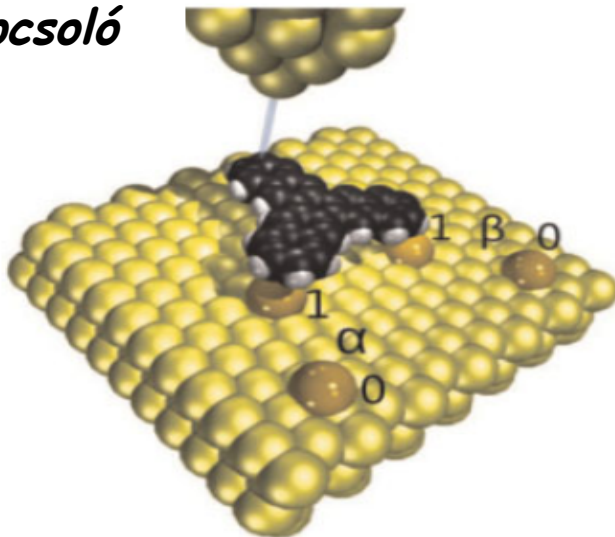
Molekulákkal megvalósítható eszközök:

Atomi (molekuláris) méretű vezetékek

Kétállapotú kapcsolók

Egyenirányítás

Logikai kapcsoló



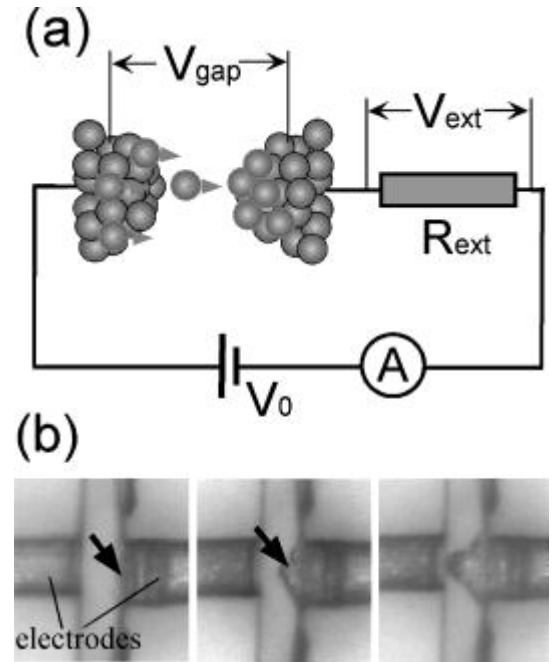
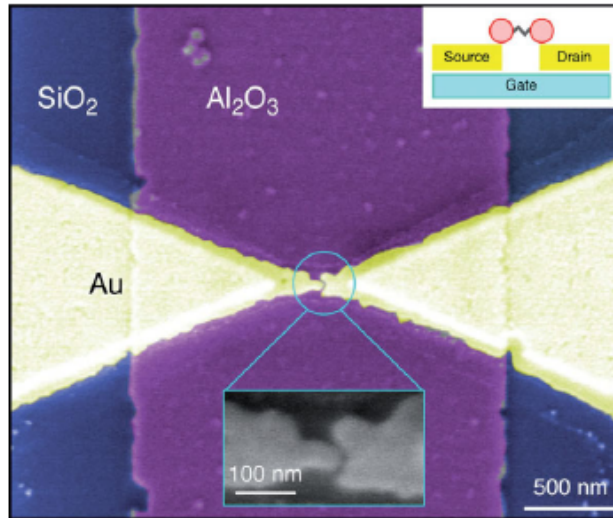
Molekulák vizsgálata:

Ehhez elektródákat kell kapcsolnunk a molekulákra → Hogyan?

Létre kell hoznunk egy kis méretű gap-et(korábbi előadás)

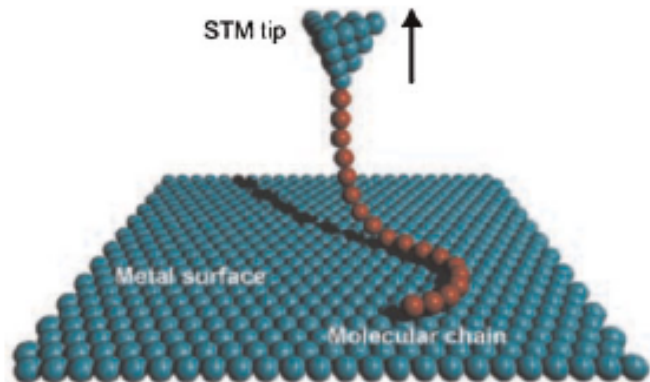
- MCBJ technika
- Elektromigráció
- Elektrokémiai depozíció
- Párolgatatás
- stb.

Egy vagy több elektródás elrendezések is létrehozhatók.



Egyéb eljárás: **STM technika**

Széles körben használt módszer, sok mérés szobahőmérsékleten, UHV-ban vagy alacsony hőmérsékleten

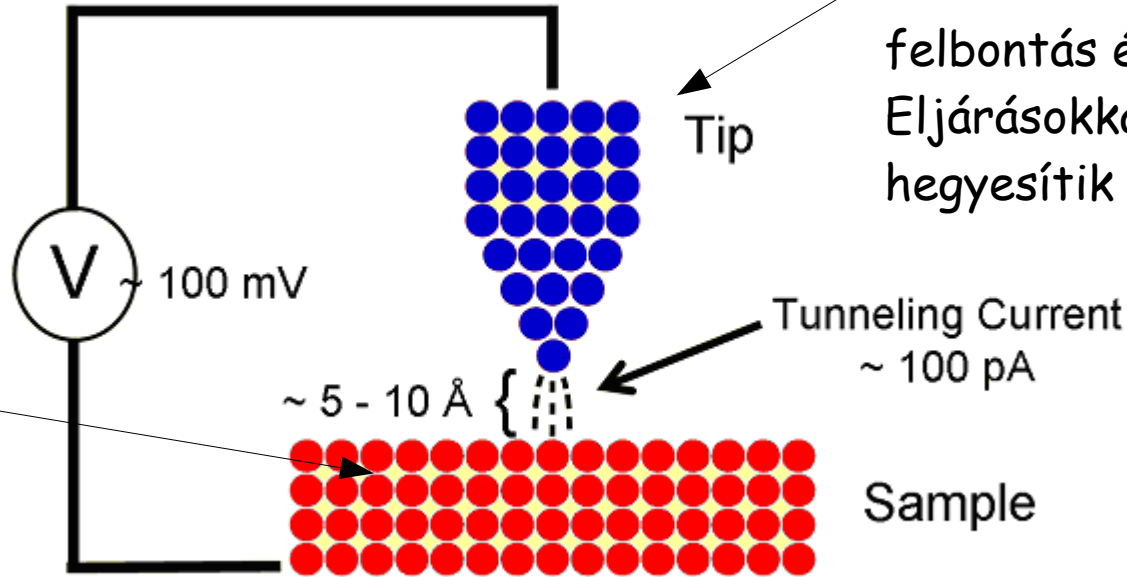


- Előnyei:
- különböző elektróda anyagok
 - nagy molekulával borított felületek vizsgálhatók

Scanning Tunneling Microscopy:

STM elrendezés:

Substrate: vezető anyagok Cu, Au, Ag, Pt különböző kristálytani irányokban



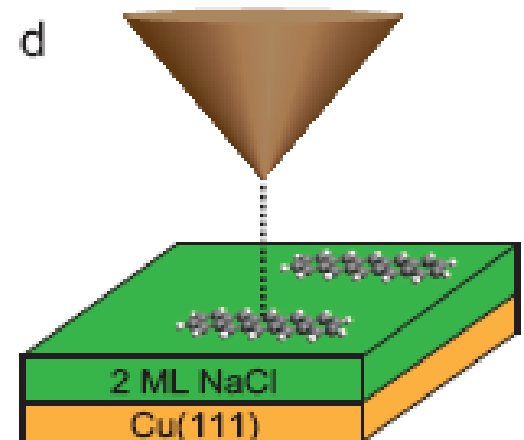
Tű: anyaga eltérhet a substrare-től. A minél jobb felbontás érdekében kül. Eljárásokkal tisztítják és hegyesítik (pl.:FIB).

Probléma: a molekula és a vezető felület erősen csatolódhat, ez megváltoztatja a molekula tulajdonságait. Pl.: a szabad molekula két állapotú kapcsolható tulajdonságot mutat, a felületre kötődött viszont nem, illetve az energiaszintek is elhangolódhatnak.

Molekulák lecsatolása: néhány atomi rétegű szigetelő felületet elég növeszteni a substrate-ra

Szigetelők: NaCl, KBr, RbI

Néha viszont a szigetelő réteg csatolódik a molekulához



Tű szerepe STM mérésekben:

s-hullámú tű (Tersoff és Hamman) →

$$|\Psi|^2$$

p-hullámú tű (Chen) →

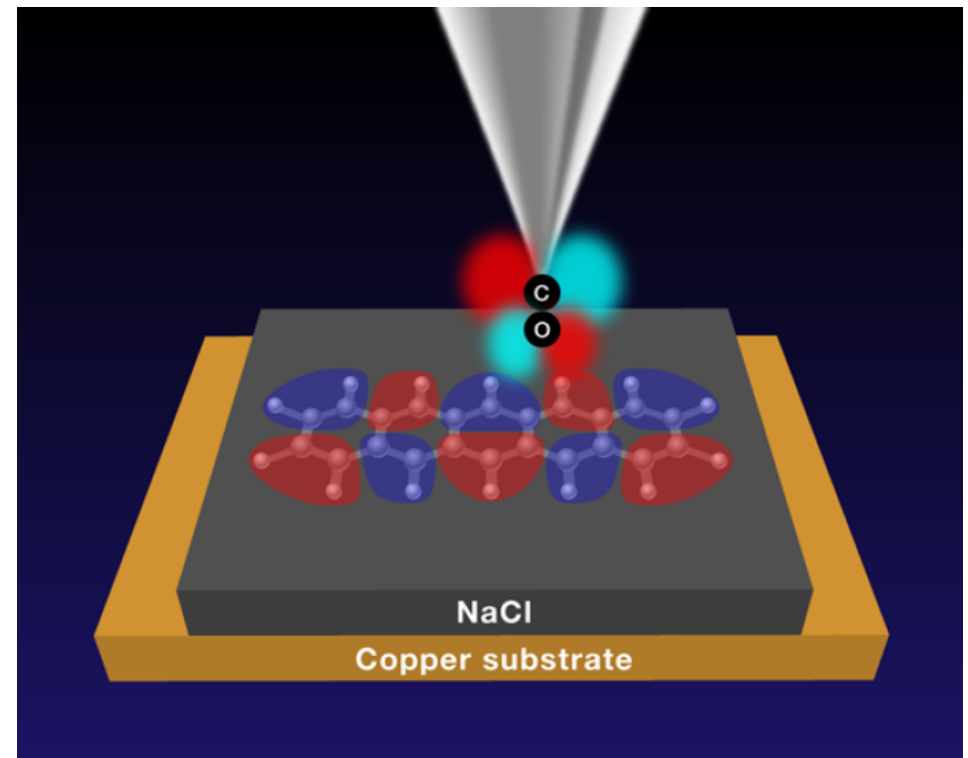
A minta hullámfv-ének térbeli deriváltja

Az eredeti (tiszt) tű (Pt/Ir, Au, Cu, stb.) karakterisztikája molekulák „felvételével” megváltoztatható.

Kísérletekben használtak CO , H_2 és különböző **szerves molekulákat** (pentacene)

Ezzel a módszerrel nagyobb felbontású STM mérések érhetőek el, valamint a fentieknek megfelelően a tű karakterisztikájának megváltozása új információkat eredményezhet

A nagyobb felbontás a minta és a tű végének (ez esetben a molekula) effektív távolságának csökkenésének köszönhető.





High-Resolution Molecular Orbital Imaging Using a *p*-Wave STM Tip

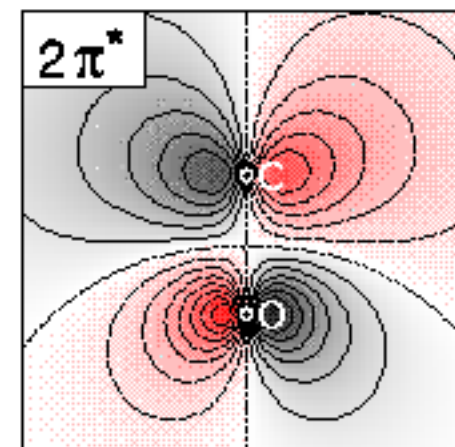
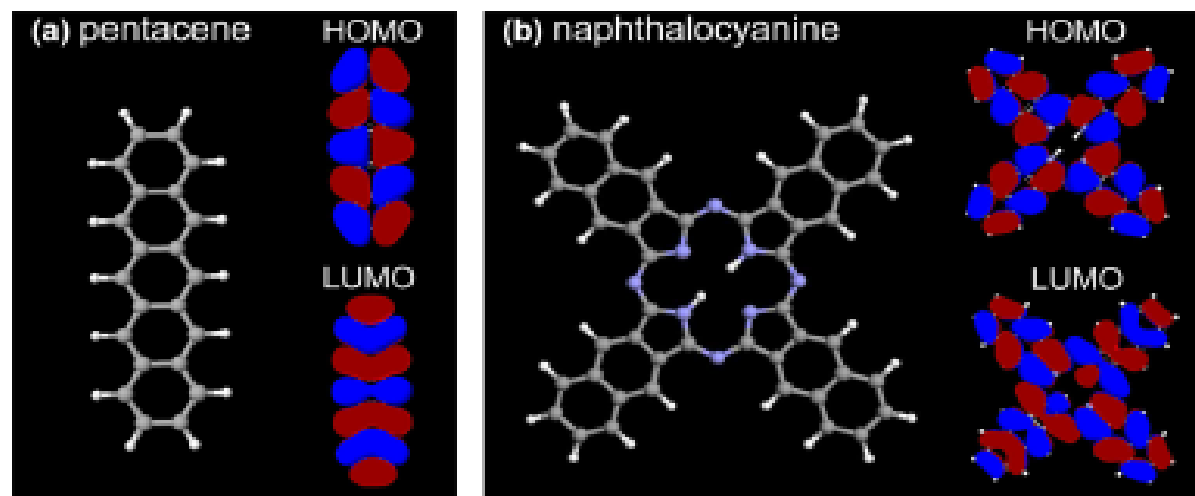
Leo Gross,^{1,*} Nikolaj Moll,¹ Fabian Mohn,¹ Alessandro Curioni,¹ Gerhard Meyer,¹ Felix Hanke,² and Mats Persson²

¹IBM Research—Zurich, 8803 Rüschlikon, Switzerland

²Surface Science Research Centre, Department of Chemistry, University of Liverpool, Liverpool, L69 3BX, United Kingdom

(Received 3 June 2011; published 15 August 2011)

Pentacene és Naphthalocyanine molekulák mérése CU(111) substrate-on, NaCl szigetelő bilaver-en



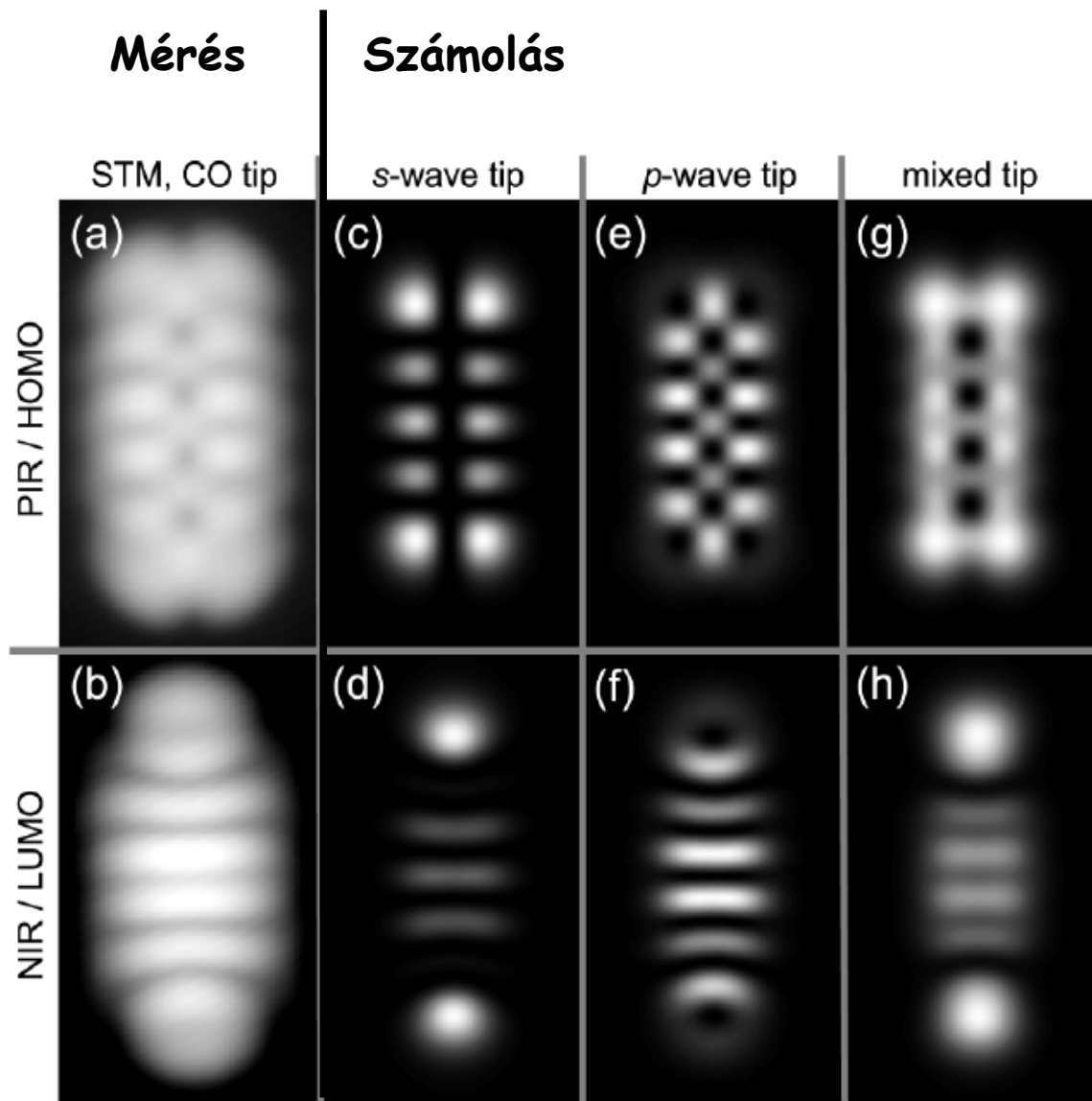
Nagy felbontás: tű anyagának módosítása

PtIr tű \longrightarrow Belenyomva a CU substrate-ba réz végződés ($1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^6, 3d^{10}, 4s^1$)

s-hullámú

\longrightarrow CO molekula felvétele a tűvel

p-hullámú



Konstans magasságú STM képek

Számolás (DFT):

s-hullámú tű

$$A_s(x, y) = |\Psi(x, y, z_0)|^2$$

p-hullámú tű

$$M_{p_x} \propto \frac{\partial \psi}{\partial x} \quad M_{p_y} \propto \frac{\partial \psi}{\partial y}$$

$$A_p(x, y) = \left| \frac{\partial \psi(x, y)}{\partial x} \right|^2 + \left| \frac{\partial \psi(x, y)}{\partial y} \right|^2$$

Kevert tű

$$A_{mix}(x, y) = \frac{A_s(x, y) + A_p(x, y)}{2}$$

A mérés és a számolás kvalitatíve visszaadja a molekula szerkezetét

A pentacene molekulánál a p-hullámú tű nem ad jelentős plusz információt, a molekula felbontható s-hullámú tűvel is

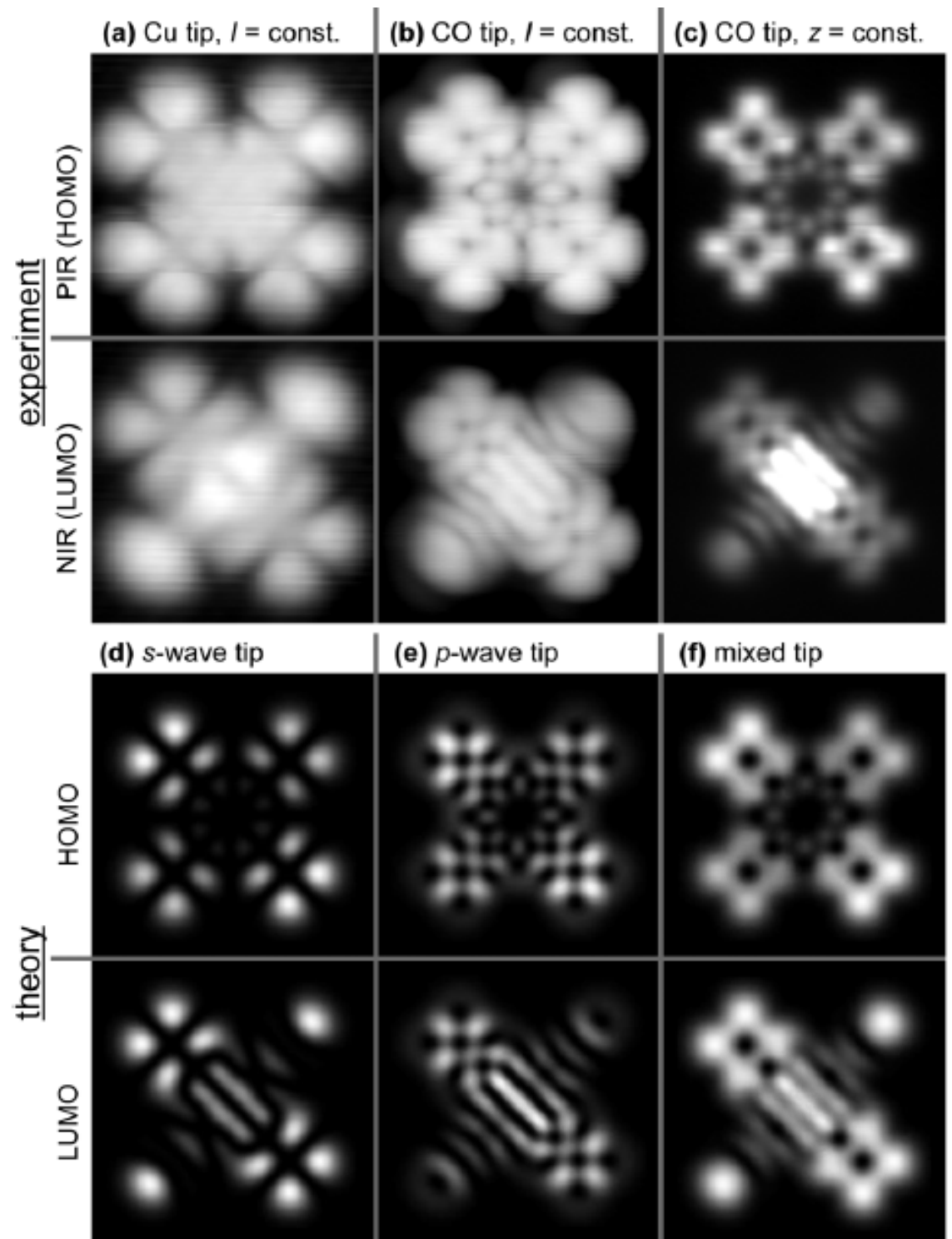
Naphthalocyanine molekula

A csomópontok közelebb helyezkednek el, így ezt már nem lehet felbontani s típusú tűvel

A p-hullámú tű plusz információt szolgáltat, viszont nem mutat jó egyezést a kísérleti és a számolt kép



A korábbi módon kevert típusú tűvel készített számolás viszont nagyon jó egyezést mutat a konstans magasságú kísérleti ábrával

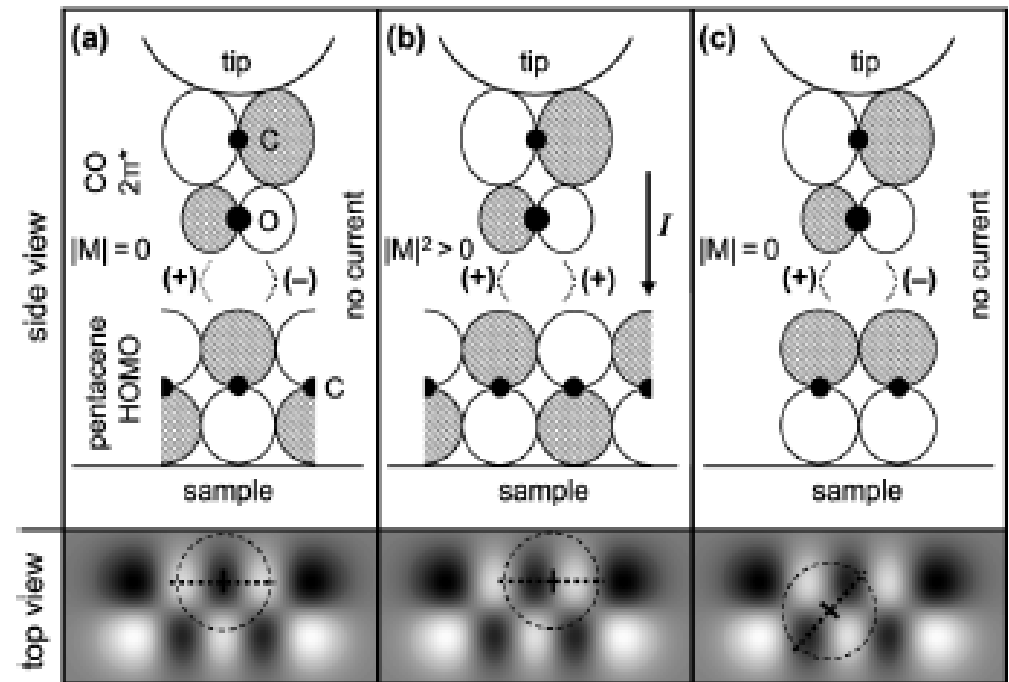


Ezek az eredmények megmutatták, hogy az s és p típusú járulékok nem csak a tű típusától függenek



A relatív súlyuk változik, a p típus erős a nagy gradiensű, az s típus pedig a nagy abszolút értékű helyeken

Ezen kívül jelentős függés az aktuális környezettől (fázis)



A mérések megmutatták, hogy CO molekulával végződő STM tűvel bizonyos esetekben jelentős mennyiségű plusz információt nyerhetünk a mérendő molekuláról, így ez a módszer jól alkalmazható molekuláris elektronikai mérésekben



Reversible Bond Formation in a Gold-Atom–Organic-Molecule Complex as a Molecular Switch

Fabian Mohn,^{1,*} Jascha Repp,^{2,1} Leo Gross,¹ Gerhard Meyer,¹ Matthew S. Dyer,³ and Mats Persson^{3,4}

¹*IBM Research–Zurich, 8803 Rüschlikon, Switzerland*

²*Institute of Experimental and Applied Physics, University of Regensburg, 93040 Regensburg, Germany*

³*Surface Science Research Centre, Department of Chemistry, University of Liverpool, Liverpool, L69 3BX, United Kingdom*

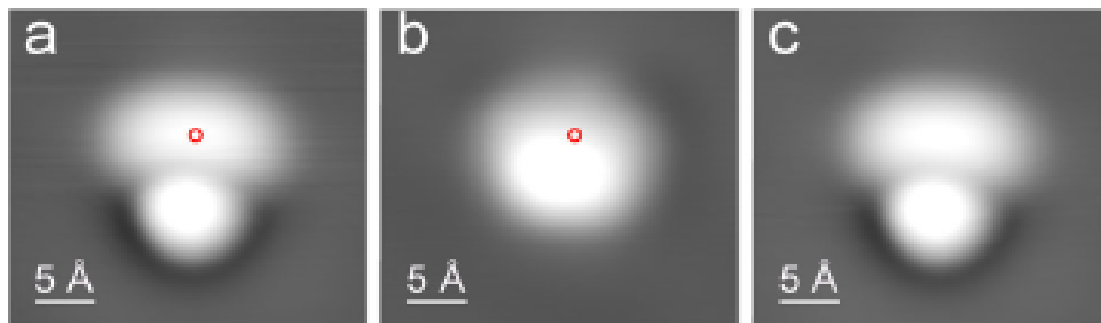
⁴*Department of Applied Physics, Chalmers University of Technology, SE-412 96, Göteborg, Sweden*

(Received 16 September 2010; published 28 December 2010)

Perylene-3,4,9,10-tetracarboxylic dianhydride (PTCDA) molekula Cu substrate-on 2 réteg NaCl szigetelővel

CO végződésű tű (preparáció ugyan az mint az előző méréseknél)

A PTCDA molekulából és egy Au atomból álló molekula-fém komplexen kapcsolható tulajdonságot mértek a kötött és nem-kötött állapotok között.



Szórás mintázatok:

PTCDA elektronaffinitása (4.6eV) nagyobb
mint a substrate kilépési munkája (3.9eV)

Molekula egyszeresen
negatív töltésű

Az Au atom is egyszeres negatív töltést
mutat

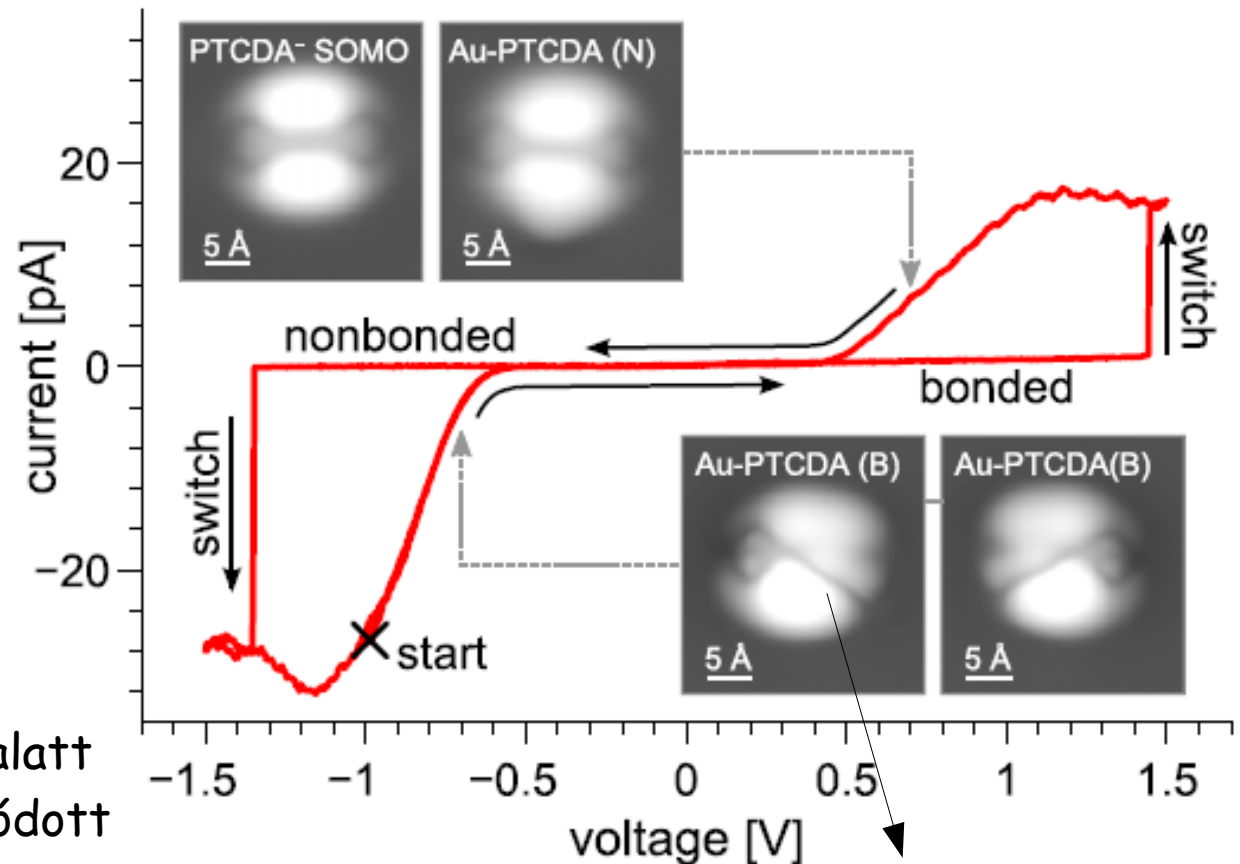
A nem kötött molekula-
fém komplex 2-szeresen
negatív töltésállapotú

A kötött Au-PTCDA viszont
egyszeres töltésű lesz

Töltés állapot váltás

I-V görbéken látható, hogy az
alagútáram jelentős változást
mutat

Az átkapcsolás megbízhatóan
reverzibilis és több tíz ciklus alatt
is csak kicsi ($<0.1\text{V}$) eltérés adódott
a kapcsolási feszültségben.

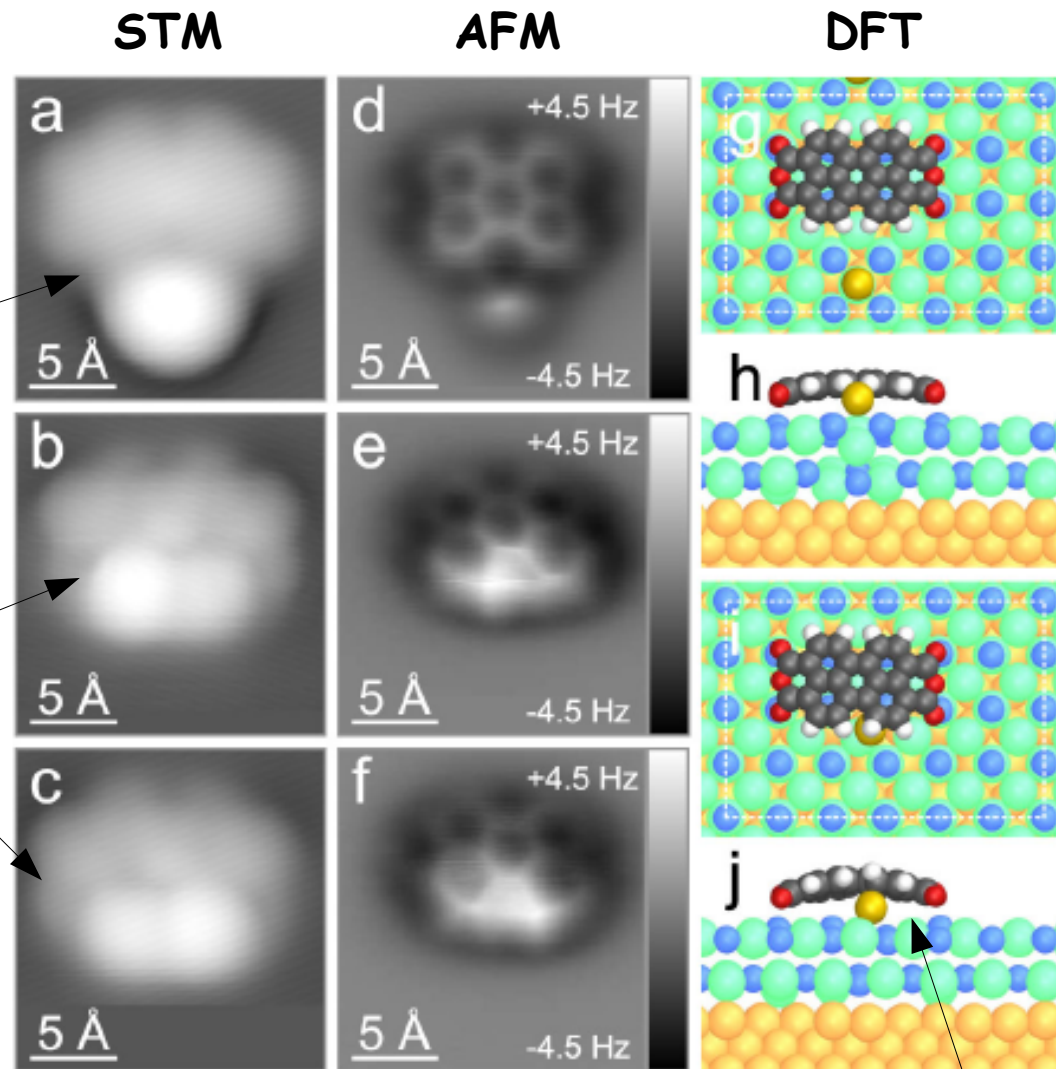


Kovalens kötés

STM/AFM mérések és DFT számolás a molekula-fém komplex struktúrájának meghatározására

2-szeres Cl-Cl távolság

Kötött állapot: nem látszik szeparáció



Molekula megemelkedik

Ez az elrendezés egy rendkívül megbízható, jól működő molekuláris switch-et mutat be, ami egy kötött és egy nem kötött állapot közti átugrásnak tulajdonítható

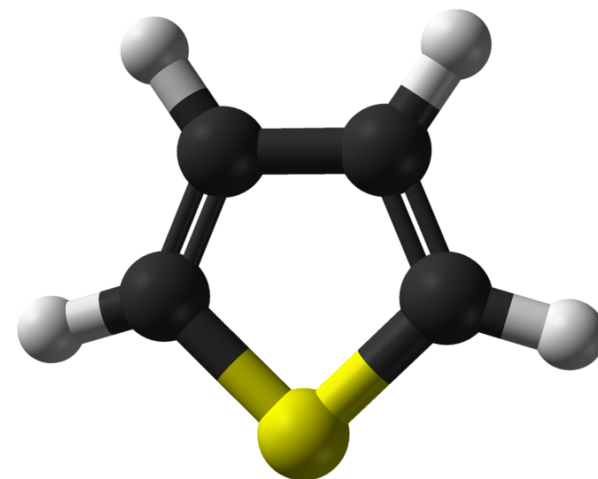
Coherent electron-nuclear coupling in oligothiophene molecular wires

Jascha Repp^{1,2*}, Peter Liljeroth^{1,3} and Gerhard Meyer¹

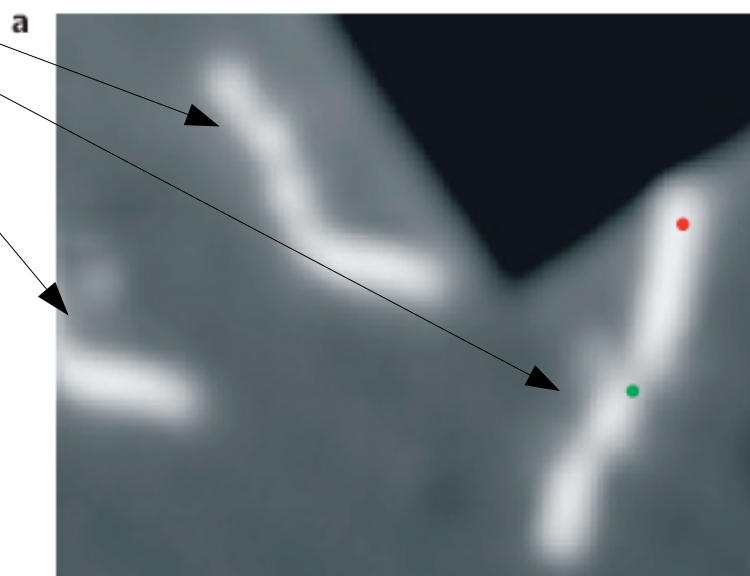
Különböző hosszúságú oligothiophene molekulák vizsgálata Cu(111) substrate-on NaCl, Xe, RbI szigetelő rétegeken

Érdekes, az egyszerű modell alapján nem várt viselkedés

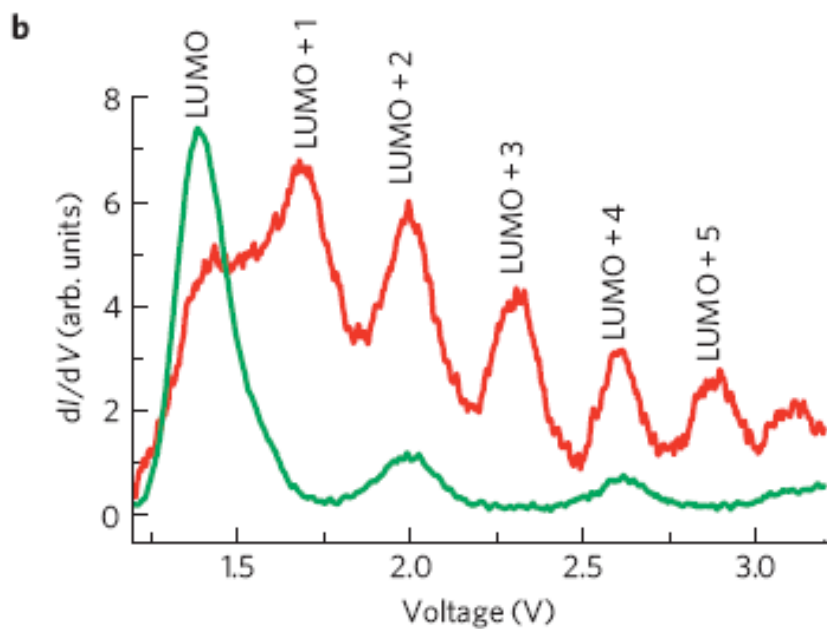
Elektron-vibron csatolás



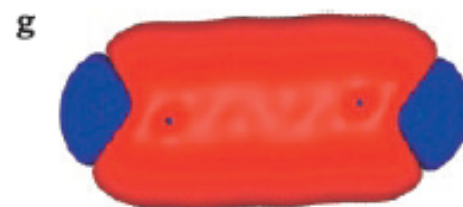
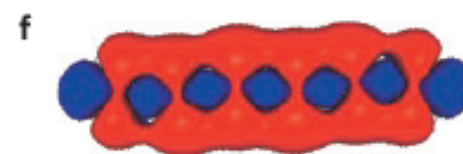
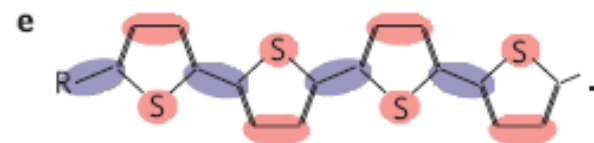
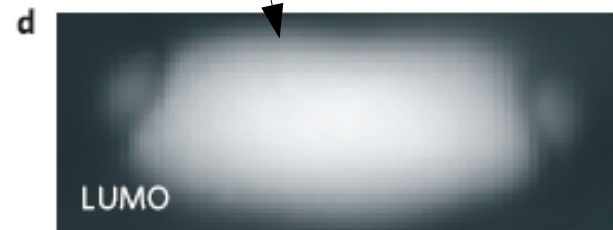
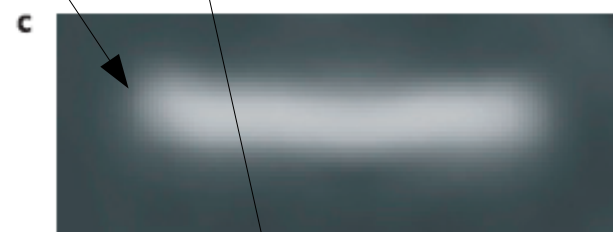
Különböző
hosszúságú
molekulák



dI/dV görbék
a molekula kül.
pontjain

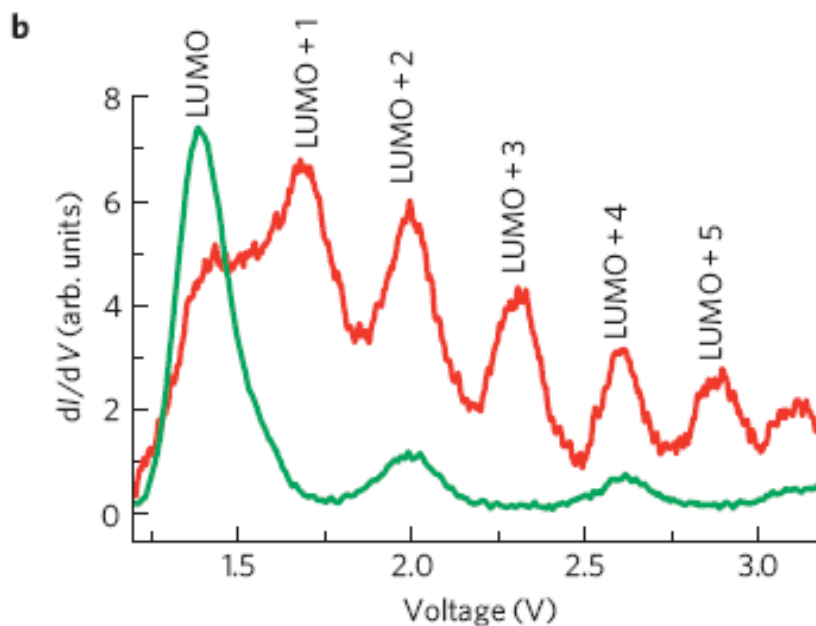
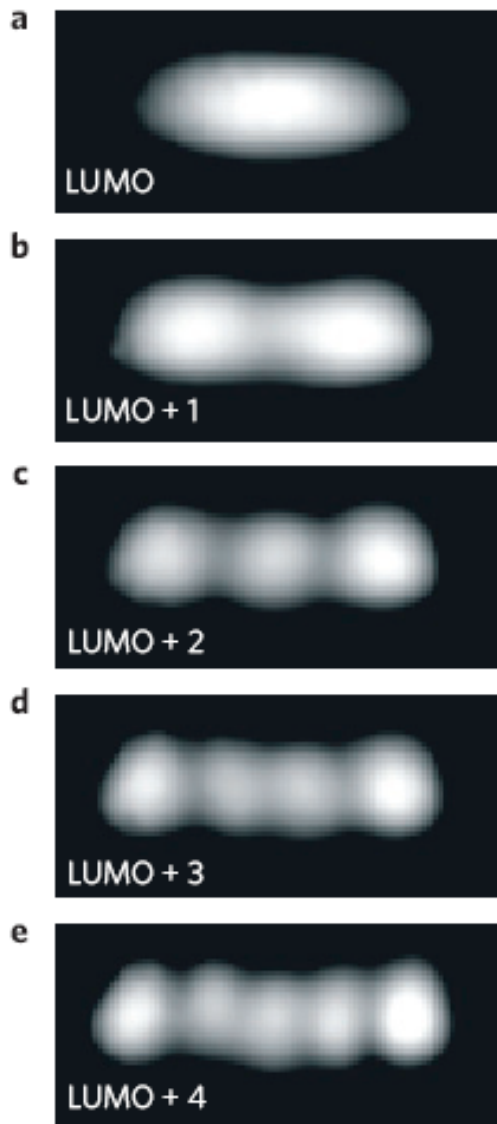


In-gap és LUMO mérés



Hosszú molekula \longrightarrow 1D bezáró potenciállal modellezhető

Ezt mutatja a különböző molekula pályák térbeli alakja is



1D potenciál doboz: $k = \frac{n_e \pi}{l}$

$$E \sim \left(\frac{1}{l}\right)^2$$

DFT számolás:

kis k -ra parabolikus, nagy hullámszámmra lineáris

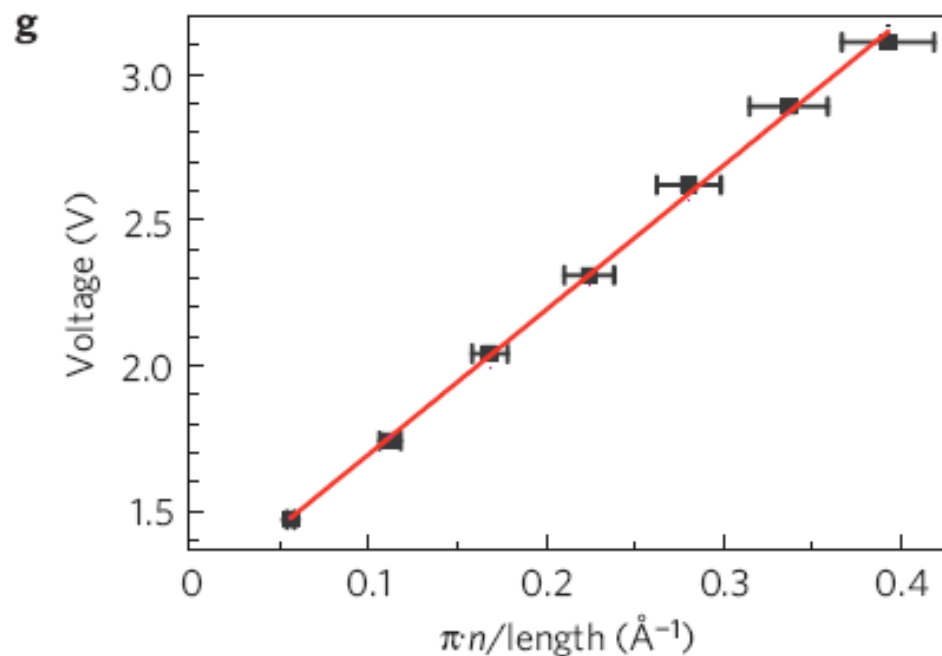
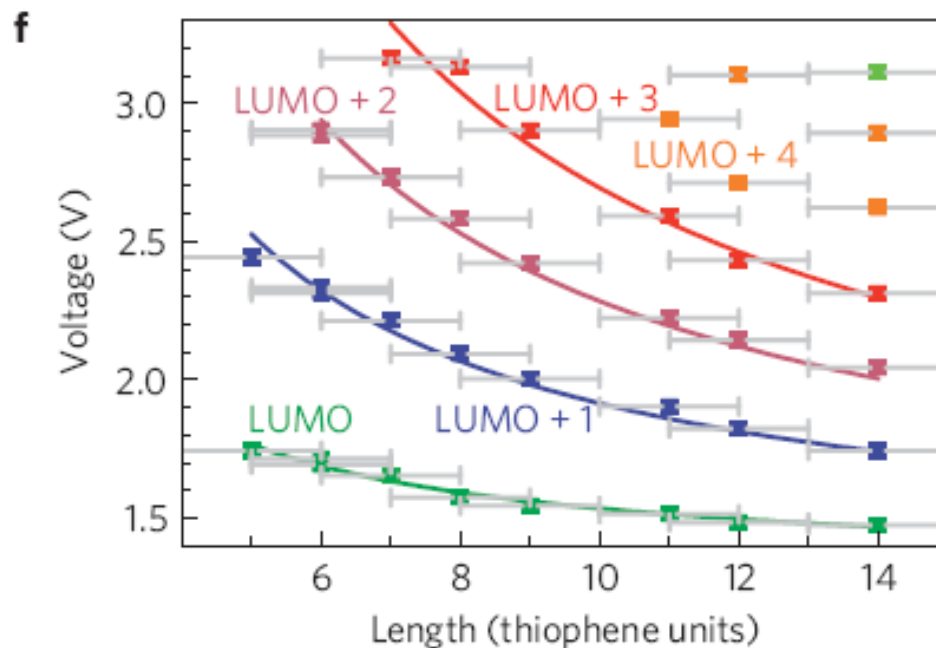
$$E(k) = E_0 + \sqrt{A^2 + B^2 k^2}$$

Hiperbolikus függés a thiophene monomerek számától (molekula hossza)

Ez lineáris hullámszám függést jelent a hullámszám szerint

Mivel ez a linearitás az alacsony hullámszámoknál (nagy hosszak) is fenn áll, ellentmondás látszik a modell és a mérési eredmény között

Lehetséges magyarázat non-Born-Oppenheimer tartomány: az elektronok és a molekula rezgése nem csatolódik szét



Rövid molekulákra dI/dV spektrumban csúcsokat láthatunk

A nagy intenzitású molekula pályáknak megfelelő csúcsok mellett ekvidisztáns távolságra lévő szatelit csúcsok jelennek meg

Rendszer állapotát 2 kvantumszámmal írjuk le:

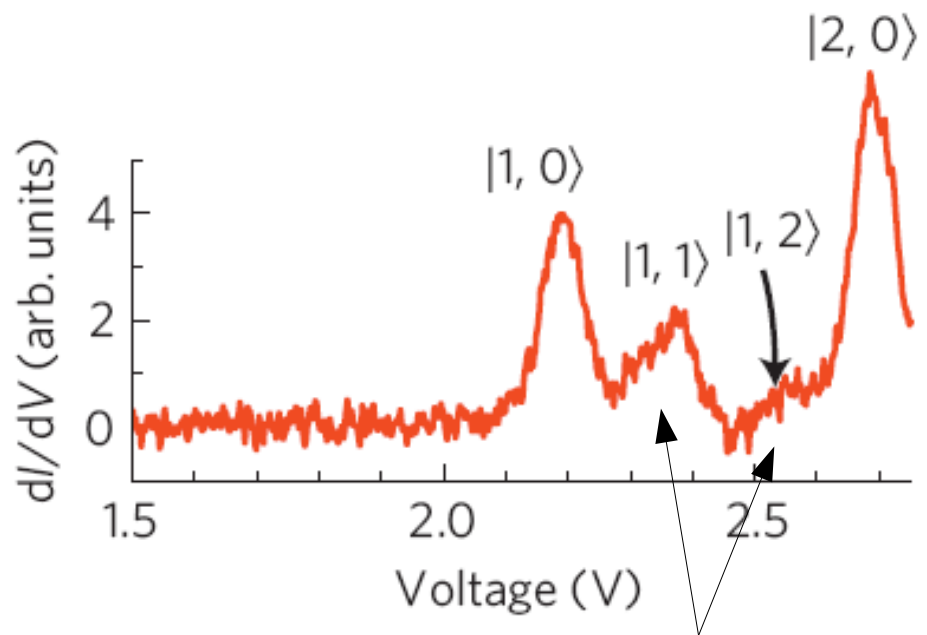
Elektromos energia szintek

$LUMO, LUMO+1, \dots \rightarrow 1, 2, \dots$

Molekula rezgés gerjesztése

$0, 1, 2, \dots$

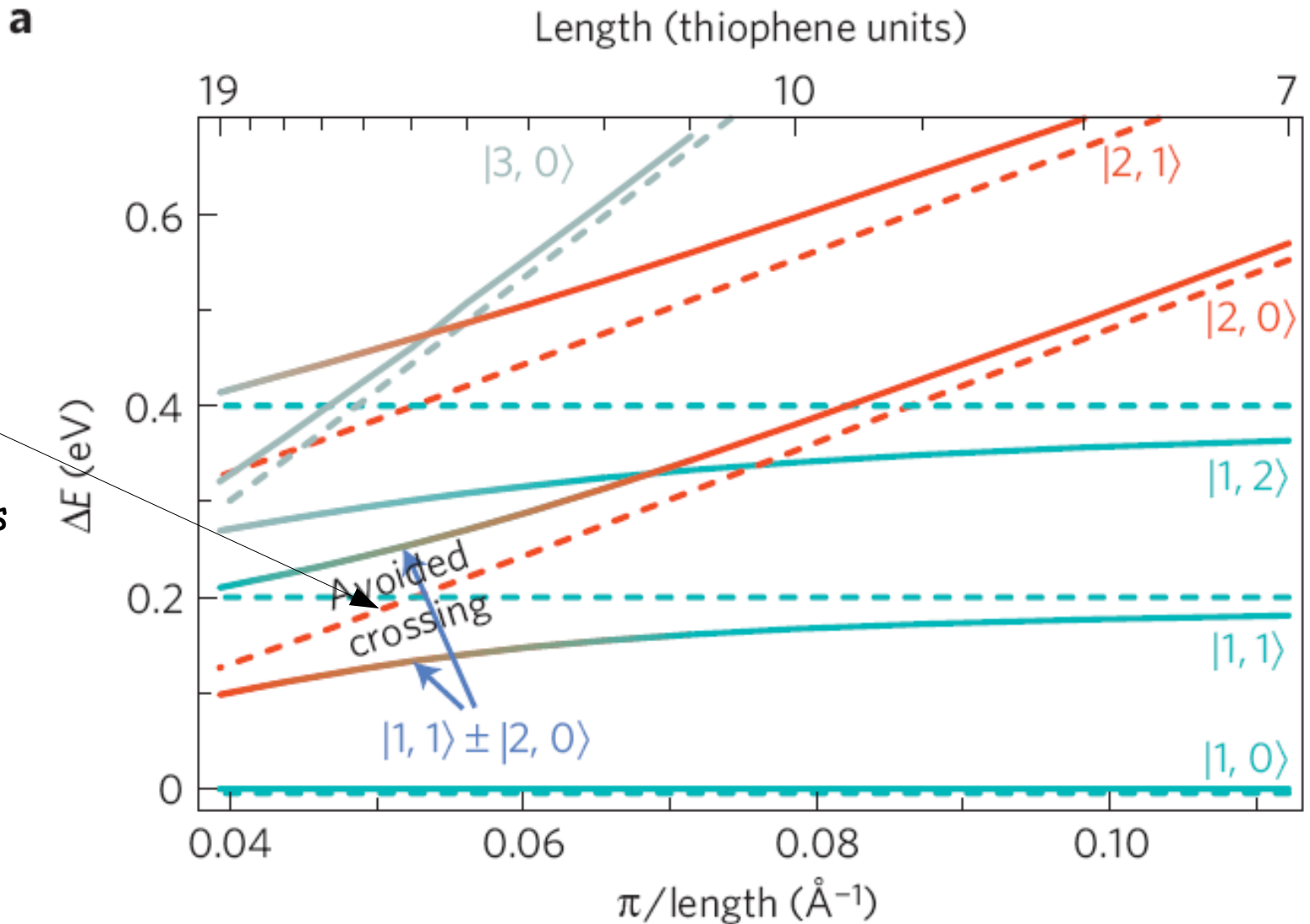
c



LUMO energia plusz 180meV és $2 \times 180\text{meV}$ C-C rezgés gerjesztési csúcsai

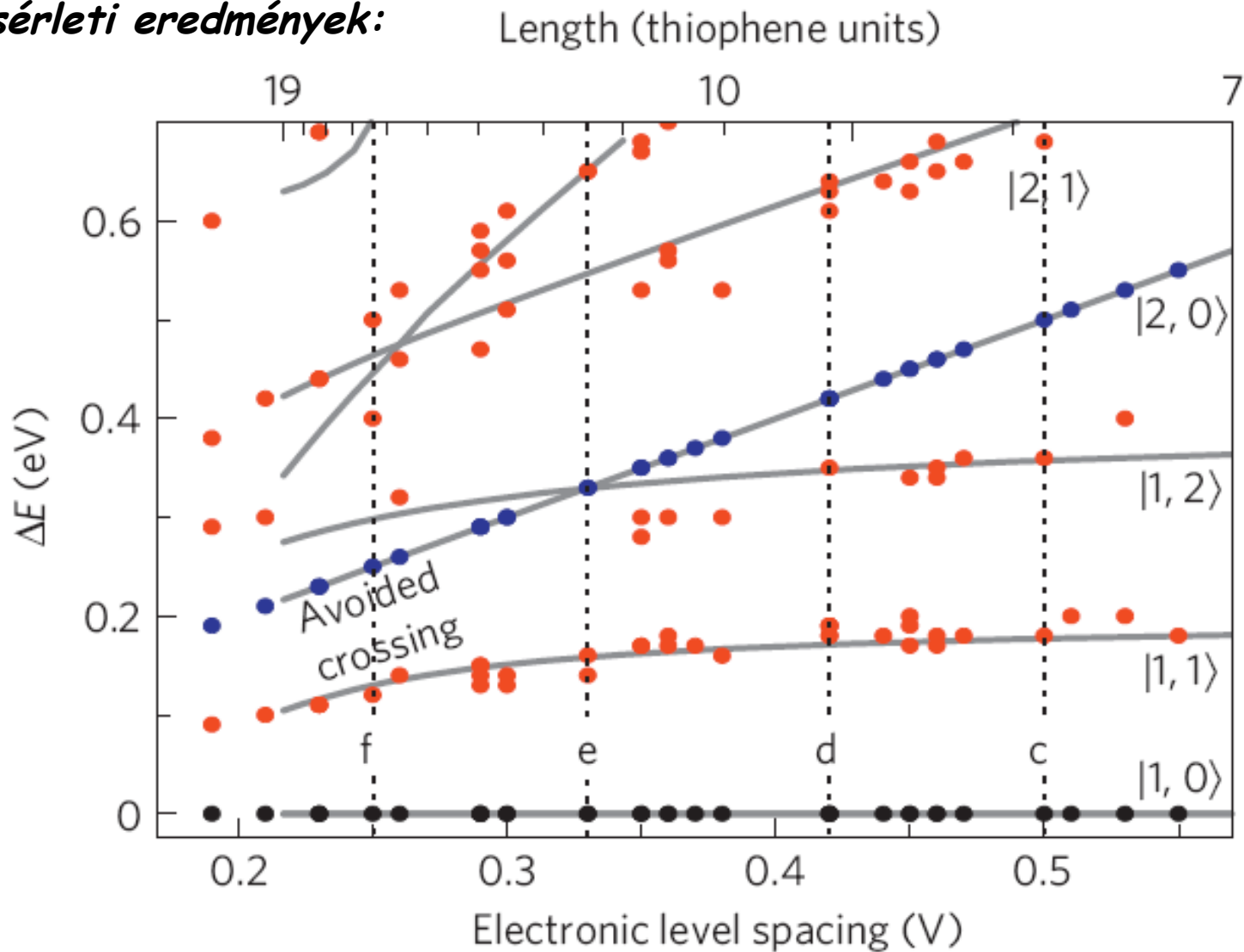
Számolás: szaggatott vonalak e-vibron csatolás nélküli energia állapotok,
 teli vonalak e-vibr. csatolás

Ábrázolás a legalacsonyabb állapot (1,0)-hoz képesti energia különbség



Ha e-vibr.
 csatolás létezik,
 adott hosszánál
 (1,1) és (2,0)
 állapotok
 energiája azonos
 → anti-crossing

Kísérleti eredmények:



A mérésekben is megjelenik az anti-crossing

Ez azt mutatja, hogy az elektronok és a molekula rezgés csatolódik ún. nem-Born-Oppenheimer tartomány érhető el hosszú molekulákra

Új modell: Elektron-vibron Hamilton-op.

$$H = H_e + H_v + H_{e-v}$$

$$H_e = \sum_n \epsilon_n c_n^\dagger c_n,$$

$$H_v = \sum_\lambda \hbar \nu_\lambda a_\lambda^\dagger a_\lambda,$$

$$H_{e-v} = \sum_{\lambda, n, m} \gamma_{\lambda, n, m} (a_\lambda^\dagger + a_\lambda) c_n^\dagger c_m,$$

-csak egy vibrációs gerjesztést vizsgálva
-csak a LUMO és más energia szintek csatolása

Paraméterek:

ϵ \longrightarrow DFT számolásból

$$E(k) = E_0 + \sqrt{A^2 + B^2 k^2}$$

$$A = 0.44 \text{ eV} \quad B = 5.5 - 5.8 \text{ eV}$$

$$H_{e-v} = \sum_{n=2}^N \gamma_n (a^\dagger + a) (c_n^\dagger c_{LUMO} + c_{LUMO}^\dagger c_n),$$

Vibron kiválasztási szabály $n \rightarrow n \pm 1$

$\hbar \nu = 180 - 200 \text{ meV}$ $\gamma = 60 \text{ meV}$ \longrightarrow Mérésekből

Anti-crossing: Ahol két állapot energiája megegyezik, pl. (1,1) és (2,0) amikor a vibrációs energia és az elektromos energiaszint megegyezik

$$H = \begin{pmatrix} \varepsilon & \gamma \\ \gamma & \varepsilon \end{pmatrix} \longrightarrow (|1,1\rangle \pm |2,0\rangle) / \sqrt{2}$$

Szemiklasszikus kép: elektromechanikai oszcillátor, tehát az elektronok a molekula frekvenciájával oszcillálnak a molekula bal és jobb oldala közt.

Kvantumosan:

Elektron állapotok

Vibron állapotok

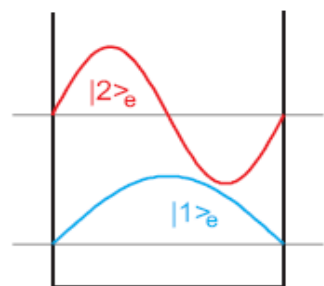
$$|r\rangle_e := 1/\sqrt{2}(|1\rangle_e - |2\rangle_e),$$

$$|r\rangle_v := 1/\sqrt{2}(|0\rangle_v + |1\rangle_v),$$

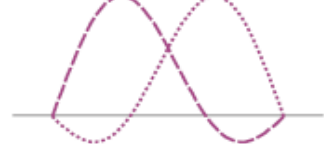
$$|l\rangle_e := 1/\sqrt{2}(|1\rangle_e + |2\rangle_e).$$

$$|l\rangle_v := 1/\sqrt{2}(|0\rangle_v - |1\rangle_v).$$

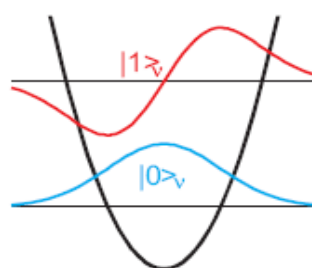
particle-in-a-box



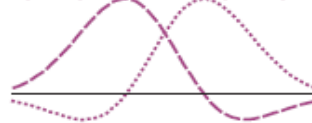
$|1\rangle + |2\rangle$ $|1\rangle - |2\rangle$



harmonic oscillator



$|0\rangle - |1\rangle$ $|0\rangle + |1\rangle$



$$(|1,1\rangle - |2,0\rangle) / \sqrt{2} = (|r,r\rangle - |l,l\rangle) / \sqrt{2},$$

$$(|1,1\rangle + |2,0\rangle) / \sqrt{2} = (-|r,l\rangle + |l,r\rangle) / \sqrt{2}.$$

A modell számolásai megmutatták, hogy a legalacsonyabb energia állapot (1,0) és a (2,0) LUMO+1 energia szint valamint a gerjesztések összekeverednek. Az elektronok az ionokkal koherensen oszcillálnak.

Ezt a viselkedést jól mutatják a dI/dV görbék is.

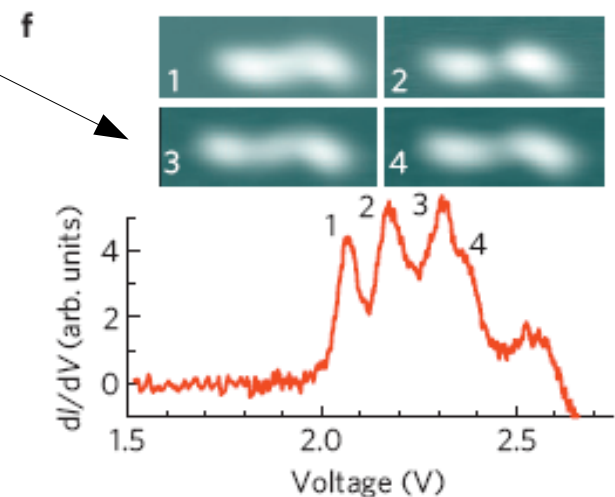
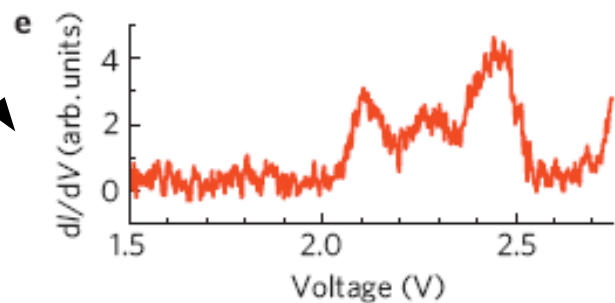
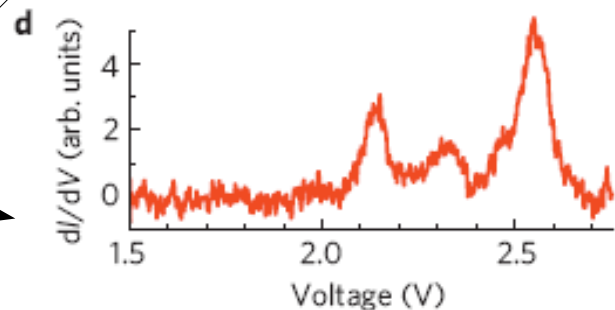
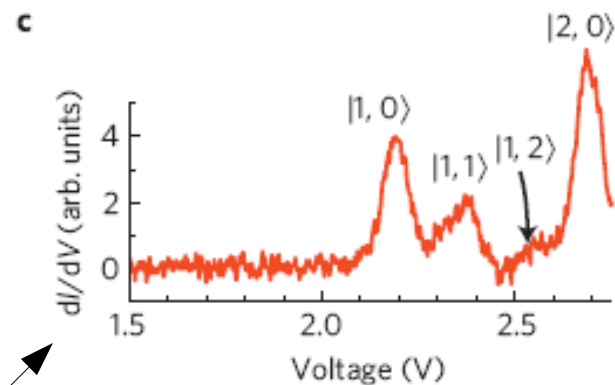
(2,0) szint csökken a hosszal

A nem-Born-Oppenheimer tartományban az elektron hfv-nak nem tisztán LUMO ill. LUMO+1 jellege lesz

$$\Psi^* \Psi(\vec{r}_e) = 1/2(\langle 1|1 \rangle_e + \langle 2|2 \rangle_e).$$

A csúcsok hasonló intenzitásúak és ekvidisztánsan helyezkednek el

Magyarázza a linearitást

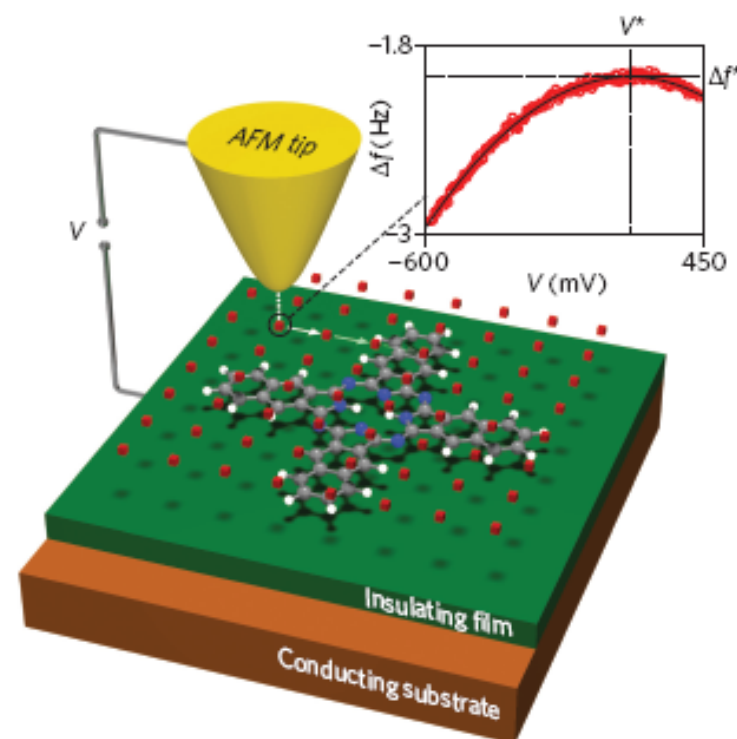


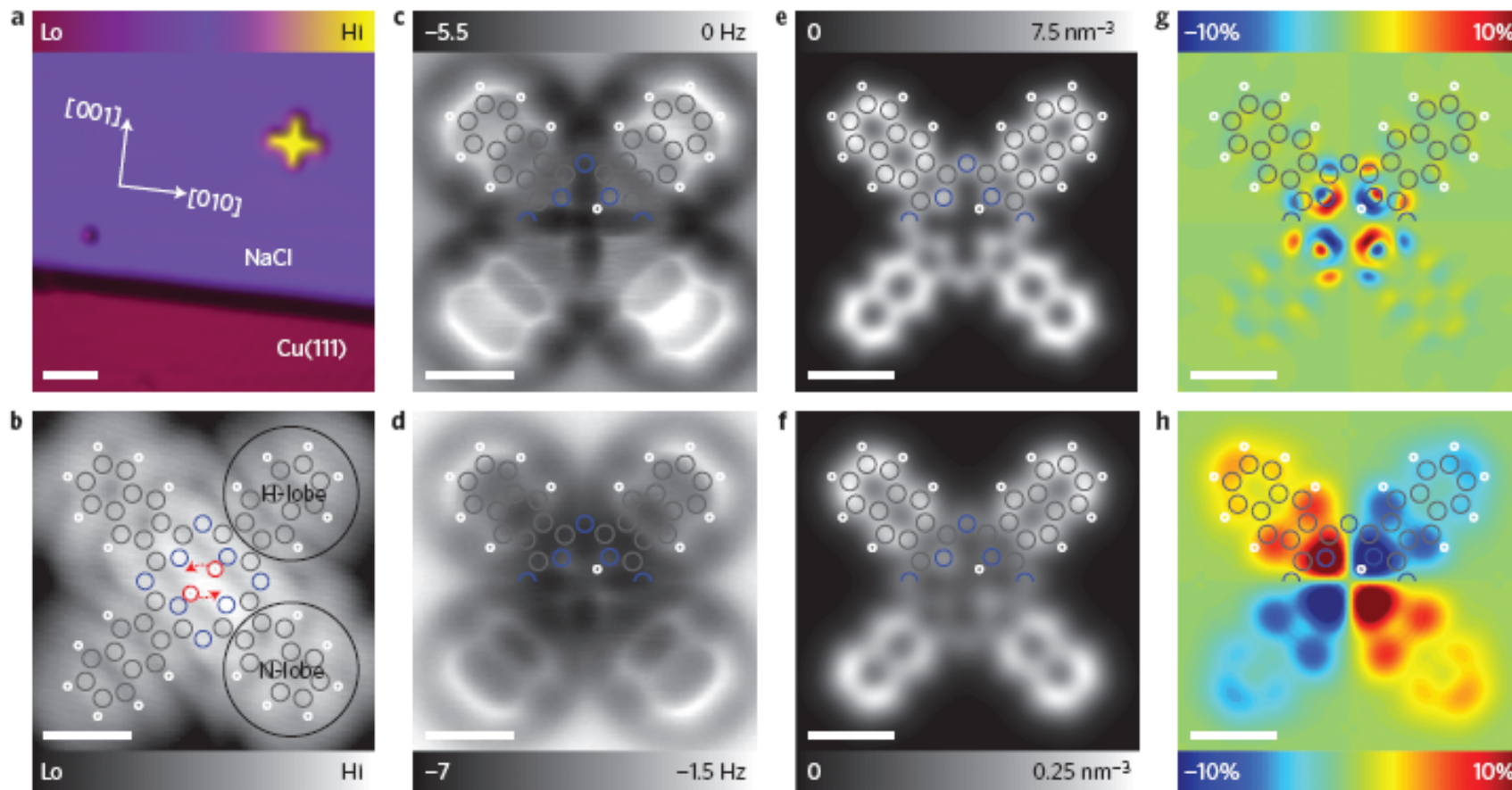
Imaging the charge distribution within a single molecule

Fabian Mohn*, Leo Gross, Nikolaj Moll and Gerhard Meyer ^a

Naphthalocyanine molekulán belüli
töltéseloszlás vizsgálata

STM/AFM/KPFM mérések





STM

AFM

DFT

Különbségi jel (DFT)

0.145nm

0.2nm

0.1nm

0.175nm

0.3nm

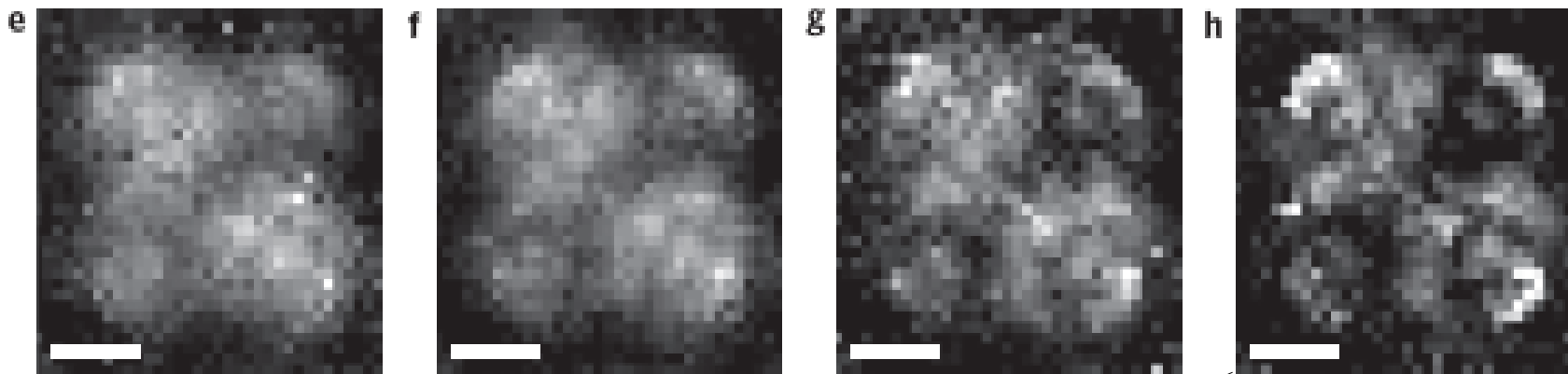
0.4nm

CO végződésű tű (eddig ilyen nem volt KPFM-ben)

Itt is jelentős felbontás javulás

Ilyenkor erős magasság függés

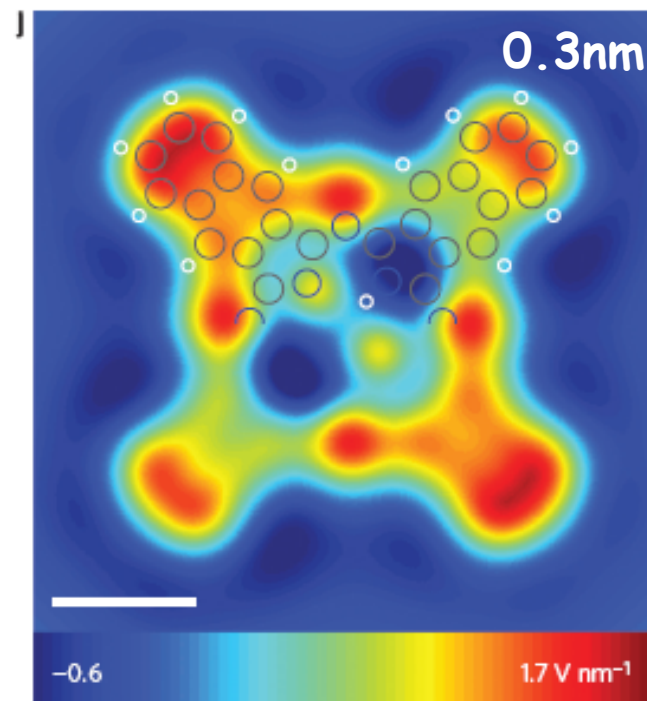
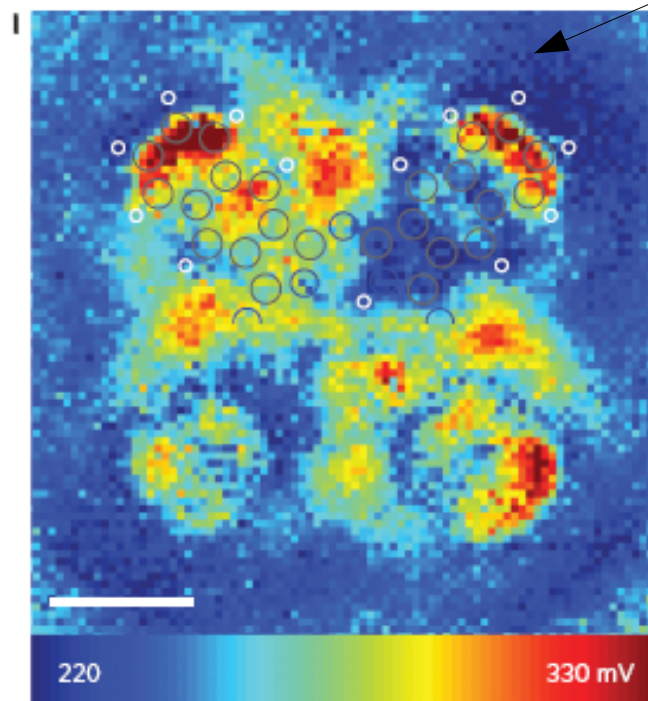
0.22-0.19nm az STM setpoint fölött



0.19nm sűrűbb grid-el

Asszimetria a substrate háttér vagy a tű miatt

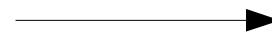
Mivel a kapcsolás során nem változott



Konklúzió:

STM-es mérések fontos és speciális lehetőségeket nyújtanak a molekuláris elektronika témakörében végzett kutatásokban

A mérések szempontjából a molekula és a substrate illetve szigetelő réteg csatolódása miatt fontos azok megfelelő megválasztása



Jelentős változást okozhat a molekulák tul. pl.: kapcsolható molekulák nem kapcsolhatók lesznek, ill fordítva

Az STM tű hegye (anyag kombinációja) szintén sok újszerű és különböző lehetőségeket tartogató kísérletet tartogat

Láthattuk, hogy az eszközök tervezésénél (switch, vezeték) esetekben a korábban használt egyszerű modellek helyett új jelenségeket is figyelembe kell vennünk

Köszönöm a figyelmet!

Tű és minta hfv-ének átlapolása a gap közepén található szeparációs felületen

$$I = \frac{2\pi e}{\hbar} \sum_{\mu, \nu} f(E_\mu) [1 - f(E_\nu + eV)] |M_{\mu\nu}|^2 \delta(E_\mu - E_\nu)$$

$$M = \frac{\hbar^2}{2m_e} \int_{\Sigma} (\chi^* \nabla \psi - \psi \nabla \chi^*) \cdot d\mathbf{S}$$

$$(\nabla^2 - \kappa^2) \chi(\mathbf{r}) = 0 \quad (\nabla^2 - \kappa^2) G(\mathbf{r} - \mathbf{r}_0) = -\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_0)$$

$$G(\mathbf{r} - \mathbf{r}_0) = \frac{\kappa}{4\pi} k_0(\kappa\rho)$$

Bessel fv azonosságok

$$\chi_s(\mathbf{r}) = \frac{4\pi C}{\kappa} G(\mathbf{r} - \mathbf{r}_0)$$

$$\chi_{p_z}(\mathbf{r}) = \frac{4\pi C}{\kappa} \frac{\partial}{\partial z_0} G(\mathbf{r} - \mathbf{r}_0)$$

$$\chi_{p_x}(\mathbf{r}) = \frac{4\pi C}{\kappa} \frac{\partial}{\partial x_0} G(\mathbf{r} - \mathbf{r}_0)$$

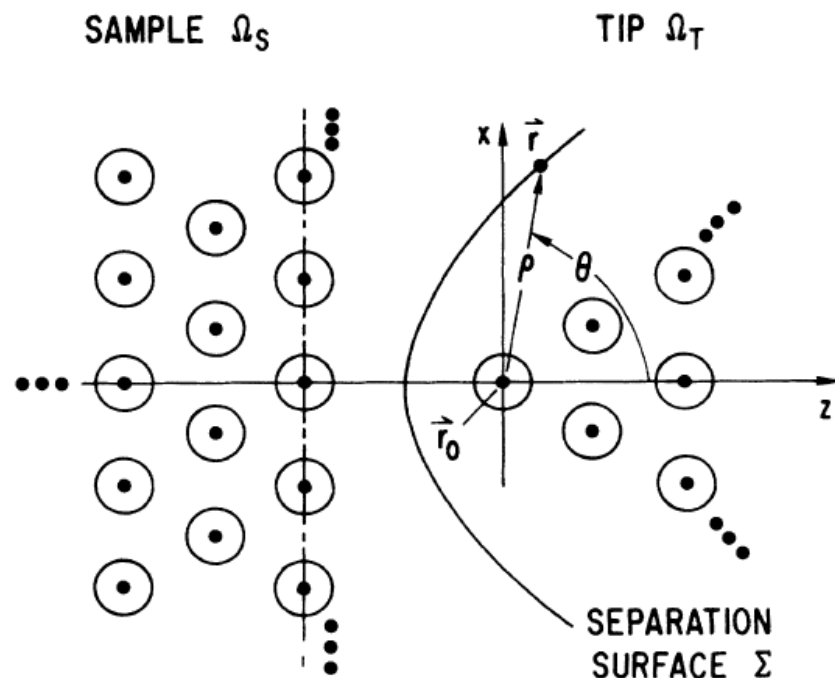
$$\chi_{p_y}(\mathbf{r}) = \frac{4\pi C}{\kappa} \frac{\partial}{\partial y_0} G(\mathbf{r} - \mathbf{r}_0)$$

s-hullám

$$M_s = \frac{2\pi C \hbar^2}{\kappa m_e} \int_{\Omega_T} [G(\mathbf{r} - \mathbf{r}_0) \nabla^2 \psi - \psi \nabla^2 G(\mathbf{r} - \mathbf{r}_0)] d\tau$$

$$M_s = \frac{2\pi C \hbar^2}{\kappa m_e} \psi(\mathbf{r}_0) \longrightarrow \frac{2\pi C \hbar^2}{\kappa m_0} \frac{\partial \psi(\mathbf{r}_0)}{\partial z_0} = \frac{\hbar^2}{2m_e} \int_{\Sigma} [\chi_{p_z}(\mathbf{r}) \nabla \psi - \psi \nabla \chi_{p_z}(\mathbf{r})] \cdot d\mathbf{S}$$

deriváltja



Kelvin Probe Force Microscopy

A minta és a tű kilépési munkájának különbsége az ún. kontakt potenciál

$$V_{CPD}$$

Egy DC és egy AC feszít bekapcsolva:

$$V = (V_{DC} - V_{CPD}) + V_{AC} \sin(\omega t)$$

A tű és a minta közti erő:

$$F = \frac{1}{2} \frac{\partial C}{\partial z} V^2$$

Beírva a feszültséget:

$$F_{DC} \propto \frac{1}{2} (V_{DC} - V_{CPD})^2 + \frac{1}{4} V_{AC}^2$$

$$F_{\omega} \propto (V_{DC} - V_{CPD}) V_{AC} \sin(\omega t)$$

a

