



Universiteit
Leiden
The Netherlands

Exploring charge transport properties and functionality of molecule-nanoparticle ensembles

Devid, E.J.

Citation

Devid, E. J. (2015, December 17). *Exploring charge transport properties and functionality of molecule-nanoparticle ensembles*. *Casimir PhD Series*. Retrieved from <https://hdl.handle.net/1887/37091>

Version: Not Applicable (or Unknown)

License: [Leiden University Non-exclusive license](#)

Downloaded from: <https://hdl.handle.net/1887/37091>

Note: To cite this publication please use the final published version (if applicable).

Cover Page



Universiteit Leiden



The handle <http://hdl.handle.net/1887/37091> holds various files of this Leiden University dissertation.

Author: Devid, Edwin Johan

Title: Exploring charge transport properties and functionality of molecule-nanoparticle ensembles

Issue Date: 2015-12-17

Samenvatting

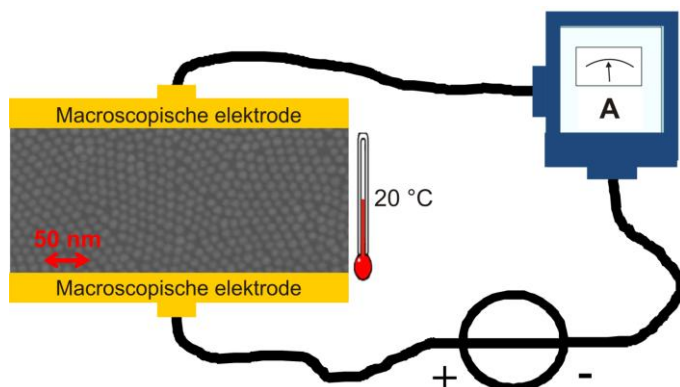
Al meer dan 65 jaar zijn wetenschappers gefascineerd door het idee om elektrische schakelingen te miniaturiseren tot de kleinst mogelijke afmetingen. Eén manier is geïnspireerd door de natuur zelf, namelijk om elektrische componenten en schakelaars op te bouwen vanuit enkele atomen en moleculen. Al het leven op onze planeet en in het bijzonder de werking van onze hersenen zijn tenslotte gebaseerd op organische moleculen. Het vakgebied dat geleiding door moleculen bestudeert heet ‘moleculair ladingstransport’ of soms ‘moleculaire elektronica’. Het maakt gebruik van ontwikkelingen in de organische chemie, waar moleculen met zeer verschillende eigenschappen kunnen worden gesynthetiseerd. Denk daarbij aan goed geleidende (‘geconjugeerde’) en minder goed geleidende moleculen, maar ook aan moleculaire schakelaars. De gebruikte moleculen hebben afmetingen op de schaal van enkele nanometers (1 nanometer = 0,000000001 meter). Daarmee valt dit geheel gebied onder de zogenaamde ‘nanowetenschappen’.

Het maken van een werkende elektrische schakeling die bestaat uit slechts één of een paar moleculen is lastig. Er is namelijk een grote kloof tussen de kleine moleculen enerzijds en de veel grotere elektroden anderzijds. Daarnaast dient een zogeheten ‘moleculair device’ stabiel te functioneren bij kamertemperatuur en atmosferische druk. In dit proefschrift heb ik fundamenteel onderzoek gedaan aan elektrisch transport door verschillende types moleculen. In het bijzonder heb ik gewerkt aan een type molecuul dat kan schakelen tussen twee magnetische (spin) toestanden. Daarvoor heb ik gebruik gemaakt van een robuust type moleculaire devices, die op natuurlijke wijze de genoemde kloof in dimensies (groottes) kan overbruggen. Mede hierdoor blijven ze goed functioneren bij kamertemperatuur en atmosferische druk.

Het concept werkt als volgt. Eerst worden organische alkaanmoleculen (octaanthiolen) via een goud-zwavel binding gekoppeld aan goud nanodeeltjes (diameter: ~8,5 nm). Vervolgens laten we die deeltjes samen een twee-dimensionaal (2D) netwerk vormen. Dit gebeurt via een zelfassemblage proces: de deeltjes ordenen zichzelf. Het zo verkregen netwerk kan via een stempeltechniek afgedrukt worden op een dragermateriaal (substraat) naar keuze. Op dit materiaal zijn van tevoren kleine elektrodes aangebracht, met lithografische technieken, en daardoor kan het netwerk nu elektrisch worden doorgemeten. Zie Figuur 1 voor een schematische weergave.

Het moleculaire netwerk bestaat feitelijk uit een collectief aan goud-moleculen-goud juncties. De geleidingseigenschappen bij kamertemperatuur worden bepaald door de moleculen. Dit komt doordat de nanodeeltjes zich bij die temperatuur als kleine elektrodes gedragen, met een zeer kleine weerstand. De weerstand van het device is daardoor een ruimtelijk gemiddelde van de weerstand van alle goud-molecuul-goud contacten. We hebben tevens het voordeel dat we via optische metingen chemische en fysische eigenschappen van de hele verzameling moleculen kunnen bepalen. Dit is niet

mogelijk voor een device met slechts één molecuul. Door de open structuur van de netwerken is het ook relatief eenvoudig om de eigenschappen van zowel het molecuul als het nanodeeltje te beïnvloeden, bijvoorbeeld door te belichten of door de temperatuur te veranderen.



Figuur 1: Een schematische afbeelding van een elektrisch circuit op basis van een 2D molecuulair-goud nanodeeltjes netwerk (in deze afbeelding een beeld van een echt netwerk, gemaakt met een elektronenmicroscop, met een maat voor de schaal). Het netwerk is gekoppeld aan macroscopische elektrodes die het mogelijk maken de geleidingseigenschappen van de moleculen te bepalen.

Dit proefschrift bestaat uit zes hoofdstukken. In hoofdstuk 1 geef ik een toelichting op de motivatie voor en geschiedenis van moleculair ladingtransport. Vervolgens licht ik de rol van organische moleculen in moleculaire juncties toe. Dit wordt gevolgd door een introductie over de hedendaags gebruikte experimentele technieken om ladingtransport door metaal-molecule(n)-metaal juncties te bestuderen. Hierbij motiveer ik mijn gebruik van een 2D molecuulair-nanodeeltjes netwerk als experimentele techniek. Verder leg ik de essentie uit van een speciale categorie verbindingen, namelijk spin-overgangs moleculen. Dit speciaal type complexmoleculen kan van magnetische spintoestand veranderen bij een verandering in temperatuur of bij bijvoorbeeld belichting. Metingen aan devices gebaseerd op spin-overgangsmoleculen beschrijf ik verder in hoofdstuk 6.

In hoofdstuk 2 ga ik dieper in op het feit dat de elektrische geleiding door moleculen op nanoscopische schaal zich anders gedraagt dan voor bulkmaterie op macroscopische schaal. De geleiding van macroscopische materie gedraagt zich volgens de klassieke wetten van Ohm en Drude. Op de nanoscopische schaal gedraagt de geleiding zich volgens de kwantummechanica. In hoofdstuk 2 bespreek ik ook hoe de geleiding van een moleculair device verandert als het molecuul van chemische toestand verandert, of beter gezegd “schakelt”.

Hoofdstuk 3 behandelt de technieken die zijn gebruikt om via een zelfassemblage proces verschillende types 2D molecuulair-goud nanodeeltjes netwerken te maken en deze vervolgens in contact te brengen met de macroscopische elektroden. Daarnaast ga

ik in op de (optische) technieken die zijn gebruikt om de eigenschappen van zowel de moleculen als de nanodeeltjes in een 2D netwerk te meten.

In hoofdstuk 4 onderzoeken we de ladingtransportmechanismes in moleculaire netwerken als functie van temperatuur. Interessant is daarbij dat bij lagere temperaturen ook de goud nanodeeltjes een bijzondere rol gaan vervullen. Dat komt doordat elk nanodeeltje een kleine elektrische capaciteit vertegenwoordigt. Daarom kost het een beetje energie om een elektron op een nanodeeltje te laten springen, de zogenaamde oplaadenergie. Wanneer de thermische energie lager is dan de oplaadenergie, zullen de goud nanodeeltjes zich niet langer gedragen als perfecte elektrodes. Dit heeft als gevolg dat de elektrische weerstand van het netwerk enorm toeneemt wanneer de temperatuur omlaag gaat. Dit verschijnsel heet Coulomb-blokkade. Toch is er ook in dat regime nog een beetje geleiding mogelijk. Dit ladingtransportmechanisme heet inelastisch meervoudig cotunnelen; het is mogelijk dankzij het onzekerheidsprincipe van Heisenberg. Tijdens inelastisch meervoudig cotunnelen worden elektronen ‘simultaan’ getransporteerd over meerdere goud-octaanthiol moleculen-goud juncties. We bestuderen dit transportregime eerst in octaan(mono)thiol (C8) netwerken. Daarna brengen we beter geleidende (geconjugeerde) moleculen in hetzelfde netwerk aan en bestuderen opnieuw het cotunnelgedrag. We laten zien dat de verhouding van de geleiding tussen een netwerk met en een netwerk zonder geconjugeerde moleculen enorm toeneemt bij lagere temperaturen. Om precies te zijn schaal het met een macht, die wordt bepaald door het aantal ‘simultane’ cotunnelstappen. Dit heeft een interessante consequentie: de aan/uit ratio voor een schakelbaar molecuul in een moleculair-goud nanodeeltjes netwerk kan dramatisch vergroot worden in het cotunnelregime. Daarmee introduceert hoofdstuk 4 een totaal nieuw concept om schakelbare moleculaire devices te optimaliseren.

Hoofdstuk 5 beschrijft het onderzoek aan een nieuw soort netwerk. Het type molecuul dat hierbij wordt gebruikt is een geconjugerd ligand. Een ligand is een speciaal molecuul dat een binding aan kan gaan met (metaal)ionen en zo een groter, ‘complex’ molecuul kan vormen. Ook de nieuwe ‘ligand’ netwerken blijken te kunnen worden gesynthetiseerd via zelfassemblage. Via diverse technieken, waaronder elektronenmicroscopie, hebben we de configuratie en structuur van zulke netwerken bestudeerd. Raman-spectroscopiemetingen laten zien dat de liganden aan de goud nanodeeltjes koppelen via goud-zwavelbindingen. Bovendien zien we dat als een dergelijk netwerk wordt verwarmd, de conformatie en oriëntatie van de liganden op de goud nanodeeltjes significant veranderen. We vergelijken dit effect met een andere opmerkelijke waarneming: de geleiding van dit type netwerk blijft toenemen bij verwarmen, ook bij temperaturen hoger dan kamertemperatuur. Dit is niet het geval bij bijvoorbeeld octaanthiol netwerken. De verrassende geleidingseigenschappen van een liganden-goud nanodeeltjes netwerk kunnen dus het gevolg zijn van de toenemende interacties en fluctuaties in de goud-liganden-goud juncties bij toenemende temperaturen.

In hoofdstuk 6 beschrijf ik het onderzoek naar de eigenschappen van netwerken met spin-overgangsmoleculen. Dit zijn moleculen die reversibel van (magnetische) spintoestand kunnen veranderen als functie van temperatuur en andere externe stimuli. Dit bijzonder fenomeen komt voor in bepaalde complexverbindingen.

Complexverbindingen zijn moleculen die voortkomen uit de zogenaamde coördinatiechemie waarin een metaalion interacties aan kan gaan met de functionele groepen afkomstig van liganden. Tijdens de spinovergang gaan twee d-elektronen van een lage energietoestand naar een hoge energietoestand en daarbij wijzigt de spintoestand. Meestal verandert ook de afmeting van een spin-overgangsmolecuul daarbij enigszins. Voor dit onderzoek maken we gebruik van een spin-overgangsmolecuul dat is opgebouwd uit een Fe^{2+} ion dat complexbindingen aan gaat met twee liganden van het type gebruikt in hoofdstuk 5. Deze spin-overgangsmoleculen worden ingebracht in een octaan(mono)thiol moleculen-goud nanodeeltjes netwerk via een aangepast moleculair uitwisselingsproces.

Via Raman spectroscopie bij kamertemperatuur kunnen we vaststellen dat de spin-overgangsmoleculen een goud-zwavel binding aangaan met de goud nanodeeltjes in het netwerk. Bovendien kunnen we via Raman spectroscopie de veranderingen van bepaalde moleculaire trillingen analyseren als functie van temperatuur. Uit deze metingen kunnen we afleiden dat een meerderheid van de moleculen in het netwerk van een lage-spin ($S = 0$) toestand naar een hoge-spin ($S = 2$) toestand verandert, als we het netwerk van koud naar warm opwarmen. De overgang vindt vlak onder kamertemperatuur plaats. Aanvullend op deze bevindingen hebben we ook magnetisatie-metingen uitgevoerd. Hierbij vinden we een (incomplete) overgang van diamagnetisch naar paramagnetisch gedrag. Dit is kwalitatief consistent met de Raman metingen.

Ten slotte hebben we de geleiding van dit type netwerk gemeten, als functie van de temperatuur. Waar onze referentienetwerken (besproken in hoofdstukken 4 en 5) een monotoon afnemende elektrische weerstand R tonen bij stijgende temperaturen T , laten de ‘spin-overgangs netwerken’ een duidelijk minimum zien in $R(T)$ plots. We relateren dit minimum aan een spin-overgang, mede omdat theoretische berekeningen een hogere weerstand toekennen aan de hoge-spin toestand van het molecuul. Het minimum in $R(T)$ kan dan via een simpel fysisch model verklaard worden. We maken daarvoor gebruik van percolatietheorie. Dit is een theorie die rekening houdt met de makkelijkste geleidingspaden door het netwerk (vergelijk hoe water de makkelijkste weg kiest door een laag koffie in een espressomaker, of ‘percolator’).

Samenvattend leidt dit proefschrift tot twee belangrijke nieuwe inzichten. Ten eerste dat we de eigenschappen van schakelbare moleculaire devices sterk kunnen verbeteren door bewust gebruik te maken van meervoudig inelastisch cotunnelen (hoofdstuk 4). Ten tweede dat een spinovergang kan plaatsvinden in een netwerkgeometrie en dat deze overgang tot een duidelijk meetbaar weerstandseffect kan leiden (hoofdstuk 6).

