



Universiteit  
Leiden  
The Netherlands

## **Flow : a study of electron transport through networks of interconnected nanoparticles**

Blok, S.

### **Citation**

Blok, S. (2018, July 4). *Flow : a study of electron transport through networks of interconnected nanoparticles*. *Casimir PhD Series*. Retrieved from <https://hdl.handle.net/1887/63527>

Version: Not Applicable (or Unknown)

License: [Licence agreement concerning inclusion of doctoral thesis in the Institutional Repository of the University of Leiden](#)

Downloaded from: <https://hdl.handle.net/1887/63527>

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

Cover Page



Universiteit Leiden



The handle <http://hdl.handle.net/1887/63527> holds various files of this Leiden University dissertation.

**Author:** Blok, S.

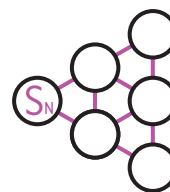
**Title:** Flow : a study of electron transport through networks of interconnected nanoparticles

**Issue Date:** 2018-07-04

## Samenvatting

De ultieme miniaturisatie van hedendaagse elektronica werd voor het eerst besproken door Richard Feynman in 1959. Tijdens zijn voordracht met de titel 'There's plenty of room at the bottom' besprak de latere Nobelprijswinnaar de mogelijkheid om enkele atomen te manipuleren om zo de kleinst mogelijke elektronische componenten te maken. Nu, bijna zestig jaar later werken wetenschappers in het veld van moleculaire elektronica hard aan de realisatie ervan. Hoewel het ooit de droom was om alle op silicium gebaseerde technologie te vervangen door één gebaseerd op moleculen, zijn de meeste wetenschappers in het veld nu van mening dat dit te hoog gegrepen is. Enkele moleculen blijken te instabiel om snel en consistent betrouwbare signalen te geven; iets wat absoluut vereist is voor het gebruik in onze computers.

De grootste uitdaging die de ontwikkeling van moleculaire elektronica lang heeft bemermd, is het contacteren van het molecuul zelf. Moleculen zijn erg klein, typisch een paar nanometer<sup>§</sup>, of een paar miljardste meter. Om de elektronische eigenschappen van het molecuul te bepalen, moet je je grote macroscopische meetapparatuur op het molecuul aansluiten. Dit is geen triviaal probleem, en het heeft ook rond de 20 jaar geduurd om dit op te lossen. Tegenwoordig zijn er verscheidene methoden om enkele moleculen, of clusters van moleculen te kunnen meten (deze worden kort besproken in hoofdstuk 1). Eén hiervan is een netwerk van nanodeeltjes; een geordende structuur van kleine bolletjes, in mijn geval van goud. Door de moleculen als bruggetjes tussen de nanodeeltjes te zetten, is het mogelijk om wat te leren over de moleculen door de eigenschappen van het hele netwerk te meten. Aangezien een netwerk tussen de honderd tot duizend keer groter is dan de moleculen in het netwerk, is dit veel eenvoudiger. Verder is zo'n netwerk ook veel stabielere dan een enkel molecuul, aangezien het netwerk bestaat uit talloze individuele moleculen. Dit is ook direct de beperking; een netwerk kan namelijk niet gebruikt worden om echt één enkel molecuul te meten. Desondanks zijn netwerken een uitstekend platform om functionaliteit van moleculen te testen. Functionele moleculen reageren op verandering in hun omgeving, wat veelal meetbaar is. Zo zijn er lichtgevoelige moleculaire schakelaars die aan of uit te schakelen zijn met licht, waarbij het in de uit-stand veel moeilijker is (dat wil zeggen dat de elektrische weerstand in de uit-stand veel hoger is) om er een elektrische stroom doorheen te sturen. Andere moleculen reageren soortgelijk als ze in contact komen met een specifieke chemische stof. In dit geval kunnen netwerken van nanodeeltjes verbonden door moleculen fungeren als sensoren of schakelaars. Echter zijn deze netwerken ook interessant *an sich*.



<sup>§</sup> De nanometer is een belangrijke eenheid. Wij mensen denken vaak in meters, aangezien de meeste dingen om ons heen typisch een paar meter of tiende meter verwijderd zijn. Enkele moleculen zijn ongeveer een nanometer groot, met de afstand tussen atomen typisch een paar tiende nanometer.





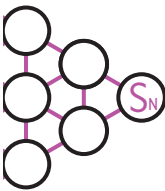
Om dit uit te leggen, laten we eerst niet kijken naar een compleet netwerk van nanodeeltjes, maar naar één enkel nanodeeltje tussen twee elektroden. Elektrische stroom bestaat uit elektronen die van A naar B reizen, vandaar dat we het ook wel hebben over elektrontransport in plaats van stroom<sup>¶</sup>. Elektrische stroom door het nanodeeltje wordt gefaciliteerd door elektronen die van de ene kant op het nanodeeltje ‘hoppen’, en er aan de andere kant weer af ‘hoppen’. Dit vereist natuurlijk dat het elektron voor een korte tijd op het nanodeeltje zelf zit. Dit laadt het nanodeeltje op, wat een klein beetje energie kost. Onder normale omstandigheden, zoals bij kamertemperatuur en spanningen van enkele volts is dit geen probleem. Maar wanneer het hele systeem wordt afgekoeld tot enkele kelvins<sup>‡</sup> en er maar een paar duizendste volt over het nanodeeltje wordt gezet, verandert het gedrag drastisch. Elektronen hebben niet genoeg energie meer om op het nanodeeltje te gaan zitten, en de stroom door het deeltje neemt sterk af.

Dit wordt ook wel Coulomb-blokkade genoemd, naar Charles-Augustin de Coulomb, die ontdekte hoe twee ladingen invloed op elkaar uitoefenen. Volgens de klassieke mechanica is het gedrag tijdens Coulomb-blokkade duidelijk, aangezien de wet van behoud van energie verbiedt dat er elektronen door het nanodeeltje kunnen gaan. Elektronen zijn echter zo klein, dat hun gedrag wordt beschreven door de kwantummechanica. De kwantummechanica is minder streng, en vindt het prima dat de elektronen de behoudswet schenden, zolang ze het maar niet te lang doen. Dit wordt beschreven door de Heisenbergonzekerheidsrelatie van tijd en energie, wat in dit geval betekent dat hoe korter de elektronen op het nanodeeltje zitten, hoe meer ze de wet van behoud van energie mogen schenden. Losjes gezegd mag volgens de onzekerheidsrelatie, een elektron dat van links naar rechts door het nanodeeltje wil reizen, eventjes op het nanodeeltje zitten, voordat het zich realiseert dat het de wet geschonden heeft en weer terug naar links gaat. Op diezelfde wijze mag een elektron dat zich al op het nanodeeltje bevindt en ervan af wil, een korte tijd van het nanodeeltje af ‘hoppen’, het nanodeeltje positief geladen achterlatend, voor het zich realiseert dat dit ook de wet schendt en schoorvoetend terugkeert. Als beide elektronen toevallig tegelijkertijd besluiten om te gaan reizen, de ene van links op het nanodeeltje, de andere naar rechts eraf, dan blijft de lading op het nanodeeltje hetzelfde, terwijl we netto één elektron van links naar rechts gebracht hebben. Stroom!

Deze manier van kwantumtransport wordt cotunnellen genoemd. Wat hier erg belangrijk is, is dat beide elektronen mee moeten doen, anders gaat het niet door. Als de kans dat één elektron meedoet (ook wel de transmissiekans of  $\mathcal{T}$  genoemd) gelijk is aan de kans dat je zes gooit met een dobbelsteen, ofwel een zesde, dan is de kans dat beide elektronen meedoen gelijk aan de kans dat je twee keer zes gooit, ofwel één zesendertigste. In het geval van langere ketens van nanodeeltjes gaat elektrontransport door middel van meervoudig cotun-

<sup>¶</sup>In principe zijn deze twee begrippen hetzelfde. Toch is er een klein, maar belangrijk verschil. Elektronen zijn negatief geladen. Dat heeft tot gevolg dat een stroom van links naar rechts komt door elektronen die van rechts naar links reizen.

<sup>‡</sup>Eén Kelvin is één graad boven het absolute nulpunt, zo’n 273 graden onder nul.

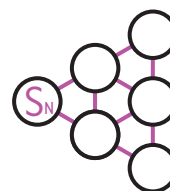




nelen, waarbij vele elektronen tegelijk mee moeten doen aan het proces om een stroom te genereren. Analooq aan het vorige voorbeeld, moet je dus voor elk elektron afzonderlijk een dobbelsteen gooien, en alleen als je elke keer zes gooit, gaat er een stroom lopen. De stroom  $I$  gaat dus met de kans  $\mathcal{T}$  tot een bepaalde macht  $N$ :  $I \propto \mathcal{T}^N$ . Dit heeft vergaande consequenties. De kans dat één elektron van het ene naar het volgende nanodeeltje 'hopt' wordt sterk bepaald door het molecuul dat zich tussen de deeltjes bevindt. Als dat molecuul een functioneel molecuul is (zoals een schakelaar), kan de kans worden beïnvloed door met licht op het netwerk te schijnen. Als de kans in dat geval bijvoorbeeld verandert van een zesde naar een half (dus gelijk aan de kans dat je bijvoorbeeld kop gooit), dan verandert de stroom niet met een factor drie, maar met  $3^N$ . Voor een keten van vier nanodeeltjes ( $N = 5$ ) is dit verschil een factor 243, veel groter! Je zou dus kunnen zeggen dat cotunnellen ervoor zorgt dat het netwerk gevoeliger wordt voor de moleculen die je tussen de nanodeeltjes stopt. We proberen dit experimenteel te testen in hoofdstuk zes, maar komen in hoofdstuk vijf te weten dat de huidige theorie van meervoudig cotunnellen niet afdoende is om de stroom te beschrijven.

De huidige theorie die cotunnellen beschrijft, neemt aan dat de kans dat een elektron van het ene naar het volgende nanodeeltje 'hopt' niet afhankelijk is van de energie van het elektron. Normaal gesproken is dit een prima aanname, maar afhankelijk van het molecuul tussen de nanodeeltjes, kan het zijn dat deze aanname niet meer klopt. Als de hoogste bezette moleculaire orbitaal of de laagste onbezette moleculaire orbitaal (HOMO of LUMO respectievelijk) dicht bij de Fermi-energie liggen (vergeleken met de energie die het kost om een elektron op een nanodeeltje te brengen), dan speelt de energieafhankelijkheid van de transmissiekans een rol. In hoofdstuk drie berekenen we het effect hiervan op de stroom door één enkel nanodeeltje. Dit doen we op twee manieren, de eerste in het geval dat transport door de moleculen resonant is. Dat wil zeggen dat het elektron door het molecuul heen 'stroomt', waarbij in ons geval één orbitaal of moleculair niveau alle stroom draagt. We voorspellen in dit geval dat bij hoge spanningen, de stroom groter wordt als het moleculaire niveau verder verwijderd is van de Fermi-energie van de contacten. Dit is juist tegenovergesteld aan wat we verwachten als cotunnellen geen rol speelt. Bij de tweede manier kijken we naar de situatie als transport door het molecuul niet resonant is, dat wil zeggen dat het elektron op het molecuul 'hopt', en er vervolgens aan de andere kant weer af 'hopt'. Dat betekent dus dat transport door het hele 'molecuul-nanodeeltje-molecuul'-systeem gaat door middel van meervoudig cotunnellen. Als de opladingsenergie van de moleculen groter is dan die van het nanodeeltje, voorspellen wij dat het gedrag van het systeem sterk versimpelt. In dit geval lijkt de transmissiekans niet meer afhankelijk van de energie van de elektronen, en reduceert onze voorspelling tot die van de huidige theorie (van Averin en Nazarov<sup>[Ch. 3, ref 16]</sup>). Dat wil zeggen dat een systeem met moleculen in dit geval niet meer te onderscheiden is van een systeem zonder.

Om elektrontransport door hele netwerken van nanodeeltjes te beschrijven, moet je niet alleen rekening houden met cotunnellen, maar ook met meervoudig cotunnellen. De theorie

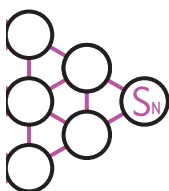




die meervoudig cotunnellen beschrijft, is echter een *ad hoc* uitbreiding van normaal cotunnellen. Het is dus slechts een benadering die niet altijd overeenkomt met wat er daadwerkelijk gebeurt. In hoofdstuk vijf beschrijf ik een nieuw model, afgeleid uit basisprincipes, die nauwkeurigere voorspellingen doet. Verder is dit model ook toepasbaar bij hoge spanningen (wanneer de elektrostatische energie  $eV$  groter is dan de opladingsenergie  $E_C$ ). Dit model probeer ik te fitten aan gemeten data, maar dit lukt alleen als ik rekening houd met wanorde in het netwerk. Door aan te nemen dat de opladingsenergie voor elk nanodeeltje een beetje anders is, lukt het om het model aan de data te fitten. Belangrijker nog, het model voorspelt dat (meervoudig) cotunnellen eigenlijk helemaal geen merkbare bijdrage levert aan de stroom door het netwerk. Elektrontransport bestaat bijna volledig uit hoog-energetische elektronen die geen gebruik hoeven te maken van cotunnellen. Bij lage spanningen en temperaturen zorgen enkele percolerende paden door het netwerk voor de stroom. Bij hogere spanningen is het mogelijk voor meer paden om een bijdrage te leveren aan de stroom, en bij een nog hogere spanning kunnen alle mogelijke paden bijdragen. Dit is een erg belangrijke conclusie, aangezien hij volledig tegen de huidige consensus in gaat.

Deze conclusie heeft ook gevolgen voor de voorspelling die we een paar alinea's hiervoor deden, namelijk dat netwerken van nanodeeltjes gevoelig zijn voor de moleculen tussen de deeltjes. Aangezien cotunnellen geen significante bijdrage levert aan de stroom, is het natuurlijk maar de vraag of dit nog zo is. In hoofdstuk zes gebruik ik mijn nieuwe theorie om hier een voorspelling over te doen. Het veranderen van het molecuul tussen de nanodeeltjes verandert niet alleen de transmissiekans, maar ook de permittiviteit van het netwerk, en daarmee de opladingsenergie. Ik voorspel dat een kleine verandering in de opladingsenergie al grote gevolgen kan hebben voor de stroom door het netwerk, waarmee het netwerk nog steeds de eigenschappen van het molecuul kan versterken (zie Fig. 6.1). Om dit experimenteel te testen, gebruiken we een moleculaire schakelaar als brug tussen de nanodeeltjes en proberen deze te schakelen terwijl we de stroom door het netwerk meten. Hoewel het molecuul wel schakelt in oplossing, blijkt het niet mogelijk om te schakelen als het zich in het netwerk bevindt. Daarmee kunnen we helaas geen doorslaggevende conclusie trekken dat we netwerken kunnen gebruiken om de eigenschappen van de moleculaire bruggen te versterken.

In het laatste hoofdstuk kijken we op een andere manier naar hoe elektronen door een nanodeeltjesnetwerk stromen. We gebruiken een lage-energie-elektronenmicroscop of LEEM om op de sub-micrometerschaal te bepalen hoe de spanning over een netwerk valt. In de LEEM schieten we elektronen af op een netwerk, en remmen die vlak voor het netwerk af tot bijna stilstand. Door een extra spanning over het netwerk te zetten, worden de afgeschoten elektronen plaatselijk aangetrokken of afgestoten, afhankelijk van de spanning die daar staat. Als het elektron wordt afgestoten, komt het in de microscoop op de detector terecht, waardoor we een signaal krijgen. Als het juist wordt aangetrokken, dan komt het in contact met het netwerk, en wordt wellicht verstrooid, waardoor we het juist niet op de detector zien, en geen signaal krijgen. Door de elektronen harder en zachter op het netwerk





af te schieten, en te kijken bij welke energie ze precies worden geabsorbeerd, kunnen we achterhalen wat de plaatselijke spanning precies is. Dit zorgt niet alleen voor de mooie plaatjes die in hoofdstuk zeven te bewonderen zijn, het geeft ons ook informatie over de elektronische structuur in het netwerk. We zien bijvoorbeeld dat elektronen veel moeite hebben om langs grote gaten in het netwerk te komen, maar dat ze eigenlijk geen last hebben van kleinere gaten en imperfecties. Ook zien we dat de elektronen geen moeite hebben om vanuit de elektroden in het netwerk te komen.

Dit proefschrift beschrijft fundamenteel onderzoek naar elektrontransport door netwerken van nanodeeltjes. Het belangrijkste resultaat van dit onderzoek is dat dit transport beschreven kan worden als transport van de eerste orde, dat wil zeggen, zonder cotunnellen. Wanorde is hierbij de dominante factor. Ondanks de afwezigheid van (meervoudig) cotunnelen, voorspelt mijn model dat het alsnog mogelijk is om de effectiviteit van moleculaire schakelaars te versterken.

