



Universiteit  
Leiden  
The Netherlands

## **Molecular charge transport : relating orbital structures to the conductance properties**

Guédon, C.M.

### **Citation**

Guédon, C. M. (2012, November 6). *Molecular charge transport : relating orbital structures to the conductance properties*. *Casimir PhD Series*. Retrieved from <https://hdl.handle.net/1887/20093>

Version: Not Applicable (or Unknown)

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

Downloaded from: <https://hdl.handle.net/1887/20093>

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

Cover Page



Universiteit Leiden



The handle <http://hdl.handle.net/1887/20093> holds various files of this Leiden University dissertation.

**Author:** Guédon, Constant Marcel

**Title:** Molecular charge transport : relating orbital structures to the conductance properties

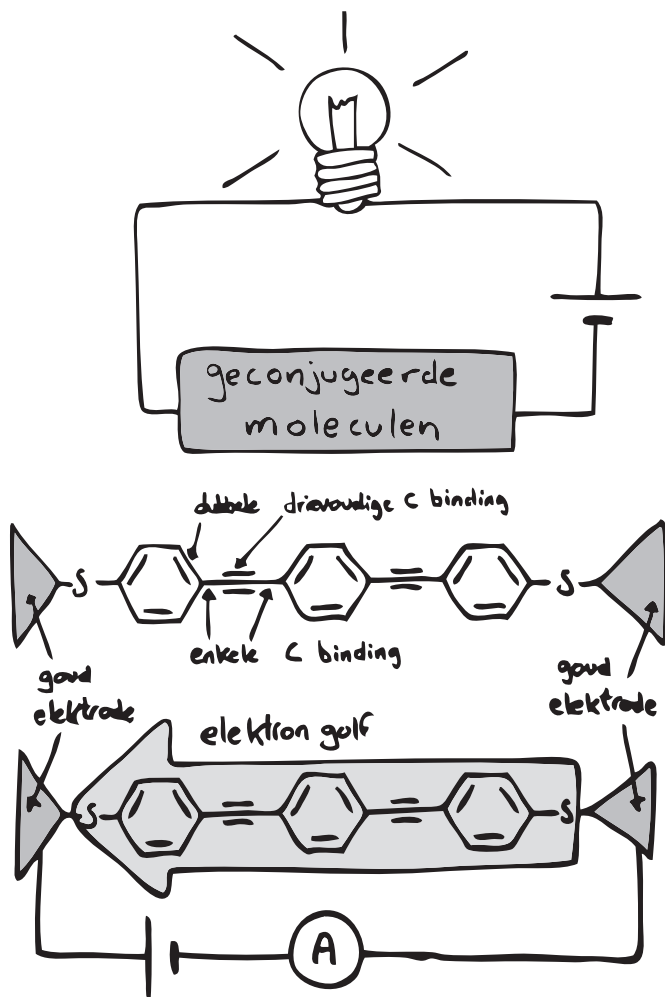
**Issue Date:** 2012-11-06

# SAMENVATTING

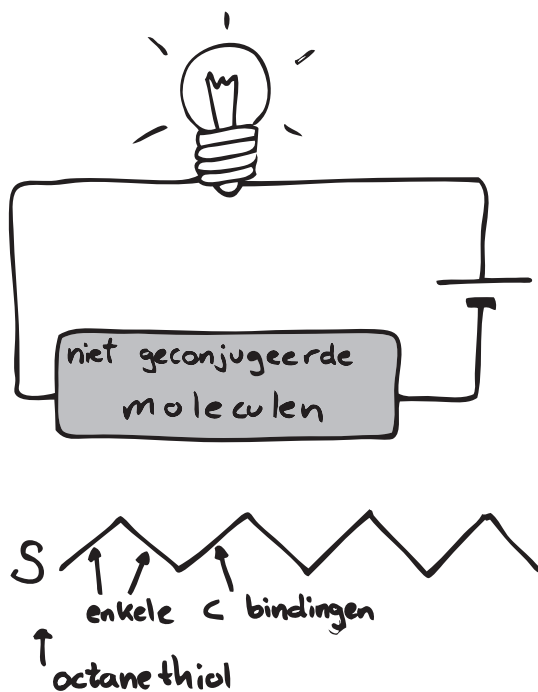
Het wetenschappelijk vakgebied van 'moleculair ladingstransport' is ontstaan in de jaren zeventig van de vorige eeuw. De oorspronkelijke droom was om op termijn de traditionele elektronica-componenten zoals transistoren, diodes en weerstanden te vervangen door moleculen van slechts enkele nanometers groot (een nanometer is een miljoenste millimeter). Nu ligt de nadruk meer op fundamentele vragen over de invloed van de chemische structuur van moleculen op hun geleidingseigenschappen enerzijds, en op toepassingen in de organische elektronica anderzijds. Het bestuderen van moleculair ladingstransport vormt daarmee een basis voor het begrijpen van verschijnselen relevant voor organische elektronica. Organische elektronica is een verzamelnaam voor toepassingen waar een groot deel van de componenten vervangen is door organische films of polymeren, bijvoorbeeld flexibele elektronica, organische zonnecellen en printbare elektronica.

In dit proefschrift wordt er gekeken naar de relatie tussen de structuur van de moleculaire orbitalen en de geleidingseigenschappen. Door de stroom ( $I$  in Ampère) te meten bij bepaalde spanningen ( $V$  in Volts) kan de geleiding ( $G = I/V$  in Siemens) worden bepaald voor verschillende moleculen.

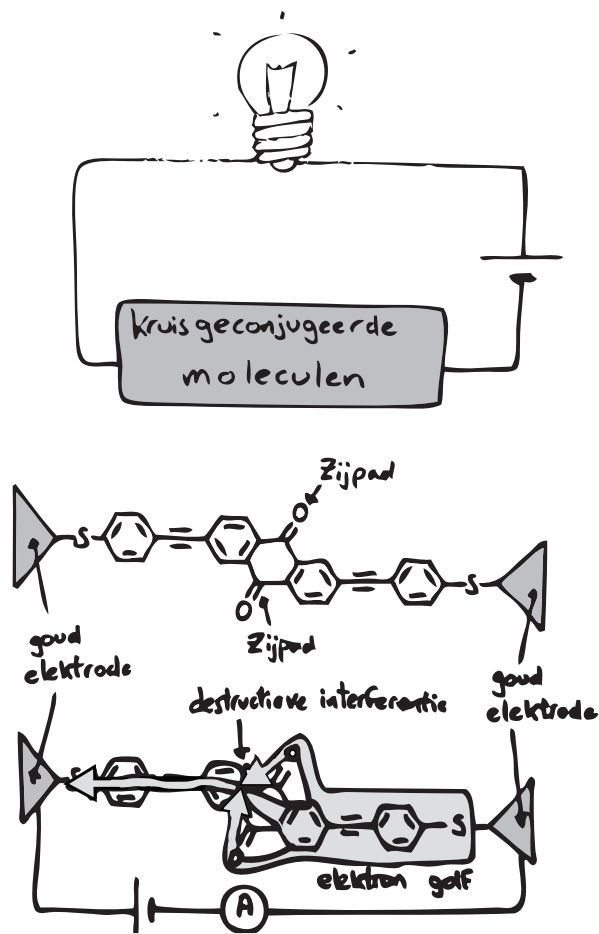
In figuren C.14, C.15 en C.16 zijn de verschillen tussen de door mij gemeten soorten moleculen schematisch weergegeven. De categorie 'geconjugueerd' geleidt het meest (felste lampje). Geconjugueerde moleculen zijn te herkennen aan een strikte afwisseling van enkele ( $C-C$ ) en dubbele (of drievoudige) ( $C=C$ ,  $C\equiv C$ ) koolstofbindingen door het molecuul. In degelijke moleculen zijn de zogenaamde  $\pi$ -orbitalen gedelocaliseerd, wat resulteert in een begaanbaar pad voor elektronen om door het molecuul heen te reizen. Niet-geconjugueerde moleculen zoals alkanen, daarentegen hebben geen gedelocaliseerde  $\pi$ -orbitalen en daardoor een veel lagere geleiding dan geconjugueerde moleculen. De categorie 'kruisgeconjugueerd' ten slotte, geleidt verrassend slecht. Kruisgeconjugueerde moleculen lijken op lineair geconjugueerde moleculen, omdat ook hier elk koolstofatoom een dubbele (of drievoudige) binding heeft. Deze moleculen hebben echter geen strikte afwisseling van enkele en dubbele (of drievoudige) bindingen tussen de uiteinden van het molecuul. Er is echter wel een soort conjugatie in de vorm van een zijpad (in figuur C.16 de twee  $C=O$  zijgroepen).



FIGUUR C.14: Schematische weergaven van de geconjugeerde moleculen gemeten in dit proefschrift.



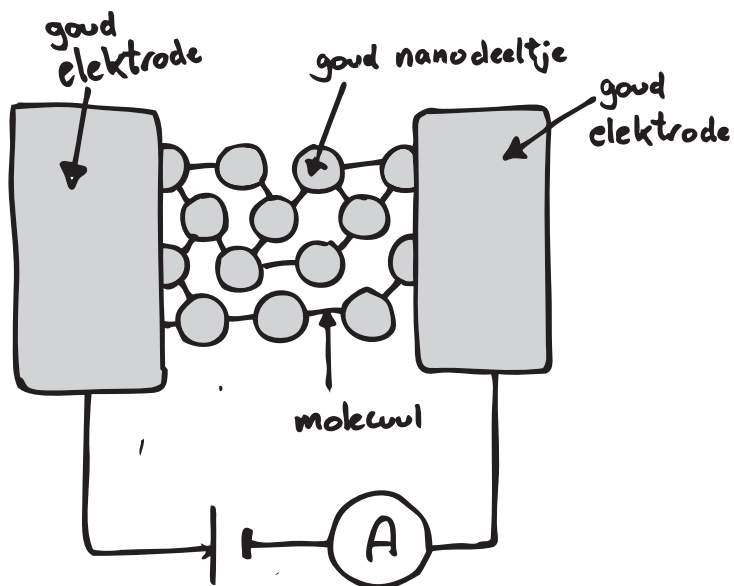
FIGUUR C.15: Schematische weergaven van de niet geconjugeerde moleculen gemeten in dit proefschrift.



FIGUUR C.16: Schematische weergaven van de kruisgeconjugeerde moleculen gemeten in dit proefschrift.

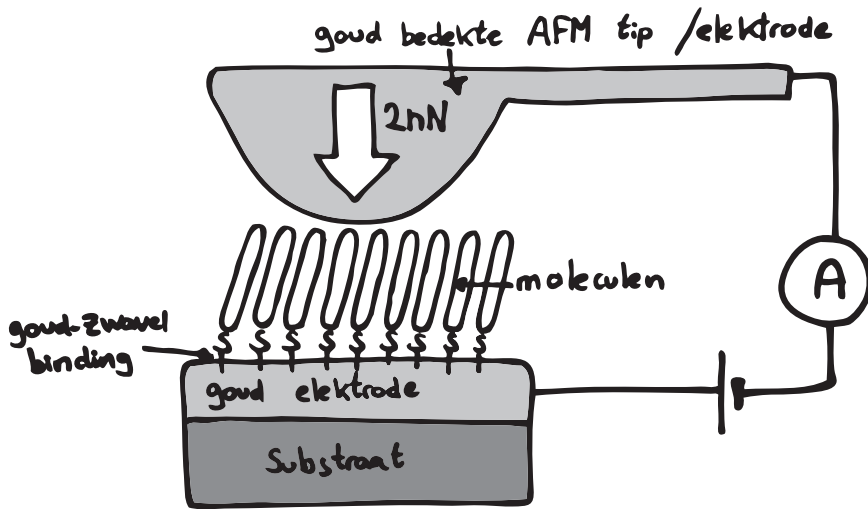
Hierdoor ontstaan er twee mogelijke routes voor een elektron door het molecuul. Eentje rechtdoor en eentje met een omweg in een van de zijpaden. Een elektron gedraagt zich als een golf. Deze golf kan zich opsplitsen in verschillende golfjes die elk met hun eigen route door het kruisgeconjugeerde molecuul lopen. Deze golfjes ontmoeten elkaar weer aan het eind van het molecuul. Als de golven precies in tegenfase lopen (de een gaat net door zijn maximum als de ander net door zijn minimum gaat), heffen ze elkaar op. Er kunnen dan geen (of veel minder) elektronen door het molecuul lopen en de stroom wordt dus klein of nul. Dit fenomeen heet destructieve interferentie en was al wel bekend voor grotere metallische structuren bij heel lage temperaturen. In dit proefschrift laten we zien dat het ook mogelijk is om die interferenties te observeren met moleculen bij kamertemperatuur (hoofdstuk *zes*).

Een uitdaging was om contact te maken met de moleculen via elektroden aan de meetelektronica. In dit proefschrift beschrijven we twee technieken, beide gebaseerd op de goud-zwavel binding (Au-S) tussen het organische deel (molecuul met een zwavel atoom aan het uiteinde) en het anorganische deel (goud elektroden). In hoofdstuk *twee* en *drie* maken we gebruik van een netwerk van goud nanodeeltjes om uiteindelijk een twee-dimensionaal molecuul-nanodeeltje-netwerk te krijgen. Een schematische weergave van een dergelijke netwerk is afgebeeld in figuur C.17. Op deze manier kunnen we de geleiding bepalen van een hele verzameling moleculen en dus ook een soort ruimtelijke gemiddelde bepalen voor een enkel molecuul. Deze techniek heeft als voordeel dat we genoeg moleculen hebben om optische metingen te verrichten, wat niet mogelijk is met enkel-moleculaire juncties. In hoofdstuk *drie* laten we zien dat we een netwerk kunnen uitrekken en zo de afstand tussen de nanodeeltjes kunnen beïnvloeden. Door te kijken naar de verandering in de geleiding kunnen we de deformatie van het molecuul-nanodeeltjes netwerk monitoren. In feite werkt het netwerk nu als een 'rekstrookje' met extra gevoeligheid, omdat het gebaseerd is op quantummechanisch geleiden door moleculen: een kleine uitrekking leidt tot een grote verandering in geleiding. In hoofdstuk *vijf* en *zes* gebruiken we een techniek gebaseerd op AFM (atomic force microscope; atomaire krachtmicroscop): C-AFM (conducting-AFM). Hier assembleren we de moleculen loodrecht op een goud oppervlakte (onderste elektrode) en maken we contact via het goud-bedekte punt van de AFM (bovenste elektrode). De regeltechniek van de AFM maakt het mogelijk om de moleculen met een kleine kracht aan te raken. In ons geval worden de moleculen met maar twee nanoNewtons aangedrukt. Met deze techniek maken we contact met ongeveer honderd moleculen in parallel. Een schematische uitleg van de opstelling is te vinden in figuur C.18.

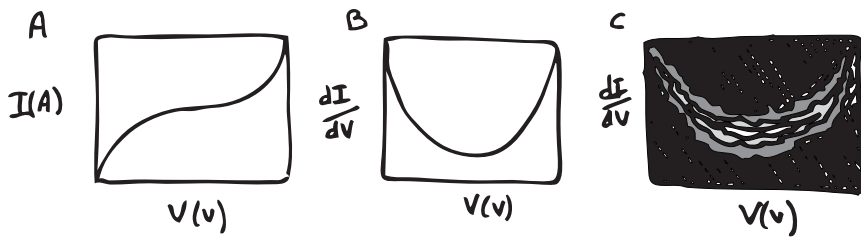


FIGUUR C.17: Schematische weergave van een netwerk van nanodeeltjes verbonden door moleculaire bruggen. .





FIGUUR C.18: Schematische weergaven van een C-AFM opstelling. .



FIGUUR C.19: A I-V curven, B afgeleiden en C 2D histogrammen. .

In beide technieken wordt een spanning tussen de twee elektrodes aangebracht en wordt de stroom gemeten met behulp van een versterker (I-V converter). De resultaten worden meestal als een zogenaamd 'I-V curve' gepresenteerd zoals is te zien in figuur C.19 A. In hoofdstuk *viijf* en *zes* wordt ook de eerste afgeleide van de stroom,  $\frac{dI}{dV}$ , de differentiele geleiding, gebruikt (figuur C.19 B). In figuur C.19 C is ook te zien hoe we meerdere (duizenden) curven combineren tot een kleurengrafiek. Hier correspondeert de kleur met de hoeveelheid curven, zwart staat voor geen curven en wit voor veel (typisch honderd). In deze zogenaamd '2D-histograms' is zowel de algemene vorm van de curven als de spreiding in de data te zien.

In hoofdstuk *vier* geven we een kritische bespreking van een nieuwe manier om 'I-V' curven te analyseren, de zogenaamde 'transition voltage spectroscopy' (TVS). We laten zien door simpele theorie en slimme experimenten dat TVS niks toevoegt aan de informatie die al aanwezig is in de 'I-V' curven. Bovendien laten we zien dat het transitieminimum ( $V_m$ ) geen bijzondere fysisch betekenis heeft.

Met dit proefschrift heb ik een bijdrage geleverd aan het uitpluizen van de relatie tussen moleculaire orbitalen en geleidingseigenschappen. Meer werk is nodig om een volledige overzicht te krijgen van de invloed van chemische structuur op de geleiding van organische moleculen. Uiteindelijk zal het mogelijk zijn om een set van ontwerpregels op te stellen die chemici kunnen gebruiken om een breed scala aan functionaliteit te integreren in organische elektronica.