



Universiteit
Leiden
The Netherlands

Molecular electronics: controlled manipulation, noise and graphene architecture

Tewari, S.

Citation

Tewari, S. (2018, March 27). *Molecular electronics: controlled manipulation, noise and graphene architecture*. Casimir Research School, Delft. Retrieved from <https://hdl.handle.net/1887/58611>

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/1887/58611>

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

Cover Page



Universiteit Leiden



The following handle holds various files of this Leiden University dissertation:

<http://hdl.handle.net/1887/58611>

Author: Tewari, S.

Title: Molecular electronics: controlled manipulation, noise and graphene architecture

Issue Date: 2018-03-27

Samenvatting

Het is fascinerend dat het nu routinematig mogelijk is om nanoschaal componenten zo klein als een enkel molecuul tussen twee metalen draden te verbinden en de elektronische transportkarakteristieken ervan te meten. Het is drie decennia geleden dat de eerste meting met een enkel molecuul werd uitgevoerd door Reed et al. Sindsdien zijn veel verschillende metingen en analysetechnieken ontwikkeld om afzonderlijke moleculen te onderzoeken. Hieronder vallen de mechanisch bestuurd break-junctionopstellingen (zowel de ingekeepte als de lithografisch gefabriceerde constrictionen), de techniek om nanoschaal verbindingpunten te maken door middel van elektromigratie en puntcontacten gebaseerd op een scanning-tunnelingmicroscopie. Tegelijkertijd zijn er ook veel theoretische hulpmiddelen ontwikkeld en verfijnd voor het beschrijven van dergelijke transporteigenschappen en het doen van numerieke voorspellingen. Dergelijke theoretische gereedschappen vereisen echter een groot aantal invoer-gegevens (inputs) waaronder informatie over de vorm en atomaire structuur van de elektroden, bindingsconfiguraties van het molecuul, aard van de chemische binding, oriëntatie en conformatie van het molecuul, de aanwezigheid van defecten in de verbindingdraden, de aanwezigheid van ongewenste adsorbaten en informatie over tegenionen en beschermende groepen nabij het molecuul. Echter, de meeste experimentele technieken zijn gebaseerd op statistische gegevens en kunnen daarom deze essentiële inputs niet leveren. Samen kunnen deze inputs een multidimensionaal domein van parameters vormen dat bij experimenten resulteert in een brede piek in een geleidingshistogram, waarvan de breedte de spontane veranderingen van deze parameters van de ene naar de andere meting aangeeft. Gebruikelijk is het om alleen de piekwaarde te nemen als een schatting van de karakteristieke geleiding van het molecuul en deze te vergelijken met het theoretische model dat deze inputs als vrije parameters neemt. We hebben op drie fronten gewerkt aan het verwijderen van deze beperkingen, zoals beschreven in de drie delen van dit proefschrift.

Benchmark-teststelsysteem voor afzonderlijke moleculen

We hebben een benchmarksysteem ontwikkeld voor het meten van het elektronische transport van afzonderlijke moleculen, dat veel van de bovengenoemde invoerparameters kan leveren. Hiertoe hebben we een ultrahoge vacuüm lage-temperatuur scanning tunneling microscoop (STM) aangepast door er een real-time moleculaire dynamica simulator aan te koppelen samen met een zelfgebouwde sensor waarmee 3D bewegingen gestuurd kunnen worden. Om een molecuul dat is gedeponiseerd op een atomaire plat metallisch oppervlak controleerbaar op te tillen, is een bepaald traject van de STM punt (de tip) vereist. Het traject van de tip is niet a priori bekend en zal afhangen van de dynamica van verschillende atomen in het molecuul en de volgorde waarin de bindingen breken. Omdat de baan van de tip niet bekend is, is het niet mogelijk om vooraf een traject voor de STM-tip te programmeren. Hiervoor gebruiken we een 3D-bewegingscontrolesysteem waarmee de operator een aanpasbaar traject kan maken naar wens. Om vervolgens te weten welk tiptraject moet worden genomen, hebben we een realtime moleculaire dynamica simulator ontwikkeld, die visuele feedback kan leveren over de verschillende dynamische processen tijdens de manipulatie. Dit helpt niet alleen bij het bepalen van het traject, maar biedt ook de gewenste informatie over de moleculaire conformatie en binding terwijl we het molecuul optillen. Om de prestaties van dit systeem te demonstreren, hebben we getoond dat een ketting van goudatomen succesvol van het oppervlak kan worden opgetild, en vervolgens kan worden teruggeplaatst en opnieuw kan worden opgetild. Deze gecontroleerde manipulatie van de ketting wordt bevestigd door tijdens de experimenten de pariteitsoscillaties in de geleiding te meten. Deze pariteitsoscillaties treden op door interferentie van de elektronengolven wanneer de lengte van de ketting schakelt tussen even en een oneven aantal atomen in de keten. Met ons gecontroleerd hefexperiment konden we ook met zekerheid de fase van deze oscillaties bepalen, wat aantoont dat een even aantal atomen in de keten tot een hogere geleiding leidt.

Hagelruismeting bij hoge spanning op atomaire puntcontacten en moleculen

Eerder werden metingen van zogeheten Hagelruis, met een lage bias (potentiaal verschil) gebruikt voor het verkrijgen van informatie over het aantal kanalen dat betrokken is bij elektronisch transport door enkele moleculen. Onlangs is aangetoond dat hagelruis ook kan worden gebruikt voor het bestuderen van inelastische interacties. Deze metingen werden uitgevoerd op atomaire contacten van goud door het registreren van ruis tot 100 kHz, wat overeenkomt met een biasbereik tot ongeveer 20mV voordat de $1/f$ -ruis begint te interfereren. Voor het bestuderen van de niet-elastische interacties in moleculen waar de trillingsenergie veel hoger kan zijn dan voor goud, presenteren we hier een uitbreiding van dit systeem naar een MHz frequentiebereik. Dit wordt gedaan door cryogene versterkers in de buurt van het atomaire circuit te introduceren, waardoor de ingangscapaciteit met bijna twee orders van grootte is verminderd. Werken op hogere frequenties heeft het bijkomend voordeel dat data-acquisitie en middeling van de spectra veel sneller kunnen zijn. Om van dit voordeel te profiteren, zijn de Fourier-transformatie en andere spectrale manipulaties geprogrammeerd op een FPGA-module, zodanig dat de snelheid van

de meting alleen wordt beperkt door data-acquisitie. De acquisitietijd schaalt met de inverse van de laagste frequentie in het spectrale venster. Door het spectrale venster te verschuiven van 250 Hz - 100 kHz naar een venster van 122 kHz - 100 MHz, is de meettijd verminderd met een factor 500. Met de huidige versnelling van het systeem, kunnen we Fourier-transformaties en middeling van 10000 spectra uitvoeren in ongeveer 85 ms.

Door middel van dit systeem is het mogelijk om een hagelruismeting uit te voeren met contacten van één atoompunt in niet-lineair regime, zelfs tot 800mV bias. Deze gegevens voor hagelruis tonen zeer niet-lineair gedrag bij de toegepaste bias, die geen specifieke trend heeft en voor elk contact anders kan zijn. We hebben ruisspectra waargenomen die met bias een afvlakking, of soms zelfs een afname laten zien van de hagelruis. Ons onderzoek bevestigt het witte karakter van de ruis door bij elke bias spanning de frequentiespectra te controleren. Op basis hiervan kan de kans dat andere ruisbronnen onze metingen beïnvloeden worden verwaarloosd. Een niet-evenwichtsverdeling van roostertrillingen en opwarming kunnen V^n (met $n = 2, 3, 4$) karakter veroorzaken in de ruis, zoals voorspeld door diverse theoretische werken. De niet-lineariteiten die wij meten, laten dergelijke machtswetten niet zien. Sterker nog, veel van de niet-lineaire afwijkingen die we waarnemen, vinden plaats bij energie-niveaus die veel hoger liggen dan de Debye-energie van goud.

We hebben aangetoond dat deze niet-lineariteiten in het kader van het Landauer-formalisme kunnen worden verklaard als het gevolg van kwantuminterferentie van elektronische golven. Deze interferenties treden op als gevolg van de verschillende paden die een elektron kan nemen vanwege elastische verstrooiing van de defecten die aanwezig zijn in de draden dichtbij het puntcontact. Een dergelijke kwantuminterferentie als gevolg van defectverstrooiing leidt tot energie- en spanningsafhankelijke transmissie, die zich manifesteert als oscillaties in differentiële geleiding en niet-lineaire hagelruis. Dit toont aan dat de gebruikelijke interpretatie van lineair toenevende hagelruis met toegevoerde bias of stroom ($S_I = 2eIF$) alleen geldig is als er in de draden geen defecten zijn binnen de elektronenfase-coherentie lengte, die in goud tot een micron lang zou kunnen zijn. Het hier gepresenteerde resultaat suggereert dat als de positie van defecten in de buurt van het puntcontact kan worden gecontroleerd, door de kwantuminterferentie van elektronische golven te benutten, de transmissie naar wens kan worden ontworpen en gewenste eigenschappen in geleiding en ruis worden bereikt. In een contact met een metalen punt is het niet eenvoudig om de positie van defecten te controleren, maar in een vooraf ontworpen moleculair systeem, een systeem gebaseerd op grafeen of mesoscopische systemen zoals een twee-dimensionaal elektrongas, is dit mogelijk.

Daarnaast hebben we gebruik gemaakt van deze state-of-the-art high bias hagelruis meetopstelling om een enkel D_2 molecuul tussen Pt-elektroden te onderzoeken. We laten zien dat op de energie-niveaus waar een vibrationele toestand of vibron van het molecuul bestaat, een twee-niveauctuatie (TLF) wordt opgewekt. Hoewel het contact de gebruikelijke differentiële geleidingsspectra weergeeft, is de TLF zichtbaar in de gemeten ruis. Verder hebben we aangetoond dat een verbeterde ruis spectroscopie kan worden bereikt met behulp van deze TLF, door het bestuderen van de derde afgeleide van het ruissignaal (d^3S_I/dV^3). We noemen dit inelastische elektronenruis-spectroscopie-3 (IENS-3). We hebben met behulp van verschillende voorbeelden aangetoond hoe het IENS-3-spectrum inelastische verstrooiingsprocessen nauwkeuriger kan detecteren dan het gebruikelijke IETS-spectrum.

Daarnaast rapporteren we ook een detectie van een toename (step-up) van de differentiële geleiding in enkele van onze Pt-D₂-Pt-verbindingscircuits. Deze verhoging is in tegenstelling met het conventionele beeld, waarbij voor een verbindingspunt met een geleiding dicht bij 1 G_0 , een afname (step-down) van de geleiding te zien is als gevolg van terugverstrooiing van elektronen. Deze toename wordt toegeschreven door Kristensen *et al.* aan de koppeling van het d-orbitaal van een Pt junctie aan zijn gebruikelijke s-orbitaal, onder invloed van een transversale rotatie modus van vibratie.

Grafeenelektroden

Door de volledige elektrode-molecuulverbinding zichtbaar te maken, is het mogelijk om de transportkarakteristieken van metingen door afzonderlijke moleculen beter te begrijpen. Het is echter onmogelijk om driedimensionale metalen elektrodes in beeld te brengen. Tweedimensionale elektroden zoals grafeen bieden een interessante mogelijkheid om de volledige elektrodemolecuulverbinding in beeld te brengen. Naast de mogelijkheid tot visuele analyse, is het ook mogelijk om de atoomstructuur ervan aan te passen en desgewenst elektronenverstrooiingsdefecten te creëren. Bovendien hebben op grafeen gebaseerde elektroden een stabiel atomair rooster bij kamertemperatuur dat zou kunnen helpen bij het ontwikkelen van atomaire circuits die stabiel zijn op kamertemperatuur. De elektroburning (branden van electrodes) techniek wordt op grote schaal toegepast om grafeen-nanogaps te maken. Deze techniek biedt echter niet de mate van controle die nodig is voor een goede karakterisering van de nanogap en kan niet geschaald worden voor een circuit met meerdere elektroden. Daarom zijn meer directe snijmethoden voor het maken van grafeen nanogaps verkend, waarbij een specifieke focus is gelegd op bewerkingstechnieken met behulp van de STM-tip. Snijden met een STM-tip kan worden gezien als een gecontroleerde gelokaliseerde elektro-verbrandingstechniek. Er wordt voorgesteld dat dit optreedt vanwege een oxidatiereactie tussen de C-atomen in het grafeenrooster en een geadsorbeerde laag water in de toegepaste omgevingsomstandigheden. We hebben de verschillende parameters voor de wijze van snijden onderzocht, waaronder de bias van het tip-sample, het stroom set-point tijdens het bewerken, en de snijduur of de tipsnelheid. Onze resultaten laten zien dat de snijtechniek gevoeliger is voor de toegepaste potentiaal dan voor de ingestelde stroomsterkte. Bovendien, door een tijdsdomeinanalyse uit te voeren, ontdekten we dat de toplaag van grafeen die op het grafiet ligt, eerst van het oppervlak wordt getild en vervolgens wordt verbrand. We hebben aangetoond dat door het correct afstemmen van de parameters een kloofgrootte bereikt kan worden van ongeveer 1,6 nm halfwaardebreedte.