



Universiteit
Leiden
The Netherlands

Charge transport properties of Ru-complex molecules: the influence of humidity

Atesci, H.

Citation

Atesci, H. (2019, December 3). *Charge transport properties of Ru-complex molecules: the influence of humidity*. *Casimir PhD Series*. Retrieved from <https://hdl.handle.net/1887/81089>

Version: Publisher's Version

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

Downloaded from: <https://hdl.handle.net/1887/81089>

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/1887/81089>

Author: Atesci, H.

Title: Charge transport properties of Ru-complex molecules: the influence of humidity

Issue Date: 2019-12-03

Bibliography

1. M. Ratner, A. Aviram, Molecular rectifiers. *Chem. Phys. Lett* **29**, 277-283 (1974).
2. J. Park *et al.*, Coulomb blockade and the Kondo effect in single-atom transistors. *Nature* **417**, 722-725 (2002).
3. E. Lörtscher, Wiring molecules into circuits. *Nature nanotechnology* **8**, 381-384 (2013).
4. C. Joachim, J. K. Gimzewski, R. R. Schlittler, C. Chavy, Electronic transparency of a single C 60 molecule. *Physical Review Letters* **74**, 2102 (1995).
5. J. Van Ruitenbeek *et al.*, Adjustable nanofabricated atomic size contacts. *Review of Scientific Instruments* **67**, 108-111 (1996).
6. M. A. Reed, C. Zhou, C. Muller, T. Burgin, J. Tour, Conductance of a molecular junction. *Science* **278**, 252-254 (1997).
7. D. Xiang, H. Jeong, T. Lee, D. Mayer, Mechanically controllable break junctions for molecular electronics. *Advanced Materials* **25**, 4845-4867 (2013).
8. W. Hong *et al.*, Single molecular conductance of tolanes: experimental and theoretical study on the junction evolution dependent on the anchoring group. *Journal of the American Chemical Society* **134**, 2292-2304 (2012).
9. E. Di Fabrizio *et al.*, Fabrication of 5 nm resolution electrodes for molecular devices by means of electron beam lithography. *Japanese journal of applied physics* **36**, L70 (1997).
10. T. Nagase, T. Kubota, S. Mashiko, Fabrication of nano-gap electrodes for measuring electrical properties of organic molecules using a focused ion beam. *Thin Solid Films* **438**, 374-377 (2003).
11. H. Park, A. K. Lim, A. P. Alivisatos, J. Park, P. L. McEuen, Fabrication of metallic electrodes with nanometer separation by electromigration. *Applied Physics Letters* **75**, 301-303 (1999).
12. A. P. Bonifas, R. L. McCreery, /Soft/ Au, Pt and Cu contacts for molecular junctions through surface-diffusion-mediated deposition. *Nature nanotechnology* **5**, 612-617 (2010).
13. J. Xiang *et al.*, A Controllable Electrochemical Fabrication of Metallic Electrodes with a Nanometer/Angstrom-Sized Gap Using an Electric Double Layer as Feedback. *Angewandte Chemie International Edition* **44**, 1265-1268 (2005).
14. G. Schull, T. Frederiksen, A. Arnau, D. Sánchez-Portal, R. Berndt, Atomic-scale engineering of electrodes for single-molecule contacts. *Nature nanotechnology* **6**, 23-27 (2011).
15. N. Fournier, C. Wagner, C. Weiss, R. Temirov, F. Tautz, Force-controlled lifting of molecular wires. *Physical Review B* **84**, 035435 (2011).
16. S. V. Aradhya *et al.*, Dissecting contact mechanics from quantum interference in single-molecule junctions of stilbene derivatives. *Nano letters* **12**, 1643-1647 (2012).
17. S. Wu, N. Ogawa, W. Ho, Atomic-scale coupling of photons to single-molecule junctions. *Science* **312**, 1362-1365 (2006).
18. J. R. Widawsky, P. Darancet, J. B. Neaton, L. Venkataraman, Simultaneous determination of conductance and thermopower of single molecule junctions. *Nano letters* **12**, 354-358 (2011).
19. T. Kim, Z.-F. Liu, C. Lee, J. B. Neaton, L. Venkataraman, Charge transport and rectification in molecular junctions formed with carbon-based electrodes. *Proceedings of the National Academy of Sciences* **111**, 10928-10932 (2014).
20. V. Kaliginedi *et al.*, Promising anchoring groups for single-molecule conductance measurements. *Physical Chemistry Chemical Physics* **16**, 23529-23539 (2014).
21. W. Hong *et al.*, An MCBJ case study: The influence of π -conjugation on the single-molecule conductance at a solid/liquid interface. *Beilstein journal of nanotechnology* **2**, 699 (2011).
22. L. Venkataraman, J. E. Klare, C. Nuckolls, M. S. Hybertsen, M. L. Steigerwald, Dependence of single-molecule junction conductance on molecular conformation. *Nature* **442**, 904-907 (2006).
23. A. Mishchenko *et al.*, Influence of conformation on conductance of biphenyl-dithiol single-molecule contacts. *Nano letters* **10**, 156-163 (2009).
24. H. Park *et al.*, Nanomechanical oscillations in a single-C60 transistor. *Nature* **407**, 57-60 (2000).
25. S. Kubatkin *et al.*, Single-electron transistor of a single organic molecule with access to several redox states. *Nature* **425**, 698-701 (2003).
26. H. Heersche *et al.*, Electron transport through single Mn 12 molecular magnets. *Physical review letters* **96**, 206801 (2006).
27. E. Burzurí, A. Zyazin, A. Cornia, H. Van der Zant, Direct observation of magnetic anisotropy in an individual Fe 4 single-molecule magnet. *Physical review letters* **109**, 147203 (2012).

28. M. L. Perrin *et al.*, Large negative differential conductance in single-molecule break junctions. *Nature nanotechnology* **9**, 830-834 (2014).
29. A. R. Champagne, A. N. Pasupathy, D. C. Ralph, Mechanically adjustable and electrically gated single-molecule transistors. *Nano letters* **5**, 305-308 (2005).
30. S. V. Aradhya, L. Venkataraman, Single-molecule junctions beyond electronic transport. *Nature nanotechnology* **8**, 399-410 (2013).
31. M. Baghernejad *et al.*, Electrochemical control of single-molecule conductance by Fermi-level tuning and conjugation switching. *Journal of the American Chemical Society* **136**, 17922-17925 (2014).
32. C. M. Guedon *et al.*, Observation of quantum interference in molecular charge transport. *Nature nanotechnology* **7**, 305-309 (2012).
33. L. Bogani, W. Wernsdorfer, Molecular spintronics using single-molecule magnets. *Nature materials* **7**, 179-186 (2008).
34. M. Elbing *et al.*, A single-molecule diode. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* **102**, 8815-8820 (2005).
35. K. Terada *et al.*, Memory Effects in Molecular Films of Free-Standing Rod-Shaped Ruthenium Complexes on an Electrode. *Angewandte Chemie International Edition* **50**, 6287-6291 (2011).
36. Y. Tian, P. Navarro, M. Orrit, Single molecule as a local acoustic detector for mechanical oscillators. *Physical review letters* **113**, 135505 (2014).
37. Z. Li *et al.*, Single-Molecule Sensing of Environmental pH—an STM Break Junction and NEGF-DFT Approach. *Angewandte Chemie* **126**, 1116-1120 (2014).
38. X. Qiu, G. Nazin, W. Ho, Vibrationally resolved fluorescence excited with submolecular precision. *Science* **299**, 542-546 (2003).
39. D. J. Wold, C. D. Frisbie, Formation of metal– molecule– metal tunnel junctions: Microcontacts to alkanethiol monolayers with a conducting afm tip. *Journal of the American Chemical Society* **122**, 2970-2971 (2000).
40. R. C. Chiechi, E. A. Weiss, M. D. Dickey, G. M. Whitesides, Eutectic Gallium–Indium (EGaln): A Moldable Liquid Metal for Electrical Characterization of Self-Assembled Monolayers. *Angewandte Chemie* **120**, 148-150 (2008).
41. H. B. Akkerman, P. W. Blom, D. M. De Leeuw, B. De Boer, Towards molecular electronics with large-area molecular junctions. *Nature* **441**, 69-72 (2006).
42. A. M. Rawlett *et al.*, A molecular electronics toolbox. *Nanotechnology* **14**, 377 (2003).
43. R. M. Metzger, Unimolecular electronics. *Journal of Materials Chemistry* **18**, 4364-4396 (2008).
44. W.-W. Yang *et al.*, Tuning of redox potentials by introducing a cyclometalated bond to bis-tridentate ruthenium (II) complexes bearing bis (N-methylbenzimidazolyl) benzene or-pyridine ligands. *Inorganic chemistry* **51**, 890-899 (2011).
45. W.-K. Huang, H.-P. Wu, P.-L. Lin, Y.-P. Lee, E. W.-G. Diau, Design and Characterization of Heteroleptic Ruthenium Complexes Containing Benzimidazole Ligands for Dye-Sensitized Solar Cells: The Effect of Fluorine Substituents on Photovoltaic Performance. *The journal of physical chemistry letters* **3**, 1830-1835 (2012).
46. H. Kisserwan, A. Kamar, T. Shoker, T. H. Ghaddar, Photophysical properties of new cyclometalated ruthenium complexes and their use in dye sensitized solar cells. *Dalton Transactions* **41**, 10643-10651 (2012).
47. K.-i. Terada *et al.*, Long-range electron transport of ruthenium-centered multilayer films via a stepping-stone mechanism. *ACS nano* **6**, 1988-1999 (2012).
48. M.-a. Haga, K. Kobayashi, K. Terada, Fabrication and functions of surface nanomaterials based on multilayered or nanoarrayed assembly of metal complexes. *Coordination Chemistry Reviews* **251**, 2688-2701 (2007).
49. K. Terada, K. Kobayashi, M.-a. Haga, Synthesis, electrochemical, and molecular inclusion properties of 'canopied' trinuclear ruthenium complexes with six anchoring groups on an ITO electrode. *Dalton Transactions*, 4846-4854 (2008).
50. T. Ishida *et al.*, Self-assembled monolayer and multilayer formation using redox-active Ru complex with phosphonic acids on silicon oxide surface. *Applied Surface Science* **255**, 8824-8830 (2009).
51. K. Terada, K. Kobayashi, J. Hikita, M. Haga, Electric Conduction Properties of Self-assembled Monolayer Films of Ru Complexes with

- Disulfide/Phosphonate Anchors in a Au-(Molecular Ensemble)-(Au Nanoparticle) Junction. *Chem. Lett.* **38**, 484-490 (2009).
52. V. Kaliginedi *et al.*, Layer-by-layer grown scalable redox-active ruthenium-based molecular multilayer thin films for electrochemical applications and beyond. *Nanoscale* **7**, 17685-17692 (2015).
 53. R. de Picciotto, H. Stormer, L. Pfeiffer, K. Baldwin, K. West, Four-terminal resistance of a ballistic quantum wire. *Nature* **411**, 51 (2001).
 54. S. Datta, *Electronic transport in mesoscopic systems*. (Cambridge university press, 1997).
 55. Y. Imry, Introduction to Mesoscopic Physics Oxford UP. *New York*, (1997).
 56. 小栗章, H. Haug and A.-P. Jauho, Quantum Kinetics in Transport and Optics of Semiconductors, Springer, Berlin and Heidelberg, 1998, xvii+ 315p., 24x 16cm, 14,720 (Springer Series in Solid-State Sciences)[大学院向・専門書]. *日本物理學會誌* **54**, 375 (1999).
 57. J. C. Cuevas, E. Scheer, *Molecular electronics: an introduction to theory and experiment*. (World Scientific, 2010).
 58. Y. Meir, N. S. Wingreen, Landauer formula for the current through an interacting electron region. *Physical review letters* **68**, 2512 (1992).
 59. A.-P. Jauho, N. S. Wingreen, Y. Meir, Time-dependent transport in interacting and noninteracting resonant-tunneling systems. *Physical Review B* **50**, 5528 (1994).
 60. M. L. Perrin *et al.*, Large tunable image-charge effects in single-molecule junctions. *Nature nanotechnology* **8**, 282-287 (2013).
 61. C. Verzijl *et al.*, Image effects in transport at metal-molecule interfaces. *The Journal of chemical physics* **143**, 174106 (2015).
 62. B. Capozzi *et al.*, Single-molecule diodes with high rectification ratios through environmental control. *Nature nanotechnology* **10**, 522-527 (2015).
 63. X. Chen *et al.*, Molecular diodes with rectification ratios exceeding 10 (5) driven by electrostatic interactions. *Nature nanotechnology* **12**, 797 (2017).
 64. J. Taylor, H. Guo, J. Wang, Ab initio modeling of quantum transport properties of molecular electronic devices. *Physical Review B* **63**, 245407 (2001).
 65. P. A. Derosa, J. M. Seminario, Electron transport through single molecules: Scattering treatment using density functional and green function theories. *The Journal of Physical Chemistry B* **105**, 471-481 (2001).
 66. M. L. Perrin *et al.*, Single-molecule resonant tunneling diode. *The Journal of Physical Chemistry C* **119**, 5697-5702 (2015).
 67. V. Kaliginedi *et al.*, *Nanoscale* **7**, 17685-17692 (2015).
 68. G. A. Mabbott, An introduction to cyclic voltammetry. *J. Chem. Educ* **60**, 697 (1983).
 69. T. Nagashima *et al.*, Tuning of Metal–Metal Interactions in Mixed-Valence States of Cyclometalated Dinuclear Ruthenium and Osmium Complexes Bearing Tetrapyridylpyrazine or-benzene. *Organometallics* **33**, 4893-4904 (2014).
 70. P. Samori, *STM and AFM studies on (Bio)molecular systems*. (Springer, 2008).
 71. R. W. Carpick, D. F. Ogletree, M. Salmeron, A general equation for fitting contact area and friction vs load measurements. *Journal of colloid and interface science* **211**, 395-400 (1999).
 72. S. Y. Quek *et al.*, Amine– gold linked single-molecule circuits: experiment and theory. *Nano Letters* **7**, 3477-3482 (2007).
 73. D. Mowbray, G. Jones, K. S. Thygesen. (AIP, 2008).
 74. C. C. Pye, T. Ziegler, E. Van Lenthe, J. N. Louwen, An implementation of the conductor-like screening model of solvation within the Amsterdam density functional package—Part II. COSMO for real solvents. *Canadian Journal of Chemistry* **87**, 790-797 (2009).
 75. B. L. Feringa, W. R. Brown, *Molecular Switches*. (Wiley-VCH, 2010).
 76. S. J. van der Molen, P. Liljeroth, Charge transport through molecular switches. *Journal of Physics: Condensed Matter* **22**, 133001 (2010).
 77. R. M. Metzger, Unimolecular electrical rectifiers. *Chemical reviews* **103**, 3803-3834 (2003).
 78. S. Yasuda, T. Nakamura, M. Matsumoto, H. Shigekawa, Phase switching of a single isomeric molecule and associated characteristic rectification. *Journal of the American Chemical Society* **125**, 16430-16433 (2003).
 79. K. Kitagawa, T. Morita, S. Kimura, Molecular Rectification of a Helical Peptide with a Redox Group in the Metal– Molecule– Metal Junction. *The Journal of Physical Chemistry B* **109**, 13906-13911 (2005).

80. F. Schwarz *et al.*, Field-induced conductance switching by charge-state alternation in organometallic single-molecule junctions. *arXiv preprint arXiv:1609.01200*, (2016).
81. I. Díez-Pérez *et al.*, Rectification and stability of a single molecular diode with controlled orientation. *Nature chemistry* **1**, 635-641 (2009).
82. A. Batra *et al.*, Tuning rectification in single-molecular diodes. *Nano letters* **13**, 6233-6237 (2013).
83. C. Guo *et al.*, Molecular rectifier composed of DNA with high rectification ratio enabled by intercalation. *Nature chemistry* **8**, 484-490 (2016).
84. K. Terada, K. Kobayashi, J. Hikita, M.-a. Haga, Electric Conduction Properties of Self-assembled Monolayer Films of Ru Complexes with Disulfide/Phosphonate Anchors in a Au-(Molecular Ensemble)-(Au Nanoparticle) Junction. *Chemistry letters* **38**, 416-417 (2009).
85. A. C. Aragonès *et al.*, Single-molecule electrical contacts on silicon electrodes under ambient conditions. *Nature Communications* **8**, (2017).
86. K. M. Cheung, X. Chen, T. Albrecht, A. A. Kornyshev, Principles of a Single-Molecule Rectifier in Electrolytic Environment. *The Journal of Physical Chemistry C* **120**, 3089-3106 (2016).
87. M. L. Perrin *et al.*, A gate-tunable single-molecule diode. *Nanoscale* **8**, 8919-8923 (2016).
88. S. Sherif *et al.*, Current rectification in a single molecule diode: the role of electrode coupling. *Nanotechnology* **26**, 291001 (2015).
89. L. Luo *et al.*, Length and temperature dependent conduction of ruthenium-containing redox-active molecular wires. *The Journal of Physical Chemistry C* **115**, 19955-19961 (2011).
90. M. s. Mohos *et al.*, Breaking force and conductance of gold nanojunctions: Effect of humidity. *The journal of physical chemistry letters* **5**, 3560-3564 (2014).
91. G. t. Te Velde *et al.*, Chemistry with ADF. *Journal of Computational Chemistry* **22**, 931-967 (2001).
92. C. F. Guerra, J. Snijders, G. t. te Velde, E. Baerends, Towards an order-N DFT method. *Theoretical Chemistry Accounts* **99**, 391-403 (1998).
93. A. J. Bergren, R. L. McCreery, S. R. Stoyanov, S. Gusarov, A. Kovalenko, Electronic characteristics and charge transport mechanisms for large area aromatic molecular junctions. *The Journal of Physical Chemistry C* **114**, 15806-15815 (2010).
94. A. R. Allnat, A. B. Lidiard, *Atomic Transport in Solids*. (Cambridge University Press, 1993).
95. K. Tu, Electromigration in stressed thin films. *Physical Review B* **45**, 1409 (1992).
96. N. Tao, Electron transport in molecular junctions. *Nature nanotechnology* **1**, 173-181 (2006).
97. D. P. Long *et al.*, Effects of hydration on molecular junction transport. *Nature Materials* **5**, 901 (2006).
98. S. M. Lindsay, M. A. Ratner, Molecular transport junctions: Clearing mists. *Advanced Materials* **19**, 23-31 (2007).
99. J. C. Cuevas, E. Scheer, *Molecular electronics: an introduction to theory and experiment*. (World Scientific, 2017), vol. 15.
100. X.-X. Fu, R.-Q. Zhang, G.-P. Zhang, Z.-L. Li, Rectifying properties of oligo (phenylene ethynylene) heterometallic molecular junctions: molecular length and side group effects. *Scientific reports* **4**, (2014).
101. W. Sachtler, G. Dorgelo, A. Holscher, The work function of gold. *Surface Science* **5**, 221-229 (1966).
102. N. Crivillers *et al.*, Large Work Function Shift of Gold Induced by a Novel Perfluorinated Azobenzene-Based Self-Assembled Monolayer. *Advanced Materials* **25**, 432-436 (2013).
103. K. Sugiyama, H. Ishii, Y. Ouchi, K. Seki, Dependence of indium-tin-oxide work function on surface cleaning method as studied by ultraviolet and x-ray photoemission spectroscopies. *Journal of Applied Physics* **87**, 295-298 (2000).
104. T. Wittkowski *et al.*, Elastic properties of indium tin oxide films. *Thin Solid Films* **398**, 465-470 (2001).
105. C. A. Volkert, E. T. Lilleodden, Size effects in the deformation of sub-micron Au columns. *Philosophical Magazine* **86**, 5567-5579 (2006).
106. C. Sujatha, G. M. Rao, S. Uthanna, Characteristics of indium tin oxide films deposited by bias magnetron sputtering. *Materials Science and Engineering: B* **94**, 106-110 (2002).
107. J.-J. Lin, Z.-Q. Li, Electronic conduction properties of indium tin oxide: single-particle and many-body transport. *Journal of Physics: Condensed Matter* **26**, 343201 (2014).
108. O. Mryasov, A. Freeman, Electronic band structure of indium tin oxide and criteria for transparent conducting behavior. *Physical Review B* **64**, 233111 (2001).
109. T. Rangel *et al.*, Band structure of gold from many-body perturbation theory. *Physical Review B* **86**, 125125 (2012).

110. C. Wu, C. Wu, J. Sturm, A. Kahn, Surface modification of indium tin oxide by plasma treatment: An effective method to improve the efficiency, brightness, and reliability of organic light emitting devices. *Applied Physics Letters* **70**, 1348-1350 (1997).
111. H. Kim *et al.*, Electrical, optical, and structural properties of indium–tin–oxide thin films for organic light-emitting devices. *Journal of Applied Physics* **86**, 6451-6461 (1999).
112. R. Bel Hadj Tahar, T. Ban, Y. Ohya, Y. Takahashi, Tin doped indium oxide thin films: Electrical properties. *Journal of Applied Physics* **83**, 2631-2645 (1998).
113. T. Smith, The hydrophilic nature of a clean gold surface. *Journal of Colloid and Interface Science* **75**, 51-55 (1980).
114. E. R. Kleinfeld, G. S. Ferguson, Rapid, reversible sorption of water from the vapor by a multilayered composite film: a nanostructured humidity sensor. *Chemistry of materials* **7**, 2327-2331 (1995).
115. S. Borini *et al.*, Ultrafast graphene oxide humidity sensors. *ACS nano* **7**, 11166-11173 (2013).
116. S. Prezioso *et al.*, Graphene oxide as a practical solution to high sensitivity gas sensing. *The Journal of Physical Chemistry C* **117**, 10683-10690 (2013).
117. F. K. Perkins *et al.*, Chemical vapor sensing with monolayer MoS₂. *Nano letters* **13**, 668-673 (2013).
118. S. Chao, M. S. Wrighton, Characterization of a solid-state polyaniline-based transistor: water vapor dependent characteristics of a device employing a poly (vinyl alcohol)/phosphoric acid solid-state electrolyte. *Journal of the American Chemical Society* **109**, 6627-6631 (1987).
119. Z.-T. Zhu, J. T. Mason, R. Dieckmann, G. G. Malliaras, Humidity sensors based on pentacene thin-film transistors. *Applied Physics Letters* **81**, 4643-4645 (2002).
120. S. H. Choi, B. Kim, C. D. Frisbie, Electrical resistance of long conjugated molecular wires. *Science* **320**, 1482-1486 (2008).
121. T. Nagashima *et al.*, Photoresponsive molecular memory films composed of sequentially assembled heterolayers containing ruthenium complexes. *Chemistry-A European Journal* **22**, 1658-1667 (2016).
122. R. Griessen, *Science and Technology of Hydrogen in Metals*. pp. chapter ii, page 26, eq. 78.
123. M. Poot *et al.*, Temperature dependence of three-terminal molecular junctions with sulfur end-functionalized tercyclohexylidenes. *Nano letters* **6**, 1031-1035 (2006).
124. A. J. Bergren *et al.*, Musical molecules: the molecular junction as an active component in audio distortion circuits. *Journal of Physics: Condensed Matter* **28**, 094011 (2016).
125. K. R. Paton *et al.*, Scalable production of large quantities of defect-free few-layer graphene by shear exfoliation in liquids. *Nature materials* **13**, 624-630 (2014).
126. C. Backes *et al.*, Edge and confinement effects allow in situ measurement of size and thickness of liquid-exfoliated nanosheets. *Nature communications* **5**, ncomms5576 (2014).
127. E. Varrla *et al.*, Turbulence-assisted shear exfoliation of graphene using household detergent and a kitchen blender. *Nanoscale* **6**, 11810-11819 (2014).
128. C. Backes *et al.*, Spectroscopic metrics allow in situ measurement of mean size and thickness of liquid-exfoliated few-layer graphene nanosheets. *Nanoscale* **8**, 4311-4323 (2016).
129. T. Nagashima *et al.*, Tuning of Metal-Metal Interactions in Mixed-Valence States of Cyclometalated Dinuclear Ruthenium and Osmium Complexes Bearing Tetrapyrrolylpyrazine or -benzene. *Organometallics* **33**, 4893-4904 (2014).
130. W. W. Yang *et al.*, Tuning of Redox Potentials by Introducing a Cyclometalated Bond to Bis-tridentate Ruthenium(II) Complexes Bearing Bis(N-methylbenzimidazolyl)benzene or -pyridine Ligands. *Inorganic Chemistry* **51**, 890-899 (2012).
131. V. Kaliginedi *et al.*, Layer-by-layer grown scalable redox-active ruthenium-based molecular multilayer thin films for electrochemical applications and beyond. *Nanoscale* **7**, 17685-17692 (2015).
132. T. Nagashima *et al.*, Photoresponsive Molecular Memory Films Composed of Sequentially Assembled Heterolayers Containing Ruthenium Complexes. *Chemistry-a European Journal* **22**, 1658-1667 (2016).
133. F. Schwarz *et al.*, Field-induced conductance switching by charge-state alternation in organometallic single-molecule junctions. *Nature Nanotechnology* **11**, 170-176 (2016).
134. B. Kim *et al.*, Temperature and length dependence of charge transport in redox-active molecular wires incorporating ruthenium(II) bis(sigma-arylacetylide) complexes. *Journal of Physical Chemistry C* **111**, 7521-7526 (2007).
135. L. Yang *et al.*, Syntheses and phosphorescent properties of blue emissive iridium complexes with tridentate pyrazolyl ligands. *Inorganic chemistry* **47**, 7154-7165 (2008).

136. S. Obara *et al.*, Highly phosphorescent iridium complexes containing both tridentate bis (benzimidazolyl)-benzene or-pyridine and bidentate phenylpyridine: synthesis, photophysical properties, and theoretical study of Ir-bis (benzimidazolyl) benzene complex. *Inorganic chemistry* **45**, 8907-8921 (2006).
137. Q. Lu *et al.*, From tunneling to hopping: a comprehensive investigation of charge transport mechanism in molecular junctions based on oligo (p-phenylene ethynylene) s. *ACS nano* **3**, 3861-3868 (2009).

Samenvatting

Elektrische componenten volgen sinds de jaren 1960 een miniaturisatietrend, gedreven door innovaties in de halfgeleiderindustrie. Elke 12-16 maanden worden hun karakteristieke afmetingen gehalveerd (dit wordt de Wet van Moore genoemd). In een theoretisch artikel uit 1974, geschreven door Aviram en Ratner, werd voor het eerst voorgesteld om individuele moleculen (1-10 nm) te gebruiken als bouwstenen van elektronische componenten. Als we kijken naar de dimensies van transistoren destijds ($\sim 10 \mu\text{m}$), dan zien we dat dit concept een potentieel revolutionaire stap richting verdere miniaturisering (factor $\sim 1000-10.000$) was. Dit inzicht heeft velen sindsdien geïnspireerd om de elektrische geleidingseigenschappen van moleculen te onderzoeken met als doel om ze ooit als bouwstenen te gebruiken voor elektrische componenten.

Alhoewel er inmiddels veel van de fysica van moleculaire geleiding is ontrafeld, blijft het extreem lastig om een enkel molecuul op betrouwbare wijze te contacteren. Dit maakt het toepassen van losse moleculen in elektronische componenten onwaarschijnlijk op de korte termijn. Desondanks blijkt uit het onderzoek van de laatste jaren dat moleculen vele interessante fysische eigenschappen hebben, gebaseerd op hun door de quantummechanica bepaalde structuur. Eigenschappen die vaak niet door conventionele elektronische componenten nagebootst kunnen worden; zeker niet op de nanoschaal. Het ligt daarom voor de hand om op weg naar mogelijke toepassingen optimaal gebruik te maken van de bijzondere eigenschappen van moleculen. Soms komen de gewenste moleculen al in de natuur voor, maar vaak worden die speciaal voor dit doel ontworpen en gesynthetiseerd door chemici. Cruciaal voor onderzoek naar geleidingseigenschappen is daarbij dat de elektrische contactering van de moleculen zo goed mogelijk onder controle is. Om deze reden kies ik in dit onderzoek voor het contacteren van moleculaire monolagen (lagen van één molecuul dik) met behulp van een zeer klein naaldje ($\sim 100 \text{ nm}$ in diameter).

Om precies te zijn, heb ik me gefocust op het fabriceren van moleculaire monolagen van ruthenium-complexen om deze vervolgens met de Conductive Probe Atomic Force Microscope (CP-AFM) te onderzoeken op hun geleidingseigenschappen (zie hoofdstuk 3 voor een uitleg van deze techniek). Om systematisch te kunnen werken, heb ik verschillende soorten ruthenium-complexen gebruikt, met kleine 'voorgeprogrammeerde' structurele verschillen: **1-Ru-N**, **1-Ru-Py**, **2-Ru-N**, **2-Ru-C**, **2-Ru-N-dec** (zie hoofdstuk 1 voor verdere details). De kleine chemische verschillen tussen de Ru-complexen kunnen zich vertalen in grote verschillen in fysische eigenschappen. Het is het doel van het onderzoek beschreven in dit proefschrift om te onderzoeken hoe deze complexen van elkaar verschillen in geleiding onder een externe invloed, zoals luchtvochtigheid en temperatuur. De substraten waar de moleculaire monolagen op zijn gegroeid, zijn in alle gevallen van (geleidend) indium tin oxide (ITO). De AFM-tips waar ik de moleculen mee contacteer, zijn ook geleidend, om zo een goed contact te bewerkstelligen. Voor de tip coating gebruik ik drie verschillende materialen: ITO, goud (Au) en platina (Pt).

In hoofdstuk 4 vergelijk ik de geleidingseigenschappen van **1-Ru-N** en **1-Ru-Py** met die van **2-Ru-N**, waarbij substraat- en tipmateriaal identiek blijven (ITO). In droog stikstofgas (N_2) laten alle drie de moleculen een soortgelijke stroom-spanningsrelatie ('I(V)-curve') zien (namelijk anti-symmetrisch). Wanneer waterdamp wordt toegevoegd aan de stikstofatmosfeer, vertoont **2-Ru-N** een zeer asymmetrische, diode-achtige geleiding. Dit geldt echter niet voor **1-Ru-N** en **1-Ru-Py**, die een anti-symmetrische stroom-spanningskarakteristiek behouden. Dit is een zeer opmerkelijke vondst, omdat het betekent dat we de geleidingseigenschappen van een enkele laag moleculen kunnen beïnvloeden via een externe parameter, in dit geval het simpelweg toevoegen van waterdamp aan de atmosfeer. De asymmetrie van de diodekarakteristiek kan numeriek uitgedrukt worden met de zogenaamde 'RR' (rectification ratio, $RR = \frac{|I(+V)|}{|I(-V)|}$), die bij **2-Ru-N** een waarde heeft van $\sim 10^4$. Dit is tevens de hoogste gemeten waarde bekend in de wetenschappelijke literatuur, voor de reeks spanningen waarbij wij deze metingen deden. In dit hoofdstuk kijk ik ook naar het effect van de uitgeoefende kracht en omgevingstemperatuur op de gemeten RR waarden. Op theoretisch vlak proberen we met 'density functional theory' (DFT) berekeningen en een voorlopig model, gebaseerd op het Gorskij-model, een hypothese naar voren te brengen die deze fenomenen zou kunnen beschrijven. Onze hypothese is dat waterdamp in de atmosfeer zal neerslaan als water in de moleculaire laag, met als resultaat een verschuiving van de tegen-ionen die zich in deze laag

bevinden. Deze verschuiving heeft volgens onze berekeningen een significante invloed op de geleiding en verklaart zelfs in grote lijnen het diodegedrag dat wordt waargenomen.

In hoofdstuk 5 bekijk ik het effect van het wijzigen van het topcontactmateriaal. In plaats van ITO gebruik ik hier Au en Pt om te meten of er wat verandert aan de diodekarakteristiek in vochtige luchtomstandigheden. Voor **2-Ru-N** blijkt dat de diodekarakteristiek nauwelijks verandert. Ik neem echter ook waar dat **1-Ru-N** een relatief kleine asymmetrie begint te vormen in zijn diodekarakteristiek, iets wat ik voorheen, met een ITO topcontact, niet zag. Hierop volgt een aantal hypothesen die ik aan de hand van theoretische modellen toets. De meest aannemelijke hypothese is dat de hydrofobiciteit (waterafstotendheid) van het topcontactmateriaal invloed heeft op het geleidingsgedrag door middel van spanningsverschillen die ontstaan bij het contact met de moleculaire laag.

In hoofdstuk 6 kijk ik naar het effect van een geleidelijke verandering van de luchtvochtigheid (in-situ) op de RR-waarde van **2-Ru-N**. De algemene trend is dat de RR stijgt als de luchtvochtigheid stijgt. De RR waardes lijken een grofweg exponentiële stijging door te maken in een beperkt regime van luchtvochtigheidswaarden, waarna de RR-waardes 'verzadigen' bij hoge luchtvochtigheidswaarden. Hierna volgt een theoretische onderbouwing van deze waarneming op basis van DFT-berekeningen en het Gorsky-model, dat we in hoofdstuk 4 hebben geïntroduceerd. In dit geval proberen we stapsgewijs het aantal watermoleculen in het theoretische model aan te passen (om zo een geleidelijk veranderend luchtvochtigheidsniveau te simuleren) en vervolgens de berekende geleiding met het experimentele resultaat te vergelijken. Ik sluit het hoofdstuk af met een ontwerpvoorstel voor een vochtigheidssensor die werkt op basis van een enkele laag van **2-Ru-N** moleculen.

In hoofdstuk 7 worden de stroom-spanningskarakteristieken van twee andere moleculen, **2-Ru-C** en **2-Ru-N-dec** behandeld in vergelijking met **2-Ru-N**. Voor **2-Ru-C** vind ik een relatief kleine RR-waarde bij hoge luchtvochtigheid, terwijl **2-Ru-N-dec** geen diodekarakteristiek heeft. Er volgt een theoretische discussie over de mogelijke oorzaken van deze verschillen aan de hand van (beperkte) DFT-berekeningen.

Hoofdstuk 8 is een kort hoofdstuk waar ik enkele datasets laat zien van stroom-spanningskarakteristieken van multilagen van Ru-complexen. De multilagen kunnen in principe uit twee of meer monolagen van Ru-complexen bestaan. Door monolagen te stapelen, kunnen we de eigenschappen van het geheel beïnvloeden en op termijn hopelijk zelfs de eigenschappen voorprogrammeren. Daarmee betekent dit hoofdstuk een stap richting het fascinerende veld van de zogenaamde *designer materials*.

Curriculum vitae

Hüseyin Ateşçi

Born on August 10th 1990, in Almelo (The Netherlands)

2002-2008 Secondary Education

Pius X College, Almelo (The Netherlands)

2008-2011 BSc. Applied Physics

University of Twente, Enschede (The Netherlands)

Nanoscale imaging of the effects of silver ions and nanoparticles on Escherichia coli and Lactococcus lactis

Supervision of dr. ir. M.L. Bennink

2011-2013 MSc. Applied Physics

University of Twente, Enschede (The Netherlands)

Ellipsometric study on gaseous layers at the solid/water interface

Supervision of dr. ir. Herbert Wormeester

2013-2017 PhD. Research in Physics

Leiden University, Leiden (The Netherlands)

Charge transport properties of Ru-complex molecules: the influence of humidity

Supervision of Prof. dr. ir. Sense Jan Van der Molen

2018-Now Design Engineer

ASML, Veldhoven (The Netherlands)

List of publications

1. Huseyin Atesci, Veerabhadrarao Kaliginedi, Jose A. Celis Gil, Hiroaki Ozawa, Joseph M. Thijssen, Peter Broekmann, Masa-aki Haga, Sense Jan van der Molen,
Humidity-controlled rectification switching in ruthenium-complex molecular junctions
Nature Nanotechnology **13**, 117-121 (2018).

To be published:

2. Huseyin Atesci, Veerabhadrarao Kaliginedi, Jose A. Celis Gil, Hiroaki Ozawa, Joseph M. Thijssen, Peter Broekmann, Masa-aki Haga, Sense Jan van der Molen
A humidity sensor based on ruthenium-complex monolayers
3. Veerabhadrarao Kaliginedi, Huseyin Atesci, Jose A. Celis Gil, Hiroaki Ozawa, Joseph M. Thijssen, Peter Broekmann, Masa-aki Haga, Sense Jan van der Molen
Correlation between ligand structure and charge transport properties of a series of dinuclear ruthenium-complex molecular junctions

Acknowledgements

I would like to express my gratitude to Sense Jan van der Molen for his supervision, patience, help, ideas and fruitful discussions since the beginning of my doctorate research at Leiden University. Likewise, I am indebted to Jan van Ruitenbeek, who also helped greatly with my doctorate journey. For my (ex-)colleagues from my group and Jan van Ruitenbeek's group: Carlos Sabater, Takahiro Urata, Daniël Geelen, Sander Blok, Aniket Thete, Johannes Jobst, Sumit Tewari, Sasha Vrbica, thank you all for the good time I have had there. A big thank you also to the technical staff members Federica Galli and Marcel Hesselberth for the help and support.

I tend to remember my doctorate journey in four separate phases that roughly coincide with four years. In my first year, I have made friends with Carlos Sabater and Takahiro Urata. They helped me to get accustomed to Leiden University and the research in general. In my second year, I met Bhadra Kaliginedi, with whom I worked together and accomplished the research that you see in this thesis. Thank you very much Bhadra for your help, support and friendship. In my third year, I met with Jose Celis Gil and Jos Thijssen, whose support on the theory side helped us greatly in our work and for which I am grateful. Also, it was during this time that I had good and rewarding times with bachelor students Xavier Lelarge, Wouter Gelling and Bart Woltjes. In my last year, I met with Tamer Karaman and had the opportunity to build a strong friendship between us. In all, I had a great time at Leiden University and I would like to thank everyone of my colleagues for that.

I would of course also like to thank Hasan, my identical twin brother, for being a lasting support and a friend for my entire life. Also I am grateful to my wife, who supported me greatly in my endeavors. Lastly, I would like to thank my mother, whose unconditional love, support and warmth has always driven me to bring the best out of me.