



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

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*.