

University of Groningen

Physics of one-dimensional hybrids based on carbon nanotubes

Gao, Jia

IMPORTANT NOTE: You are advised to consult the publisher's version (publisher's PDF) if you wish to cite from it. Please check the document version below.

Document Version

Publisher's PDF, also known as Version of record

Publication date:

2011

[Link to publication in University of Groningen/UMCG research database](#)

Citation for published version (APA):

Gao, J. (2011). *Physics of one-dimensional hybrids based on carbon nanotubes*. s.n.

Copyright

Other than for strictly personal use, it is not permitted to download or to forward/distribute the text or part of it without the consent of the author(s) and/or copyright holder(s), unless the work is under an open content license (like Creative Commons).

The publication may also be distributed here under the terms of Article 25fa of the Dutch Copyright Act, indicated by the "Taverne" license. More information can be found on the University of Groningen website: <https://www.rug.nl/library/open-access/self-archiving-pure/taverne-amendment>.

Take-down policy

If you believe that this document breaches copyright please contact us providing details, and we will remove access to the work immediately and investigate your claim.

Downloaded from the University of Groningen/UMCG research database (Pure): <http://www.rug.nl/research/portal>. For technical reasons the number of authors shown on this cover page is limited to 10 maximum.

Samenvatting

“Nano-” is een voorvoegsel in het metrische systeem dat een voorfactor van 10^{-9} aangeeft. Tegenwoordig zijn de termen “nano-materiaal” en “nanotechnologie” onderdeel van onze alledaagse woordenschat geworden, zoals we het zien in het gebruik van de termen in bijna ieder veld van de wetenschap, techniek, evenals in commerciële marketing en films.

Tientallen jaren zijn de wetenschapsvelden van de vastestofelektronica en opto-elektronica gedomineerd door het gebruik van silicium. Toch is het nodig om in te zien dat dit materiaal en de huidige technieken hun schaalbaarheidslimieten aan het bereiken zijn. Nieuwe nanotechnologieën ofwel nieuwe materialen zullen ontdekt moeten worden, zodat de industriële schalingswet voor transistoren op een chip, de wet van Moore, voortgezet kan worden. Wat nieuwe materialen betreft geniet koolstof buitengewone interesse en wordt gezien als de meest belovende kandidaat om silicium's positie in de toekomst over te nemen.

Koolstof is een van de meest voorkomende elementen op deze planeet en heeft vele verschijningsvormen, variërend van roet tot diamant, van graphene tot koolstof nanobuizen. Vooral de twee laatstgenoemde materialen beschikken over unieke chemische, fysische en elektronische eigenschappen. The koolstof nanobuis wordt gezien als een van belangrijkste leden van de koolstoffamilie en is al twee decennia een speerpunt van het nanotechnologieonderzoek.

In dit proefschrift presenteren we een serie studies over twee soorten eendimensionale organisch-anorganische hybriden die zijn gebaseerd op enkelwandige koolstof nanobuizen (SWNTs). Deze hybriden noemen we “peapod” (erwtenpeul) en “polymer-wrapped SWNTs” (polymeer-omwikkelde SWNTs). We pogen hun fundamentele fysische eigenschappen te begrijpen en ze in elektronische en opto-elektronische schakelingen toe te passen.

De naam “peapods” verwijst in dit werk naar de hybriden waarin organische kleine moleculen (erwten) zijn omhuld door enkelwandige koolstof nanobuizen (peul) (SWNTs). We introduceren de familie van “peapods” die zichtbaar licht uitzenden, middels het omhullen van thiofeenoligomeren binnen SWNTs zoals beschreven in hoofdstuk 2 en 3. We karakteriseren de eigenschappen van deze nanohybriden met een serie aan uitvoerige experimentele technieken en verkrijgen een uitgebreider begrip van de structurele en elektronische eigenschappen gebaseerd op dichtheidsfunctionaaltheorie (DFT) berekeningen.

In hoofdstuk 2 presenteren wij nanobuis-gebaseerde peapods met sexithiofeen (6T) binnen SWNTs (6T@SWNT). We tonen de inkapseling van de organische moleculen aan doormiddel van het gebruik van Ramanspectroscopie en hoge resolutie transmissie electronenmicroscopie (HRTEM). Opmerkelijk is dat de moleculen zich verdelen in twee rijen langs de binnenwand van elke SWNT.

Het fotoluminescentie-excitatiespectrum (PLE) van de 6T@SWNT en dat van 6T in verdunde oplossing vertonen een bijna volledig overlappende hoofdpiek rond 450 nm, terwijl het hoogenergetische deel van het peapodspectrum duidelijker te zien is vergeleken met dat van de moleculen in oplossing. Deze speciale eigenschap van het excitatiespectrum is een indicatie van een mogelijke energieverdracht van de hoger geëxciteerde energieniveaus van de SWNTs naar de ingekapselde 6T moleculen. De fotoluminescentie (PL) van de peapods heeft bredere en minder gedetailleerde kenmerken dan die van 6T in oplossing. De levensduur van de fotoluminescentie in hetzelfde oplosmiddel is korter voor peapods dan voor 6T moleculen. Zulke nanohybriden zijn een veelbelovende fotonenbron in toekomstige opto-elektronische apparaten.

Een familie van peapods met thiofeenoligmeren (quaterthiofeen (4T), quinquethiofeen (5T) en sexithiofeen (6T)) omhuld in koolstof nanobuizen wordt gepresenteerd in hoofdstuk 3. De configuratie en kinetica van de binnen SWNTs ingekapselde moleculen wordt aangetoond door middel van HRTEM en laat twee rijen van moleculen zien, met een oriëntatie parallel aan de binnenwand van de SWNT. De afstand tussen de moleculaire rij en de binnenwand blijft constant (rond de 0.3 nm), ondanks variatie in de diameter van de koolstof nanobuis-gastheren. De moleculen buigen en draaien binnen de buis tijdens de observatie, wat leidt tot uiteenlopende contrasten in de tijdsafhankelijke micrograaf. Zichtbare fotoluminescentie van alle peapods kan waargenomen worden met kwantumopbrengsten tot 30 % in het geval van 6T@SWNT. DFT berekeningen tonen aan dat van der Waals interacties het bindingsmechanisme tussen de buis en het ingekapselde molecuul zijn. Dit wordt ook gezien in de elektronische bandenstructuur als ook in de gemeten Ramanspectra. Alleen voor smalle buizen wordt aanzienlijke buisvervorming en ladingsoverdracht voorspeld. Toch lijkt er een interactie tussen pea (erwt) en pod (peul) te bestaan, maar alleen in de geëxciteerde toestand, zoals aangetoond door optische metingen.

De andere hybride objecten die in deze studie onderzocht worden zijn “polymer-wrapped SWNTs” (polymeer-omwikkelde SWNTs). Deze

nanohybriden bestaan uit welverspreide SWNTs omwikkeld met geconjugeerde polymeren.

In hoofdstuk 4 beschrijven we de fotofysica van halfgeleidende SWNTs gesorteerd door omwikkeling met verschillende polyfluoreenderivaten. De zijketenfunctionaliteiten wordt gebruikt voor het bereiken van SWNT dispersie in verschillende oplosmiddelen. We nemen waar dat de kwaliteit van de SWNT dispersies beïnvloed wordt door het moleculaire gewicht en structuren van polymeerzijketens. De gemeten intrinsieke PL-levensduur van smalle diameter SWNTs in SWNT bundels is 28-40 picoseconden. Bovendien voeren we bewijs aan van energieoverdracht van buizen met een grotere bandkloof naar die met een kleinere bandkloof in kleine SWNT bundels

In hoofdstuk 5 onderzoeken we het mechanisme van de poly(9,9-di-n-octylfluorenyl-2,7-diyl) (PFO)-koolstof nanobuis interactie in toluen, welke tot een selectieve sortering van slechts 5 soorten halfgeleidende SWNTs leidt. Deze interactie wordt gedomineerd door het octyl-octyl ritsmechanisme dat de polymeerketens aan de nanobuizen vastkoppelt, vergelijkbaar met wat er met de β -fase van PFO in toluen is geobserveerd. De gemanifesteerde voorkeur van dit polymeer voor bepaalde koolstof nanobuizen is afhankelijk van hun buisdiameter en chiraliteit: De cilindrische pasvorm moet een geschikte diameter vinden voor de spiraalomwikkeling van polymeerketens en het koolstof-koolstof karakter van de bindingen moet in een juiste richting staan voor goed contact tussen de octylketens en de nanobuiswand. De fluoreen-nanobuis interactie speelt een kleinere rol in de adsorptie van polymeer aan de nanobuiswanden. Van meer belang is dat we gevonden hebben dat de PFO selectiviteit sterk afhankelijk is van het oplosmiddel: Het zou de formatie van polymere supramoleculaire structuren kunnen induceren die naar de nanobuiswanden verplaatst worden.

In hoofdstuk 6 onderzoeken we de mogelijkheid om PFO gesorteerde SWNTs toe te passen in veld-effect transistoren (FETs) en tonen we ambipolaire werking aan, in uit oplossing aangebrachte SWNT transistoren. Een eenvoudige en zeer schaalbare methode voor het bereiden van halfgeleidende SWNT dispersies wordt gedemonstreerd. Een ladingsdragersmobiliteit in het bereik van 10^{-3} - 10^{-2} cm^2/Vs voor zowel elektronen als gaten wordt behaald. Externe effecten op de elektrische eigenschappen van SWNT FETs worden bestudeerd. De gatenmobiliteit neemt toe met blootstelling aan lucht en de drempelspanning laat positieve verschuivingen zien. Daartegenover degraderen de eigenschappen van het n-kanaal met blootstelling aan lucht en verdwijnen geheel na 24 uur.

Tempering in lucht verandert ambipolaire FETs in puur p-type schakelingen met een grotere hysteresis in de stroom-spanning karakteristieken. Dit werk licht de oorsprong van de variatie van het elektrische gedrag van SWNT transistoren toe en laat verder het belang zien van lucht- en watervrije omgevingen voor apparaatfabricage.