

University of Groningen

The power of polymer wrapping

Salazar Rios, Jorge

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:

2018

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

Citation for published version (APA):

Salazar Rios, J. (2018). *The power of polymer wrapping: Selection of semiconducting carbon nanotubes, interaction mechanism, and optoelectronic devices*. [Thesis fully internal (DIV), University of Groningen]. University of Groningen.

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

Elektronische en opto-elektronische technologie heeft zich de afgelopen decennia op een rap tempo ontwikkeld, en de grote vraag naar deze technologie vergt een constante inspanning om nieuwe materialen te ontdekken die nodig zijn voor de productie van onder andere efficiënte veld-effecttransistoren, zonnecellen en LEDs. Om deze apparaten geschikt te maken voor verschillende doelen en toepassingen, moeten de nieuwe materialen eigenschappen bezitten zoals een uitstekend ladingtransport, en een hoge chemische en mechanische stabiliteit.

In de afgelopen jaren is er sterke behoefte aan de simplificatie van het productieproces. Het gebruik van inkten in elektronische en opto-elektronische toepassingen heeft het mogelijk gemaakt om apparaten te vervaardigen op dezelfde manier als het drukken van kranten. Echter hebben deze apparaten vaak niet dezelfde eigenschappen als apparaten die geproduceerd zijn met traditionele halfgeleiders. De oorzaak hiervan is dat er erg weinig halfgeleiders bestaan die zowel vanuit een oplossing te vervaardigen zijn als uitstekende ladingtransport eigenschappen hebben.

Enkelwandige koolstofnanobuizen (SWNTs) zijn een uniek voorbeeld van een materiaal met uitzonderlijke ladingtransport eigenschappen, hoge chemische en mechanische stabiliteit en waarmee apparaten vanuit een oplossing gefabriceerd kunnen worden. SWNTs worden echter gesynthetiseerd als een mix van halfgeleidende en metallische soorten, waardoor de toepassing ervan in elektrische en opto-elektrische apparaten wordt bemoeilijkt. De zuiverheid van halfgeleidende SWNTs (s-SWNTs) dient hoger te zijn dan 99,99% om inkten te kunnen produceren die technologisch relevant zijn. Hiertoe zijn verschillende technieken ontwikkeld om halfgeleidende nanobuizen van metallische nanobuizen te scheiden.

In dit proefschrift onderzoek ik de kracht van de polymeer-verpakkings-techniek om s-SWNTs te isoleren. Ondanks dat deze techniek relatief goed bekend is, blijven er nog veel vragen onbeantwoord, waaronder: i) wat is het mechanisme achter de selectiviteit; ii) wat is de aard van de interacties tussen de polymeerketens en de SWNTs, en iii) hoe kunnen we profiteren van de eigenschappen van deze koolstofnanobuis-polymeerhybriden voor elektronische en opto-elektronische toepassingen?

Om de eerste vraag te beantwoorden heb ik in **hoofdstuk 2** drie verschillende polymeren met erg verschillende flexibiliteit van de ruggengraat gebruikt om twee soorten SWNTs met verschillende diameters te isoleren. De vergelijking van de s-SWNTs opbrengsten verkregen met P12CPDTBT, P3DDT of PF12 heeft laten zien dat voor de HiPCO buizen met een kleine diameter, een grotere flexibiliteit van de polymeer-ruggengraat leidt tot het vergroten van de dispersie-opbrengst. Daarentegen, voor buizen met een grotere diameter

(SO) worden hogere dispersie-opbrengsten gehaald met de omvangrijkere en minder flexibele ruggengraten van P12CPDTBT en PF12.

Deze resultaten zijn gerationaliseerd door het uitvoeren van DFT-berekeningen die inzicht geven in de elektronische en chemische structuren van de koolstofnanobuis-polymeerhybriden. De resultaten laten zien dat voor de buizen met een kleine diameter, de grotere flexibiliteit van het polymeer een sterkere binding met de SWNTs oplevert. De bindingsenergie is minder van belang voor de buizen met een grotere diameter, en het omvangrijkere polymeer geeft een betere binding als gevolg van de grotere oppervlakbepakking van de SWNT-wanden.

In **hoofdstuk 3** heb ik twee naftaleendiimide gebaseerde geconjugeerde polymeren (N2200 en PE-N-73) geïdentificeerd als een nieuwe klasse macromoleculen die in staat zijn om efficiënt s-SWNTs te selecteren. Beide polymeren hebben een kleine bandkloof. Het HOMO niveau van alleen PE-N-73 is echter vergelijkbaar met het HOMO niveau van (8,7) s-SWNTs, één van de dominante soorten nanobuizen in het monster. Het elektronentransport in veldeffecttransistoren vervaardigd vanuit PE-N-73 en N2200 omwikkelde SWNTs zijn vergelijkbaar. Daarentegen wordt een aanzienlijk verschil waargenomen in het gatentransport wanneer een overmaat aan vrij polymeer in de oplossing aanwezig is. De overmaat aan N2200 is schadelijk voor het gatentransport, terwijl een verbeterde uitlijning van het HOMO niveau van PE-N-73 met het HOMO niveau van de nanobuizen leidt tot voortreffelijke p-type karakteristieken, zelfs in de aanwezigheid van een grote hoeveelheid resterend polymeer tussen de buizen.

Niet alleen een hoge dispersie-opbrengst en de bandkloofuitlijning tussen het polymeer en de koolstofnanobuizen zijn belangrijk voor de applicatie van de inkten in elektronica, maar ook de mogelijkheid om de polariteit van de veldeffecttransistoren (FETs) die gefabriceerd zijn met de s-SWNT inkten te kunnen beïnvloeden.

In **hoofdstuk 4** heb ik aangetoond dat het mogelijk is om unipolair ladingstransport te verkrijgen door het mixen van een inkt met een hoge zuiverheidsgraad van s-SWNTs met additieven. Het mixen van s-SWNTs met benzyl viologen (BV) of met 4-(2,3-Dihydro-1,3-dimethyl-1H-benzimidazol-2-yl)-N,N-dimethylbenzenamine (N-DMBI) resulteert in n-type veldeffecttransistoren, en het mixen van s-SWNTs met 2,3,5,6-Tetrafluoro-7,7,8,8-tetracyanoquinodimethane (F₄-TCNQ) resulteert in p-type transistoren. Deze directe modificatie van de aard van de inkt vormt een nieuwe strategie die controle mogelijk maakt over de FET-polariteit zonder extra fabricagestappen.

We hebben ontdekt dat verschillende mechanismen deze modificatie van het FET gedrag veroorzaken. Het BV additief modificeert de Schottkybarrière tussen het metaalcontact en het SWNT-netwerk, terwijl N-DMBI de mobiliteit van de FET verhoogt door effectieve moleculaire dotering. Interessant is dat F₄-TCNQ een effect had op zowel de werkfunctie als op de dotering van het actieve materiaal.

Hooggeleidende inkten zijn niet alleen relevant voor de fabricage van FETs maar kunnen ook gebruikt worden in zonnecellen. In **hoofdstuk 5** heb ik aangetoond dat s-SWNTs gebruikt kunnen worden als transport- en beschermende laag tussen de actieve laag en de anode van loodsulfide colloïdale quantumdot (PbS CQD) zonnecellen (SCs). PbS CQD SCs met een dunne laag van P3DDT-omwikkelde s-SWNTs kunnen extreme stabiliteitstesten onder constante belichting ondergaan in atmosferische omgeving voor een duur van minstens 100 uur. Slechts 15% van de originele efficiëntie gaat verloren over deze tijdsspanne. Zonder de s-SWNT tussenlaag verliest de zonnecel meer dan 80% van de originele efficiëntie na 100 uur belichting. De tussenlaag van SWNTs speelt dus een indrukwekkende rol in het beschermen van de actieve laag.

Dit is een erg belangrijk resultaat omdat het de mogelijkheid van het toepassen van polymeer-omwikkelde SWNTs inkten in SCs vergroot en het de kans vergroot dat het SC gebruik voor hernieuwbare energie wordt uitgebreid.

Uiteindelijk bespreek ik in **hoofdstuk 6** hoe onze resultaten op een praktische manier geïmplementeerd kunnen worden, en bespreek ik de uitdaging om de bloei van elektronische technologie in onze samenleving uit te breiden om het Internet der Dingen mogelijk te maken. Halfgeleidende SWNT inkten vormen een enorme kans voor het Internet der Dingen, omdat ze elektronica met een laag energieverbruik mogelijk maken die tegelijkertijd zeer goed presteert, maar ook flexibel en goedkoop is. De eerste stap is het zeker stellen van het opschalen van s-SWNT inkten. Ten slotte moeten de inkten worden geïntegreerd in het fabricageproces van verschillende elektronische componenten om slimme labels te produceren.

Ter samenvatting, met dit proefschrift draag ik bij aan een beter begrip van de kracht van de polymeer-verpakkingstechniek voor de selectie van halfgeleidende koolstofnanobuizen en laat ik een manier zien om s-SWNT inkten in de productie van elektronische apparaten op een industriële schaal te implementeren.

