



University of Groningen

Selecting semiconducting single-walled carbon nanotubes by polymer wrapping

Gomulya, Widianta

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:

2015

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

Citation for published version (APA):

Gomulya, W. (2015). Selecting semiconducting single-walled carbon nanotubes by polymer wrapping: Mechanism and performances. [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).

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 apparaten zijn alomtegenwoordig in het dagelijks leven. In vrijwel alle aspecten van het menselijk leven spelen elektronische apparaten een rol, van een mobiele telefoon tot een supercomputer. Het gebruik van deze apparaten is in het afgelopen decennium gemeengoed geworden. Tegenwoordig kunnen we onze telefoons gebruiken als kleine computers dankzij de krachtige processoren die in deze toestellen gebruikt worden. De huidige transistoren in geïntegreerde schakelingen zijn gemaakt van silicium en deze hebben bijna de limiet van de schaalverkleining bereikt zoals deze in de wet van Moore wordt beschreven. Deze wet voorspelt dat het aantal transistoren dat binnen bepaalde afmetingen past elke twee jaar zal verdubbelen. Als gevolg hiervan is voorgesteld om het silicium te vervangen door materialen als III-V halfgeleiders of nanobuizen/nanodraden voor het verhogen van de rekenkracht en verkleinen van de afmetingen van de microprocessoren.

Enkelwandige koolstofnanobuizen (SWNT's) hebben hun potentieel als *post-silicium materiaal* aangetoond dankzij de unieke eigenschappen die deze nanobuizen kenmerken, zoals de kleine afmetingen (ze kunnen kleiner zijn dan 1 nm in diameter met een lengte van meerdere micrometers), de hoge waarden voor ladingtransport in 1-D en hoge mechanische, thermische en chemische stabiliteit. De kleine afmetingen van de SWNT's zouden het overschrijden van de schaalverkleiningslimiet van de huidige generatie transistoren mogelijk moeten maken. Koolstofnanobuizen beschikken over gebalanceerd transport van gaten en elektronen, met mobiliteiten die meer dan 100 keer hoger zijn dan die van silicium. Bovendien staat de robuustheid van de SWNT's toe dat voor de fabricatie van apparaten dezelfde lithografische processen toegepast kunnen worden als bij de silicium-technologie. Ondanks alle voordelen zit er ook een groot nadeel aan SWNT's: het tegelijkertijd voorkomen van halfgeleidende en metaalachtige soorten tijdens het groeien van de SWNT's blijft een grote uitdaging, aangezien de laatstgenoemde soort de prestatie van het apparaat significant verslechterd.

Het inwikkelen van de halfgeleidende SWNT's (s-SWNT's) met polymeren om deze te kunnen scheiden van de metaalachtige nanobuizen heeft aangetoond dit probleem te kunnen oplossen. De vooruitgang die in de laatste 8 jaar geboekt is in het ontwikkelen van deze zuiveringsmethode maakt het mogelijk om de s-SWNT's met de hoogste

zuiverheidsgraad (hoger dan 99.9%, zoals vermeld in dit proefschrift) ten opzichte van

andere scheidingstechnieken te extraheren. Deze methode levert ook een uitzonderlijk hoge extractieopbrengst op, die geschikt is voor grootschalige productie met lage kosten. De s-SWNT's die door deze scheidingsmethode zijn verkregen en gebruikt worden in elektronische apparaten leveren vooral in het geval van veldeffecttransistoren (FET's) een superieure prestatie ten opzichte van andere SWNT-FET's. Ze beschikken over gebalanceerde ambipolaire eigenschappen, een hoge aan-uit-verhouding (hoger dan 10^8) en hoge mobiliteit van ladingsdragers (tot wel $50 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ voor apparaten met een willekeurige verdeling van de richting van de nanobuizen en meer dan $2000 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ voor apparaten bestaande uit één koolstofnanobuis). Het onderzoeken van het scheidingsproces, de ontdekking van nieuwe polymeren die effectiever de s-SWNT's kunnen onderscheiden en de optimalisatie van de depositie van de s-SWNT's op een substraat in geordende rijen is noodzakelijk om het fysisch mechanisme achter het inwikkelen van SWNT's met polymeren te begrijpen en om beter presterende apparaten te verkrijgen. Dit proefschrift heeft als doel om de bovenstaande aspecten te onderzoeken, wat uiterst belangrijk is om SWNT's het silicium van de toekomst te maken.

In **hoofdstuk 2** hebben we de fotofysische eigenschappen van dispersies van s-SWNT's in verscheidene oplosmiddelen met verschillende diëlektrische constanten bestudeerd. We vonden dat een toename van de diëlektrische constante resulteert in een roodverschuiving van de PL piek en een lagere intensiteit van de fotoluminescentie. De homogeniteit van de levensduren van de fotoluminescentie toont aan dat de dispersies met halfgeleidende SWNT's stabiel zijn en dat de nanobuizen afgezonderd blijven in de meeste organische oplosmiddelen.

Temperatuur is een andere cruciale factor die de selectie van s-SWNT's beïnvloedt, en dit is het hoofdonderwerp van **hoofdstuk 3**. Het interactiemechanisme tussen polymeerketens en SWNT's is onderzocht door de aggregatie van polymeren te sturen met behulp van variaties in temperatuur tijdens het proces. Om de mate van interactie tussen Poly(3-dodecylthiofeen-2,5-diyl) in verschillende aggregatietoestanden en de koolstofnanobuizen te bestuderen is gebruik gemaakt van optische absorptie en fotoluminescentie, inclusief tijdsafhankelijke fotoluminescentiespectroscopie. Het beurtelings invoegen van alkylstaarten van aangrenzende, met polymeer omwikkelde SWNT's leidt tot de formatie van kleine clusters van buizen. Dit is experimenteel bewezen en onderzocht door simulaties gebaseerd op moleculaire dynamica uit te

voeren. Verder speelt de temperatuur tijdens de sonicatie een belangrijke rol in het bepalen van de extractieopbrengst van de SWNT's in de uiteindelijke dispersies, waarbij de temperatuur voor een optimale extractieopbrengst tussen de 10 °C en 20 °C moet liggen.

De introductie van nieuwe geconjugeerde polymeren om SWNT's te dispergeren is beschreven in de hoofdstukken 4 en 5. We tonen in **hoofdstuk 4** aan dat de alkyl-zijgroepen een grote invloed hebben op het selecteren van koolstofnanobuizen met verschillende diameters. Wanneer het aantal koolstofatomen in de alkyl-zijgroepen van 6 naar 12 verhoogd wordt leidt dit tot een bredere selectie van de diameters van de SWNT's, bijvoorbeeld van 0.75 nm tot 1.51 nm. Het interactiemechanisme van het polymeer met lange alkyl-zijgroepen is bestudeerd door simulaties gebaseerd op moleculaire dynamica, waarbij het belang van de van der Waals interactie tussen de alkyl-zijgroepen en de SWNT's voor het bevorderen van het scheiden van SWNT's met grote diameters is aangetoond. Met behulp van evenwichts- en tijdsafhankelijke spectroscopie metingen is aangetoond dat het gebruik van polyfluoreen met 12 koolstofatomen in de alkyl-zijgroepen resulteert in de beste selectie van s-SWNT's. Het gebruik van deze SWNT's met grote diameter in veldeffecttransistoren met een stuur-elektrode bestaande uit ion-gel leidt tot ambipolair gedrag en mobiliteiten hoger dan $14 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ voor elektronen en gaten.

Voor het behalen van hoge prestaties met apparaten die vanuit een oplossing kunnen worden vervaardigd is het noodzakelijk om inktten te gebruiken die een hoge dichtheid aan koolstofnanobuizen bevatten. In **hoofdstuk 5** wordt beschreven hoe een hoge extractieopbrengst van SWNT's met kleine diameters kan worden verkregen. Hiervoor is een nieuw type polymeer nodig, namelijk derivaten van polyazine en polyazomethine die heteroatomen in hun hoofdketen hebben. De sterke adsorptie van de polyazomethines aan de s-SWNT's resulteert in een hoge extractieopbrengst, terwijl de polyazines de neiging hebben een interactie aan te gaan met m-SWNT's. Dit wordt veroorzaakt door de vrije elektronenparen in de diimine-liganden en de meer flexibele hoofdketens van het polymeer, zoals is geobserveerd met behulp van absorptie- en fotoluminescentiespectroscopie. Veldeffecttransistoren met SWNT's die gedispergeerd zijn in polyazomethine laten recordwaardes voor de mobiliteit zien ($33 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$) voor FET's met een willekeurig netwerk van SWNT's met kleine diameters. Dit resultaat maakt de weg vrij voor nieuwe, op maat gemaakte polymeren met direct coördinatieve atomen om de extractieopbrengst te verhogen voor grootschalige scheiding van s-SWNT's.

De verwachting is dat de prestaties van de SWNT-FET's verbeterd worden door de SWNT's in een bepaalde richting aan te brengen op het substraat. In **hoofdstuk 6** wordt de zelfassemblage van de SWNT's op een substraat behandeld. Hiervoor is gebruik gemaakt van polyfluoreen-derivaten die zijketens met thiolgroepen bevatten. We laten zien dat het selecteren van de s-SWNT's verstoord wordt wanneer in elke monomeer van het polymeer een thiolgroep wordt ingevoegd. Daarentegen kan het gehalte metaalachtige nanobuizen worden verminderd door het aanpassen van het aantal thiolgroepen in het polymeer, of door het optimaal afstellen van de polymeer/SWNT verhouding. Met behulp van fotoluminescentie hebben we aangetoond dat het polymeer met 2.5% thiolgroepen leidt tot de hoogste zuiverheid van s-SWNT's. Veldeffecttransistoren die gemaakt zijn door middel van zelfassemblage van de SWNT's/gethioleerde polyfluorenen op met goud bedekte substraten laten superieure prestaties zien (met een mobiliteit tot wel $16 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$). Deze apparaten hebben een aan-stroom die 3 orders van grootte hoger is dan bij transistoren die gemaakt zijn met SWNT's die omwikkeld zijn met hetzelfde polymeer zonder dat deze thiol-gefunctionaliseerd is.

Ter samenvatting: we hebben het mechanisme achter het selecteren van de halfgeleidende SWNT's met behulp van het inwikkelen in polymeren onderzocht. Dit is gedaan door de chemische structuur van de polymeren te variëren, evenals de fysische parameters van het proces, in combinatie met simulaties gebaseerd op moleculaire dynamica. Het vervaardigen van zeer pure en geconcentreerde oplossingen heeft ons in staat gesteld om deze te gebruiken voor de fabricatie van zeer goed presterende veldeffecttransistoren, wat aantoont dat deze nano-objecten kandidaten zijn voor goedkope en krachtige elektronica.