

DISS. ETH NO. 21399

**GOLD NANORODS AS BOTTOM-UP BUILDING
BLOCKS FOR MOLECULAR ELECTRONIC AND
PLASMONIC APPLICATIONS**

A thesis submitted to attain the degree of
DOCTOR OF SCIENCES of ETH ZURICH

(Dr. sc. ETH Zurich)

presented by

ANTJE GABRIELE REY

MSc ETH Mechanical Engineering, ETH Zurich

born on 28. June 1981

citizen of
Brugg (AG)

accepted on the recommendation of

Prof. Dr. Andreas Stemmer, examiner
Prof. Dr. Thomas Bjørnholm, co-examiner
Dr. Heike Riel, co-examiner

2013

Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit untersucht den Einsatz von Gold-Nanodrähten als Bausteine für Anwendungen in der Nano-Elektronik und Nano-Optik.

Wegen ihrer speziellen elektrischen und optischen Eigenschaften sind Gold-Nanodrähte sehr interessante Bausteine für solche Anwendungen. Da Gold ein Edelmetall ist, verfügt es über hervorragende elektronischen Eigenschaften wie gute Leitfähigkeit und eine nicht oxidierende Oberfläche. Gold-Nanodrähte interagieren sehr stark mit Licht, was zu interessanten optischen Eigenschaften führt.

In dieser Arbeit wurden nur durch synthetische Verfahren in Lösung hergestellte Gold-Nanodrähte verwendet. Auf diese Weise können Gold-Nanodrähte mit unterschiedlicher Länge und variierendem Seitenverhältnis hergestellt werden.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden zwei unterschiedliche Methoden entwickelt, Gold-Nanodrähte als Elektroden zur elektrischen Charakterisierung funktionaler Moleküle zu verwenden. Die Schwierigkeit hierbei ist die Elektroden so herzustellen, dass zwischen ihnen nur ein wenige Nanometer grosser Spalt liegt, in welchen die Moleküle passen.

Für die Entwicklung der ersten Methode wurden Gold-Nanodrähte verwendet, welche eine Länge von $400 - 500 \text{ nm}$ und einen Durchmesser von $20 - 30 \text{ nm}$ haben und schon in der Lösung paarweise an ihren Enden mit Polyethylene-Glycol (PEG) Molekülen verbunden wurden. Diese Nanodraht-Paare wurden dann auf einem hochdotierten Silizium Wafer, auf welchem eine dünnen Schicht Siliziumoxid deponiert wurde, aufgebracht. Der Abstand zwischen den Enden der Nanodraht-Paare wird durch das verbindende PEG Molekül definiert und beträgt ca. $1 - 2 \text{ nm}$. Um die Nanodrähte elektrisch zu kontaktieren wurden mittels Elektronenstrahl-Lithographie und darauf folgender thermischer Metallisierung und lift-off des Lithographielacks elektrische Kontakte hergestellt. Da auf diese Weise kontaktierte

Nanodraht-Paare nur durch einen wenige Nanometer grossen Spalt getrennt sind, bieten sie eine Plattform zur Durchführung von elektronischen Messungen an Molekülen.

Um aus den kontaktierten Nanodraht-Paaren schliesslich ein funktionales elektronisches Bauelement herzustellen, wurde PEG mittels einem aktiven Molekül ersetzt. Als funktionales Modellsystem wurde Pentazen ausgewählt das thermisch aufgedampft wurde. Durch die drei vorhandenen elektrischen Kontakte, den beiden Nanodrähten die als Source und Drain funktionieren und der leitfähigen Silizium Unterseite welche das Gate bildet, entstand so ein Pentazen-Transistor mit ultrakurzer Gate-Länge. Die elektrische Charakterisierung zeigt die für lochleitende Materialien typische Abhängigkeit des Stroms von negativen Gate-Spannungen. Der gemessene Strom hat ein Ein-Aus Verhältnis (I_{on}/I_{off}) von ungefähr 100 bei einer Temperatur von 100 K. In diesem Temperaturbereich war der Spalt zwischen den Nanodrähten stabil bis zu Spannungen von ± 5 V.

Zusammenfassend wurde gezeigt, dass die kontaktierten Gold-Nanodraht-Paare als eine sehr gute Methode zur Charakterisierung von Molekülen dienen. Als Beispiel wurde ein Pentazen-Transistor mit ultrakurzer Gate-Länge von weniger als 5 nm demonstriert.

Die zweite Methode, welche entwickelt wurde, ermöglicht die Fabrikation eines ganzen Bereichs von positionierten Gold-Nanodrähten mit nur ein paar Nanometer grossen Abständen zwischen den einzelnen Drähten. Die Gold-Nanodrähte wurden mittels der "Directed Capillary Self-Assembly"-Technik deterministisch in Endpunkt-zu-Endpunkt linear ausgerichteten Ketten angeordnet. Für diese Technik wird ein Tropfen einer Kolloid-Lösung über ein mit Kanälen vorstrukturiertes Polymersubstrat aus Polydimethylsiloxan (PDMS) bewegt, so dass die Nanodrähte durch Kapillarkräfte in die Kanäle gezogen werden. Die dafür benutzten Gold-Nanodrähte massen ~ 64 nm in der Länge und ~ 24 nm im Durchmesser. Sie wurden in einer wässrigen Lösung aufbewahrt und mit Cetyltrimethylammoniumbromid (CTAB) stabilisiert. Eine umfangreiche und systematische Studie zur Optimierung aller für das Assemblieren der Nanodraht-Ketten prozessrelevanten Parameter wurde durchgeführt. Der Abstand zwischen den Enden der einzelnen Nanodrähte betrug ~ 6 nm und wird durch die doppel-

lagige CTAB Schicht bestimmt. Um die Nanodrähte von dem Polymersubstrat auf einen Siliziumwafer mit Siliziumoxid Beschichtung zu transferieren, wird das Polymersubstrat wie ein Stempel verwendet. Dabei wurden weder die Ausrichtung noch die Positionierung der Gold-Nanodrähte beeinträchtigt. Auf diese Weise angeordnete Gold-Nanodrähte bilden eine sehr interessante Plattform für Anwendungen in der Nano-Elektronik wie auch in der Nano-Optik.

Für ein erstes Beispiel wurden die Gold-Nanodraht-Ketten mittels Elektronenstrahl-Lithographie mit Kontakten verbunden, um sie als Elektroden zum Kontaktieren von Molekülen zu verwenden. Dafür wurden die Ketten vor und nach dem Eintauchen in eine Lösung mit Oligophenylenevinylene (OPV-5) Molekülen elektrisch charakterisiert. Nach der Immersion in der Molekül-Lösung konnte bei einer Spannung von 10 V ein dreimal höherer Strom gemessen werden als vor der Immersion, was auf eine durch die Moleküle induzierte verbesserte Leitfähigkeit schliessen lässt. In einem zweiten Beispiel für die Anwendung der Gold-Nanodraht-Ketten wurden diese mit dem Raman Spektroskop untersucht und Raman Intensitäts-Raster gemessen. Die Raster zeigen deutlich die Hotspots einer Nanorod-Kette.

Die zwei neu entwickelten Methoden, bergen grosses Potential um Gold-Nanodrähte als Bausteine für Anwendungen in der Molekularen Elektronik oder im weiten Feld der Plasmonik zu benutzen. Um Bauteile für diese Anwendungsfelder zu entwickeln, müssen diese sehr präzise fabriziert werden können. Die Abstände zwischen den einzelnen Nanodrähten sowie die Positionierung derselben müssen gut kontrollierbar sein. Die hier entwickelten Methoden entsprechen diesen Anforderung und sind daher sehr vielversprechend für den Einsatz von Gold-Nanodrähten in Bausteinen für nano-elektronische und -optische Anwendungen.

Summary

The goal of this thesis was to establish gold nanowires, so-called gold nanorods, as potential building blocks for applications in the field of nano-electronics as well as nano-optics.

Gold nanorods are very powerful building blocks for such applications due to their electrical and optical properties. In terms of electronic applications, their advantages are clearly the very good electrical conductivity and the limited surface oxidation due to their noble metal properties. Their optical properties are highly interesting as their interaction with light is very strong. The gold nanorods that were used within this thesis have been synthesized in solution. The synthesis of gold nanorods in general is very versatile and therefore provides nanoparticles with a huge spectrum of different lengths and aspect ratios.

Within the work of this thesis, two platforms have been developed which use gold nanorods as electrodes for contacting small ensembles of molecules. The challenge thereby is to fabricate appropriate electrodes which form a nanometer sized gap where the molecules can be integrated and characterized.

The first platform uses high aspect ratio gold nanorods of 400 – 500 *nm* length and 20 – 30 *nm* diameter, pairwise linked in solution during synthesis by a polyethylene glycol (PEG) molecule to form a nanorod dimer. After depositing the nanorod dimers onto highly doped silicon wafers covered with a thin layer of SiO₂, the linking PEG molecule defines a small gap of 1 – 2 *nm* length between the two ends of the nanorods. The nanorod dimers were contacted utilizing electron-beam lithography and metalization via lift-off technique. This way contacted gold nanorod dimers provide a suitable platform for molecule measurements due to the small size of the nanogap and the ability of gold to chemically bond to thiols, the most studied molecular anchor group.

To create a three-terminal device with a back gate electrode, the gaps were bridged via thermally evaporated pentacene molecules. Electrical transport measurements reveal transistor behavior of the molecular junction. The gate-dependence of the current flow evidences p-type transport through the pentacene layer with an I_{on}/I_{off} ratio of 100 at 100 K . Furthermore, the junction is stable up to voltages of $\pm 5 V$. Within this work a pentacene transistor with gate length $< 5 nm$ has been demonstrated. Obviously, the platform is not limited to pentacene molecules but allows characterization of a wide range of other conductive molecules.

The second platform which was developed provides an array of nano-junctions on one chip. By using the method of directed capillary self-assembly, gold nanorods have been assembled highly deterministically from solution into end-to-end aligned chains. For this method, a droplet of colloidal solution is moved over a pre-structured polydimethylsiloxane (PDMS) template and the nanorods are deposited into the trenches by capillary forces. The employed gold nanorods have the dimensions of $\sim 64 nm$ in length and $\sim 24 nm$ in width and are kept in an aqueous solution stabilized with cetyltrimethylammoniumbromid (CTAB) surfactants. A comprehensive and systematic study on the optimization of all process related parameters has been conducted to enable the assembly of end-to-end aligned gold nanorods with gaps of $\sim 6 nm$ between the individual constituents. The nanorods have been transferred from the polymer template onto a highly doped silicon wafer covered with a thin layer of SiO_2 without affecting their alignment and position. This way aligned gold nanorod chains offer a new platform for applications ranging from molecular electronics to optical and plasmonic structures.

In a first example, the gold nanorod chains were contacted by using electron beam lithography for their usage as electrodes to contact molecules. Electrical measurements were performed before and after their immersion in a solution of oligophenylenevinylene (OPV-5) molecules. After immersion, the conductance increased by three orders of magnitude, indicating molecule mediated charge transport.

In the second example, gold nanorod chains have been examined by Raman spectroscopy. Raman intensity maps were recorded which reveal distinct hotspots within the nanogap regions.

Each of the two platforms developed in this thesis offers huge potential for employing gold nanorods as building blocks in the field of molecular electronics and plasmonics. Device applications in these fields demand for very precise fabrication techniques regarding inter-particle distances and relative positioning. The presented platforms meet the demands for such precise fabrication and therefore demonstrate a promising approach towards gold nanorod based devices.