



Title	Single Molecule Electronics Properties of Perpendicularly Connected Porphyrin-Imide
Author(s)	Handayani, Murni
Citation	大阪大学, 2016, 博士論文
Version Type	
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/56084">https://hdl.handle.net/11094/56084</a>
rights	
Note	やむを得ない事由があると学位審査研究科が承認したため、全文に代えてその内容の要約を公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、<a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">大阪大学の博士論文について</a>をご参照ください。

*The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA*

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

## Abstract of Thesis

Name (Murni Handayani)	
Title	Single Molecule Electronics Properties of Perpendicularly Connected Porphyrin-Imide (垂直に結合したポルフィリン-イミドの单分子電気特性)
<p>Abstract of Thesis</p> <p>Here, we introduced new designed and synthesized single molecular diodes which can produce perfect isolation donor part from acceptor part by perpendicularly linked covalently of donor-acceptor (DA) systems based on metal (<math>Zn^{II}</math> and <math>Rh^{II}I</math>) porphyrin-imide dyads, named ZPI and RPI respectively and measured its electrical properties. It is regarded that mechanically controllable break junction technique (MCBJs) or scanning tunneling microscope (STM) break-junctions method are the most reliable methods for measuring single molecular electronic properties, in which two anchoring groups of the molecules are connected covalently to two metal electrodes, reliable contacts can be attained forming metal-molecule-metal junction, allowing for the observations of the charge transport through the molecule. Although these methods are reliable to measure two terminal electronic properties of single molecules, it is impossible to measure more than three wiring measurements of single molecules. Here, we introduced a new viable method for wiring single molecule using carbon nanotube as electrodes, because carbon nanotube is the only conductive material whose diameter is in molecular nanoscale. Although the method utilizing carbon nanotubes as the electrodes introduced a molecular-scale gap into a nanotube by precise oxidative cutting through a lithographic mask has already been performed, however, naturally with this cutting method, single molecule junctions with more than three wiring is not possible. We must connect suspended carbon nanotubes to molecules. Here we proposed a new way, linked ZPI and RPI covalently between single-walled carbon nanotubes (SWNTs) electrodes by chemical synthetic procedure and measured the electrical properties by PCI-AFM. The averages of I-V curves from both ZPI and RPI resulted from PCI-AFM measurement showed typical I-V curves of ZPI with <math>RR \sim 27</math> and RPI with <math>RR \sim 4</math>. Since mechanically controllable break junction (MCBJ) is an established technique to investigate the electronic transport of single molecule junction, we employed this technique to confirm the electrical properties for these two molecular diodes. The results of the electrical properties using MCBJ has a good coincidence with the result observed using SWNTs electrodes by PCI-AFM measurement which show pronounced rectification with RR of ZPI is larger than RPI, that is, ZPI has <math>RR \sim 14</math> and RPI has <math>RR \sim 7</math>. There are several important finding from this research; (1) Single molecular diodes could be designed and synthesized with perpendicularly arrangement so it could isolate completely donor part from acceptor part and lead to show strong electronic properties (2). The electrical properties for single molecular diodes showed very strong rectification behavior. (3). The electrical properties of the single molecular diodes could be controlled by changing central metal.</p>	

## 論文審査の結果の要旨及び担当者

氏名 ( Murni Handayani )		
論文審査担当者	(職)	氏名
	主査 教授	小川 琢治
	副査 教授	久保 孝史
	副査 教授	高尾 敏文

## 論文審査の結果の要旨

単一分子で整流性を示す「单一分子整流器」は、1970 年代に Aviram と Ratner (AR) により理論的に提案され、单一分子電子素子研究の始まりとなった重要な概念である。しかし、その後 40 年以上の間 明らかに AR 機構によるものであるとされる单一分子整流器が実験的に見られたことは無く、この機構による单一分子整流器は実現できないのではないかと思われてきた。申請者は、合理的な分子設計により、次の特徴をもつ分子を合成した。(1) 電子供与性部位 (D) と電子吸引性部位 (A) を直接しかも直交した形でつなげることで、分子軌道は D と A で分かれているにもかかわらず、D と A は距離が近くトンネル抵抗が小さい。(2) 金属との結合部位として、通常用いられるチオール基 (-SH) では無く、より結合力の弱いヒドロキシル基 (-OH) を用いて、電極電位と分子軌道電位のカップリング定数  $\eta$  を小さくし、電極電位が上昇しても軌道順位が上がらないようにした。このようにすることで、より低電位で分子軌道と電極のフェルミ準位を重ねることができるようになる。(3) D としてはポルフィリンを用い、その中心金属を変更できるようにした。これにより、D 側の分子軌道順位をチューニングすることが可能になり、この変化が单一分子電気特性にどのように影響するのかを調べることが可能になる。この分子を用いて、次の二つの方法で单一分子電気特性の計測を行った。

## 【1】機械的破断法 (Mechanically controllable break junction method、MCBJ 法) による計測。

金の細線を絶縁体基板上に固定し、基板の下部からピエゾ素子により押し、金の細線を破断する。この時に金の細線部に分子を存在させると、有る確率で分子が破断部を橋渡しする形でつながる。破断した電極間の距離は Å 単位で制御可能であるので、再現性良く分子サイズのギャップに分子を挟み込むことが可能になる。この手法でポルフィリンの中心金属が亜鉛の分子 (ZPI) を測定したところ、整流比が最大 20 を超える整流性が観測された。これまで報告されている分子由来の整流比はせいぜいが 3 程度であるので、現時点では世界最大の整流比を実現出来たことになる。中心金属をロジウムに変えた分子 (RPI) では、整流比が 7 程度であった。大きな整流比を出すこと、その整流比が中心金属により変化することは、全て分子軌道を用いた AR 機構で説明することが可能であり、世界で初めて大きな整流比をもつ AR 型の单一分子整流器を実現出来た。

## 【2】単層カーボンナノチューブを電極 (SWNT) として用いる方法による計測。

MCBJ 法は、再現性、信頼性の高い測定方法であるが、分子に対して二つの電極をつないで計測することしかできない。将来のより高度な单一分子電子素子を実現することを考えると、一つの分子に三つ以上の電極をつなぐことが不可欠である。そのような電極としては、分子と同程度の直径を持ちながら強度が強く伝導度も高い SWNT が最適である。SWNT の末端をカルボキシル基に変換し、そこに ZPI, RPI を結合させた。分子の存在は、RPI 中のロジウムに直径 3 nm 程度の金ナノ粒子を結合させることで確認した。この SWNT の片方に金電極を蒸着し、他方を電導性原子間力顕微鏡の探針で触ることで電気的な接続を行って、单一分子電気特性を計測した。その結果、MCBJ 法で観測されたのと近い値の整流比を ZPI, RPI で見ることに成功した。これにより、一つの分子に三つ以上の電極をつなぐ可能性が有ることが明らかになり、单一分子集積回路研究への道筋ができたことになる、重要な知見である。

本論文は博士(理学)の学位論文として十分価値のあるものと認める。