

4C01

クーロンブロッケード挙動を示す巨大分子レドックスネットワークアレイ
(阪大院理¹、阪大産研²) 平野 義明¹、瀬川 裕司²、川合 知二²、松本 卓也¹

Redox network array of huge molecules exhibiting Coulomb blockade behavior

(Graduate School of Science, Osaka Univ.¹, ISIR Osaka Univ.²)

Yoshiaki Hirano¹, Yuji Segawa², Tomoji Kawai² and Takuya Matsumoto¹

【序】近年、次世代の情報処理・通信を担う多様な新原理デバイス・システムの構築に取り組む研究が活況を呈している。従来の集積回路に使われてきたトランジスタとは異なり、単一電子トンネル(SET)現象で動作する新しい原理のデバイスの実現が重要な研究課題の一つと考えられている。SET 現象で動作するデバイスで集積回路を作ることができれば、従来の集積回路と比較し、低消費電力、動作限界の緩和、発熱の低減により集積回路が機能しなくなるという問題回避が期待できる。

SET の基礎は、クーロンブロッケード(CB)を人工的に作り出したり又は破壊したりして、電子一つ一つのトンネルを人工的に制御することにある。CB 挙動は、数ナノメートルサイズの種々の導電性ナノ構造体で観測されることが良く知られているが、これまでに金属アレー構造から成る 2

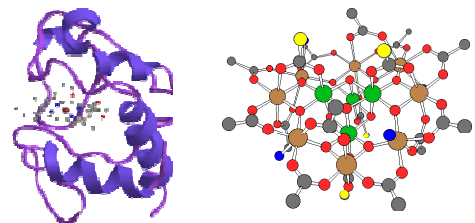


図1 シトクロム *c* (Cyt *c*, 左図)とマンガン 12 核錯体(Mn₁₂, 右図)の構造

種類目の、リソグラフィ技術を利用した 2 次元の金属/絶縁体/金属のトンネル接合アレーであり、二つ目は、金属ナノ粒子を用いた自己組織化薄膜またはネットワークアレーである。

一方、我々は、図 1 に示したシトクロム *c* (Cyt *c*)およびマンガン核錯体(Mn₁₂)のレドックスシステムが CB として振る舞うと予想し、Cyt *c* または Mn₁₂ のレドックスネットワークアレーシステムにおける電気伝導特性に注目している。Cyt *c* と Mn₁₂ は、孤立した酸化・還元中心を持つヘムタンパク質と金属錯体であり、Fe および Mn 原子の酸化・還元に基づく電気伝導が期待できる。今回、Cyt *c*/DNA および Mn₁₂/DNA のネットワーク構造体のシリコン基板への固定、ナノギャップ電極を用いた電流-電圧(*I-V*)測定、電気伝導機構を詳細に検討したので報告する。

【実験】Cyt *c* または Mn₁₂ の水溶液を DNA(poly(dA)-poly(dT)DNA) 溶液と [Cyt *c* または Mn₁₂]:[Phosphate group in DNA]=1:6 の比率で混合した。この混合溶液を SiO₂ 基板上に滴下後、乾燥窒素で余分な溶液を除去・乾燥させて固定化した。図 2 に Cyt *c*/DNA 複合体の AFM 像を示す。ネットワーク構造が観察され、高さが約 2 nm であった。この高さは、Cyt *c*/DNA 複合体の形成を示唆している。この複合体に傾斜蒸着法を用いて、電極間が数十 nm の金電極を取り付けて、Cyt *c* または Mn₁₂ の *I-V* 特性の温度依存性を調べた。

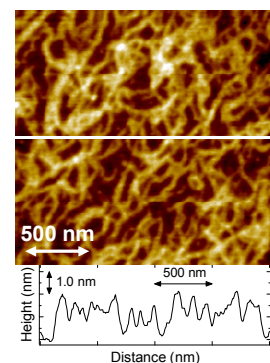


図2 SiO₂基板上に固定した Cyt *c*/DNA 複合体の AFM 像

【結果と考察】図3に10~250 KまでのCyt *c*/DNA複合体の I - V 特性の温度依存性の結果を示す。尚、図3の中に、低温領域(10、50、90 K)のみの結果も挿入した。poly(dA)-poly(dT)DNA を含む DNA にドーピング処理を施さない場合、電流値はフェムトアンペアのオーダーの検出限界を下回った。また、250 Kでの電流値が、1.0 Vのバイアス電圧で約40 nAを示した。これらの結果から、観測した電流は、Cyt *c* ネットワークに由来すると考えられる。

100 K以上の I - V 特性の結果は、ホッピングモデルの一つのフランケル-プール伝導モデルで説明可能であった。また、100~250 Kの温度範囲で、0.05 V時の I - V 特性結果から活性化エネルギー(E_a)を見積もったところ、44.2 meVであった。

ところで、90 K以下の低温領域において、閾値電圧(V_{th})を有する I - V 特性結果が得られた(図3)。この結果は、トンネリング機構に基づく各種のモデルで説明することが出来なかった。我々は、 V_{th} を有する I - V 特性結果を解釈できる唯一のモデルが、低次元クーロンブロッケード(CB)モデル[1]であることを見出した。

CBモデルでは、電流値 I は、 $I=(V/V_{th}-1)^\zeta$ として、電圧値 V 、全体の閾値電圧 V_{th} 、電気伝導経路数を表現する指数 ζ で表示される(図4) [1]。 ζ 値を見積もったところ、 $\zeta=2.5$ となった。この値は、2次元性の伝導パスであることを示唆しており、図2のAFM像で見られたモルフォロジーとも良く対応する。

図5に示したように、10、50、90 Kの実測値は、2DのCBモデルで見事にフッティングされることが分かった。この結果は、90 K以下で、Cyt *c* がCB素子として作用していることを示唆している。尚、Mn₁₂の場合は、1DのCBモデルで類似的に解釈可能であった[2]。金属ナノ粒子を用いた場合、 V_{th} はナノ粒子の静電容量で決まることが知られているが、本研究の新規性は、レドックス分子を用いているため、 V_{th} がレドックスポテンシャルの総和で決定される点にある。

【参考文献】

- [1] A. Zabet-Khosousi and A.-A. Dhirani, *Chem. Rev.* **108**, 4072-4124 (2008).
 [2] Y. Hirano, Y. Segawa, F. Yamada, T. Kuroda-Sowa, T. Kawai and T. Matsumoto, *J. Phys. Chem. C* **116**, 9895-9899 (2012).

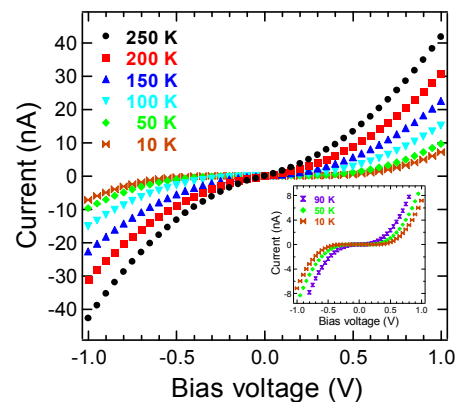


図3 Cyt *c*/DNA複合体の I - V 特性の温度依存性

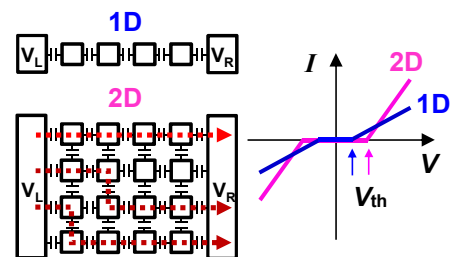


図4 2端子電極に挟まれた1次元(1D)および2次元(2D)クーロンブロッケード(CB)モデルの描像(左図)とモデルに対応する I - V 特性結果の傾向(右図)

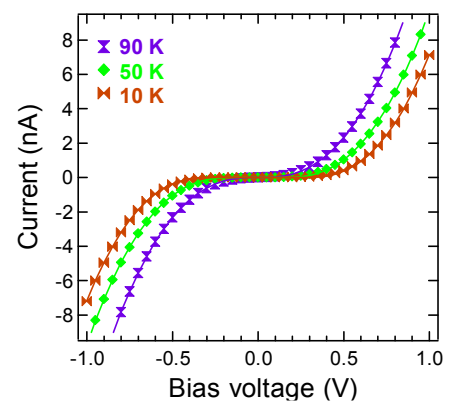


図5 2D CBモデルでフッティングした10~90 Kの I - V 特性結果