

シトクロム c_3 ネットワークの電気特性

(阪大院・理¹, 福井大院・工², 兵庫県立大院生命理³) ○山口 晴正¹, 角田 早¹, 蔡 徳七¹,
平野 義明², 鈴木 雅之³, 樋口 芳樹³, 松本 卓也¹

Electric properties of cytochrome c_3 network

(Osaka Univ.¹, Fukui Univ.², Univ. of Hyogo³) ○Harumasa Yamaguchi¹, Saki Sumida¹,
Dock-Chil CHE¹, Yoshiaki Hirano², Masayuki Suzuki³, Yoshiki Higuchi³, and Takuya Matsumoto¹

【序】電子伝達タンパク質は、酸化還元中心を有し、その酸化還元中心を介して電子が移動することから分子デバイスへの利用が期待される。鉄原子が酸化還元中心であるヘムを4つ有するシトクロム c_3 (Cyt c_3) (図1) は、個々のヘムの酸化還元電位がそれぞれ異なり、生体内において、分子内に4つの電子を貯蔵することが知られており、興味深い電気特性が期待できる。分子デバイス実現のためには、個々の分子の性質を調べるとともに、分子間の電子伝達機構の解明が重要である。そこで本研究では、DNA を用いた Cyt c_3 ネットワークを構築し、その電気特性を調べた。

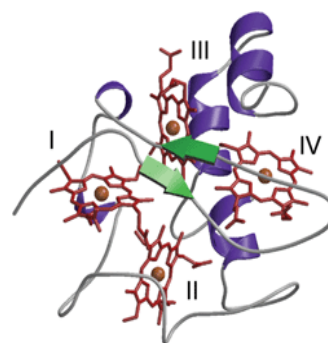


図1. Cyt c_3 の構造

水溶液中では、Cyt c_3 のアミノ基と DNA のリン酸基はそれぞれ負と正に帯電しており、クーロン相互作用により結合する。その結果、Cyt c_3 /DNA 複合体はネットワーク構造を形成する。図2に金電極間の Cyt c_3 /DNA 複合体の概略図を示す。電極間には複数個の Cyt c_3 が存在しており、隣り合うヘム間をトンネリングすることで、電流が流れる。真空中における電流-電圧 (I - V) 特性とその温度依存性を測定したので報告する。

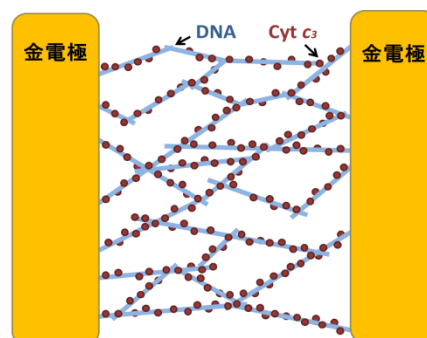


図2. 金電極間の
Cyt c_3 /DNA 複合体概略図

【実験】Cyt c_3 水溶液と DNA(poly(dA)-poly(dT)) (50mer, 17nm) 水溶液を混合した。SiO₂ 基板に Cyt c_3 /DNA 複合体を固定化し、ネットワーク状に配列した。傾斜蒸着法を用いて、金電極間に数十から数百 nm のギャップを作製し、10K から 290K における I - V 測定を行った。

【結果と考察】図3に、Cyt c_3 の 10K から 290K での I - V 測定の結果を示す。10K では、ある電圧までは電流が流れない閾値特性を示していることが分かる。また、温度上昇に伴い閾値電圧 (V_{th}) は減少し、290K では完全に閾値特性を失っている。低温におけるこの I - V 特性は、N次元クーロン閉塞モデルで説明が可能で

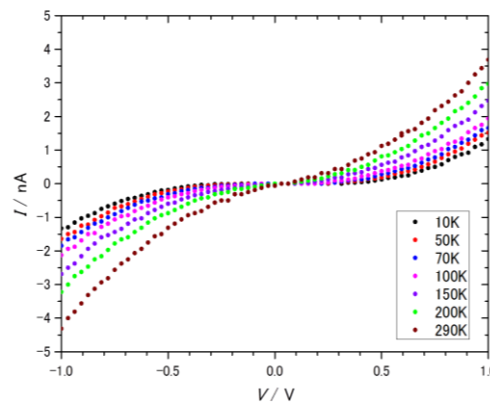


図3. I - V 特性の温度依存性

ある。クーロン閉塞モデルでは、電流値 I は、電圧 V 、閾値電圧 V_{th} 、電気伝導経路数の指数 ζ を用いて、 $I \propto \left(\frac{V}{V_{th}} - 1\right)^\zeta$ で与えられる^{[1],[2]}。10K の実測値でクー

ロン閉塞モデルのフィッティングを行った結果を図 4 に示す。実験結果とモデルは良い一致を示した。クーロン閉塞モデルで 10K から 70K までの実測値をフィッティングしたところ、各温度での ζ の値は 2.2 から 2.4 であった。ここで、 ζ は本来、温度に依存しないサンプル固有のパラメーターであるため、一定の値となる必要がある。そこで各温度で求めた中央値として、 $\zeta=2.3$ を採用した。この値を用いて行ったフィッティングにより求まる V_{th} の温度依存性を図 5 に示す。 V_{th} は温度に比例して減少し、94.3K でゼロとなることが分かる。また、 ζ を ± 0.1 ずつ変化させた場合も V_{th} の傾向に大きな変化がないことが図 5 から分かる。これは、温度が上昇すると、ホッピング伝導の経路が増加し始め、より低いバイアス電圧で電流が流れ始めるためであると考えられる。二次元クーロン閉塞モデルにおける ζ の理論値は $5/3$ 、数値計算の結果は $\zeta \approx 2$ であり、様々な金属ナノ粒子を含む薄膜での実験値は $2.2 < \zeta < 2.8$ であると報告されている^[3]。今回の結果の ζ はこの範囲に含まれており、Cyt c_3 / DNA 複合体は図 2 のように二次元に配列していることと一致する。

ホッピングの活性化エネルギー (E_a) は、電流 I 、電圧 V 、絶対温度 T 、ボルツマン定数 k_B を用いて、 $I \sim V \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right)$ で与えられる^[2]。図 6 に $V = -0.1$ V の観測値を用いたアレニウスプロットを示す。温度の上昇に伴い勾配が急になり、 E_a が増加していることが分かる。この結果から、低温域ではトンネリングにより伝導性が生じるが、高温ではホッピングによって伝導性が生じていると考える。

今後、さらに大きいバイアス電圧での I - V 測定によって、Cyt c_3 がヘムを 4 つ有することにより、多段階の閾値特性を示す可能性について議論を進める。

[1] Middleton, A.A.; Wingreen, N.S., *Phys. Rev. Lett* **1993**, *71*, 3198-3201

[2] Hirano, Y.; Segawa, Y.; Yamada, F.; Kuroda-Sowa, T.; Kawai, T.; Matsumoto, T., *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 9895-9899

[3] Zabet-Khosousi, A.; Dhirani, A.-A., *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 4072-4124

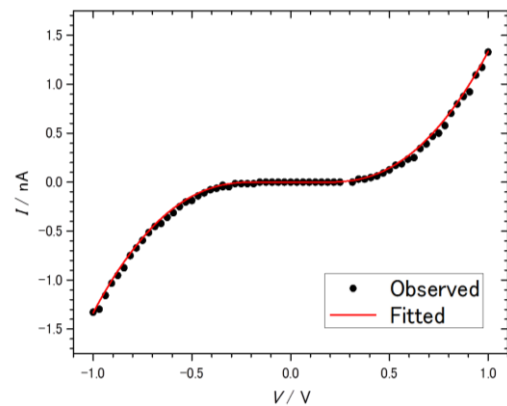


図 4. 10K におけるクーロン閉塞モデルフィッティング

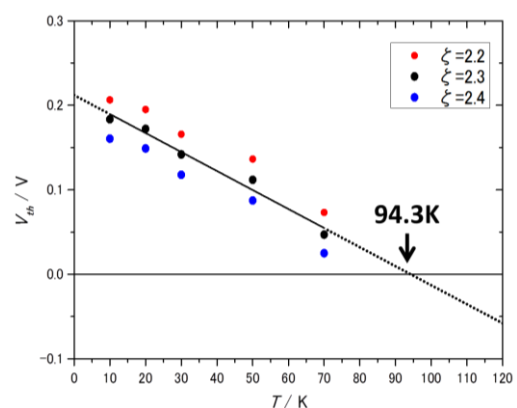


図 5. V_{th} の温度依存性

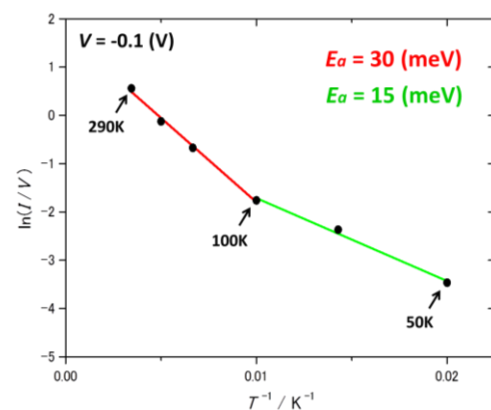


図 6. アレニウスプロット

相分離したp及びn型バナジルポルフィラジン共蒸着膜の 両極性トランジスタ特性

(名大院理*, 名大物質国際研**) ○南條知紘*, 藤本卓也*, 松下未知雄*, 阿波賀邦夫**

Phase Separation and Ambipolar Characteristics of Co-deposited Thin-Films consisting of *p*- and *n*-Type Vanadyl Porphyrazines

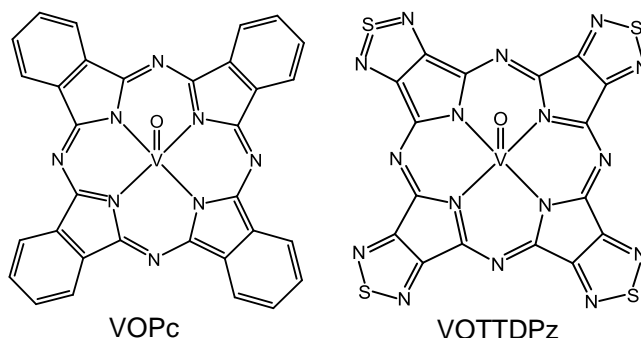
(Department of Chemistry*, RCMS**, Nagoya Univ.)

○Chihiro Nanjo*, Takuya Fujimoto*, Michio M. Matsushita* and Kunio Awaga**

【序】

フタロシアニン類縁体は濃い青色を呈し、空気や熱に対して安定であることから、古くから顔料・染料として広く利用されてきた。現在では、色素としての利用にとどまらず、その優れた半導体物性に注目が集まり、有機エレクトロニクス分野で盛んに研究されている。フタロシアニン類縁体は一般に高移動度のp型半導体として知られているが、1998年にErcolaniらによって合成が報告されたtetrakis(1,2,5-thiadiazole)porphyrazine (TTDPz)は、電子吸引性のチアジアゾール環を有するため、n型半導体特性を示す[1]。さらに、TTDPzのオキソバナジウム錯体であるVOTTDPzは、薄膜がアモルファス構造であるにも関わらず、高いn型半導体特性を示すことが我々のこれまでの研究によって明らかになっている[2]。

本研究では、類似の分子骨格を持ち、それぞれがp型、n型半導体として高い性能を示すVOPcとVOTTDPzを混合した共蒸着膜を作製し、トランジスタ特性と薄膜構造の評価を行った。さらに、これらの薄膜はイオン液体に安定なため、絶縁層として通常の二酸化シリコンに加え、高濃度のキャリア注入が可能なイオン液体を用いて電気二重層トランジスタ及び相補型インバータを作製した。



【実験】

薄膜は真空蒸着法によって作製した。VOPc及びVOTTDPz単成分の薄膜と、二つの物質の蒸着速度を調節することにより、比率の異なる6種類の共蒸着膜を作製した。薄膜XRD、紫外可視吸収スペクトルにより、これらの薄膜の構造を調べた。また、共蒸着膜中のVOPc及びVOTTDPzの分子間相互作用を考察するため、CAM-B3LYP/6-31G(d)を用いて分子間力の計算を行った。電気二重層トランジスタは、白金楡形電極基板上に60nm蒸着した薄膜に、イオン液体*N,N*-diethyl-*N*-methyl-*N*-(2-methoxyethyl)ammoniumbis(trifluoromethanesulfonyl)imide (DEME-TFSI)を滴下し、ゲート電極として白金コイルを挿入して作製した。

【結果と考察】

共蒸着膜のトランジスタは、いずれの比率の薄膜においても両極性特性を示した(図1)。図2に、共蒸着膜中に含まれるVOPcの比率と、p及びn型の移動度の関係を示す。VOPcの比

率が高いほどp型の移動度が高く、VOTTPDzの比率が高いほどn型の移動度が高くなる傾向が見られた。また、p及びn型の移動度は、2次元のパーコレーション閾値である40%付近で急激に減少している。これらのことから、共蒸着膜においてVOPcとVOTTPDzは相分離構造を形成し、それぞれが個々にpまたはn型半導体としての性質を示しているのではないかと考えられる。

薄膜XRDの結果、共蒸着膜はほとんど配向性を有していない構造であることが分かった。紫外可視吸収スペクトルのQ帯の吸収波長から、単成分のVOPcが主に安定相(Phase II)を形成するのに対し、共蒸着膜中では準安定相(Phase I)を形成することが分かった。また、電荷移動吸収は確認できず、分子間での強い相互作用はないと考えられる。さらに、分子間力の計算を行ったところ、VOPcとVOTTPDzは分子間力に大きな差があることが分かった。以上の結果は共蒸着膜が相分離構造を形成することを示唆している。

イオン液体DEME-TFSIを絶縁層として用いたところ、VOPc : VOTTPDz = 1 : 1 の共蒸着膜でp型の移動度が $2.3 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 、n型の移動度が $1.0 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ と高い値を示し、性能の向上が確認された。さらに、相補型インバータでは、両極性インバータの特徴である第一象限と第三象限の二つの領域での出力反転が確認できた(図 3)。インバータの性能を示すGAINは 10 を超える大きな値であった。

【まとめ】

p 及び n 型バナジルポルフィラジン共蒸着膜は、VOPc と VOTTPDz が相分離構造を形成し、それぞれが個々に p または n 型半導体として働くことにより、両極性特性を示すと考えられる。薄膜の構造解析の結果も、相分離構造を示唆している。さらに、イオン液体の絶縁層を用いることにより、両極性トランジスタ及び相補型インバータで高い性能を引き出すことに成功した。

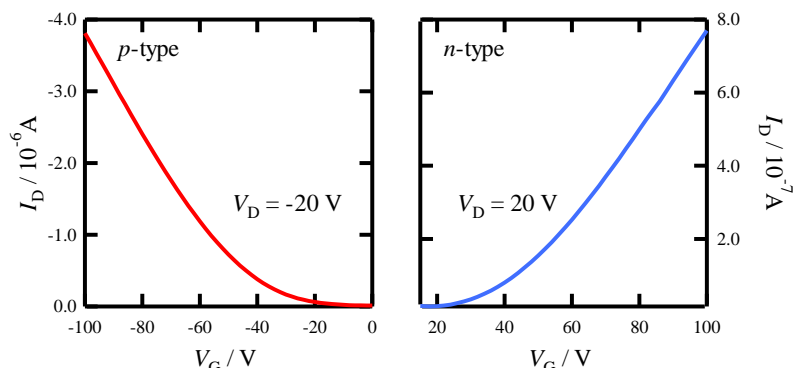


図 1. 共蒸着膜(VOPc : VOTTPDz = 1 : 1)を用いたトランジスタの伝達特性

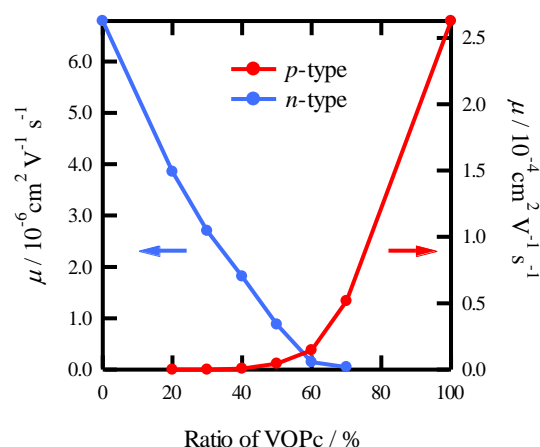


図 2. 共蒸着膜中に含まれる VOPc の比率と p 及び n 型の移動度の関係

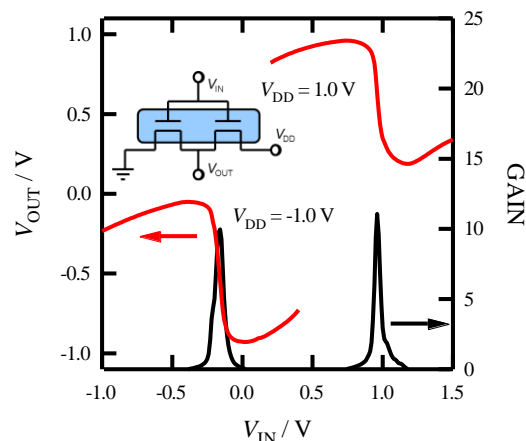


図 3. 共蒸着膜を用いた電気二重層インバータの出力特性と GAIN

[1] P. A. Stuzhin, E. M. Bauer, and C. Ercolani, *Inorg. Chem.*, **1998**, 37, 1533.

[2] Y. Miyoshi, K. Takahashi, T. Fujimoto, H. Yoshikawa, M. M. Matsushita, Y. Ouchi, M. Kepenek, V. Robert, M. P. Denzello, C. Ercolani, and K. Awaga, *Inorg. Chem.*, **2012**, 51, 456.

2B03

The Photoconductivity of Cobalt Phthalocyanine Thin Films

(Kyoto Univ., Inst. Chem. Res.) Richard Murdey and Naoki Sato

Introduction

The phthalocyanine ligand can complex with a wide variety of central metal ions. Many of the open shell metal-phthalocyanine complexes, such as cobalt phthalocyanine (CoPc), exhibit interesting spin properties. As far as the solid state photo-electrical properties of the first row transition metal phthalocyanine complexes are concerned the electron configuration of the central metal ion does not generally appear to have a much influence. There is rarely any mixing between the current-carrying electronic states and the atomic orbitals of the central metal. The metal ion may, however, indirectly alter the electrical properties of the material via steric effects which change the packing structure, and hence the intermolecular orbital overlaps. CoPc may therefore be considered a “generic” phthalocyanine complex, and we examine the photoconductivity in the context of exploring the typical behavior of this class of organic semiconductor.

Our aim is to address one of the fundamental difficulties in discussing electrical measurements on organic thin films: the difficulty in assigning the observed properties to intrinsic or extrinsic effects. Organic films have amorphous and/or polycrystalline structure, with a high defect density and a large number of grain boundaries. The chemical purity is also relatively low. Extrinsic effects (acceptor, donor, and trap sites) would normally be expected to dominate the measured electrical properties, so the challenge is instead to observe and identify *intrinsic* (trap free) behavior. We do this by carefully purifying the starting materials and by using *in situ* measurement techniques under an ultrahigh vacuum environment.

Experimental

CoPc (Aldrich) was sublimed three times under 30 Pa N₂ gas flow before use. Single crystal sapphire [0001] substrates (Shinkosha) were first annealed at 1000 °C in air to expose atomically flat terraces, over which 30 nm titanium electrodes spaced 0.1 mm apart were vacuum deposited through a metal mask. Once placed inside the measurement chamber, the substrates were degassed at 250 °C under UHV before use. Leakage currents (dark or photoconductance) were below 10 fA at 10⁵ V m⁻¹. Films were prepared by thermal deposition from a resistively heated crucible. The substrate temperature was kept at 125 °C, and the deposition rate was held constant at 1.5 ± 0.5 nm min⁻¹. After deposition, the film was annealed at 200 °C for 12 h. Photocurrent action spectra were evaluated for wavelengths from

400 nm – 1180 nm, using a Bunkokeiki SM-25 monochromatic light source and a Keithley 6487 picoammeter-sourcemeter. The incident photon flux was 10^{19} photons m^{-2} and the applied bias was 10^5 V m^{-1} . Measurements were obtained at a repetition rate of approximately 0.1 Hz, with dark current subtraction performed for each data point. The optical absorbance was measured *ex situ* on a reference 10 nm CoPc film, prepared identically to the measurement sample but without the metal electrodes.

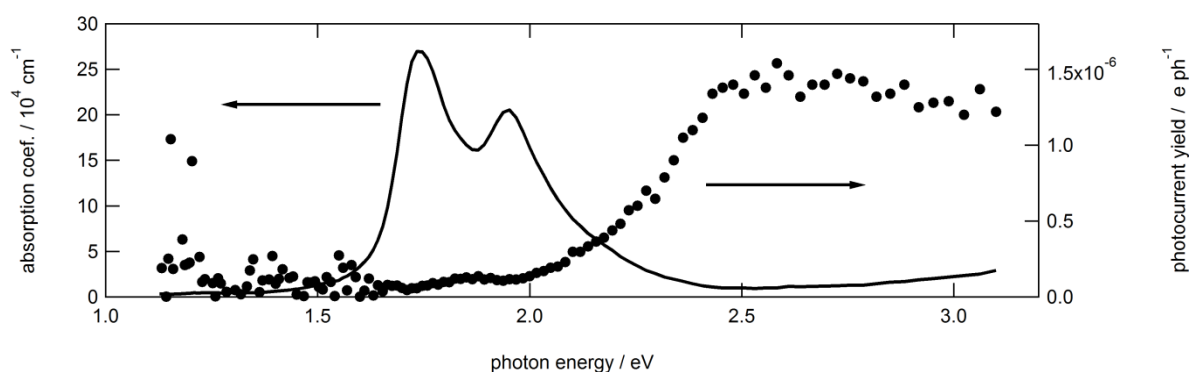


Figure 1. Photocurrent yield for a 50 nm thick CoPc film, and the reference absorption spectrum.

Results and Discussion

If the absorbance of the film can be determined, photocurrent action spectra may be expressed as “photocurrent yield” having units of electrons per *absorbed* photon. It can be shown that the photocurrent yield is directly proportional to the internal quantum yield[1], and is therefore the most useful photocurrent-derived quantity for the discussion of the mechanistic pathways involved in the photo-generation of charge carriers. By way of example, typical of the results, the action spectrum of a 50 nm CoPc film is shown in **Figure 1**. The photocurrent yield increases at photon energies above 2 eV immediately following the first singlet absorption excitation “Q-band” - indeed overlapping the higher-order vibrational excitations. Following the work of Geacintov [2] and Silinsh [3] on linear acenes we attribute this rise to an increase in the intrinsic photo-generation yield at photon energies near the transport gap.

References

- [1] A. Rose, Concepts in Photoconductivity and Allied Problems, Interscience, New York, (1963) 168.
- [2] N. Geacintov, M. Pope, J. Chem. Phys, 50 (1969) 814.
- [3] E.A. Silinsh, V.A. Kolesnikov, I.J. Muzikante, D.R. Balode, Phys. Status Solidi B, 113 (1982) 379.