

Pokroky matematiky, fyziky a astronomie

Josef Laudát; Eliška Jelínková; Josef Štěpánek; František Laudát
Perspektivy molekulární elektroniky

Pokroky matematiky, fyziky a astronomie, Vol. 34 (1989), No. 3, 152--168

Persistent URL: <http://dml.cz/dmlcz/139193>

Terms of use:

© Jednota českých matematiků a fyziků, 1989

Institute of Mathematics of the Academy of Sciences of the Czech Republic provides access to digitized documents strictly for personal use. Each copy of any part of this document must contain these *Terms of use*.



This paper has been digitized, optimized for electronic delivery and stamped with digital signature within the project *DML-CZ: The Czech Digital Mathematics Library* <http://project.dml.cz>

Perspektivy molekulární elektroniky

Josef Laudát, Eliška Jelínková, Josef Štěpánek, František Laudát

Úvod

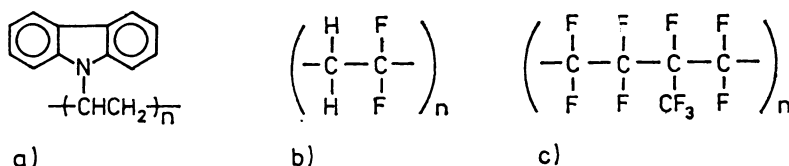
V současné době jsme svědky mohutného rozvoje elektroniky. Zvládnutí planárních a objemových technologií elementárních polovodičů, hlavně křemíku, umožnilo konstrukci technických prostředků, které otevřely nové horizonty pokroku lidstva. Hustota elektronických prvků integrovaných na jeden čip (průměrná plocha čipu je 5×6 mm) dosáhla díky technologiím velké hustoty integrace (VLSI) 10^6 a předpokládá se další zvýšení až na 10^8 (rozměry prvků budou řádově $0,01 \mu\text{m}$). Se vzrůstající hustotou integrace se však začínají uplatňovat limitující faktory, jejichž překonání je obtížné, pokud je vůbec možné. Jsou to například kapacitní vazby mezi prvky, průrazové jevy ve vysokých polích, povrchová difúze, šířka prostorového náboje na P-N přechodu, problémy s účinným odvodem tepla, parazitní vazby mezi prvky, způsobené injekcí horkých nositelů, atd. Snaha o zvýšení operační rychlosti vedla na počátku osmdesátých let jednak k rozsáhlým výzkumům dvou- a vícesložkových polovodičů, především typu $A^{\text{III}}B^{\text{V}}$ (GaAs, GaP, InSb, atd.) a jednak k výzkumům v oblasti optoelektroniky. Většímu využívání elektronických prvků z vícesložkových polovodičů brání nedostatečně zvládnutá technologie pěstování bezdislokačních krystalů. V druhém případě jsou to problémy s integrací optoelektronických součástek zhotovovaných z různých materiálů, které navíc často integraci neumožňují. Očekává se však, že nové možnosti k překonávání těchto překážek přinesou technologie molekulární elektroniky.

Obor molekulární elektronika se v širším slova smyslu zabývá využíváním nových molekulárních materiálů, organických i anorganických, v nových nebo zdokonalených elektronických zařízeních. Hlavním cílem je konstrukce elektronických prvků na molekulární úrovni. Pro realizaci praktických zařízení využívá elektronické technologie a technologie s nimi související. Při návrhu aktivních a pasívních elektronických prvků čerpá z poznatků fyziky, chemie a biologie. Součástí molekulární elektroniky je bioelektronika, která se zabývá využíváním biologických struktur, jednotlivých molekul a jejich vlastností při konstrukci elektronických prvků. Přehledně se tematice molekulární elektroniky věnuje časopis „Molecular Electronics“, který se vydává v Anglii a publikuje práce o organických a polymerních polovodičích, organických supravodičích, magnetických, pyroelektrických a piezoelektrických materiálech, filmech Langmuira a Blodgettové (dále jen LB filmy), rezistech pro mikrolitografii, kapalných krystalech, senzorech, integrované a nelineární optice, fotoefektu, fotochromismu, elektrochromismu atd.

Vlastnosti organických materiálů a jejich současné využití v elektronice

Organické materiály mají oproti anorganickým polovodičům řadu specifických vlastností. Biologické systémy mají například schopnost za vhodných podmínek samovolně vytvářet uspořádané struktury, mohou vysoce selektivně působit (bílkoviny imunitního systému živých organismů dokáží reagovat pouze s jediným typem molekuly). Organické materiály mají velkou rozmanitost druhů i forem. Předpokládá se, že vždy bude možné syntetizovat molekuly požadovaných vlastností.

Už řadu let se ve velkém množství využívají kapalné krystaly v displejích a zobrazovacích jednotkách, organokovové materiály při přípravě anorganických polovodičových vrstev (technologie chemické epitaxe z organokovových materiálů MOVPE a chemické depozice MOCVD). Stále více i v budoucnosti se budou uplatňovat polymery v technologiích pro elektroniku. Mnohé mají výhodu v tom, že se dají zpracovat známými postupy na tenké filmy nebo vlákna. U některých jsou elektronicky aktivní vedlejší řetězce a polymerní struktura zároveň zabezpečuje jejich vhodnou orientaci, prostorové rozložení atd. (obr. 1). Takovými polymery jsou elektrety (PVDF, teflon FEP) používané

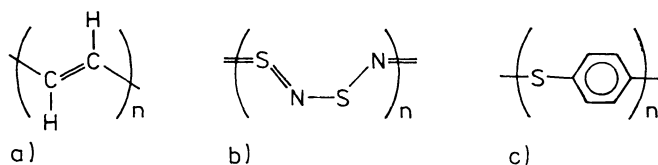


Obr. 1. Příklady aplikačně důležitých polymerů s elektronicky aktivními vedlejšími skupinami.

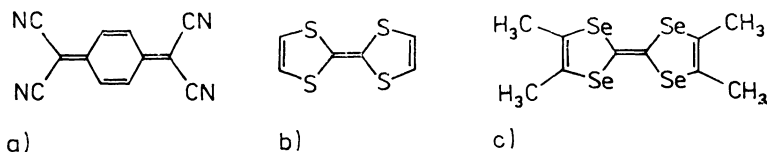
a) poly(N-vinyl karbazol) — PVK b) poly(vinyliden fluorid) — PVDF (kynar) c) poly(tetrafluorethylen-co-hexafluorpropylen) kopolymer — teflon FEP

v mikrofonech [1]. V elektrofotografii ke konstrukci kopírovacích strojů slouží PVK [2]. Má dostatečně velkou pohyblivost náboje ($10^{-6} \text{ m}^2/\text{V}\cdot\text{s}$) stejně jako mnohé fotovodivé aromatické a heteroaromatické molekulární látky (až $10^{-4} \text{ m}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ u monokrystalů anthracenu, tetracenu atd.). Z těchto nízkomolekulárních látek je však obtížné připravit tenké a stabilní vrstvy velkých rozměrů. Tento problém lze právě překonat tím, že zabudujeme fotocitlivou molekulu do vedlejších skupin polymeru (např. PVK) nebo polymer nadopujeme. Výběrem dopantu se fotocitlivost materiálu dá nastavit do vhodné spektrální oblasti. Přesto se však v reprografických zařízeních stále více využívá hydrogenovaný amorfnní křemík s větší stabilitou. Jinou skupinu tvoří polymery s elektronicky aktivním hlavním řetězcem. Intenzivně se studují polymery s nenasyceným řetězcem, jako jsou polyacetylen $-(\text{CH})_x$ [3], polythiazyl $-(\text{SN})_x$ [4], dále polyaromatický poly(p-phenylen) sulfid — PPS, polypyrrol (obr. 2) [5]. Tyto materiály se dají elektrochemicky nadopovat ionty $(\text{SbF}_6)^-$, $(\text{J}_3)^-$, $(\text{AsF}_6)^-$ atd., čímž látka může přejít z izolačního stavu až do stavu s kovovou vodivostí (vodivost polyacetylenu dopovaného jódem je řádově srovnatelná s vodivostí mědi [7]). Význačná bývá v těchto případech

i silná anizotropie vodivosti (kovy jsou izotropní vodiče). Možnost elektrochemického dopování lze využít k výrobě baterií [8]. Další třídu polymerů s elektronicky aktivním nenasyčeným řetězcem tvoří polydiacetyleny. Mnohé z těchto látek je možné připravit polymerací v pevném stavu ve formě monokrystalů s velkou pohyblivostí náboje ($\mu > > 20 \text{ m}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ u krystalů polydiacetyleny s vedlejším řetězcem $\text{R} = -(\text{CH}_2)_2-\text{O}-\text{SO}_2-\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_3$) [9]. Pro konstrukci fotovoltaických článků můžeme vedlejší řetězce volit tak, aby maximum absorpce materiálu (a tedy i generace náboje) odpovídalo spektrálně maximální intenzitě slunečního světla. Polydiacetyleny by pro tyto účely mohly v budoucnu konkurovat dosud široce používanému amorfnnímu křemíku (popřípadě materiálům CdTe, CuInSe), s nimiž je možné dosud dosáhnout 10% účinnosti přeměny světla na elektrickou energii [10].



Obr. 2. Příklady polymerů s elektronicky aktivním hlavním řetězcem
a) trans-polyacetylen b) poly(sulfur nitrid) c) poly(p-phenylen sulfid)

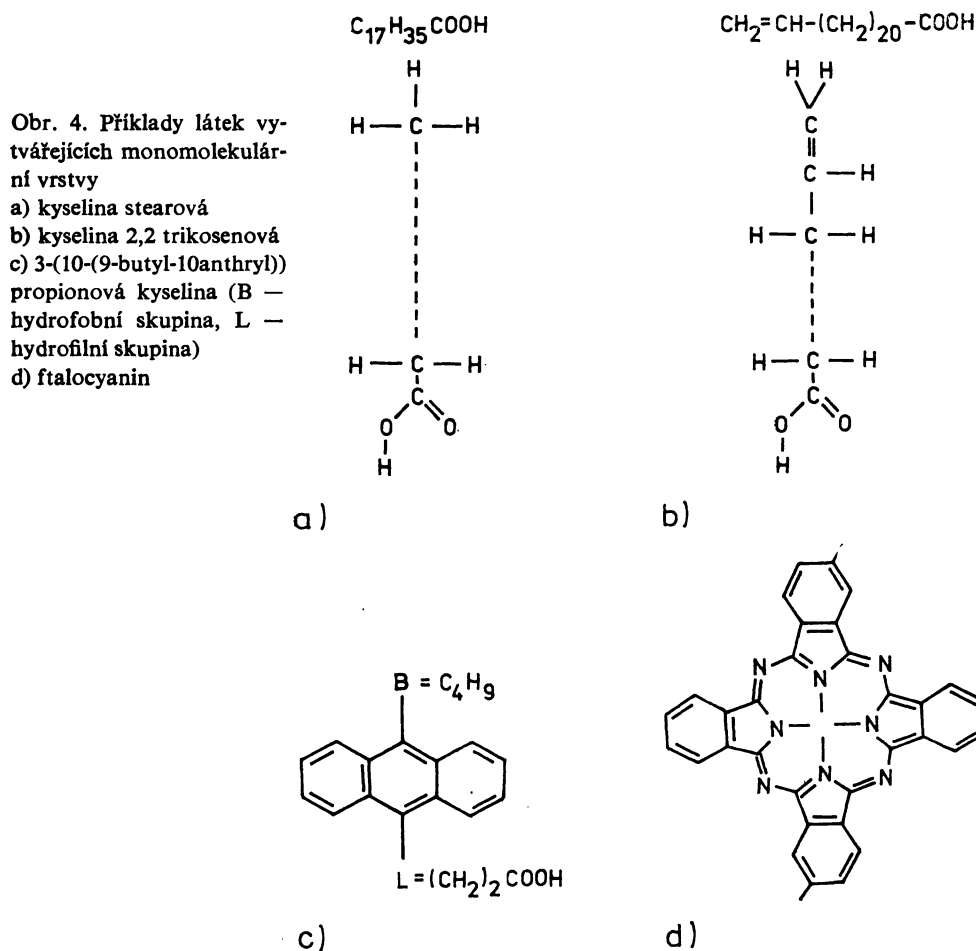


Obr. 3. Iontové a částečně iontové materiály
a) 7,7,8,8-tetrakyno-p-chinodimethan — TCNQ
b) 2,2',5,5'-tetrathiafulvalen (TTF)
c) 3,3',4,4'-tetramethyl-2,2',5,5'-tetraselenafulvalen — TMTSF

Z hlediska aplikací se kromě toho studují iontové a částečně iontové materiály, které vytvářejí spíše jednodimenzionální sloupce než vrstvy (obr. 3). Např. TCNQ a jeho analogy, TTF atd. [11]. Komplexní sůl TTF—TCNQ je tzv. organický kov s velkou anizotropní vodivostí [12]. $(\text{SN})_x$, $(\text{TMTSF})X$, kde X je jednoduchý oktaedrál ní nebo tetraedrál ní anion $(\text{PF}_6)^-$, $(\text{AsF}_6)^-$, $(\text{BF}_4)^-$, $(\text{ClO}_4)^-$, jsou organické supravodiče s teplotou přechodu do supravodivého stavu maximálně 8 K [13]. Nejnovější objevy vysokoteplotní supravodivosti (s teplotou přechodu do supravodivého stavu dnes až 120 K) u anorganických materiálů (např. $\text{Y}_{1,8}\text{Ba}_{0,2}\text{CuO}_4$) [14] zastínily v současnosti význam organických supravodičů. Teoretické výpočty však ukazují, že i organické polovodiče by mohly být supravodivé za vyšších teplot [15].

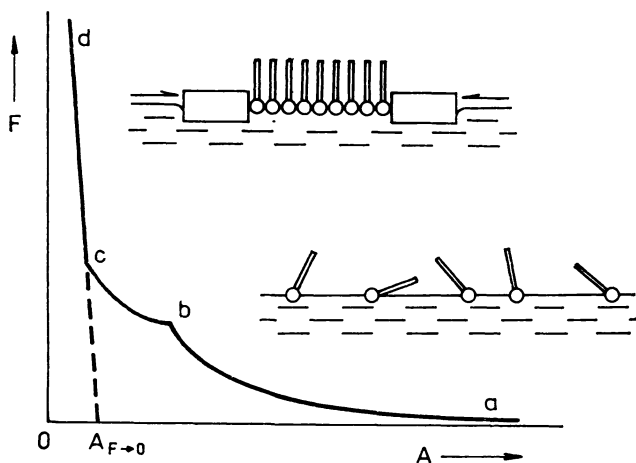
Technologie přípravy uspořádaných molekulárních struktur

Hlavním cílem molekulární elektroniky je konstrukce elektronických prvků na jednotlivých molekulách. Kromě zvládnutí syntézy molekul požadovaných vlastností je k tomu zapotřebí umět molekuly orientovat a uspořádat. K těmto účelům nejsou vhodné dosud používané objemové technologie přípravy molekulárních struktur (sublimace, krystalizace Bridgmanovou metodou, plazmová polymerace, atd.). Naopak perspektivní se v současné době jeví především technologie přípravy monomolekulárních vrstev (LB filmů). Mnohé amfifilní molekuly (obr. 4) (např. trikosenová kyselina, stearová kyselina s polární částí a nepolárním řetězcem, ale i deriváty ftalocyaninu bez nepolárního řetězce) jsou schopny se na rozhraní mezi povrchem kapaliny a vzduchem uspořádat



a) vytvářet monomolekulární orientované vrstvy s přesně definovanou tloušťkou. Při přípravě LB filmů se nejprve nanese roztok zvolené látky v nepolárním a těkavém rozpouštědle na vodní hladinu. Po odpaření rozpouštědla se vzniklá monovrstva stlačí,

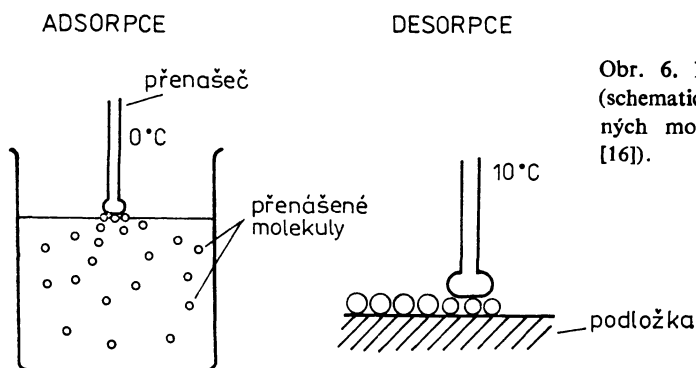
až se chová jako dvourozměrná pevná látka (obr. 5). Za konstantního povrchového napětí se pak pomalu nanese na podložku. Volbou materiálu podložky a způsobem nanášení lze měnit orientaci polárních a nepolárních částí molekul vůči sobě i podložce. Střídáním vrstev různých molekul bude možné získat organickou supermřížku, která bude organickou analogií anorganických supermřížek vytvářených mnohem náročnější technologií epitaxe molekulovými svazky (MBE) nebo MOCVD. Příprava LB filmů se provádí na automaticky pracujícím zařízení nazývaném Langmuirůva vana.



Obr. 5. Typická závislost povrchového napětí F vrstvy na ploše A připadající na 1 molekulu a uspořádání amfifilních molekul na rozhraní mezi kapalinou a vzduchem. V oblasti mezi a a b molekuly tvoří dvou-dimenzionální plyn a v oblasti mezi c a d se vytváří dvou-dimenzionální pevná látka s dokonalým uspořádáním molekul.

Některé molekuly (např. ω -trichlorsilylhexadekanová kyselina) se samovolně uspořádávají i na rozhraní mezi kapalinou a pevnou fází (sklo, zlato atd.). Vzniklou monomolekulární vrstvu lze dále stabilizovat, popřípadě funkčně modifikovat chemickými reakcemi, dopováním ionty technologií iontové implantace atd.

Zajímavý přístup umožňující konstrukci uspořádaných molekulárních struktur je znázorněn na obr. 6. K přenosu molekul z roztoku na pevnou podložku se využívá vhodný materiál (celulóza). Při nízké teplotě ($0\text{ }^{\circ}\text{C}$) dojde k adsorpci molekul z roztoku na hrot přenašeče a při vyšší teplotě ($10\text{ }^{\circ}\text{C}$) k jejich uvolnění [16].

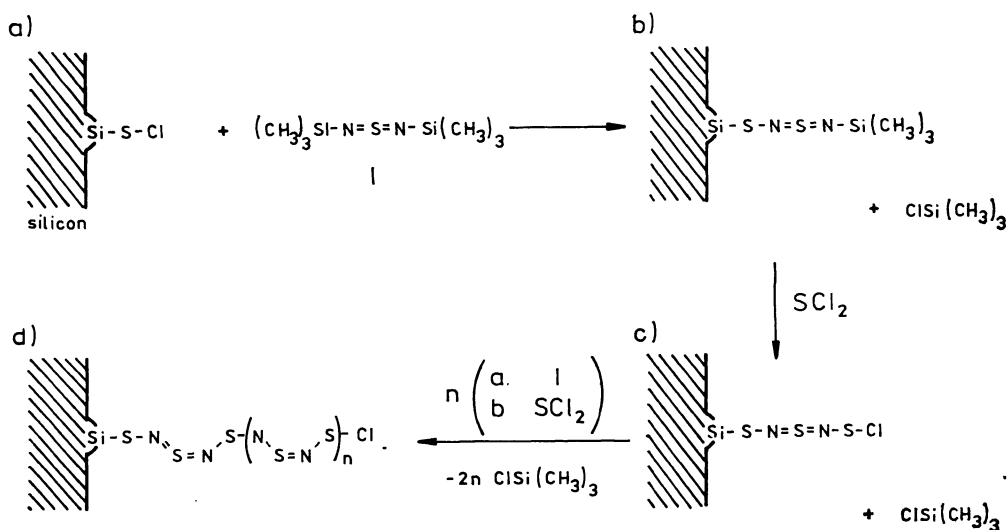
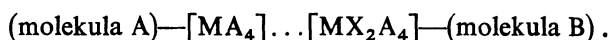


Obr. 6. Příklad adsorpční techniky (schematicky) k vytváření uspořádaných molekulárních struktur (podle [16]).

Odlíšnou technikou k vytváření supermřížek organických látek je technologie epitaxe molekulovými svazky organických materiálů — OMBE [18]. Molekuly například ftalocyaninu a porfyrinu je možné nanášet s přesně definovanou orientací (kolmo nebo rovnoběžně) vůči anizotropní podložce. Přesně definované uspořádanosti nanášených vrstev lze také dosáhnout elektrostaticky, kdy se molekulový svazek ionizuje, např. vysokofrekvenčním elektrickým polem (plazmovou excitací). Uspořádání jednotlivých molekul se zjišťuje a kontroluje transmisním elektronovým mikroskopem.

Další technologické možnosti při přípravě uspořádaných molekulárních systémů se očekávají od tzv. modulární chemie. Milliken [19] zobecnil biochemickou metodu Merifielda (syntéza polypeptidů) a připravil „molekulární drát“ $(\text{SN})_x((\text{CH}))_x$ ze siranového diimidu a SiCl_2 (obr. 7). Povrch křemíku je litograficky připraven bombardováním molekulami SiCl_2 . Reakcí s diimidem se vytvoří krátký řetězec $-\text{SN}_x-$, který je možné dalšími syntézami při postupném nanášení vrstev různých molekul prodlužovat. Při zmíněném postupu byla jako poslední navázána chromoforní skupina. Přenos náboje mezi makroskopickým systémem a funkční molekulární jednotkou byl v uvedeném příkladě detegován změnou absorpčního spektra chromoforu.

Odlíšnou technikou je tzv. selektivní koordinační epitaxe kovových komplexů [20]. Využívá se zde směrového působení a specifčnosti chemických reakcí kovových komplexů s různými molekulami. Touto technologií lze připravit sloučeniny typu $-\text{M}^{\text{I}}\text{A}_4-\text{X}-\text{M}^{\text{II}}\text{A}_4-\text{X}-\text{M}^{\text{III}}\text{A}_4-\text{X}-\text{M}^{\text{IV}}\text{A}_4-\text{X}-$, kde M je přechodový kov (Pt), A je amin, X jsou halové prvky. Vazby M—M a X—X jsou vzhledem k selektivním vlastnostem koordinačních vazeb zakázány. Uvedené kovové komplexy by mohly být využívány například ke spojování funkčních molekul tímto způsobem:

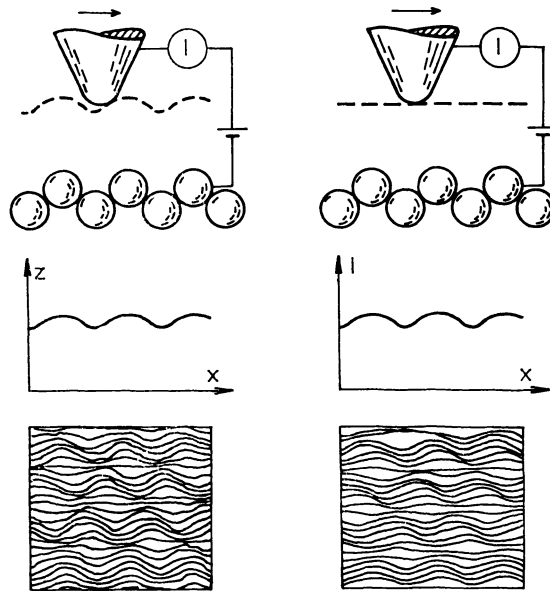


Obr. 7. Příklad technologie modulární chemie. Syntéza molekulárního drátu $-(\text{S-N=S=N})_x-$, který může spojit makroskopický objekt s jedinou molekulou podle [19].

V současné době se pracuje intenzivně na rozvoji technologií využívajících tunelového jevu. V roce 1986 byla udělena Nobelova cena za fyziku za objev tunelového mikroskopu [21], kterým lze pozorovat povrch látek s atomárním rozlišením (obr. 8). Piezokeramický držák umožňuje pohybovat ostrým hrotem (špička o poloměru $< 1 \mu\text{m}$ je vyrobena elektrochemickým leptáním) ve vzdálenosti $0,6 - 1 \text{ nm}$ (s přesností $5 \cdot 10^{-3} \text{ nm}$) nad povrchem vodičů nebo polovodičů. Přiložením napětí U mezi hrot a povrch vzorku začne protékat mezi těmito elektrodami tunelový proud J_T

$$J_T \sim (U/d) \exp(-B\phi^{1/2} \cdot d), \quad e \cdot U \ll \phi \text{ a } E_F,$$

kde E_F je energie Fermiho hladiny, $B \cong 1,025 (\text{eV})^{-1/2} \text{ \AA}^{-1}$, pokud je mezi elektrodami vakuum, ϕ je průměrná výstupní práce z elektrod, d je minimální vzdálenost mezi elektrodami. Mikro počítačem ovládaná mechanická zpětná vazba udržuje podle velikosti tunelového proudu konstantní vzdálenost hrotu od povrchu a výsledkem je mapa povrchu s podélným rozlišením $0,2 \text{ nm}$. Z hlediska oboru molekulární elektroniky je důležitá skutečnost, že tato metoda může umožnit přímé spojení makroskopického objektu s elektronovými, popřípadě konformačními stavy jednotlivých atomů nebo molekul. Byly provedeny pokusy využít hrot jako nástroj k vytváření elektronických prvků na bázi anorganických polovodičů o rozměru několika nm, například odporů (vysoká intenzita elektrického pole 10^{10} V/m způsobuje vytahování atomu z látky). Předpokládá se, že hroty tunelového mikroskopu by mohly být využity jako prsty robotů, kteří budou mít schopnost vidět a manipulovat s jednotlivými atomy nebo molekulami.



Obr. 8. Princip činnosti tunelového mikroskopu pracujícího v režimu konstantního proudu a konstantní výšky hrotu nad povrchem zkoumaného materiálu (podle [22]).

Příklady aplikací technologií molekulární elektroniky

LB filmy se používají ke studiu základních fyzikálních procesů v kondenzované fázi, jako je například přenos elektronové excitační energie [23]. Monomolekulární vrstvy jsou vhodné modelové systémy pro biologické membrány (dvojvrstvy z amfifilních fosfolipidů, cholesterolu, s molekulami bílkovin a uhlovodíků). Je na nich možné studovat např. transport látek přes membránu, jejich dynamiku atd.

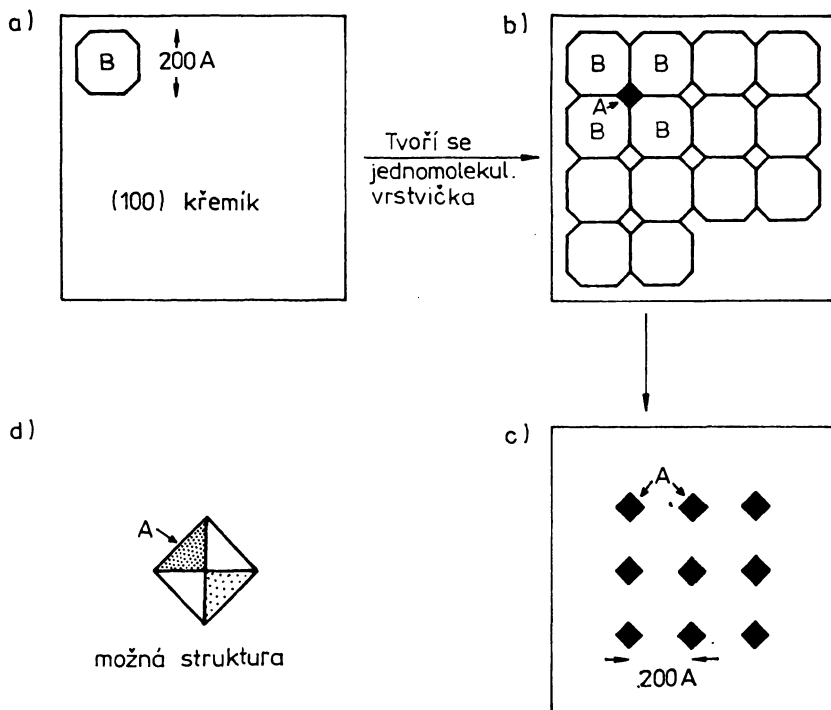
Dokonalá orientace molekul v LB vrstvách umožní konstrukci pyroelektrických detektorů k detekci infračerveného záření, které budou citlivé na rychlé změny teploty [23]. Při bezprostředním spojení s tranzistorem řízeným polem bude možné připravit tzv. pyro-FET k detekci plynů. U feroelektrických monovrstev lze předpokládat využití např. v bistabilních spínačích.

Vrstvy substituovaného merocyaninu nebo oktadecylazobenzenu vykazují silné nelineární optické vlastnosti [24]. To umožní rozsáhlé využití v optoelektronice při konstrukci parametrických zesilovačů, spínačů, modulátorů světla, měničů frekvence atd. Molekulární prvky budou moci doplňovat nebo nahrazovat některé optoelektronické součástky z anorganických látek (LiNbO_3 , GaAs). Uplatnění optoelektronických prvků s organickými materiály může přispět ke konstrukci optického počítače, u něhož se předpokládá rychlost až 10^{13} operací za sekundu.

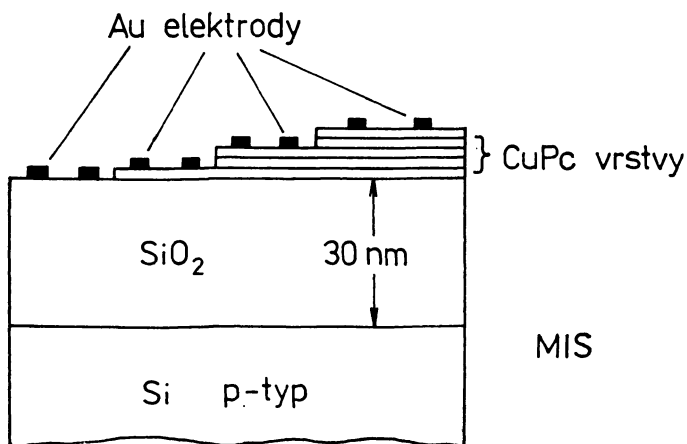
Další možnosti poskytují LB filmy v litografii při vytváření elektronických prvků z anorganických polovodičů [25]. Použijeme-li jako rezist monomolekulární vrstvu s malou tloušťkou, sníží se porušení rezistu v okolí dopadu elektronového svazku. Pomocí monomolekulárních vrstev byly získány čáry široké 10 nm ve vzdálenosti 20 nm. Studují se i možnosti litografie na molekulární úrovni (obr. 9). Vytvořením epitaxní monomolekulární vrstvy B vzniknou mezi molekulami mezery označené písmenem A. Nanesením dalšího materiálu (napařením, elektrochemicky) dojde k jejich zaplnění. Po odstranění původních molekul např. využitím fotolýzy získáme superstrukturu molekulárních rozměrů.

Izolační vlastnosti LB filmů (průrazné napětí monovrstvy je několik desítek voltů) umožní využití v polovodičových technologiích nebo poslouží jako ochrana povrchu křemíku proti oxidaci (oxid křemíku má mnohem menší elektrický odpor), čímž se zabrání vytváření nežádoucích povrchových stavů [26].

Přesně definovaná tloušťka LB filmů (asi 1 nm) dovolí v kombinaci s polovodiči konstrukci elektronických prvků pracujících na principu tunelového jevu. Lze např. zvýšit účinnost fotovoltaických článků o 50% [27] nebo účinnost elektroluminiscenčních diod (struktury kov-izolátor-polovodič: MIS) substituovaným ftalocyaninem (obr. 10) zvýšením injekce minoritních nositelů do polovodiče. Ve druhém případě vznikne více emitovaného záření z elektron-děrové rekombinace [28]. Využívání lze očekávat např. i u MISS struktur (kov-izolátor-polovodiče n/p+), což je důležité např. ke konstrukci pamětí nebo posuvných registrů [29]. Významně se mohou LB filmy uplatnit u GaAs, který neoxiduje (nevytváří MIS strukturu). Dobrá stabilita LB filmů organických látek až do héliových teplot (diacetylen, vinyl stearát) umožní ovlivňovat např. kritický proud a spínací rychlost u SQUIDŮ [30]. U LB filmů manganových solí mastných kyselin



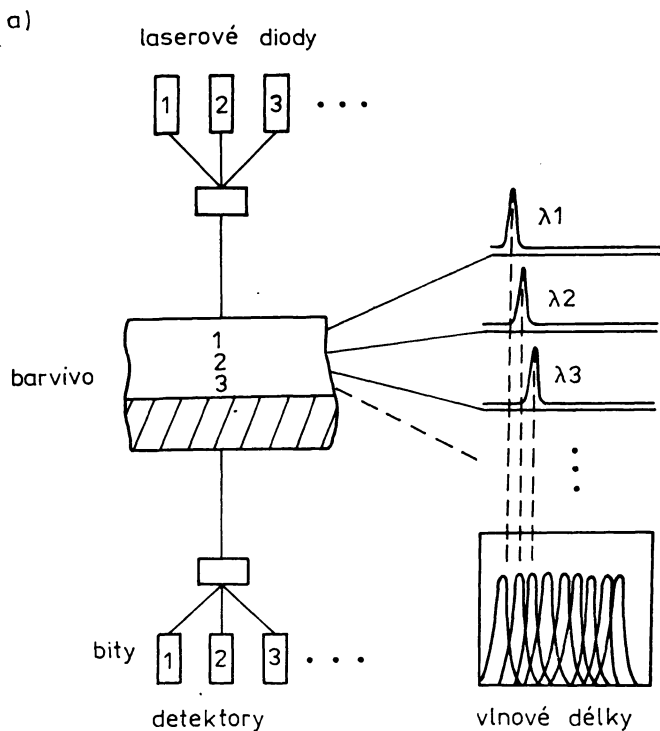
Obr. 9. Příklad molekulární litografie (podle [19]).



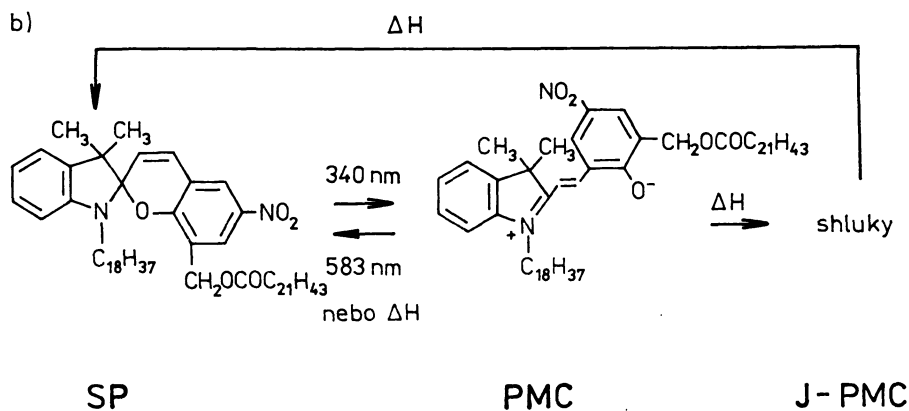
Obr. 10. MIS struktura elektroluminiscenční diody s dvojitým dielektrikem z SiO_2 a derivátu ftalocyaninu mědi (CuPc) (podle [28]).

byl zjištěn antiferomagnetismus (nad 2 K) a slabý feromagnetismus (pod 2 K), což bude možné využít k magnetické kontrole supravodivých pamětí.

Významné jsou perspektivy molekulárních látek ve vývoji nových paměťových prvků. Na obr. 11 je znázorněn optický paměťový prvek, který předpokládá využití superstruktury vytvořené technologií monomolekulárních vrstev z fotochromních materiálů



Obr. 11a. Koncepte optické paměti se zápisem a čtením různými frekvencemi světla.

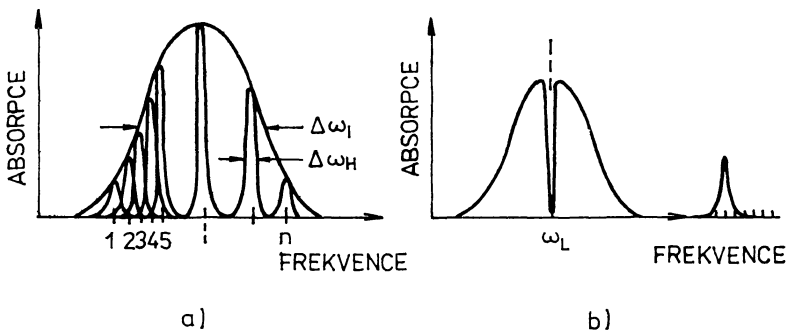


Obr. 11b. Příklad fotochromní látky.

SP — fotochromní spiropyran, PMC — fotocitlivý merocyanin (nestabilní), J-PMC — agregovaný PMC, který je za pokojové teploty stabilní (podle [31])

s ostrými absorpčními hranami. Lasery generující vhodné vlnové délky světla umožní najednou zaznamenat nebo přečíst tolik bitů informace, z kolika monovrstev se film skládá.

Jiný přístup k získání molekulární paměti s vysokou hustotou zápisu informace je založen na efektu zvaném „hole burning“ („vypalování díry“). Molekuly fotocitlivé látky (např. polystyren dopovaný oktoetylporfyrinem) jsou při teplotě 2 K pevně zabudovány v čiré matici. Absorpční spektrum takto fixovaných molekul je charakterizováno velmi úzkými absorpčními čarami jednotlivých molekul, které jsou však vůči sobě frekvenčně posunuty vzhledem k různé geometrii nejbližšího okolí. Laditelným laserem lze excitovat (a tím i strukturně modifikovat) pouze molekuly s vhodnou rezonanční frekvencí (v mezním případě i jednotlivé molekuly). Tím v širokopásmovém absorpčním spektru neuspořádaného souboru molekul vznikne „díra“ (pozměněná molekula má absorpční pás v jiné spektrální oblasti (obr. 12)). Tímto způsobem lze zaznamenat na ploše 10^{-12} m^2 (plocha laserového svazku) až 10^6 bitů informace (tomu odpovídá plošná hustota 10^{18} bit/m^2). Po překonání technických problémů se očekává využití takových pamětí především ve výpočetní technice. Možná, že se i otevře cesta k výrobě holografického filmu.

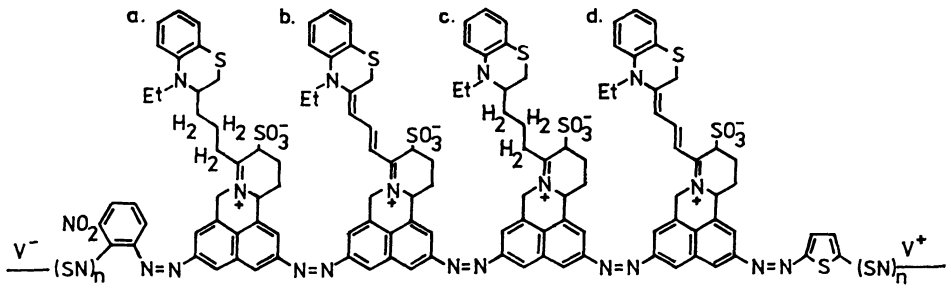


Obr. 12.

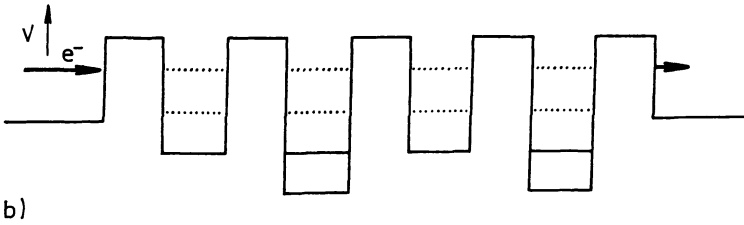
- a) schematické znázornění nehomogenně rozšířeného absorpčního pásu při nízké teplotě.
 b) vznik spektrální díry po ozáření látky laserem o vhodné vlnové délce. Důležitý je trvalý fotochromní posun.

Ve stadiu převážně teoretických návrhů jsou jiná zařízení pracující na molekulární úrovni, která by mohla být obdobou polovodičových hradel NAND a NOR (obr. 13) [19]. Jestliže má elektron vhodnou velikost energie, která odpovídá stacionárním stavům v potenciálových jámách, je přenos náboje systémem dokonalý. Pokud se změní hloubka některé jámy nebo poloha kvazi-stacionární hladiny, potom je molekulární systém pro náboj nepropustný. Toho lze dosáhnout změnou polohy náboje v bočních molekulách. Jejich struktura obsahuje obdobný systém vazeb jako cyaninová barviva, kde polohu náboje mezi dvěma atomy dusíku lze měnit světlem o vhodné vlnové délce dané celkovým počtem dvojných vazeb mezi těmito atomy.

Do oblasti teoretických spekulací patří zatím i využití solitonů v molekulární elektronice. Soliton je nelineární excitace, která umožňuje bezztrátový přenos energie v disperzním prostředí. Uvažuje se o využití solitonu v konjugovaných řetězcích lineárních

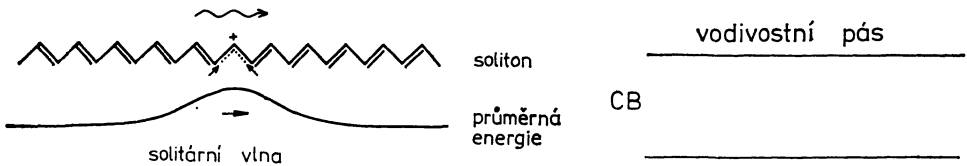


a)

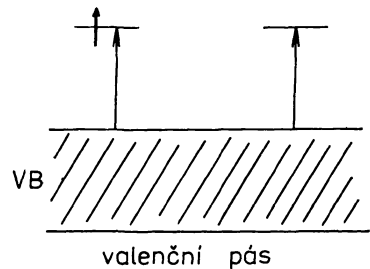


b)

Obr. 13. a) Molekulární analog hradel NAND, b) jeho potenciálová struktura podél hlavního řetězce. Boční skupiny (b, d) analoga cyaninového barviva jsou fotocitlivé, skupiny (a, c) nejsou opticky aktivní (podle [19]).



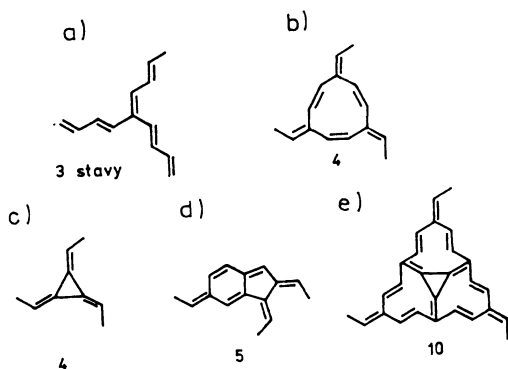
Obr. 14 Solitonový transport. Při průchodu solitonu se u trans-(CH)_x (prototyp molekulárního drátu) změní poloha jednoduchých a dvojných vazeb.



Obr. 15 ukazuje energetickou strukturu solitonu.

molekul (polyacetylen). Po průchodu solitonu řetězcem dojde k přerozdělení dvojných vazeb, a tím se zabrání průchodu další excitace stejného typu (obr. 14, 15). To by umožnilo

realizovat například molekulární výhybky (obr. 16) [19]. Výhoda takových spínacích obvodů by byla v jejich velké hustotě integrace, což by umožnilo paralelní zpracování informace s velkou rychlostí.



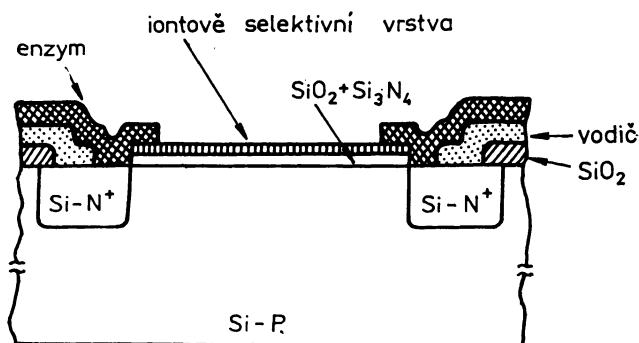
Obr. 16. Molekulární přepínač. Při průchodu solitonu se změní uspořádání dvojných vazeb v řetězci, tím se změní i dráha pro průchod následujícího solitonu. Výběr dráhy je však nevyřešený problém (podle [19]).

Molekulární elektronika a biologie

V současné vědě, technice a praxi roste význam biotechnologií. Řadu nových úkolů v této oblasti bude řešit odvětví molekulární elektroniky – bioelektronika.

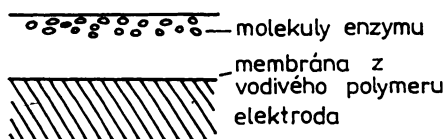
Pro technologii přípravy uspořádaných biomolekulárních struktur se spoléhá především na schopnost biologických makromolekul za vhodných podmínek se samovolně uspořádat. Tato vlastnost je velmi dobře známá u bílkovin, nukleových kyselin a lipidů (např. vaječný lecitin, oxidovaný cholesterol), vytvářejících na rozhraní mezi vhodnými roztoky dvojité lipidové membrány [32]. Metody proteinového a genetického inženýrství dovolují manipulovat se strukturou bílkoviny na molekulární úrovni (např. přisynthetizovávat určité aminokyseliny, vkládat je do polypeptidového řetězce nebo rušit jejich určité sekvence) a nebo produkovat organismy, které by samy na základě svého genetického kódu vytvářely uspořádané biologické struktury požadovaných vlastností.

Velká pozornost se věnuje novým typům biosenzorů. Jsou to zařízení, kde detekční část tvořená biologickými molekulami je spojena nebo dokonce integrována s převodníkem na elektrický nebo optický signál. Dosud používané elektrochemické senzory (potenciometrické, ampérometrické, konduktometrické) nespĺňují požadavky na miniaturizaci. Podle způsobu detekce existuje několik typů nových biosenzorů. Na bázi tranzistorů řízených polem jsou to tzv. chemFETy (obr. 17). Jsou to potenciometrická elektrochemická zařízení, kde iontově selektivní membrána (fotocitlivý polyvinylacetát) obsahuje imobilizovaný enzym (ureáza, glukozidáza atd.) a je selektivně propustná pro ionty (H^+ , NH_4^+ , Na^+ , K^+). Jejich množství v okolí senzoru závisí na rychlosti reakce enzymu s detegovanou látkou (močovina, glukóza). Membrána je oddělena od tranzistoru kvalitním izolačním dielektrikem (nitrid křemíku a dvojrstvá kysličníku křemičitého – $SiO_2 + Si_2N_4$). Prošlé ionty indukují na opačné straně dielektrika opačný náboj, který otevírá nebo uzavírá kanál mezi anodou a katodou tranzistoru. Velké komerční využití by při-



Obr. 17. Schéma iontově selektivního čidla pro kationty, tzv. chemFET

nesly tranzistory detegující množství protilátek ve zkoumaném prostředí. Jiným typem biosenzorů jsou MIS struktury ($M = Pd, Ir$) citlivé na vodík a čpavek, které se dají využít pro detekci nikotinadenindinukleotidu – NAD, NADH (hydrogenovaná forma NAD), močoviny a jiných látek. Třetím typem biosenzorů jsou afinitní elektrody. Na elektrodu je vázán biospecifický ligand. Po vazbě se specifickou bílkovinou dojde ke změně potenciálu mezi touto elektrodou a elektrodou obsahující pouze ligand. Tímto způsobem lze např. sledovat interakce mezi antigenem a protilátkou, barvivem a bílkovinou. Pracuje se i na elektronických prvcích, které bychom mohli označit pojmem optický biosenzor. Na konci optického vlákna jsou uspořádány vrstvy molekul schopné specificky vázat např. molekuly enzymu. Tato reakce je inhibována látkou, kterou detegujeme. Vazba enzym–substrát změní optické vlastnosti interagujících molekul. Výhodou uvedených biosenzorů je možnost jejich miniaturizace, integrace více druhů na jeden čip umožňující sledovat současně i více parametrů a v bezprostřední možnosti napojení na elektroniku automatizovaných systémů. Tyto senzory se stanou v budoucnosti součástí nových typů lékařských zařízení, například miniaturních počítačů, které by umožnily např. pohybovat končetinami ochrnutých lidí, stimulovat srdeční činnost, sluchový nebo zrakový nerv. Ke splnění těchto úkolů budoucnosti přispěje i současný výzkum s cílem zkonstruovat aktivní elektronické prvky (obr. 18) [33]. Molekuly

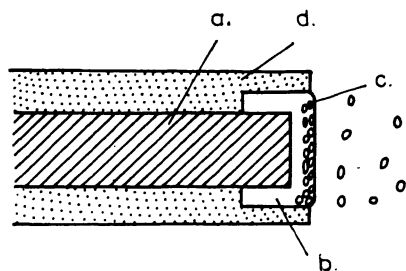


Obr. 18. Schéma elektronického prvku, který by mohl být využit k řízení enzymové aktivity (podle [33])

enzymu jsou zachyceny v tenké membráně vodivého polymeru (polypyrrol), který umožňuje přenos elektronu z elektrody k aktivnímu centru enzymové molekuly a tím tuto molekulu redukovat nebo obráceným přenosem oxidovat. Tímto způsobem lze řídit enzymovou aktivitu potenciálem vodivého polymeru.

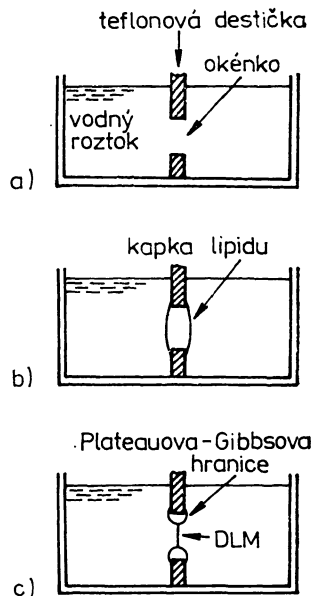
Vedle výzkumů v oblasti biosenzorů se studuje přenos nervového signálu a zpracování informace v mozku [34]. Přitažlivá je jednak možnost konstrukce stykových jedno-

tek mezi nervovými vlákny a počítačem (obr. 19), jednak případné využití principu zpracování signálu pro architekturu počítačových systémů (neuro-počítačů) nebo vytváření programového vybavení pro intenzivně vyvíjené paralelní počítače. V dnešních běžných počítačích mikroprocesor zpracovává v daný okamžik pouze jednu informaci. Nervový systém však pracuje paralelním způsobem, neboť každá nervová buňka představující procesor je spojena s ostatními velkým počtem nervových vláken, která umožňují vzájemnou komunikaci.



Obr. 19. Model interfejsu, s jehož pomocí by mohl být v budoucnosti napojen nervový systém na počítač.

a) platinová elektroda ($\varnothing < 50 \mu\text{m}$),
 b) tenká membrána z vodivého polymeru polypyrrolu,
 c) přenašeč nervového vzruchu polypeptid glutamát,
 d) izolační teflonový kryt. Podle [33] lze změnou potenciálu platinové elektrody, řídit uvolňování nebo zachycování glutamátu polymerní membránou do okolního roztoku.



Obr. 20. Vznik dvojného lipidového filmu.

Pro molekulární elektroniku je důležitý i výzkum dalších životně důležitých procesů: fotosyntézy, dýchání, vidění, hmatu. Cílem je opět využití biologických principů i materiálů ke konstrukci nových typů elektronických prvků a zařízení dostupnými i vyvíjenými technologiemi elektroniky.

Součástí elektronických prvků budoucnosti využívajících biologické molekuly budou zřejmě i struktury v tekutém nebo polotekutém prostředí. Na rozhraní mezi dvěma vodnými roztoky lze připravit, jak již bylo řečeno, dvojnou lipidovou membránu o tloušťce 10 nm (obr. 20). Zabudováním fotocitlivých molekul, enzymů aj. do těchto membrán bude možné konstruovat nové typy organických diod, spínačů, senzorů, elektrochemických článků a dalších prvků, kde budou integrovány elektrické, optické a chemické funkce [32]. Integrace funkcí v přírodě již existuje a mohli bychom ji pozorovat například u membrány fotosyntetického centra chloroplastu.

Problémy molekulární elektroniky

Při konstrukci elektronických prvků založených na organických materiálech bude třeba v budoucnosti překonat především problém jejich malé stability. Na rozdíl od anorganických polovodičů s kovalentními a iontovými vazbami (energie vazby ~ 160 kcal/mol) mají molekulární látky slabé Van der Waalsovy vazby a vodíkové můstky (energie vazby < 10 kcal/mol). V biologických strukturách není nízká stabilita molekul velkou překážkou, protože příroda má k dispozici opravné mechanismy v podobě dalších složitých molekulárních systémů a možnost neustále odbourávat molekuly a syntetizovat nové. Příkladem, jak lze zlepšit odolnost molekulárního systému, je LB film z diacetyleny, který elektronovým svazkem zpolymerizujeme. Prakticky neomezené množství chemických struktur organických materiálů dává naději, že se podaří nalézt dostatečně stabilní materiály. Například o LB filmu polyimidu se předpokládá velká teplotní stabilita až do 400°C .

Kromě problémů se stabilitou bude nutné řešit i požadavek na velkou čistotu používaných molekulárních látek. Např. u dokonalých monokrystalů naftalenu jsou pozorovány srovnatelné pohyblivosti děr s pohyblivostmi u křemíku (tj. $4 \cdot 10^{-2} \text{ m}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ [35]), ale při běžné přípravě a čistotě materiálu se dosahuje méně než $10^{-4} \text{ m}^2/\text{V} \cdot \text{s}$.

Velkou výhodou elektroniky anorganických polovodičů je možnost vytvářet více elektronických prvků na jednom materiálu, což umožňuje jejich rozsáhlou integraci. Materiál s těmito možnostmi není mezi organickými polovodiči znám.

Základním problémem molekulární elektroniky, která by měla pracovat s jednotlivými molekulami je adresace jedné molekuly. V některých případech by v budoucnosti mohl být tento problém vyřešen metodami využívajícími tunelový jev. V nadcházející době se bude ale pracovat především se soubory s velkým počtem molekul, který se však bude postupně neustále zmenšovat.

Problém konstrukce analogických elektronických prvků s biologickými strukturami tkví v zásadní odlišnosti těchto systémů od všech, se kterými dosud elektronika pracovala. V akčních jednotkách (membránách) a jejich bezprostředním okolí dochází částečně k neustálému difúznímu, popřípadě rotačnímu pohybu jednotlivých složek. To je důležité pro opravné systémy, které se po zjištění poruchy přemisťují na dané místo, a pro přenos hmoty k syntéze nových molekul. Proti ostatním organickým materiálům mají biologické látky ještě menší stabilitu. Jejich správná funkce velmi závisí na přesné konformaci, která je udržována slabými Van der Waalsovými silami a vodíkovými můstky. Důležitou roli při vytváření funkční struktury hraje voda, která je nežádoucím činitelem v současných elektronických zařízeních. Zásadní odlišností je i to, že při většině biologických dějů není rozhodující pohyb elektronů, ale mnohem pomalejší pohyb iontů (včetně protonů).

Závěr

Na základě uvedeného rozboru můžeme oprávněně předpokládat, že v nadcházejícím období budou organické molekulární látky především vhodně doplňovat současné

technologie anorganických polovodičů a uplatní se i tam, kde anorganické materiály nelze používat (zejména detekce plynů nebo detekční část biosenzorů). Příklady vlastností a použití organických materiálů naznačují, že molekulární elektronika má před sebou velké perspektivy, a proto je jí třeba věnovat patřičnou pozornost.

Literatura

- [1] DAVIES G. R.: *Inst. Phys. Conf. Ser.* 58 (1981), 50.
- [2] MORT J.: *Science* 208 (1980), 819.
- [3] CHIANG C. K., PARK Y. W., HEEGER A. J., SHIRAKAWA H., LOUIS E. J. and MACDIARMID A. G.: *J. Chem. Phys.* 69 (1978), 5098.
- [4] LABES M. M., LOVE P. and NICHOLS L. F.: *Chem. Revs.* 79 (1979), 1.
- [5] BAUGHMAN R., BREDAS J. L., CHANCE R. R., ELESSENBAUMER R. L. and SHACKLETTE L. W.: *Chem. Revs.* 82 (1982), 209.
- [6] *Journal of Molecular Electronic* 3 (1) (1987), abstrakta z *Satellite Symposium on Molecular Electronic and Biocomputers*, Budapest, (1987).
- [7] MACDIARMID v [6], str. 31.
- [8] MACINNES D., DRURY M. A., NIGREY P. J., NAIRNS D. P., MACDIARMID A. G. and HEEGER A. J.: *JCS Chem. Comm.* (1981), 209.
- [9] DONOVAN K. J., FREEMAN P. D. and WILSON E. G.: *Mater. Sci*, Vol. 10 (1—2) (1984), 61.
- [10] HAMAKAWA Y. a kol.: *7th European Photovoltaic Solar Energy Conference*, Sevilla, Spain (1987), 8.18.
- [11] TORRANCE J. B.: *Accounts Chem. Res.* 12 (1979), 79.
- [12] GARITO A. F. and HEEGER A. J.: *Accounts Chem. Res.* 7 (1974), 232.
- [13] FRIEDEL J. and JEROME D.: *Contemp. Phys.* 23 (1982), 583.
- [14] BEDNORZ J. G., MÜLLER K. A.: *Z. Phys. B* 64 (1986), 189.
- [15] LITTLE W. A.: *Phys. Rev. A* 134 (1964), 1416.
- [16] KUHN H.: v [6], str. 29.
- [17] *Proceedings of International Symposium on Future Devices — Bioelectronic and Molecular Electronic Devices*. Tokyo, Japan: R & D Assoc. for Future Electron Devices, (1985).
- [18] SASABE H.: v [17], str. 67.
- [19] CARTER F. L.: *J. Vac. Sci. Technol. B* 1 (4) (1983), 959.
- [20] TANINO H., TAKAHASHI K. and YAO T.: v [6], str. 52.
- [21] BINNING G. and ROHRER H.: *Physica* 37 (1984), 127B.
- [22] HANSMA P. K.: *J. Appl. Phys.* 61 (2) (1987), str. R1.
- [23] KUHN H.: v [17], str. 1.
- [24] STROEVE P. S. and HIGGINS B. G.: *Thin Solid Films* 146 (2) (1987), 209.
- [25] BROERS A. N. and POMERANTZ M.: *Thin Solid Films* 99 (1983), 323.
- [26] ROBERTS G. G., PETTY M. C., CAPLON P. J. and POINDEXTER E. H.: *Proceedings of the INFOS 83 Conference*. Amsterdam, North Holland: (1983), 141.
- [27] ROBERTS G. G., PETTY M. C. and DHARMADASA I. M.: *Proc. IEE, Part 1*, 128 (1981), 197.
- [28] BATEY J., ROBERTS G. G. and PETTY M. C.: *Thin Solid Films* 99 (1982), 283.
- [29] YAMOMOTO T. and MORIMOTO M.: *Appl. Phys. Lett.* 20 (1972), 269.
- [30] FUKUI T., SUGI M. and IZIMA S.: *Phys. Rev. B* 22 (1980), 4898.
- [31] ANDO E., MIYAZAKI J., MORIMOTO K., NAVAHARA H. and FUKUDA H.: v [17], str. 47.
- [32] TI TIEN H.: v [6], str. 34.
- [33] AIZAWA M.: *Materiály z Satellite Symposium on Molecular Electronic and Biocomputers* Budapest, (1987).
- [34] CONRAD M., HONG F. T.: v [17], str. 99.
- [35] KARL N.: *Mater. Sci*. Vol. 10 (3), (1984), 365.