

К. т. н. Г. Е. АДАМОВ, к. т. н. Е. П. ГРЕБЕННИКОВ,  
к. ф.-м. н. А. Г. ДЕВЯТКОВ

Россия, г. Москва, Центральный научно-исследовательский  
технологический институт «Техномаш»  
E-mail: ntc\_technology@socket.ru

Дата поступления в редакцию  
01.02.2005 г.

Оппонент к. т. н. Д. А. ГРИНЬКО  
(ИФП им. В. Е. Лашкарёва, г. Киев)

## ФОТОХРОМНАЯ ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТЬ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ПЛЕНОК БАКТЕРИОРОДОПСИНА ДЛЯ УСТРОЙСТВ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ЭЛЕКТРОНИКИ

*Работа проведена в рамках создания элементов устройств обработки информации на основе белка бактериородопсина.*

Развитие планарных кремниевых технологий ведет к уменьшению физических размеров элементов. В настоящее время для полупроводникового транзистора достигнуты размеры <100 нм. Ожидаемый в ближайшие несколько лет переход литографии на использование ультрафиолетового излучения с длиной волны  $\lambda=13,5$  нм и мягкого рентгеновского излучения позволит получать элементы с размерами 10—20 нм. В настоящее время в России осуществляются проекты по созданию нанотранзисторов с длиной каналов 50 нм, а также по разработке зондовых технологий формирования элементов с размерами <10 нм.

Уменьшение размеров элементов приводит к появлению новых физических свойств, характерных для нанометрового диапазона: значительную роль начинают играть квантовые явления. Очевидно, что построение и функционирование устройств электронной техники с применением наноразмерных элементов, основанное на иных физических принципах, требует разработки новых материалов и технологических решений по сравнению с используемыми в современной микроэлектронике. Многообещающим является создание функциональных структур, в которых роль элементов выполняют отдельные молекулы (молекулярная электроника). В связи с этим ведется поиск, создание и применение бистабильных молекул и молекулярных комплексов, имитирующих работу полупроводникового транзистора, широко исследуются наноструктурированные и супрамолекулярные материалы, позволяющие создавать устройства на основе самоорганизации функциональных структур в ходе технологического процесса.

Созданы первые экспериментальные образцы устройств молекулярной электроники: оперативное запоминающее устройство на базе органического полимера класса ротаксанов емкостью 64 бита на площади  $1 \cdot 10^{-8}$  см<sup>2</sup> (компания «Хьюлетт-Паккард») [1]; трехмерное (3D) устройство памяти на основе молекул органического вещества хироптицена с емкостью до 1 Тбит в объеме 1 см<sup>3</sup> (компания «КАЛМЕК») [2].

Большие перспективы в плане создания элементов устройств обработки информации связаны с биоорганическим полимером бактериородопсином (БР) [3], получение которого освоено в промышленных масштабах. В Сиракузском университете США на действующих макетах проверены принципы и показана возможность построения на основе БР объемных модулей оперативной памяти с емкостью 80 Гбит в объеме 3 см<sup>3</sup> [4, 5].

Молекулы БР имеют размер 5 нм и образуют двумерные биологические кристаллы, которые называют пурпурными мембранами. Бактериородопсин обладает фотоэлектрическими свойствами, управляется оптическим воздействием и внешним электрическим полем. Материалы на основе БР обладают фотохромными свойствами (основное состояние БР570 с максимумом поглощения  $\lambda=570$  нм и одно из промежуточных состояний М412 с максимумом поглощения  $\lambda=412$  нм), характеризуются хорошей пороговой чувствительностью (0,01 Дж/см<sup>2</sup>), оптическим разрешением (до 5000 лин/мм), наивысшей среди известных материалов циклическостью ( $>1 \cdot 10^6$ ) [6]. Экспериментально доказано, что в технических устройствах ресурс БР составляет не менее  $10^5$  ч [7]. Физико-химические параметры БР позволяют применять методы формирования топологии, используемые в микроэлектронике и микрофотонике. С использованием БР могут быть получены наноконформные материалы, содержащие металлические наночастицы, полимерные структуры, правильные кубические упаковки наносфер SiO<sub>2</sub> (3D фотонные кристаллы) [8].

Природный БР обладает уникальными для биологического материала функциональными свойствами [3, 6, 9]. Однако для наиболее эффективного применения перспективны модифицированные материалы на основе БР, например с измененной хромофорной частью [10, 11] или аминокислотной последовательностью БР [4, 12], с добавлением веществ-модификаторов [13, 14] и т. д.

В результате исследований немодифицированных пленок БР установлено, что функциональные параметры этих пленок нестабильны во времени — наилучшие сразу после получения, они затем ухудшаются до некоторых постоянных значений, которые сохраняются в течение десятка лет. Необходимо отметить, что эксперименты проводились в условиях, исключая влияние процесса световой-темновой адаптации [3] на свойства пленок. Первоначально в

сформированных пленках молекулы БР образуют структуру, обладающую высокой чувствительностью, которая со временем разрушается вследствие тепловых колебаний.

Одной из важнейших задач для наиболее эффективного применения пленок на основе БР является стабилизация и сохранение высоких значений чувствительности в течение всего периода эксплуатации. Возможным решением является создание дополнительных связей (ковалентных или водородных) между молекулами белка при использовании химических реагентов. Сшивка БР тартриллидиазидом за счет образования ковалентных связей исследовалась ранее [15], однако авторы не преследовали цель стабилизации структуры пленок БР.

Влияние на функциональные свойства БР при помощи веществ-модификаторов является сравнительно простым, технологичным и высокоэффективным методом. Введение бифункциональных веществ, возможно, позволит связывать молекулы БР друг с другом, структурируя материал, придавая ему более высокую стабильность, что, вероятно, приведет к улучшению функциональных свойств БР.

Целью данной работы было исследование влияния глутарового альдегида ( $C_5H_8O_2$ ) на функциональные свойства пленок природного БР (штамм ET1001). Являясь симметричным бифункциональным альдегидом,  $C_5H_8O_2$  способен взаимодействовать с аминокруппами лизина (К), расположенными на поверхности пурпурных мембран (K40, K41, K129 и K172 на цитоплазматической стороне), образуя с ними ковалентно связанное основание Шиффа.

Пленки из материалов на основе бактериородопсина были приготовлены при заданных параметрах температуры и влажности в специализированной камере (модель 518С, компания Electro-Tech Systems Inc., США). В проведенном исследовании были заданы следующие параметры: температура  $20 \pm 1^\circ C$ , влажность  $50 \pm 2\%$ . В дальнейшем образцы хранились при комнатной температуре и влажности (не более 30%) в течение всего времени эксперимента.

В качестве показателя стабильности пленок БР была выбрана фотохромная чувствительность и рассмотрено ее изменение в процессе исследований пленок, что позволяет оценить их стабильность и качество. Измерения фотохромной чувствительности проводились на стенде, подробно описанном в [16]. Для пленок бактериородопсина, полученных различными методами и отличающихся толщиной, оптическим поглощением, составом, строением, был выбран критерий для количественной оценки чувствительности — коэффициент, численно равный доле молекул, ушедших из основного состояния БР570 при фиксированной энергии воздействия. Этот коэффициент  $k_{570}(t)$ , который мы назвали коэффициентом фотоиндуцированного перехода молекул бактериородопсина из основного состояния БР570, определялся из экспериментальных кривых изменения оптического поглощения на длине волны 570 нм при действии возбуждающего излучения:

$$k_{570}(t) = \frac{\lg(I_{570}(t)/I_{570}(0))}{\lg(I_{570}(0)/I_{0,570})}$$

где  $I_{570}(t)$  — интенсивность прошедшего через пленку тестирующего излучения в момент времени  $t$  (в процессе возбуждения);

$I_{570}(0)$  — интенсивность прошедшего через пленку тестирующего света в начальный момент времени;

$I_{0,570}$  — интенсивность падающего (тестирующего) излучения.

Для получения сравнительной количественной характеристики коэффициент  $k_{570}(t)$  рассчитывался для определенного момента времени — момента окончания действия (10 с) импульса возбуждающего излучения. Подробный математический вывод коэффициента  $k_{570}(t)$  и ряда других параметров, полученных на основе исследований фотоиндуцированного изменения оптического пропускания, в том числе и временных характеристик фотоцикла, описан в [17].

На рис. 1 приведены временные зависимости  $k_{570}(t)$ , полученные для БР: $C_5H_8O_2=1:30$ , 1:10 и 1:5 штамма ET1001. Для щелочного катализа реакции образования основания Шиффа между аминокруппами лизина молекул БР и альдегидными группами  $C_5H_8O_2$  в исходную суспензию вводился  $Na_2B_4O_7$  в соотношении БР и  $Na_2B_4O_7$  1:100. Образцы БР: $C_5H_8O_2=1:5$  имеют наиболее высокие величины  $k_{570}(t) = 0,45$ , в отличие от образцов БР: $C_5H_8O_2 = 1:10$  и 1:30 ( $k_{570}(t) = 0,31$ ) с высоким содержанием продукта окисления глутарового альдегида атмосферным  $O_2$  (глутаровой кислоты), частично разрушающего БР. Были также получены пленки с меньшим содержанием  $C_5H_8O_2$ , чем в БР: $C_5H_8O_2 = 1:5$ ,

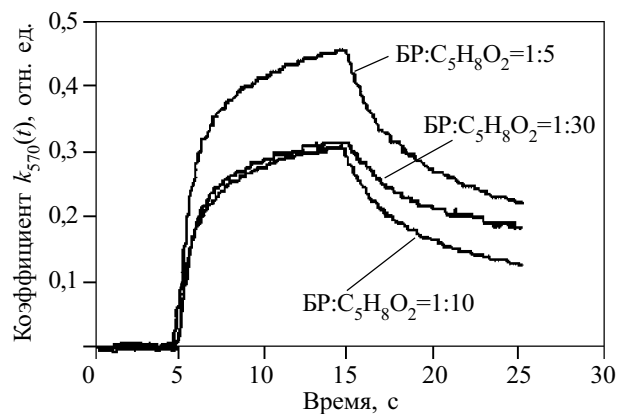


Рис. 1. Временные зависимости  $k_{570}(t)$ , полученные для пленок БР: $C_5H_8O_2 = 1:30$ , 1:10 и 1:5

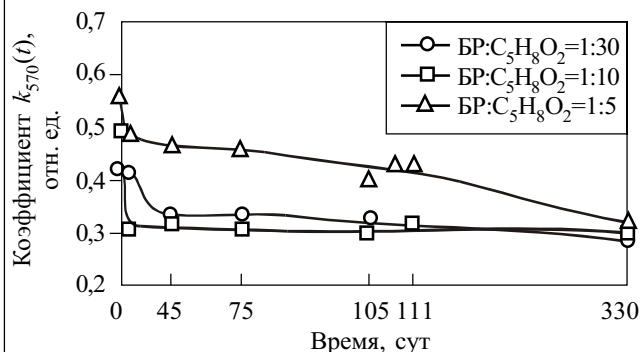


Рис. 2. Изменение значений  $k_{570}(t)$  в ходе эксплуатации пленок БР: $C_5H_8O_2 = 1:30$ , 1:10 и 1:5

однако они демонстрировали значения  $k_{570}(t)$  на уровне образцов с соотношением БР: $C_5H_8O_2 = 1:10$ .

Исследована динамика изменения значений коэффициента  $k_{570}(t)$  для пленок БР: $C_5H_8O_2$  в течение года (рис. 2). Образцы БР: $C_5H_8O_2 = 1:5$  на протяжении 120 сут сохраняют высокие значения  $k_{570}(t) (\geq 0,45)$ , что вдвое больше, чем у обычных пленок [18]. Спустя 330 сут для всех образцов БР: $C_5H_8O_2$   $k_{570}(t) = 0,3$ .

Таким образом, в результате проделанной работы можно сделать следующие выводы.

1) Модифицирование пленок бактериородопсина введением глутарового альдегида в молекулярном соотношении БР: $C_5H_8O_2 = 1:5$  позволяет повысить фотохромную чувствительность в два раза по сравнению с немодифицированными пленками.

2) Образцы БР: $C_5H_8O_2 = 1:5$  сохраняют высокие значения фотохромной чувствительности на протяжении 120 сут.

#### ИСПОЛЬЗОВАННЫЕ ИСТОЧНИКИ

1. <http://www.hpl.hp.com/news/2002/oct-dec/patent.html>
2. <http://www.molecularelectronics.com/memory.html>
3. Всеволодов Н. Н. Пигменты-фоторегистраторы. — М.: Наука, 1988.
4. Birge R. R., Gillespie N. B., Izaguirre E. W. et al. Biomolecular electronics: protein-based associated processors and volumetric memories // Journal Physical Chemistry B. — 1999. — Vol. 103, N 49. — P. 10746—10766.
5. Stuart J. A., Marcy D. L., Wise K. J., Birge R. R. Volumetric optical memory based on bacteriorhodopsin // Synthetic Metals. — 2002. — Vol. 127. — P. 3—15.
6. Hampp N. Bacteriorhodopsin as a photochromic retinal protein for optical memories // Chemical Review. — 2000. — Vol. 100. — P. 1755—1776.
7. Гребенников Е. П. Многослойные структуры, включающие слои на основе бактериородопсина, для компонентов информационных систем и нейросетевых технологий // Автореф. дис. ... канд. техн. наук. — М.: ЦНИТИ «Техномаш», 2000.
8. Samoilovich M. I., Belyanin A. F., Grebennikov E. P., Guriyanov A. V. Bacteriorhodopsin — the basis of molecular superfast nanoelectronics // Nanotechnology. — 2002. — Vol. 13. — P. 763—767.

9. Oesterhelt D., Braeuchle C., Hampp N. Bacteriorhodopsin: a biological material for information processing // Quarterly Reviews of Biophysics. — 1991. — Vol. 24. — P. 425—478.

10. Хитрина Л. В., Лазарова Ц. Р. Исследование 13-цис и полностью-транс-изомеров 4-кеторетиналя // Биохимия. — 1989. — Т. 54, № 1. — С. 136—139.

11. Адамов Г. Е., Гнатюк Л. Н., Голдобин И. С. и др. Исследование фотохромных свойств суспензий и пленок бактериородопсина с модифицированной хромофорной частью для использования в устройствах оптической обработки информации / Мат-лы 1-го Межрегионального семинара "Нанотехнологии и фотонные кристаллы". — Йошкар-Ола: МарГТУ, 2003. — С. 166—177.

12. Holz M., Drachev L. A., Mogi T. et al. Replacement of aspartic acid-96 by asparagine in bacteriorhodopsin slows both the decay of the M intermediate and the associated proton movement // Proceedings of the National Academy of Sciences USA. — 1989. — Vol. 19. — P. 2167—2171.

13. Адамов Г. Е. Влияние парафенилендиамина на фотохромные свойства пленок бактериородопсина // Мат-лы VIII Междунар. науч.-технич. конф. "Высокие технологии в промышленности России". — М.: ЦНИТИ «Техномаш», 2002. — С. 84—89.

14. Адамов Г. Е., Гребенников Е. П., Девятков А. Г. Технологии и материалы для получения пленок на основе бактериородопсина, модифицированного аминокислотами // Мат-лы X Междунар. науч.-технич. конф. "Высокие технологии в промышленности России". — М.: ЦНИТИ «Техномаш», 2004. — С. 266—270.

15. Dellweg H.-G., Sumper M. Selective formation of bacteriorhodopsin trimers by crosslinking of purple membrane // FEBS Letters. — 1978. — Vol. 90. — P. 123—126.

16. Адамов Г. Е., Девятков А. Г., Голдобин И. С., Гребенников Е. П. Стенд для исследования фотохромных свойств материалов на основе бактериородопсина / Мат-лы VIII Междунар. науч.-техн. конф. «Высокие технологии в промышленности России». — М.: ЦНИТИ «Техномаш», 2002. — С. 255—259.

17. Адамов Г. Е., Девятков А. Г., Голдобин И. С., Гребенников Е. П. Оперативный метод оценки параметров бактериородопсинсодержащих материалов // Мат-лы 6-й Междунар. конф. «Молекулярная биология, химия и физика неравновесных систем». — Иваново: ИвГУ, 2002. — С. 208—211.

18. Адамов Г. Е. Слоистые структуры на основе бактериородопсина: получение, строение и применение для элементов устройств обработки информации / Автореф. дис. ... канд. техн. наук. — М.: ЦНИТИ «Техномаш», 2004.

#### НОВЫЕ КНИГИ

#### НОВЫЕ КНИГИ

### Немудров В. Г., Мартин Г. Системы-на-кристалле. Проектирование и развитие. — М.: Техносфера, 2004. — 216 с.

В книге рассмотрены различные аспекты проектирования и развития нового класса перспективной электронной элементной базы — "система-на-кристалле" ("system-on-chip", сокращенно SoC).

Описываются характерные особенности проектирования SoC: многократное использование в процессе проектирования IP-блоков (блоков интеллектуальной собственности — Intellectual Property), введение в САПР "системного" уровня, спиралевидная модель маршрута проектирования и т. д.

Анализируется новая мировая инфраструктура проектирования и производства SoC, сложившаяся в мире в начале 2000-х годов.

Описана новая методология проектирования на основе многократного использования IP-блоков.

Изложена полная методология проектирования, включающая системный, функциональный, логический и физический уровни проектирования SoC.

Описаны особенности и преимущества использования языка System C в процессе проектирования SoC на системном уровне.

На конкретном примере SoC в прикладной области беспроводной связи третьего поколения рассмотрены особенности алгоритмически ориентированных методов проектирования SoC. Рассмотрены также методы "платформенного" проектирования SoC.

Книга будет полезна студентам, аспирантам и преподавателям, инженерам-разработчикам и другим специалистам различных областей современной электроники.

