

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY** (19) **PL** (11) **222843**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **404078**

(22) Data zgłoszenia: **27.05.2013**

(51) Int.Cl.

H01L 21/00 (2006.01)

H01L 27/00 (2006.01)

G11C 7/00 (2006.01)

G11C 13/04 (2006.01)

G11B 7/00 (2006.01)

G11B 7/24 (2013.01)

G11B 9/00 (2006.01)

(54) **Hybrydowy element optoelektroniczny wykazujący efekt pamięci krótkotrwałej**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:

08.12.2014 BUP 25/14

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:

30.09.2016 WUP 09/16

(73) Uprawniony z patentu:

**AKADEMIA GÓRNICZO-HUTNICZA
IM. STANISŁAWA STASZICA W KRAKOWIE,
Kraków, PL**

(72) Twórca(y) wynalazku:

**KONRAD SZACIŁOWSKI, Karniowice, PL
AGNIESZKA PODBORSKA, Kraków, PL
MARIA LIS, Czarny Dunajec, PL
KACPER PILARCZYK, Kraków, PL**

(74) Pełnomocnik:

rzecz. pat. Elżbieta Postolek

PL 222843 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest hybrydowy element optoelektroniczny wykazujący efekt pamięci krótkotrwałej, znajdujący zastosowanie w optoelektronicznych bramkach logicznych, w układach neuro-mimetycznych, w których zachodzą procesy przetwarzania informacji wprowadzonej, jako seria impulsów światła, a także w sensorach chemicznych oraz diagnostyce biomedycznej do wykrywania oraz ilościowego oznaczania metabolitów, enzymów, hormonów, toksyn oraz środków farmakologicznych.

Wykorzystanie klasycznych elementów elektroniki krzemowej w układach przetwarzających i magazynujących informacje jest limitowane istnieniem skończonej granicy miniaturyzacji podzespołów oraz koniecznością ograniczenia rodzaju sygnału do jednego typu tj. elektrycznego. Wobec powyższego, naturalnym wydaje się być poszukiwanie rozwiązań alternatywnych, w tym bazujących m.in. na zastosowaniu nanomateriałów, układów molekularnych oraz wykorzystaniu ich oddziaływania ze światłem i niskocząsteczkowymi substancjami chemicznymi występującymi w roli nośników informacji.

Przeprowadzono w pełni udane próby skonstruowania układów hybrydowych, łączących w sobie rozwiązania elektroniki klasycznej oraz chemii. Zostały one przedstawione w różnych publikacjach.

W artykule K. Szaciłowski, W. Macyk, „Working prototype of an optoelectronic XOR/OR/YES reconfigurable logic device based on nanocrystalline semiconductors”, *Solid State Electronics*, 2006; 50, 1649–1655, ujawniono zastosowanie w elemencie optoelektronicznym półprzewodników szerokopasmowych w postaci dwutlenku tytanu oraz siarczku kadmu, których powierzchnie zmodyfikowano anionami heksacyjanożelazianowymi. Element ten może być wykorzystany do budowy układu logicznego, sterowanego za pomocą światła i potencjału elektrycznego. W zależności od polaryzacji podłoża przewodzącego oraz długości fali światła padającego na układ może on wykonywać różne operacje logiczne: bramki YES – sygnał wyjściowy jest taki sam jak sygnał wejściowy, OR – jeśli którykolwiek z sygnałów wejściowych ma wartość logiczną PRAWDA, sygnał wyjściowy ma również wartość logiczną PRAWDA, XOR – jeśli sygnały wejściowe są takie same, to układ daje odpowiedź FAŁSZ, jeśli sygnały wejściowe się różnią to układ daje odpowiedź PRAWDA.

W publikacjach: A. Podborska, K. Szaciłowski, „Towards ‘Computer-on-a-Particle’ Devices: Optoelectronic 1:2 Demultiplexer Based on Nanostructured Cadmium Sulfide”, *Austr. J. Chem.*, 2010, 63, 165–168 oraz J. Mech, R. Kowalik, A. Podborska, P. Kwolek, K. Szaciłowski, „Arithmetic device based on multiple Schottky-like junctions”, *Austr. J. Chem.*, 2010, 63, 1330–1333 przedstawiono zastosowanie nanokrystalicznego siarczku kadmu, jako materiału do budowy zaawansowanych układów logicznych, takich jak 1,2-demultiplexer lub półsumator binarny, które mogą przetwarzać otrzymane sygnały elektryczne oraz świetlne.

Celem wynalazku jest opracowanie takiego hybrydowego elementu optoelektronicznego, który wykazywałby efekt pamięci krótkotrwałej i był zdolny do zapamiętywania i przetwarzania informacji przenoszonej przez sygnały świetlne.

Hybrydowy element optoelektroniczny wykazujący efekt pamięci krótkotrwałej, według wynalazku, składa się z dwóch warstw podłożowych, przewodzących, transparentnych optycznie, usytuowanych zasadniczo równolegle względem siebie w pewnej odległości, w położeniu, w którym ich powierzchnie przewodzące zwrócone są do siebie. Pomiedzy nimi usytuowane są, co najmniej dwie warstwy: materiału kompozytowego i elektrolitu, przy czym, do co najmniej jednej z warstw podłożowych przylega warstwa materiału kompozytowego, stanowiącego nanokrystaliczny półprzewodnik szerokopasmowy z dodatkiem organicznych związków donorowo-akceptorowych, na której usytuowana jest warstwa elektrolitu, w skład której wchodzi ciecz jonowa, związki zwiększające lepkość oraz mediator redoksoowy.

Korzystnie pomiędzy warstwami materiału kompozytowego i elektrolitu, umieszczona jest warstwa polimeru jonowymiennego.

Korzystnie obie warstwy podłożowe wykonane są z materiału wybranego z grupy obejmującej: poli(tereftalan etylenu) z naniesioną warstwą tlenku cynowo-indowego, polianilinę i jej kopolimery, metale takie jak: złoto, srebro, miedź oraz tytan, a także grafen oraz inne struktury węglowe.

Korzystnie, jako materiał półprzewodnikowy stosuje się związki kadmu, cynku, wolframu, wana-du lub tytanu.

Korzystnie, jako organiczne związki akceptorowo-donorowe stosuje się materiały wybrane z grupy obejmującej: aktywowane nanorurki węglowe, wielopierścieniowe związki aromatyczne lub heteroaromatyczne, kopolimery aniliny, aminy aromatyczne.

Korzystnie, jako ciecz jonową stosuje się sole organiczne zawierające kationy tetralkiloamonio-we i dialkiloimidazoliowe.

Korzystnie, jako związki zwiększające lepkość stosuje się surfaktanty lub/i polimery.

Korzystnie, jako mediator redoksyowy stosuje się związki zawierające jony jodkowe.

W odpowiedzi na impulsowe sygnały optyczne o określonej długości fali element optoelektroniczny, według wynalazku, odpowiada generacją impulsów elektrycznych, których amplituda zależy od intensywności i czasu trwania impulsu, interwału czasowego pomiędzy impulsami oraz ich liczby w serii. Wraz ze zmianą potencjału polaryzującego lub składu elektrolitu element ten przechodzi w sposób odwracalny lub nieodwracalny pomiędzy trybem wzmacniania odpowiedzi elektrycznej (w kolejnych impulsach) a trybem jej osłabiania (w kolejnych impulsach).

Zaletą rozwiązania według wynalazku jest to, że dzięki zastosowaniu struktury wielowarstwowej, wykonanej z wyżej wymienionych materiałów uzyskuje się element optoelektroniczny wykazujący efekt podobny do działania neuronu. Ponadto do zapamiętywania i przetwarzania informacji wykorzystuje on różne rodzaje sygnałów: świetlne, elektryczne oraz chemiczne. Zastosowanie takich materiałów kompozytowych powoduje, że możliwe jest sterowanie elementem optoelektronicznym w różnych zakresach długości fali światła, potencjału elektrycznego oraz składu chemicznego otoczenia.

Wynalazek przedstawiony jest w przykładzie wykonania na rysunku, na którym fig. 1–3 przedstawiają warianty hybrydowego elementu optoelektronicznego z warstwami, w różnych konfiguracjach.

W przykładzie wykonania przedstawionym na fig. 1 hybrydowy element optoelektroniczny składa się z dwóch warstw podłożowych 1 i 2, wykonanych z poli(tereftalanu etylenu) z naniesioną warstwą tlenku cynowo-indowego (produkt o nazwie ITO/PET wyprodukowany przez firmę Sigma-Aldrich), każda o powierzchni 1 cm^2 i o oporności $100 \text{ } \Omega/\text{sq}$, które są usytuowane równolegle względem siebie i w pewnej odległości, a ich powierzchnie przewodzące zwrócone są do siebie. Do jednej z warstw podłożowych 1 przylega warstwa materiału kompozytowego 3 o grubości około $0,1 \text{ mm}$, którą stanowi nanokrystaliczny siarczek kadmu z domieszką aktywowanych nanorurek węglowych, na powierzchni których występują grupy karboksylowe. Na drugiej warstwie podłożowej 2 naniesiona jest warstwa elektrolitu 4 w postaci mieszaniny, w skład której wchodzi: chlorek tridecyloamonometylowy w ilości $8,529 \text{ g}$ w postaci produktu o nazwie handlowej Aliquat 336, surfaktant w ilości $6,690 \text{ g}$ w postaci produktu o nazwie handlowej BRIJ™ 56 oraz jodek choliny w ilości $0,832 \text{ g}$. Pomiedzy warstwami materiału kompozytowego i elektrolitu umieszczona jest warstwa polimeru jonowymiennego 5 w postaci produktu o nazwie handlowej Nafion™.

W przykładzie wykonania przedstawionym na fig. 2 hybrydowy element optoelektroniczny składa się z dwóch warstw podłożowych 1 i 2, wykonanych z poli(tereftalanu etylenu) z naniesioną warstwą tlenku cynowo-indowego (produkt o nazwie ITO/PET wyprodukowany przez firmę Sigma-Aldrich), każda o powierzchni 1 cm^2 i o oporności $100 \text{ } \Omega/\text{sq}$, które są usytuowane równolegle względem siebie i w pewnej odległości, a ich powierzchnie przewodzące zwrócone są do siebie. Do jednej z warstw podłożowych 1 przylega warstwa materiału kompozytowego 3 o grubości około $0,1 \text{ mm}$, którą stanowi nanokrystaliczny siarczek kadmu z domieszką aktywowanych nanorurek węglowych, na powierzchni których występują grupy karboksylowe. Na tę warstwę naniesiona jest warstwa polimeru jonowymiennego 5 w postaci produktu o nazwie handlowej Nation™, na której umieszczona jest warstwa elektrolitu 4 w postaci mieszaniny, w skład której wchodzi: chlorek tridecyloamonometylowy w postaci produktu o nazwie handlowej Aliquat 336 w ilości $8,529 \text{ g}$, surfaktant w postaci produktu o nazwie handlowej BRIJ™ 56 w ilości $6,690 \text{ g}$ oraz jodek choliny w ilości $0,832 \text{ g}$, a na niej naniesiona jest warstwa polimeru jonowymiennego 5 w postaci produktu o nazwie handlowej Nation™. Kolejną naniesioną warstwą jest materiał kompozytowy 6 w postaci nanokrystalicznego dwutlenku tytanu z domieszką aktywowanych nanorurek węglowych, na powierzchni których występują grupy karboksylowe, do której przylega druga warstwa podłożowa 2, o składzie identycznym, jak warstwa podłożowa 1.

W przykładzie wykonania przedstawionym na fig. 3 hybrydowy element optoelektroniczny składa się z dwóch warstw podłożowych 1 i 2, wykonanych z poli(tereftalanu etylenu) z naniesioną warstwą tlenku cynowo-indowego (produkt o nazwie ITO/PET wyprodukowany przez firmę Sigma-Aldrich), każda o powierzchni 1 cm^2 i o oporności $100 \text{ } \Omega/\text{sq}$, które są usytuowane równolegle względem siebie i w pewnej odległości, a ich powierzchnie przewodzące zwrócone są do siebie. Do jednej z warstw podłożowych 1 przylega warstwa o grubości około $0,1 \text{ mm}$ złożona z dwóch różnych materiałów kompozytowych 3 i 6, które usytuowane są naprzemiennie i prostopadle do powierzchni warstwy podłożowej 1, przy czym jeden z materiałów kompozytowych 3 stanowi nanokrystaliczny siarczek kadmu, a drugi z materiałów kompozytowych 6 – nanokrystaliczny dwutlenek tytanu, oba z dodatkiem

aktywowanych nanorurek węglowych, na powierzchni których występują grupy karboksylowe. Na tę warstwę naniesiona jest warstwa polimeru jonowymennego 5 w postaci produktu o nazwie handlowej Nation™. Kolejną naniesioną warstwą jest elektrolit 4 w postaci mieszaniny, w skład której wchodzi: chlorek tridecyloamonometylowy tridecyloamonometylowy w postaci produktu o nazwie handlowej Aliquat 336 w ilości 8,529 g, surfaktant w postaci produktu o nazwie handlowej BRIJ™ 56 w ilości 6,690 g oraz jodek choliny w ilości 0,832 g, do której przylega druga warstwa podłożowa 2, o składzie identycznym jak warstwa podłożowa 1.

Zastrzeżenia patentowe

1. Hybrydowy element optoelektroniczny wykazujący efekt pamięci krótkotrwałej, **znamienny tym**, że składa się z dwóch warstw podłożowych przewodzących (1 i 2) transparentnych optycznie, usytuowanych zasadniczo równolegle względem siebie w pewnej odległości, w położeniu, w którym ich powierzchnie przewodzące zwrócone są do siebie, a pomiędzy nimi usytuowane są, co najmniej dwie warstwy: materiału kompozytowego (3, 6) i elektrolitu (4), przy czym, do co najmniej jednej z warstw podłożowych przewodzących (1, 2) przylega warstwa materiału kompozytowego (3, 6), stanowiącego nanokrystaliczny półprzewodnik szerokopasmowy z dodatkiem organicznych związków donorowo-akceptorowych, na której usytuowana jest warstwa elektrolitu (4), w skład której wchodzi ciecz jonowa, związki zwiększające lepkość oraz mediator redoksowy.

2. Hybrydowy element według zastrz. 1, **znamienny tym**, że pomiędzy warstwami materiału kompozytowego (3, 6) i elektrolitu (4) umieszczona jest warstwa polimeru jonowymennego (5).

3. Hybrydowy element według zastrz. 1 lub 2, **znamienny tym**, że obie warstwy podłożowe (1 i 2) wykonane są z materiału wybranego z grupy obejmującej: poli(tereftalan etylenu) z naniesioną warstwą tlenku cynowo-indowego, polianilinę i jej kopolimery, metale takie jak: złoto, srebro, miedź oraz tytan, a także grafen oraz inne struktury węglowe.

4. Hybrydowy element według zastrz. 1 lub 2, **znamienny tym**, że jako materiał półprzewodnikowy stosuje się związki kadmu, cynku, wolframu, wanadu lub tytanu.

5. Hybrydowy element według zastrz. 1 lub 2, **znamienny tym**, że jako organiczne związki akceptorowo-donorowe stosuje się materiały wybrane z grupy obejmującej: aktywowane nanorurki węglowe, wielopierścieniowe związki aromatyczne lub heteroaromatyczne, kopolimery aniliny, aminy aromatyczne.

6. Hybrydowy element według zastrz. 1 lub 2, **znamienny tym**, że jako ciecz jonową stosuje się sole organiczne zawierające kationy tetralkiloamoniowe i dialkiloimidazoliowe.

7. Hybrydowy element według zastrz. 1 lub 2, **znamienny tym**, że jako związki zwiększające lepkość stosuje się surfaktanty lub/i polimery.

8. Hybrydowy element według zastrz. 1 lub 2, **znamienny tym**, że jako mediator redoksowy stosuje się związki zawierające jony jodkowe.

Rysunki

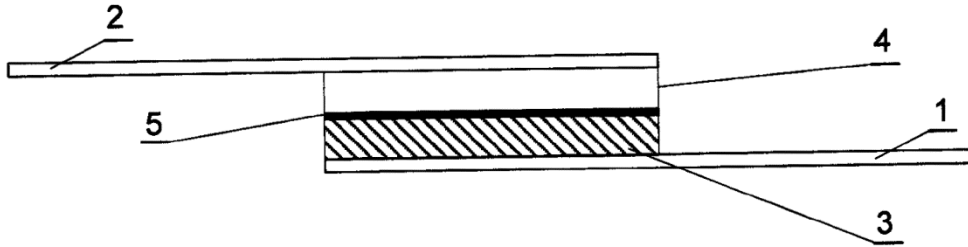


Fig. 1

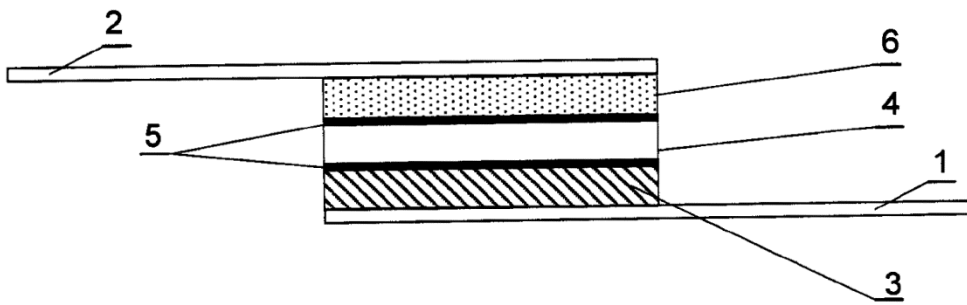


Fig. 2

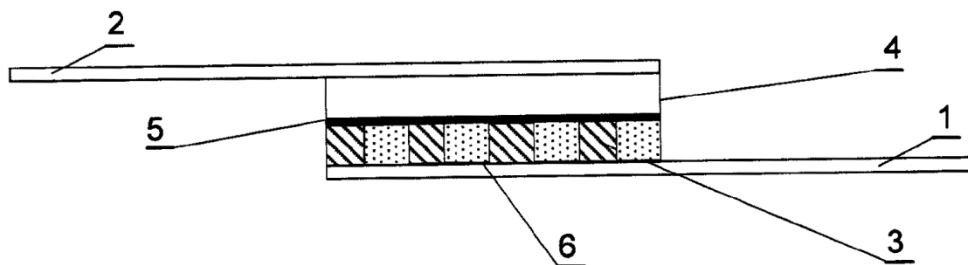


Fig. 3

