

分子电子学的研究目标和途径*

韦 钰

(东南大学, 南京)

摘要 本文阐明了继真空器件和半导体器件之后, 分子电子器件作为第三代器件将呈现于信息科学之中。这不仅是器件发展趋势所致, 也是基于进化求解原理的新一代计算系统发展的需要。文中提出了用分子电子器件构成的关联存贮器和网络模型; 并讨论了近期的研究目标与途径。

关键词 分子电子学; 分子器件; 分子工程; 分子计算系统; 关联存贮器

一、引言

1978年, 美国海军实验室的化学家卡特(F. L. Carter)首先提出了分子电子器件(MED: Molecular Electronic Devices)的概念。他建议用有机分子来构造一些逻辑电路单元, 这些单元可在分子尺度范围内进行信息处理, 并可望替代集成芯片, 用于冯·诺曼(Von Neumann)原理的计算系统中。他还认为在分子电子器件中存在着孤子机理和开关现象^[1]。当时在美国, 一部份科学家接受了卡特的设想, 还进而提出了生物芯片(Biochips)和生物计算机(Biocmputer)的构想。然而, 相当一部份科学家对此持怀疑态度, 认为是不切实际的空想。

几年之后, MED的概念先在英、日等国, 继而又在美国受到越来越多科学家的重视。发达国家先后把研究MED列入国家高科技研究计划。专门的会议、杂志和研究报道迅速增多。分子电子学已在世界范围内被确认为重要的前沿研究领域^[2]。

分子电子器件, 也可称作分子器件(MD), 是指应用有机材料(包括生物材料)在分子或超分子尺度范围内构成的有序系统。这些系统通过分子层次上的化学和物理作用, 完成信息的检测、处理、传输和存贮。分子电子学是多学科的交叉, 包括化学、生物、物理、材料科学和电子工程。它的远期研究目标是希望能研制出可构成计算系统的各类分子器件。近期的研究重点则应放在材料和制作工艺上, 并可望在下述方面获得应用: 基础研究的模型系统; 应用化学; 电子束刻蚀和光刻; 光和光电器件; 微波技术; 显示器件; 能量转换器件; 二维磁阵列; 人造生物膜; 传感器件; 半导体器件中的绝缘层和表面改性敷层等。

在分子电子学的起步阶段, 明确研究思路是十分重要的。本文明确阐明了分子器件作为第三代电子器件更适合于与新的计算原理(如神经网络计算系统和分子计算系统)相结

* 1990年3月12日收到。

合而发展,而不是如卡特所预期的,对现有芯片的置换。根据这一新的思路,文章探讨了材料和工艺的选择依据,首次给出了光电分子器件和分子关联存贮器的模型。总之,本文从器件与系统共同发展的角度出发,指出了分子电子学的研究途径和近期可能取得的进展。

二、第三代器件

在信息科学发展的历史上,两代电子器件——真空管和半导体器件起着十分重要的作用。如图 1 所示,爱迪生观察到二极管现象,标志着第一代器件纪元开始。对真空管的充满活力的研究活动一直持续到 50 年代。在此基础上发展了广播、通讯、雷达等模拟电路系统和技术。1946 年,冯·诺曼提出了运用“加法”的计算机原理。然而,当时研制成的第一台计算机 ENIAC,由于用的是真空管,体积过于庞大而不实用。直至 1948 年,巴丁(J. Bardeen)等研制成半导体三极管,第二代器件登上了历史舞台,继而又发展了集成电路,才使数字电路和计算机技术的飞速发展和普遍应用成为可能。

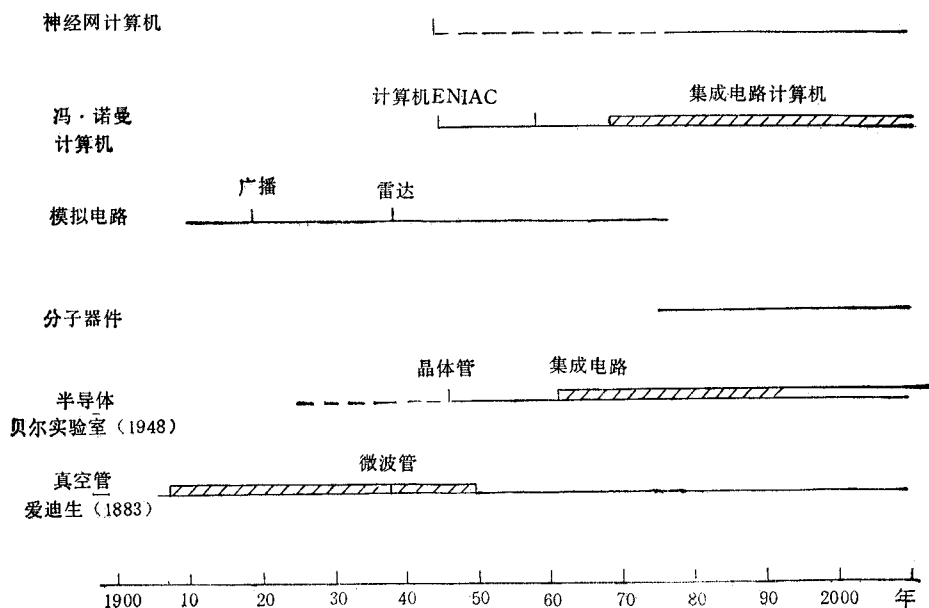


图 1 三代器件和电路发展年代图

现有的数字计算机用于确定问题的科学计算时十分有效,但在模拟人的智能和知觉时却很不成功。日本第五代计算机的研制并未收到预期的效果,人们转而注意进化求解的原理。因此,40 年代就开始研究的神经网络计算模型,到 80 年代出现了第二次研究高潮。目前已提出的神经网络模型远不是智能计算机的终极形式,但它在集约式决策和内容关联存贮上与传统的计算机有本质的区别^[3]。在神经网络计算系统的硬件实现和性能提高上,人们已明显感到了现有集成电路的局限性,这就预示着新一代器件的出现。

为什么我们要考虑分子器件? 是早期卡特提出的缩小尺寸和加快开关速度吗? 诚然, 上述目的是可能达到的, 但我们认为那不是必须研制分子器件的根本原因。单个分子的尺寸可以小于 1nm^3 , 但从统计力学的观点考虑, 单个分子不能单独作为一个功能单元。此外, 考虑到分子器件与外电路的连接, 它的输入和输出单元的尺寸大致应在 $100\text{--}500\text{nm}^2$ 范围, 相应于光的四分之一至一个波长, 是光点容易聚焦的尺寸, 包含着 10^4 个以上的分子。而分子器件中的开关速度可以差别很大: 质子通过膜的输运速度约为 10^{-3}m/s ; 花菁分子中能量的转移时间约为 10^{-9}s ; 电荷转移发生在 $10^{-11}\text{--}10^{-13}\text{s}$ 。后者的速度快于现有芯片的开关速度。但是超导材料和三维量子阱的运用还有可能提高现有芯片的速度。

我们认为, 分子器件最有吸引力的优点是如下四个方面:

(1) 基于有机材料的特性和结构变化的多样性, 容易实现分子间的连接, 特别是可以用外加信号控制和改变这种连接。这是构造进化求解原理计算系统所最希望有的特性, 而又是集成芯片的局限之处。

(2) 分子器件制作时采用组装式技术, 可以克服现有体加工工艺中存在的亚微米障碍, 极限情况下, 能达到单个分子的精细结构。

(3) 传感器可以与器件制作在一起, 特别是可以包含化学传感器和生物传感器。

(4) 分子器件可以包含化学的信息处理过程, 又易于与生物体兼容, 这就为仿生信息系统的研制提供了更多的可能性。

总之, 信息科学发展至今日, 正处于需要寻找新的计算原理和与之相适应的新一代器件的阶段, 给科学家和工程师们提供了施展才华的难得机会。分子电子器件是第三代器件的有力候选者, 对它的研究应密切结合神经网络和分子计算系统进行, 而不是停留在对冯·诺曼机所需器件的替代上。

三、材料和制造技术

在任何新器件研制中, 材料和制造技术是十分重要的, 半导体器件的发展史明显地表明了这一点。当前, 在分子器件的研究中, 对材料和工艺的选择还处于摸索阶段, 甚至还没有确定的方向。其主要原因在于对器件和电路系统模型尚缺少研究, 因而提不出对材料明确的要求。可见在材料的选择上需要不同学科的配合。根据我们在下面提出的器件和系统模型, 认为近期应注意有机共轭分子材料, 集中研究光照下其能量和电荷转移过程。

分子器件要求形成多种分子的有序结构, 即不同分子在同一层中排列成有序的单分子层, 然后再将不同的单分子层组装成三维有序的超分子结构。目前可供选择的制造技术主要有 LB (Langmuir-Blodgett) 技术、SA (Self-Assembly) 技术、分子操作技术和生物自装配技术等。

LB 技术被认为是最可取的方法^[4]。LB 膜沉积的层数不同, 其厚度在几个纳米到几百纳米范围内都可以精确控制。在致密的 LB 膜中, 每个分子占有的面积为零点几到几平方纳米, 不同种类的分子都具有确定的数值。从可精细控制形成三维有序超分子结构

方面考虑, LB 技术是有显著优点的。

LB 膜曾被看作是完美的,但深入研究以后,发现它仍具有针孔、光学相位缺陷、晶粒边界、微褶皱边界等^[1]。制膜过程很难控制,所形成系统的热稳定性和机械稳定性都不能满足实际应用的要求。为了解决上述问题还需要做许多理论和实验工作。在这以前,首先应对下述问题求得较清楚的认识:

(1) 目前所使用的测量方法和设备,特别是在线监测设备和低分辨率的成像设备,能否保证制作 LB 膜的可控性和重覆性;以及能否提供足够的数据进行膜的定征。

(2) LB 膜中分子之间靠范德瓦耳力形成的物理键连结,它能否满足实用中稳定性的要求,还是最终仍然需要在分子间形成共价键?

(3) 如果我们要研究分子尺度范围内发生的过程,如何保证被研究系统不受尘埃和微生物的污染,对于制作和测试环境应具备什么条件?

(4) 对于特定的应用,什么是我们应该追求的结构参量,包括均匀度的要求?

在实验工作中,为满足对系统坚固性和稳定性的要求,正致力于把 LB 技术和聚合技术结合使用。SA 是改善分子系统稳定性的另一条途径,但能组装的分子种类和层数还很有限,我们在制作生物传感器薄膜时就采用了这种方法^[6,7]。分子操作利用 STM 和纳米技术对单个分子进行搬动,还无法用于实验系统的装配^[8]。至于生物分子自组装技术,在分子器件刚刚提出时,就有人申请了专利,但看来不是近期所能实现的。为了能系统地研究结构与功能的关系,从分子器件研究工作开始,我们就使用了计算机辅助分子设计的技术。建立了有关材料的结构——功能数据库,并自行研制了接口、显示和分子操作软件,随着实验工作的深入,逐步积累了模拟实验过程的程序和理论计算模型,为材料的选择和合成提供了有力的研究工具。图 2 中给出了该系统的结构方框图,据我们所知,这是分子电子学研究领域里首先建立的系统^[9]。

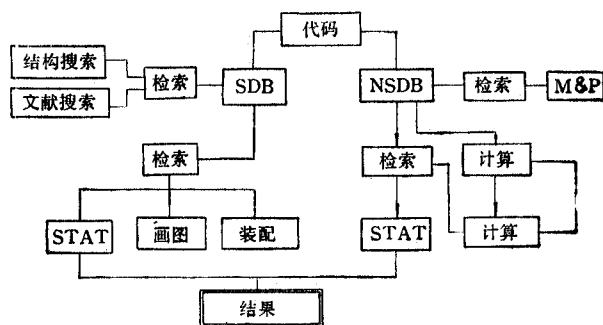


图 2 用于分子设计的数据库和系统

STAT 是统计模式识别, SDB 是结构数据库, NSDB 是非结构数据库, M&P 是模型和预演

四、分子光电器件模型

近年来,光和光电器件在通讯和计算机系统的重要性日益增大。从最初组合应用

于电子信息处理,逐渐扩展到光纤通讯和光计算机范围。基于分子器件结构的精细和有机材料的非线性,分子光电器件是值得重视的分子器件。一些初步的实验结果是令人鼓舞的^[10]。

根据在生物和化学领域里已经获得的大量实验结果,特别是库恩(Kuhn)和默比乌斯(Meboius)研究组的出色工作^[11-14]。我们提出了下述分子光电器件的模型。

染料分子在光驱动下可以产生能量和电荷转移过程。选择不同的染料分子,可以在很宽的频率范围内改变吸收光谱和荧光发射光谱。用LB技术可以制作图3所示的多层膜结构。花菁分子层D作为给体,它在紫外线照射下将产生电荷分离过程。受激电子将跃迁过势垒或借隧道效应穿过势垒,流到分子导线层W₁和W₂。此过程可在几皮秒内完成。电子继续流动,经受体分子层A到达带正电的电极A'。D'是带负电的电极,提供电子。上述过程可以用公式表达如下:

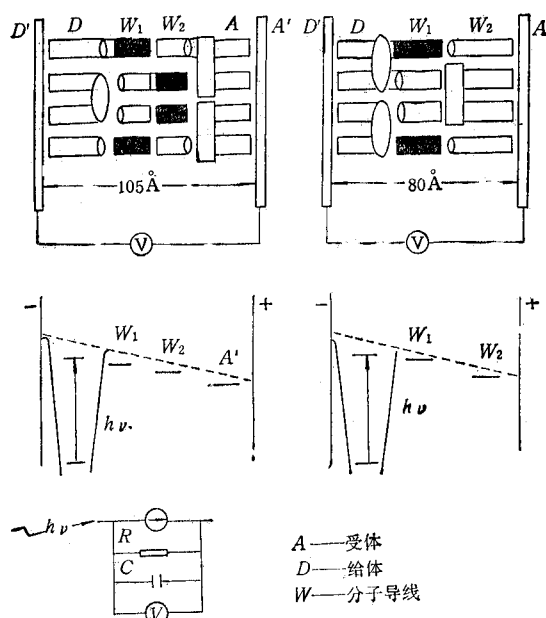
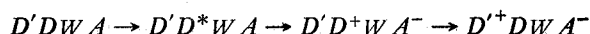


图3 光驱动分子开关

实验已观察到,受激光电流的大小与多层结构的尺寸关系很大。D与A之间的距离有确定的范围。在D与A之间插入分子导线层W₁和W₂以后,光电流*i*可增加一个数量级。光电流*i*正比于光强*I_h*,而log*i*与电压*V*的平方成正比。在*V*为1.6V时,*i*为10⁻⁸—10⁻¹¹A/cm²。图3的结构可看作是一种光开关或光电二极管。如果电极A'也是透光的,光可从两面交替射入,而且D与A的作用可以互换,就可以构成双向分子光开关。

如图4所示,运用适当的电反馈,改变供电电压,或运用光电变换控制光照强度,都可以使上述分子开关进入双稳态。有些染料分子的受激荧光谱与吸收谱重合。利用这一特性,可构成光反馈的双稳态器件、光级联器件和光谐振器件。这些器件的模型亦示于图4。

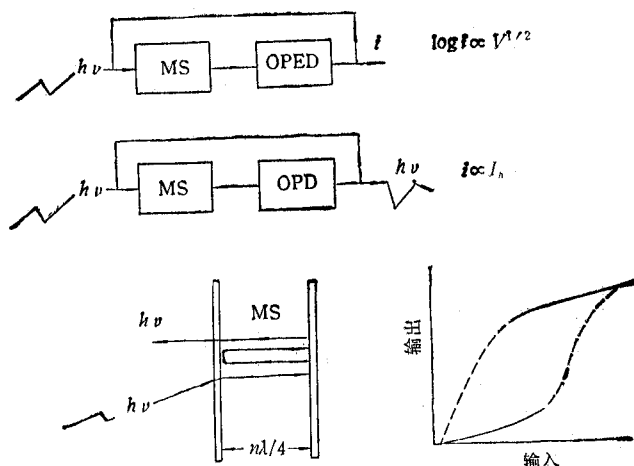


图4 分子开关形成的双稳态器件

(MS 是分子开关, OPED 是光电器件, OPD 是光学器件)

为实现上述分子器件,还需要进行进一步的实验和理论研究工作。用花菁分子获得的光电流比暗电流还小几个数量级,不设法增大光电流,反馈很难实现。我们最近在 Cu-TCNQ 结构上获得了 $10^{-6}\text{A}/\text{cm}^2$ 的光电流,进展是令人鼓舞的。此外,为了提高开关速度,应使激发后的电子尽快流动,而不停留在受体处。理论上需要研究的问题就更多了。详细的理论模型,至今未见有报道。

五、分子计算机模型

分子计算机是由分子功能单元构成的,完成特定信息处理功能的系统。它在不同程度上模拟生物的神经系统,包括神经元和网络连接。目前人工神经网络计算系统,可看作是神经元取简单 M-P 模型时,分子计算机的一种特例。分子计算机可望实现信息的并行处理,具有传感功能和实现进化求解工作原理。

图5中给出了我们提出的分子关联存贮器的一种模型,也可看作是实现模式识别功能的一种简单的分子计算机。它包括两个分子光电开关阵列 P 和 S 。 P 和 S 由给体和受体构成的多层膜构成,具有信息存贮和处理功能。可以用半导体器件来提供功率和完成反馈。阵列 P 和 S 分别对不同频率的光输入产生光电效应。光电流经 P 和 S 间置放的金属透光膜或二维有机导电膜导出。 P 和 S 的工作原理已在上节中给出。此关联存贮器的输入为频率不同的两束光,可以从一个方向,也可以从两个方向射入。输出可用直接显示或用激光束阅读。输入和输出光路系统可根据需要选用透镜。

频率为 f 的输入光束按照与欲识别的模式相对应的强度分布照射到阵列 P 上, P 阵列中某些单元受到光照,但不产生光电流,或基本不发生电荷转移过程。适当控制供电电压就可以做到这一点。另一束光携带着具有噪声干扰的不完整的图象输入信号,它照射

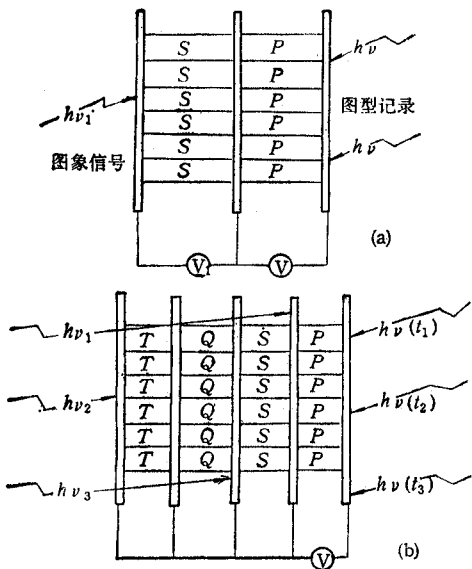


图5 分子关联存储器模型

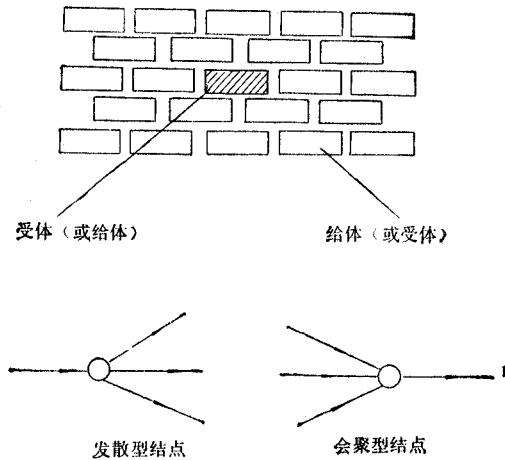


图6 分子电子器件构成的结点模型

到阵列 S 上。阵列 S 中被照射的分子单元将发生光激发下的电荷转移过程,产生的光电流经中间层导出,从而使 P 阵列的供电电压改变,使 P 中已受到频率 f 光照射的单元发生电荷转移过程,其荧光猝灭,从而显示出欲识别的模式。这种识别过程可以不受信号噪声或信号不完全的影响。但中间层为普通导电膜时,可分辨的模式有限;中间层具有二维网络特性时,则可识别的模式数可以增加。图 5(b) 表示的是扩展到多阵列的模型,其中 P 仍作为输出阵列, T , Q 和 S 分别接收不同的信号,这样的结构可增加识别模式的数目。

运用有机分子的连接特性,可以构成有大量连接分支的会聚或发散结点,而且具有各向异性的网络特性。这些连接、结点和网络的等效特性可依输入信号变化而改变。这样的器件和系统是现有集成芯片无法实现的,而是研制神经网络计算系统所期望的。为了说明分子器件的这种能力,我们以 J 聚体为例,提出图 6 和图 7 中的网络和结点模型。

在形成花菁分子的 LB 膜时,如掺入适当的其他分子,可以得到 J 聚体的 LB 膜。如图 6 所示, J 聚体具有沿膜表面的横向导电性,其中给体分子和受体分子之比可达到 $10^4:1$ 。也就是说, 10^4 个给体分子受到光激励后,可以将能量向 1 个受体转移,这就可看作是会聚型的结点。改变入射光的频率,花菁分子作为给体和受体的功能是可以改变的,可改变为一个给体对 10^4 个受体,变成了发散型结点。这样,同一结构在简单改变输入光束频率时,可以具有可互换的 10^4 比 1 会聚网络和 1 比 10^4 的发散网络特性。

利用 J 聚体的特性还可以构造出不同的网络单元。图 7 中,如果入射光的频率 f 与给体分子 D_1 的吸收光谱相对应,在 D_1 和 A_1 间将产生电子转移。如果入射光的频率改变为分子 E_D 的吸收频率,在 E_D 和 E_A 间沿 J 聚体产生能量转移,继而使给体分子 D_2 受激,最终在 D_2 和 A_2 间产生电子转移。这再次说明改变输入信号的频率,可以方便地改变网络的特性,这就为仿生神经网络计算系统的研制提供了新的可能。

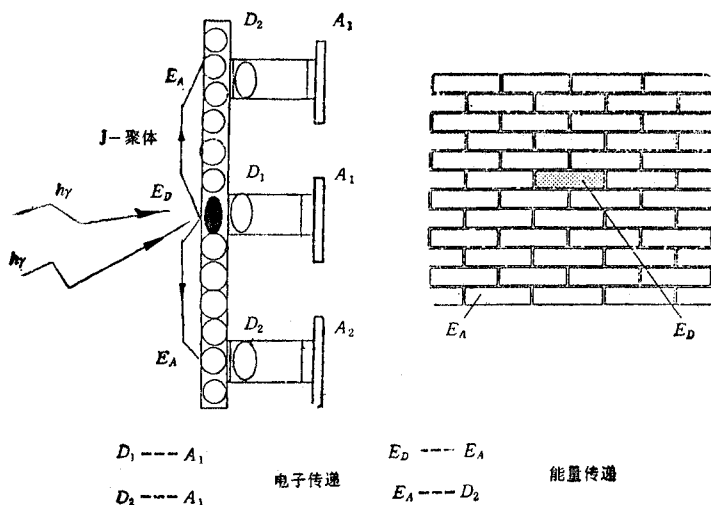


图7 可变网络模型

六、结 论

我们相信新一代的器件将是分子器件,即将在分子尺度范围内进行信息处理。这种分子器件的研究将和新一代计算系统的研究相伴进行。我们已经摸索出一条比较清晰的研究思路。但是,目前还不清楚最终应选用什么材料,采用何种技术。现在,我们面对的问题远比能回答的多。

根据我们实验室和文献上已经发表的实验结果,本文提出了一些分子器件和分子计算系统的模型,并讨论了实现它们的可能性。虽然,还需进一步的实验验证和理论分析,但是我们希望这些构想可以引起更多科学家对分子器件的研究兴趣。

作者感谢东南大学分子和生物分子电子学实验室的全体研究人员。他们在国家自然科学基金委员会支持下所做的出色的研究工作是本文形成的基础。

1989 年作者受西德洪堡基金会邀请和资助在西德讲学两个月。在此期间,默比乌斯(Moebius)博士、默尔瓦尔德(Moelwald)、杜林(Doering)和施密特(Schmidt)教授向作者提供了大量实验资料,并进行了有益的讨论,在此一并表示感谢。

参 考 文 献

- [1] F. L. Carter (Ed), Molecular Electronic Devices, Marcel Dekker, New York, (1982).
- [2] 韦钰,万遂人,大自然探索,6(1987)1,11—17.
- [3] J. J. Hopfield, Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A., 79(1982), 2554—2558.
- [4] 林慈,韦钰,南京工学院学报,18(1988)4,1—14.
- [5] Y. Wei, et al., Proc. of 11th IEEE Conf. Eng. Med. Bio., Nov. (1989), Seattle, 1370.
- [6] R. Maoz, et al., J. de chi. Phys., 85(1988) 11/12, 1059—1065.
- [7] 陆斌,韦钰,传感技术学报,2(1989)4,28—34.

- [8] A. Aviram, Proc. of 11th IEEE Conf. Eng Med. Bio., Nov. (1989), Seattle, 1385—1386.
- [9] 李光, 艾竹茗, 韦钰, 第一届分子电子器件研讨会文集, 1989 年 11 月, 南京, 58—61.
- [10] G. G. Roberts, et al., *J. de chi. Phys.*, **85**(1988) 11/12, 1093—1097.
- [11] H. Kuhn, et al., in *Physical Methods of Chemistry*, Vol. 1, 3B, A. Weissberger and B. Rossiter (Eds), John Willey & Sons Ins, New York, (1972), 577—640.
- [12] V. Schoelev, et al., *J. chem. Phys.*, **61**(1972) 12, 5009—5016.
- [13] K-P Seefeld, et al., *Helvetica Chemica ACTA*, **60**(1977) 8, 2608—2632.
- [14] D. Moebius, *Kinetics of Nonhomogeneous Processes*, chap. 10, G. R. Freeman (Ed), John Willey & Sons Ins., New York, (1987), 533—573.

THE OBJECTS AND WAYS OF RESEARCH ON MOLECULAR ELECTRONICS

Wei Yu

(Southeast University, Nanjing)

Abstract This paper is intended to explain that Molecular Electronic Device (MED) as the third generation devices following vacuum valves and semiconductors will take part in information science on accounting of the development not only of devices but also of new computing systems based on evolution principle. Some models of associative memories and networks built from MED are proposed. The objects and ways to develop MED in the near future are also discussed.

Key words Molecular electronics; Molecular devices; Molecular engineering; Molecular computing system; Associative memory