

# 光电子学与光电子产业专题系列介绍

## 超分子光化学与有机光电功能材料

王 夺 元

(中国科学院感光化学研究所,北京 100101)

本文介绍了超分子光化学及其在高技术中的潜在应用。着重描述了光化学分子器件及双稳态分子的设计,这是元、器件微型化发展的必然趋势和解决途径。讨论了超分子光化学体系用作高效光能转化材料、有机非线性光学材料、超高密度分子存储材料的最新发展动向。超分子光化学作为一门迅速兴起的多学科交叉的前沿学科正受到人们极大的关注。

很多科学家认为,如果说 20 世纪是电子产品时代,那么 21 世纪则是光子产品时代。社会的信息化需要高效率的信息传送、记录、转换、处理和再生等新技术。目前在传送、存储和计算机等领域中已开始从电时代转向光时代。一些用于实现高速全光通讯、超高密度光存储及高速大容量全光计算机等的光响应功能材料崭露头角<sup>[1]</sup>。诸如,制造分子电子器件所需精确长度的分子导线、对多种波长快速响应( $10^{-12}$ s)的分子开关、超高密度存储容量( $10^{11}$ bits/cm<sup>2</sup>)的分子存储器等均需要分子水平的有机光功能材料来承担。这些光功能材料已不是简单的有机分子了,而是具有多种功能的分子组合体。上述问题的解决都与光化学有密切关系,均需要利用光化学原理才能制造这些高集成化、高存储容量和高速化的新功能元件。因此,利用光诱导和光直接产生的各种效应开拓的光电功能材料受到人们极大的关注,这正是超分子光化学所肩负的重任<sup>[2]</sup>。

### 一、超分子光化学在毫微技术中崭露锋芒

虽然近十几年来微电子学、微细加工技术及光刻蚀材料取得巨大进步,使超大规模集成技术迅速发展,制备  $10\mu\text{m}$  大小的集成电路已成常规工艺。目前正在开发 64 兆位的半导体存储器,其加工线宽在  $0.1\text{--}0.2\mu\text{m}$ , 这将是现

行微细加工技术的极限。然而,提高集成度,缩小元件尺寸的努力仍在向前发展以适应智能化计算机发展的需要。有人预测<sup>[3]</sup>,到 2020 年时集成电路中单个元件的尺寸将小至纳米级( $10^{-9}\text{m}$ )即进入分子水平,如图 1 所示。

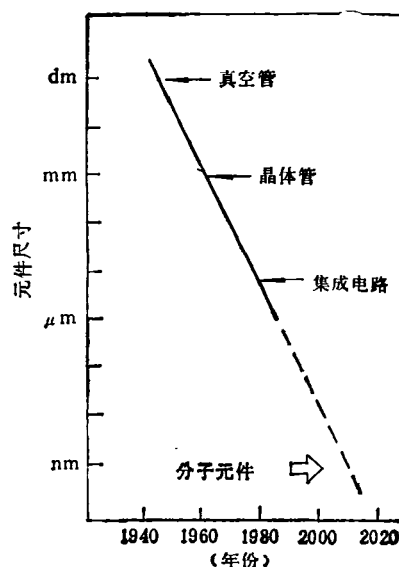


图 1 元件小型化的趋势

这样小的元件尺寸是以无机材料为基础的半导体器件无法逾越的鸿沟,取而代之的将是使用可以小至单个分子的有机分子元件。由单个分子承担集成电路中单个元件功能的可能性在分子生物学中已得到证明,诸如在绿色植物中的光合作用以及动物的视觉过程均是在分子水平上发生的高效光化学过程。由活体组织完成的如此复杂的光生物功能即是由有机分子来

执行的。因此，复制生物体系的特殊功能就成为化学家设计、合成人工体系的重要奋斗目标<sup>[4]</sup>。

在我们日常生活中广泛使用“器件”这样一个概念，它是由经专门设计的具有不同功能的各种元件经过组装后可完成某些特定的更复杂功能的组件，若将宏观器件的概念扩展到分子水平上，就形成分子器件。实现人工分子器件的程序是，首先制备具有不同功能的有机分子元件，然后根据特定需要将它们组装成组件，再使大量的组件有序排列形成宏观的微型器件，从而可完成更复杂的动作，这就是所谓的超分子体系。以光为驱动力者称做光化学超分子体系，它可以执行定向电子转移、电子能量迁移、能量的上转换（反斯托克斯现象）以及分子开关、分子记忆等单个分子所不具备的功能。这样利用超分子光化学过程将在分子水平上完成半导体器件无法执行的功能，这就形成了光化学分子器件。

## 二、光化学分子器件的设计与双稳态分子

探索在分子水平上实现电子学信息的产生、传输、存储、记忆等是当前世界上活跃的多学科交叉的研究领域，从 80 年代初兴起了有机分子电子器件 (MED) 的研究<sup>[5]</sup>，而光化学分子器件是其中活跃的研究对象。一个光化学分子器件至少包括三部分：(1) 分子导线；(2) 执行特定动作的有机功能分子，如对光敏感分子和可发生光异构的分子；(3) 超分子的组装和有序排列。要使分子和电路元件一样地工作，分子间的连接线必须做成和分子同样大小，其中分子导线由高度共轭的有机聚合物分子构成，例如，硫氮聚合物、反式聚乙炔、聚对亚苯等。最近美国科学家利用多并苯醌亚胺合成出长度为 3.06, 5.28, 7.50nm 的线性分子导线，其长度可精确控制，这在毫微技术中是一个重大进展；而执行逻辑功能的分子元件，诸如分子开关、分子存储器则主要由具有双稳态特性的

物理

有机分子来承担 (表 1)。

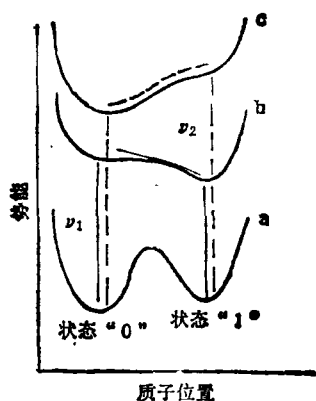
表 1 光化学分子器件中的主要功能分子元件

分子元件	功能
能量转移光敏剂	吸光—供给能量
电子转移光敏剂	吸光—接受电子—给出电子 吸光—给出电子—接受电子
可发生光异构的分子	吸光—光异构化
可发光的分子	吸光—发光
可转运能量或电子的分子	接受能量(电子)—传递能量(电子)
能量陷阱	接受能量—发光
能量上转换分子	接受能量—再接受能量—发光
电子库	接受电子—再接受电子—给出电子
分子支撑体	控制分子构型
分子导线	分子元件间的连接

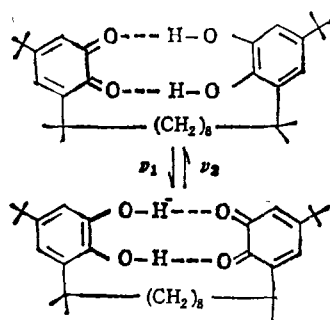
因此，寻找或人工合成具有双稳态特性的有机分子就成为研制分子器件的关键步骤之一。用分子导线将功能分子连接组装成超分子并进行有序排列，诸如电极表面多层吸附、Langmuir-Blaggett (LB) 膜或双层类脂膜有序多层单分子排列或液晶分子的有序排列等则是更为复杂的分子工程学问题。

双稳态分子是一类在基态具有两种不同最小能量状态的分子，两种状态不受隧道效应或热扰动作用的影响，只在适当外力作用下两种状态才发生可逆变化，满足以二进制系统“0”与“1”两种状态的要求，从而实现在分子水平上的开关功能。

图 2 给出了利用光驱动分子开关原理图<sup>[6]</sup>。这是一个相对于质子位置变化的具有三个势能面的状态图，最下面的曲线 a 代表具有不同最小能量的两种状态“0”和“1”的分子的基态；上面的两条曲线 b、c 分别代表两种不同的被激发的分子状态。状态“0”经辐照频率  $\nu_1(0 \rightarrow 1)$  作用，依据 Frank-Condor 原理被激发至较低能量状态的激发态 b，在此势能面上经振动弛豫，改变了质子的位置形成状态“1”的低能激发态，然后经荧光衰变回到它的基态，开关接通，如实线箭头所示路径。其逆过程为状态“1”经较高能量的辐照频率  $\nu_2(1 \rightarrow 0)$  作用，达到高能级的激发态 c，产生电子激发态的分



(a)



(b)

图2 (a) 分子开关原理; (b) 半醌分子开关

子在相应势能面上经过能量弛豫回到状态“0”的基态,重新关闭电路,如虚线箭头所示。这样用光化学的方法为实现分子开关提供了新途径。虽然使有机分子产生双稳态特性还可以利用电、磁、热、机械等多种方法,但用光为驱动力者最为有效,选择性强,可变范围大。诸如,光异构化、光致质子转移,光诱导氢键平衡、光致分子构象变化、光致电子转移等均可形成双稳态分子。一个代表性的例子是将茜酮分子分散在聚乙烯醇中,利用光诱导氢键缔合和解离平衡过程形成双稳态结构<sup>[7]</sup>,茜酮分子在可见光范围内有一个低能量激发单重态的跃迁。当以低浓度( $\sim 10^{-3}$  mol/mol)的茜酮分子掺入聚乙烯醇中时,出现了可逆的光致质子转移过程,在低温下(20K)可观察到吸收带 $\lambda_{max}$  510nm蓝移,这是由于分子内氢键断裂所致,若再用400nm的光照射又可复原,这为形成双稳态结

构提供了条件,有可能做成分子开关。依据类似的原理,美国人已设计和人工合成了一种半醌分子开关元件<sup>[8]</sup>,如图2(b)所示。这些均为制备光电功能材料奠定了理论基础。

### 三、超分子体系与高效有机光电转换材料

自然界中存在着一个十分有效的光能转换体系,这就是人们熟悉的绿色植物的光合作用,但只是在近20年内随着激光技术和现代分析仪器的的发展,才有可能比较清楚地了解光合作用的化学本质。联邦德国三位科学家成功地分离了光合色素蛋白复合体,并用X射线结构分析方法确定了它们的结构,为此他们荣获1988年度诺贝尔奖金化学奖,首次揭示了光合作用的奥秘,原来这是一个排列有序的超分子体系。于是各种新的人工模拟光合作用反应中心的模型如雨后春笋般地不断提出。最有代表性的是以美国亚利桑那大学为代表的国际合作集体合成的胡萝卜素(c)-卟啉(P)-苯醌(Q)超分子体系<sup>[9]</sup>(见图3),有效地模拟了光合作用原初电荷分离过程,用调制激光使卟啉分子激发,在不到100ps内发生电子转移,产生最初的电荷分离,形成 $C-P^+-Q^-$ 自由基离子对;随后发生第二次电子转移,由胡萝卜素将电子传给卟啉的自由基阳离子,实现可控电荷有效分离,形成 $C^+-P-Q^-$ ,这种电荷分离状态的寿命可长达3 $\mu$ s甚至更长,量子效率为25%,这些潜在的能量有被利用的可能。1987年由北大西洋公约组织主持,在意大利召开了超分子组合体系中光致电荷分离与能量迁移最新进展讨论会,目的就是研究设计分子组合体,以便有效地获得光致电荷分离、定向传输与能量迁移的功能,为高效光电转换新材料提供理论指导。最近,亚利桑那研究集体在人工模拟光合作用光能转换方面又上了一个新台阶。新的模型体系包括一个多聚类胡萝卜素、两个卟啉环、两个苯醌基,组装成超分子,这一模型体系就更接近光合色素蛋白复合体的结构,其电荷分离的量子产率

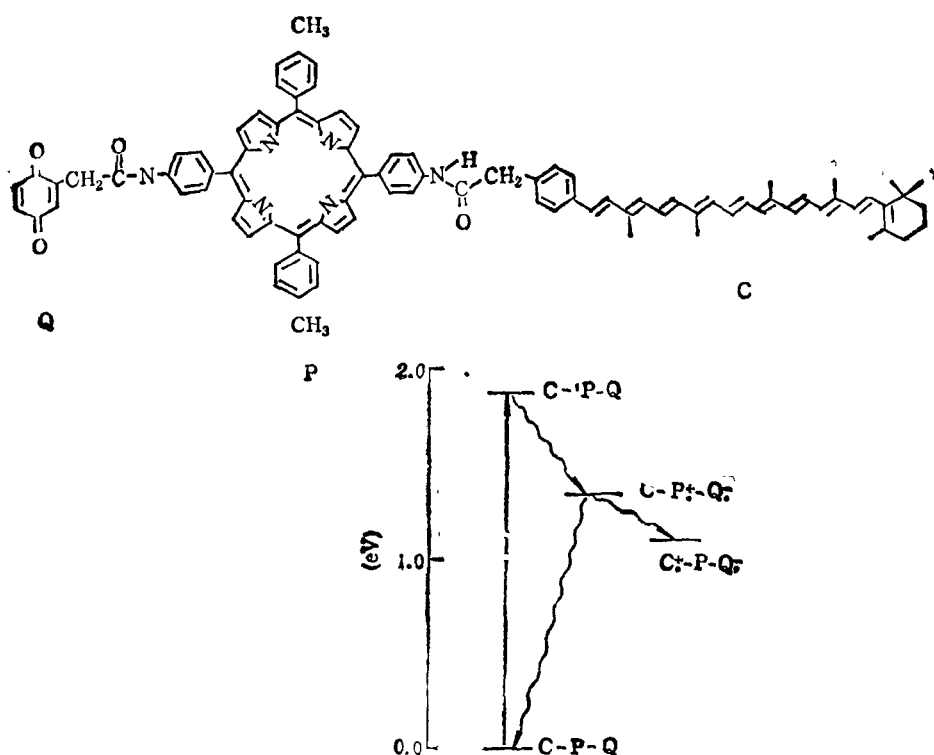


图3 C-P-Q 超分子及其模拟光化作用原初电荷分离过程

高达 83%，电荷分离状态的寿命长达  $55 \mu\text{s}$ ，储存的能量为初始激发能量的  $\frac{1}{2}$  以上，成为一个高效人工光能转化体系。因此，系统研究超分子体系的光化学过程，可以有效地指导设计、制备高效光电转换功能材料。

#### 四、超分子体系的非线性光学特性

在强激光作用下，许多有机分子表现了突出的非线性光学特性。有机分子的非线性光学效应起源于非定域的  $\pi$  共轭电子体系，直接与电子从基态到电子激发态的激发过程有关。通常，有机分子基态的永久偶极较小，激发态的永久偶极较大，其激发态的跃迁偶极矩显著增大，这就为有机分子具有突出的非线性光学性质提供了条件。有机化合物作为非线性光学材料具有许多无机材料难以相比的优点。若以表征非线性光学性质的宏观二次超极化率  $\chi^{(2)}$  值的大小进行比较，可归纳成如下几点：(1) 有机化合物的非线性光学系数比已得到并实用的

物理

无机晶体如铌酸锂等大 1—2 个数量级；(2) 有机化合物的非线性光学效应仅与电子激发过程有关，其本征开关时间可短至  $10^{-14}\text{s}$ ，而无机晶体的开关时间要受晶格振动激发时间的限制，比有机分子慢 100 多倍；(3) 在强激光作用下，无机晶体因离子振动引起能量损失甚至晶体结构的破坏，而有机化合物的光学损伤阈值较高，表现出较高的稳定性；(4) 有较好的加工性能，有机化合物除了可获得晶体外，还可加工成薄膜或纤维等多种形态的材料。最近，利用 LB 膜技术制成了取向有序的微晶薄膜材料，克服了某些晶体具有反演中心使宏观非线性二次超极化率  $\chi^{(2)}$  为零的缺点<sup>[10]</sup>。

许多超分子体系，特别是联结有电子给体-受体的具有非定域  $\pi$  电子的有机分子，它们不具有对称中心，在激光诱导下很容易发生电荷定向移动和分离，从而产生很大的偶极矩变化，这些为产生较高的二次谐波效应，三次谐波效应、光折变甚至光学双稳效应提供了可选择的条件，为寻找高灵敏、快速的光响应功能材料拓

宽了研究领域<sup>[11]</sup>。因此,近年来有机非线性光学及其材料的研究受到了极大关注。其中具有代表性的有机非线性化合物是带有手性基团的硝基苯胺衍生物(MAP)<sup>[12]</sup>,这类分子不具有对称中心,含有 $\pi$ 共轭电子体系,并有分子内发生电荷转移的特性,从而具备了获取最大二次谐波效应的条件,是目前研究得较充分的一类有机非线性光学材料。此外,4-硝基-4'-18 烷氨基偶氮苯也是一类具有较大非线性光学效应

的分子晶体。利用分子中引入的长碳链结构,采用 LB 模技术已成功地制成了分子取向有序的微晶薄膜,在表面分子密度为  $3 \times 10^{14}/\text{cm}^2$  和膜厚 20—30 Å 条件下,测得

$$\chi^{(2)} = 2.8 - 4.2 \times 10^{-8} \text{esu}$$

与铌酸锂晶体的  $\chi^{(2)}$  值在同一数量级上<sup>[13]</sup>。最近,有人设计了在光诱导下可发生扭转变形的分子内电荷转移分子(TICT)<sup>[14]</sup>(见图4)。

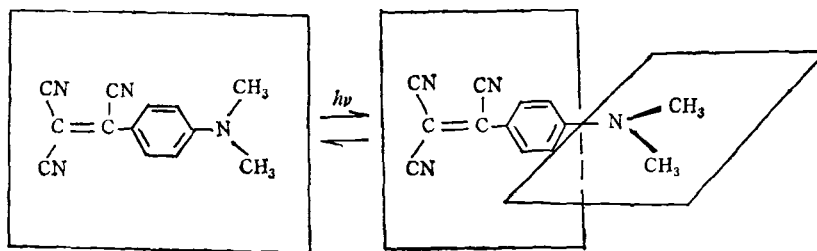


图4 光诱导的分子内电荷转移分子(TICT)

利用它们能产生较大的激发态偶极矩差和最大限度的电荷分离来获取更大的非线性光学效应。实验测得图示化合物在溶液中的三阶谐波效应达到了  $\chi^{(3)} \sim 10^{-9} \text{esu}$  的数量级,显示出很强的非线性光学特性,这一特性有着光明的应用前景。目前的主要问题是寻找能生长良好晶体的具有非线性光学特性的有机化合物或制备薄膜的方法,以提供可用于器件上的实用材料。

### 五、光化学烧孔(PHB)与分子存储材料

在目前的光存储技术中,由于光的衍射限制,使其存储密度的上限不会超过  $10^8 \text{bits}/\text{cm}^2$ ,这样 1bit 所占空间大约含有  $10^6$  个分子。如果能将一个分子用作 1bit 的存储元件,就可能使存储密度提高  $10^6$  倍。为了实现分子存储,除了要求材料的稳定性外,还要求灵敏的检测技术以选择性地识别变化了的分子。随着激光技术的发展,利用连续波泵浦的可调谐染料激光器已能产生线宽小于 1MHz 的辐射,这种高光

谱分辨率的光谱技术为研究分子水平的光存储提供了条件。一种称作光化学烧孔(Photochemical Hole Burning)的超高密度信息记录材料及其相应技术正受到人们的高度重视<sup>[14]</sup>。光化学烧孔就是用激光诱导的光化学反应在分子水平上直接记录、读出和擦除信息的新体系,其工作原理是光反应性分子在非均匀介质中所处周围环境的不同,会在能量分布上表现出差异,从而形成一个宽带吸收光谱,称作非均匀吸收谱带,半宽度  $\Gamma$ ,即为非均匀线宽(见图5)。

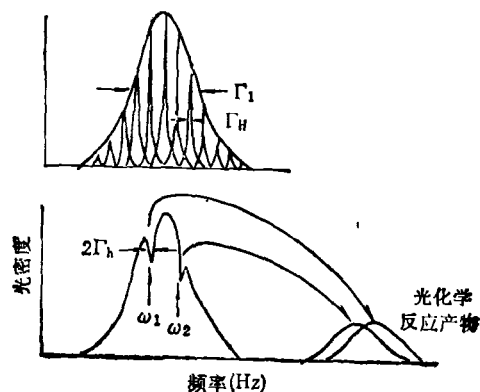


图5 光化学烧孔原理图

它是由许多带宽为  $\Gamma_i$  的均匀窄谱带组成, 每一个窄带对应一群能量相近的分子。若应用调制激光技术, 控制半宽很窄的激光束在同一非均匀光谱带上按频率扫描, 就会出现频率  $\omega_1$  的激光束与相应能量的分子群发生谐振, 在很小范围内引起光化学反应(光异构化、光分解、光加成、电子转移等) 而周围大部分分子保持原状, 结果发生了反应的部位光密度降低, 即在吸收谱带上出现光谱孔, 故称作光化学烧孔。改变激光频率  $\omega_n$ , 光谱孔就出现在不同  $\omega_n$  的位置上, 表现出反应具有位置选择性。如果以在某一频率处有孔或无孔分别表示信息的“1”和“0”, 就可以在一个非均匀谱带上记录许许多多按频率分布的编码孔, 这就增加了一个频率维的存储空间, 从而大大提高了光信息存储容量。一般, 对应一个能量状态大约含有  $10^3$  个分子, 按这样的分辨能力, 可在通常一个记录光斑中通过对光的频率扫描即可实现多重记录信息, 多重度可提高  $10^3$  倍, 因而记录密度可高达  $10^{14}$  bits/cm<sup>2</sup>, 这在存储器的发展中显示出诱人的前景。1978 年美国 IBM 公司首先将光化学烧孔应用于波长多重记录, 不久发现此类光谱烧孔在读出信息时出现失真现象, 于 1985 年进一步开发成功永久性记录信息的光子选通技术 (photon-gated persistent PHB)<sup>[15]</sup>, 即在选频激发波长  $\lambda_1$  之后, 再引入  $\lambda_2$  的门控激光束, 使已处于电子激发态的反应性分子生成其离子化状态, 将信息永久记录下来, 在读取信息时, 用弱光强的  $\lambda_1$  调谐激光束扫描测量光密度变化, 即可将信息读出。此时既不会引入新的光谱孔, 也不会破坏已写入的信息, 是光信息记录技术的一次飞跃。两年后 IBM 又报道了完全由有机分子组成的双波长双光子选通体系<sup>[16]</sup>, 通过电子转移反应机理形成了双稳态分子, 实现了光信息存储, 这在提高信息存储密度方面又上了一个台阶。他们所选用的特殊电子给体是 meso- 四对甲苯基-四苯并卟啉锌或镁, 电子受体是氯代甲烷, 将它们分散在有机玻璃中, 在 1.4K 实现了光化学烧孔, 在  $300\text{cm}^{-1}$  的非均匀线宽上, 烧出了  $2.5\text{GHz}$  ( $1\text{cm}^{-1} = 30\text{GHz}$ )

的光谱孔, 这相当于在  $100\text{\AA}$  的范围内可烧出几千个光谱孔, 是迄今为止光化学烧孔密度较高的体系之一。但是, 该体系存在严重缺点, 其电子受体室温下是一种液体, 在成膜过程中很难控制组成比例, 笔者等还观察到 IBM 所报道的体系很难实现多重度光谱烧孔, 针对这些致命弱点, 我们从给体-受体分子结构设计上作了根本改变, 实现了可在室温下制膜, 精确控制组分比例, 并在 4.2K 成功地获得了多重度光谱烧孔, 并能编码记录信息的结果<sup>[17]</sup>。表 2 列出了我们同 IBM 在有机光子选通永久性光谱烧孔实验中的主要性能指标的对比情况。

表 2 中国与美国有机光子选通材料性能比较

材料体系	TZT/CHCl <sub>3</sub> /PMMA(美国)	TCPD(中国)
烧孔机理	DA-ET	DA-ET
薄膜厚度 ( $\mu\text{m}$ )	50—125	50—200
吸光度 A	0.3—1.0	0.3—1.0
不均匀线宽 ( $\text{\AA}$ )	120	135
激光染料	DCM	RB
烧孔工作温度 (K)	1.4	4.2
选频激光线宽	3MHz	3GHz
选频波长 $\lambda_1$ ( $\text{\AA}$ )	6307.64	6232 $\leftarrow$ →6352
选频功率 $P_1$ ( $\mu\text{W}$ )	2	1—7.5
门控波长 $\lambda_2$ ( $\text{\AA}$ )	4880, 5145	Ar <sup>+</sup> 全线
门控功率 $P_2$ (mW)	20	4—11
烧孔时间	6s	5s, 30s, 1min.
读出方式	激光扫描	激光扫描
读出功率 $P_3$	10nW	1—7 $\mu\text{W}$
光谱孔宽 ( $\text{\AA}$ )	0.03	0.2
光谱孔深	30% ( $\Delta\alpha/\alpha$ )	600% ( $\Delta T/T$ )
光谱孔稳定性	多重烧孔时孔衰退	多重烧孔时孔不变

我们设计的体系的特点是低温下非均匀线宽大、烧孔工作温度高、光化学反应效率高、多重度光谱烧孔性能好等优点, 是一种有实用价值的有机光子选通材料。

超分子光化学是适应高技术发展需要, 迅速发展起来的一门新兴前沿学科, 涉及化学、物理、生物、信息、材料、分子工程等多种学科领域, 是急待开发的一片沃土, 需要这些领域的科学家们携手共进。它在未来有机分子电子器件、有机非线性光学材料、高效光能转换、超高

密度光信息存储以及光计算机等方面均具有十分诱人的应用前景,特别为高技术的发展提供之新颖思想和技术储备。

[1] 伊東字一等,日本高真学会誌 52(5)(1989), 408.  
 [2] J. M. Lehn, *Science*, 227(1985), 849.  
 [3] R. M. Munn, *Chem. Br.*, 20(1984), 518.  
 [4] V. Balzani et al., *Supramolecular Photochemistry*, D. Reidel Publ. Co. (1987), 1.  
 [5] F. L. Carter (ed), *Molecular Electronic Devices*, Dekker, New York (1982).  
 [6] *ibid*, 19.  
 [7] D. Haarer, *Die Ang. Makromol. Chemie*, 109/110 (1982), 267.

[8] *ibid* [5], 5.  
 [9] T. A. Moore et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 109(1987), 846.  
 [10] C. D. Eisenbach, *Polymer*, 21(1980), 1175.  
 [11] J. M. Lehn, "Non-linear Optical Properties of Organic Molecules and Crystals", D. S. Chemla, J. Zyss (eds), Academic Press, New York, Vol.2 (1987), 215.  
 [12] J. L. Oudar et al., *J. Appl. Phys.*, 48(1977), 2699.  
 [13] W. Rettig, *Appl. Phys.* B45(1988), 145.  
 [14] J. Friedrich et al., *J. Am. Chem. Soc.* 103(1981), 1030.  
 [15] R. M. Macfarlane et al., *Phys. Rev. B*, 34(1986), 1.  
 [16] T. P. Carter et al., *J. Phys. Chem.* 91(1987), 3989.  
 [17] Wang Duo-yuan et al., *Chinese Physics Letters*, 7 (12) (1990), 556.

(上接第 192 页)

进在 {111} 面上形成大片状析出物  $\theta$ 。对这种  $\theta$  析出物的形貌已经有过深入研究,但对它的化学组成人们了解甚少,特别是有关元素偏聚的信息。在牛津原子探针实验室进行了一系列关于在 Al-4%Cu-0.3%Mg-0.4%Ag(0.1%) 中  $\theta$  和  $\theta'$  析出物的微观化学组成的实验研究。实验同时采用了常规能量补偿原子探针和位置灵敏原子探针。实验发现,  $\theta$  析出物 ( $Al_{85\pm 1} Cu_{12\pm 3} Mg_{1.4\pm 0.5} Ag_{1.1\pm 0.3}$ ) 较  $\theta'$  析出物 ( $Al_{78\pm 1} Cu_{21\pm 5} Mg_{0.4\pm 0.2} Ag_{0.5\pm 0.2}$ ) 略富 Mg 与 Ag, 但 Cu 含量较低<sup>[7]</sup>。对  $\theta$  析出物共格界面的研究指出在界面上并没发生 Mg 或 Ag 的偏聚。

#### 四、III-V 族化合物半导体的微观结构

位置灵敏原子探针还被用来研究一系列 InP 基量子阱结构,观察阱与势垒层界面的化学成分与形状。界面对这种结构的性能有特殊的意义。实验研究了金属有机物化学沉积 (MOCVD) 生成的 GaInAs/InP 量子阱结构<sup>[8]</sup>。试样由常规 MOCVD 反应制成。其装置中添加了石英棉缓冲板,试图更彻底地使气体混合,以便在整个基体上的生长厚度均匀。分析结果似乎表明,阱的成分远非设想的 GaInAs,实际上是一个与 InP 点阵匹配的四元合金 ( $Ga_{16}$

$As_{27} In_{33} P_{24}$ , 准确度  $\pm 2\%$ )。这个信息将有利于深化了解这种材料的生长过程,同时还用来改进模型,解释其它实验方法(如透射电镜,高分辨电镜, X 射线衍射和光致发光技术)得到的数据。

#### 五、陶瓷氧化物超导体的表面偏聚

自从发现“高温”陶瓷氧化物超导体之后,人们采用了多种实验技术来研究大块或薄膜试样的构成。一个有趣的课题是这类材料的表面化学研究。YBaCuO 试样经 500°C 真空退火两小时后可以看到,试样表面形成了一个富 Ba 单原子层,成分为 Ba-15%O(at%), 其中只有很少量的 Y 和 Cu。

[1] *Maraging Steels: Recent Developments and Applications* (edited by R. K. Wilson), TMS, Pennsylvania, (1988).  
 [2] 朱 静等, *金属学报*, 22(1986), A304.  
 [3] A. Cerezo et al., *Materials Characterization*, 25(1990), 143.  
 [4] W. Sha et al., *J. de Physique, Colloq.* 50-C8(1989), 407.  
 [5] A. Cerezo et al., *J. Microscopy*, 154-3(1989), 215.  
 [6] A. Cerezo and M. G. Hetherington, *J. de Physique, Colloq.* 50-C8(1989), 523.  
 [7] C. R. M. Grovenor et al., *J. de Physique, Colloq.* 50-C8(1989), 377.  
 [8] J. A. Liddle et al., *J. de Physique, Colloq.* 50-C8(1989), 437.