



图6 光脉冲垂直入射时,<111>砷化镓的光整流辐射场随入射光子能量的变化

应的电磁辐射为零,实验结果也证实了这一点.

光致电磁辐射为研究晶体表面或界面提供了一个新的检测方法.通过分析光致辐射场的变化,可估计出晶体的取向、对称性和掺杂浓度

等,甚至还可估算晶体的二阶非线性极化系数.这种检测技术的主要特点是速度快,并无需与被测样品接触,因此有广阔的应用前景.

- [1] J. I. Pankove, *Optical Processes in Semiconductors*, Dover, New York, (1975), Chap. 18.
- [2] X.-C. Zhang et al., *Appl. Phys. Lett.*, 56(1990), 1011.
- [3] X.-C. Zhang et al., *Springer Ser. Chem. Phys.*, 53 (1990), 198.
- [4] M. Bass et al., *Phys. Rev. Lett.*, 9(1962), 446.
- [5] Y. R. Shen, *The Principles of Nonlinear Optics*, John Wiley & Sons, (1984), Chap. 5.
- [6] X.-C. Zhang, and D. H. Auston, *J. Appl. Phys.*, 71-1(1992), 326.
- [7] J. D. Jackson 著,朱培豫译,经典电动力学,人民教育出版社,(1978).
- [8] P. R. Smith et al., *IEEE J. Quantum Electron.*, QE-24(1988), 225.

有机固体与分子电子学

朱道本 刘云圻

(中国科学院化学研究所,北京 100080)

有机固体发展的长远应用目标之一是分子电子学,目前分子电子学仍处于有机固体的基础和应用基础研究阶段.本文综述了有机导体和超导体、有机铁磁体和有机非线性光学材料的研究现状.并对分子电子学发展的相关技术,如 Langmuir-Blodgett 膜技术、有机分子束外延生长技术和纳米技术以及正在研究中的有机电子、光电子器件,分子器件作了简单介绍.

Abstract

One of the long-term application objectives for the development of organic solids is molecular electronics. At present, molecular electronics is still at the stage of basic research and applied basic research of organic solids. In this review, the current researches on organic conductors, superconductors, organic ferrimagnets and organic non-linear optical materials are summarized. Some techniques related to the development for molecular electronics, for example, Langmuir-Blodgett film, organic molecular beam epitaxy and nano-technique as well as organic electronic, photoelectronic devices and molecular devices are also introduced briefly.

经过二、三十年的研究与积累,有机固体已发展成为范围广泛,学科互相交叉渗透,应用前景广阔,发展比较成熟的重要研究领域.目前

的有机固体主要包括:有机半导体、导体、超导体、导电性高分子、有机光导体、有机非线性光学材料、有机铁磁体、光色互变材料、以及生物

和仿生光电材料等。

超大规模集成电路的卓越成就已使电子器件的尺寸进入微米和亚微米量级，但也面临着一些难题。如，目前使用的光刻技术已接近器件小型化的自然极限；由于元件越来越小，导线越来越细，电阻越来越大，热效应限制了集成块的性能；另外，信息在连结两个芯片之间的导线内的传输滞后对计算机速度的限制等等。针对这些问题，科学家们逐步提出了分子器件的设想。用主要由碳氢原子构成的有机分子取代无机材料硅和锗。其最终目标是：创造出一种具有预先选择好的性能分子，以使单个分子成为电子线路中的每个元件，这样在功能相同的条件下，有机材料器件的尺寸也许只有硅器件的1%。随着这类器件的研究与发展，必将形成一门崭新的学科——分子电子学。

固体电子学是依赖于半导体材料和固体理论的发展和集成工艺技术的出现，并经历了从电子管到晶体管再到集成电路的不断深化发展的过程。显然，材料、理论、技术是固体电子学发展的三要素。无疑，分子电子学的发展也离不开这些。很难设想单个无机分子会具有某种光电子功能，只有单个有机分子、高分子、生物大分子或超分子才有可能具有某种光、电子功能。从这个意义上说，分子电子学所依赖的材料只可能是有机固体材料。

可以这样认为，有机固体发展的长远应用目标之一是分子电子学，反过来，分子电子学的要求又会促进有机固体的研究朝着更深的层次发展。这就是有机固体与分子电子学的内在联系。就目前的科学技术水平而言，分子电子学仍处于有机固体的基础和应用基础研究阶段，重点是以有机材料制备的微型光电子器件以及相关的高技术的开发与应用，以期最终实现分子水平的光电子器件，进入名符其实的分子电子学时代。

一、有机导体和超导体^[1,2]

自1973年美国科学家发现有机晶体
物理

TTF·TCNQ 具有金属电导以来，有机导体的研究得到了飞速发展。到目前为止，已发现的具有金属电导特性的有机化合物共有100多种。有机导体共有三类。第一类是通过分子间 π 电子云交叠形成导带。其共同特点是由平面共轭结构分子的电子给体——受体复合物，以离子自由基形式存在。其晶体结构由电子给体(D)和电子受体(A)分子分别堆砌成分列的分子柱，电导具有强烈的各向异性，电导最好的方向就是平面分子堆砌成柱的方向。其典型代表为TTF·TCNQ。第二类是具有共轭结构的高分子电荷转移(CT)复合物。其特点是通过分子内的 π 电子云交叠形成导带，共轭分子键的方向即为导电方向。其典型例子为掺杂聚乙炔。第三类是导电性LB膜。其结构特点是具有(亲水和疏水)两性的电荷转移复合物或两性的共轭聚合物。典型例子如以TCNQ或TTF为骨架的两性衍生物，或基于聚吡咯骨架的高聚物。LB导电膜的最大优点是能够在分子层次上进行组装，为未来分子器件的实现奠定基础。

无论是小分子的有机单晶还是高分子导体，其电导均显示出强烈的各向异性，在一个方向上具有金属电导性，因此也称为准一维导体。peierls畸变、Mott-Hubbard畸变和一维体系中次序将使电子非定域化，这些原因都会使一维金属变得不稳定。

1980年有机超导体(TMTSF)₂PF₆的出现轰动了整个科技界，结束了多年来关于有机超导体是否存在的争论。短短十多年，有机超导体的最高临界温度已达33K，与无机超导体发展的漫长历史相比，无疑是一个惊人的成果。有机超导体与高温超导体(铜氧化物体系)都属于低维体系，它们往往存在于一定的化学比范围的多相体系中，并均有很强的电子-电子库仑排斥能，它们的载流子浓度均比金属超导体低一个数量级，但是它们的相干长度大约为晶胞参数的10—100倍，而高温超导体其相干长度却与其晶胞参数有相同的数量级。由于有机超导体既具有与高温超导体相似的物理性质，又

具有氧化物超导体所没有的特性, 室温有机超导的可能性, 及其与生命体系的神经传递, 脑的记忆和信息处理之间的可能联系, 引起了广大科学家们的极大兴趣和注意。新的有机导体的设计、合成及有关低维物理特性的研究和应用, 探索提高有机超导体的临界温度, 试探高聚物超导体和室温超导体的可能性等, 这些仍是有机导体和有机超导体今后的研究方向。

在有机导体和有机超导体家庭中的最新成员是碳素多面体原子簇。除了无定形碳外, 金刚石和石墨是人们熟知的普通稳定存在于自然界中的两种有规则的碳素异形体。早在 1984 年 Rohlfing^[3] 等就报道了利用激光汽化/氦气脉冲膨胀法从固态石墨产生碳原子簇, 并用紫外激光光致电离结合飞行时间质谱来检测原子簇的存在。1990 年 Krätschmer^[4] 首次公开报道了 C_{60} 及 C_{70} 的常量制备与分离提纯, 从而掀起了全世界范围内研究碳原子簇的热潮。

C_{60} 是碳素第三种有规则的异形体, 它由 12 个五边形、20 个六边形相互连接构成一个封闭而中空的球体。

1991 年, 美国贝尔实验室的研究人员^[5] 先后制备出钾掺杂的 C_{60} , 超导转变温度为 18K, 以及铷、铯掺杂的 C_{60} , 超导转变温度分别达 30K 和 33K。值得指出的是, 我国北京大学的科研人员用锡对 C_{60} 掺杂, 成功地获得了对空气稳定的 C_{60} 超导体。

二、有机铁磁体^[6,7]

通常铁磁性材料多为具有 3d 或 4f 轨道的金属、合金、矿物等无机材料, 而有机分子多因具有闭壳层的电子结构而呈抗磁性。但是近年来的一些研究表明, 有些具有自由基的有机材料可通过分子自旋间的相互作用而使其自旋有序化, 从而获得宏观铁磁性。根据铁磁体理论, 要使物质具有铁磁性, 首先, 体系的分子或原子必须是顺磁性的, 即其应具有未填满电子的壳层结构; 其次, 体系的分子或原子间的相互作用应是铁磁性的, 即它们之间的交换能应小

于零。铁磁性材料具有如下四个基本特征: (1) 具有居里温度; (2) 磁化率 χ 服从居里-外斯定律; (3) 有磁饱和现象; (4) 具有磁滞现象。

早在 60 年代, Mc Connell^[8] 就提出有机化合物有可能具有铁磁性。进入 80 年代才陆续有实验结果的报道。前苏联 Ovchinnikov^[9] 在以稳定自由基为侧链的聚合物中, 测到了铁磁性的磁化曲线。Miller^[10] 等人报道了二茂铁衍生物与 TCNQ 形成的电荷转移复合物, 分子在晶体中以 $-D^+A^-D^+A^-$ 的形式混合排列构成分子链, 并存在着铁磁相互作用。Sandman 研究了微量磁性元素杂质对实验结果的影响, 他们对 Ovchinnikov 的实验结果持怀疑态度。我国曹镛^[11] 等人重复了 Ovchinnikov 的实验结果, 还设法测出了磁滞回线。另外, 还对聚合前的单体作了测量, 证明是顺磁性的, 然后再作光照聚合处理, 聚合了的同一个样品就成为铁磁性物质, 从而排除了磁性杂质干扰的怀疑。

尽管有机铁磁体的研究尚处于起步阶段, 但其科学意义和潜在的应用前景则是巨大的。首先, 有机铁磁体的探索将会促进对磁矩起源、交换作用等磁学基本问题进行更深入的研究。其次, 从应用的角度来看, 有机铁磁材料将会因其密度小、重量轻、合成多样化、易于加工成型而用于具有特殊要求的磁性材料, 还会因其具有绝缘的特点, 不存在涡流的困扰而用于高频磁性器件, 如微波通信、电子对抗等。特别是有机铁磁材料的磁性表现在分子水平上, 又很容易通过化学合成来控制其结构, 因此有希望用作磁存储单元, 极大地提高存储密度。此外, 它和已经研究成功的有机分子导体、有机分子开关和有机分子逻辑元件等组合在一起, 成为完整的有机分子功能块, 则会使计算机面貌大为改观。

三、有机非线性光学材料^[12]

非线性光学材料在未来科学技术中极为重要, 如光电器件、光学纤维、光信息贮存和处理,

以及集成光学等都会因非线性光学材料的使用而发生革命性的变化。早期的非线性光学研究主要集中在无机晶体材料上,并且有不少材料已在实际应用中,如石英、磷酸二氢钾、铌酸锂、碘酸锂等以及一些半导体材料。60年代 Kurtz 等人首次对一系列有机化合物的二阶非线性光学性进行了观察研究,发现尿素、间二硝基苯等有机材料有着与铌酸钾相当的倍频效应。立即引起了全世界许多实验室的重视。至今为止,人们已制备了几百种有机和高分子非线性光学材料。

与无机材料相比,有机非线性光学材料有着许多优点:(1)有机材料的非线性系数大,一般要高一至两个数量级;(2)光学响应时间快,有机物的非线性光学源于非定域的 π 电子体系,而无机材料的极化是由晶格畸变造成的,电子激发的响应时间(10^{-14} — 10^{-15} s)要比晶格快 10^3 倍,因此,有机材料的响应就要快得多;(3)有机化合物的光学损伤阈值较高;(4)可根据非线性光学效应的要求进行分子设计;(5)有机材料尤其是聚合物具有优异的可加工性,易于成材,而且可以晶体、薄膜、块材、纤维等多种形式来利用,因此,近年来有机分子非线性光学的研究受到了极大的重视。

在大量实验结果的基础上,Davydov 等提出了“有机分子中的电荷转移作用与有机分子的非线性极化率相关联”的理论,这一理论经过 Zyss 等人的发展和完善,已成为有机非线性光学的基本理论——电荷转移理论。根据这一理论,有机分子的二阶非线性极化率简单说来是由三个因素决定:(1)分子具有非中心对称结构,这一点是保证 $\beta \neq 0$ 的必要条件;(2)分子内存在共轭电子体系;(3)分子内存在给电子基团和受电子基团结构,而使分子具有分子内电荷转移作用。电荷转移理论的建立,为人工设计和合成具有大的分子非线性极化率的有机分子提供了重要依据。随着晶体和分子工程等概念的提出,人们已生长并研究了许多倍频率比铌酸锂高二到三个数量级的有机晶体。

目前研究的有机非线性光学材料可分为三

类:有机晶体、聚合物和 LB 膜。有机晶体按其化学结构可分为五种:(1)尿素及其衍生物;(2)间二取代苯的衍生物;(3)芳香硝基化合物;(4)有机盐;(5)聚二乙炔单晶。聚合物可分为聚合物主客体复合材料和含有电活性基团聚合物两大体系。对二阶非线性光学材料而言,其发色团分子的非中心对称结构是非线性光学信号叠加的必要条件,对宏观样品来说,则要求发色团分子按一定的取向排列形成非中心对称体系。这一点可通过培养晶体方法来控制,但这往往是有困难的。由于受晶体对称性的限制,通常只有约 20% 的 β 不为零的分子可以得到非对称中心的晶体。而 LB 膜方法却能以不同的累积方式可有效地控制发色团分子的排列和取向,形成非中心对称结构。如利用 X 型、Z 型累积方式或利用 A 层为发色团分子, B 层为不带发色团分子(或带偶极正好相反的发色团分子)的 Y 型累积方式,均可以形成非中心对称结构,为制备高性能的二阶非线性光学材料提供了良好手段。目前,人们不仅发现了与铌酸锂有同一数量级的二阶系数的 LB 膜,同时也发现了具有高三阶非线性系数的 LB 膜。非线性光学 LB 膜在结构上介于有机晶体和高聚物之间,既有分子有序排列又可以单分子层聚集态的形式存在,它的深入研究必定会在理论上和应用上获得成功。

四、Langmuir-Blodgett (LB) 膜技术与有机分子束外延生长技术 (OMBE)^[13,14]

目前在分子层次上的成膜技术主要有两种,即 LB 膜和有机分子束外延生长技术。它们是分子电子学赖以生存和发展的关键技术。

LB 膜是由漂浮在水面上的单分子层转移到固体基板上而制备。现在习惯上把浮在水面上的单分子层膜称为 L 膜,而把由这些单分子层累积而成的多分子层膜称为 LB 膜。LB 膜与其他膜相比,具有三个显著的特点:膜厚能薄至数十埃甚至数埃;能制备几乎没有缺陷的

单分子层膜；高度的各向异性的层结构。这些特点预示着广泛的应用前景。

LB膜的累积方法通常有两种：垂直浸渍法和水平附着法。根据累积膜中层与层之间的排列方式不同，又可分为X膜、Y膜和Z膜三种。

自70年代LB膜的研究工作复苏以来，已逐步从基础研究过渡到应用基础研究，其主要用途有：(1)光学元件的透明层；(2)绝缘层和导电层；(3)电荷转移层；(4)机械或化学保护层；(5)光谱和磁学的有序材料；(6)模拟生物膜。因此LB膜有可能在半导体技术、非线性光学材料、有机分子电子器件、磁性材料、传感器、仿生材料等方面获得实际的应用。

分子束外延生长(MBE)已广泛地应用于半导体领域中。例如：以场效应管和砷化镓集成电路为中心的电子器件；以激光二极管为中心的光电子器件；以及利用超晶格构造开发的新型器件等方面。分子束外延生长技术最大的优点是能够在分子层次上控制膜的厚度，并能一个分子层一个分子层地制备多层超薄膜。然而，至今为止，外延生长的材料仅限于无机材料。近年来，随着分子电子学的兴起，制备性能更加优良的器件，或具有完全新的性能的器件，尤其是制备以有机材料为对象的“分子性超薄膜”越来越受到人们的重视。因此有机分子束外延生长技术也就应运而生了。

原理上有机分子束外延生长与分子束外延生长一样，都属于超高真空(10^{-7} — 10^{-8} Pa)镀膜法的一种。与一般真空镀膜法相比，OMBE法，残留气体极少，可以单分子层累积，并能制备表面极为平滑、具有异界面的高纯度薄膜。

与无机物质相比，有机物质的蒸汽压要高得多，在 10^{-8} Pa的高真空下，即使室温也大部分升华。因此要对市售的MBE设备做些改装，使蒸发源能控制在 0°C 以下，这样才能适用于有机分子束外延生长。

利用OMBE设备，科学家们已对TCNQ，酞菁衍生物等有机物质的超薄膜进行了开拓性的研究，获得了表面极为平滑的膜。例如在硅

片上制备的酞菁镍薄膜，用触针法进行扫描，扫描距离为 $10\mu\text{m}$ ，其表面粗糙度小于 $\pm 1.5\text{\AA}$ 。如此高质量的有机薄膜，目前还没有其他方法能与之媲美。

最近，人们又把反射高能电子衍射与超高真空扫描隧道显微镜和OMBE设备组合在一起，对外延生长过程中的薄膜进行原位直接观察，能够在原子分辨率的水平上揭示有机分子体系的结构、电导和电子分布等信息。

五、纳米技术^[15]

纳米技术是伴随着微电子技术蓬勃发展于近几年兴起的。它是一种操纵原子、分子或原子团和分子团使其形成所需要的物质的技术。

绝大多数纳米制备是一个平面过程，这一过程适用于制备特征尺寸接近 10nm 的结构，它可分为两步：制版和转印。在制版中，使用对辐射敏感的抗蚀膜，抗蚀膜被曝光而具有一定的图案。一般选用电子束、离子束、X射线或光子使膜曝光。这些射线可以改变抗蚀膜的性质，改性后的膜可把图案显影成膜中的雕像。这一雕像可通过蚀刻、生长、掺杂或剥离技术转印入基片。工艺成败的关键是制版时的分辨率和准确度以及转印过程中的传真度和不损伤结构的其他部分。

扫描隧道显微镜(STM)是一种基于量子隧道效应的新型高分辨率电子显微镜。STM能够以原子级的空间分辨率来观察表面的原子或分子的几何分布和态密度分布，确定物体局部的光、电、磁、热和机械特性。最近人们又利用它来进行原子级的表面修饰。如美国国际商用机器公司(IBM)的科学家利用STM操纵氩原子，在镍板上拼出了“IBM”字样。此后他们又将单个或成团的硅原子移动到预定的位置上。英国科学家也研制出一种大小只有 4nm 的复杂分子，它具有“开”和“关”的特性，可由激光驱动并读出处理结果，其开关时间为 3ps ，为新型光计算机的研制提供了可能。

除了纳米器件以外，纳米固体材料也引起

了国际上很大的研究兴趣。

六、有机电子、光电子器件 及分子器件^[16]

随着有机固体及其物理性能研究的不断深入,以及相关技术的开发应用,有机电子、光电子器件的探索研究也在逐步开展。例如,用聚二乙炔、聚苯胺、噻吩齐聚物、酞菁络合物制备的肖特基二极管,整流比大于 1000,理想因子小于 2.5;用聚亚胺单分子膜制备的光电二极管,光电流比现有产品大 100 倍;用聚(对-亚苯基亚乙烯)制备的发光二极管;用 TCNQ 电荷转移复合物制备的电开关、光开关、传感器;用噻吩齐聚物、酞菁铅制备的场效应管;以及用聚酰亚胺 LB 膜制备的超导隧道结等。尽管这些器件的性能指标总体上还比不上用无机材料制备的器件,但它们是分子器件的雏型,是最终实现分子器件所必须经历的初级阶段。

分子器件,简单地说是在分子水平上具有特定功能的超微型器件。它的目标在于采用导电聚合物、生物大分子、电荷转移盐、有机金属和其他分子材料,开创出用于信息和微电子学的新一代器件。从功能上分,分子器件主要包括分子导线、分子开关、分子整流器、分子存储器和分子计算机。国际上分子器件的研究还相当活跃,有关分子器件的专门杂志已经问世,各种研讨会相继召开,分子器件的理论也逐步完善,有些也已进入实验室的探索阶段,取得了一些初步结果。如美国科学家合成了长度分别为 3.06, 5.28, 7.50nm 的分子导线;设计合成了电子给体- σ 键-电子受体型的分子,并利用 LB 膜技术,制备了分子层次的分子整流器,但尚未

观察到理想的整流性能。

分子电子学是今后微电子学发展的方向,世界上先进的工业国都把它列为本国高技术发展内容之一。近年来无论是在理论探索还是在实验室研究方面都取得了一定的进展,但总的说来,真正实现分子水平的器件还相当遥远。目前研究的重点应主要集中在下述三方面:(1)有机固体的光、电、磁、化学和热力学性质,以及它们分子之间、电子及声子之间的相互作用,包括分子晶体、准晶体系、分子的微聚集态、层状结构、取向分子等不同分子形态结构和性能;(2)继续进行相关技术的研究和开发,尤其是分子层次的成膜技术和表面修饰技术;(3)制备以有机材料为基础的各种功能器件,逐步实现微型化,分子化以期最终实现分子电子学的宏伟目标。

- [1] 马丁·波普,钱人元等著,有机晶体中的电子过程,上海科学技术出版社,(1987),226.
- [2] 朱道本,大自然探索,4-14(1985),27.
- [3] E. A. Rohlfing et al., *J. Chem. Phys.*, **81**(1984), 3322.
- [4] W. Krätschmer et al., *Nature*, **347** (1990),354.
- [5] A. F. Hebard et al., *Nature*, **350** (1991), 600.
- [6] 蒲富格、赵见高,物理,20(1991),449.
- [7] 万梅香、胡忠营,物理,19(1990),461.
- [8] H. M. McConnell, *J. Chem. Phys.*, **39** (1963), 1910.
- [9] Y. V. Korshak and A. A. Ovchinnikov, *Nature*, **326** (1987), 370.
- [10] J. S. Miller et al., *Science*, **240** (1988), 40.
- [11] Y. Cao et al., *Synth Met.*, **27** (1988), B625.
- [12] 叶成、朱道本,物理,20(1991),150.
- [13] 刘云圻,化学通报,8(1988),13.
- [14] 原正彦,理研シンポジウム,日本理化学研究所 **22** (1987),49.
- [15] H. I. Smith, H. G. Craghead, 物理, **20**(1991), 19.
- [16] 刘云圻、朱道本,物理,19(1990),260.

(上接封三)

国际上召开类似的量子光学学术会议不多,在我国召开这样的会还是第一次。这次会获得了很大的成功,许多国外著名科学家对会议作了高度的评价,他们认为:这次会议是一次高水平的国际学术会议,会议上交流的论文是许多科学家的最新成果。这些成果无

论是对量子光学研究本身还是对高技术领域都有十分重要的意义,并建议这种类型的国际会议定期在中国举行。

(中国科学院上海光学精密机械
研究所 陈徐宗)