

的巨磁阻现象、电场限域引起的绝缘体电阻下降、纳米势垒阵列体系的设计及反常物理特性、团簇凝聚体光吸收频移的尺寸效应等,都是传统凝聚态物.理从未发现过的新现象,已引起物理学家极大的关注.加强这个领域研究,挖掘新现象,探索新规律,提出新概念,建立新理论,必将成为今后若干年凝聚态物理发展的趋势。

21世纪纳米体系的研究对象按尺寸、有序性和周期性可划分两个层次,四类体系:第一层次是以纳米微粒为基本单元(1—100 nm),包括(1)由纳米微粒无规堆积成的凝聚体和薄膜以及纳米微粒与常规二维或三维材料的复合体;(2)由纳米微粒(小于10 nm)按一定周期排列的纳米阵列体系。第二个层次是以 Cluster (小于1 nm)为基本构成单元,包括(1)团簇聚合体;(2)团簇点阵.围绕上述体系开展纳米材料和纳米体系物理,将酝酿新的突破。

NANOMETER MATERIALS AND PHYSICS OF THE NANOMETER SYSTEM——FACING A NEW FIELD OF THE 21ST CENTURY

Zhang Lide

(*Institute of Solid Physics, CAS, Hefei 230331, China*)

分 子 材 料

朱道本

(中国科学院化学研究所,北京 100080)

1 引言

新材料的出现往往来自于对物质特殊物理化学性质的研究结果。目前,人们已合成了近千万种有机化合物,并且以每年合成十几万种新的有机化合物的速度在发展。在如此众多的有机固体中究竟有哪些物理化学性质为人们所感兴趣,又怎样提供了其利用的机遇呢?除结构材料之外,可有以下几种简单的对应关系:有机固态光化学反应——光信息储存;固态反应——化学传感器;有机铁磁性——磁、磁光记录;液晶现象——电子显示;电光、非线性光学效应——倍频器、调制器、集成光学及光计算机;有机超导性——Josephon 结、计算机逻辑门、强磁体、超电机及电能输送;金属电导等特性——电子器件、塑性电池;有机光导和有机半导体——光记录及太阳能电池;压电、铁电现象——换能器、传感器。除固态光化学反应和固态化学反应外,它们都直接或间接地与电子行为有关,所以广义地说它们属于所谓分子材料的范畴。

分子材料之所以得到重视,主要有两个背景:(1)以无机半导体晶体为材料基础的固体电子学经历了40多年的发展,形成了当今的繁荣局面,但要进一步提高集成度必须另辟途径。科学家提出了在一个有机分子区域内实现对电子运动的控制,从而使分子聚集体构成有特殊功能的器件。这类器件很可能成为21世纪的新型器件。(2)有机固体的电子性质、导电机理及杂质影响不同于传统的无机半导体。在深入研究其结构与性能的关系和它特殊的物理性能的基

基础上,有可能开展分子设计、聚集态及器件设计,开发出目前无机电子材料所无法比拟的新一代有机电子材料。分子材料的基本性质往往与生物体系中的神经传递、脑的记忆及信息处理等有关。所以有机电子材料的研究将有助于阐明和模拟生物体系中的能量传递及交换的机理和信息处理。

2 分子材料的研究现状和趋势

2.1 有机导体和有机超导体 自1973年美国科学家发现有机晶体 TTF,TCNQ 具有金属电导性以来,有机导体的研究得到飞速发展。这类有机导体都属于电荷转移复合物类型,给体分子和受体分子在晶体中分别面对面紧密有序堆砌,沿着 π 电子重叠方向有着类似金属性的电导。由于 π 电子云相互交叠的各向异性导致了其一维的物理特性,所以存在理论物理上所认为的失稳性。对 Peilers 相变、电荷密度波(C. D. W.)、自旋密度波(S. D. W.) 的深入研究不仅丰富了人们对低维材料的认识,而且为探索有机超导打下了基础,并且在诸如电开关、温度显示和光盘等方面的研究已有了一定的进展。

1980年有机超导体(TMTSF)₂PF₆ 的出现振动了整个科技界,结束了多年来关于有机超导体是否存在争论。短短十几年,有机超导体的最高临界温度已超过了12K,近几年,C₆₀经掺杂,超导临界温度已达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。由于有机超导体既有与高温超导体相似的物理性质又具有氧化超导体所没有的特性,室温有机超导体的记忆和信息处理的可能关系引起了广大科学家们的极大兴趣和注意。新的有机超导体的设计、合成及有关低维物理特性的研究及应用和探索,提高有机超导体临界温度,试探高聚物超导体和室温超导体的可能性等仍是有机导体和有机超导体今后的研究方向。

2.2 导电高聚物 1977年由美国化学家 A. G. Mac Diarmid、物理学家 A. J. Heeger 和日本化学家 H. Shirakawa 首先发现掺碘的聚乙炔具有金属特性,从此导电聚合物受到了各国科学家、产业界和政府的高度重视。1987年西德的 BASF 的 H. Naarmann 首先研制了碘掺杂的高度取向的聚乙炔,使其室温电导率高达 $1.5 \times 10^5 \text{S/cm}$,其电导值可与铜相比拟而重量却只有铜的1/12。随后,以聚吡咯、聚噻吩及聚苯胺为代表的聚芳炔、聚芳杂环的导电聚合物相继问世,它们的电导虽然不如聚乙炔高,但因有很好的稳定性更接近应用而格外受重视。导电高聚物除了导电性之外,还呈现了电致变色、高的三阶非线性光学系数等特性,所以在能源、能量转移、通讯、信息处理以及隐身技术上展现了广阔的应用前景。

2.3 有机与高分子非线性光学材料 自60年代人们发现尿素有机化合物具有非线性光学现象以来,人们已制备了几百种有机和高分子非线性光学材料。与无机非线性光学单晶相比,有机材料具有非线性效率高、响应速度快和光学损伤阈值高等特点,而且有机材料又具有容易加工成型、便于应用于器件等优势。因此,有机和高分子非线性材料已成为当今世界前沿科学领域中的重要课题之一。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。非线性有机晶体从其化学结构来分有五种。(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。其中MNA、NPP都具有较高的二阶非线性系数。1988年英国科学家发现了光学质量极佳的MBANP ($\text{O}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{C}_6\text{H}_4$)大晶体,它的 d_{22} 为石英单晶 d_{11} 的69倍。有机晶体很可能

在二阶谐波上首先获得应用,但目前仍有较大的差距。与有机晶体相比,非线性高聚物的研究

还刚刚起步,许多基本问题尚不清楚,但由于高聚物具有易加工成薄膜、纤维等优势,因而近几年对于它的研究已有了很大的进展。高聚物材料在性能上具有响应快、非线性光学系数高和直流介电常数低等特点,在光通信、光信息处理方面有着较好的应用前景。LB膜技术最大的特点是可按照人们的需要进行设计,把分子组装成有序排列的薄膜。利用成膜方式的不同形成非中心对称结构。目前,人们不仅发现了与 LiNbO_3 有同一数量级的二阶系数的LB膜,同时也发现了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形式存在。对它的深入研究必定在理论上和应用上获得突破。

有机非线性光学材料是应用前景很强的研究课题。今后将侧重以光电子器件为应用目标的材料加工技术和有关机理研究,包括合成和培养光学质量好且完整的有机大晶体,制备大面积的、稳定的、高聚物薄膜的高聚物纤维,研制可与无机非线性光学材料性能相比拟的LB膜。

2.4 有机铁磁体 含有d-电子的过渡金属元素的无机铁磁性材料已为人们所熟知,而有机铁磁材料具有易加工成膜和结构多变等优点,并且是以分子为单元记录信息的,因而一直吸引着科学家去探索它的存在。1986年Epstein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;同年,前苏联科学家又报道了在含有氮氧自由基侧链的聚双乙炔中观察到了铁磁现象,目前各国科学家在重复此实验时仍存在着争议;1989年日本分子科学研究所的Y. Maruyama教授发现了有较强宏观铁磁性的小分子自由基有机化合物(NTDIO)。中国科学院化学研究所在获得大尺寸高质量单晶后,对其基本磁性质和微观图象作了大量研究,并成功地把它高分子化。近期, C_{60} 的电荷转移复合物铁磁研究,在国内外都有很大进展。

今后,科学工作者们将围绕着各自的设计思想合成出一系列新的化合物来观察宏观铁磁性和微观电子自旋的相互作用,并对目前有争议的体系进行深入仔细的研究,以探索其内在的本质规律和机理,有关的理论还有待今后实验结果的不断积累而逐步建立和完善。

2.5 有机半导体、光导体 有机半导体已有40年发展历史,人们制备了不少有机半导体,并对其电导、光导和其它物理性能及结构进行了详细研究。虽然固体能带理论和晶格动力学已对无机半导体材料的研究和应用探索等方面起了指导作用,并已被实践证明是十分成功的,但在解释有机半导体和光导现象上仍有许多不适用的地方,主要原因是有机固体在化学上和结构上往往较复杂。所以有机半导体理论还有待进一步发展。有机半导体及光导体最成功的应用例子,是作为复印机和激光打印机中的光导鼓材料。据报道,在日本激光打印机产品中有机材料就占了90%以上。此外,有机半导体材料也正逐步被用于大屏幕显示、各类敏感元件、开关元件、光盘及太阳能电池等方面。

2.6 分子器件 分子器件的目标是采用有机和导电聚合物、电荷转移复合物、有机金属和其它分子材料开创用于信息和微电子学的新型元件,它的研究内容主要包括:分子导线、分子开关、分子整流器、分子存储器和分子计算机等。

分子导线中信息载流子除电子或空穴外还可能是孤立子、极化子和双极化子等。所以传统的固体电子学理论不能完全适用于分子导线中的载流子的性质和运输。最近,美国L. L. Miller等人在分子导线研究方面取得了鼓舞人心的进展,他们以多并苯醌为原料经狄尔斯-阿德耳加成反应和芳构化反应,分别合成了长度为3.06;5.28和7.50毫微米的线性分子导线。

分子整流器是 A. Aviram 于 1974 年首先提出的, R. M. Metzger 等科学家为了实现此设想, 设计合成了 A-J-D 型分子, 通过 LB 膜和模型器件的组装研究了其整流效应。虽然尚未观察到预期的效应, 但有关实验技术已有了一定进展。

所谓分子开关就是具有双稳态的量子体系。在所有讨论的模型中, 基本上都是在聚硫氮— $(\text{SN})_x$ —或聚乙炔— $(\text{CH})_n$ —主链上引入控制基因侧链, 通过位垒或位阱式孤立子来实现开关效应。目前, 对聚硫氮和聚乙炔的研究已比较深入, 但有关分子开关的实验还没有真正开始。

当今科学家们所设计的分子水平存储器主要是通过双稳态或多稳态分子来实现的。具体包括: (1) 分子内或分子间的氢转移; (2) 二聚化反应; (3) 顺-反式异构; (4) 电荷转移; (5) 苯-醌型转变。据来自各方面的消息, 分子存储器的研制工作已在一些著名实验室中秘密地进行着。贝尔和 Naval 实验室的科学家们自称他们的研究结果可使存储量达到 10^{10} bit/cm²。

分子计算机在设计概念上不同于通常的计算机。尽管有关它的设想已有不少报道, 但尚有许多问题仍不清楚, 例如数据的输入输出、状态变化的检测及具体的组装等。

为了实现分子器件这一宏伟目标, 今后, 人们将重点解决分子器件中有关的一些基础问题, 如(1) 有机分子的光、电、磁、化学和热力学性质, 以及它们分子间、电子及声子间的相互作用; (2) 分子晶体、准晶体系、分子的微聚集态、层状结构、取向分子的 LB 膜和分子外延膜等不同分子形态结构和性能; (3) 分子模型器件中有关的技术和性能。

3 结论

分子材料不是作为现无机电子材料的代用品或者其延伸, 而是它将成为无机材料所不可替代的新一代电子材料。在今后的实践中, 分子材料将显示出无机电子材料所无法比拟的优越性。我们认为在今后 5 年中, 首先要深入研究分子材料的结构与功能的关系、有机光电磁现象的机制, 同时大力开展有机分子和聚集态设计及制备; 在应用探索方面目前应着重在有机电子材料在微电子学、光电子学等高技术方面的应用。在此基础上, 逐步加强器件设计和研究, 开发出新一代分子材料和器件。

MOLECULAR MATERIALS

Zhu Daoben

(Institute of Chemistry, Academia Sinica, Beijing 100080, China)

介观尺度材料的物理

阎守胜

(北京大学物理系, 人工微结构介观物理国家重点实验室, 北京 100871)

1 固态电子学器件的未来发展

固态电子学器件的应用已渗透到当今社会生产技术和信息处理的各个方面。为进一步提