



# 分子材料与器件\*

朱道本 胡文平 张德清

(中国科学院化学研究所有机固体重点实验室 北京 100190)

**摘要** 分子材料和器件主要探讨共轭有机、高分子的设计、合成,研究其聚集态结构、分子之间相互作用,光电磁物理性质及相关现象,制备器件并研究其性能,是多学科交叉前沿研究领域。该领域发展迅速,取得了许多重要突破,但仍然蕴藏着重要创新机遇。经过几代人的努力,我国在该领域已有很好的研究基础,已经占有一席之地。

**关键词** 分子材料,分子器件

DOI: 10.3969/j.issn.1000-3045.2011.07.011



朱道本院士

## 1 分子材料与器件研究是多学科交叉前沿研究领域

分子材料和器件领域主要探讨共轭有机、高分子的设计、合成,研究其聚集态结构、分子之间相互作用,光电磁物理性质及相关现象,制备器件并研究其性能,既

具有重要的科学意义又有广阔的应用前景。所谓分子材料是指由以分子间弱相互作用(如氢键、 $\pi$ - $\pi$ 键、静电作用、范德华力等)有机分子聚集而成的、具有某种特定物理性能的材料。而分子器件指的是以功能分子和分子材料为基础,能实现光、电、磁等

某种特定功能的器件,包括单分子器件或分子尺度器件。

有机分子(包括高分子)传统上被认为是优良的绝缘体,

在技术上广泛地应用作绝缘材料。20世纪60年代初期,人们发现一些有机晶体具有半导体特性,从此开辟了一个新的研究领域,即分子材料作为物理功能(光、电、磁)材料的研究。尽管目前对分子材料电子行为的认识还很有限,但是,分子材料研究的科学意义和应用前景是十分清楚的。首先,具有光、电、磁物理功能的分子材料的出现,打破了有机化合物与“导电”、“光电”、“铁磁”等无缘的传统概念。因而,其必将促进新思想、新概念、新材料的发展;其次,分子材料的电子状态、导电机理及杂质的影响完全有别于无机金属和半导体。所以,在深入探索结构与功能关系的基础上,有可能开展分子、聚集态以及器件的设计。再次,分子材料可通过分子设计控制合成,实现对材料能级结构和性能的调控,

\* 收稿日期:2011年2月23日

结合有机化合物的结构多样化、良好的加工性、成膜性、柔性等特点,将实现无机材料所难兼具的新性能。分子材料不仅具有上述的科学意义,而且在能源,信息存储、传递,光通信,隐身以及仿生等方面呈现诱人的应用前景。所以,目前国际上对分子材料的研究十分活跃,进展很快。美、日、欧等西方国家纷纷将其列入高技术领域的新型材料发展规划中,各国也都在这一领域投入大批人力、财力,展开了激烈的竞争。

“分子器件”概念的提出,最早可追溯到1959年 Feynman<sup>[1]</sup>在美国物理学会年会上一个著名的“幻想”演讲,“我不打算讨论我们如何使计算机小规模化,但计算机确实太过于庞大了。我们为什么不使它变得非常的小,使导线变得非常的小,使元件变得非常的小?我指的是非常非常的小,如导线直径只有10或100个原子的级别,而电路则只有几千埃,这样就使它变得足够的小。在我看来,物理学的规律不排除做成如此小规模计算机”。以当时的科技水平,这无疑是一种科学幻想。直到20世纪70年代,科学家们才逐步提出了分子器件的具体设想。1974年,Aviram和Ratner从理论上提出了分子整流器的概念<sup>[2]</sup>,设计了由分子给体和分子受体通过桥联键连接的单分子整流器模型。美国海军研究所的Carter专门就分子器件组织召开了一系列国际专题研讨会,并出版了专著。从此,分子器件的研究进入了有实际内容的开创阶段。80年代后期,随着扫描探针显微技术、单分子成膜技术(如LB)、电子束加工技术等技术手段的不断完善,分子器件的研究取得了许多实质性的进展。2001年,科学家们能将单个分子器件相互连接起来,构成了具有逻辑功能和运算功能的“分子电路<sup>[3-5]</sup>”,朝着应用化迈出了关键的一步。

分子器件研究的科学意义和重要性是显而易见的。以电子器件为例,从真空电子器件到微电子器件的变革给科学技术的发展、社会的进步(人民生活质量的改善和国防安全)乃至综合国力的提高做出了巨大的贡献。20世纪60年代,日本正是抓住

了从电子管转型到晶体管这个机遇,及时提出了“半导体立国”的发展战略,一跃成为微电子工业大国。从微电子器件到分子器件是另一次变革。原子、分子是构成物质的最小单元,因此这次变革的意义更为重大,影响更为深远。此外,分子器件的研究涉及到新材料、新器件、新原理、新技术等诸多方面,有大量的科学问题需要探索,对分子器件的研究必将带动其他学科的发展。

事实上,分子材料与器件研究涉及有机(高)分子的合成、分子自组装、纳米结构、物理性能、器件制备与性能、相关的理论研究,是化学与物理、电子学、光学、信息科学等的前沿交叉领域。国际理论和应用化学联合会在组织国际著名的化学家讨论21世纪化学的发展方向时,一致认为有关分子器件的研究将是21世纪化学的重要研究方向之一。

## 2 分子材料与器件研究领域发展迅速

以下是该前沿交叉领域发展中的“里程碑式”事件。

- 1954年 日本井口洋夫教授发现北与卤素电荷转移复合物的高电导(0.1S/m)<sup>[6]</sup>。
- 1962年 美国杜邦公司合成新的电子受体四氰基对二甲基苯醌(TCNQ)<sup>[7]</sup>,它与电子给体如喹啉等形成的复合盐电导率达100S/m。
- 1970年 美国Fred Wudl等合成新的电子给体四硫富瓦烯(TTF)<sup>[8]</sup>。
- 1973年 美国Ferraris、Heeger等发现了TTF-TCNQ电荷转移复合盐的金属导电性<sup>[9,10]</sup>,室温电导率高达1000S/m,建立了有机金属导体这一新兴领域。
- 1974年、1977年 Heeger、Shirakawa、MacDiarmid等发现掺杂聚乙炔的金属导电性(1000S/m)<sup>[11]</sup>,建立了导电聚合物领域。
- 1980年 丹麦的Bechgard等发现了电荷转移复合盐的超导转变行为<sup>[12]</sup>,其随后的



- 研究<sup>[13,14]</sup>建立了有机超导新兴领域。
- 1985年 Smalley、Curl、Kroto 等在美国莱斯大学发现 C<sub>60</sub> 富勒烯<sup>[15]</sup>,开创了富勒烯化学的新时代。
- 1986年 柯达公司的 Tang 等报道了第一个有机薄膜 pn 异质结的太阳能电池<sup>[16]</sup>。
- 日本的 Ando 等报道了第一个有机薄膜场效应晶体管,开启了有机电子的研究先河<sup>[17]</sup>。
- 1987年 柯达公司的 Tang 等报道了第一个有机薄膜发光器件,开启了有机显示的研究热潮<sup>[18]</sup>。
- 1990年 英国剑桥大学发现了共轭聚合物的发光现象,开启了聚合物在发光、显示器件中的应用<sup>[19]</sup>。
- 1995年 Heeger 等发明聚合物本体异质结太阳能电池,开启了聚合物太阳能电池的研究<sup>[20]</sup>。
- 1996年 C<sub>60</sub> 富勒烯的发现获诺贝尔化学奖。
- 2000年 导电聚合物的发现获诺贝尔化学奖。

近年来,分子材料与器件发展迅猛,基于有机发光二极管的电视已经进入了人们的视野、电子纸开始出现、有机场效应晶体管、有机太阳能电池等都得到飞速的发展。纵观国际态势,分子材料与器件呈现如下几个鲜明的特点:

(1)分子材料的设计、合成,目的性更强、可控性更强。我们知道,分子材料具有来源广、种类多、结构丰富的特点,能够通过有机化学可控合成,通过分子结构的修饰对其光电特性(譬如带隙宽度)进行调控,赋予其理想的光、电、磁特性。随着经验的逐渐积累和理论模型的逐步建立,分子材料获得了快速的发展<sup>[21]</sup>。溶液加工成膜技术发展迅速,这为工艺简单、成本低、大面积分子器件和分子电路的制备奠定了基础,结合分子器件良好的柔性,推动着柔性分子器件和柔性电路快速发展<sup>[22]</sup>。这有可能为我们的生活带来革命性的变化,譬如电子纸的出现,就有可能带来纸张的革命,因此,美国《科学》

杂志将分子电子技术的最新进展列为 2000 年以来世界十大科技成果之一,与人类基因组草图、生物克隆技术等重大发现并列。

(2)分子尺度或单分子器件发展快速,是近年来分子材料与器件的一个新亮点。分子尺度或单分子器件可以进行更高密度的集成,譬如在 0.1mm<sup>2</sup> 上可集成 109 个器件,以 109Hz 速度开关,功耗仅为 10<sup>-2</sup>W。同时,分子尺度或单分子器件的快速发展,也推动了相关科学的发展和新兴学科生长点的出现,譬如有机自旋电子器件的快速发展就是随着分子材料与器件的发展而发展起来的<sup>[23]</sup>。因此,分子材料与器件的发展不仅关系到分子材料与器件本身的发展和分子电子工业的进步,也必将推动相关科学的发展和新兴学科的出现。世界各国、各地区和机构纷纷加大分子材料与器件的研发和投入力度,期望在未来的“分子工业”中占据先导地位。据国际知名的有机电子咨询机构 IDTechEx 计算,分子器件在未来的 20 年里,有可能占据 3 000 亿美元的市场份额,成为一个庞大的商业领域。

然而,目前的分子器件还无法迅速占据市场。首先分子材料的总体性能(如迁移率)与无机半导体仍然存在较大的差距,因此分子材料目前主要作为电子纸、传感器、有机显示等对迁移率要求不高的电子器件,真正作为“分子芯片”来发展尚有较大的发展空间和很长的路要走。同时,发展具有代表性的、在分子电子器件中有广泛应用前景的明星分子材料体系,仍然是分子材料与器件的关键问题之一。其次,分子的连接、组装和图案阵列化是高性能分子器件的基础和保证。因此,在发展和遴选综合性能优异的分子材料体系的基础上,从新概念、新方法和新思路来实现组装,对组装进行有效的调控;发展新颖的、适合于分子材料组装和器件构筑的组装新技术,为分子器件和分子电路提供功能单元,仍然是一个长期和艰巨的任务。再次,尽管单个的、概念性的分子器件研究非常重要,但分子电路才真正是分子材料与器件所追逐的终极目标之一,也是分子材料与器件最具活力的方向之一。目前,

分子电路的构筑仍然存在一系列待解决的关键问题,譬如分子材料与传统加工工艺的兼容性问题、对环境的敏感性问题、加工工艺方法和电路稳定性等问题。事实上,溶液成膜和柔性,一直是分子材料与器件的优势,推动着打印电子器件、柔性电子器件和柔性电路的发展。但是这方面,国际、国内都刚刚起步,不管是实验的探索、参数的优化、方法学的发展,还是打印器件、柔性器件的真正应用,都还有很长的路要走,特别是全有机柔性器件和电路的发展。最后,虽然分子尺度器件或者单分子器件为高集成度、高密度集成电路的研究提供了新的契机,为分子尺度上的性能分析、电荷传输机理的研究以及分子机器等新学科的研究奠定了基础,然而,在分子尺度器件的构筑方法、测试与分析技术、器件的互连与集成方面仍然存在着很大的挑战。

### 3 我国在分子材料与器件的研究领域已经占有一席之地

中科院在“七五”期间就曾提出开展分子材料与器件的研究,并在“八五”、“九五”和“十五”期间持续对分子材料与器件的研究给予了支持。中科院化学所早在 20 世纪 60 年代就开展了有机半导体的研究,1974 年又开展了有机导体的研究工作<sup>[24]</sup>,1977 年成立了以钱人元院士为主任的化学所第六研究室,成为国内第一支从事分子材料研究的队伍。国家科技部、国家自然科学基金委员会等都先后启动了一系列针对分子材料与器件的发展计划,譬如国家科技部的“973”项目“分子材料与器件的基础研究”,国家自然科学基金委员会的创新群体项目“分子材料与器件的制备和性能”等。

中科院化学所、长春应用化学所、物理所、微电子所、理化技术所,以及清华大学、北京大学、吉林大学、华南理工大学、中国科学技术大学、浙江大学、武汉大学、复旦大学、华东理工大学、南京邮电大学、上海大学、北京交通大学、苏州大学等都在分子材料与器件的相关方面进行了卓有成效的研究。经过国家相关部门的大力支持,我国在分子材料与器件的研究方面已经具有相当好的基础,在分子材

料的调控合成、分子材料的组装、分子材料薄膜器件、分子尺度器件与分子电路方面都取得了许多有影响的成果,并受到国际同行的广泛关注,形成了一支具有国际视野、能够协同攻关的、年轻的、富有朝气的科研队伍,我国在该领域已占有一席之地。

设计、合成综合性能优异的分子材料,研究其相关的物理、化学过程和基本的物理化学特性,发展新颖的、适合于分子材料组装和分子器件高效构筑的组装新技术,推动分子材料在关系国际民生、具有重大影响的分子器件中的应用,特别是在全有机柔性器件和电路中的应用,是分子材料与器件发展的关键。同时,发展分子尺度或单分子器件,研究电荷在分子中的传输机理,发展复杂分子机器,也是分子材料与器件领域中非常重要的方面。应该说,我们正处在一个即将取得突破的时期,机遇十分难得,需要国家进一步加大支持,以推动我国分子材料与器件的发展,以引领基于分子材料和器件的“分子电子工业”。

#### 主要参考文献

- 1 Richard Feynman gave this talk entitled “There's Plenty of Room at the Bottom” on December 29th, 1959, at the annual meeting of the American Physical Society at the California Institute of Technology.
- 2 Aviram A, Ratner M, Molecular Rectifier. *Chem. Phys. Lett.*, 1974, 29: 277.
- 3 Service R. Assembling nanocircuits from the bottom up. *Science*, 2001, 293: 782.
- 4 Huang Y, Duan X, Cui Y et al. Logic gates and computation from Asembled nanowire building blocks. *Science*, 2001 294: 1 313.
- 5 Melosh N, Boukai A, Diana F et al. Ultrahigh-density nanowire lattices and circuits. *Science*, 2003, 300: 112.
- 6 Akamatsu H, Inokuchi H, Matsunaga Y. Electrical conductivity of the perylene-bromine complex. *Nature*, 1954, 173: 168.
- 7 Melby L R, Harder H J, Hertler W R et al. Substituted ouinodimethans II anion-radical derivatives and complexes



- of 7,7,8,8-tetracyanoquinodimethan. *J. Am. Chem. Soc.*, 1962, 84: 3 374.
- 8 Wudl F, Smith G M, Hufnagel E J. 1,3-bisdithiole chloride. *JCS Chem Commun.*, 1970, 1 453.
- 9 Ferraris J P, Cowan D O, Walatka J V et al. Electron transfer in a new highly conducting donor-acceptor complex. *J. Am. Chem. Soc.*, 1973, 95: 948.
- 10 Coleman L B, Cohen M J, Sandman D J et al. Superconducting fluctuations and the peierls instability in an organic solid. *Solid State Commun.*, 1973, 12: 1 125.
- 11 Chiang C K, Fincher J C R, Park Y W et al. Electrical conductivity in doped polyacetylene. *Phys. Rev. Lett.*, 1977, 39: 1 098.
- 12 Jerome R, Mazaud A, Ribault M et al. Superconductivity in a synthetic organic conductor (TMTSF)<sub>2</sub>PF<sub>6</sub>. *J. Physique Lett.*, 1980, 41: L-15.
- 13 Bechgaard K, Carneiro K, Olsen M et al. Zero-pressure organic superconductor: Di-(Tetramethyltetraselenafulvalenium)-perchlorate [(TMTSF)<sub>2</sub>ClO<sub>4</sub>]. *Phys. Rev. Lett.*, 1981, 46: 852.
- 14 Bechgaard K, Carneiro K, Pasmussen F B et al. Superconductivity in an organic solid: synthesis, structure, and conductivity of bis (tetramethyltetraselenafulvalenium) perchlorate, (TMTSF)<sub>2</sub>ClO<sub>4</sub>. *J. Am. Chem. Soc.*, 1981, 103: 2 440.
- 15 Kroto H W, Heath J R, O'Brien S C et al. C<sub>60</sub>: Buckminsterfullerene. *Nature*, 1985, 318: 162.
- 16 Tang C W. Two layer organic photovoltaic cell. *Appl. Phys. Lett.*, 1986, 48: 183.
- 17 Tsumura A, Koezuka H, Ando T. Macromolecular electronic device: Field-effect transistor with a polythiophene thin film. *Appl. Phys. Lett.*, 1986, 49: 1 210.
- 18 Tang C W, Van Slyke S A. Organic electroluinescent diodes. *Appl. Phys. Lett.*, 1987, 51: 913.
- 19 Burroughes J H, Bradley D D C, Brown A R et al. Light-emitting diodes based on conjugated polymers. *Nature*, 1990, 347: 539.
- 20 Yu G, Gao J, Hummelen J C et al. Polymer photovoltaic cells: Enhanced efficiencies via a network of internal donor-acceptor heterojunctions. *Science*, 1995, 270: 1 789.
- 21 Yan H, Chen Z, Zheng Y et al. A high-mobility electron-transporting polymer for printed transistors. *Nature*, 2009, 457: 679.
- 22 Sekitani T, Yokota T, Zschieschang U et al. Organic nonvolatile memory transistors for flexible sensor arrays. *Science*, 2009, 326: 1 516.
- 23 Vardeny V. Spintronics: Organics strike back. *Nat. Mater.*, 2009, 8: 91.
- 24 钱人元. 有机金属. *化学通报*, 1976, 353.

## Molecular Materials and Devices

Zhu Daoben Hu Wenping Zhang Deqing

(Key Laboratory of Organic Solids, Institute of Chemistry, CAS 100190 Beijing)

**Abstract** The area of molecular materials and devices mainly concerns the design and synthesis of conjugated organic molecules and polymers, investigations of the structures in the condensed states, studies of the relevant physical properties, and fabrication of devices. This very interdisciplinary area is one of the most important frontiers of modern sciences. This area develops very rapidly and many important breakthroughs have been realized in recent years. However, a number of issues still remain unclear. After many years of efforts, Chinese scientists have a very good position in this area.

**Keywords** molecular materials, devices

**朱道本** 中国科学院院士,中科院化学所研究员。中国科协委员、国务院学位委员会学科评审组成员、中国材料学会副理事长,中科院有机固体重点实验室主任、中科院研究生院化学与化学工程学院院长。1942年出生。1968年研究生毕业于华东化工学院有机系,1977—1979、1985—1986年为德国马普学会海德堡研究所 Staab 教授实验室访问学者。曾任中科院化学所副所长、所长,中国化学会理事长,国家自然科学基金委员会副主任。《化学通报》主编, *Journal of Material Chemistry*、*Applied Physics A*、*Chemistry An Asian Journal*、*Macromolecular Rapid Communications* 和 *Molecular Physics Reports* 的编辑或国际编委。长期从事有机固体领域的研究,曾获国家自然科学基金二等奖和中科院自然科学奖二等奖多项,为推进我国分子材料和器件研究做出了重要贡献。E-mail: zhudb@iccas.ac.cn

**胡文平** 中国科学院化学研究所研究员,1970年出生。1999年在中科院化学所获博士学位。同年,获日本学术振兴会(JSPS)资助,赴日本大阪大学太阳能化学研究中心工作;2001年,获德国洪堡基金资助,赴德国斯图加特大学第一物理研究所工作。2003年4月加入日本电话电讯株式会社(NTT),2004年获中科院“百人计划”择优资助,2007年获“国家杰出青年科学基金”资助。发表SCI期刊研究论文170余篇,现主要从事分子电子学研究。E-mail: huwp@iccas.ac.cn

**张德清** 中国科学院化学研究所副所长,研究员,博士生导师,中科院有机固体重点实验室副主任。1965年出生于江苏。1996年获德国海德堡大学自然科学博士学位。从事功能分子的设计、合成、组装及其性质的研究,在包括四硫富瓦烯衍生物等光电功能分子的设计、合成,及其在新型分子开关、逻辑器件以及化学/生物传感器应用,磁性LB膜的研究等方面取得许多有重要创新意义的研究结果。近年来,在包括 *J. Am. Chem. Soc.*、*Angew. Chem. Int. Ed.*、*Adv. Mater.* 等重要国际学术期刊上发表论文140余篇,先后应邀在 *Adv. Mater.*、*Chem. Commun.*、*J. Mater. Chem.* 上撰写研究综述文章。2002年获得国家杰出青年基金,2006年获得政府特殊津贴,2008年入选国家新世纪百千万人才工程,并获得国家自然科学基金二等奖。北京大学化学与分子工程学院兼职教授,《科学通报》、《有机化学》期刊编委, *Adv. Funct. Mater.*、*Langmuir*、*Dyes and Pigments*、*Polymer J.* 等国际学术期刊的顾问编委。E-mail: dqzhang@iccas.ac.cn