



纳米科学与技术

有机纳米与分子器件

上卷

第二版

刘云圻 等 著



科学出版社



纳米科学与技术

有机纳米与分子器件

(第二版)

上 卷

刘云圻 等 著

科学出版社

北 京

内 容 简 介

分子(纳米)器件包括分子(纳米)尺度的器件和分子(纳米)材料在器件中的应用[也称分子(纳米)材料器件]两大类。有机分子(纳米)材料是其主要材料基础。具有光、电、磁功能的分子(纳米)材料及其器件的研究是材料领域的重要前沿课题。

本书分两卷,共17章,较全面地介绍了目前有机纳米与分子器件前沿领域的重要研究结果。主要包括分子材料、纳米材料的设计、合成、器件的物理基础和载流子传输理论,分子尺度器件,以及有机发光二极管、有机太阳能电池、有机场效应晶体管、生物传感器等分子(纳米)材料器件。并且对该领域未来的发展进行了展望。

本书可供高等院校化学、材料、物理和信息等专业高年级本科生、研究生以及院所科研人员参考、阅读。

图书在版编目(CIP)数据

有机纳米与分子器件·上卷/刘云圻等著. —2版. —北京:科学出版社, 2014.8

(纳米科学与技术/白春礼主编)

ISBN 978-7-03-041819-7

I. ①有… II. ①刘… III. ①有机材料-纳米材料-功能材料-研究
IV. ①TB383

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2014)第 206447 号

丛书策划:杨 震 / 责任编辑:顾英利 / 责任校对:刘亚琦
责任印制:钱玉芬 / 封面设计:陈 敬

科学出版社出版

北京东黄城根北街16号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

中国科学院印刷厂印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2010年5月第 一 版 开本:720×1000 1/16

2014年8月第 二 版 印张:31 3/4 插页:2

2014年8月第一次印刷 字数:640 000

定价:138.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换)



《纳米科学与技术》丛书编委会

顾 问 韩启德 师昌绪 严东生 张存浩

主 编 白春礼

常务副主编 侯建国

副主编 朱道本 解思深 范守善 林 鹏

编 委 (按姓氏汉语拼音排序)

陈小明 封松林 傅小锋 顾 宁 汲培文 李述汤

李亚栋 梁 伟 梁文平 刘 明 卢秉恒 强伯勤

任咏华 万立骏 王 琛 王中林 薛其坤 薛增泉

姚建年 张先恩 张幼怡 赵宇亮 郑厚植 郑兰荪

周兆英 朱 星

本书作者名单

第 1 章	宋亚斌	王 超	张关心	徐 伟
	王朝晖	张德清	朱道本	
第 2 章	耿 华	王林军	南广军	杨笑迪
	帅志刚			
第 3 章	李荣金	汤庆鑫	胡文平	
第 4 章	王 钰	刘云圻		
第 5 章	刘洪涛	刘云圻		
第 6 章	郭雪峰			
第 7 章	马 颖	姜桂元	商艳丽	宋延林
第 8 章	徐新军	于 贵	刘云圻	
第 9 章	占肖卫	李永舫	林 原	
第 10 章	王 鹰	于 贵	刘云圻	
第 11 章	汤庆鑫	赵华平	胡文平	
第 12 章	杨联明	李英峰		
第 13 章	左景林	宋 友	游效曾	
第 14 章	李 振	秦金贵		
第 15 章	杨 洋	刘冬生		
第 16 章	余明辉	王 树		
第 17 章	李 峰	马於光		

《纳米科学与技术》丛书序

在新兴前沿领域的快速发展过程中,及时整理、归纳、出版前沿科学的系统性专著,一直是发达国家在国家层面上推动科学与技术发展的重要手段,是一个国家保持科学技术的领先权和引领作用的重要策略之一。

科学技术的发展和应用,离不开知识的传播:我们从事科学研究,得到了“数据”(论文),这只是“信息”。将相关的大量信息进行整理、分析,使之形成体系并付诸实践,才变成“知识”。信息和知识如果不能交流,就没有用处,所以需要“传播”(出版),这样才能被更多的人“应用”,被更有效地应用,被更准确地应用,知识才能产生更大的社会效益,国家才能在越来越高的水平上发展。所以,数据→信息→知识→传播→应用→效益→发展,这是科学技术推动社会发展的基本流程。其中,知识的传播,无疑具有桥梁的作用。

整个 20 世纪,我国在及时地编辑、归纳、出版各个领域的科学技术前沿的系列专著方面,已经大大地落后于科技发达国家,其中的原因有许多,我认为更主要的是缘于科学文化的习惯不同:中国科学家不习惯去花时间整理和梳理自己所从事的研究领域的知识,将其变成具有系统性的知识结构。所以,很多学科领域的第一本原创性“教科书”,大都来自欧美国家。当然,真正优秀的著作不仅需要花费时间和精力,更重要的是要有自己的学术思想以及对这个学科领域充分把握和高度概括的学术能力。

纳米科技已经成为 21 世纪前沿科学技术的代表领域之一,其对经济和社会发展所产生的潜在影响,已经成为全球关注的焦点。国际纯粹与应用化学联合会(IUPAC)会刊在 2006 年 12 月评论:“现在的发达国家如果不发展纳米科技,今后必将沦为第三世界发展中国家。”因此,世界各国,尤其是科技强国,都将发展纳米科技作为国家战略。

兴起于 20 世纪后期的纳米科技,给我国提供了与科技发达国家同步发展的良好机遇。目前,各国政府都在加大力度出版纳米科技领域的教材、专著以及科普读物。在我国,纳米科技领域尚没有一套能够系统、科学地展现纳米科学技术各个方面前沿进展的系统性专著。因此,国家纳米科学中心与科学出版社共同发起并组织出版《纳米科学与技术》,力求体现本领域出版读物的科学性、准确性和系统性,全面科学地阐述纳米科学技术前沿、基础和应用。本套丛书的出版以高质量、科学性、准确性、系统性、实用性为目标,将涵盖纳米科学技术的所有领域,全面介绍国内外纳米科学技术发展的前沿知识;并长期组织专家撰写、编辑出版下去,为我国

纳米科技各个相关基础学科和技术领域的科技工作者和研究生、本科生等,提供一套重要的参考资料。

这是我们努力实践“科学发展观”思想的一次创新,也是一件利国利民、对国家科学技术发展具有重要意义的大事。感谢科学出版社给我们提供的这个平台,这不仅有助于我国在科研一线工作的高水平科学家逐渐增强归纳、整理和传播知识的主动性(这也是科学研究回馈和服务社会的重要内涵之一),而且有助于培养我国各个领域的人士对前沿科学技术发展的敏感性和兴趣爱好,从而为提高全民科学素养作出贡献。

我谨代表《纳米科学与技术》编委会,感谢为此付出辛勤劳动的作者、编委会委员和出版社的同仁们。

同时希望您,尊贵的读者,如获此书,开卷有益!



中国科学院院长

国家纳米科技指导协调委员会首席科学家

2011年3月于北京

序

有机纳米与分子器件是一个多学科交叉,快速发展,并不断取得重要成果的前沿领域。有机纳米与分子器件主要探讨新型有机/高分子功能分子的设计、合成,研究其聚集态结构、分子间相互作用,光、电、磁行为及相关现象,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。

有机分子材料一般由碳、氢、氮、氧等元素构成,具有闭壳层的电子结构,传统上它们被认为是绝缘体,也和铁磁性无缘。20世纪40年代科学家们发现了有机半导体,70年代发现了有机导体,1977年发现了导电聚合物,80年代发现了有机超导体,90年代发现了有机铁磁体。2000年诺贝尔化学奖颁给了黑格(A. J. Heeger)、麦克迪尔米德(A. G. MacDiarmid)和白川英树(H. Shirakawa),以表彰他们发现了导电聚合物。这一系列的发现和诺贝尔奖的授予彻底打破了人们的传统观念,开拓了有机分子电子学的新时代。

电子学经历了真空电子学、固体电子学(单个分立式晶体管为代表)和以超大规模集成电路为代表的微电子学,目前纳米电子学、分子电子学又成为新的发展方向。材料是人类进行生产活动和赖以生存的物质基础。而在电子学的发展过程中,材料也起同样的作用。硅是微电子学的材料基础,而有机分子材料则可能是分子电子学的材料基础。

值得一提的是,20世纪80年代末90年代初以来,纳米科学与技术,包括扫描探针技术、纳米压印技术、软光刻技术、微区光谱分析技术、近场光学技术、荧光探针技术和光镊技术等诞生和迅猛发展,使科学家能观察并操纵单个原子/分子,极大地提高了分子器件的研究能力,不仅使分子尺度器件的研究取得了许多重要进展,也使分子材料器件的研究进入分子层次。在这样的背景下,《有机纳米与分子器件》一书应运而生。

目前国际上有机纳米与分子器件的研究十分活跃,进展很快。美国、日本、欧盟等国家和地区纷纷将其列入基础研究前沿领域或高技术领域等的各种发展规划中,投入大量的人力和财力,旨在抢占本领域的制高点和领先地位。我国在这方面的科研工作基本上与世界同步进行。1971年中国科学院化学研究所率先开展了有机半导体方面的研究工作,1976年化学所成立了第六研究室,从事有机导体、半导体和有机光导体的研究。1991年有机固体实验室成立,并于1994年成为中国科学院开放实验室。研究工作全面深入发展,主要研究内容包括:有机导体、超导体,有机电荷转移复合物,有机半导体,有机铁磁体和导电聚合物等,并逐步开展了

器件方面的研究。与此同时,国内的一些科研院所和大学也相继开展了导电聚合物、Langmuir-Blodgett 膜、分子自组装、有机非线性光学材料和传感器等方面的研究。尤其是有机电致发光材料与器件在我国稳步发展,取得了许多优秀成果,目前已有商品销售。纳米科学技术的研究更是成果累累,有些方面还处于国际先进水平。

《有机纳米与分子器件》一书介绍了分子材料的设计、合成,光、电、磁性能,阐述了有机共轭材料中载流子传输理论和分子器件的基本原理,概述了单分子器件研究的主要进展,重点介绍了分子材料在器件中的应用,包括发光二极管、场效应晶体管、太阳能电池、存储器、传感器等。

撰写该书的宗旨是为了及时总结本领域的最新研究进展,帮助广大科技工作者把握学科的发展动态,推进学科的交叉与融合,促进原始创新能力的提升,为我国的科技事业的发展作出贡献。该书的作者全部工作在科研、教育的第一线,他们从事各自的研究工作多年,基础理论扎实,经验丰富,成果卓越,相信由他们撰写的这部书一定会实现上述目标。



2010年2月

前 言

本书第一版于 2010 年出版后,深受广大读者的欢迎和厚爱。在此,全体作者表示由衷的感谢。在出版社的建议和大力支持下,本书第二版即将与读者见面。新版内容主要增修如下:①原书的结构是每章均包括两部分内容,即基础知识和研究进展。此次再版,除对基础知识进行了必要的修订外,重点对研究进展进行了更新,增加了四年来的主要研究成果。参考文献也更新到 2014 年上半年。②增加了石墨烯一章,替代第一版中的一章,因此全书仍为 17 章。③书末增设了索引,以利广大读者朋友查阅参考。

以硅、砷化镓和氮化镓等为材料基础的微电子学对发展经济、巩固国防和提高人们的生活质量作出了巨大的贡献。尽管微电子器件在进一步小型化、提高性能和降低成本等方面仍有空间,但人们普遍认为微电子器件不可能永远按照摩尔定律无限制地发展下去。为此,分子电子学应运而生。这一思想最早来源于诺贝尔物理学奖获得者费恩曼(R. P. Feynman)的著名幻想。他在 1959 年 12 月发表了题为“在底部有很大空间”的著名讲演。20 世纪 70 年代,科学家们逐步提出了明确的分子电子学概念,它包括分子尺度的器件和分子材料在器件方面的应用两方面的内容,分子尺度器件是由单个分子和少数个分子构成的器件,是分子电子学的前沿研究课题;分子材料器件包括有机发光二极管、太阳能电池、场效应晶体管、传感器等,它们具有广阔的应用前景。Langmuir-Blodgett 膜技术和分子自组装技术是分子电子学发展的技术支撑。20 世纪 80 年代,扫描隧道显微镜技术、原子力显微镜技术等微观表征和操纵技术的发明,促使在全世界范围内掀起了纳米科学和技术研究的热潮。撰写本书的宗旨就是试图以分子材料为基础,光、电、磁功能为导向,器件为目标,比较全面地介绍有机纳米与分子器件研究的现状、存在的问题和发展的方向。

硅基材料、光刻技术和固体电子学理论是微电子学赖以生存和发展的三要素。纳米、分子电子学的发展也必须在材料、技术和理论等方面有所突破。无机半导体材料是通过共价键、金属键、离子键等强相互作用形成的材料,而有机分子材料是依靠分子间 π - π 相互作用、氢键、范德瓦耳斯力和色散力等弱相互作用而形成的材料。无机材料由于分子间作用力比较强,容易生长大块的单晶,长程有序,环境稳定性也比较好,而有机分子材料因为分子间作用力比较弱,很难培养大块的单晶,一般为长程无序的无定形和多晶材料,环境稳定性也比较差。在无机半导体材料中,导电的载流子主要是电子和空穴,而有机分子材料导电的载流子除电子和空穴

外,还有质子、离子、极化子、双极化子和孤子等。正由于无机材料分子间作用力比较强,它们的分子轨道能形成价带和导带,导电机理往往是能带机理,而有机分子材料分子间作用力比较弱,一般形成不了价带和导带,它们的导电是靠载流子在分子间传递,即所谓的“跳跃”机理。总之,有机分子材料的特点是质轻、价廉、具有柔性、制备方法简单、种类多、性能可通过分子设计进行调整。但有机分子材料的稳定性和器件的性能还有待进一步提高。

本书共两卷,分为 17 章。第 1 章介绍有机功能分子(π 共轭分子)的设计和合成。第 2 章概述了有机共轭材料中的载流子传输理论,并介绍了作者所发展的一些描述与预测迁移率的计算方法。第 3 章主要介绍了有机纳米和分子器件物理与研究方法。第 4 章介绍了碳纳米管的结构、性质、制备方法、化学反应和应用。第 5 章对石墨烯的基本的物理化学性质,影响石墨烯场效应晶体管性能的各种因素,大面积高质量石墨烯的制备以及石墨烯电学性能的调控等作了简要介绍。第 6 章主要从实验的角度综述了最新的有机单分子器件的设计、制备和应用。第 7 章从存储材料和技术角度综述了基于电学双稳态和光学双稳态的高密度电信息存储、光信息存储的最新研究进展,并对基于多响应模式的多功能存储进行了简要介绍。第 8 章首先介绍了有机发光二极管的一些基础知识,然后重点介绍了近年来有机发光材料和器件领域的研究进展。第 9 章分别介绍了聚合物太阳能电池和染料敏化纳晶太阳能电池。第 10 章介绍了有机场效应晶体管,包括基本原理、半导体材料、介电材料制备技术、性能研究与应用。第 11 章则以有机半导体微/纳晶体为场效应晶体管的沟道材料,详细介绍了有机微/纳晶体的培养、器件的制备和性能研究。第 12 章介绍了有机光导体材料的设计、合成及应用。第 13 章首先介绍了物质磁性的基本知识,然后主要介绍了三维磁体、自旋转换材料、低维分子磁体和多功能分子磁性材料与器件的研究进展。第 14 章介绍了有机非线性光学材料,包括二阶和三阶非线性光学材料。第 15 章从核酸和蛋白质两方面介绍了生物分子纳米机器的研究进展。第 16 章介绍了有机纳米材料与分子传感体系。第 17 章论述了有机半导体激光,包括基本原理、受激发射、谐振腔结构和晶体激光等。

现代科学的重要特色之一是各学科交叉、融合,形成新的前沿研究领域。有机纳米与分子器件涵盖化学、材料、物理和信息等学科,近几年发展迅速,新材料、新现象、新器件和新观点不断出现。但总的来说,纳米与分子器件尚在发展中,很多方面还存在不同的看法,没有定论。由于作者知识面和水平所限,书中不妥和错误之处,恳请各位专家学者和广大读者批评指正!

刘云圻

2014 年 8 月

目 录

《纳米科学与技术》丛书序

序

前言

上 卷

第 1 章 有机功能分子(π 共轭分子)的设计和合成	1
1.1 稠环芳烃	1
1.1.1 一维线型多并苯类化合物	1
1.1.2 纳米石墨烯分子	4
1.1.3 曲面稠环芳烃分子	17
1.2 含有杂原子的共轭体系	25
1.2.1 含有硫族元素的共轭体系	26
1.2.2 含有氮族元素的共轭体系	40
1.3 电子给体-受体功能分子	45
1.4 小结	45
参考文献	45
第 2 章 有机共轭材料中的载流子传输理论	57
2.1 引言	57
2.1.1 有机半导体中的电荷传输理论简介	57
2.1.2 影响迁移率的因素	60
2.2 局域跳跃机制下理论预测载流子迁移率	62
2.2.1 电荷转移速率理论:从经典到量子	63
2.2.2 电荷扩散模拟	64
2.2.3 电荷传输参数的计算	65
2.2.4 基于经典速率公式和近似扩散系数的研究	69
2.2.5 分子尺度以及晶体结构对迁移率的影响	73
2.2.6 高迁移率的分子设计思路	76
2.2.7 量子核隧穿效应以及超越微扰论	77
2.3 小极化子机制:基于 Holstein-Peierls 模型的第一性描述	80
2.3.1 萘单晶的 Holstein-Peierls 模型	81

2.3.2 分子内及分子间振动的地位	82
2.3.3 温度和压强效应	82
2.4 总结与展望	84
参考文献	85
第3章 有机纳米和分子器件物理与研究方法	90
3.1 引言	90
3.2 载流子	91
3.3 有机纳米和分子器件中的两种物理现象	93
3.3.1 库仑阻塞与库仑台阶	93
3.3.2 近藤效应	95
3.4 分子器件的研究方法	97
3.4.1 LB膜技术	97
3.4.2 扫描隧道显微镜技术	98
3.4.3 纳米间隙电极	101
3.4.4 其他方法	104
3.5 总结与展望	106
参考文献	106
第4章 碳纳米管	109
4.1 碳纳米管简介	109
4.2 碳纳米管的结构与性质	111
4.2.1 碳纳米管的几何结构	111
4.2.2 单壁碳纳米管的布里渊区	114
4.2.3 碳纳米管的性质	116
4.3 碳纳米管的制备	118
4.3.1 单壁碳纳米管的制备	119
4.3.2 阵列多壁碳纳米管制备	122
4.4 碳纳米管的化学	124
4.4.1 碳纳米管的共价化学	124
4.4.2 碳纳米管的非共价化学	131
4.4.3 碳纳米管的管内填充	135
4.4.4 碳纳米管的化学组装与自组装	137
4.5 碳纳米管的应用	142
4.5.1 碳纳米管场效应晶体管(CNTFET)	142
4.5.2 碳纳米管传感器	146
4.5.3 碳纳米管在锂离子电池中的应用	149

4.5.4 碳纳米管在生物医学中的应用	152
4.6 存在问题与发展趋势	156
参考文献	158
第5章 石墨烯	172
5.1 简介	172
5.1.1 石墨烯的结构与物理性质	172
5.1.2 石墨烯的化学性质	175
5.1.3 石墨烯的制备	179
5.2 影响石墨烯场效应晶体管性能的因素	181
5.2.1 衬底	184
5.2.2 石墨烯与金属电极的接触	187
5.2.3 晶界对石墨烯性质的影响	194
5.2.4 大面积单晶石墨烯的制备	207
5.2.5 石墨烯的转移	227
5.3 石墨烯电学性能的调控	229
5.3.1 石墨烯的 p 型掺杂	230
5.3.2 石墨烯的 n 型掺杂	232
5.3.3 石墨烯的带隙调控	235
5.4 总结与展望	236
参考文献	237
第6章 有机单分子器件	262
6.1 引言	262
6.2 基于金属电极的单分子器件	263
6.2.1 金属电极对的制备方法	263
6.2.2 双电极单分子器件	267
6.2.3 三电极单分子器件	271
6.2.4 复合器件	274
6.3 碳基电极的单分子器件	277
6.3.1 碳纳米管电极对制备法	277
6.3.2 新一代的碳基单分子晶体管	279
6.3.3 单分子层晶体管	285
6.3.4 第二代石墨烯基的单分子器件	288
6.4 单分子逻辑器件	289
6.4.1 分子开关	290
6.4.2 单分子处理器	295

6.4.3 单分子环振荡器	297
6.5 挑战和机遇	299
参考文献	300
第7章 有机光电高密度信息存储材料和器件	313
7.1 引言	313
7.2 高密度电信息存储	314
7.2.1 高密度电信息存储材料研究进展	314
7.2.2 高密度电信息存储技术研究进展	324
7.3 高密度光信息存储	327
7.3.1 高密度光信息存储材料	327
7.3.2 高密度光存储技术	337
7.4 多功能存储	342
7.4.1 多位信息存储	342
7.4.2 多模式存储	346
7.5 光电高密度信息存储发展展望	352
参考文献	353
第8章 有机发光二极管	362
8.1 引言	362
8.2 有机发光二极管的基础知识	363
8.2.1 有机发光二极管的发展历程	363
8.2.2 有机发光二极管的结构	364
8.2.3 有机发光二极管的应用简介	367
8.2.4 有机发光二极管的制备	369
8.2.5 有机发光二极管的基础物理	371
8.2.6 有机发光二极管的性能指标	374
8.3 有机发光二极管在材料和器件研究方面的新进展	376
8.3.1 红光材料	376
8.3.2 绿光材料	387
8.3.3 蓝光材料	390
8.3.4 白光材料	397
8.3.5 紫外光和红外光材料	401
8.3.6 热活化延迟荧光材料	402
8.3.7 载流子传输、阻挡材料	406
8.3.8 荧光和磷光主体材料	413
8.3.9 白光器件	417

8.3.10 改善载流子的注入	418
8.3.11 改善载流子的传输	419
8.3.12 增加出射光的外耦合效率	420
8.3.13 有机发光二极管的颜色调节	422
8.3.14 改善有机发光二极管的对比度	424
8.3.15 提高有机发光二极管的寿命	424
8.4 总结与展望	425
参考文献	427
第9章 有机太阳能电池	446
9.1 引言	446
9.2 聚合物太阳能电池	447
9.2.1 基本原理	447
9.2.2 性能参数	447
9.2.3 分类	449
9.2.4 有机光伏材料	452
9.3 染料敏化纳晶太阳能电池	457
9.3.1 染料敏化电池研究起源	457
9.3.2 电池结构与工作原理	458
9.3.3 提高电池光电流	460
9.3.4 提高电池光电压	463
9.3.5 提高电池填充因子	465
9.3.6 提高电池稳定性	467
9.3.7 其他类型太阳能电池	473
参考文献	474
索引	481
彩图	

下 卷

第10章 有机场效应晶体管	487
10.1 有机场效应晶体管简介	487
10.2 OFETs 基本原理	487
10.2.1 OFETs 的结构	487
10.2.2 OFETs 工作原理	488
10.2.3 OFETs 的分类	490
10.2.4 OFETs 的性能	491

10.2.5 有机半导体材料	494
10.2.6 OFETs 的介电层	505
10.2.7 OFETs 的电极材料	513
10.2.8 OFETs 的制备技术	515
10.2.9 影响 OFETs 性能的因素	519
10.2.10 OFETs 的应用	523
10.3 总结与展望	528
参考文献	530
第 11 章 有机微/纳场效应晶体管	541
11.1 有机半导体微/纳结构的制备	541
11.1.1 气相法	541
11.1.2 液相法	545
11.1.3 其他方法	556
11.2 有机微/纳场效应晶体管的结构	560
11.3 有机微/纳场效应晶体管的制备	562
11.3.1 有机微/纳结构的转移	562
11.3.2 有机半导体微/纳晶体场效应晶体管电极制备	566
11.4 有机微/纳场效应晶体管的性能	572
11.5 有机微/纳场效应晶体管的应用	577
11.6 总结与展望	580
参考文献	580
第 12 章 有机光导体及应用	586
12.1 背景介绍	586
12.1.1 静电照相技术的历史	586
12.1.2 静电照相过程简介	587
12.1.3 静电照相的原理	587
12.2 有机光导体	589
12.3 有机光导材料	590
12.3.1 酞菁颜料	592
12.3.2 偶氮颜料	595
12.3.3 方酸类颜料	596
12.3.4 茈系颜料	596
12.3.5 电荷转移复合物	597
12.4 有机光导材料的光导机理	597
12.4.1 光导机理的定义和模型	597