

Ag/TCNQ 纳米双层膜中传质规律研究^{*}

谢亨博 蒋益明 郭峰 刘平 李劲[†]

(复旦大学材料科学系, 上海 200433)

(2003 年 12 月 17 日收到 2004 年 3 月 16 日收到修改稿)

采用真空蒸发的方法在玻璃基板上交替蒸发 Ag 和 TCNQ, 形成不同厚度的双层膜. 利用透射光谱作为表征, 研究了双层膜中的传质规律. 发现超薄膜情况时的异常加速传质现象, 并建立隧穿模型对该现象作了微观解释.

关键词: 薄膜, 传质, 隧穿

PACC: 6630, 6822

1. 引言

由于有机物分子具有结构的多样性以及独特的电学、光学、磁学等性质, 近年来在学术界与产业界受到高度重视. 功能有机薄膜的研究也日益广泛深入^[1-10]. 这些研究所涉及的大多数体系都利用了金属与有机物复合薄膜, 因而金属/有机物双层膜之间的传质过程就成为一个非常值得关注的问题. 澄清薄膜中的传质规律对特殊结构膜的制备、可控纳米结构的实现、薄膜结构的稳定性及薄膜应用与失效分析具有重要的科学与实际意义.

目前, 尽管有一些对薄膜传质现象的研究报道, 但这些工作主要集中于金属/金属界面^[11], 金属/半导体界面^[12, 13]和金属/聚合物界面^[14-17]. 而对于金属/有机双层膜体系, 无论在传质过程中特殊规律的揭示还是在传质参数的定量研究方面都很缺乏.

本文选择了电负性相差较大的两种物质(Ag 和 TCNQ)制成双层膜, 详细研究了不同膜厚下该体系的传质规律, 发现了超薄膜情况时的加速传质现象, 定量给出了相关传质参数, 并从薄膜自建电场的角度对该现象作出了解释, 为深入了解金属有机体系的基本物理过程与指导相关体系的应用提供了依据.

2. 实验

2.1. 样品制备

在真空度为 1×10^{-3} Pa 条件下, 采用真空热蒸发的方法在玻璃基板上交替蒸发 Ag 和 TCNQ 双层膜, 用石英晶体振荡仪监测膜厚. 蒸发中控制 Ag 的蒸发速率为 0.6nm/s, TCNQ 蒸发速率为 0.3nm/s. 用透射光谱仪(CVI 公司 SM240 型)确定 Ag 与 TCNQ 的厚度比.

2.2. 实验条件与传质表征

将制备好的样品取出真空室, 放置于干燥大气环境让其进行传质反应, 保持室温 20—25℃(关于大气、湿度对传质的影响将另文报道).

对 Ag/TCNQ 薄膜传质的表征是在透射光谱仪上完成的.

3. 结果与讨论

3.1. 透射光谱法确定 Ag 和 TCNQ 厚度比

在实验中, 为使 Ag 与 TCNQ 恰好完全反应, 需保证薄膜中 Ag 与 TCNQ 的摩尔比为 1:1. 由于真空双源蒸发的方法很难精确控制摩尔比, 因此我们采用透射光谱的方法来标定样品中 Ag 膜与 TCNQ 膜的相对厚度比, 从而控制两者的摩尔比接近 1:1.

固定 TCNQ 膜的厚度为 16nm, 制备不同厚度比

^{*} 国家自然科学基金(批准号:10374015)、国家重点基础研究发展规划项目(批准号:2002CB613504)及上海市科学技术委员会专项基金(批准号:0259nm089)资助的课题.

[†] 通讯联系人 E-mail: jinli@fudan.edu.cn

($x = D_{Ag} : D_{TCNQ} = 0.30, 0.35, 0.40, 0.45, 0.50$) 的样品,待充分反应后测量其透射曲线,结果如图 1 所示.由图 1 可知,在 $x = 0.30$ 和 0.35 时,曲线的峰较低,且在波长为 440nm 处有一小峰,说明 TCNQ 过量.随 Ag 含量的上升,透射率逐渐升高,当 $x = 0.40$ 时,曲线呈钟形,与 Ag/TCNQ 的标准透射光谱^[18]符合很好,表明此时两者的摩尔比接近 1:1.当 Ag 和 TCNQ 的厚度比进一步提高时,薄膜颜色由蓝变黑,透光性变差,表明 Ag 的比例已经过高.因此我们初步认定当 $x = 0.40$ 时,Ag 和 TCNQ 的摩尔比接近 1:1.

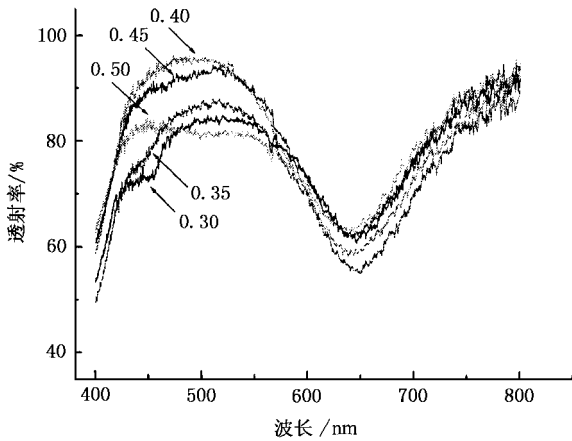


图 1 不同比例 Ag/TCNQ 薄膜的透射光谱

固定厚度比为 0.40 ,制备不同厚度的 Ag/TCNQ 薄膜,并测量薄膜的透射曲线,结果如图 2 所示.可以看到,随膜厚的增大,透射光强逐渐变弱,但峰的位置几乎不变,与标准的钟形曲线十分相似,表明这一系列薄膜的摩尔比确实接近 1:1.

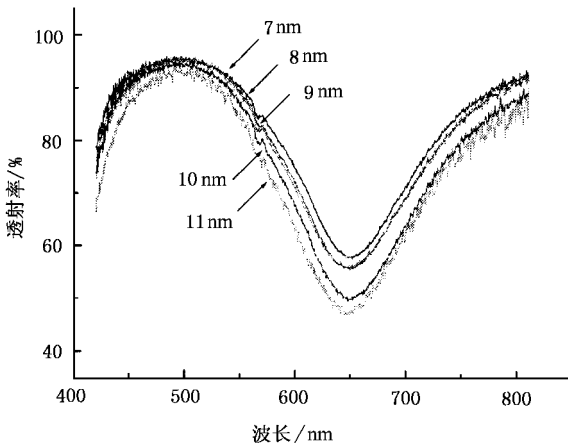


图 2 不同厚度 Ag/TCNQ 薄膜的透射光谱

3.2. 传质表征

将制备好的 Ag/TCNQ 薄膜样品取出,每隔 1min 测一次透射光谱,比较曲线的变化,从而完整地记录 Ag/TCNQ 的传质过程.当连续 3min 曲线没有变化时,我们认为 Ag/TCNQ 薄膜中的传质已经完成,并记录传质完成的时间.对于传质时间小于 5min 的样品,无法用光谱严格测定.此时,以样品完全变为蓝色所需时间作为传质完成时间.

图 3 为 Ag 膜厚为 13nm 的样品随时间变化的透射曲线(选取了 6 条曲线,时间间隔为 5min).由图 3 可见,开始时样品的透射率很低,随时间的推移,透射曲线发生明显变化.波长为 500nm 处的透射率不断升高,最后形成了与标准谱形状相同的一条曲线.薄膜完成传质的时间为 27min .

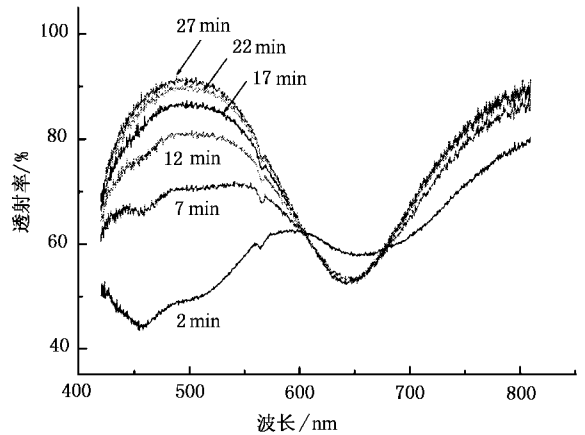


图 3 Ag/TCNQ 薄膜随时间变化的透射曲线

3.3. 传质实验结果

研究不同厚度下薄膜的传质时间,以 Ag/TCNQ 中 Ag 的膜厚为横坐标,以传质完成时间为纵坐标作图,得到如图 4 所示结果,其中内插图 of Ag 膜厚小于 12nm 的情况.

Ag 与 TCNQ 双层膜经由固体扩散形成 Ag-TCNQ 络合物. Ag/TCNQ 中的传质是 Ag^+ 离子与电子在已形成的 Ag-TCNQ 络合物中的迁移,它是一个在化学位梯度与自建电场下的传质过程.按经典固体化学扩散原理,Ag-TCNQ 膜层厚度随时间的变化应符合抛物线规律,即 $x^2 = 2kt$,其中 x 为已形成的络合物厚度, t 为所需时间, k 为传质常数,它与扩散系数和膜界面的 Ag^+ 离子活度成正比,其量纲单位与扩散系数相同.由于本文的实验条件下界面 Ag^+ 离子

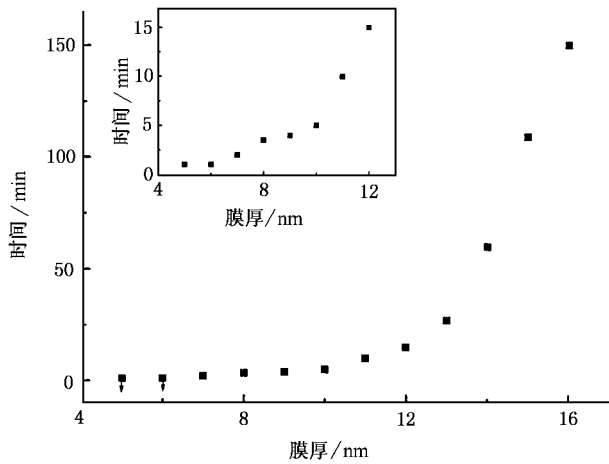


图4 Ag/TCNQ 的传质曲线

活度不变,因此我们认为 k 的物理意义与扩散系数相同.将实验结果进行处理,得到时间-膜厚平方曲线,如图5所示.从图5可以看出,当 Ag 膜较厚($x > 13\text{nm}$)时,Ag/TCNQ 的传质规律与传统扩散情况相似.当 Ag 膜较薄($x < 10\text{nm}$)时,Ag 的传质出现异常加速.根据图5分别对两种情况下的数据进行拟

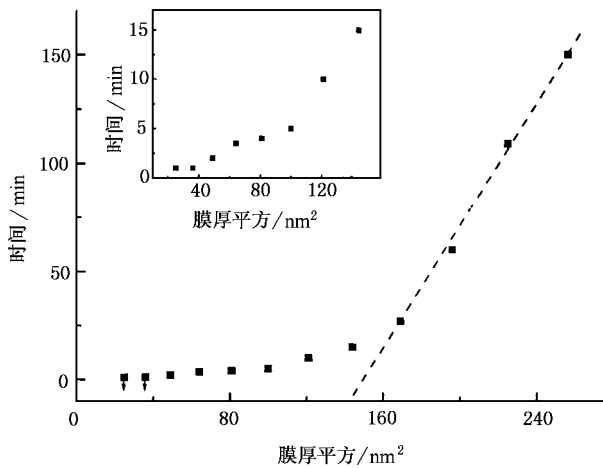


图5 Ag/TCNQ 薄膜膜厚平方与传质时间关系

合并计算,可得厚膜情况下的传质常数 $k_1 = 5.78 \times 10^{-17} \text{cm}^2/\text{s}$;薄膜情况下的传质常数 $k_2 = 1.35 \times 10^{-15} \text{cm}^2/\text{s}$.由此可见,在膜很薄时,Ag 的传质极快,其传质常数比厚膜情况大,可超过一个数量级.

3.4. 异常传质现象的微观解释

Ag 与 TCNQ 电负性相差很大,Ag 易失电子电离,而 TCNQ 易得电子.当两者之间形成很薄的一层 Ag-TCNQ 时,电子可以通过隧道效应从 Ag 表面穿过 Ag-TCNQ 膜到达 TCNQ 表面,从而使其获得电子,成为 TCNQ 离子.结果是在 Ag/Ag-TCNQ 界面形成阳离子区,在 Ag-TCNQ/TCNQ 表面形成阴离子区,于是在 Ag-TCNQ 两边形成电位差,如图6所示. Ag^+ 离子在电场作用下向 TCNQ 中迁移,从而大大加快了传质的速度.

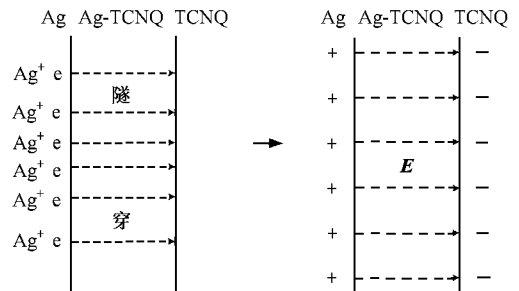


图6 隧穿模型示意图

4. 结 论

本文采用透射光谱作为表征方法,研究了 Ag/TCNQ 双层膜的传质规律,发现了超薄膜情况下的异常传质现象,其传质常数比厚膜情况大,可超过一个数量级,电子隧穿自建电场加速传质模型可以解释这一现象.

[1] Potember R S and Poehler T O 1980 *J. Am. Chem. Soc.* **102** 3659
 [2] Iwasa Y, Koda T, Tokura Y, Koshihara S, Iwasawa N and Saito G 1989 *Appl. Phys. Lett.* **55** 2111
 [3] Xu W, Chen G R, Li R J and Hua Z Y 1995 *Appl. Phys. Lett.* **67** 2241
 [4] Sun S Q, Wu P J and Zhu D B 1997 *Thin Solid Films* **301** 192

[5] Gao H J, Sohlberg K, Xue Z Q, Chen H Y, Hou S M, Ma L P, Fang X W, Pang S J and Pennycook S J 2000 *Phys. Rev. Lett.* **84** 1780
 [6] Ma L P, Liu J and Yang Y 2002 *Appl. Phys. Lett.* **80** 2997
 [7] Tang C W and VanSlyke S A 1987 *Appl. Phys. Lett.* **51** 913
 [8] Welter S, Brunner K and Hofstratt J W 2003 *Nature* **421** 54
 [9] Pokhodnya K I, Epstein A J and Miller A J 2000 *Adv. Mater.* **12**

- 410
- [10] Pejakovic D A , Kitamura C , Miller J S and Epstein A J 2002 *Phys. Rev. Lett.* **88** Art. No. 057202
- [11] Su R , Liu F Q , Qian H J and Kurash 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 2325 (in Chinese) [苏 润、刘凤琴、钱海杰、奎热西 2002 物理学报 **51** 2325]
- [12] Lin X H 1998 *Acta Phys. Sin.* **47** 2018 (in Chinese) [林秀华 1998 物理学报 **47** 2018]
- [13] Lu H , Shen D H , Deng X F , Xue Q K , Froumin N and Polak M 2001 *Chin. Phys.* **10** 832
- [14] Fontaine M , Layet J M , Cregoire C , Pireaux J J and Cros A 1993 *Appl. Phys. Lett.* **62** 2938
- [15] Strunsku S T , Kiene M , Willecke R , Thran A , von Bechtolsheim C and Faupel F 1998 *Mater. Corros.* **49** 180
- [16] Katzenberg F , Janlewing R and Petermann J 2000 *Colloid Polym. Sci.* **278** 280
- [17] Thran A , Strunskus T , Zaporojtchenko V and Faupel F 2002 *Appl. Phys. Lett.* **81** 244
- [18] Potember R S , Hoffman R C and Poehler T O 1986 *John Hopkins Appl. Phys. Lett. Tech. Dig.* **7** 129

Studies on the transport behavior of Ag/TCNQ thin films^{*}

Xie Heng-Bo Jiang Yi-Ming Guo Feng Liu Ping Li Jin[†]
 (Department of Materials Science , Fudan University , Shanghai 200433 , China)
 (Received 17 December 2003 ; revised manuscript received 16 March 2004)

Abstract

Ag/TCNQ bi-layer films with different thickness were prepared on glass substrates by alternating vacuum deposition of Ag and TCNQ. The transport behavior in the film was studied using transmission spectrum to monitor the process. An abnormal accelerated transport phenomenon was observed when the film was ultra thin and a tunneling model was proposed to explain this phenomenon.

Keywords : thin film , transport , tunneling

PACC : 6630 , 6822

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 10374015) , the State Key Development Program for Basic Research of China (Grant No. 2002CB613504) , and the Foundation of Science and Technology Commission of Shanghai , China (Grant No. 0259nm089) .

[†] Corresponding author. E-mail : jinli@fudan.edu.cn