

金属有机双层膜传质模型理论研究^{*}

蒋益明 谢亨博 郭 峰 刘 平 李 劲[†]

(复旦大学材料科学系, 上海 200433)

(2004 年 12 月 24 日收到 2005 年 7 月 5 日收到修改稿)

采用真空热蒸发方法在玻璃基板上蒸镀不同厚度的 Ag/TCNQ(7,7,8,8-tetracyanoquinodimethane)双层膜.通过固体化学反应扩散,最终形成 Ag-TCNQ 络合物.利用透射光谱表征,研究了双层膜中的传质规律.按电子隧穿条件满足与否分别建立了隧穿模型和非隧穿模型对体系传质过程进行了理论分析,理论分析与实验结果相符.

关键词:薄膜,传质,隧穿

PACC:6630,6822

1. 引言

有机分子由于其结构的多样性以及独特的电学、光学、磁学性质,近年来在学术界和产业界受到普遍关注,功能有机薄膜的研究也随之深入^[1-8].这些研究大多涉及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.从薄膜自建场力的角度来综合考虑物质传输的尺寸效应,并进而揭示其中的特殊传质规律与机制对特殊结构薄膜的制备、可控纳米结构的实现、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.

然而到目前为止,对双层薄膜之间的传质过程研究鲜有报道,仅有的工作主要也集中在金属/金属界面^[9]、金属/半导体界面^[10,11]和金属/聚合物界面^[12].关于金属高温氧化膜原位生长底传质也属于化学固体扩散,这方面已有一些研究工作,发现了不同条件下传质规律的差异并提出了不同的模型进行理论解释^[13],但对于金属/有机膜体系,无论在传质过程的特殊规律研究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(7,7,8,8-tetracyanoquinodimethane)制成双层膜,研究了不同膜厚下该体系的传质过程,发现超薄

膜情况下的反对数传质规律与传统的抛物线扩散规律不同.在无机膜化学传质理论的基础上,综合考虑有机络合物中化学梯度和金属离子电子迁移差别导致的自建电场.在不同膜厚条件下分别建立了模型并对传质过程进行了详细的理论分析,为进一步深入了解金属有机体系传质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

在真空度为 1×10^{-3} Pa 的条件下,采用真空热蒸发的方法在玻璃基板上蒸镀一层 Ag 膜,然后再蒸镀一层等摩尔量的 TCNQ 膜.用石英晶体振荡仪监测薄膜厚度.选择不同厚度的 Ag/TCNQ 双层膜进行传质实验.

将制备好的样品置于干燥大气中,在室温 25 °C 条件下进行传质实验.对 Ag/TCNQ 薄膜传质的表征是在 SM240 型透射光谱仪(CVI 公司产品)上完成.光谱曲线的形状变化反映了膜中 Ag-TCNQ 络合物的形成过程.每隔 1 min 测量体系透射光谱、比较曲线变化,可以完整地记录下传质过程.当谱线与 Ag-TCNQ 标准透射谱^[14]完全相同时,认为传质结束.图 1 为 TCNQ 层厚度为 32.5 nm,传质时间为 27 min 的透射曲线变化过程.

^{*} 国家自然科学基金(批准号:10374015)、国家重点基础研究发展规划(批准号:2002CB613504)和上海市纳米技术专项基金(批准号:0259nm089)资助的课题.

[†] 通讯联系人, E-mail: jinli@fudan.edu.cn

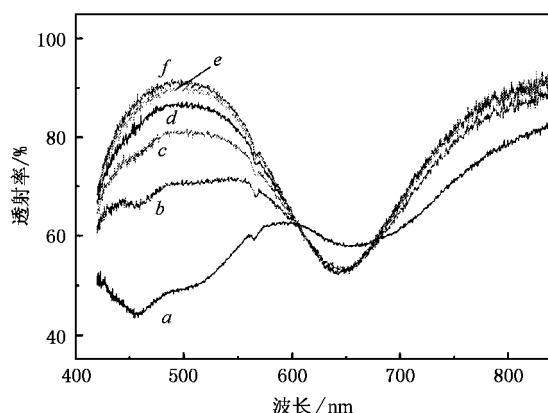


图 1 Ag/TCNQ 薄膜随时间变化的透射曲线 传质时间: 曲线 *a* 为 2 min, 曲线 *b* 为 7 min, 曲线 *c* 为 12 min, 曲线 *d* 为 17 min, 曲线 *e* 为 22 min, 曲线 *f* 为 27 min

3. 结果及讨论

3.1. 传质模型的建立

我们已经发现^[15] Ag/TCNQ 双层膜在极薄的情况下不符合传统的抛物线规律, 存在异常加速传质现象. 为了解释这一异常传质, 需要建立新的传质模型. 从 Ag, TCNQ 的物理和化学特性出发, 先对模型进行简化.

(1) 尽管是双层膜, 但由于 Ag 原子较小, 膜层致密, 而 TCNQ 分子较大, 膜层疏松, 所以认为传质是单向的, 即只考虑 Ag 向 TCNQ 中的迁移, 且认为其体积不发生显著变化.

(2) 由于 Ag 和 TCNQ 在电负性上的差异, 对应的扩散类似于无机化合物中化学扩散的一个过程. Ag 原子电离成 Ag⁺ 离子和电子, 由于电子的迁移速率快于离子(在超薄膜情况下, 电子由于隧穿效应可直接被 TCNQ 俘获), 从而在薄膜中形成自建电场, 对 Ag⁺ 离子迁移产生一定的加速作用. 因此, 在传质过程中 Ag 主要以 Ag⁺ 离子而不是 Ag 原子的形式迁移.

(3) 由于体系是一固态扩散反应体系, 且 Ag 与 TCNQ 反应速度极快, 所以 Ag 在 TCNQ 中不存在梯度分布, 即 Ag, Ag-TCNQ, TCNQ 之间界面清晰.

综合以上三点, 我们可以建立 Ag/TCNQ 双层膜传质模型: Ag 与 TCNQ 逐层反应; Ag 以 Ag⁺ 的形式通过 Ag-TCNQ 向 TCNQ 中迁移, Ag, Ag-TCNQ, TCNQ 之间界面清晰. 考虑到电子隧穿效应的影响, 在不同膜厚条件下必然导致不同的传质规律. 为此, 我们将

分别按隧穿条件满足与否建立两种传质模型并进行理论处理.

3.2. 厚膜模型(非隧穿模型)

在膜厚较大时, 我们认为隧穿引起的电子迁移不是电子移动的主要方式, 其传质机制如图 2 所示.

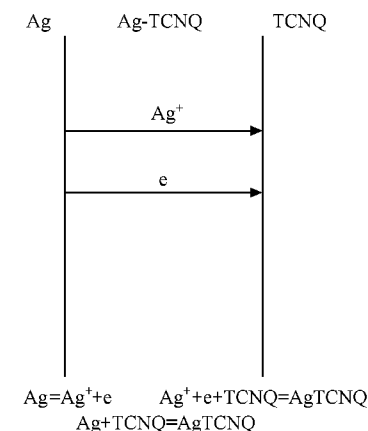


图 2 非隧穿模型示意图

由于 Ag 与 TCNQ 在电负性上的差异, 如同无机化合物中的扩散反应情况一样, Ag 电离成 Ag⁺ 和电子, Ag⁺ 将在由于两者扩散性不同而产生电场力作用下加速迁移. 因此, Ag/TCNQ 中的传质过程的实质是 Ag⁺ 在化学位和电位梯度下的迁移. 在一维传质的情况下, 粒子 *i* 迁移的通量 *J_i* 可写成^[13]

$$J_i = -\frac{\sigma_i}{Z_i^2 F^2} \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial x} + Z_i F \frac{\partial \Phi_i}{\partial x} \right), \quad (1)$$

式中, *x* 为位置坐标, σ_i 为粒子 *i* 的电导率, μ_i 为粒子 *i* 在膜中 *x* 位置化学位, Φ_i 为该处的电位, *Z_i* 为粒子 *i* 所带电荷, *F* 为法拉第常数.

根据(1)式, Ag⁺ 和电子的迁移通量分别为

$$J_{Ag^+} = -\frac{\sigma_{Ag^+}}{F^2} \left(\frac{\partial \mu_{Ag^+}}{\partial x} + F \frac{\partial \Phi}{\partial x} \right), \quad (2)$$

$$J_e = -\frac{\sigma_e}{F^2} \left(\frac{\partial \mu_e}{\partial x} - F \frac{\partial \Phi}{\partial x} \right). \quad (3)$$

满足电中性的条件,

$$J_{Ag^+} = J_e. \quad (4)$$

将(2)和(3)式代入(4)式, 得出 $\frac{\partial \Phi}{\partial x}$ 的表达式, 并重新代入(2)式, 得到 Ag⁺ 的通量为

$$J_{Ag^+} = -\frac{1}{F^2} \times \frac{\sigma_{Ag^+} \sigma_e}{\sigma_{Ag^+} + \sigma_e} \left(\frac{\partial \mu_{Ag^+}}{\partial x} + \frac{\partial \mu_e}{\partial x} \right). \quad (5)$$

在 Ag 电离平衡时有

$$\mu_{\text{Ag}} = \mu_{\text{Ag}^+} + \mu_e, \quad (6)$$

式中 μ_{Ag} 为 Ag 原子的化学位. 故 (5) 式可简化为

$$J_{\text{Ag}^+} = -\frac{1}{F^2} \times \frac{\sigma_{\text{Ag}^+} \sigma_e}{\sigma_{\text{Ag}^+} + \sigma_e} \times \frac{\partial \mu_{\text{Ag}}}{\partial x}. \quad (7)$$

这里 σ_{Ag^+} 和 σ_e 都与位置有关. 由于在 Ag-TCNQ 中, 只发生 Ag^+ 和 e 的迁移, 新的 Ag-TCNQ 只在 Ag-TCNQ 与 TCNQ 的界面处形成, 在 Ag-TCNQ 内部不发生 Ag^+ 的消耗或聚积, 因此 Ag^+ 的通量在膜内各处恒定. 将 (7) 式对整个 Ag-TCNQ 膜厚度积分, 得出

$$\begin{aligned} J_{\text{Ag}^+} &= -\frac{1}{F^2} \xi \int_{\mu'_{\text{Ag}}}^{\mu''_{\text{Ag}}} \frac{\sigma_{\text{Ag}^+} \sigma_e}{\sigma_{\text{Ag}^+} + \sigma_e} d\mu_{\text{Ag}} \\ &= \frac{1}{F^2} \xi \int_{\mu'_{\text{Ag}}}^{\mu''_{\text{Ag}}} \frac{\sigma_{\text{Ag}^+} \sigma_e}{\sigma_{\text{Ag}^+} + \sigma_e} d\mu_{\text{Ag}}, \end{aligned} \quad (8)$$

式中 ξ 为 Ag-TCNQ 膜的厚度, μ'_{Ag} 和 μ''_{Ag} 分别为在 Ag/Ag-TCNQ 界面和 Ag-TCNQ/TCNQ 界面处 Ag 的化学位.

另外, 如果 Ag-TCNQ 中 Ag 的浓度为 C_{Ag} , 那么 Ag^+ 的迁移通量也可以表达为

$$J_{\text{Ag}^+} = C_{\text{Ag}} \frac{d\xi}{dt}. \quad (9)$$

对比 (8) 和 (9) 式可知

$$\frac{d\xi}{dt} = \frac{k'}{\xi}. \quad (10)$$

结果表明 Ag-TCNQ 膜按抛物线规律生长, k' 为抛物线速率常数, 单位为 $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$,

$$k' = \frac{1}{F^2 C_{\text{Ag}}} \int_{\mu'_{\text{Ag}}}^{\mu''_{\text{Ag}}} \frac{\sigma_{\text{Ag}^+} \sigma_e}{\sigma_{\text{Ag}^+} + \sigma_e} d\mu_{\text{Ag}}. \quad (11)$$

3.3. 薄膜模型(隧穿模型)

在膜厚极薄的情况下, Ag-TCNQ 薄膜中的传质速度显著快于抛物线规律描述的速度. 此时粒子迁移主要靠 Ag/Ag-TCNQ 与 Ag-TCNQ/TCNQ 两界面上建立起的双电层提供的电位差. 当 Ag 与 TCNQ 间形成一层极薄的 Ag-TCNQ 膜时, 假定 Ag^+ 与电子穿过膜的运动彼此无关. 在较低温度下, 离子不能简单地靠温度供给的能量穿过薄膜实现迁移, 而电子则可以通过隧道效应从 Ag 表面转移到 Ag-TCNQ 膜表面的 TCNQ 上, 从而使其获得电子成为电负性, 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. 当 Ag-TCNQ 膜层很薄时, 这样的电场可以很强. 强电场的作用使 Ag^+ 向 TCNQ 迁移. Ag/TCNQ 膜内建立的双电层结构如图 3 所示. 基于此模型, 从 Ag^+ 在电场作用下的迁移出发, 可建立其

传质速度方程.

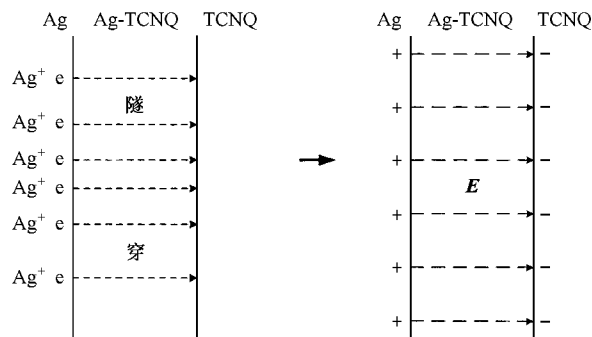


图3 隧穿模型示意图

在没有电场存在时, Ag-TCNQ 中的 Ag^+ 跃迁概率 ω 为

$$\omega = \mu_0 \exp[-U/(k_B T)], \quad (12)$$

式中 μ_0 为离子振动频率, U 为 Ag^+ 从一个平衡位置跃迁到另一个平衡位置所需克服的势垒, k_B 为玻尔兹曼常数, T 为绝对温度.

在有电场存在时, 电场强度 $E = V/\xi$, Ag^+ 所受电场力 $F = eE$. 由于电场的影响, 在顺着电场和逆着电场方向离子跃迁所克服的势垒发生变化, 其迁移将具有方向性, 跃迁概率为

$$\omega_{\text{shun}} = v_0 \exp\left[-\left(U - \frac{1}{2}eaE\right)/(k_B T)\right], \quad (13)$$

$$\omega_{\text{ni}} = v_0 \exp\left[-\left(U + \frac{1}{2}eaE\right)/(k_B T)\right], \quad (14)$$

式中 a 为沿 Ag-TCNQ 生长方向的两个相邻平衡位置的距离. 平均净迁移速率为

$$\begin{aligned} v &= v_0 a \exp[-U/(k_B T)] \left\{ \exp\left[\frac{1}{2}eaE/(k_B T)\right] \right. \\ &\quad \left. - \exp\left[-\frac{1}{2}eaE/(k_B T)\right] \right\}. \end{aligned} \quad (15)$$

当 E 很大时, $\frac{1}{2}eaE \gg k_B T$, 可略去 (15) 式等号右端的后一项,

$$v = v_0 a \exp[-U/(k_B T)] \exp\left[\frac{1}{2}eaE/(k_B T)\right]. \quad (16)$$

假设 N' 为单位表面的 Ag^+ 数, Ω 为一个 Ag^+ 在 Ag-TCNQ 中所占的体积, 则

$$\frac{d\xi}{dt} = N'\Omega v_0 \exp[-U/(k_B T)] \exp\left[\frac{1}{2}eaE/(k_B T)\right]. \quad (17)$$

由于 $E = V/\xi$, 并令

$$u = N'\Omega v_0 \exp[-U/(k_B T)], \quad (18)$$

$$\xi_1 = \frac{1}{2} e a V / (k_B T), \quad (19)$$

则(17)式简化为

$$\frac{d\xi}{dt} = u \exp(\xi_1/\xi). \quad (20)$$

对(20)式积分,

$$\begin{aligned} t &= \frac{1}{u} \int_0^\xi \exp(-\xi_1/\xi) d\xi \\ &= \frac{1}{u} \int_0^\xi \frac{\xi^2}{\xi_1} d[\exp(-\xi_1/\xi)] \\ &= \frac{1}{u} \times \frac{\xi^2}{\xi_1} \exp\left(-\frac{\xi_1}{\xi}\right) - \frac{1}{u} \int_0^\xi \frac{2\xi}{\xi_1} \exp\left(-\frac{\xi_1}{\xi}\right) d\xi \end{aligned} \quad (21)$$

将(21)式等号右端第二项再进行一次分部积分后可以看出,它是比 (ξ/ξ_1) 更高次的项.由于 $\frac{1}{2} e a E \gg k_B T$,即 $\xi_1 \gg \xi$,略去 (ξ/ξ_1) 的高次项,得到

$$t \approx \frac{1}{u} \times \frac{\xi^2}{\xi_1} \exp\left(-\frac{\xi_1}{\xi}\right), \quad (22)$$

或写成

$$\frac{1}{\xi} = \frac{1}{\xi_1} \ln \frac{\xi^2}{u \xi_1} - \frac{1}{\xi_1} \ln t. \quad (23)$$

由于 $\xi_1 \gg \xi$, ξ 变化时, $\frac{1}{\xi_1} \ln \frac{\xi^2}{u \xi_1}$ 变化很小,可近似看作常数 c ,故有

$$\frac{1}{\xi} \approx c - \frac{1}{\xi_1} \ln t. \quad (24)$$

从(24)式可以看出,当Ag-TCNQ膜层很薄时,传质受 Ag^+ 的跃迁控制,其传质过程符合反对数规律.

3.4. 理论模型与实验结果的比较

将实验所得的数据进行拟合.在膜厚 $x > 13 \text{ nm}$ (厚膜)条件下,传质过程很好地符合抛物线规律 $x^2 = 2kt$, k 为传质常数,拟合值为 $3.62 \times 10^{-16} \text{ cm}^2/\text{s}$,如图4所示.在膜厚 $x < 10 \text{ nm}$ (超薄膜)条件下,传质过程基本符合反对数规律, $\ln t = a + b/x$ 关系,结果如图5所示.当膜厚介于两者之间时,传质属于两种模型的过渡阶段.另外,我们也发现薄膜情况下数据离散性较大,可能原因是在膜厚较小时传质速度

极快,而我们受实验条件的限制,无法得到非常精确的传质时间.因此,对于薄膜情况下的实验和理论模型还有待进一步改进.

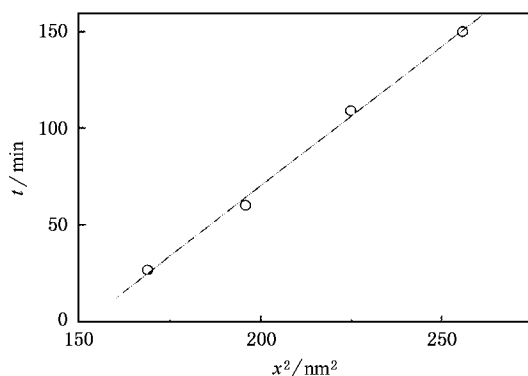


图4 厚膜情况下的 $t \sim x^2$ 拟合

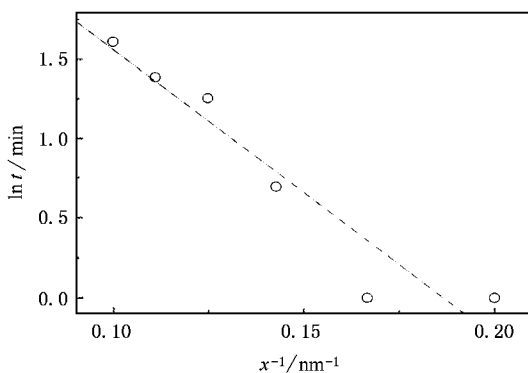


图5 薄膜情况下 $\ln t \sim 1/x$

4. 结 论

采用透射光谱作为表征,研究了不同厚度的Ag/TCNQ双层膜的传质过程,发现了薄膜情况下的加速传质现象.按电子隧穿条件满足与否分别建立非隧穿模型和隧穿模型,对传质过程进行了详细的解释与理论分析.指出在厚膜情况下传质过程符合抛物线规律,而在薄膜情况下传质过程基本符合反对数规律.

[1] Potember R S, Poehler T O, Rappa A et al 1980 *J. Am. Chem. Soc.* **102** 3659

[2] Iwasa Y, Koda T, Tokura Y et al 1989 *Appl. Phys. Lett.* **55** 2111

[3] Sun S Q, Wu P J, Zhu D B et al 1997 *Thin Solid Films* **301** 192

[4] Gao H J, Sohlberg K, Xue Z Q et al 2000 *Phys. Rev. Lett.* **84** 1780

[5] Ma L P, Liu J, Yang Y et al 2002 *Appl. Phys. Lett.* **80** 2997

[6] Welter S, Brunner K, Hofstratt J W et al 2003 *Nature* **421** 54

- [7] Pokhodnya K I , Epstein A J , Miller J S *et al* 2000 *Adv. Miner. Lett.* **81** 244
410
- [8] Pejakovic D A , Kitamura C , Miller J S *et al* 2002 *Phys. Rev. Lett.* **88** 057202
- [9] Su R , Liu F Q , Qian H J *et al* 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 2325 (in Chinese) [苏 润、刘凤琴、钱海杰等 2002 物理学报 **51** 2325]
- [10] Lin X H 1998 *Acta Phys. Sin.* **47** 2018 (in Chinese) [林秀华 1998 物理学报 **47** 2018]
- [11] Lu H , Shen D H , Xue Q K *et al* 2001 *Chin. Phys.* **10** 832
- [12] Thran A , Strunskus T , Zaporotchenko V *et al* 2002 *Appl. Phys. Lett.* **81** 244
- [13] Li M S 2001 *High Temperature Corrosion of Metals* (Beijing : Metallurgical Industry Press) 69 (in Chinese) [李美栓 2001 金属的高温腐蚀(北京 :冶金工业出版社)第 69 页]
- [14] Potember R S , Hoffman R C , Poehler T O 1986 *Johns Hopkins APL Tec. Dig.* **7** 129
- [15] Xie H B , Jiang Y M , Guo F *et al* 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 3849 (in Chinese) [谢亨博、蒋益明、郭 峰等 2004 物理学报 **53** 3849]

Theoretical study on the transport in metal/organic bi-layer thin films^{*}

Jiang Yi-Ming Xie Heng-Bo Guo Feng Liu Ping Li Jin[†]
(Department of Materials Science , Fudan University , Shanghai 200433 , China)
(Received 24 December 2004 ; revised manuscript received 5 July 2005)

Abstract

Ag/TCNQ(7 , 7 , 8 , 8-tetracyanoquinodimethane) bi-layer films with different thickness were prepared by physical vapor deposition method. The metal-organic complex Ag-TCNQ is formed through transport. The transport behavior in the film was studied using transmission spectrum to monitor the process. Tunneling model and non-tunneling model were established respectively based on whether the tunneling condition was met. Theoretical analysis was carried out in detail. The results of our theoretical models are in good agreement with the experiment data.

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 Nanoscience Foundation of Shanghai , China (Grant No. 0259nm089) .

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