

• 研究论文 •

湿度对 Cu/TCNQ 金属有机双层膜化学传质的影响研究

吴玮巍 蒋益明 郭峰 钟澄 刘平 李劲*

(复旦大学材料科学系 上海 200433)

摘要 采用真空蒸发方法制备了 Cu/TCNQ 金属有机双层膜. 系统研究了湿度对 Cu/TCNQ 络合物形成过程的影响规律, 结果表明湿度对膜的化学反应传质过程有明显加速作用. 过程机制在干燥条件与湿度作用条件下有本质不同: 前者为固体化学扩散机制, 而后者为水溶液电化学反应机制. 进一步深入分析传质时间与湿度的关系后发现, 湿度条件下薄膜对水分子的吸附是反应传质速度的控制步骤.

关键词 Cu/TCNQ; 薄膜; 传质; 湿度; 电化学反应

Influence of Humidity on Chemical Transport Behavior in Cu/TCNQ Metal-organic Thin Film

WU, Wei-Wei JIANG, Yi-Ming GUO, Feng ZHONG, Cheng LIU, Ping LI, Jing*

(Department of Materials Science, Fudan University, Shanghai 200433)

Abstract A Cu/TCNQ metal-organic thin film was prepared by vacuum deposition. The influence of humidity on chemical transport behavior in the film was studied. The results show that the transport is obviously accelerated by environmental humidity. The transport mechanism in the film in dry and wet air was essentially different. The Cu/TCNQ complex was formed respectively through solid chemical transport in dry environment and electrochemical reaction in aqueous solution in wet environment. The adsorption of H₂O molecules on the film is found to be the control step of the transport under the wet condition.

Keywords Cu/TCNQ; thin film; transport; humidity; electrochemical reaction

自从 Potember 等^[1,2]发现金属有机络合物(Metal-tetracyanoquinodimethane, M=Ag, Cu)具有电双稳特性以来, 由于这类材料在光电开关、信息存储等领域的潜在应用价值而被广泛研究^[3~7]. 研究涉及到材料的络合反应合成, 材料的电双稳机制^[1,4,8], 薄膜的制备工艺及力学、电学和热学性质, 分子电子器件的实现等方面^[7,9~14]. 在薄膜制备上, 由于采用真空蒸镀工艺能得到比化学法更均匀、性能更稳定的薄膜, 因而更受人们关注. 真空蒸镀法通常采用先制备金属有机双层膜, 随后通过层间的化学反应最终得到金属有机络合物薄膜. 实验过程中, 人们早已发现, 湿度对金属有机络合物的形成过程有重要影响, 但具体规律和影响机理却一直未能澄清. 开展这一方面的研究, 对于深入了解金属有机

体系的传质特点, 进而实现控制膜间化学反应速度, 并完善金属有机膜传质理论体系, 均有重要理论与实际意义. 同时, 对探讨其他有机体系中广泛涉及的水、氧的作用, 也具有重要参考价值. 因此, 该项研究显得切实而且必要.

我们采用真空蒸发的方法制备了 Cu/TCNQ 双层膜, 研究了在不同湿度的空气中 Cu 和 TCNQ 双层膜之间的传质行为, 利用透射光谱分析了湿度对传质速度的影响.

1 实验

在真空度为 1×10^{-3} Pa 条件下利用 GM450A 真空

* E-mail: jinli@fudan.edu.cn; Fax: 86-21-65643648.

Received February 5, 2005; revised April 6, 2005; accepted June 29, 2005.

国家自然科学基金(No. 10374015)、上海市纳米专项(No. 0452nm004)和国家重点基础研究发展计划(973 计划)(No. 2002CB613504)资助项目.

镀膜机制备 Cu/TCNQ 薄膜. 采用双源不同时法, 在玻璃基板上交替蒸发 Cu 和 TCNQ 膜. 膜厚由石英晶体振荡仪监测, 总厚度 130 nm. 采用透射光谱法确定 Cu 和 TCNQ 的摩尔比为 1:1. 透射光谱的测量在 CVI 公司的 SI240 型透射光谱仪上进行.

将制备的 Cu/TCNQ 双层薄膜分别置于不同湿度环境中, 利用透射光谱确定完全反应时间. 湿度控制采用饱和盐溶液方法, 即将同时制备的样品分别置于对应不同湿度的盐饱和溶液上方密闭空气环境中, 控制环境温度 27 °C.

2 实验结果

2.1 传质过程的透射光谱变化

为了确定 Cu/TCNQ 双层膜反应完成的时间, 将制备的双层膜做透射光谱, 观察其谱线变化. 在通过预先试验估计了薄膜传质完成时间范围之后, 选取适当时间间隔测量薄膜透射光谱, 比较曲线的变化, 从而完整地记录 Cu/TCNQ 的传质过程. 当连续 5 个时间间隔曲线没有变化时, 认为传质已经完成. 兼顾实验进度和精度, 对于传质时间较长的样品, 先采用较大的时间间隔测量, 当接近传质完成时间范围时, 改用较小时间间隔.

图 1 为所制备的 Cu/TCNQ 双层膜样品在 27 °C 下 90% 湿度空气中放置不同时间后的一组透射谱线(图中选择了特定时间点的部分谱线). 由图可见, 随时间延长, 光谱的最高峰峰值逐渐向短波方向移动. 经过 20 min 之后样品透射谱和 Cu/TCNQ 标准谱^[15]相符合, 并在随后相当长时间内保持不变, 由此确定该样品在湿度为 90% 的空气中完成反应所需时间为 20 min.

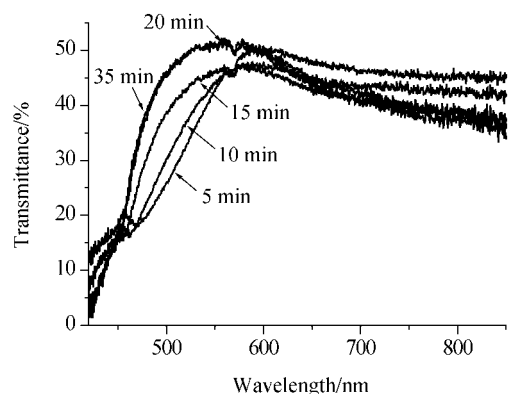


图 1 不同反应时间的 Cu/TCNQ 双层膜(130 nm)在 27 °C, 90% 湿度环境下的透射谱

Figure 1 Evolution of the transmission spectra of Cu/TCNQ thin film (thickness 130 nm) with reaction time in wet air of 90% humidity at 27 °C

2.2 干燥环境下的薄膜传质

为了便于对比, 首先研究了干燥环境下 Cu/TCNQ 双层膜的传质. 将同样的 Cu/TCNQ 双层膜样品放置于 3×10^{-3} Pa 真空环境中, 10 天以后也没观察到较明显颜色变化, 前后透射光谱也基本吻合. 可见, 此时该双层膜的传质速度是极慢的.

2.3 不同湿度环境下的传质

表 1 为样品 Cu/TCNQ 膜在 27 °C 下 6 种不同湿度空气中完成反应所用时间, 表中同时列出了各环境对应的盐溶液种类和湿度值^[16], 表中数据都是经过 3 次实验后的平均值.

表 1 几种不同湿度环境下的传质时间

Table 1 The transport time under different conditions

环境溶液	NH ₄ Cl	(NH ₄) ₂ SO ₄	KCl	ZnSO ₄	Na ₂ CO ₃	Na ₂ SO ₄
湿度/%	80	81	86	90	92	93
传质时间/min	120	90	30	20	18	17

将表 1 中的数据绘成反应时间随湿度关系曲线, 如图 2. 从表 1 和图 2 可以看出, 随着湿度的增大, 传质时间迅速减小. 可见, 湿度对传质有明显的加速作用. 而且传质时间和湿度可能存在某种数量关系, 该关系的确立对于湿环境下的双层膜传质理论模型的建立将有着重要作用.

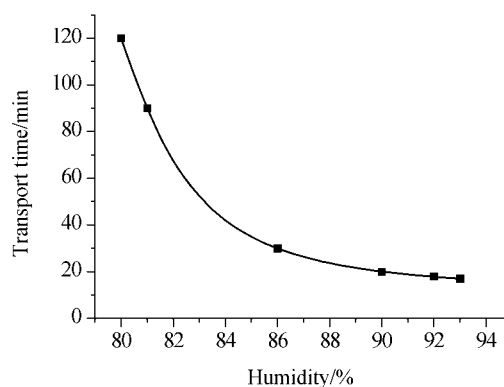


图 2 Cu/TCNQ 薄膜在 27 °C 下传质完成时间与湿度的关系

Figure 2 The relationship between transport time of Cu/TCNQ thin film and humidity at 27 °C

3 分析与讨论

前面研究结果可以看出, 相对于湿环境, 在干燥环境下双层膜的传质速度极慢. 这是因为, 在干燥环境下 Cu 和 TCNQ 层的反应属于固态扩散反应, 其反应时间主要受 Cu⁺在 Cu/TCNQ 络合物层扩散传质过程的控制, 该过程是一个在化学位梯度与自建电场下的传质过程. 由于要克服较大的势垒, 所以, 其速度是极其缓慢的.

而在潮湿空气中，由于在初始制备的双层膜与最终形成的 Cu/TCNQ 络合物中都不含 H₂O，所以 H₂O 的作用只是加速而非参与了反应过程。

在 Cu/TCNQ 双层膜体系中，TCNQ 膜分子在生长过程中由于以分子形式沉积，分子之间有较大间隙，因此 TCNQ 膜层并不能阻隔 H₂O 分子的进入，即 Cu/TCNQ 双层膜是一种开放结构。因此在相当的湿度环境下，由于毛细作用和吸附凝聚作用，也可以在 Cu 层表面形成纳米厚度以上的连续水膜。事实上，在自然环境中 55% 相对湿度下洁净细磨过的铁表面的水膜厚度为 15 个分子层左右，当相对湿度为 100% 时水膜厚度可达到 90~100 个分子层^[16]。

因此可以认为，在潮湿空气中 Cu/TCNQ 双层膜的反应过程可以简单地被如图 3 所示的电化学结构模型来描述：

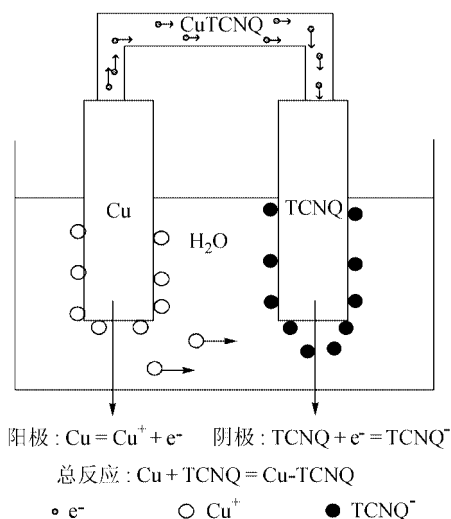


图 3 湿度环境下 Cu/TCNQ 双层膜传质的电化学模型

Figure 3 Schematic illustration of the electrochemical model for the transport in Cu/TCNQ bilayer film in the humid environment

由于 Cu 易失去电子而发生电离，而 TCNQ 得电子能力相对较强，Cu、TCNQ 和 H₂O 即形成原电池结构：Cu 为阳极，电子经 Cu 和 TCNQ 直接连接部分(或 Cu/TCNQ 部分)快速向阴极 TCNQ 迁移，而 Cu⁺ 进入周围水环境向 TCNQ 阴极迁移，反应形成 Cu-TCNQ。由于电化学反应离子迁移速度很快(在我们的实验条件下比化学固体扩散要高几个量级)，因此反应速度得到了极大提高。

为了进一步找到传质速度和环境湿度的定量关系，将图 2 的纵坐标传质时间取倒数，重新绘成图 4 曲线。从图 4 容易看出，传质时间的倒数随湿度变化呈线性关系。

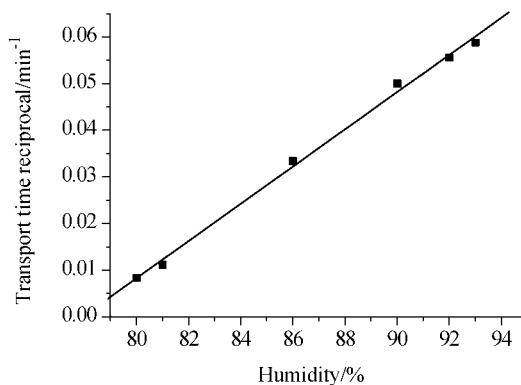


图 4 Cu/TCNQ 薄膜的传质时间与湿度的关系

温度：27 °C；总膜厚：130 nm

Figure 4 The relationship between the reciprocal of transport time of Cu/TCNQ thin film and humidity

thickness is 130 nm and temperature is 27 °C

在湿环境下，由于反应机理转变为电化学机理，Cu⁺ 的迁移速度极大提高，此时，传质反应时间的控制步骤将不再是 Cu⁺ 的扩散迁移，而是水分子的表面吸附过程。下面将从理论上分析这一论断的正确性。

首先，我们假定水分子的表面吸附过程就为整个扩散迁移的控制步骤，且该吸附过程所用时间为 *t*。空气中相对湿度的定义为：

$$H = \frac{p_{H_2O}}{p_{0H_2O}}$$

式中，*H* 为空气中的相对湿度，*p*_{H₂O} 为空气中的水气压，*p*_{0H₂O} 为相同温度下空气中的饱和水气压。

令单位体积内的水分子数为 *n*，则

$$n = \frac{p_{H_2O}}{kT} = \frac{Hp_{0H_2O}}{kT}$$

设一定温度下水分子的平均速度为 *v*_a，则可以推得单位时间内碰撞单位薄膜面积的水分子 *n'* 数为^[17]：

$$n' = \frac{1}{4}nv_a = \frac{1}{4} \frac{p_{H_2O}}{kT} v_a = \frac{1}{4} \frac{Hp_{0H_2O}}{kT} v_a$$

一定温度条件下，水分子在薄膜表面吸附系数是常数，设为 β。则单位时间内被 Cu 表面吸附的水分子数 *N*_{ad} 为：

$$N_{ad} = \beta n' = \frac{1}{4} \beta \frac{Hp_{0H_2O}}{kT} v_a$$

假定单位面积 Cu/TCNQ 双层膜传质过程完成所需要的水的总量一定(假定为 *N*)。那么传质完成时吸附的水的总量为(单位为 mole)：

$$N_t = \frac{1}{N_A} \times N_{ad} \times S \times t = \frac{1}{4N_A} \frac{\beta H p_{\text{H}_2\text{O}}}{kT} v_a \times S \times t$$

恒定温度下, 水分子平均速度 v_a , 阿伏伽德罗常数 N_A , 空气中饱和水分压 $p_{\text{H}_2\text{O}}$ 等都是常数, 因而上式可以简单表示为:

$$H \times t = K$$

在一定温度下相同厚度 Cu/TCNQ 双层膜传质完成所需时间和湿度成反比. 这一结论与图 4 的结果完全吻合. 即前面的假设是成立的, 湿条件下的络合物形成速率受 H_2O 分子在薄膜表面的吸附过程所控制.

4 结论

本文研究了不同湿度环境下的 Cu/TCNQ 金属有机双层膜的传质情况, 发现湿度对传质过程有明显的加速作用. 这种加速现象源于传质机制的改变, 即双层膜中的传质过程由干燥气氛中的固相扩散机制转变为水溶液电化学反应机制. 揭示了传质时间和环境湿度间的反比例变化规律. 分析表明, 湿环境下的络合物形成控制步骤为水分子在膜表面的吸附.

References

- Potember, R. S.; Poehler, T. O.; Cowan, D. O. *Appl. Phys. Lett.* **1979**, *34*, 405.
- Potember, R. S.; Poehler, T. O.; Benson, R. C. *Appl. Phys. Lett.* **1982**, *41*, 548.
- Potember, R. S.; Poehler, T. O.; Rappa, A.; Cowan, D. O.; Bloch, A. N. *Synth. Met.* **1982**, *4*, 371.
- Sato, C.; Wakamatsu, S.; Tadokoro, K.; Ishii, K. *J. Appl. Phys.* **1990**, *68*, 6536.
- Yamaguchi, S.; Viands, C. A.; Potember, R. S. *J. Vac. Sci. Technol., B* **1991**, *9*, 1129.
- Hua, Z.-Y.; Chen, G.-R. *Vacuum* **1992**, *43*, 1019.
- Sun, S.-Q.; Wu, P.-J.; Zhu, D.-B. *Thin Solid Films* **1997**, *301*, 192.
- Hua, Z.-Y.; Chen, G.-R.; Xu, W.; Chen, D. Y. *Appl. Surf. Sci.* **2001**, *169*, 447.
- Hoagland, J. J.; Wang, X.-D.; Hipps, K. W. *Chem. Mater.* **1993**, *5*, 54.
- Ye, G.-F.; Yan, X.-J.; Pan, G.; Zhang, Q.; Zhang, Z.-J.; Hua, Z.-Y. *Chin. J. Vac. Sci. Technol.* **2001**, *21*, 91 (in Chinese). (叶钢锋, 严学俭, 潘钢, 张群, 章志健, 华中一, 真空科学与技术, **2001**, *21*, 91.)
- Xu, W.; Chen, G.-R.; Hua, Z.-Y. *Appl. Phys. Lett.* **1995**, *67*, 2241.
- Yang, C.-L.; Qin, J.-G.; Liu, D.-Y.; Wang, Y.-G.; Si, J.-H.; Zhao, J.; Ye, P.-X. *Acta Chim. Sinica* **1997**, *55*, 846 (in Chinese). (杨楚罗, 秦金贵, 刘道玉, 王友贵, 司金海, 赵江, 叶佩弦, 化学学报, **1997**, *55*, 846.)
- Lin, H.-C.; Shen, M.-H.; Yang, L.; Li, C.-Z. *Chin. J. Org. Chem.* **2003**, *23*, 944 (in Chinese). (林和春, 沈美华, 杨立, 李超忠, 有机化学, **2003**, *23*, 944.)
- Zhang, H.; He, G.-M.; Xia, H.-P. *Chin. J. Org. Chem.* **2004**, *24*, 355 (in Chinese). (张弘, 何国梅, 夏海平, 有机化学, **2004**, *24*, 355.)
- Potember, Y. S.; Hoffman, R. C.; Poehler, T. O. *Johns Hopkins APL Tech. Dig.* **1986**, *7*, 2.
- Wei, B.-M. *Theory of Metal Corrosion and Its Application*, Chemical Industry Press, Beijing, **2001**, p. 188 (in Chinese). (魏宝明, 金属腐蚀理论及应用, 化学工业出版社, 北京, **2001**, p. 188.)
- Hua, Z.-Y. *Vacuum Experiment Technology*, Shanghai Science and Technology Press, Shanghai, **1986**, p. 5 (in Chinese). (华中一, 真空实验技术, 科学技术出版社, 上海, **1986**, p. 5.)

(A0502054 ZHAO, C. H.; DONG, H. Z.)