

Met. (Cu, Ag)-TCNQ 有机薄膜的 EB CL 像*

顾 宁 沈浩瀛** 鲁 武 韦 钰

(东南大学吴健雄实验室, 南京 210018)

关键词: 阴极荧光 (CL) 像, 二次电子 (SE) 像, 扫描电子显微镜 (SEM), Met.(Cu、Ag)-TCNQ 阴离子基盐, 有机薄膜

自从 1979 年 Potember 等人首先发现了 CuTCNQ 有机薄膜具有受电流控制的电开关特性以来^[1], 有关 CuTCNQ 及 AgTCNQ 这些阴离子基过渡金属盐 (以下简称为 Met.(Cu、Ag)-TCNQ) 有机薄膜的光存储特性、光电开关特性, 以及某些气敏特性的研究结果便不断报导出来^[2-4], 引起人们极大的兴趣. 作为很有前途的有机光电功能材料, 至今对其电导及光电特性的机理研究仍显得十分薄弱, 极大影响了它们进一步向实用器件方向的发展.

由于 CuTCNQ 的晶体参数至今未见报导, 我们依据 CuTCNQ 粉末 X 射线小角衍射谱对比 AgTCNQ 相应的粉末 X 射线衍射数据, 参照 AgTCNQ 的已知晶体结构, 初步得出了 CuTCNQ 的晶胞参数^[5]. 在此基础上, 采用紧束缚近似下的 EHMO 法, 得到了 CuTCNQ 分子晶体的能带、态密度和成键特性 (COOP), 计算出在不同电导率状态下的电荷转移量. 认为 CuTCNQ 的电导由低向高转变缘于由以下 TCNQ 堆砌柱为主的能带导电 (高阻态) 转变为由以 Cu 的 s 轨道间的电子云重叠成为主要的导电通道 (低阻态) 的结果^[6]. 这一分析解释了 CuTCNQ 的电开关性质, 对以往只注重电子沿 TCNQ 堆砌柱通道传输的理论提出了某种程度上的异议或补充. 于是, 对 Met.(Cu、Ag)-TCNQ 盐中的阳离子作用同阴离子一样, 我们都必须予以足够的重视和研究.

用具有一定能量的电子束 (EB) 轰击材料, 某些材料因此可发出可见光、红外或紫外光的现象称为阴极荧光 (CL) 效应. 样品的发光能力与“激活剂”的温度和其它参数有关. 激活剂可以是晶体内的杂质或某些基质元素, 或者是晶格缺陷等. 通过对不同微区域的光谱分布及荧光衰减特性的测定, 有可能为我们全面深入了解晶体中某些元素间电荷转移以及光电转换等提供更多的信息. 本文首次报导了我们获得的 Met.(Cu、Ag)-TCNQ 及 TCNQ 粉末的 CL 像, 通过对比分析表明发光现象就 CuTCNQ 而言, 可能主要是 Cu⁺ 一级激活剂的行为, 同时 Cu⁺ 与 TCNQ⁻ 间的电荷转移性质也影响着发光过程.

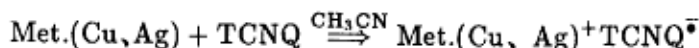
1 实验部分

1993-08-09 收到初稿, 1993-11-01 收到修改稿. 联系人: 顾 宁. * 国家自然科学基金重大项目资助课题

** 南京电子器件研究所, 南京 210016

1.1 Met. (Cu、Ag)-TCNQ 有机薄膜的制备

四氰基喹啉二甲烷 7, 7', 8, 8'-tetracyano-quinodimethan(TCNQ) 购于日本东京化成工业株式会社, 溶剂乙腈(CH₃CN) 为色谱纯试剂. 采用液相自生长法^[1], 由以下反应分别获得 CuTCNQ、AgTCNQ 有机薄膜:



具体制备方法是特殊处理后的 Cu、Ag 基片置于过饱和 TCNQ/CH₃CN 溶液中, 控制反应温度、时间及环境气氛等条件, 获得了生长于 Cu、Ag 基片上的 Met.(Cu、Ag)-TCNQ 有机薄膜. 用洁净的 CH₃CN 冲洗清除薄膜上可能残留的 TCNQ⁰, 在真空中干燥后放置待用.

1.2 阴极荧光 (CL) 像的获得

在一台型号为 Hitachi S-450 的扫描电镜 (SEM) 中加装上光学镜头、光导管 (可见光谱范围) 及后接光电倍增管. 将所接收到的光学信号转变为电信号, 直接调制 CRT 形成 CL 图象. 与此同时, 可转换用二次电子闪烁体探头获得二次电子信息, 形成正常的二次电子 (SE) 像, 用于与 CL 像进行比较分析. 以上所有的图像都是在室温及真空条件下获得的.



图 1 TCNQ 晶体的二次电子像 (a) 及阴极荧光像 (b)

Fig.1 Secondary electron image(a) and cathodoluminescence image(b) of TCNQ crystals

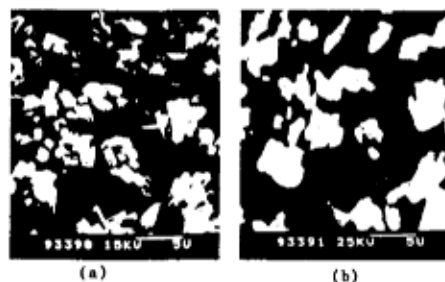


图 2 CuTCNQ 有机薄膜的 SE 像 (a) 及阴极荧光像 (b)

Fig.2 Secondary electron image(a) and cathodoluminescence image(b) of CuTCNQ organic thin film

2 结果和讨论

2.1 TCNQ 晶体的 SE 及 CL 像

将少许购得的粉末 TCNQ 晶体置于电镜样品台上, 观察其不同像的情况. 图 1 为 TCNQ 晶体的 SEM 照片, 其中 (a) 为 SE 像, (b) 为 CL 像. 由 (a) 可见, TCNQ 粉末是由不同尺寸但外形规则的块状晶体组成. TCNQ 晶体属于 *C2/c* 空间群, 晶体学参数为 $a_0=8.906\text{\AA}$, $b_0=7.060\text{\AA}$, $c_0=16.395\text{\AA}$, $\beta=98.54^\circ$ ^[7]. 由图 1(b) 的 CL 像可见, TCNQ 晶体在电子束 (EB) 辐照激发下 (加速电压 30kV 以内), 晶体大部分基本不发光, 仅在加速电压 10kV (对应电子能量 10keV) 以上, 晶体的某些面有很弱的发光. 在 S-450 SEM 中,

接收二次电子信号的闪烁体探头与接收 CL 信号的光学镜头都处于被观察样品的上方,彼此在方位上也靠得很近但并不重合. 对比于图 1(a),若图 1(b)像中发光是(a)像中相应颗粒向光学镜头方向发射光线的话,则其中呈锐角块的向上面应明显发光,但在 1(b)中为阴影,其一定的亮度显然为侧面发光所致. 再者, 1(a)照片中右方有一明显的小颗粒,但在图 1(b)中则根本见不到,等等. 可见, TCNQ 的 CL 是其某些特征面的发光.

2.2 CuTCNQ 有机薄膜的 SE 及 CL 像

将液相自生长 2h(23 °C) 的 CuTCNQ 薄膜进行 SE 及 CL 成像观察,图 2(a)为其 SE 像,图 2(b)为 CL 像. 由图 2(a)可见, CuTCNQ 有机薄膜呈多晶态,微晶粒为立方柱体形状,并且呈现沿生长方向排列的趋势. 这与 Potember 等人报道的结果是吻合的^[1]. 我们曾通过控制生长条件,获得了沿生长方向(垂直 Cu 片方向)紧密排列且晶粒尺寸相近的 CuTCNQ 有机薄膜. 通过多种谱分析证明获得的确系 CuTCNQ^[8]. 由图 2(a)与图 1(a)相对比,发现 CuTCNQ 的晶粒尺寸比 TCNQ 晶体的尺寸一般小约 2 个数量级以上,目前还很难获得较大尺寸的 CuTCNQ 单晶. 图 2(b)所示的 CuTCNQ 的 CL 像,其发光形状与图 2(a)所示相的 CuTCNQ 晶体的形状(SE 像)相同,可见这确是 CuTCNQ 的 CL 像. 较之 TCNQ 及 AgTCNQ 的 CL 像,在加速电压及束流条件相同情况下,其发光强度要大得多. 从图 2 的(a)和(b)对比可见,薄膜的 SE 与 CL 像中相应位置的晶粒的图像符合得很好,且 CuTCNQ 晶粒的发光是通体发光. 这不同于 TCNQ 的某些面发光. 改变 EB 加速电压发现, CuTCNQ 的 CL 像在 5kV 时未能获得,在 10kV 时即可出现,这表明 CuTCNQ 的 CL 效应在 5kV 与 10kV 之间存在 EB 的加速电压阈值. 另外,束流在 2-3 级间改变对 CuTCNQ 的 CL 像影响不大.

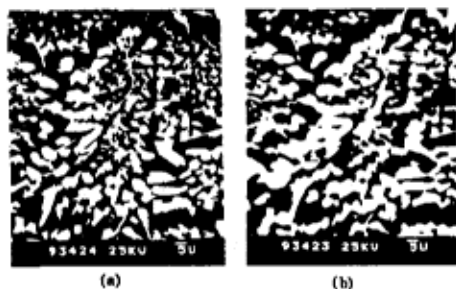


图 3 AgTCNQ 有机薄膜的 SE 像 (a) 及 CL 像 (b)

Fig.3 Secondary electron image(a) and cathodoluminescence image(b) of AgTCNQ organic thin film

2.3 AgTCNQ 有机薄膜的 SE、CL 像

图 3 所示为液相自生长 30min(25 °C) 的 AgTCNQ 薄膜的 SE(a)、CL(b) 像. 由图 3(a)及图 2(a)比较可见, CuTCNQ 与 AgTCNQ 的形状是极相近的,不同的是可获得 AgTCNQ 较大的单晶^[9],用于对其结构的确定. 将图 3(b)的 CL 像与图 3(a)的 SE 像对比,亦可发现它们符合得很好. 同时, AgTCNQ 也是通体发光. 通过调变加速电压,发现 AgTCNQ 的 EB 加速电压阈值在 10kV 左右. 在 10kV 加速电压的 EB 辐照下, AgTCNQ 的发光强度远低于相应条件下的 CuTCNQ 发光强度,此时在 CRT 上 AgTCNQ 的 CL 像只隐约可见.

2.4 Met. (Cu, Ag)-TCNQ 有机薄膜 CL 现象的初步分析

将对 TCNQ、CuTCNQ、AgTCNQ 的 CL 现象观察的结果进行对比, 归纳成表 1.

表 1 TCNQ 及 Met. (Cu, Ag)-TCNQ 的 EB CL 像特征
Table 1 Characteristics of Met. (Cu, Ag)-TCNQ and TCNQ CL images

Organic Crystal	V/kV	Gleam Feature	I
TCNQ	10-15	feature surface luminescence	weak
CuTCNQ	5-10	body luminescence	strong
AgTCNQ	≈10	body luminescence	relatively strong

note: V-threshold of accelerating voltages for obtaining CL images

I-gleam intensity (observation under the same conditions)

由上表可见, TCNQ 晶体的 CL 只是某些特征晶面的发光, 通过与 Cu, Ag 反应生成阴离子基盐的晶体, 其 CL 发光的 EB 加速电压阈值有所降低, 其中以 CuTCNQ 的 CL 最明显; 同时相对于 TCNQ, Met. (Cu, Ag)-TCNQ 具有通体发光的性质. 对一般有机材料而言, CL 通常是由少量杂质或晶格扭曲等所产生的. 杂质的性质常常决定了发光的颜色, CL 颜色的突然变化往往反映了晶体结构或晶格扭曲等情况^[10]. 对 CuTCNQ 而言, 其激发 CL 的 EB 加速电压可能阈值在 5-10kV 范围内, 而 Cu 由电子作用产生 X 线 ($K\alpha$ 、 $K\beta$ 线) 的临界激发能分别为 8.04keV, 8.9keV, 它们之间似存在一定的关系, 可能 Cu^+ 作为一级激活剂的作用是十分重要的. 与此同时, 由于 Cu^+ 与 $TCNQ^{\cdot-}$ 形成给体-受体对, 其间电荷转移及 EB 对其作用对 CuTCNQ 的 CL 效应发生影响也是必然的. 对 AgTCNQ 的 CL 像也可进行相似的解释, 只是 Ag^+ 作为激活剂的作用要比 Cu^+ 的低, 因而其发光强度明显减弱, 同时其 EB 加速电压的阈值也介于 TCNQ 与 CuTCNQ 的之间, 参见表 1.

3 小结

对用液相自生长法制备的 Met. (Cu, Ag)-TCNQ 有机薄膜及粉末 TCNQ 晶体进行了 CL 及 SE 图像的对比研究, 发现 TCNQ 晶体的发光是某些特征晶面的发光, 而 Met. (Cu, Ag)-TCNQ 是通体发光. 每种 CL 发光皆存在电子束加速电压的阈值. 通过分析, 这极可能促使利用 CL 技术为 Met. (Cu, Ag)-TCNQ 的阴离子与阳离子电荷转移机理的研究提供出一种有效的手段. 深入的工作还有待对其 CL 的谱进行测定及分析, 这也是我们正在进行的工作.

鸣谢: 南京电子器件研究所的张焱等同志为本文提供了实验方面的帮助, 特此致谢.

参 考 文 献

- 1 Potember R S, Poehler T O, Cowan D O. *Appl. Phys. Lett.*, 1979, 34(6): 405
- 2 Potember R S, Cowan D O, Poehler T O. *Synthetic Metals*, 1982, 4:371
- 3 Kamitsos E I. *J. Chem. Phys.*, 1983, 79(1): 477
- 4 Sugimura Hiroshi. *Chem. Express*, 1986, 1:259
- 5 韦 钰. 东南大学学报. 1992, 22(3): 28

- 6 Gu Z Z, Wei Y. *J. Phys. Chem.*, **1993**, **97**(11): 2543
- 7 Long R E, Sparks R A, Trueblood K N. *Acta Cryst.*, **1965**, **18**:932
- 8 郑宇, 顾宁, 韦钰等. 第九届全国薄膜会议, 北京, **1991**:10
- 9 Shields L. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **1985**, **2**:81
- 10 Barnett B, McDermott W E. *J. Luminescence*, **1970**, **3**:55

Cathodoluminescence Images of Met. (Cu, Ag)-TCNQ Anion Radical Salts Organic Thin Films

Gu Ning Lu Wu Wei Yu

(Southeast University, Laboratory of Chien Shiung Wu, Nanjing 210018)

Shen Haoyin

(Nanjing Institute of Electronic Devices, Nanjing 210016)

Abstract We present here the first observation of cathodoluminescence (CL) images of Met.(Cu, Ag)-TCNQ anion radical salts organic thin films which were prepared in saturated TCNQ/CH₃CN liquid-phase by self-growth. The experiments were carried out by means of Hitachi S-450 type scanning electron microscopy(SEM). Comparison of CL images with secondary electron(SE) images of the same point on the organic thin film indicates that the shape of Met.(Cu, Ag)-TCNQ in CL images corresponds very well to that in the SE images. The results observed also shows that the CL intensity of CuTCNQ is stronger than that of AgTCNQ under the same experimental conditions. Based on the above results, a brief discussion about the preliminary mechanism of CL from Met.(Cu, Ag)-TCNQ has been given.

Keywords: Cathodoluminescence(CL) image, Secondary electron(SE) image, Scanning electron microscopy(SEM), Met. (Cu, Ag)-TCNQ anion radical salts, Organic thin films