

双酞菁镨电学性能的研究

汪福临

(扬州师范学院)

倪嘉缙 谢云芬

(中国科学院长春应用化学研究所)

刘 同 明

(中国科学院化学研究所 北京)

测量了 $(\text{Pc}_2\text{Lu})\text{H}$ 的电阻温度特性曲线、伏安特性曲线和交流电导。室温时电阻率(ρ)为 $1.2 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}$, 激活能 ΔE 为 0.21 eV , 不受气氛的影响。伏安特性曲线上转折点电场强度约为 $7 \times 10^2 \text{ V/cm}$ 。当频率达 10^7 Hz 时, ρ 才到达平衡, 从这里估算出, 迁移率约在 $0.1 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{sec}$ 左右。由于 $(\text{Pc}_2\text{Lu})\text{H}$ 的夹心结构和分子间的氢键, 非常有利于载流子的输运。其导电机理为非本征定域化的跳跃电导。

关键词: 双酞菁镨 电学性能

双酞菁镨 $[(\text{Pc}_2\text{Lu})\text{H}]$, $\text{Pc} = \text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{N}_4$ 有电致变色性能^[1], 可作为气体的检测器^[2]、卤素元素的抽提器^[3], 在结构上是夹心结构的双酞菁化合物, 已引起人们对它的研究的兴趣。但在其结构和电学性能的关系上至今只有为数不多的工作。Kirin^[4]用粉末压片法测量了双酞菁钕 $[(\text{Pc}_2\text{Nd})\text{H}]$ 的电阻率(ρ), 其值为 $23 \Omega \cdot \text{cm}$ 、禁带宽度(ΔE_g)为 0.12 eV 。Yamana^[5]也用粉末压片法测得 $(\text{Pc}_2\text{Nd})\text{H}$ 和双酞菁钆 $[(\text{Pc}_2\text{Gd})\text{H}]$ 在氢气中 $\rho \sim 1.0 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}$, 激活能(ΔE)为 0.21 eV ; 在空气中, $\rho \sim 1.0 \times 10^3 \Omega \cdot \text{cm}$, $\Delta E \sim 0.10 \text{ eV}$ 。Kirin和Yamana认为希土酞菁的低电阻率和小激活能是吸附氧所引起的。Nicholson^[6]在电解质水溶液中测定 $(\text{Pc}_2\text{Lu})\text{H}$ 薄膜的电阻率(ρ), 其值为 $1000 \Omega \cdot \text{cm}$, 这可能是吸附水的结果。根据上述资料希土酞菁的电阻率(ρ)比一般单配位体金属酞菁低6~9个数量级, ΔE 值为单配位体金属的四分之一。由于希土酞菁结构和电学性能的特殊性, 我们已用紫外、可见吸收光谱、红外吸收光谱和X-射线衍射法研究了粉末样品的结构, 也测量了粉末样品的直流电阻温度曲线、伏安特性曲线和交流电导。发现多晶的 $(\text{Pc}_2\text{Lu})\text{H}$ 具有 $\rho_{25^\circ\text{C}} = 1.2 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}$, $\Delta E = 0.21 \text{ eV}$, ρ 和 ΔE 在空气、真空和氢气中相同, 说明了不是由于氧气所引起的非本征电导; 伏安特性转折点电场强度

本文于1986年7月20日收到。

* 中国科学院R850611科学基金资助。

(E_x)为 7×10^2 V/cm, 反映了杂质能级对电导影响很大, 交流阻抗随频率减小约二个数量级, 其电导机理可能是非本征的定域化的跳跃电导。

实 验

(Pc_2Lu)H是根据文献^[7]合成的, 并用色谱方法纯化。

紫外、可见吸收光谱是在日本Hitachi 340型UV, VS吸收光谱仪上测量, 样品是用(Pc_2Lu)H与KBr混合而压成的薄片。同样, 用美国Bruker IFS 113V型红外吸收光谱仪上测出此样品的红外吸收光谱。

在DMAX-3B X射线多晶衍射仪(日本理学)以 CuK_α 作X射线源, 用聚焦衍射法测得(Pc_2Lu)H的粉末衍射图。

在 7.3×10^3 kg/cm²压力下, 使(Pc_2Lu)H粉末压成直径4.2mm, 厚度1mm的圆片, 片的两面镀铜, 成为夹心结构的电学测试样品。

用TR-8401(日本理研)振动电容静电计、XFS-8型声频信号发生器(天津市电源设备厂)和XFG-7高频信号发生器(江苏兴化电子仪器厂)分别测量与样品串联电路上参考电阻上的电压降, 给出电阻温度特性曲线、伏安特性曲线、交流阻抗的频率特性曲线。其中测电阻及交流阻抗时分别施加1V的直流或交流电压, 在真空测量时, 真空度为 5×10^{-6} 托。

结 果 与 讨 论

图1是(Pc_2Lu)H的紫外、可见吸收光谱, 长波强吸收峰在668nm处, 没有发生分裂; 并且在470nm处存在吸收带, 是典型双酞菁稀土化合物的吸收光谱^{[8][9]}。这些吸收峰是因(Pc_2Lu)H分子的配体上共轭体系的 $\pi \rightarrow \pi^*$ 过渡所引起。

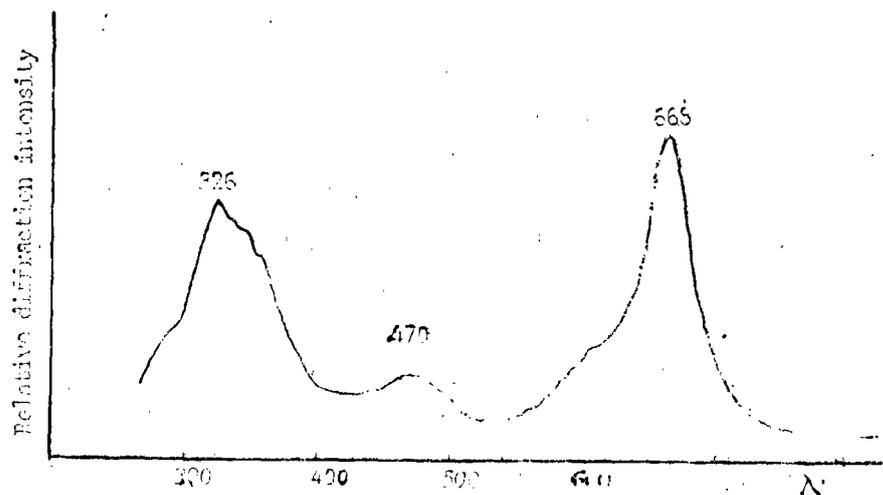


图1 (Pc_2Lu)H紫外、可见吸收光谱

Fig. 1 Ultraviolet visible absorption spectrum of (Pc_2Lu)H

在 $(Pc_2Lu)H$ 的红外吸收光谱, (图2)中, $\bar{\nu}727cm^{-1}$ 是二取代苯环上C-H键的面外变形振动。 $1117cm^{-1}$ 是Lu-N键的摇摆振动, $1323cm^{-1}$ 是吡咯环上的C-N键伸缩振动, $1452cm^{-1}$ 是苯环上C=C键的伸缩振动, $1607cm^{-1}$ 是共轭体系存在的表现。红外光谱的资料,证实了是双酞菁分子。

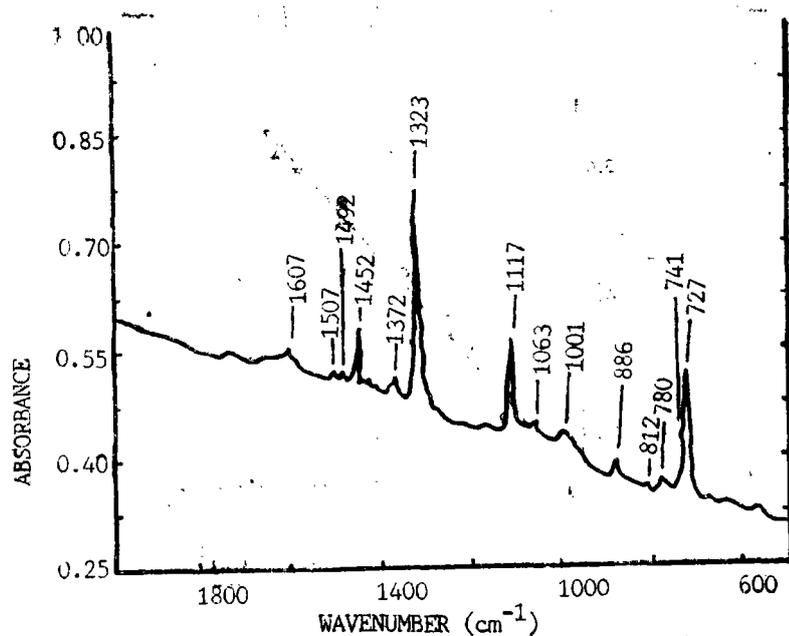


图2 $(Pc_2Lu)H$ 红外吸收光谱
Fig. 2 Infrared spectrum of $(Pc_2Lu)H$

$(Pc_2Lu)H$ 至今未得到单晶,也未看到有关它的晶胞参数的报道。我们绘出了它的粉末衍射图,图3。从图上看到许多衍射峰,说明晶体的对称性低,晶体的晶胞比较

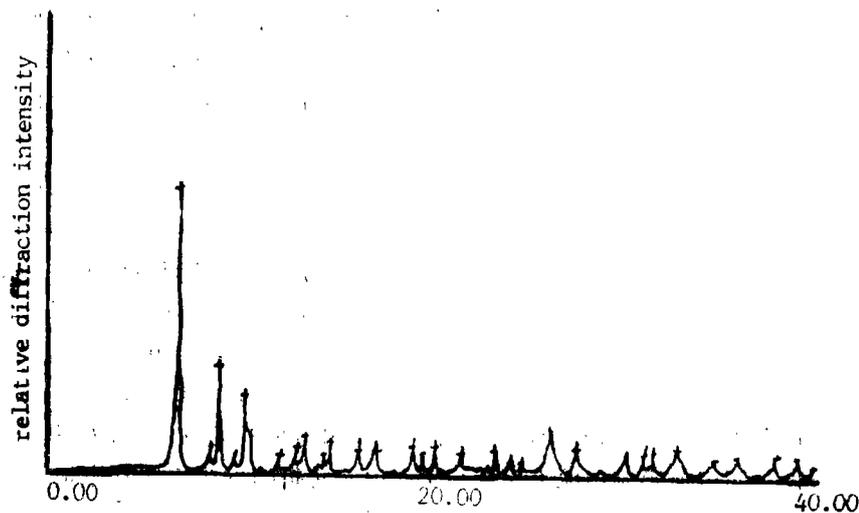


图3 $(Pc_2Lu)H$ 的X射线衍射图
Fig. 3 X-ray diffraction pattern of $(Pc_2Lu)H$

大。最强的衍射峰相应的晶面间距离为 12.9 \AA ，对样品予以热处理，直加热到 300°C 也没有发生晶型的转变。有很高的热稳定性。

图4是 $(\text{Pc}_2\text{Lu})\text{H}$ 的电阻温度特性曲线。温度范围从 25°C 到 120°C ，分别在空气、真空(5×10^{-6} 托)氢气中测量，其结果一致， $\rho_{25^\circ\text{C}} = 1.2 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}$ 。按照 $\rho = \rho_0 e^{\Delta E / kT}$ 公式从图4的直线求得 $\Delta E = 0.21 \text{ eV}$ 。

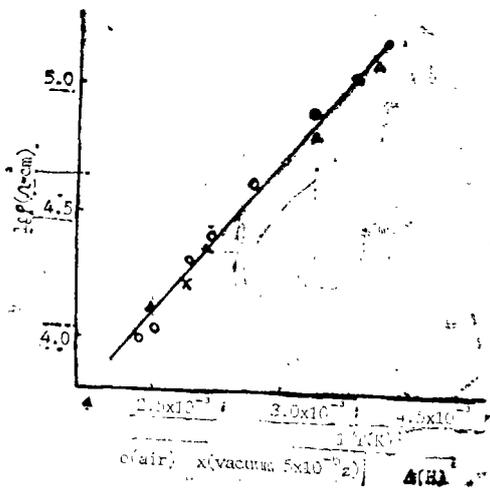


图4 $(\text{Pc}_2\text{Lu})\text{H}$ 电阻温度特性曲线

Fig. 4 Resistance-temperature characteristics curve of $(\text{Pc}_2\text{Lu})\text{H}$

O $P_{\text{air}} = 1 \text{ atm}$ \times Vacuum 5×10^{-6} 托 Δ H_2

Kirin^[42]和Yamana^[62]的工作报道中指出，测试气氛对 $(\text{Pc}_2\text{Nd})\text{H}$ 的 ρ 、 ΔE 影响很大， ρ 、 ΔE 也比本文中的数值小得多，他们认为氧气所引起的非本征电导，我们的样品 $(\text{Pc}_2\text{Lu})\text{H}$ 虽同属希土酞菁，但与他们结果不同，由于激活能很小，加之参照图1，长波吸收带 $\Delta E = 1.86 \text{ eV}$ 。所以是非本征电导，但杂质不是来源于氧气，可能是其他杂质所引起。在这样的多晶粉末样品中，晶格的缺陷、晶粒界面、表面态以及制备中的化学杂质都能引起掺杂的效应。

$(\text{Pc}_2\text{Lu})\text{H}$ 与单配位金属酞菁配合物(例酞菁铜)相比， ρ 值小了5个数量级， ΔE 也只有它的 $\frac{1}{4}$ 。产生这种情况，是由于 $(\text{Pc}_2\text{Lu})\text{H}$ 分子结构的特殊性所引起的。正因为它的夹心结构，两个配体之间的距离为 4.2 \AA ^[62]，使两个配体之间的电子通过 Lu^{3+} 很容易移动。在分子之间可能有氢键存在^[62]，所以 ρ 与 ΔE 都具有较低的数值。

图5是 $(\text{Pc}_2\text{Lu})\text{H}$ 的伏安特性曲线，两根曲线分别在 25°C 和 100°C 时所测得，其中 25°C 一线分别在常压与真空度为 5×10^{-6} 托两种条件下测得，其结果相同故只画出一根线来表明。可以看到在低电场强度时， J 与 E 的关系遵守欧姆定律，在 25°C 线上看到直线发生转折，根据空间电荷限制电流(SCLC)理论，转折的发生表明从电极注入载流子，转折点电场强度 E_x 约在 $7 \times 10^2 \text{ V/cm}$ 处，转折点电场强度不高，说明杂质能级密度较大，也说明是非本征的杂质电导。在 100°C 线上没有看到转折现象，这是由于温度

升高导致费米面升高,使杂质能级密度变小,要到更高的电场强度才能看到电荷载流子的注入发生。

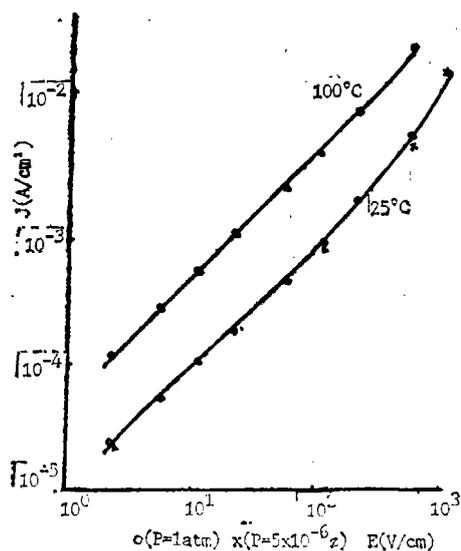


图5 $(Pc_2Lu)H$ 伏安特性曲线

Fig. 5 Volt-ampere characteristics curve of $(Pc_2Lu)H$

图6是 $(Pc_2Lu)H$ 的 $\lg \rho$ 与 $\lg f$ 的关系图,因为用铜电极,铜与 $(Pc_2Lu)H$ 相比,可以不考虑其接触电阻,在交流测量中把样品看成等效为电阻与电容并联的电路。可以看

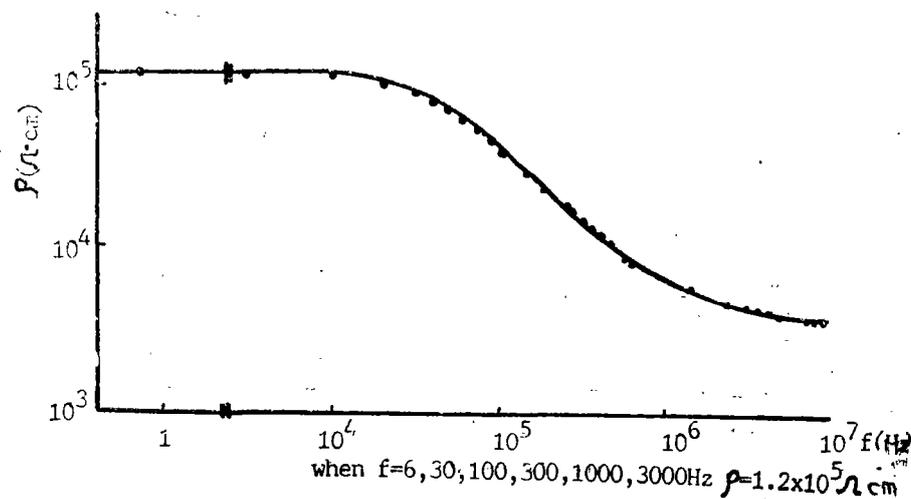


图6 $(Pc_2Lu)H$ $\lg \rho - \lg f$ 关系图

Fig. 6 Relation between resistivity and frequency for $(Pc_2Lu)H$
(plot of $\log \rho$ vs $\log f$)

出从直流到 10^4 Hz频率范围内都是纯电阻的阻抗, 接近 10^7 Hz达到纯电容性的阻抗, 此时电容率(ϵ)约为 $3.5\rho f/\text{cm}$, 在低频 $f = 400$ Hz时测得 ϵ 为 $23\rho f/\text{cm}$ 。

由于我们的测试方法不能给出纯电容或纯电阻随频率改变的特性曲线, 而只能给出阻抗随频率改变的特性曲线。在频率改变近三个数量级的情况下, 而电阻率 ρ 改变约一个半数量级, 电容率 ϵ 改变不到一个数量级, 说明这个改变有一部份是纯电阻随频率改变所致。联系公式 $\sigma = n\mu e$ 来看, 电阻随频率减小不是由于载流子浓度 n 的影响而是由于迁移率 μ 随频率增大而影响。有机多晶粉末的 μ 一般小于 $10^{-2}\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$ 。一般定域化区有几百埃大小, 我们实验在 f 为 10^7 Hz, ρ 才能达到平衡, 从这里可以估算迁移率(μ)约为 $0.1\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$ 左右。这也与 $(\text{Pc}_2\text{Lu})\text{H}$ 的电导率比一般有机半导体大的实际情况相一致。在 $5 \times 10^5 < f < 6 \times 10^6$ Hz范围内 $\rho \propto f^{-0.86}$ 即 $\sigma \propto f^{0.86}$ 这就表明是跳跃电导的机理。

结 论

1. $(\text{Pc}_2\text{Lu})\text{H}$ 的UV, VS光谱图上, 长波最大吸收峰在668nm处, 且没有分裂, 在470nm处也有吸收峰存在, 这表明是一个双酞菁的化合物。红外光谱上 1117cm^{-1} 处有吸收峰, 是N—Lu键的摇摆振动所引起。在 $(\text{Pc}_2\text{Lu})\text{H}$ 晶体中, 最大晶面距离为12.9 Å。样品对热有稳定性。

2. 从电阻温度特性曲线上得到 $\rho_{25^\circ\text{C}} = 1.2 \times 10^5 \Omega\cdot\text{cm}$, $\Delta E = 0.21\text{eV}$, 不受测试气氛的影响。

从伏安特性曲线知转折点电场强度 $V_x \sim 7 \times 10^2 \text{V}/\text{cm}$, 说明该样品是一个带有较大杂质浓度的非本征半导体。

3. 从 $\lg\rho \sim \lg f$ 特性曲线知道 $\sigma \propto f^{0.86}$ ($5 \times 10^5 \text{Hz} < f < 6 \times 10^6 \text{Hz}$), 说明是一个跳跃电导机理。估算出 $\mu \sim 0.1\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$ 。这些归因于结构因素, $(\text{Pc}_2\text{Lu})\text{H}$ 的夹心结构有利于分子内的电导, 分子间有氢键也有利电导。

参 考 文 献

- [1] Nicholson, M.M., AD-A 109789 (1982); Nicholson, M.M., Galiardi, R.V., AD-A 039596(1977).
- [2] Suwa Seikosha Co. Ltd, JP 8293253 (1989); JP 8294652 (1980). JP 82108651 (1980).
- [3] Moskalev, P.N., Kirin, N.I., Zh. Prikl. Khim., (Leningrad) 48(2), 371 (1975).
- [4] Kirin, I.S., Moskalev, P.N., Zh. Fiz. Khim., 41(2), 497 (1967).
- [5] Yamana, M., Tsutsui, M., Ham, J.S., J. Chem. Phys., 76(5), 2761(1982).
- [6] Nicholson, M.M., Pizzarello, F.A., J. Electrochem. Soc., 126, 1490 (1979).
- [7] Kirin, I.S., Moskalev, P.N., Ivannikova, N.V., Zh. Neorg. Khim., 12(4), 944(1967).

- [8] Kapinus, E.I., Smykalowa, L.I., Dilung, I.I., *Zh.Neorg.Khim.*, 25 (2), 412 (1980).
- [9] Moskalev, P.N., Kirin, I.S., *Opt.Spectrosk.*, 29(6), 1149 (1970).

STUDIES ON ELECTRICAL PROPERTIES OF DIPHthalOCYANINE LUTETIUM

Wang Fulin

(*Department of Chemistry, Yangzhou Teacher's College*)

Ni Jiaznan Xie Yunfen

(*Changchun Institute of applied Chemistry, Academia Sinica*)

Liu Tongming

(*Institute of Chemistry, Academia Sinica*)

We have studied the electrical properties of diphthalocyanine lutetium (Pc_2Lu)H by measuring the resistance-temperature characteristic curve, Volt-ampere curve and A.C.conduction.

Its room temperature resistivity ρ and excitation energy ΔE were $1.2 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}$ and 0.21 eV respectively. Both values of ρ and ΔE were not influenced by atmosphere of air, hydrogen and vacuum. The inflection point of field strength at Volt-ampere curve was $7 \times 10^2 \text{ V/cm}$. When the measuring frequency was 10^7 Hz in A.C. measurement, ρ reached a value of minimum balance. From these results, we estimated that its mobility was $0.1 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{sec}$.

The sandwich structure of (Pc_2Lu)H and the existence of the intermolecular hydrogen bond are advantageous to the transport of the carrier of (Pc_2Lu)H. We suggest that the mechanism of conduction is extrinsic localized hopping conduction.

Keywords diphthalocyanine lutetium electrical property