

碘掺杂双酞菁镱结构和电学性能的研究

刘同明* 汪福临

(中国科学院北京化学研究所, 北京)

倪嘉缙 谢云芬

(中国科学院长春应用化学研究所, 长春)

用饱和碘蒸气掺杂双酞菁镱(Pc_2LuH)得到组成为($\text{Pc}_2\text{LuH}\cdot\text{I}_2$)的电荷转移复合物。碘掺杂后仍保持原来 Pc_2LuH 分子的夹心结构, 但使沿酞菁环平面方向上彼此分子间靠近。碘未取代酞菁环上的氢; 因为酞菁配位基, 特别是氮原子向碘转移了电子, 形成 I_3^- 。这样就有了氧化态的共轭分子和还原态的 I_3^- 分别堆砌成两个有序分子柱, 具备了一维导体的聚集态结构。用夹心池样品得到 $\rho_{25^\circ\text{C}} = 1.58 \times 10^2 \Omega \cdot \text{cm}$, $\Delta E = 0.1 \text{ eV}$ 。

前已报道双酞菁镱 [(Pc_2LuH) , 其中 $\text{Pc} = (\text{C}_{32}\text{H}_{16}\text{N}_8)^{2-}$] 的电学性能^[1]和它的碘掺杂电荷转移复合物(CTC)的初步结果^[2]。测出 Pc_2LuH 的室温电阻率($\rho_{25^\circ\text{C}}$)是 $1.2 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}$, 激活能(ΔE)为 0.21 eV , 这在未掺杂的有机化合物中是电导性很高的物质。因为有机金属有着诱人的前景, Marks 等^[3]用碘掺杂酞菁类化合物, 使电阻率大大降低, 从绝缘体变为金属。用碘掺杂双酞菁稀土(Pc_2ReH)^[4,5]和氧化双酞菁镱 [$(\text{PoLuPc}_{\text{ox}}\text{H})$, $\text{Pc}_{\text{ox}} = (\text{C}_{32}\text{H}_{16}\text{N}_8)^{1-}$ 是阴离子自由基]^[6,7]的电学性能已有报道。也能用 Pc_2LuH 从含碘的蒸气^[8]和稀溶液中^[9]富集碘。因理论和实用的兴趣使我们研究碘掺杂 Pc_2LuH 的结构和电学性能。本文根据谱学和电学实验数据讨论了这个 CTC 的分子和聚集态结构, 以及导电机理。

实 验

样品制备和组成分析 称一定量按文献[10]制备的 Pc_2LuH 粉末和过量的碘放到封闭器皿中, 抽到 $1.3 \times 10^3 \text{ N/m}^2$ 低真空后关闭活塞, 放置 10 天, 让碘蒸气充分掺杂。打开器皿取出过量的碘, 再几次抽空器皿, 除去样品所吸附的碘。称量计算碘的百分含量。元素分析用意大利 Carlo Erba 1102 型色谱分析仪得到碳、氢、氮的百分含量。

结构测试 样品与溴化钾混合, 压成薄片, 在日本 Hitachi 340 型 UV-VS 吸收光谱仪上测量紫外-可见吸收光谱。也用上述样品在美国 IFS 113 V 型红外吸收光谱仪上测出红外吸收光谱。用粉末状样品在法国 Dilor RT-30 型激光拉曼光谱仪上以 488 nm 激发光源来测量拉曼光谱。X 射线光电子能谱测量用英国 Kratos FS-300 型电子能谱仪, 选 $\text{Al } K_{\alpha}$ (1486.6 eV) 作为激发源, 用镍样品托发射的 $\text{Ni } 2p_{3/2}$ 谱线(结合能 852.3 eV)作定量标定。在日本理学 DMAX-3B X 射线多晶衍射仪上以 $\text{Cu } K_{\alpha}$ (1.54 \AA) 线作为 X 射线源, 粉末涂在无 X 射线衍射峰的透明胶纸上, 用聚焦衍射法得到粉末衍射图。

电学性能测试 在 $7.0 \times 10^3 \text{ kg/cm}^2$ 压力下使样品成为面积是 0.29 cm^2 、片厚是 0.084 cm 的圆片。片的两面蒸发上铜电极, 构成夹心池测量样品。用自制恒流源联结到电极两端, 并用数字电压表测量电压降, 得到伏安特性曲线和电阻-温度特性曲线。

1987 年 7 月 23 日收到。国家自然科学基金资助的项目。

结果和讨论

通常碘掺杂物质电阻率大小在一定范围内与碘含量成正比。根据碘在 CTO 中含量约 39%，其组成应为 $\text{Pc}_2\text{LuH} \cdot \text{I}_6$ 。样品元素分析碳、氢、氮的百分含量分别为 39.20、1.64 和 10.90，算出原子比为 $\text{O}:\text{H}:\text{N}=2:1:0.48$ ，与 Pc_2LuH 中比例相符，这说明酞菁环上氢原子没有被碘取代。由于该化合物较难分解，测氮含量偏低。

紫外-可见吸收光谱 Pc_2LuH λ_{max} : 668(lg A 2.5), 605(0.7), 470(0.9), 355(1.9), 326(2.0) nm. $\text{Pc}_2\text{LuH} \cdot \text{I}_6$ λ_{max} : 676(lg A 2.5), 490(1.1), 470(1.0), 355(2.6), 328(2.5) nm. $\text{Pc}_2\text{LuH} \cdot \text{I}_6$ 的长波吸收峰 676 nm 处没有发生分裂，且仍有 470 nm 吸收峰，这是典型的 Pc_2ReH 吸收光谱^[11,12]，说明碘掺杂后分子仍然保持着夹心结构。490 nm 吸收峰是 I_2 引起^[13]，表征 I_2 的 525 nm 吸收峰不存在^[6]。355, 328 nm 吸收峰都是酞菁环大 π -共轭体系电子过渡^[14]。

红外吸收光谱 Pc_2LuH ν_{max} : 1607(w), 1452(m), 1323(s), 1117(m), 727(m) cm^{-1} . $\text{Pc}_2\text{LuH} \cdot \text{I}_6$ ν_{max} : 1619(m), 1417(m), 1301(m), 1049(s), 783(w) cm^{-1} . Pc_2LuH 中 727 cm^{-1} 的吸收带是二取代苯环上 O—H 键的面外变形振动^[15]，掺杂后移向 783 cm^{-1} ，说明掺杂使彼此分子间的酞菁环更靠近，振幅变小，频率加快。根据文献[15, 16]判断 1117 cm^{-1} 是 O—H 键面内变形振动、1323 cm^{-1} 是吡咯环上 O—N 键伸缩振动、1452 cm^{-1} 是苯环上 O=C 键伸缩振动。掺杂后分别移向 1049、1301、1417 cm^{-1} 处，这表明掺杂后配位基上电子向碘转移造成这些键的电子密度减少，键能降低，振动频率变慢。原来表征大 π -共轭体系的 1607 cm^{-1} 吸收移向 1619 cm^{-1} ，吸收带增大和变宽，可能是导带电子激发所引起。

拉曼光谱 $\text{Pc}_2\text{LuH} \cdot \text{I}_6$ ν_{max} : 108(s), 135(sh), 210(m), 325(w) cm^{-1} 。拉曼光谱是鉴定碘以何种形式存在的最有效方法。已知 I_2 的对称伸缩振动在 205 cm^{-1} ， I_3 的对称伸缩振动在 108 cm^{-1} ，并带有不对称伸缩振动的肩膀在 135 cm^{-1} ， I_5 的对称伸缩振动在 164 cm^{-1} ^[13,17]。在 $\text{Pc}_2\text{LuH} \cdot \text{I}_6$ 中碘以 I_3 形式存在。210 和 325 cm^{-1} 是 I_3 对称伸缩振动的泛频带。

X 光电子能谱 数据见下表。

表 X 光电子能谱资料
(E_b —结合能, FWHM—峰宽)

数 据 物 质	O 1s		N 1s		Lu 4d _{5/2}		I 3d _{5/2}		I 3d _{3/2}	
	E_b (eV)	FWHM (eV)	E_b (eV)	FWHM (eV)	E_b (eV)	FWHM (eV)	E_b (eV)	FWHM (eV)	E_b (eV)	FWHM (eV)
Pc_2LuH	284.3	2.1	397.7	3.4	198.5	2.2				
$\text{Pc}_2\text{LuH} \cdot \text{I}_6$	284.6	2.5	398.9	2.4	198.6	4.0	618.8	2.2	630.4	2.4
I_2							619.8		631.0	
KI							618.6			

在 $\text{Pc}_2\text{LuH} \cdot \text{I}_6$ 中 $\text{I} 3d_{5/2}$ 和 $\text{I} 3d_{3/2}$ 的结合能(E_b)分别为 618.8 和 630.4 eV，比 I_2 低，与 KI 中 I^- 差不多^[18]。掺杂前后 $\text{Lu} 4d_{5/2}$ 的 E_b 不变，掺杂后 $\text{N} 1s$ 的 E_b 增加了 1.2 eV；说明碘掺杂后酞菁配位基，特别是氮原子，而不是镧原子向碘转移了电子，形成氧化态和还原态的混合价态。

粉末衍射结果 Pc_2LuH 2 θ : 6.84(12.90, 100), 8.92(9.90, 41), 10.32°($d=8.56 \text{ \AA}$),

$I=36$). $\text{Pc}_2\text{LuH} \cdot \text{I}_6$ 2θ : $9.53(9.27, 100)$, $11.06^\circ(d=7.99\text{\AA}, I=98)$. 已知 Pc_2LuH 两个配位基平面之间距离是 $4.2\text{\AA}^{[2]}$, 所以平行于配位基平面的晶面衍射应在高角度出现. 但现在实验中最强衍射峰是垂直于配位基平面的晶面衍射. 掺杂后最大晶面间距从 12.9\AA 减至 9.27\AA , 说明掺杂使沿酞菁环平面方向上彼此分子间靠得更紧密了.

图1是 $\text{Pc}_2\text{LuH} \cdot \text{I}_6$ 在 25°C 测出的伏安特性曲线. 样品有很好的欧姆性, 从斜率算出 $\rho_{25^\circ\text{C}}=1.58 \times 10^2 \Omega \cdot \text{cm}$, 比 Pc_2LuH 的 $\rho_{25^\circ\text{C}}$ 低三个数量级.

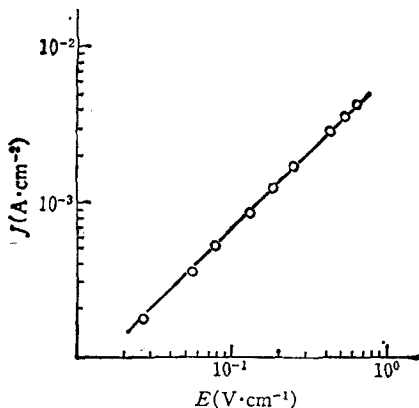


图1 $\text{Pc}_2\text{LuH} \cdot \text{I}_6$ 的伏安特性曲线

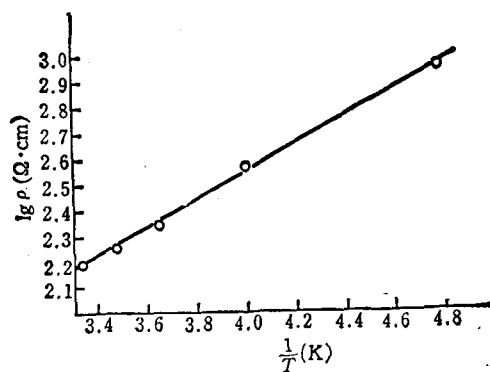


图2 $\text{Pc}_2\text{LuH} \cdot \text{I}_6$ 的电阻-温度特性曲线

从图2看出仍然服从 $\rho = \rho_0 e^{\Delta E / kT}$ 的半导体型的导电机理, 从斜率得到 $\Delta E = 0.1\text{eV}$, 比 Pc_2LuH 的 ΔE 小一半.

ρ 和 ΔE 急剧变小是因形成了 OTC, 引起导电机理的改变. 在 Pc_2LuH 中仅靠 π 电子云的交叠来产生和传递载流子. 这个 $\text{Pc}_2\text{LuH} \cdot \text{I}_6$ 的 OTC 已具备了准一维导体的结构^[2], 那就是它有氧化态的平面共轭分子和还原态的 I_3^- 分别堆砌成两个有序的分子柱. 有沿着导电分子柱和垂直于分子柱的各向异性的电导. 这种聚集态结构的 OTC 对电荷载流子浓度和迁移率的增加都有利, 因为载流子产生是靠电荷转移带, 载流子迁移通过两个分子柱. 在单晶中按 Marks^[20]提出的载流子坠道渗透模型来解释输运过程^[23], 样品的 ρ 和 ΔE 应当很小. 我们是测量的多晶样品, 界面效应可能对所得的 ρ 和 ΔE 值作出很大贡献, 使它们比在单晶中大.

参 考 文 献

- [1] 汪福临, 倪嘉缙, 谢云芬, 刘同明, 无机化学, **1987**, 3(4), 35.
- [2] Wang, F.-L.; Liu, T.-M.; Ni, J.-Z.; Xie, Y.-F., XXV International Conference on Coordination Chemistry, NanJing, China. July 26-31, **1987**, p. 574.
- [3] Schoch, K. F. Jr.; Kundalkar, B. R.; Marks, T. J. *Org. Coat. Plast. Chem.*, **1979**, 41, 127.
- [4] Moskalov, P. N., *USSR* 196 216, **1967** [*Chem. Abstr.*, **1968**, 68, 51447].
- [5] ter Haar, L. W.; Hatfield, W. E.; Tsutsui, M., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **1984**, 107, 181.
- [6] Москалев, П. Н.; Шапкин, Г. Н.; Алимова, Н. И., *Ж. неорганической химии*, **1982**, 27, 1408.
- [7] Герасимов, С. В.; Никольский, В. А.; Сергеева, Т. М., *Ж. физ. химии*, **1980**, 54, 966.
- [8] Москалев, П. Н., *Открытия, Изобретения*, **1985**, 31, 243.
- [9] Москалев, П. Н.; Кирин, Н. И., *Ж. прикладной химии*, **1975**, 48, 371.
- [10] Кирин, И. С.; Москалев, П. Н.; Макашев, Ю. А., *Ж. неорганической химии*, **1965**, 10, 1951.
- [11] Капинус, В. И.; Смыкалова, Л. И.; Дилунг, И. И., *Ж. неорганической химии*, **1980**, 25, 412.
- [12] Москалев, П. Н.; Кирин, И. С., *Оптика и спектроскопия*, **1970**, 29, 1149.
- [13] Dirk, C. W.; Inabe, T.; Lyding, J. W.; Schoch, K. F. Jr.; Karnewarf, C. R.; Marks, T. J., *J. Polym. Sci., Polym. Symp.*, **1983**, 70, 1.
- [14] Schechtman, B. H.; Spicer, W. E., *J. Mol. Spectry.*, **1970**, 33, 28.
- [15] Сидоров, А. Н.; Котляр, И. П., *Оптика и спектроскопия*, **1961**, 11, 175.

- [16] Knudsen, B. I., *Acta Chem. Scand.*, **1968**, *20*, 1344.
- [17] Cao, Y.; Wu, Q.-H.; Guo, K.-Z.; Qian, R.-Y., *Makromol. Chem.*, **1984**, *185*, 389.
- [18] Wagner, C. D.; Riggs, W. M.; Davis, L. E.; Moulder, J. F.; Muilenberg, G. E., "*Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*", Perkin-Elmer corporation, Eden Prairie, Minnesota. **1979**, p. 124.
- [19] 朱道本, *物理*, **1982**, *11*, 415.
- [20] Diel, B. N.; Inabe, T.; Jaggi, N. K.; Lyding, J. W.; Schneider, O.; Hanack, M.; Kannewurf, G. B.; Marks, T. J.; Schwartz, L. H., *J. Am. Chem. Soc.*, **1984**, *106*, 8207.

Studies on the Structures and Electrical Properties of Iodine-Doped Bis(phthalocyaninato)lutetium

Liu Tong-Ming* Wang Fu-Lin

(Beijing Institute of Chemistry, Academia Sinica, Beijing)

Ni Jia-Zuan Xie Yun-Fen

(Changchun Institute of Applied Chemistry, Academia Sinica, Changchun)

Abstract

Iodine-doped bis(phthalocyaninato)lutetium was obtained by doping with iodine vapor. Its structure was investigated and had the following characteristics; 1. The doped iodine did not displace the hydrogen of phthalocyanine ring but existed as I_3^- anion. 2. Because of the electron located in the ligand, particularly on the nitrogen atom, was transferred to iodine, the charge transfer complex of $(Pc_2LuH \cdot I_3)$ was formed. 3. The sandwich structure of bis(phthalocyaninato)-lutetium was still kept intact, but along the direction of conjugated plane the intermolecular distance was shortened. 4. The complex was proved to exist in a quasi-one dimension conductor state, forming two ordered molecular stacks. From the volt-ampere curve and the resistance-temperature curve with sandwich cell, the room temperature resistivity ($\rho_{25^\circ C}$) and the exciting energy (ΔE) of the doped complex are shown to be $1.58 \times 10^3 \Omega \cdot cm$ and 0.1 eV respectively. Its electrical behaviour obeyed the formula $\rho = \rho_0 \exp(\Delta E/Kt)$, showing the behavior of a typical semiconductor.