

有机红外半导体酞菁铈的掺杂及电学性质研究^{*}

唐利斌[†] 姬荣斌[‡] 宋立媛 陈雪梅 李永亮 荣百炼 宋炳文

(昆明物理研究所, 昆明 650223)

(2008 年 3 月 11 日收到 2008 年 7 月 4 日收到修改稿)

对固相合成法制备的有机红外半导体 ErPc_2 进行了碘掺杂, 有效地将 ErPc_2 的电阻率降低了约 3 个数量级. 研究了本征和碘掺杂有机红外半导体 ErPc_2 电阻的温度依赖关系. 碘的掺杂除显著地降低了 ErPc_2 材料的电阻外, 其电阻的温度特性没有本质的变化. 本征和碘掺杂 ErPc_2 都表现出指数型的电阻温度依赖关系. 碘掺杂有效地降低了载流子的热激活能, 使更多的载流子得以参与导电. 掺杂后指前因子的减小也为降低材料的电阻率作出了贡献. 解释了在高电场强度下本征有机红外半导体 ErPc_2 的指数 $I-V$ 关系.

关键词: 有机红外半导体, 酞菁铈, 掺杂, 电学性质

PACC: 7360R, 8160C, 4270G, 7280T

1. 引 言

有机半导体分子间的作用力以范德瓦耳斯作用力为主, 其晶体为分子晶体, 有机半导体结构上的特殊性致使其表现出许多不同于常规无机半导体的性质. 有机半导体材料具有价廉质轻、溶解性好、易加工成大面积柔性器件和通过分子剪裁调控光电性能的优势, 所以近年来国内外半导体行业非常关注有机半导体材料及器件的研究和产业化.

目前人们所研制出的有机半导体材料的光电响应波段多数位于可见光波段, 而光电响应波长在具有重要军事应用需求的红外或紫外波段的有机半导体材料却很少. 至今国内外所报道的关于有机半导体材料的应用研究主要集中在有机电致发光器件和有机光伏太阳能电池上. 有机半导体材料作为一种光电响应材料如能实现红外或紫外探测, 则可弥补无机半导体材料的许多不足, 有望制备成低成本、大面阵的有机红外或紫外探测器. 因此近年来一些国家开始了对有机半导体材料在这方面的应用研究^[1-3].

有机半导体种类很多, 其中酞菁配合物是一类特殊的有机半导体功能材料, 具有独特的光、电、磁特性. 近年来备受国内外学者的关注^[4-20]. 王世荣等

人^[4]以 1,3-二亚氨基异吲哚啉和钛酸四丁酯为原料, 用液相合成方法制备了酞菁氧钛(TiOPc). 在冰浴温度和真空干燥条件下, 当聚乙二醇对 TiOPc 的质量比为 1:10 时, 制得的 TiOPc 的粒径为 60 nm. 纳米 TiOPc 具有较高的光敏性和良好的充电性, 是较好的光导材料. (然而, TiOPc 的红外吸收波段仅限于 700—850 nm 的近红外波段.) Chen 等人制备和研究了稀土酞菁/纳米碳管阵列复合材料, 他们使用毛细管填充方法在纳米碳管里填充了酞菁稀土^[5], 研究表明稀土酞菁/纳米碳管复合材料具有红外光电响应. 王远等人^[6]研究了纳米级酞菁类 TiOPc , VOPc , CuPc , H_2Pc 等有机光导材料的制备, 粒径为 2—8 nm, 该材料具有较好的光导性和分散性, 基于该类材料制备的光导器件感光范围为 500—830 nm. 马春雨^[7]进行了苯氧基四取代的酞菁的合成、表征、电化学、变温紫外可见光谱、光致发光和电致发光性质的研究. 研究发现酞菁在有机溶剂和固相中形成分子聚集体能力较非取代的酞菁弱, 主要是因为其酞菁环上的苯氧基取代基的空间位阻效应所致. 马春雨测定了 H_2Pc , CuPc , ZnPc , TiOPc 等的氯代萘溶液在不同温度下的紫外可见光谱, 发现了“温度诱导减色效应”. 这种减色效应是由热振动导致酞菁 π 共轭体系的扭曲引起的. 其现象是随着温度的升高, Q

^{*} 国家自然科学基金(批准号 60576069)和云南省自然科学基金面上项目(批准号 2004E0055M)资助的课题.

[†] 通讯联系人, E-mail: scitang@163.com

[‡] E-mail: jirongbin@gmail.com

带的吸光度逐渐降低,并且有波长位移。B 带没有这种减色效应,酞菁分子聚集体峰的减色效应较弱。邱成军等人^[8]以苯酞和尿素为原料合成了部分第一过渡金属酞菁配合物,不同衬底温度下采用真空热蒸发方法制备了金属酞菁薄膜,通过扫描电子显微形貌、X 射线衍射和拉曼光谱表征酞菁薄膜的晶体定向生长特性结构,研究了酞菁配合物薄膜的结构、电性能和电子结构的关系,进行了气体吸附对电子结构和输运过程影响的物理解释。

目前,绝大部分酞菁配合物的光电响应波长均位于可见光波段和较短的近红外波段,这限制了酞菁配合物在红外光电领域的应用。拓展响应波长是制备有机红外半导体探测器材料的一个重要研究内容,三明治结构酞菁铕在较长的近红外波段有吸收^[13],是一类极具潜力的有机红外半导体探测器材料。至今国内外已有一些研究组报道了三明治结构酞菁稀土的制备和性质研究^[14—20],但这些研究主要是集中在制备方法^[14]、电致变色^[15]、光学性质^[16—18]、电化学性质^[19]以及气敏特性^[20]上。电学性质是功能材料性质研究的一个重要方面,许多研究者已对有机材料进行了电学性质方面的研究^[21,22]。然而,国内外对酞菁配合物电学性质的报道却不多,尤其对三明治结构酞菁铕的掺杂及电学性质的研究则更为鲜见。

有机半导体比起常规的无机半导体拥有更大的电阻,这对制作探测器是不利的,因为人们总是希望用于制作光导型或光伏型的探测器材料在电学和光学性质上有一个较大的可控调制范围。正因为如此,有机半导体探测材料的波段和电学调制技术理所当

然地成为有机半导体材料研究所关注的焦点。要突破酞菁稀土在光电功能器件方面的应用,对其电学性质的认识是必须的,因而深入地进行酞菁稀土的掺杂及电学特性研究就显得很有必要。昆明物理研究所自 2005 年就开展了有机红外及紫外半导体探测材料及器件的研究,目前已合成出一系列在红外波段及紫外波段有光电响应的有机半导体探测材料,对这些材料进行了系统的光学、电学及光电特性研究,并基于这些材料制作了相应的有机红外及紫外半导体探测器。

本文对固相合成法制备的有机红外半导体 ErPc_2 进行了掺杂,有效地将 ErPc_2 的电阻率降低了约 3 个数量级;研究了本征和掺杂 ErPc_2 的电阻率温度依赖关系,计算了本征和掺杂 ErPc_2 的热激活能以及指前因子;此外,本文亦研究了高电场强度下 ErPc_2 的 $I-V$ 关系,本文的研究对有机红外半导体探测材料和器件的研究与开发具有一定的意义。

2. 实验部分

2.1. 有机红外半导体 ErPc_2 的制备

ErPc_2 是以固相合成方法进行的^[13],将反应物邻苯二甲腈和 ErCl_3 以及催化剂钼酸铵分别加到三颈瓶中,三颈瓶的三个口分别插入 N_2 接口、空气冷凝管、温度计,设定反应温度为 200—300℃,反应一段时间后对产物进行提纯。 ErPc_2 的固相合成化学反应式如图 1 所示。

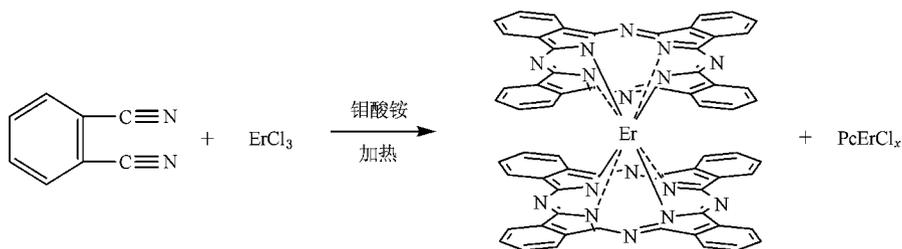


图 1 酞菁铕的合成示意图

2.2. 有机红外半导体 ErPc_2 的 UV-Vis 表征

用 UV-Vis Recording Spectrophotometer (UV-2401PC, SHIMADZU) 在 200—800 nm 进行室温下 $9.13 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 酞菁铕氯仿溶液的 UV-Vis 吸收

表征,扫描步长为 0.5 nm。

2.3. 金叉指电极的制作

用直径为 5 mm 的宝石片为基片,经镀膜、光刻、等离子刻蚀等工艺制作成结构如图 2 所示的金叉指

型电极.其中,指长 $510\ \mu\text{m}$,指交叠长度 $500\ \mu\text{m}$,指间距 $5\ \mu\text{m}$,电极对数为 25 对,指数为 50 支,金膜厚 $3\ \mu\text{m}$.

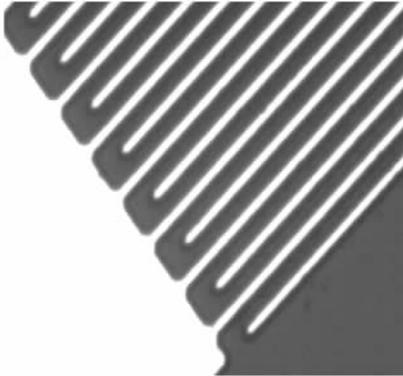


图 2 宝石基片上的金叉指电极显微形貌图

2.4. 本征和掺杂有机红外半导体 ErPc_2 电极芯片的制作

准确称量一定量的 ErPc_2 ,将它溶解于有机溶剂中配成溶液,用浇铸的方法将 ErPc_2 的有机溶液浇铸到宝石基片上的金叉指电极中,待溶剂挥发后,即得到本征的 ErPc_2 电极芯片.

准确称量一定量的 ErPc_2 和 I_2 ,将它们分别溶解于有机溶剂中配成溶液,根据掺杂量的不同,分别取一定量的上述溶液,混合、摇匀后,用浇铸的方法将混合液浇铸到宝石基片上的金叉指电极中,待溶剂挥发后,即得到碘掺杂有机红外半导体 ErPc_2 的电极芯片,本实验中碘掺杂 ErPc_2 中 ErPc_2 与碘的质量比为 95:5.

2.5. 电极芯片的变温电导率测试

用导热性能好的胶将电极芯片粘在液氮金属杜瓦瓶中(北京市朝阳区长安机电技术研究所),抽真空后向杜瓦瓶中灌液氮,用智能温控仪(长安机电技术研究所)控温,用万用表(VICTOR VC97)记录不同温度下电极芯片的电阻,根据电极结构计算出材料的电阻率.

2.6. 电极芯片的高电场强度 $I-V$ 测试

将电极芯片装在高阻测试盒(KEITHLEY 8002A High Resistance Test Fixture)中进行电磁屏蔽,用高阻测试仪(KEITHLEY 6517 Electrometer/High Resistance Meter)测试电极芯片的 $I-t$, $I-V$ 数据.

3. 结果与讨论

3.1. 有机红外半导体 ErPc_2 的 UV-Vis 光谱表征

图 3 是 $9.13 \times 10^{-6}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ErPc_2 氯仿溶液的 UV-Vis 吸收峰.图 3 中吸收峰的归属分别为:在紫外区 $312\ \text{nm}$ 附近的吸收峰为 Soret 吸收带,它是由 $\pi(b_{2u})$ 的电子跃迁到 $\pi^*(e_g^*)$ 引起的;在 $456\ \text{nm}$ 附近的吸收峰是由 $\pi(e_g)$ 能级上的电子跃迁到 $\pi(a_{2u})$ 能级引起的, $456\ \text{nm}$ 附近的吸收峰被认为是三明治构型酞菁稀土的特征吸收峰;在 $662\ \text{nm}$ 附近的吸收带为 ErPc_2 的 Q 带,它是由 $\pi(a_{2u})$ 能级的电子跃迁到 $\pi^*(e_g^*)$ 能级引起的吸收带.值得一提的是, Q 带发生了分裂,分裂的小峰位于 $633\ \text{nm}$, Q 带的分裂峰是由 ErPc_2 的三明治结构引起的.

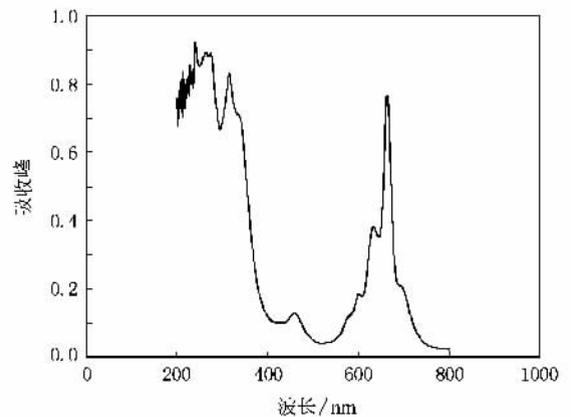


图 3 $9.13 \times 10^{-6}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 本征 ErPc_2 氯仿溶液的 UV-Vis 吸收峰

ErPc_2 材料在红外波段 $1.4\text{--}1.8\ \mu\text{m}$ 的电子跃迁吸收及相关能级结构的讨论可参阅文献[13],本文不再重述.

3.2. 本征和碘掺杂有机红外半导体 ErPc_2 的 $R-T$ 关系

图 4 为未经掺杂的本征 ErPc_2 的 $R-T$ 关系图,很明显,随着温度的升高,本征 ErPc_2 的电阻单调地减小,但二者的关系不是一个简单的线性关系. ErPc_2 的电阻从 $226.15\ \text{K}$ 时的 $6.02 \times 10^6\ \Omega$ 迅速地降到 $250.15\ \text{K}$ 时的 $2.06 \times 10^6\ \Omega$,即温度升高 $24\ \text{K}$,电阻减小了 $3.96 \times 10^6\ \Omega$.之后,温度进一步升高,电阻的减小幅度趋于缓和.当温度升高至 $302.15\ \text{K}$ 时,电阻降低至 $3.39 \times 10^5\ \Omega$.

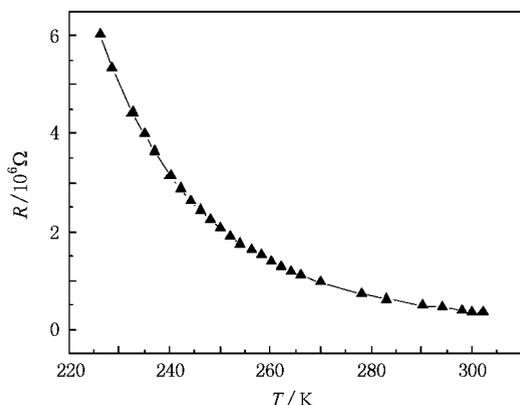
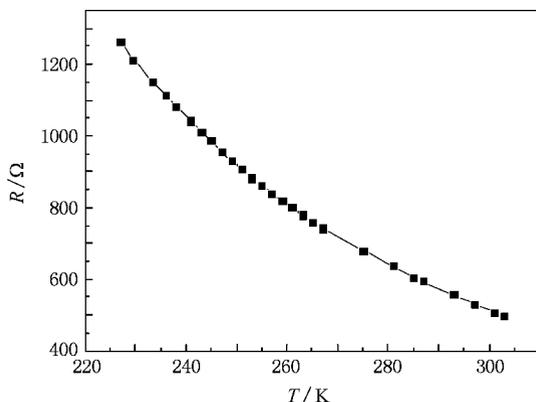
图4 本征 ErPC₂ 的 R-T 关系图

图5为质量比为95:5的ErPC₂碘掺杂材料的R-T关系图,显然,少量的碘掺杂就使ErPC₂的电阻有了显著的降低,在测试的温度范围内,材料的电阻降低约3个数量级,很少量的碘掺杂就使有机红外半导体ErPC₂的电学性质有很宽的调制范围,表明这类材料在有机红外半导体器件方面有着很可观的应用前景。

图5 ErPC₂ I₂ 的 R-T 关系图

总体而言,碘掺杂ErPC₂的电阻随着温度的升高亦表现为单调地减小,但二者的关系也不是一个简单的线性关系,碘掺杂ErPC₂的电阻从227.15 K时的1260 Ω迅速地降到261.15 K时的798 Ω,即温度升高34 K,电阻减小了462 Ω,随后,温度进一步升高,电阻随温度的升高表现出缓和地减小,当温度升高至303.15 K时,电阻降低至497 Ω。

值得注意的是,图4和图5均表现出一定的共性,即材料的电阻随温度的升高表现为一个急速降低和一个缓和降低的过程,这也意味着碘的掺杂除

显著地降低了ErPC₂材料的电阻外,其电阻的温度特性没有本质的变化,它们都表现出一个指数型的关系。

3.3. 本征和碘掺杂有机红外半导体 ErPC₂ 的 $\ln(\rho) - 1/T$ 关系

为了能更深入而准确地理解本征和碘掺杂有机红外半导体ErPC₂的电学性质,本文对这些材料的 $\ln(\rho) - 1/T$ 关系进行了深入研究。

根据本文制作的宝石基片上的金叉指电极结构,按(1)式计算了不同温度下有机半导体薄膜的电阻率(ρ):

$$\rho = R \cdot \frac{(N-1) \cdot w \cdot d}{l} \quad (1)$$

式中, R 为电阻, N 为指数, w 为指的交叠长度, l 为指间距, d 为膜厚。

基于本征和碘掺杂有机红外半导体ErPC₂的R-T关系的研究,我们认为温度的升高导致材料电阻降低的这一实验现象是温度升高产生了更多的热激活载流子的缘故,即温度较低时,热激活产生的载流子少,因而电阻比较大,随着温度的升高,有更多的载流子能越过热激活能这一势垒,参与材料的导电,从而降低材料电阻。基于这样的分析,作者尝试用如下的模型(2)式解释本征和碘掺杂有机红外半导体ErPC₂的 $\ln(\rho) - 1/T$ 关系:

$$\rho = A \cdot \exp(E_a/k_B \cdot T) \quad (2)$$

式中 ρ 为材料电阻率, A 为指前因子, E_a 为热激活能, k_B 为玻尔兹曼因子, T 为绝对温度。对(2)式两边取自然对数,得

$$\ln(\rho) = \ln(A) + E_a/(k_B \cdot T) \quad (3)$$

对(3)式中 $\ln(\rho)$ 和 $1/T$ 进行一元线性回归,得到截距 $\ln(A)$ 和斜率 E_a/k_B 。用回归得到的截距和斜率就可计算出本征和碘掺杂有机红外半导体ErPC₂材料的热激活能和指前因子。

表1 $\ln(\rho)$ 与 $1/T$ 一元线性回归参数

	截距/ $\Omega \cdot \text{cm}$	斜率(K)	回归系数
ErPC ₂ : I ₂ (100:0)	4.6235	2575.5410	0.9999
ErPC ₂ : I ₂ (95:5)	3.8306	843.3048	0.9994

图6和图7分别是本征和碘掺杂有机红外半导体ErPC₂的 $\ln(\rho) - 1/T$ 关系图,图中“□”和“△”分别为本征和碘掺杂有机红外半导体ErPC₂的 $\ln(\rho) - 1/T$ 实验数据点,“—”为一元线性拟合的结果,很明

显,实验数据点与拟合线很符合,这说明无论是本征的还是掺杂的有机红外半导体 ErPc_2 , 它们的 $\ln(\rho) - 1/T$ 关系皆为一条直线关系,这很好地验证了我们前面的假设。 $\ln(\rho)$ 对 $1/T$ 的一元线性回归结果列于表 1 中,对于本征和掺杂的有机红外半导体 ErPc_2 , 表中的回归系数分别为 0.9999 和 0.9994, 很接近于 1, 说明 $\ln(\rho)$ 与 $1/T$ 有很好的线性关系。从表 1 中还可看出,本征的有机红外半导体 ErPc_2 比碘掺杂的有机红外半导体 ErPc_2 有着更大的截距和斜率,这也反映出本征的有机红外半导体 ErPc_2 比碘掺杂的有机红外半导体 ErPc_2 有着更大的电阻率。

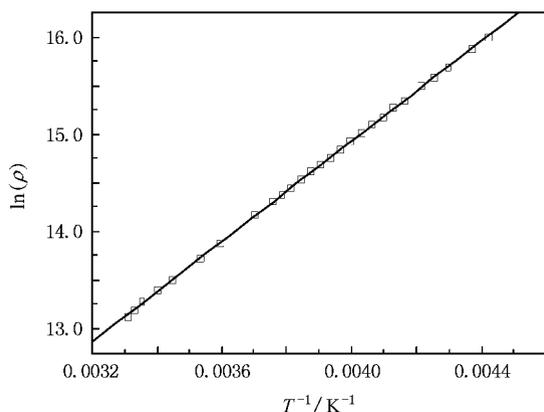


图 6 本征 ErPc_2 的 $\ln(\rho) - 1/T$ 关系图

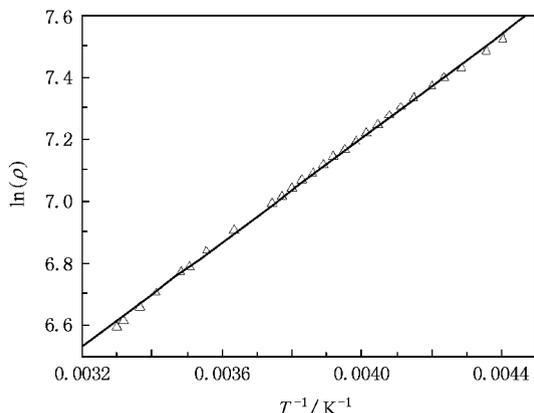


图 7 $\text{ErPc}_2 \cdot \text{I}_2$ 的 $\ln(\rho) - 1/T$ 关系图

表 2 本征和碘掺杂 ErPc_2 热激活能和指前因子的计算值

	E_a/eV	$A/\Omega \cdot \text{cm}$
$\text{ErPc}_2 : \text{I}_2(100:0)$	0.2219	101.8540
$\text{ErPc}_2 : \text{I}_2(95:5)$	0.0727	46.0901

外半导体 ErPc_2 的热激活能 E_a 和指前因子 A , 计算结果列于表 2 中。表 2 中碘掺杂 ErPc_2 的热激活能 E_a 和指前因子 A 分别为 0.0727 eV 和 $46.0901 \Omega \cdot \text{cm}$, 它们都远小于未掺杂本征 ErPc_2 的热激活能 E_a (0.2219 eV) 和指前因子 A ($101.8540 \Omega \cdot \text{cm}$)。这表明对有机红外半导体 ErPc_2 少量碘掺杂的效果是极为明显的,掺杂有效地降低了载流子的热激活能,使更多的载流子得以参与导电。掺杂后指前因子的减小也为降低材料的电阻率、提高材料的电导率作出了贡献。因而,对于本研究体系,碘掺杂有机红外半导体 ErPc_2 电阻率的降低既得益于热激活能的减小,又得益于指前因子的减小。

不同于常规的无机半导体晶体材料,有机半导体材料多以多晶或微晶的形态存在,它们分子间多以范德瓦耳斯力相互作用,这些性质导致有机半导体中参与导电的载流子种类很复杂。在电场、光作用下的载流子输运机理则更复杂,因为它不仅涉及到载流子在分子内的输运,还涉及到分子间的输运。因而,若要更深入地分析温度对材料电阻率的影响,就要准确获得各种载流子的浓度和迁移率对温度的数学关系式,作者认为,对于分子间以范德瓦耳斯力相互作用的非单晶的有机半导体材料而言,载流子迁移率对温度的数学关系式是极不容易获得的,即使获得了,也可能是不准确和不实用的,因为有机半导体材料的载流子迁移率很低,载流子在有机半导体中的自由程很小,它的传导既包括共轭分子内的离域传导,又包括分子间的“跳跃”传导,载流子的迁移率是载流子在单位电场强度下“迂回”运动、定向迁移的综合结果,只具有表观的意义,没有明确的物理意义。所以,本文用于解释本征和掺杂有机红外半导体 ErPc_2 电阻率与温度的关系式((2)式)具有一定的实用性。

3.4. 本征有机红外半导体 ErPc_2 的高电场强度 $I-V$ 关系

作者研究了在 10—50 V 偏压下,宝石基片上金叉指电极芯片的 $I-t$ 关系以及 $I-V$ 关系。由于叉指间的间距为 $5 \mu\text{m}$,所以在 50 V 偏压下,有机红外半导体就得到高达约 $10^7 \text{V} \cdot \text{m}^{-1}$ 强度的电场。

图 8 为本征有机红外半导体 ErPc_2 电极芯片在电磁屏蔽盒中于 20 V 偏压下的 $I-t$ 关系图,测试系统每 50 s 自动改变施加电压的极性。很明显,不同极性 20 V 偏压下基本得到大小相等、方向相反的电流值,这说明用浇铸的方法在宝石基片上的金叉指电极上所制作的有机红外半导体材料与电极的接触是

根据表 1 的结果,计算了本征和碘掺杂有机红

均匀而有效的.认真观察图 8 不难发现,电极芯片在受到一个相反极性偏压的前 25 s,电极芯片的电流值明显略微减小,而在随后的 25 s 内电极芯片的电流值趋于恒定.造成这一实验现象的原因是未掺杂有机红外半导体具有较高电阻,在并排叉指间存在一定电容.另外,这一实验现象亦表明:在一个给定偏压下 50 s 后的电流值读数已稳定,数据可靠,能反映材料本身的电学特性.作者也曾尝试用高阻测试系统测量高电场强度下碘掺杂有机红外半导体 ErPc_2 电极芯片的 $I-t$ 图,遗憾的是,由于碘的掺入,电极芯片的电阻变小,在相同的偏压下,电流值超出系统测试范围.

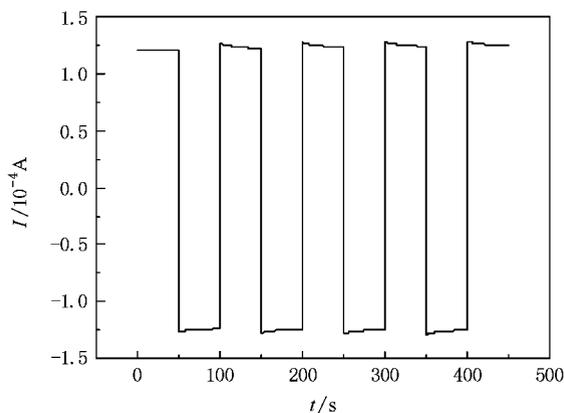


图 8 本征 ErPc_2 在 20 V 偏压下的 $I-t$ 关系图

图 9 为未掺杂本征有机红外半导体 ErPc_2 在高电场强度下的 $I-V$ 关系图.值得注意的是,在高电场强度下,随偏压 V 的增加电极芯片的电流 I 并不是线性的增加,而是表现出指数形式的 $I-V$ 关系.图 9 中的“○”是实验测试数据点;“—”是拟合曲线.本文作者得到如下拟合方程:

$$I = 5 \times 10^{-5} \cdot [\exp(V/22.9836) - 1] \quad (4)$$

拟合曲线的 R^2 为 0.9999,显然,拟合方程(4)能很好地说明实验数据的变化规律.

在高电场强度下会产生指数形式的 $I-V$ 关系并不是由于有机半导体与接触金属间产生“势垒结”的缘故,因为前面的 $I-t$ 关系已经表明,在高电场强度正负偏压下基本得到大小相等、方向相反的电流值.那么,在高电场强度下产生指数形式的 $I-V$ 关系的原因可能如下:其一, ErPc_2 的载流子迁移率是电压 V 的函数,材料的迁移率随电场强度的增大而增加;其二, ErPc_2 电极芯片在高电场强度下产生的热效应使芯片电阻有所降低.第二个原因也容易理解,因为 ErPc_2 电极芯片的电阻较大,从低电压向高电压的扫

描过程中,电极芯片产生的累积热量使材料温度不断升高,温度的升高又热激发出更多的载流子,导致芯片电阻有所降低.这些因素相互间的“耦合”作用,最终表现出在高电场强度下本征有机红外半导体 ErPc_2 的指数 $I-V$ 关系.

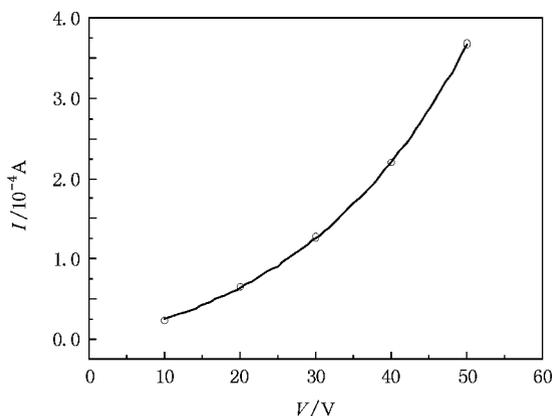


图 9 本征 ErPc_2 的 $I-V$ 关系图

4. 结 论

对固相合成法制备的有机红外半导体 ErPc_2 进行了碘掺杂,有效地将 ErPc_2 的电阻率降低了约 3 个数量级.研究了本征和碘掺杂有机红外半导体 ErPc_2 电阻的温度依赖关系,发现材料的电阻随温度的升高表现为一个急速降低和一个缓和降低的过程.碘的掺杂除显著地降低了 ErPc_2 材料的电阻外,其电阻的温度特性没有本质的变化,它们都表现出一个指数型的关系.碘掺杂 ErPc_2 的热激活能 E_a 和指前因子 A 远小于未掺杂本征 ErPc_2 的热激活能 E_a 和指前因子 A .掺杂有效地降低了载流子的热激活能,使更多的载流子得以参与导电.掺杂后指前因子的减小也为降低材料的电阻率、提高材料的电导率作出了贡献.

由于 ErPc_2 的载流子迁移率是电压 V 的函数,电压升高导致载流子迁移率增大,且 ErPc_2 电极芯片在高电场强度下产生的热效应使芯片电阻也有所降低.这些因素相互间的“耦合”作用最终导致在高电场强度下本征有机红外半导体 ErPc_2 的指数 $I-V$ 关系.

感谢昆明物理研究所探测器中心在宝石基片金叉指电极的制作以及材料电学性能表征等方面给予的帮助.

- [1] Natali D , Sampietro M , Arca M , Denotti C , Devillanova F A 2003 *Synthetic Metals* **137** 1489
- [2] Natali D , Sampietro M 2003 *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A* **512** 419
- [3] Caironi M , Natali D , Sampietro M , Ward M , Meacham A , Devillanova F A , Arca M , Denotti C , Pala L 2005 *Synthetic Metals* **153** 273
- [4] Xie J Y , Wang S R , Li X G , Huang J K 2004 *Chinese Journal of Applied Chemistry* **21** 1054 (in Chinese) [谢建宇、王世荣、李祥高、黄金铿 2004 应用化学 **21** 1054]
- [5] Cao L , Chen H Z , Li H Y , Zhou H B , Sun J Z , Zhang X B , Wang M 2003 *Chemistry of Materials* **15** 3247
- [6] Wang Y , Qiu J B , Cai L Y , Liu G N , Ren D Y , Wang Y Q 1995 *Chinese Patent* 1150261 [王 远、邱家白、蔡良元、刘广宁、任德源、王艳乔 1995 中国专利 1150261]
- [7] Ma C Y 2006 *Ph. D. Thesis* (Dalian : Dalian University of Technology) (in Chinese) [马春雨 2006 博士学位论文(大连 : 大连理工大学)]
- [8] Qiu C J , Sun Y M , Dou Y W 2007 *The 16th National Conference on Semiconductor Physics* (Lanzhou : Committee on Semiconductor Physics , Chinese Physical Society) paper E-04 (in Chinese) [邱成军、孙艳美、窦雁巍 2007 第十六届全国半导体物理学术会议 (兰州 : 中国物理学会半导体物理专业委员会) E-04 论文]
- [9] Liang Z J , Tang F L , Gan F X , Sun Z R , Yang X H , Ding L E , Wang Z G 2000 *Acta Phys. Sin.* **49** 252 (in Chinese) [梁志坚、唐福龙、干福熹、孙真荣、杨希华、丁良恩、王祖赓 2000 物理学报 **49** 252]
- [10] Li Q X , Yang J L , Li Z Y , Hou J G , Zhu Q S 2001 *Acta Phys. Sin.* **50** 1877 (in Chinese) [李群祥、杨金龙、李震宇、侯建国、朱清时 2001 物理学报 **50** 1877]
- [11] Chen Y , Li Y J , Nie Y X , Wang D Y 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 578 (in Chinese) [陈 煜、李云静、聂玉昕、王夺元 2002 物理学报 **51** 578]
- [12] Li Q X , Yang J L , Yuan L F , Hou J G , Zhu Q S 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 609 (in Chinese) [李群祥、杨金龙、袁岚峰、侯建国、朱清时 2002 物理学报 **51** 609]
- [13] Tang L B , Zhang X D , Duan Y , Song L Y , Chen X M , Li Y L , Ji R B , Song B W 2008 *Infrared Technology* **30** 238 (in Chinese) [唐利斌、张筱丹、段 瑜、宋立媛、陈雪梅、李永亮、姬荣斌、宋炳文 2008 红外技术 **30** 238]
- [14] Clarisse C , Riou M T 1987 *Inorganica Chimica Acta* **130** 139
- [15] Collins G C S , Schiffrin D J 1982 *J. Electroanal. Chem.* **139** 335
- [16] Markovitsi D , Tran-thi T H , Even R , Simon J 1987 *Chemical Physics Letters* **137** 107
- [17] Jiang J Z , Arnold D P , Yu H 1999 *Polyhedron* **18** 2129
- [18] Ray A K , Exley J , Ghassemlooy Z , Crowther D , Ahmet M T , Silver J 2001 *Vacuum* **61** 19
- [19] Iwase A , Harnode C , Kameda Y 1993 *Journal of Alloys and Compounds* **192** 280
- [20] Trometer M , Even R , Simon J , Dubon A , Laval J Y , Germain J P , Maleysson C , Pauly A , Robert H 1992 *Sensors and Actuators B* **8** 129
- [21] Long Y Z , Chen Z J , Peng H L , Liu Z F 2008 *Chinese Physics B* **17** 2251
- [22] Hu H L , Zhang K , Wang Z X , Wang X P 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 1430 (in Chinese) [胡海龙、张 琨、王振兴、王晓平 2006 物理学报 **55** 1430]

Study on doping and electrical properties of organic infrared semiconductor phthalocyanine erbium(III)^{*}

Tang Li-Bin[†] Ji Rong-Bin[‡] Song Li-Yuan Chen Xue-Mei Li Yong-Liang
Rong Bai-Lian Song Bing-Wen

(Kunming Institute of Physics , Kunming 650223 , China)

(Received 11 March 2008 ; revised manuscript received 4 July 2008)

Abstract

The organic infrared semiconductor ErPc_2 prepared by solid phase reaction method has been doped with iodine , the resistivity of ErPc_2 has been successfully decreased by about three orders of magnitude by doping. The R - T relationships for intrinsic and iodine doped ErPc_2 have been studied , it is found that compared with intrinsic ErPc_2 , the doped ErPc_2 has a remarkable decrease in resistivity , the relationship between resistance and temperature for the doped ErPc_2 has not been changed intrinsically , both intrinsic and doped ErPc_2 exhibit an exponential dependence of R - T . It is also found that the heat activation energy (E_a) has been effectively reduced by doping , which leads to more carriers that may take part in conducting electricity for ErPc_2 . The decrease in pre-exponential factor (A) may also contribute to reducing resistivity of ErPc_2 . The exponential relationship between I and V under a strong electrical field strength has also been explained for the intrinsic organic infrared semiconductor ErPc_2 .

Keywords : organic infrared semiconductor , phthalocyanine erbium(III) , doping , electrical properties

PACC : 7360R , 8160C , 4270G , 7280T

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 60576069) and the Natural Science Foundation of Yunnan Province (Grant No. 2004E0055M).

[†] Corresponding author. Email scitang@163.com

[‡] E-mail jirongbin@gmail.com