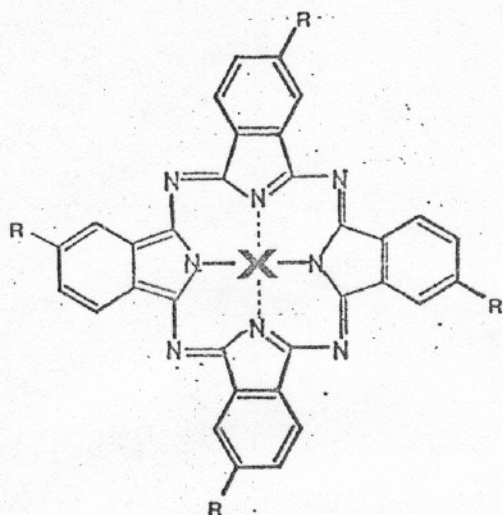


## 4. EXPERIMENTELLER TEIL

### 4.1 Darstellung und Modifikationsbestimmung der verwendeten Phtalocyanine

#### 4.1.1 Darstellung der Phtalocyanine

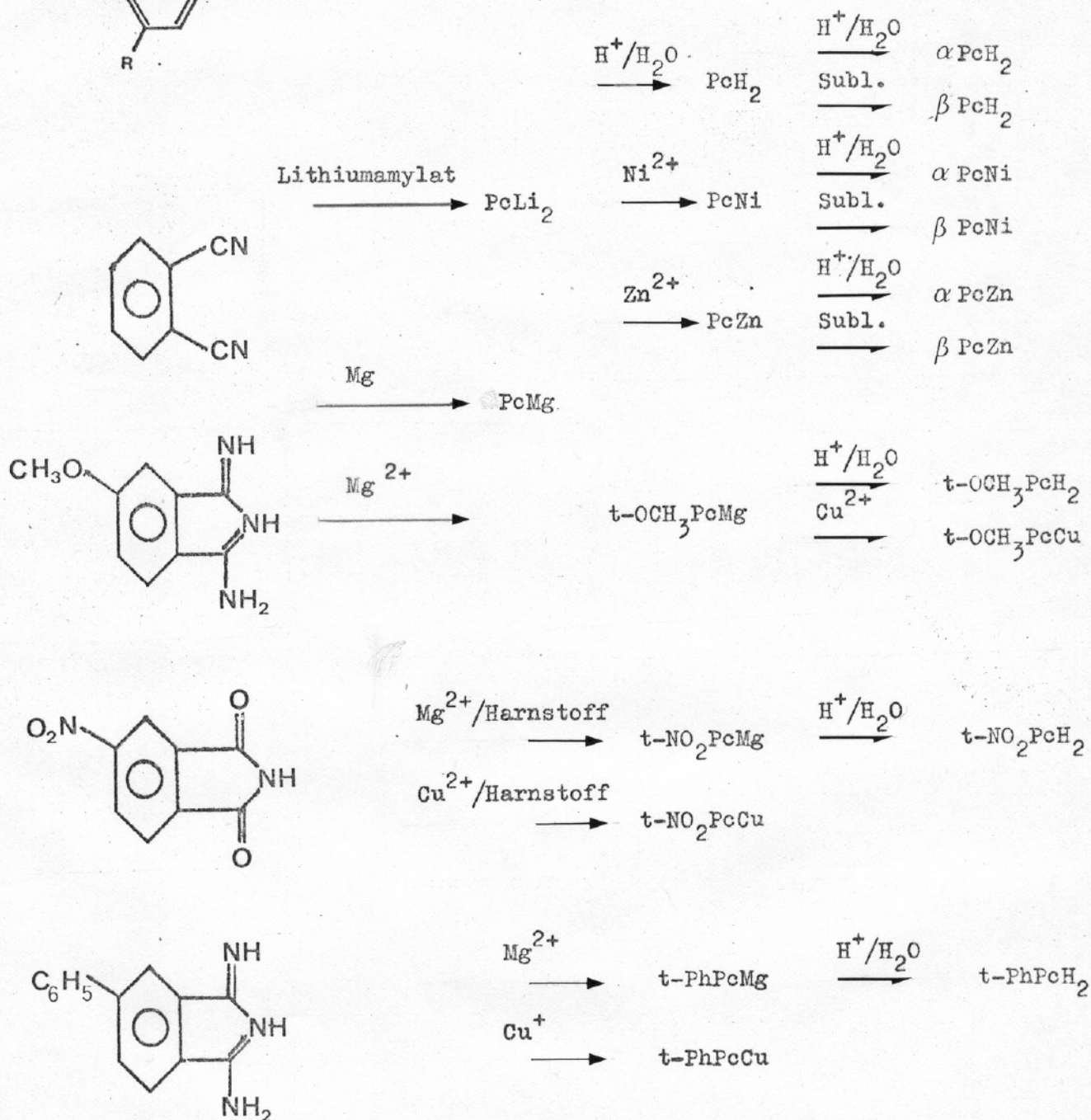
Eine Übersicht der in dieser Arbeit verwendeten Substanzen gibt Tabelle 4-1, in der auch die Synthesemöglichkeiten



$X = 2H, 2Li, Ni, Cu, Mg, Zn;$

$R = -H, -OCH_3, -NO_2, -C_6H_5$

Die Metallchelate des Lithiums,  
Nickels und Zinks wurden mit  
 $R = -H$  dargestellt.



Tab.4-2 Übersicht über die angewendeten Reinigungsmethoden

Mod.	Typ	Reinigungschargen ) <sup>+</sup>									
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
$\alpha$	- PcH <sub>2</sub>	x	x	x					x	x	
$\beta$	-		x	x			x	x	x	x	
-	t-OCH <sub>3</sub> PcH <sub>2</sub>	x	x	x					x		
-	t-NO <sub>2</sub> PcH <sub>2</sub>	x		x					x		
-	t-PhPcH <sub>2</sub>	x			x	x					
$\alpha$	- PcNi	x	x	x					x	x	
$\beta$	-							x		x	x
$\alpha$	- PcCu	x	x	x					x	x	
$\beta$	-		x	x				x	x	x	x
-	t-OCH <sub>3</sub> PcCu	x			x	x			x		
-	t-NO <sub>2</sub> PcCu		x	x					x		
-	t-PhPcCu		x	x					x		
$\alpha$	- hd-ClPcCu	x	x	x					x		
-	PcMg								x		x
-	t-OCH <sub>3</sub> PcMg				x	x			x		
-	t-NO <sub>2</sub> PcMg				x	x			x		
-	t-PhPcMg				x	x			x		
$\alpha$	- PcZn	x	x	x					x	x	
$\beta$	-							x	x	x	x
-	PcLi <sub>2</sub>			x					x		

)<sup>+</sup> 1 Die Substanz wird in der fünffachen Gewichtsmenge konzentrierter Schwefelsäure p.a. unter Rühren gelöst und anschließend mit dünnem Strahl auf zerstoßenes Eis aus destilliertem Wasser gegossen. Der Niederschlag wird

über eine G4-Fritte filtriert und anschließend mit 3% Ammoniaklösung, Wasser und Aceton gewaschen.

- 2 Extraktion am Soxhlet mit DMF 24 Stunden.
- 3 Extraktion am Soxhlet mit Aceton 24 Stunden.
- 4 Extraktion am Soxhlet mit Benzol 24 Stunden.
- 5 Extraktion am Soxhlet mit Äthanol 24 Stunden.
- 6 Erhitzen der Substanz im Quarzrohr auf 300 °C im Ölpumpenvakuum (1Torr) sechs Stunden lang. Dadurch wird die  $\beta$ -Modifikation erhalten.
- 7 Sublimation (Angaben über die Sublimationsbedingungen entnehme man dem Syntheseteil)
- 8 Trocknung über Phosphorpentoxyd bei 100 °C im Vakuum.
- 9 Aufnahme eines IR Spektrums in Nujol zur Modifikationskontrolle. (vergl. Tab. 4-4)
- 10 Substanz wird sechs Stunden in Toluol am Rückfluß gekocht, man erhält die  $\beta$ -Modifikation.



angedeutet werden. Die Kurzbezeichnung der Produkte entnehme man ebenfalls aus Tabelle 4-1 und dem Syntheseteil.

Um besonders reine und einheitliche Produkte zu erhalten wurde bei der Synthese der Stoffe vielfach der Weg der Ummetallierung beschritten. Tabelle 4-2 zeigt eine Zusammenstellung der an die Synthese angeschlossenen Reinigungsverfahren.

Besonderes Augenmerk lag auf definierten einheitlichen Modifikationen. Die  $\alpha$ -Modifikation wurde durch Rekristallisation aus konzentrierter Schwefelsäure dargestellt, die  $\beta$ -Modifikation durch Vakuumsublimation oder kochen in Toluol.

Die Beschreibung der Synthese im folgenden Teil ist nur bis zum Rohprodukt ausgeführt. Die Reinigung entnehme man Tabelle 4-2.

#### Metallfreies Phtalocyanin $\text{PcH}_2$

Phtalocyanindilithium wird in konz. Schwefelsäure p.a. unter Rühren gelöst. Die Lösung wird in feinem Strahl auf zerstoßenes Eis aus destilliertem Wasser gegossen. Es entsteht das metallfreie  $\alpha$ -Produkt. Die Reinigung entnehme man Tabelle 4-2. Das  $\beta$ -Produkt wurde durch Sublimation ( $500^\circ\text{C}$ , 1 Torr, 5 Std.) erhalten.

#### Metallfreies 3.3'.3''.3'''-tetramethoxyphtalocyanin $t\text{-OCH}_3\text{PcH}_2$

Tetramethoxyphtalocyaninmagnesium wird in der fünffachen Gewichtsmenge konzentrierter Schwefelsäure p.a. gelöst, und anschließend in feinem Strahl auf zerstoßenes Eis aus destilliertem Wasser gegossen. Es entsteht das  $t\text{-OCH}_3\text{PcH}_2$ .

#### Metallfreies 3.3'.3''.3'''-tetranitrophtalocyanin $t\text{-NO}_2\text{PcH}_2$

Tetranitrophtalocyaninmagnesium wird in der fünffachen Gewichtsmenge konzentrierter Schwefelsäure p.a. gelöst und anschließend auf Eis aus destilliertem Wasser gegossen. Es entsteht das  $t\text{-NO}_2\text{PcH}_2$ .

Metallfreies 3,3'.3''.3'''.3''''-tetraphenylphtalocyanin  
t-PhPcH<sub>2</sub>

Tetraphenylphtalocyaninmagnesium wird in der fünffachen Gewichtsmenge konzentrierter Schwefelsäure p.a. gelöst und anschließend auf Eis aus destilliertem Wasser gegossen. Es entsteht das t-PhPcH<sub>2</sub>.

Nickelphtalocyanin PcNi

5,28 g  $\text{PcLi}_2$  gelöst in absolutem DMF werden mit 2,75 g Nickelacetylacetat gelöst im absolutem DMF aufgekocht. Es fällt PcNi, welches in DMF schwer löslich ist, aus. Ausbeute: 1,9 g. Die Herstellung und Reinigung der  $\alpha$ -Modifikation entnehme man Tab. 4-2. Das  $\beta$  Produkt wurde durch Sublimation (475 °C, 1 Torr, 6 Std.) erhalten.

Kupferphtalocyanin PcCu

Das käufliche PcCu wurde nach Tabelle 4-2 gereinigt. Das  $\beta$ -Produkt konnte durch Sublimation (450 °C, 1 Torr, 5 Std.) erhalten werden.

3.3'.3''.3'''.3''''-tetrametoxyphtalocyaninkupfer  
t-OCH<sub>3</sub>PcCu

Tetrametoxyphtalocyaninmagnesium wird mit äquivalenten Mengen von Kupferacetat (wasserfrei) in siedendem DMF behandelt. Es fällt das in DMF schwer lösliche t-OCH<sub>3</sub>PcCu aus.

3.3'.3''.3'''.3''''-tetranitrophtalocyaninkupfer  
t-NO<sub>2</sub>PcCu<sup>(59)</sup>

19,2 g 4-Nitrophtalimid werden mit 24,0 g Harnstoff und 3,3 g Kupfer(II)chlorid in 100 ml Nitrobenzol 3 Std. am Rückfluß gekocht. 0,5 g Ammoniummolybdat werden als Katalysator zugesetzt. Ausbeute: 6,8 g.

3.3'.3''.3'''.3''''-tetraphenylphtalocyaninkupfer  
t-PhPcCu

31,6 g 3-Phenyl-1,3-diiminoisoindolenin werden in 100 ml

Dimethylaminoethanol mit 3,36 g Kupfer(I)chlorid bei 130 °C gekocht. Dann wird heiß filtriert, mit Aceton und Ethanol gewaschen. Ausbeute: 4,6 g.

#### Magnesiumphtalocyanin $\text{PcMg}$ <sup>(59)</sup>

Äquimolare Mengen von Phtalsäuredinitril und metallischem Magnesium werden 5 Std. im geschmolzenen Zustand gehalten. Nach abkühlen wird die Masse mit Benzol extrahiert und anschließend mit 1%iger Salzsäure, Ethanol und Äther gewaschen.

#### 3.3'.3''.3'''-tetramethoxyphtalocyaninmagnesium $\text{t-OCH}_3\text{PcMg}$

Äquivalente Mengen von 4-Methoxy-1.3-diiminoisoindolenin werden mit Magnesiumacetylacetat in Aminöthanol gekocht. Das entstandene  $\text{t-OCH}_3\text{PcMg}$  wird aus der Lösung mit destilliertem Wasser ausgefällt und anschließend mit Wasser und Methanol gewaschen.

#### 3.3'.3''.3'''-tetranitrophtalocyaninmagnesium $\text{t-NO}_2\text{PcMg}$

19,2 g 3-Nitrophtalimid werden mit 18,0 g Harnstoff und 5,35 g Magnesiumacetat in der Schmelze bei 200 °C behandelt. Man fügt noch 0,4 g Ammoniummolybdat als Katalysator zu. Nach 15 Minuten wird die Schmelze dunkelgrün. Man läßt abkühlen und gibt Benzol zu, anschließend wird eine Stunde gekocht, das Benzol abfiltriert und der Filterkuchen getrocknet. Ausbeute: 6,0 g.

#### 3.3'.3''.3'''-tetraphenylphtalocyaninmagnesium $\text{t-PhPcMg}$

Äquivalente Mengen von 3-Phenyl-1.3-diiminoisoindolenin werden mit Magnesium(II)chlorid in Dimethylaminoethanol drei Stunden gekocht. Das in Lösung gegangene  $\text{t-PhPcMg}$  wird mit destilliertem Wasser gefällt und anschließend mit Wasser und Ethanol gewaschen.

### Zinkphtalocyanin $\text{PcZn}$

14 g  $\text{PcLi}_2$  werden mit 4,8 g wasserfreiem Zinkacetat in absolutem Methanol gekocht (3 Stunden). Es fällt das in Methanol unlösliche  $\text{PcZn}$  aus. Ausbeute: 7 g. Das  $\alpha$ -Produkt wurde gemäß Tabelle 4-2 dargestellt. Das  $\beta$ -Produkt konnte durch Sublimation ( $450^\circ\text{C}$ , 0,01 Torr, 6 Std.) erhalten werden.

### Dilithiumphtalocyanin $\text{PcLi}_2$

4 g Lithium werden in 300 ml absolutem Amylalkohol aufgelöst und nach Zugabe von 60 g Phtalsäuredinitril 30 Minuten am Rückfluß gekocht. Die Mischung wird zu 1 Liter mit Benzol aufgefüllt und 24 Stunden stehengelassen. Es wird filtriert und der Filterkuchen in einer SOXHLET-Apparatur mit absolutem Aceton extrahiert.  $\text{PcLi}_2$  geht in Aceton in Lösung und kann durch abziehen des Lösungsmittels erhalten werden. Ausbeute: 29,5 g.

Die Reinigung substituierter Phtalocyanine ist auf Grund der geringen Thermostabilitäten durch Sublimation nicht mehr möglich.

#### 4.1.2 Untersuchung der Modifikationen der synthetisierten Metallphtalocyanine

Die Modifikationskontrolle der isomorphen Phtalocyanine  $\text{PcH}_2$ ,  $\text{PcNi}$ ,  $\text{PcCu}$  und  $\text{PcZn}$  wurde mit IR Spektren in Nujol unternommen. Tabelle 4-3 zeigt eine Übersicht der Bandenlage im Bereich  $690$  bis  $1400\text{ cm}^{-1}$ . Besonderes Augenmerk liegt auf der Absorption bei  $785\text{ cm}^{-1}$ , die für die  $\beta$ -Modifikation typisch ist. Für die substituierten Phtalocyanine, mit Ausnahme des Hexadekachlorphtalocyaninkupfer<sup>(56)</sup> kann keine eindeutige Aussage über die Modifikation gemacht werden. Wahrscheinlich ist jedoch die  $\alpha$ -Modifikation, da die voluminösen Substituenten an der Peripherie die dichteste Packung begünstigen<sup>(56)</sup>.



Tab.4-3 Infrarotabsorption der verschiedenen Modifikationen  
von  $\text{PcH}_2$ ,  $\text{PcNi}$ ,  $\text{PcCu}$ ,  $\text{PcZn}$

IR-Aufnahmen als Nujolfilm, alle Angaben in  $\text{cm}^{-1}$ . (ss=sehr stark, s=stark, w=schwach) Aufnahmebereich  $720 - 1400 \text{ cm}^{-1}$

$\text{PcH}_2$		$\text{PcNi}$		$\text{PcCu}$		$\text{PcZn}$	
$\alpha$	$\beta$	$\alpha$	$\beta$	$\alpha$	$\beta$	$\alpha$	$\beta$
715s	690w	725ss	690w	720ss	735ss	725ss	730ss
730ss	725ss	750s	735ss	760s	760ss	755s	760s
760w	735s	760s	760ss	775s	785ss	770s	780s
845w	740s	775s	775s	805w	885s	850w	785s
875s	755ss	810w	785s	870w	905s	870w	880s
905s	775w	825w	870w	905s	965w	890s	890s
925w	785s	845w	880w	1095s	1070w	920w	960w
945w	880s	895w	920s	1125s	1095s	980w	980w
980w	960w	920w	960w	1170s	1125s	1035w	1010w
1005w	1005ss	940w	1005w	1290w	1170s	1060s	1065s
1050w	1100s	975w	1080s	1335w	1180w	1090s	1095s
1095w	1125s	1080s	1090s		1290w	1125s	1120s
1125s	1160w	1095s	1125s		1335w	1170s	1170s
1160w	1190w	1125s	1170s			1285w	1290w
1175w	1200w	1165s	1205w			1335s	1313w
1280w	1280s	1270w	1295s				1340s
1340w	1305s	1290w	1335s				
	1325s	1335w					
	1340s						



## 4.2 Die präoperativen Methoden der Dotierung

Als Elektronenakzeptoren zur Dotierung der Pc wurden folgende Verbindungen verwendet: (Abb. 4-1). Die Reinigung

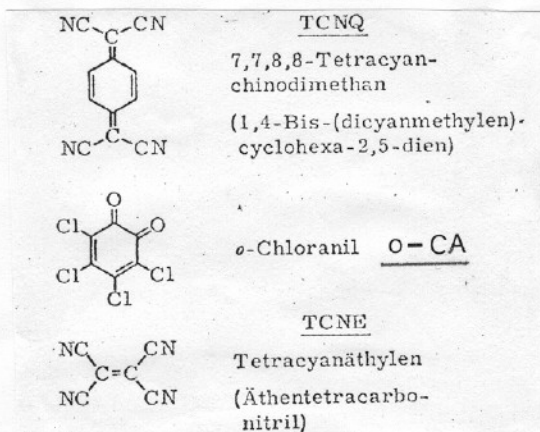


Abb. 4-1 Die verwendeten Elektronenakzeptoren.

der Akzeptoren erfolgte durch wiederholte Sublimation. (TCNE: 125°C, 1 Torr; o-CA: 95°C, 1 Torr; TCNQ: 200°C, 0,1 Torr.)

Verfahren zur Dotierung sind mehrfach beschrieben worden, wobei sich zwei Methoden am besten bewährt haben.

1. Der Akzeptor wird in geeignetem Lösungsmittel gelöst und auf das Substrat gesprüht<sup>(19)</sup>.
2. Der Akzeptor wird auf das Substrat sublimiert.
3. Substrat und Akzeptor werden zusammen gelöst, anschließend das Lösungsmittel abgezogen<sup>(35)</sup>.
4. Substrat und Akzeptor werden als Festkörper innig vermischt<sup>(35)</sup>.

Der Anwendungsbereich der Methoden ist stark von der Löslichkeit des zu dotierenden Substrats und des Akzeptors abhängig. Bei den verwendeten Phtalocyaninen handelt es sich um Stoffe, die in organischen Lösungsmitteln sehr schlecht löslich sind.

Folgende Applikationsverfahren wurden auf ihre Wirksamkeit überprüft:

- a. Das Substrat und der Akzeptor wird im gewünschten Molverhältnis eingewogen und anschließend im Achatmörser mit einem Pistill innig vermischt.
- b. Analog zu a., nur wird ein mechanischer IR-Kugelmörser aus Achat verwendet.
- c. Der Akzeptor wird in einem geeignetem Lösungsmittel gelöst, und das Substrat durch intensives Rühren bei Raumtemperatur suspendiert.

d. Analog zu c., aber die Behandlung erfolgt in der Siede-

Raumtemperatur suspendiert...

d. Analog zu c., aber die Behandlung erfolgt in der Siedehitze.

Die Sublimation des Akzeptors, und das Aufsprühen einer Lösung des Akzeptors auf das Substrat wurde nicht weiter untersucht, da hinsichtlich der aktuellen Konzentration und Verteilung des Akzeptors im Substrat keine eindeutigen Aussagen getroffen werden können.

Die Wirksamkeit der Dotierungsverfahren a bis d wurde an Hand der spezifischen Leitfähigkeiten bei Raumtemperatur getestet. Als Substrat kam  $\beta$ -PcH<sub>2</sub> und als Akzeptor TCNE zur Anwendung.

Die Methoden c und d wurden eingehend untersucht, da angenommen werden kann, daß die Suspension des Substrats in der Akzeptorlösung zur optimalen Verteilung des Akzeptors führt. Bei der Wahl des Lösungsmittels muß darauf geachtet werden, daß jenes keinen Donorcharakter besitzt, da sonst die Akzeptormoleküle mit dem Lösungsmittel mehr oder weniger stabile charge-transfer-Komplexe bilden. Der Wechselwirkung mit dem suspendierten Substrat wird dann ein Gleichgewicht des Lösungsmittel-Akzeptorkomplexes vorgelagert, dessen Bedingungen nicht abschätzbar sind. Über die Komplexbildungskonstanten zwischen den verwendeten Akzeptoren und dem Pc im System flüssig - fest liegen keine Informationen vor. Diese Schwierigkeit kann durch die Wahl geeigneter Lösungsmittel umgangen werden. Ein großer Nachteil der Methode ist die Bestimmung der aktuellen Konzentration des Akzeptors im Substrat nach Entfernung des Lösungsmittels. So konnte bei einem molaren Verhältnis von  $x = 0,01$  ( $x = n_{\text{Dot}}/n_{\text{Sub}}$ ,  $n_{\text{Dot}}$ ,  $n_{\text{Sub}}$  sind die Molzahlen von Akzeptor und Substrat) ein geringer Effekt auf die spezifische Leitfähigkeit

festgestellt werden, als mit der Dotierungsmethode d bei gleicher Einwaagekonzentration. Die Einwaagekonz-

der Leitfähigkeitssunahme geringer. Die Einwaagekonz-

tration entsprach nicht dem erwarteten Dotierungseffekt. (Tab. 4-4)

Ähnliche Beobachtungen konnte bei dem Einwaageverhältnis  $x = 1,44$  gemacht werden. Man kann annehmen, daß die Methode c nur im Bereich  $x \cdot 10^{-4}$ - $10^{-2}$  zu reproduzierbaren Ergebnissen führt. Für die Aufgabenstellung der vorliegenden Arbeit ist sie damit nicht anwendbar.

Tab.4-4 Gegenüberstellung verschiedener Dotierungsmethoden.

Dotierungseffekte an  $\beta$ -PcCu mit Tetracyanetylen(TCNE). Das Verhältnis der molaren Konzentrationen ist durch  $x$  gegeben.  $x = n_{\text{Dot}}/n_{\text{Sub}}$  worin  $n_{\text{Dot}}$  die Molzahl des Dotierungsmittel ist,  $n_{\text{Sub}}$  die Molzahl des Substrates.  $x_E$  bedeutet das Molverhältnis der Einwaage,  $x_A$  das der Auswaage, durch Rückwiegen bestimmt.

Dotierungsmethode	$\sigma_{298}$ $\text{cm}^{-1} \Omega^{-1}$	$x_E$	$x_A$
undotiert	$10^{-14}$	-	-
b	$10^{-8}$	0,01	-
b	$10^{-7}$	1,00	-
c	$10^{-13}$	0,013	-
c	$10^{-10}$	1,44	0,03

b. Das Substrat und der Akzeptor werden innig zusammen gemörsert.

c. Das Substrat wird in einer Lösung des Akzeptors suspendiert.



Im Bereich höherer Dotierungskonzentrationen ( $x \sim 0,01 - 1$ ) ist Dotierungsmethode b optimal. (Tab. 4-4) Sie gestattet eine hohe Reproduzierbarkeit der Dotierungskonzentration, auch ist durch die mechanische Vermischung ein hoher Grad von Homogenität der Verteilung des Akzeptors gewährleistet.

Die beim Mörsern auftretenden Lokalttemperaturen, die bis zu  $300^{\circ}\text{C}$  betragen können sind ohne Einfluß auf das Akzeptor-Donatorgemisch (Tab. 4-5). Die in Zitat (51) beschriebene Umwandlung der  $\alpha$ -Modifikation in Anteile der  $\beta$ - und  $\gamma$ -Modifikation konnte nicht bestätigt werden. Besonders das Fehlen der IR Bande bei  $783\text{ cm}^{-1}$  die für die  $\beta$ -Modifikation typisch ist, beweist das noch reine  $\alpha$ -Produkt nach der Probenaufbereitung.

Die referierten Untersuchungen wurden stets, wenn nicht anders angegeben, auf Grundlage der Dotierungsmethode b durchgeführt.

Tab.4-5 Der Einfluß verschiedener Vorbehandlungsmethoden auf die  $\alpha$ -Modifikation von  $\text{PcCu}$ .

Behandlungsmethoden: a. ungemörsert, b. im IR Kugelmörser (Kugelmörser aus Achat der Fa. BERGMANN 10 mm innerer Durchmesser) 30 Minuten bei einer Schüttelstärke 80 mechanisch gemörsert, (Kugelmühle der Fa. BERGMANN) c. Substanz im Achatmörser unter flüssigem Stickstoff mit einem Pistill gemörsert. (IR-Spektrum als Nujolfilm, alle Angaben in  $\text{cm}^{-1}$ , Bereich:  $720 - 905\text{ cm}^{-1}$ , ss=sehr stark, s=stark, w=schwach)

a.	720ss	760s	775s	805w	870w	905s
b.	722ss	760s	775s	805w	865w	905s
c.	722ss	760s	775s	805w	865w	905s

Die als Tablette gepressten Proben wurden grundsätzlich gleich vorbehandelt. Sowohl dotierte als auch undotierte Proben wurden im IR Achatkugelmörser der Fa. BERGMANN

(70 mm Länge, 10 mm innerer Durchmesser, Kugel: 5 mm Durchmesser) mit einer mechanischen Schüttelmaschine (Fa. BERGMANN) bei einer Schüttelstärke 80 fünfzehn Minuten lang behandelt. Das Gewicht der Probe lag stets bei 200 mg.

#### 4.3 Beschreibung der Meßapparatur

Für die Messung der Dunkelleitfähigkeit und Thermo-  
spannung sind eine Vielzahl von Meßzellen beschrieben  
worden<sup>(72-80)</sup>.

Prinzipiell unterscheidet man zwischen Meßzellen für Einkristalle und Meßzellen für polykristalline Proben, die in Form gepresster Tabletten vermessen werden. Letztere sind weiter verbreitet, da die meisten organischen Stoffe mikrokristallin anfallen. Im allgemeinen werden die Substanzen außerhalb der Zelle in Tablettenform gepreßt und anschließend in die Meßzelle zur Bestimmung der Dunkelleitfähigkeit gebracht. Danach erfolgt die Messung des SEEBECK-Koeffizienten meist in einer weiteren Zelle.

Die Messung an polykristallinen Proben ist mit einer Reihe von Fehlern behaftet. Die Ursachen dafür liegen v.a. in den nichtreproduzierbaren Korngrößen, Orientierung der Kristallite, Verunreinigung durch absorbierte Gase (Sauerstoff, Wasserdampf) etc.

Die an polykristallinen Proben erhaltenen Werte für  $P_c$  weisen nach Literaturangaben eine breite Streuung auf. (Tab. 4-6)

Tab.4-6 Streuung der Messwerte  $\sigma_{298}$  und  $E_t$  an polykristallinen Proben<sup>(17)</sup>.

Typ	$\sigma_{298}$ $\text{cm}^{-1} \Omega^{-1}$	$E_t$ in $E_t/2kT$ eV
$\beta\text{-PcH}_2$	$10^{-12}$ - $10^{-17}$	1,0 - 1,9
$\beta\text{-PcCu}$	$10^{-9}$ - $10^{-13}$	0,72- 2,08



Die oben erwähnte Vorgehensweise verschlechtert die ohnehin schwierigen Messungen an gepresstem Material unzulässig. Aufgabe war es, eine Zelle zu entwickeln, die diese Fehler auf ein Minimum beschränkt. Ausgehend von einer in Zitat (80) beschriebenen Zelle wurde eine Hochvakuumzelle entwickelt, die es erlaubt an ein und derselben Probe folgende Messungen simultan vorzunehmen:

- Temperaturabhängigkeit der Dunkelleitfähigkeit im Bereich von  $20^{\circ}\text{C}$  bis  $160^{\circ}\text{C}$ .
- Druckabhängigkeit der Dunkelleitfähigkeit bis maximal  $6000 \text{ kp cm}^{-2}$  (mit Silberstahleinsatz bis  $10^4 \text{ kp cm}^{-2}$ )
- Differentielle und integrale Thermospannung bei einer maximalen Temperaturdifferenz von  $140^{\circ}\text{C}$ .
- Strom-Spannungscharakteristik bis  $6 \text{ kV}$
- Einfluß von Gasen auf die Dunkelleitfähigkeit.

Die Substanzen werden, nachdem sie bei  $160^{\circ}\text{C}$  und  $10^{-3}$  Torr ausgeheizt wurden in der Meßzelle bei einem Druck von  $2250 \text{ kp cm}^{-2}$  vorgepresst und anschließend unter einem Druck von  $1100 \text{ kp cm}^{-2}$  vermessen. Die Temperaturabhängigkeit der Dunkelleitfähigkeit wird mit sinkender Temperatur aufgenommen.

Der Meßvorgang dauert ca. 300 Minuten und wird durch einen Temperaturschreiber PHILLIPS PM 8000 überwacht. Die beiden Elektroden der Zelle werden von je einem Umlaufthermostaten der Fa. GEBR.HAAKE Typ 203/1FJ mit Thermalölfüllung über Silikonschläuche individuell beheizt. Die Temperaturmessung erfolgt durch genormte Platinwiderstandsfühler in Verbindung mit einer KNAUR Universalmeßbrücke Nr. 711235. Abbildung 4-2 zeigt den schematischen Aufbau der Meßzelle.

Die Bestimmung der Leitfähigkeit erfolgt grundsätzlich durch die Messung des durch die Probe fließenden Stromes. Als Spannungsquellen wurden bis  $300 \text{ V}$  einestabilisiertes PHILLIPS PE 4826, bis  $6 \text{ kV}$  ein unstabilisiertes LEYBOLD HV-Gerät Nr. 52237 verwendet.

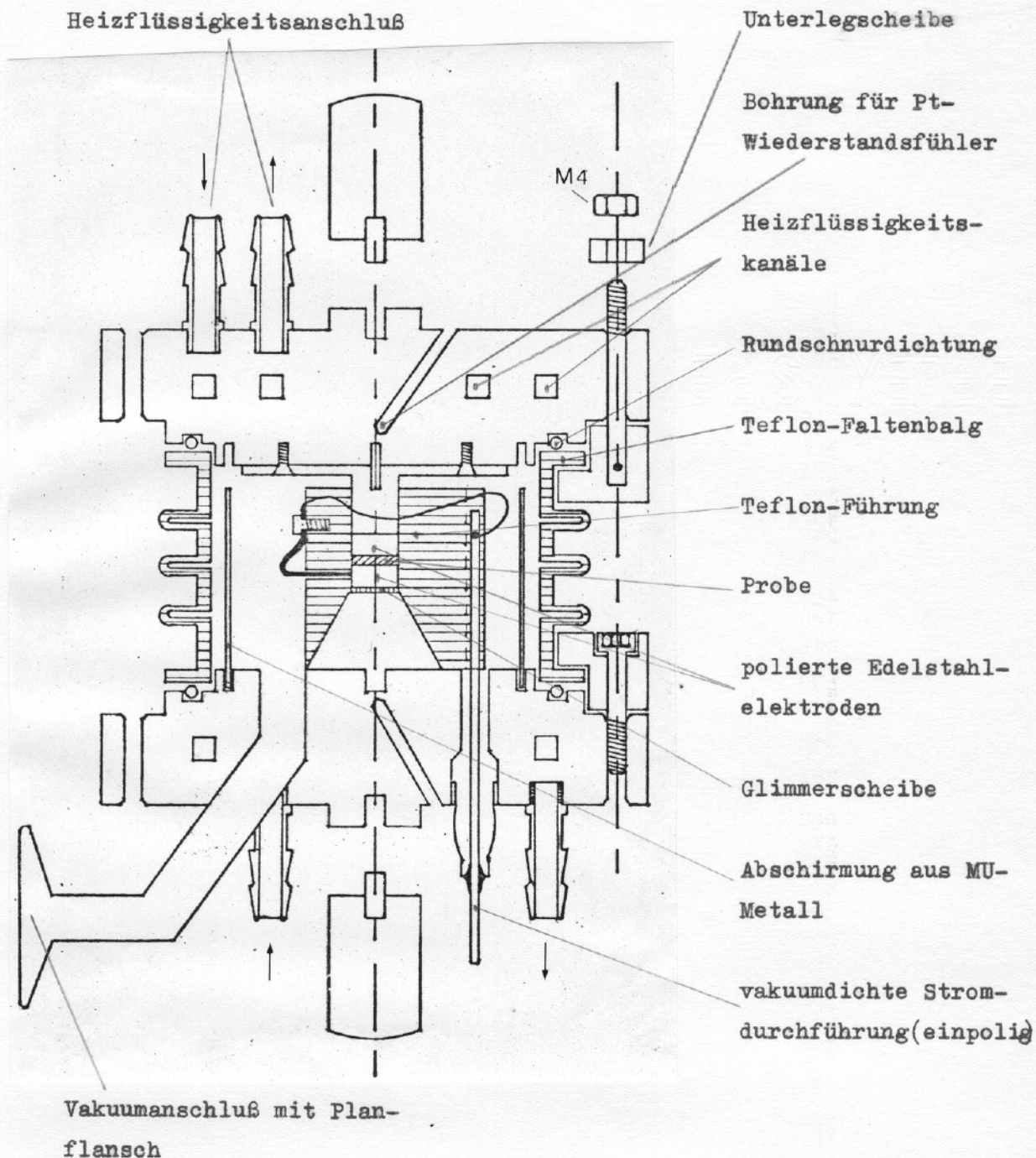


Abb.4-2 Schematischer Bau der Meßzelle

Das Konstruktionsgrundmaterial ist Ms 58/F34 für alle Metallteile mit Ausnahme der Elektroden, die aus gehärtetem Silberstahl gefertigt wurden.

Die Strommessung erfolgt im Bereich  $10^{-5}$  bis  $10^{-12}$  Ampère mit einem KNICK P 24, im Bereich  $10^{-2}$  bis  $10^{-5}$  Ampère mit einem PHILLIPS PM 2403.

Temperaturabhängigkeit und Druckabhängigkeit wurden in der Regel bei einer Meßspannung  $U_m = 100,0$  Volt ausgeführt, der Meßstrom in der Probe überstieg jedoch niemals 1 mA. (JOULsche Wärme verfälscht sonst die Temperaturmessung) Bei kleinen Widerständen der Probe im Kilohmbereich wurde eine KNAUR Universalgleichstrommeßbrücke verwendet.

Thermospannungsmessungen konnten bis zu einer spezifischen Leitfähigkeit von  $10^{-10} \text{ cm}^{-1} \text{ Ohm}^{-1}$  ausgeführt werden. Dazu wurde ein KNICK Labor  $p_H$ -meter im Millivoltbereich verwendet. ( $R_i \geq 10^{13} \text{ Ohm}$ ) Abbildung 4-3 zeigt das Ersatzschaltbild der gesamten Meßanordnung. Mit einer Gesamtkapazität von  $3,3 \times 10^{-13} \text{ F}$  und einem maximalen Probenwiderstand von  $10^{12} \text{ Ohm}$  errechnet sich eine Zeitkonstante über alles von 0,208 sec.

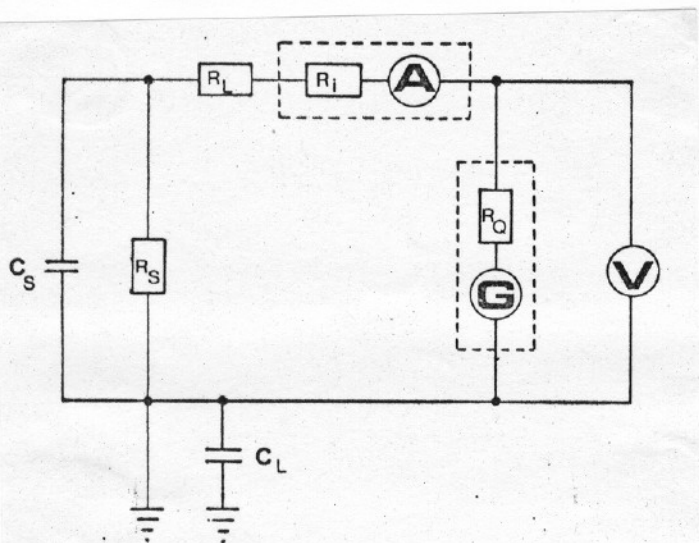


Abb.4-3 Ersatzschaltbild der Meßanordnung

$R_S$  = Widerstand der Meßprobe

$R_L$  = Widerstand der Leitungen

$R_i$  = Innenwiderstand des Ampère-Meters

$R_Q$  = Quellwiderstand des Generators

$C_S$  = Kapazität der Meßprobe

$C_L$  = Streu- und Leitungskapazität

$$R_{\text{ges}} = R_S + R_L + R_i + R_Q$$

$$C_{\text{ges}} = (C_S C_L) / (C_S + C_L)$$

Die Linearität der gesamten Meßanordnung ist mit gut bis sehr gut zu beurteilen. Ein Maß dafür ist der Korrelationskoeffizient  $r$ . Im Temperaturbereich von  $140^\circ \text{C}$  bis  $20^\circ \text{C}$  war der schlechteste Korrelationskoeffizient von 29 Messungen  $r = 0,954$ . Typische Werte für  $r$  gibt Tabelle 4-7. Der Durchschnittswert aus 29 Messungen beträgt:  $\bar{r} = 0,977$ .



Tab.4-7 Typische Korrelationskoeffizienten der  
Meßapparatur

Proben Nr.	r
38	0,999
37	0,997
41	0,997
47	0,999

r ist der Korrelationkoeffizient

## 5. DIE EXPERIMENTELLEN ERGEBNISSE

In den folgenden Abschnitten wird der Effekt der Zugabe von Akzeptoren auf die elektrischen Eigenschaften der verschiedenen Pc's beschrieben. Tabelliert werden die Werte der spezifischen Leitfähigkeit bei  $298^{\circ}\text{K}$   $\sigma_{298}$ ,  $\sigma_0$  (spezifische Leitfähigkeit bei  $1/T = 0$ , durch Extrapolation erhalten), der SEEBECK-Koeffizient  $Q$  und die Übergangsspannung  $U_{0-c}$  der Strom-Spannungscharakteristik vom OHM'schen zum CHILD'schen Zusammenhang. Der Faktor  $x$  bezieht sich auf das Verhältnis der molaren Konzentrationen von Akzeptor und Substrat.  $x = n_{\text{Dot}}/n_{\text{Sub}}$ , wobei  $n_{\text{Dot}}$  die Molzahl des Akzeptors ist und  $n_{\text{Sub}}$  die Molzahl des Substrats.  $x = 0$  gilt für undotierte Proben.

Thermospannungsmessungen und Strom-Spannungscharakteristiken ergänzen einander. Während im Bereich der spezifischen Leitfähigkeit kleiner als  $10^{-9}$  die Thermospannungsmessungen schwierig werden, (Streuelder, Grenzen des Meßgeräts) kann die Strom-Spannungscharakteristik in der Regel bis 6 kV aufgenommen werden. Bei spezifischen Leitfähigkeiten größer als  $10^{-4}$  konnten dagegen Strom-Spannungscharakteristiken nicht durchgeführt werden, da die Stromstärken durch die Probe unzulässig anstiegen. Der maximale Strom durch die Probe betrug  $10^{-3}$  Ampère, die Meßspannung lag in der Regel bei  $U_m = 100,0 \text{ V}$ .

Die Elektroden bestanden aus oberflächenpoliertem gehärteten Silberstahl mit einer Fläche von:  $A = 0,785 \text{ cm}^2$ .

Die Berechnung der spezifischen Leitfähigkeit erfolgt nach  $\sigma = (Id)/AU$  ( $d$  = Dicke der Probe, die mit einer Mikrometerschraube bestimmt wird).

Tab. 5-1 zeigt den Einfluß von o-CA auf die elektrischen Eigenschaften der Pc-Metallchelate und des  $\text{PcH}_2$ .

Tab. 5-2 zeigt die Abhängigkeit der elektrischen Eigenschaften von  $\text{PcH}_2$  und  $\text{PcCu}$  von der Konzentration und Art des zugesetzten Akzeptors.

Tab. 5-3 zeigt den Effekt peripherer Substituenten auf die elektrischen Eigenschaften von  $\text{PcH}_2$ ,  $\text{PcCu}$  und  $\text{PcMg}$ , sowie den Effekt der Zugabe von o-CA bei substituierten Phtalocyaninen. Mit Ausnahme des  $\text{hd-ClPcCu}$  kann über die vorliegenden Modifikationen keine Aussage gemacht werden. Wahrscheinlich liegt die  $\alpha$ -Modifikation vor.



Tab.5-1 Der Einfluß von o-CA auf die elektrischen Eigenschaften von  $PcX$   $X = H_2, Ni, Cu, Mg, Zn, Li_2$ ;

$x$  ist das Verhältnis der molaren Konzentrationen von o-CA und dem Substrat,  $x=0$  steht für das undotierte Substrat.

$E_t$  ist in  $E_t/2kT$  angegeben. (abgekürzte Schreibweise für Potenzen: z.B.  $1,5 \times 10^{-3} = 1.5 -3$  )

)<sup>a</sup> Spannung zu gering, )<sup>b</sup> negative Majoritätsträger

Mod.	$x$	$E_t$ eV	$\sigma_{298}$ $cm^{-1}\Omega^{-1}$	$\sigma_0$ $cm^{-1}\Omega^{-1}$	$Q$ $\mu V/^{\circ}C$	$U_{o-c}$ kV
$\alpha-PcH_2$	0	1,26	1,2-14	8,4- 3	-	1,39
$\alpha-PcH_2$	0,125	0,25	9,6- 5	1,4- 2	+316	-
$\beta-PcH_2$	0	1,90	3,6-15	3,9+ 1	-	1,84
$\beta-PcH_2$	0,1	0,49	4,5- 5	6,8- 1	+247	-
$\alpha-PcNi$	0	0,91	3,6- 8	1,97	-	0,54
$\alpha-PcNi$	0,09	0,32	1,0- 4	5,6- 2	+250	-
$\beta-PcNi$	0	0,79	1,0- 8	5,2- 2	-	-
$\beta-PcNi$	0,1	0,23	3,2- 4	3,3- 2	+155	-
$\alpha-PcCu$	0	0,39	1,1- 9	2,3- 6	+1030	1,325
$\alpha-PcCu$	0,08	0,26	5,8- 4	9,5- 2	+335	-
$\beta-PcCu$	0	1,08	2,5-13	3,3- 4	-	-
$\beta-PcCu$	0,1	0,23	3,2- 4	3,3- 2	+155	-
$--PcMg$	0	0,85	2,2- 7	3,89	-	-
$--PcMg$	0,1	0,25	9,5- 5	1,4- 2	+148	-
$\alpha-PcZn$	0	0,43	9,7- 7	4,6- 3	+250	(0,14) <sup>a</sup>
$\alpha-PcZn$	0,09	0,28	3,4- 5	8,8- 3	+227	-
$\beta-PcZn$	0	1,07	5,3-10	0,62	-	0,87
$\beta-PcZn$	0,1	0,24	2,9- 5	3,4- 3	+261	-
- $PcLi_2$	0	1,13	4,7-10	1,61	-859	-
- $PcLi_2$	0,1	0,37	4,4- 5	6,0- 2	- 58) <sup>b</sup>	-

Tab.5-2 Abhängigkeit der elektrischen Eigenschaften von  $\text{PcH}_2$  und  $\text{PcCu}$  von der Konzentration und Art des zugesetzten Akzeptors

Dotiert wurde mit TCNE, o-CA und TCNQ. Die Modifikation war immer die  $\beta$ -Form.  $x$  ist das Verhältnis der molaren Konzentrationen von Akzeptor und Substrat,  $x=0$  steht für das undotierte Substrat.  $E_t$  ist in  $E_t/2kT$  angegeben. (abgekürzte Schreibweise für Potenzen: z.B.  $1,5 \times 10^{-3} = 1,5-3$ )

	$x$	$E_t$ eV	$\sigma_{298}$ $\text{cm}^{-1} \Omega^{-1}$	$\sigma_0$ $\text{cm}^{-1} \Omega^{-1}$	$Q$ $\mu\text{V}/^\circ\text{C}$	$U_{0-c}$ kV
$\text{PcH}_2$ dot.mit:						
-	0	1,90	3,6-15	3,9+ 1	-	1,84
TCNE	0,02	0,68	1,3- 8	7,2- 3	+470	1,05
TCNE	0,1	0,52	9,4- 8	2,6- 3	+411	0,56
TCNE	1,0	2,26	2,7-16	3,5+ 3	-	-
o-CA	0,01	1,99	1,2-17	8,2- 1	-	-
o-CA	0,1	0,49	4,5- 5	6,8- 1	+267	-
o-CA	1,0	0,30	3,7- 5	1,4- 2	+217	-
TCNQ	0,008	0,73	5,6-11	8,5- 5	+711	-
$\text{PcCu}$ dot.mit:						
-	0	1,08	2,5-13	3,3- 4	-	-
TCNE	0,009	0,54	1,8- 7	6,4- 3	+491	-
TCNE	0,1	0,46	4,2- 7	3,1- 3	+396	-
TCNE	1,0	0,42	1,7- 7	6,0- 4	+542	-
o-CA	0,03	0,35	8,9- 6	8,0- 3	+322	-
o-CA	0,1	0,28	7,0- 5	1,9- 2	+223	-
o-CA	0,98	0,35	5,8- 5	6,1- 2	+206	-
TCNQ	0,02	0,63	1,9- 9	4,2- 4	+396	-

Tab.5-3 Der Effekt peripherer Substituenten auf die elektrischen Eigenschaften von  $\text{PcH}_2$ ,  $\text{PcCu}$  und  $\text{PcMg}$ , sowie der Effekt der Zugabe von o-CA bei substituierten Phtalocyaninen.

x ist das Verhältnis der molaren Konzentrationen von o-CA und dem Substrat,  $x=0$  steht für das undotierte Substrat.  $E_t$  ist in  $E_t/2kT$  angegeben. (abgekürzte Schreibweise für Potenzen: z.B.  $1,5 \times 10^{-3} = 1,5-3$ )

	x	$E_t$ eV	$\sigma_{298}$ $\text{cm}^{-1}\Omega^{-1}$	$\sigma_o$ $\text{cm}^{-1}\Omega^{-1}$	Q $\mu\text{V}/^\circ\text{C}$	$U_{o-c}$ kV
t-OCH <sub>3</sub> PcH <sub>2</sub>	0	0,30	1,0-6	3,8-4	+146	(0,08)
t-OCH <sub>3</sub> PcH <sub>2</sub>	0,1	0,27	6,2-5	1,3-.2	+208	-
t-NO <sub>2</sub> PcH <sub>2</sub>	0	0,74	4,3-10	8,2-4	+600	0,92
t-NO <sub>2</sub> PcH <sub>2</sub>	0,1	1,18	2,9-13	3,1-3	-	-
t-PhPcH <sub>2</sub>	0	1,09	2,2-11	4,0-2	-	2,1
t-PhPcH <sub>2</sub>	0,09	0,49	4,5-7	6,9-3	+265	-
t-OCH <sub>3</sub> PcCu	0	0,95	3,5-10	3,7-2	+500	1,58
t-OCH <sub>3</sub> PcCu	0,1	0,29	9,3-5	2,8-2	+330	-
t-NO <sub>2</sub> PcCu	0	1,56	6,1-17	9,5-4	-	0,54
t-NO <sub>2</sub> PcCu	0,1	0,71	4,2-11	4,1-5	-	-
t-PhPcCu	0	1,40	1,47-15	9,3-4	-	0,95
t-PhPcCu	0,2	0,46	2,8-9	2,3-5	-	1,9
hd-ClPcCu	0	1,39	3,5-15	2,1-3	-	0,46
hd-ClPcCu	0,1	1,05	8,5-13	7,2-44	-	-
t-OCH <sub>3</sub> PcMg	0	0,39	7,5-6	1,6-2	+290	-
t-OCH <sub>3</sub> PcMg	0,1	0,37	1,6-4	0,23	+132	-
t-NO <sub>2</sub> PcMg	0	1,92	2,0-17	0,32	-	-
t-NO <sub>2</sub> PcMg	0,1	0,32	3,3-7	1,9-4	+456	-
t-PhPcMg	0	0,50	3,5-10	6,3-6	-	-
t-PhPcMg	0,1	0,37	3,7-5	5,7-2	+121	-

## 6. INTERPRETATION UND DISKUSSION DER ERGEBNISSE

### Berechnungsgrundlagen:

Aus der in den Tabellen 5-1, 5-2 und 5-3 aufgelisteten Daten können wichtige Festkörpergrößen berechnet werden. Berechnungsgrundlage für die Auswertung der Strom-Spannungscharakteristiken bilden die Gln. 2.20, 2.23 in Verbindung mit den Gln. 2.10 und 2.3. Hieraus konnten die Anzahl der freien Ladungsträger und deren Beweglichkeit ermittelt werden.

Die Auswertung der SEEBECK Koeffizienten erfolgte auf der Grundlage der Gln. 2.16 u. 2.16a. Dabei sind zwei Möglichkeiten offen:

a.) Auswertung nach dem Zweicarriermodell mit Gl. 2.16 als:  
 $\mu^{II} = \sigma_{298} / e n_0 (b+1) \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{sec}^{-1}$   $n_0$  errechnet sich aus Gl. 2.2 mit  $\alpha = 2,5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ .

b.) Auswertung nach dem Eincarriermodell mit Gl. 2.16a die nach  $n_p$  aufgelöst als:  $n_p = N_i \exp(2 - \frac{eQ}{k}) \text{ cm}^{-3}$  mit  $N_i$ :  $N_i = 2 \left[ \frac{2\pi m^+ kT}{h^2} \right]^{3/2} = 2,5 \times 10^{19} / \text{cm}$  geschrieben werden kann. ( $T = 300^\circ \text{K}$ ,  $m^+ = m_0$ ;  $m^+$ ,  $m_0$  effektive- und Ruhemasse des Elektrons). Mit Gl. 2.10 erhält man  $\mu^{II}$ .

Alle Berechnungen erfolgten, wenn nicht anders angegeben bei  $298^\circ \text{K}$  und Normaldruck. Als Konstanten wurden verwendet:  $e = 1,602 \times 10^{-19} \text{ A sec}$ ;  $\epsilon_0 = 8,854 \times 10^{-14} \text{ A sec V}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ;  $k = 1,38 \times 10^{-23} \text{ W sec Grd}^{-1}$ ;  $h = 6,623 \times 10^{-27} \text{ erg sec}$ ;  $m_0 = 9,11 \times 10^{-28} \text{ g}$ ;  $\epsilon_{Pc} = 3$

### 6.1 Der Einfluß des Zentralatoms auf die elektrischen Eigenschaften des Pc-Festkörpers

Als Maß des Einflusses des Zentralatoms auf die elektrischen Eigenschaften des Pc-Systems kann die spez. Leitfähigkeit bei Raumtemperatur innerhalb einer definierten Modifikation dienen. Innerhalb der  $\beta$ -Modifikation zeigt sich bei den untersuchten Metallchelaten die Reihenfolge:  $\text{PcMg} > \text{PcNi} > \text{PcZn} > \text{PcCu}$ , wobei das PcMg der am



besten leitende Chelat ist. Die thermische Aktivierungsenergie  $E_t$  zeigt die gleiche Abhängigkeit, nur PcMg und PcNi tauschen die Plätze. Eine Korrelation von  $\sigma_{298}$  mit dem Normalpotential  $E_0$  der Zentralelemente konnte nicht festgestellt werden. (Abb. 6-1)

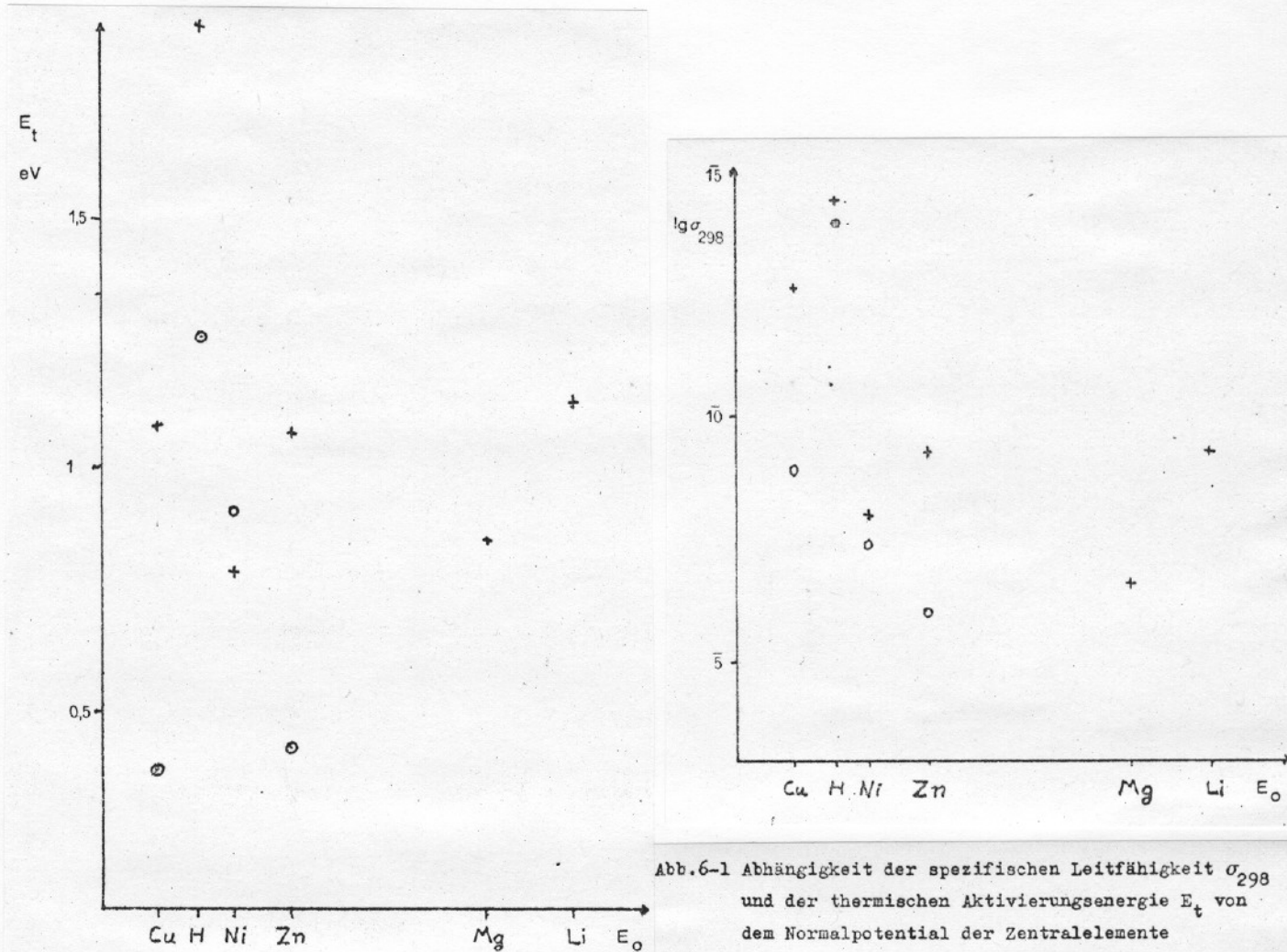


Abb. 6-1 Abhängigkeit der spezifischen Leitfähigkeit  $\sigma_{298}$  und der thermischen Aktivierungsenergie  $E_t$  von dem Normalpotential der Zentralelemente

$E_t$  in  $E_t/2kT$ , o =  $\alpha$ -Modifikation, + =  $\beta$ -Modifikation,  $E_0$  ist das Normalpotential.

Der Unterschied der spez. Leitfähigkeiten der verschiedenen Modifikationen der Metallchelate ist signifikant. Die  $\alpha$ -Modifikation zeigt immer eine bessere Leitfähigkeit als die entsprechende  $\beta$ -Form. Die  $E_t$ -Werte folgen im Allgemeinen dieser Tendenz.



Beide Modifikationen zeigen den gleichen Abstand der Molekülebenen im Pc-Stapel. (Vergl. Abschn. 3.1) Die Wechselwirkung der Elektronensysteme der einzelnen Pc-Moleküle in den Stapeln müßte bei beiden Modifikationen vergleichbar sein. Der Unterschied in den Leitfähigkeiten der beiden Hauptmodifikationen ist offenbar nicht in der veränderten Situation der Pc-Stapel zu suchen, sondern in den veränderten interkristallinen Wechselwirkung zwischen den Stapeln.

Die beobachtbare Leitfähigkeit  $\sigma_D$  setzt sich aus zwei Komponenten zusammen: a.) die Leitfähigkeit innerhalb der Stapel  $\sigma_s$ , und b.) die Leitfähigkeit zwischen den einzelnen Stapeln.

$$(6.1) \quad \sigma_D = \sigma_s + \sigma_k \quad \text{cm}^{-1} \text{Ohm}^{-1}$$

Bei der  $\beta$ -Modifikation liegen relativ große Kristallite vor, die untereinander nur schwierig in Wechselwirkung treten können. (Größenordnung der  $\beta$ -Partikel aus elektronenmikroskopischen Aufnahmen<sup>(54,57)</sup>:  $5,58 \mu\text{m}$ ) Die  $\alpha$ -Form ist mikrokristallin (ca.  $0,205 \mu\text{m}$ <sup>(54)</sup>) und besitzt größere Wechselwirkungsmöglichkeiten, da sich die Kristallite im Kristall regelloser anordnen können (Entropiegewinn). Der Unterschied der Leitfähigkeiten der beiden Modifikationen dürfte auf die veränderten  $\sigma_k$ -Werte zurückzuführen sein.  $\sigma_k$  ist dabei um Wesentliches größer als  $\sigma_s$ .

#### 6.1.2 Der Einfluß der Dotierung auf die elektrischen Eigenschaften von $\text{PcH}_2$ und seinen Metallchelaten

Die Zumischung des Elektronenakzeptors o-CA erhöht die spez. Leitfähigkeit bei Zimmertemperatur. Dieser Effekt ist unabhängig vom Zentralatom des Metallchelates und wird in gleicher Weise bei der metallfreien Verbin-

dung beobachtet. Die spez. Leitfähigkeiten sämtlicher untersuchter Metallchelate und  $\text{PcH}_2$  sind bei der Dotierung mit o-CA im Molverhältnis  $x = 0,1$  innerhalb einer Zehnerpotenz konstant. Der Effekt der Dotierung auf die Aktivierungsenergie zeigt ähnliche Tendenzen. Hier beobachtet man eine Konstanz der  $E_t$ -Werte innerhalb eines Intervalls von 0,09 eV. (Vergleich der divalenten Metallchelate) (Tab. 6-1) Die Modifikationen bleiben ohne Einfluß. Der Vergleich der aus den SEEBECK Koeffizienten ermittelten Beweglichkeiten zeigt eine bemerkenswerte Konstanz (Tab. 6-2)

Die erhaltenen Ergebnisse können mit der Annahme interpretiert werden, daß innerhalb des dotierten Festkörpers vergleichbar Situationen vorliegen. Dies wird durch den einheitlichen Kompensationseffekt unterstützt (Abb. 6-2).

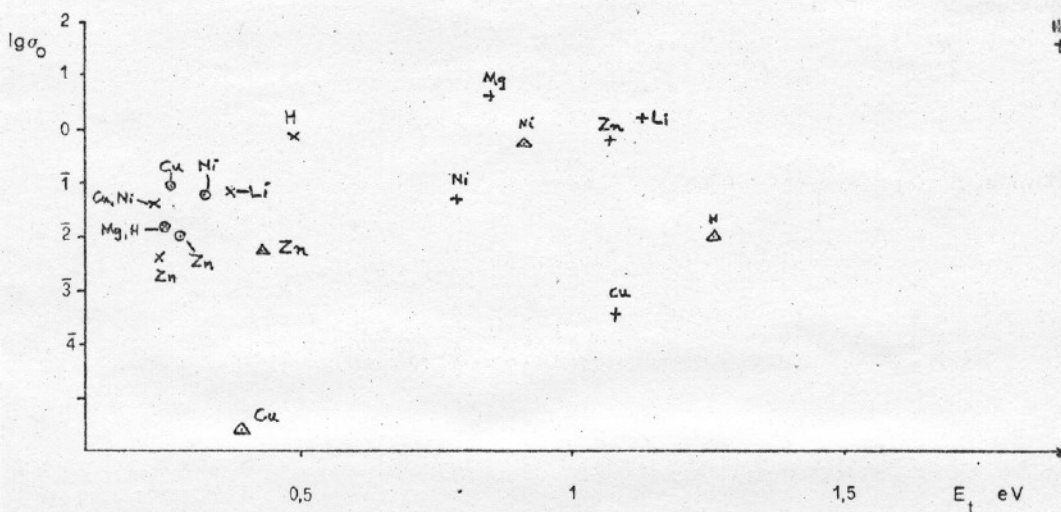


Abb. 6-2 Kompensationseffekt von dotiertem und undotiertem  $\text{PcH}_2$ ,  $\text{PcNi}$ ,  $\text{PcCu}$ ,  $\text{PcZn}$ ,  $\text{PcMg}$  und  $\text{PcLi}_2$

Das molare Konzentrationsverhältnis  $x = 0,1$ , Dotierungsmittel

ist o-CA . o =  $\alpha$ -Modifikation dotiert  
 x =  $\beta$ -Modifikation  
 $\Delta$  =  $\alpha$ -Modifikation undotiert  
 + =  $\beta$ -Modifikation

Tab.6-1 Vergleich der  $\sigma_{298}$ - und  $E_t$ -Werte dotierter divalenter Pc-Metallchelate.

Dotiert mit o-CA im molaren Verhältnis  $x = 0,1$ ,  $E_t$  in  $E_t/2kT$ . (Abgekürzte Schreibweise für Potenzen:  $1,5 \times 10^{-3} = 1,5 -3$ )

	$E_t$ eV	$\sigma_{298}$ $\text{cm}^{-1} \Omega^{-1}$
$\alpha$ -PcNi	0,32	1,0 -4
$\beta$ -PcNi	0,23	3,2 -4
$\alpha$ -PcCu	0,26	5,8 -4
$\beta$ -PcCu	0,23	3,2 -4
$\alpha$ -PcZn	0,28	3,4 -5
$\beta$ -PcZn	0,24	2,9 -5
PcMg	0,25	9,5 -5

Tab.6-2 Die Beweglichkeiten der mit o-CA dotierten divalenten Metallchelate.

Das molare Dotierungsverhältnis beträgt:  $x = 0,1$ ,  $\mu^I$  sind die nach dem Eincarriermodell berechneten Beweglichkeiten,  $\mu^{II}$  wurde nach dem Zweicarriermodell bestimmt.

	PcNi		PcCu		PcZn		PcMg
	$\alpha$	$\beta$	$\alpha$	$\beta$	$\alpha$	$\beta$	-
$\mu^I$ $\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{sec}^{-1}$	6,2-5	6,2-5	9,2-4	3,0-5	1,5-5	1,9-5	1,7-5
$\mu^{II}$ $\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{sec}^{-1}$	1,7-5	5,2-5	9,9-5	1,2-5	6,2-6	4,9-6	1,5-5

Die Zumischung von o-CA im molaren Verhältnis  $x = 0,1$  erhöht die Anzahl der freien Ladungsträger bei gegebener Temperatur. Dies wirkt sich auf  $\sigma_s$  aus. Eine Erhöhung der interkristallinen Leitfähigkeit  $\sigma_k$  durch die Dotierung ist ebenfalls wahrscheinlich. Es kann deshalb nicht eindeutig entschieden werden, ob die Erniedrigung der thermischen Aktivierungsenergie sich auf  $\sigma_s$  oder auf  $\sigma_k$  bezieht.

Molekular gesehen ist die Erzeugung von Ladungsträgern durch das Dotierungsmittel an den Angriff der Akzeptormolekel am Pc-Stapel gebunden. Man kann hier drei unterschiedliche Angriffsmöglichkeiten unterscheiden (Abb. 6-3).

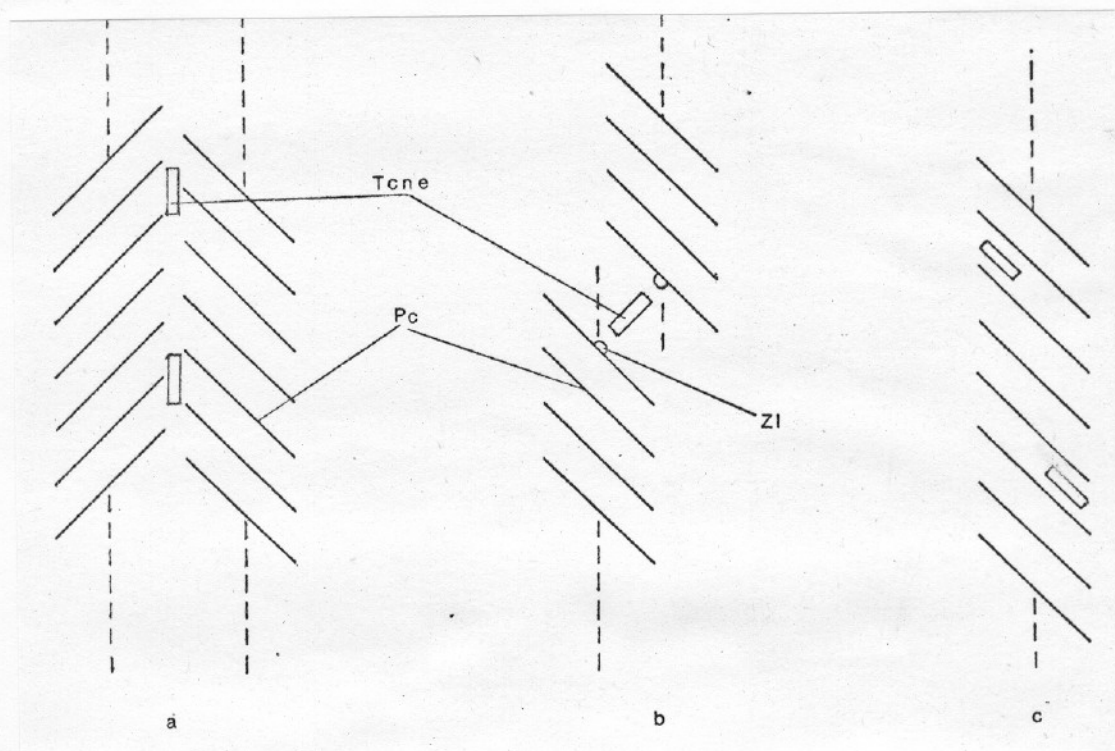


Abb. 6-3 Die molekularen Angriffsmöglichkeiten des Akzeptors am Substrat

- Fall a Das Akzeptormolekül lagert sich längsseits an den Pc-Stapel an. Es bildet eine Defektelektronenbrücke zwischen den Pc-Stapeln.
- Fall b Das Akzeptormolekül vermittelt zwischen den Stirnseiten der Pc-Stapel. Diese Vermittlung ist abhängig vom Zentralatom.
- Fall c Das Akzeptormolekül schiebt sich in den Pc-Stapel.



Welche der drei Situationen der Abb.6-3 vorliegen ist u.a. abhängig von der Größe des Akzeptormoleküls. Während Fall b spezifisch  $\sigma_k$  beeinflussen würde, wirken die Akzeptoren im Fall b und c auf  $\sigma_s$  im Sinne einer charge transfer Wechselwirkung. Fall a wird zusätzlich  $\sigma_k$  beeinflussen, da in dieser Situation das Akzeptormolekül als Defektelektronenbrücke wirken kann. Diese Wirkung ist unabhängig vom Zentralatom des Pc Chelats. Die Wechselwirkung nach Fall b müßte dagegen vom Zentralatom beeinflusst werden. Vergleicht man jedoch die Oberflächen der Stirnseiten (Zentralatomabhängige Flächen) mit den Seitenflächen der Stapel, so erhält man ein Verhältnis von 1 : 126. (Berechnet wurde das Verhältnis eines PcCu Packs mit 100 Pc-Stapeln von je  $13 \text{ \AA}$  Kantenlänge mit einer Länge von  $5,71 \mu\text{m}$ ) Die Zentralatomabhängige Wechselwirkung ist 126 mal kleiner als die Zentralatomunabhängige.

Im vorliegenden Fall der dotierten Metallchelate und des  $\text{PcH}_2$  sind die beobachteten Effekte unabhängig von Zentralatom und der Modifikation. Die molekulare Wechselwirkung nach Fall a in Abb.6-3 ist die wahrscheinlichste. Ein Einschiebemechanismus in den Pc-Stapel (Fall c in Abb.6-3) ist bei der Größe des o-CA Moleküls unwahrscheinlich. Auch wäre die hohe Wirksamkeit geringster Mengen von Akzeptor in Bezug auf die Leitfähigkeit dadurch nicht erklärbar (Vergl. Abschn.6.3)

## 6.2 Der Einfluß peripherer Substituenten auf die elektrischen Eigenschaften von $\text{PcH}_2$ , $\text{PcCu}$ und $\text{PcMg}$

Verglichen mit der unsubstituierten  $\beta$ -Modifikation zeigen die Verbindungen bei denen vier periphere Wasserstoffe durch Methoxygruppen ersetzt sind in jedem Falle eine Zunahme der spez. Leitfähigkeit, unabhängig

vom Zentralatom. Die Nitrogruppe in gleicher Stellung zeigt unterschiedliche Effekte. Bei der metallfreien Verbindung nimmt die spez. Leitfähigkeit zu, bei den Metallkomplexen ab. Die Tendenz der Aktivierungsenergie ist gleichlaufend, d.h. die Methoxygruppe senkt, die Nitrogruppe erhöht  $E_t$ . Der voluminöse Phenylrest ändert die Eigenschaften analog der Nitrogruppe. Tab. 6-3 gibt eine Übersicht der Substituenteneffekte auf die spez. Leitfähigkeit.

Das metallfreie System zeigt bei dem Ersatz peripherer Wasserstoffe durch Substituenten generell eine Leitfähigkeitszunahme.

#### 6.2.1 Der Einfluß der Zugabe von o-CA auf die elektrischen Eigenschaften von substituiertem $PcH_2$ , $PcCu$ und $PcMg$

Analog zu den Metallchelaten führt die Zumischung von o-CA im molaren Verhältnis  $x = 0,1$  zur Verbesserung der spez. Leitfähigkeit. Eine Ausnahme macht das  $t-NO_2PcH_2$ . Die Aktivierungsenergie sinkt ebenfalls in jedem Fall. (Ausnahme:  $t-NO_2PcH_2$ ) Die Methoxysubstituierten Pc-Systeme zeigen eine generelle Zunahme der Beweglichkeiten bei der Dotierung mit o-CA (Tab. 6-4). Die Substituenten wirken spezifisch auf das Elektronensystem der Pc Moleküle und beeinflussen damit  $\sigma_s$ . Dies wird besonders deutlich bei der Nitrogruppe. Der Effekt der Verschlechterung der Leitfähigkeit im undotiertem Fall ist offenbar so groß, daß die vermehrte Wechselwirkung aufgrund der kleinen  $\alpha$ -Partikel (für die substituierten Pc ist die  $\alpha$ -Form wahrscheinlich) vollkommen kompensiert wird.  $\sigma_s$  fällt offenbar noch unter den Wert der interkristallinen Wechselwirkung. Auffällig ist, daß der Effekt der Leitfähigkeitszunahme

Tab.6-3 Übersicht über den Effekt der Substitution peripherer Wasserstoffe des Pc-Systems durch  $-\text{OCH}_3$ ,  $-\text{NO}_2$  und  $-\text{Phenyl}$ .

Alle Angaben in  $\lg \sigma_{298}$ ; +=Erhöhung der Leitfähigkeit, -=Verringerung der Leitfähigkeit. Bezogen wird auf die jeweilige unsubstituierte  $\beta$ -Modifikation. Die Systeme sind in den Stellungen 3,3',3'',3''' substituiert. (vergl. Abschn.4.1.1)

Substituent	$\text{PcH}_2$	$\text{PcCu}$	$\text{PcMg}$
$-\text{OCH}_3$	+8,44	+3,146	+1,53
$-\text{NO}_2$	+5,07	-3,61	-10,04
$-\text{Phenyl}$	+3,78	-2,23	-2,79

Tab.6-4 Der Einfluß der Dotierung mit o-CA auf  $t\text{-OCH}_3\text{PcH}_2$ ,  $t\text{-OCH}_3\text{PcCu}$  und  $t\text{-OCH}_3\text{PcMg}$ .

$\mu^{\text{I}}$  ist die Beweglichkeit nach dem Eincarriermodell bestimmt. (Abgekürzte Schreibweise für Potenzen:  $1,5 \times 10^{-3} = 1,5 -3$ )  
Für die undotierten Proben ist:  $x = 0$ .

	$t\text{-OCH}_3\text{PcH}_2$	$t\text{-OCH}_3\text{PcCu}$	$t\text{-OCH}_3\text{PcMg}$
x	0      0,1	0      0,1	0      0,1
$\mu^{\text{I}}$ $\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{sec}^{-1}$	3,4 -7    2,3 -5	3,9 -9    1,3 -4	4,7 -7    2,4 -5

nur bei den Metallkomplexen zu beobachten ist. Eine Erklärung wäre in der starken sterischen Hinderung der Nitrogruppen übereinandergelagerter Pc Moleküle zu finden. Die starke Abstoßung kann zu einer Verdrillung des Pc-Stapels führen (Drehung der Moleküle um die Stapelachse), was für die Zentralatome eine Veränderung ihrer Koordinationssphäre bedeutet. Dadurch wird die Wechselwirkung der Elektronensysteme behindert. Das metallfreie System zeigt diesen Effekt nicht, was verständlich ist, da die Beziehungen der Elektronensysteme ohnehin über den Raum stattfindet.

Auf die dotierten substituierten Pc kann das bei den Metallchelaten Ausgeführte übertragen werden. Die Hauptwirkung der Substituenten liegt jedoch in der spezifischen Beeinflussung von  $\sigma_s$ , wenn auch  $\sigma_k$  sich geringfügig ändern kann. (Veränderung der Partikelgröße, Kristalloberflächen)

### 6.3 Der Einfluß der Konzentration und Art des Akzeptors auf die elektrischen Eigenschaften von $\beta$ -PcH<sub>2</sub> und $\beta$ -PcCu

Die Zunahme der spez. Leitfähigkeit mit wachsender Dotierungskonzentration ist im Bereich  $0,01 < x < 1,0$  nicht linear. Die verschiedenen Akzeptoren zeigen unterschiedliches Verhalten. TCNE zeigt, unabhängig vom Substrat (metallfrei oder metallhaltig) im Bereich  $0,01 < x < 0,1$  eine Zunahme der spez. Leitfähigkeit, im Bereich  $0,1 < x < 1,0$  eine deutliche Abnahme der Leitfähigkeit. (Abb. 6-4) o-CA zeigt eine veränderte Abhängigkeit. Während im Konzentrationsbereich  $0,01 < x < 0,1$  ein Anwachsen der spez. Leitfähigkeit beobachtbar ist, tritt im Bereich  $0,1 < x < 1,0$  eine Art Sättigung ein. Die Leitfähigkeit ändert sich faktisch nicht mehr. (Abb. 6-5)



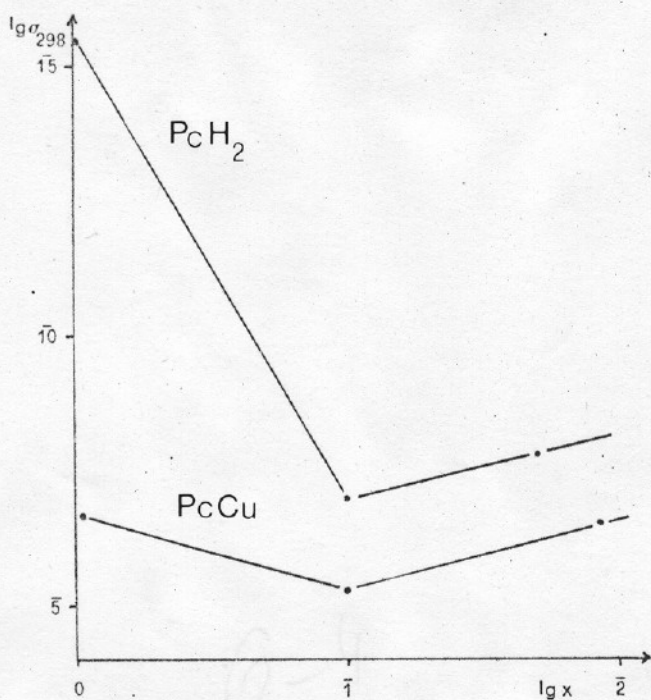


Abb.6-4 Einfluß der Konzentration von TCNE auf die Dunkel-leitfähigkeit von  $\beta$ -PoH<sub>2</sub> und  $\beta$ -PoCu.

$x$  ist das molare Konzentrationsverhältnis.

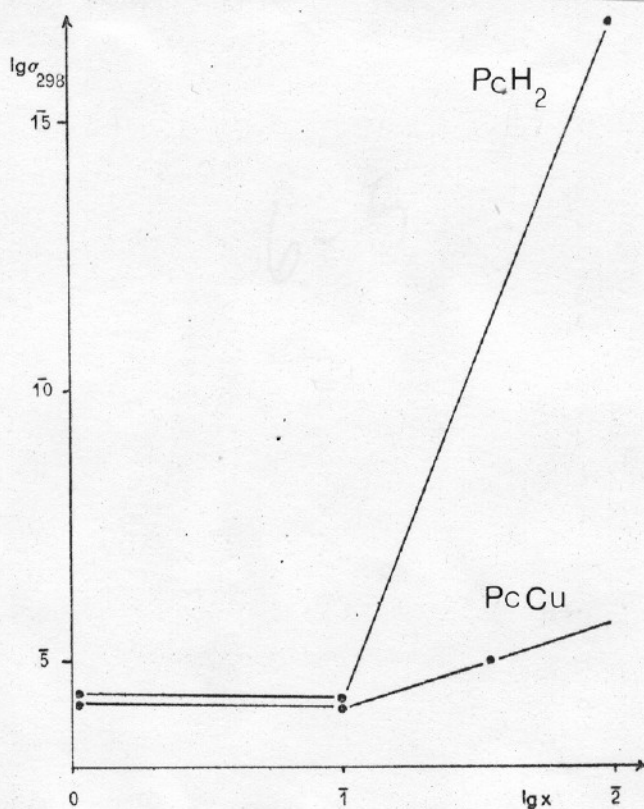


Abb.6-5 Einfluß der Konzentration von o-CA auf die Dunkel-leitfähigkeit von  $\beta$ -PoH<sub>2</sub> und  $\beta$ -PoCu.

$x$  ist das molare Konzentrationsverhältnis.

Eine Korrelation des Dotierungseffektes von der Elektronenaffinität des Akzeptors konnte nicht festgestellt werden. Bei einer Dotierungskonzentration von  $x = 0,01$  ergibt sich für den Dotierungseffekt an  $\beta\text{-PcCu}$  :  $\text{o-CA} > \text{TCNE} > \text{TCNQ}$  und an  $\beta\text{-PcH}_2$  :  $\text{TCNE} > \text{TCNQ} > \text{o-CA}$  .

#### 6.4 Der molekulare Mechanismus der Dotierung

Die Betrachtung des Mechanismus der Dotierung muß man in zwei Teilen vornehmen. Im Bereich relativ kleiner Dotierungskonzentrationen bis ca.  $x=0,1$  kann für alle untersuchten Substanzen (mit Ausnahme des  $\text{t-NO}_2\text{PcH}_2$ ) unabhängig von der Art des Akzeptors eine Zunahme der spez. Leitfähigkeit beobachtet werden. Im Bereich höherer Konzentrationen  $x \sim 0,1$  ergeben sich eine Vielfalt von Erscheinungen, die eng mit der Eigenart von Akzeptor und Substrat verknüpft sind. Bei der Interpretation der Ergebnisse im Bereich hoher Dotierungskonzentrationen muß der Einfluß des Akzeptormoleküls auf die Kristallparameter des Substrates berücksichtigt werden. (Vergl. Abschn. 2.4 ff). Ein wertvolles Mittel zur Beurteilung der eventuellen Gitterstörung ist die Erfüllung der MEYER-NELDEL Regel. (Vergl. Abschn. 2.7.) Trägt man den Logarithmus der spez. Leitfähigkeit gegen die reziproke Temperatur auf, so zeigen die mit TCNE dotierten Proben einen gemeinsamen Schnittpunkt ihrer Abhängigkeiten. Dieses Bild zeigt sowohl  $\beta\text{-PcCu}$  als auch  $\beta\text{-PcH}_2$ , der gemeinsame Punkt besitzt die Koordinaten :  $\sigma'_0 = 7,94 \times 10^{-5} \text{ cm}^{-1} \text{ Ohm}^{-1}$ ,  $T_t = 884^\circ\text{K}$  ; (Abb. 6-6)

Diese gute Erfüllung der MEYER-NELDEL Regel läßt einen relativ ungestörten Kristallaufbau von  $\text{PcH}_2$  und  $\text{PcCu}$  bei der Dotierung mit TCNE vermuten. Eine Bestätigung da-

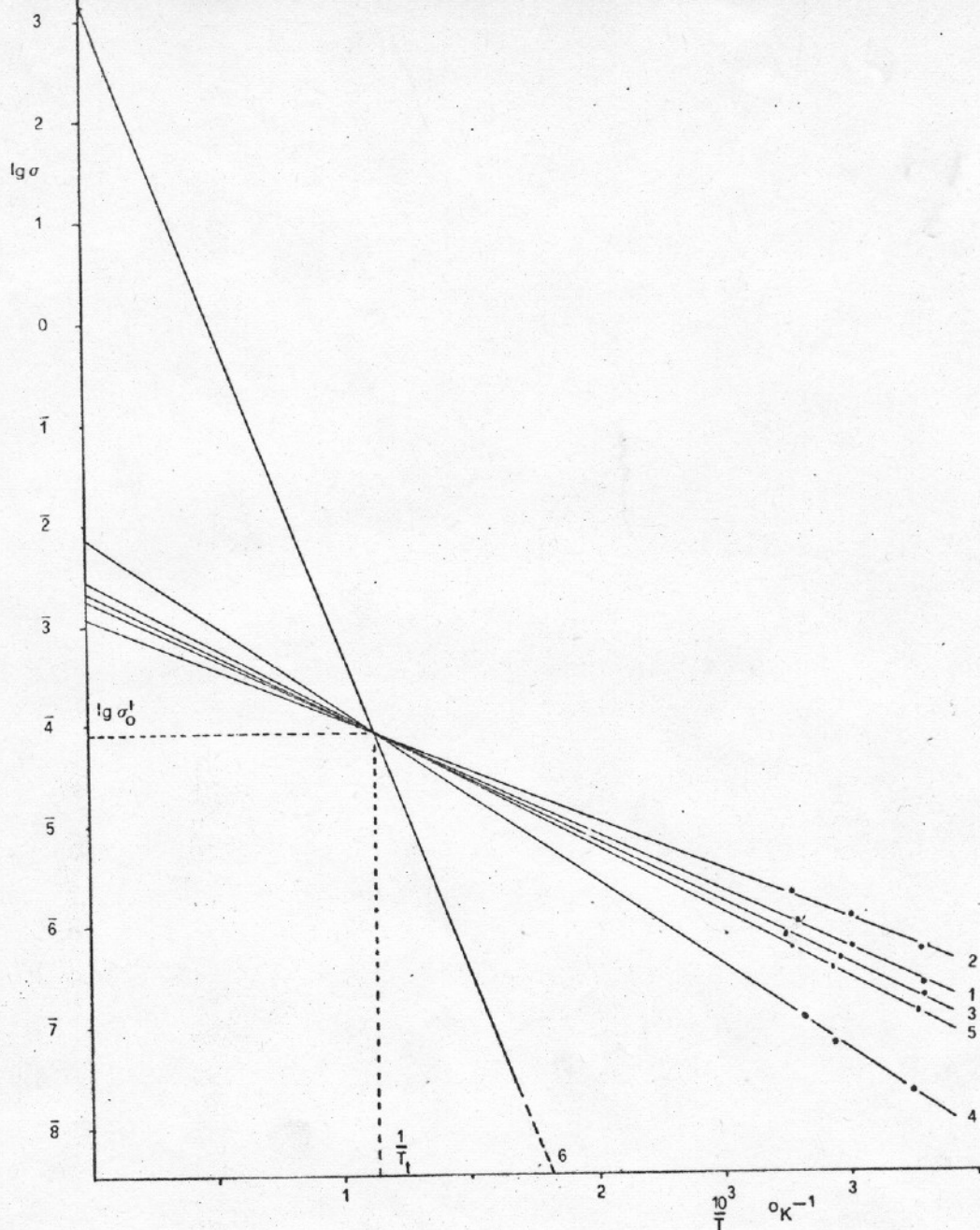


Abb.6-6 Temperaturabhängigkeit der Dunkelleitfähigkeit von  $\beta$ -PcH<sub>2</sub> und  $\beta$ -PcCu mit TCNE bei verschiedenen molaren Konzentrationsverhältnissen.

$x = n_{\text{Dot}}/n_{\text{Sub}}$ . 1= PcCu/.  $x = 0,01$ ; 2= PcCu/  $x = 0,1$ ; 3= PcCu/  $x = 1,0$ ; 4= PcH<sub>2</sub>/  $x = 0,01$ ; 5= PcH<sub>2</sub>/  $x = 0,1$ ; 6= PcH<sub>2</sub>/  $x = 1,0$  ;  
Alle Proben lagen in der  $\beta$ -Modifikation vor.

für ist auch die Erfüllung des Kompensationseffekts innerhalb einer Substanz. (Abb,6-7)

o-CA zeigt keine der bei TCNE dotierten Substanzen auftretenden Effekte, so daß bei den mit o-CA dotierten Substanzen im Bereich hoher Konzentrationen eine stärkere Störung des Gitteraufbaus des Substrates in Betracht gezogen werden muß.

Der molekulare Mechanismus der Dotierung kann offen-

sichtlich nur bis zu einer Konzentration von ca.  $x \sim 0,1$  einheitlich beschrieben werden, während bei höheren Konzentrationen verschiedene Modelle diskutiert werden müssen.

Im Bereich niedriger Konzentrationen ist die Anlagerung der Akzeptormoleküle an den Pc-Stapel in Abb.6-3 dargestellt. In Abschn.6.1.2 wurde die Wirkung des Akzeptors bei kleinen Konzentrationen dargestellt.

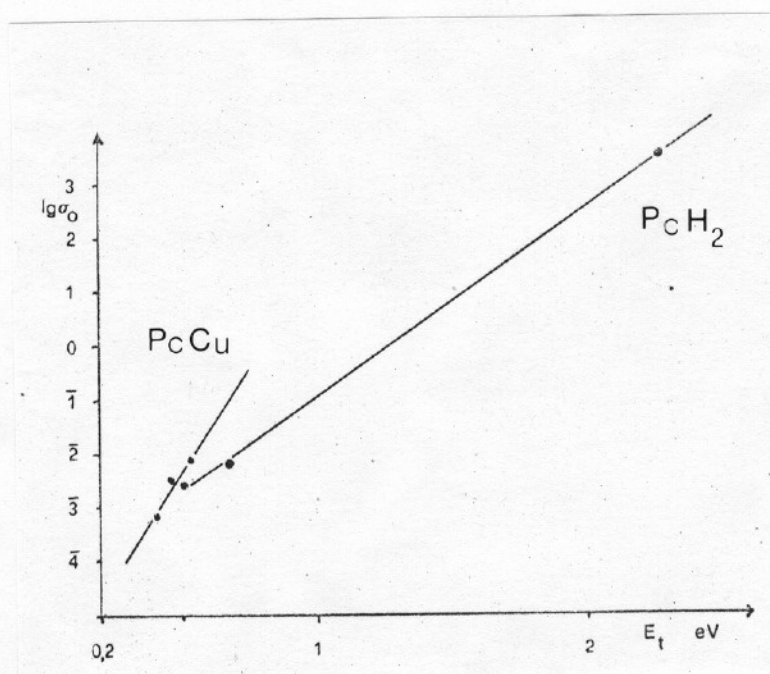


Abb.6-7 Kompensationseffekt von  $\beta$ - $PcH_2$  und  $\beta$ - $PcCu$  bei verschiedenen Dotierungskonzentrationen mit TCNE.

$E_t$  in  $E_t/2kT$ .

Bei hohen Konzentrationen zeigt TCNE eine starke Erniedrigung der Leitfähigkeit von  $\beta$ - $PcH_2$  und  $\beta$ - $PcCu$ . Dieser Effekt ist durch eine Isolation der Pc-Packs durch die TCNE Moleküle erklärbar, was die interkristalline Wechselwirkung der Pc-Packs stark behindert.

Das TCNE Molekül besitzt eine effektive Oberfläche



von  $13,67 \text{ \AA}^2$  (Berechnet wurde die Fläche des TCNE zuzüglich  $0,5 \text{ \AA}$  zwischen den TCNE Molekülen bei monomolekularer Belegung). Ein  $\beta$ -PcCu Stapel mit einer mittleren Länge von  $5,71 \text{ \mu m}$  (aus elektronenmikroskopischen Aufnahmen) besitzt eine Oberfläche von :  $O = 2,515 \times 10^5 \text{ \AA}^2$

Das Vorliegen einzelner Pc-Stapel ist jedoch unwahrscheinlich. Nimmt man als Modellfall an, 100 Stapel bilden einen Pack, so kommt man bei sonst gleichbleibenden Bedingungen zu einer Oberfläche von :  $O = 2,28 \times 10^6 \text{ \AA}^2$ . Ein solcher Pack enthält  $1,67 \times 10^5$  Moleküle Pc. Dividiert man die Oberfläche des Pc-Packs durch die effektive Fläche des TCNE Moleküls so ergibt sich für die monomolekulare Belegung : Oberfläche des Packs / effektive Fläche des TCNE =  $1,66 \times 10^5$  Moleküle TCNE. Im 1 : 1 Komplex ( $x = 1$ ) sind aber  $1,67 \times 10^5$  Moleküle TCNE vorhanden. Unter den angenommenen Bedingungen kann also eine monomolekulare Belegung vorliegen. Die Kristallstruktur innerhalb des Packs bleibt unverändert. Der hohe  $\sigma_o$ -Wert des  $\text{PcH}_2$ -TCNE 1:1 Komplexes läßt auf recht hohe Beweglichkeiten innerhalb des Packs schließen. Im Falle des  $\beta$ -PcCu zeichnet sich eine ähnliche Tendenz ab wie bei dem metallfreien System (Abb. 6-4), nur sind hier die Effekte nicht so stark. Abb. 6-8 zeigt ein molekulares Schema der Situation bei monomolekularer Belegung.

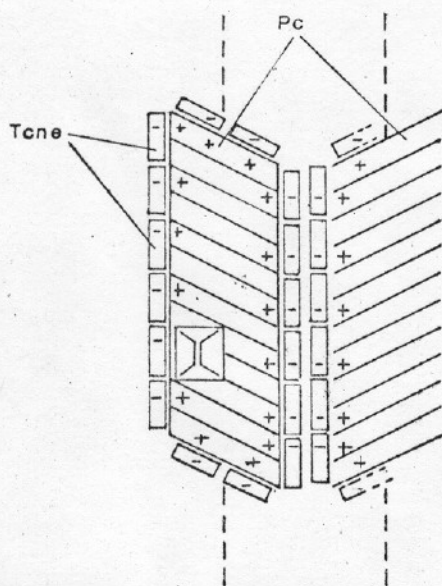
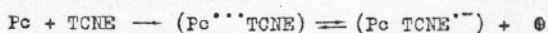


Abb. 6-8 Schema der monomolekularen Belegung der Pc-Stapel mit TCNE Akzeptormolekülen.

An der Grenzfläche des PC-Stapels lagern sich TCNE Moleküle an, es bildet sich eine charge-transfer Wechselwirkung aus.



Der gesamte Stapel wird mit einer negativen Schicht umhüllt.

Die Wechselwirkung zwischen den Stapeln wird dadurch erschwert.

Die elektrische Wechselwirkung der Pc-Packs mit einer negativen Schicht von TCNE Molekülen, die aus der charge-transfer Beziehung entstehen untereinander dürfte stark erschwert sein.

Der Mechanismus der Dotierung mit o-CA unterscheidet sich von dem Mechanismus der Dotierung mit TCNE. Bei analogem Mechanismus müßte die monomolekulare Beladung bei einer Konzentration :  $x = 0,36$  abgeschlossen sein, man beobachtet aber im Bereich  $0,1 < x < 1,0$  keine Veränderung der spez. Leitfähigkeit. Vergleicht man die isomorphen Metallchelate und einige substituierte Pc, so stellt man eine konstante Leitfähigkeit innerhalb einer Zehnerpotenz fest. Offenbar ist dieser Wert eine Art Sättigungswert der für eine bestimmte Konzentration von o-CA spezifisch ist. Der einheitlich entstehende Festkörper zeigt jedoch, soweit dies mit dem Kompen-sationseffekt faßbar ist, keine vergleichbare neue Struktur. Die Pc-Pack Struktur wird stark gestört. Ein Vergleich der Beweglichkeiten des  $\beta$ -PcCu bei den verschiedenen Dotierungskonzentrationen zeigt, daß der Effekt der Leitfähigkeitzunahme ausschließlich durch die Vermehrung der Majoritätsträger bedingt ist. (Tab.6-5)

Tab.6-5 Die Abhängigkeit der Beweglichkeit der Ladungsträger von der Dotierungskonzentration an  $\beta$ -PcCu.

$\mu^I$  ist die Beweglichkeit nach dem Eincarriermodell berechnet. (Abgekürzte Schreibweise für Potenzen:  $1,5 \times 10^{-3} = 1,5 -3$ ) Dotiert wurde mit o-CA, x ist das Verhältnis der molaren Konzentrationen.

x	1,0	0,1	0,01
$\mu^I$ $\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{cm}^{-1}$	2,0 -5	3,0 -5	1,2 -5

Die Kapazität des Pc-Packs ist aber beschränkt, d.h. es können durch die Wechselwirkung des o-CA mit dem Pc nicht unbegrenzt Ladungsträger entstehen. Dies wird zusätzlich durch die Oberfläche des Packs begrenzt. Die Kapazität wird durch Substituenten beeinflusst.

## 6.5 Der Mechanismus des Ladungstransportes

Aus dem Vorzeichen des SEEBECK Koeffizienten kann man entnehmen, daß es sich bei allen vermessenen Substanzen um p-Leiter handelt. (Ausnahme ist das  $\text{PcLi}_2$ ) Eine Entscheidung zu Gunsten eines in Abschn. 2 genannten Leitungsmechanismus ist kollektiv nicht möglich. Innerhalb der Pc-Packs sollten jedoch vergleichbare Verhältnisse herrschen. Die Temperaturabhängigkeit der Beweglichkeiten bei dotierten Proben ist linear, was klar den Hoppingmechanismus ausschließt. (Vergl. Abschn. 2.3.1.) (Abb. 6-9)

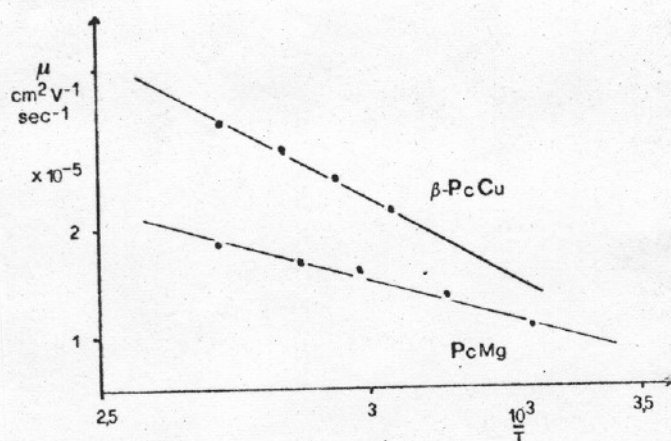


Abb. 6-9 Abhängigkeit der Beweglichkeiten von  $\beta\text{-PcCu}$  und  $\text{PcMg}$  von der Temperatur.

Dotiert wurde mit o-CA im molaren Verhältnis  $x = 0,1$

Für das dotierte  $\beta$ -PcCu und PcMg kann die Entscheidung zu Gunsten des Tunnelmodells gefällt werden, da die  $\sigma_0$ -Werte selbst für die Anwendung des Schmalbandmodells zu niedrig sind. Auch liegt der Abstand der Pc-Systeme unterhalb von  $3,5 \text{ \AA}$  was den Tunnelmechanismus begünstigt.

Für die Beschreibung des Ladungstransportes zwischen den Pc-Packs liegen zu wenige Angaben vor um eine Zuordnung treffen zu können. Die durchgängig sehr niedrigen  $\sigma_0$ -Werte schließen mit Sicherheit die Anwendbarkeit des Bändermodells aus.