

## 7. ZUSAMMENFASSUNG

In der vorliegenden Arbeit wurden die Einflüsse der Zentralatome, Substituenten und Elektronenakzeptoren auf die elektrischen Eigenschaften des Pc-Systems untersucht.

Die Synthese der vermessenen Substanzen erfolgte bei den Metallchelaten im Wesentlichen durch Ummetallierungsverfahren aus  $\text{PcLi}_2$ . Die Phenyl und Methoxy substituierten Pc wurden aus den entsprechenden 1.3 Diiminoisoindolenin Verbindungen dargestellt, das Nitro Pc aus 4-Nitrophthalimid (Abschn. 4.1.1).

Das Hauptaugenmerk lag auf der großen Reinheit der Produkte, welches mit Extraktion durch ausgewählte Lösungsmittel bei den substituierten Pc und durch Sublimation der Metallchelate erreicht wurde.

Als präperative Methoden der Applikation des Akzeptors zu dem Pc-Substrat wurden die Systeme fest-flüssig und fest-fest untersucht. Das beste Ergebnis hinsichtlich der Reproduzierbarkeit der Dotierungskonzentration und der Verteilung des Akzeptors im Substrat konnte mit der mechanischen Vermischung der beiden Festkörper in einem Achat-Kugelmörser erzielt werden (Abschn. 4.2).

Die Messung der Proben erfolgte in Form von bei  $2250 \text{ kp cm}^{-2}$  im Hochvakuum gepreßter Tabletten. Das Pressen der Proben erfolgte in der Meßzelle.

Die Leitfähigkeiten wurden prinzipiell durch Strom-Spannungsmessungen ermittelt. Je nach dem spezifischem Widerstand der Probe konnten Strom-Spannungs Charakteristiken bis zu einer maximalen elektrischen Feldstärke von:  $\vec{E} = 1,2 \times 10^5 \text{ Vcm}^{-1}$  aufgenommen werden. Thermospannungen konnten bis zu 1 mV bei einer maximalen Temperaturdifferenz

$T_{\text{max}} = 120^\circ \text{C}$  aufgezeichnet werden. (Abschn. 4.3)

Der Einfluß der unterschiedlichen Zentralatome auf die spez. Leitfähigkeit und die thermische Aktivierungsenergie

zeigt keine Korrelation mit dem Normalpotential der Zentralelemente. Die spez. Leitfähigkeit ( $\beta$ -Modifikation) sinkt in der Reihenfolge :  $\text{PcMg} > \text{PcNi} > \text{PcZn} > \text{PcCu}$ . Die  $\alpha$ -Modifikation ist immer die besser leitende Form. Die Dotierung der Metallchelate im molaren Verhältnis  $x = 0,1$  mit o-CA erhöht in jedem Fall die spez. Leitfähigkeit und führt innerhalb einer Zehnerpotenz zu dem konstanten Wert  $\sigma_{298} = 5 \times 10^{-5} (\pm 10) \text{ cm}^{-1} \text{ Ohm}^{-1}$ , unabhängig von der Modifikation. Eine Umwandlung der Modifikationen während des Präparationsprozesses kann ausgeschlossen werden. (Abschn. 4.2)

Der Einfluß von peripheren Substituenten in den 3,3',3'',3'''-Stellungen des Pc-Systems auf die spez. Leitfähigkeit und die thermische Aktivierungsenergie wurde am metallfreien Pc und den Metallkomplexen des Magnesiums und Kupfers geprüft. Der Methoxysubstituent zeigt in jedem Fall eine Erhöhung der spez. Leitfähigkeit und eine Erniedrigung der Aktivierungsenergie  $E_t$ . Die Nitrogruppe verschlechtert die spez. Leitfähigkeit bei den Metallkomplexen (Abschn. 6.2). Die Dotierung der substituierten Systeme mit o-CA im molaren Verhältnis von  $x = 0,1$  steigert die spez. Leitfähigkeit generell mit Ausnahme des  $t\text{-NO}_2\text{PcH}_2$ .

Weiterhin wurde der Einfluß der Dotierungskonzentration auf die spez. Leitfähigkeit von  $\beta\text{-PcCu}$  und  $\beta\text{-PcH}_2$  untersucht. Man stellt unterschiedliches Verhalten von o-CA und TCNE fest. Im Konzentrationsbereich  $0,01 < x < 0,1$  zeigt sich, unabhängig von Akzeptor und Substrat, eine Zunahme der spez. Leitfähigkeit, flankiert mit einer Verringerung der  $E_t$ -Werte. Im Bereich  $0,1 < x < 1,0$  zeigt TCNE bei metallfreiem Pc und bei  $\text{PcCu}$  ( $\beta$ -Modifikation) eine Verminderung der spez. Leitfähigkeit, die mit einer monomolekularen Belegung der Pc-Packs mit TCNE Molekülen interpretiert wird. o-CA zeigt in dem entsprechenden Konzentrationsbereich einen Sättigungswert der Leit-

fähigkeit bei:  $\sigma_{298} = 5 \times 10^{-5} (\pm 2) \text{ cm}^{-1} \text{ Ohm}^{-1}$ . Die Dotierungswirksamkeit bei einem molaren Verhältnis von  $x = 0,01$  ist bei  $\beta\text{-PcCu} : \text{o-CA} > \text{TCNE} > \text{TCNQ}$  und bei  $\beta\text{-PcH}_2 : \text{TCNE} > \text{TCNQ} > \text{o-CA}$ . Eine Korrelation dieser Reihenfolgen mit der Elektronenaffinität der Akzeptoren liegt nicht vor.

Die erhaltenen Ergebnisse können wie folgt interpretiert werden:

Die makroskopische Leitfähigkeit des Pc-Festkörpers  $\sigma_D$  setzt sich anteilig aus der Leitfähigkeit innerhalb des Pc-Stapels  $\sigma_S$  und der Leitfähigkeit zwischen den Stapeln  $\sigma_K$  zusammen. Im undotierten Festkörper wirken auf  $\sigma_S$  spezifisch das Zentralatom und die Substituenten der Peripherie.  $\sigma_K$  wird durch die Modifikation und die Korngrößen beeinflusst. Der Zusatz von Elektronenakzeptoren beeinflusst sowohl  $\sigma_S$  als auch  $\sigma_K$ . Das Verhältnis der Wirkgrößen auf  $\sigma_S$  und  $\sigma_K$  ist ein Charakteristikum des Akzeptors.  $\sigma_S$  wird durch die charge-transfer Wechselwirkung des Akzeptors mit dem Substrat stark erhöht, da Ladungsträger im Pc-Pack erzeugt werden. (Abschn. 2.4.2) Der Akzeptor kann aber auch als Defektelektronenbrücke wirken und somit auf  $\sigma_K$  einen Einfluß nehmen. Dies ist besonders bei kleinem  $x < 0,01$  wahrscheinlich, da geringste Konzentrationen an Akzeptor bereits eine Zunahme der spez. Leitfähigkeit um mehrere Zehnerpotenzen bewirken können. Auch zeigen die unterschiedlichen Akzeptoren verschiedene Dotierungseffekte bei gleicher molarer Konzentration, was bei einer normalen charge-transfer Wechselwirkung nicht zu erwarten wäre. Im Bereich  $x > 0,1$  zeigen sich von der Akzeptorart abhängige Unterschiede. o-CA stört den Gitteraufbau des Pc-Stapels und bildet einen Festkörper unbekannter Struktur aber mit annähernd konstanter spez. Leitfähigkeit und thermischer Aktivierungsenergie. TCNE zeigt keine große Störung des Gitteraufbaus, isoliert jedoch die einzelnen Pc-Packs

durch eine monomolekulare Belegung, die die Wechselwirkung zwischen den Pc-Packs stark behindert.

Die Temperaturabhängigkeit der mit TCNE dotierten Festkörper kann mit  $\sigma = \sigma'_0 \exp(E_t/2kT_t) \exp(-E_t/2kT)$   $\text{cm}^{-1}\text{Ohm}^{-1}$  mit  $\sigma'_0 = 7,94 \times 10^{-5} \text{ cm}^{-1}\text{Ohm}^{-1}$  und  $T_t = 884 \text{ }^\circ\text{K}$  dargestellt werden.

Über den Leitungsmechanismus zwischen den Stapeln kann keine eindeutige Aussage getroffen werden. Innerhalb der Pc-Stapel ist der Tunnelmechanismus am wahrscheinlichsten (Abschn. 2.3.2), da die lineare Abhängigkeit der Beweglichkeiten von der Temperatur den Hoppingmechanismus ausschließt. Das Bändermodell ist bei den geringen  $\sigma_0$ -Werten nicht mehr anwendbar (Abschn. 2.2.3 u. 2.7).



# Literaturverzeichnis

- ( 1) HARTKE J.L. Phys.Rew. 125 (4) 1177 (1962)
- ( 2) SHOCKLEY W. PRIM R.C. Phys.Rew. 90 (5) 753 (1953)
- ( 3) HEILMEIER G.H.,WARFIELD G. J.chem.Phys. 38 163 (1963)
- ( 4) MARK P.,HELFRICH W. J.appl.Phys.33 205 (1962)
- ( 5) LIVSHITS V.A.,BLYUMENFELD L.A. J.struct.Chem.8 433 (1967)
- ( 6) WESTGATE C.R.,WARFIELD G.J.chem.Phys.46 94 (1967)
- ( 7) KRYSZEWSKI M.,WOJCIECHOWSKI P.,SAPIEHA S. Disc.  
Farad.Soc. 51 144 (1971)
- ( 8) LAMPERT M.A. Phys.Rew.103 1648 (1956)
- ( 9) LAMPERT M.A. J.appl.Phys.29 1082 (1958)
- (10) MEIER H. Organische Halbleiter Kap.v (Vorabdruck)
- (11) ROSE A. Phys.Rew. 97 1538 (1955)
- (12) LEHMANN G.,HAMANN C. Phys.stat.sol.(b) 63 341 (1974)
- (13) ELEY D.D.,FAWZETT A.S.,WILLIS M.R. Trans.Farad.Soc.  
64 1513 (1968)
- (14) HAMANN C. Phys.stat.sol. 12 483 (1965)
- (15) MEIER H. Ang.Chem.77 (15) 633 (1965)
- (16) MEIER H. Chimia 27 (5) 263 (1973)
- (17) GUTMAN F.,LYONS E. Organic semiconductors John Wiley  
N.Y. 1967
- (18) REXER E. Organische Halbleiter Berlin-Heidelberg
- (19) KEARNS D.R.,TOLLIN G.,CALVIN M. J.chem.Phys. 32  
1020 (1960)
- (20) MEIER H. Z.phys.Chem.NF 39 249 (1963)
- (21) KITTEL C. Einführung in die Festkörperphysik Springer  
Berlin-Heidelberg
- (22) MANY A.,HARNIK E.,GERLICH D. J.chem.Phys.23 1733 (1955)
- (23) ELEY D.D.,PARFITT G.D. Trans.Farad.Soc. 51 1529 (1955)
- (24) HEILBRONNER , BOCK Einführung in die HMO-Theorie  
Berlin
- (25) BARROW G.M. Physikalische Chemie Teil I Bohmann  
Heidelberg 1971

- (26) BAYLISS N.S. J.chem.Phys. 16 287 (1948)
- (27) STAAB J. Einführung in die theoretische organische Chemie Springer Berlin-Heidelberg
- (28) ELEY D.D.,PARFITT G.D.,PERRY M.J.,TAYSUM D.H. Trans.Farad.Soc. 49 (1953)
- (29) ROBERTSON M.,WOODWARD I. J.chem.Soc. 219 (1937)
- (30) BARROW G.M. Physikalische Chemie Teil II Bohmann Heidelberg 1971
- (31) Autorenkollektiv,Herausgeber:WEISSMANTEL C. Atom, Struktur der Materie Verlag Chemie Weinheim 1970
- (32) FRÖHLICH H.,SEWELL G.L. Proc.phys.Soc.74 643 (1959)
- (33) TOYOZAWA Y. J.appl.Phys. 33 340 (1962)
- (34) STUNZHAS P.A.,BENDERSKII V.A.,BLYUMENFELD L.A. J.struct.Chem. 8 445 (1966)
- (35) MEIER H.,ALBRECHT W.,TSCHIRWITZ U. Ber.Bunsenges. 73 795 (1969)
- (36) LITT M.H.,SUMMERS J.W. J.pol.Sci.11 1359 (1973)
- (37) KEPLER R.G. Phys.Rew.Lett. 5 (11) 503 (1960)
- (38) BRIGLEB Elektronen Donator und Akzeptorkomplexe Springer Berlin 1961
- (39) CHRISTEN H.R. Grundlagen der allgemeinen und anorganischen Chemie Sauerländer Aarau 1968
- (40) HAMANN C.,STORBECK I. Naturwissenschaften 50 327 (1963)
- (41) HAMANN C.,STARKE M. Phys.stat.sol. 4 509 (1964)
- (42) JOHNSON V.A.,LARK-HOROVITZ K. Phys.Rew. 92 226 (1953)
- (43) POHL H.A.,ENGELHARDT E.H. J.Phys.Chem 66 2085 (1962)
- (44) ELEY D.D. J.pol.sci. Part C 17 73 (1967)
- (45) ROSENBERG B.,BHOWMIK B.B.,HARDER H.C.,POSTOW E. J. chem.Phys. 49 (9) 4108 (1968)
- (46) HAMANN C. Phys.stat.sol. 20 481 (1967)
- (47) MEYER G. Diplomarbeit Institut für organische Chemie Freie Universität Berlin 1973
- (48) ROBERTSON M. J.chem Soc. 1195 (1936)
- (49) ROBERTSON M. J.chem Soc. 615 (1935)
- (50) ROBERTSON M. J.chem.Soc. 36 (1940)

- (51) EBERT A.A. J.Am.chem.Soc. 74 2806 (1952)
- (52) FRANCIS W., DECIUS J.C. J.Am.chem.Soc. 74 4716 (1952)
- (53) KENDALL Anal.chem. 25 382 (1953)
- (54) SHIGEMITSU M. Bull.chem Soc.Jap. 32 607 (1959)
- (55) ASSOUR J.M. J.phys.Chem. 69 2295 (1965)
- (56) HONIGMANN B., LENNE H.U., SCHRÖDEL R. Z.Kristallogr.,  
Kristallphys. 223 (1965)
- (57) HAMANN C., WAGNER H. Z.anorg.allg.Chem. 373 18 (1970)
- (58) SHARP J.H., ABKOWITZ M. J.phys. Chem. 77 477 (1973)
- (59) MOSER F.H., THOMAS A.L. Phthalocyanin compounds  
Reinhold Pub. N.Y. 1963
- (60) WIHKSNE J.chem.Phys. 34 2184 (1961)
- (61) KNUDSEN B.I. Acta.chem.Scand. 20 1344 (1966)
- (62) SHURVELL H.F., PINZUTI L. Can.J.Chem. 44 125 (1966)
- (63) ABKOWITZ M., CHEN I. J.chem.Phys. 54 811 (1971)
- (64) ASSOUR J.M., HARRISON S.E. J.phys.Chem. 68 872 (1964)
- (72) AKTISON L. J.chem.Soc. A 2432 (1969)
- (73) METTE H. Rew.sci.Instr. 37 1537 (1966)
- (74) CARDEW M.H. Disc.Farad.Soc. 27 115 (1959)
- (75) RANICAR J.H. J.phys. D Appl.Phys. 3 (1970)
- (76) FERREE E.H. U.S. Pat. 3450 962 (1969)
- (77) JACOBS M. J.sci. Instr. 30 204 (1953)
- (78) AKTISON L. J.chem Soc A 1838 (1968)
- (79) POLJAKOV A.A. Zavod.Lab. 40 - 280 (1974)
- (80) WÖHRLE D. Dissertation am Fachbereich 21 der Freien  
Universität Berlin 1971
- (81) POCCHETTINO Atti.Aecad.Lincei Rendiconti 15 355 (1906)
- (82) FUHRHOP Ang.Chem. 86 363 (1974)