

Diplomarbeit

Über den Einfluß der gezielten Dotierung auf die elektrischen Eigenschaften substituierter Phthalocyanine und seiner Metallkomplexe.

Durchgeführt von

Hans-Joachim Uth

im

Institut für organische Chemie am Fachbereich 21
der Freien Universität in BERLIN - DAHLEM

Eingereicht im Dezember 1974

Herrn Priv.Doiz.Dr.habil.D.Wöhrle gilt mein Dank für die Überlassung des Themas und die ständige Diskussionsbereitschaft, durch die diese Arbeit gefördert wurde.

Inhaltsverzeichnis

1.	Einleitung und Aufgabenstellung	1
1.1	Symbole und Abkürzungen	2
2.	Theorien der elektrischen Leitfähigkeit in Festkörpern	4
2.1	Das Elektronengasmodell	4
2.2	Das Bändermodell	7
2.2.1	Die ausgezeichneten Fälle des Bändermodells	11
2.2.2	Das Bändermodell und der elektronische Leitungsmechanismus	15
2.2.3	Die Grenzen des Bändermodells	17
2.3	Spezielle Mechanismen zur Erklärung des Ladungstransportes	17
2.3.1	Der Hoppingmechanismus	18
2.3.2	Der Tunnelmechanismus	18
2.4	Die Dotierung von organischen Halbleitern	20
2.4.1	Der Einfluß der Dotierung auf die elek- trische Leitfähigkeit organ.Halbleiter	21
2.4.2	Die Dotierung als charge transfer Wechsel- wirkung	22
2.5	Die thermoelektrischen Effekte	24
2.6	Die raumladungsbegrenzten Ströme	26
2.6.1	Das CHID-LANGMUIR'sche Gesetz	29
2.6.2	Die raumladungsbegrenzten Ströme in Fest- körpern	29
2.6.2.1	Festkörper ohne Haftstellen	29
2.6.2.2	Festkörper mit Haftstellen	30
2.6.2.2a	Flache,monoenergetische Haftstellen	30
2.6.2.2b	Lineare Haftstellenverteilung	32
2.6.2.2c	Exponentielle Haftstellenverteilung	32
2.6.3	Der analytische Aussagewert der Strom- Spannungscharakteristiken	33

2.7	Der Kompensationseffekt	33
3	Beschreibung des Phthalocyaninsystems(Pc)	36
3.1	Der kristalline Aufbau des Pc	37
4	Experimenteller Teil	41
4.1	Darstellung und Modifikationsbestimmung der verwendeten Pc	41
4.1.1	Darstellung der Pc	41
4.1.2	Untersuchung der Modifikationen der syn- thetisierten Metallchelate	48
4.2	Die präoperativen Methoden der Dotierung	50
4.3	Beschreibung der Meßapparatur	54
5	Die experimentellen Ergebnisse	58
6	Interpretation und Diskussion der Ergebnisse	63
6.1	Der Einfluß des Zentralatoms auf die elek- trischen Eigenschaften des Pc-Festkörpers	63
6.1.2	Der Einfluß der Dotierung auf die elektri- schen Eigenschaften von PcH_2 und seine Me- tallchelate	65
6.2	Der Einfluß peripherer Substituenten auf die elektrischen Eigenschaften von PcH_2 , $PcCu$ u. $PcMg$	69
6.2.1	Der Einfluß der Zugabe von o-CA auf die elek- trischen Eigenschaften von substituiertem PcH_2 , $PcCu$ u. $PcMg$	70
6.3	Der Einfluß der Konzentration und Art des Akzeptors auf die elektrischen Eigenschaften von β - PcH_2 u. β - $PcCu$	72
6.4	Der molekulare Mechanismus der Dotierung	72
6.5	Der Mechanismus des Ladungstransportes	79
7	Zusammenfassung	81
	Literaturverzeichnis	85

1. EINLEITUNG UND AUFGABENSTELLUNG

Seit der Entdeckung des Phtalocyanins(Pc) Mitte der dreißiger Jahre wurden zahlreiche Untersuchungen über die elektrischen Eigenschaften des Pc durchgeführt⁽¹⁴⁻¹⁸⁾. Das Pc nimmt bei den organischen Halbleitern eine vergleichbare Stellung ein, wie etwa das Silicium oder Germanium im Falle der anorganischen Halbleiter. Die Aufklärung aller Einflüsse(z.B. Kristallstruktur, Substituenteneinflüsse, Verunreinigungen, mechanische und thermische Belastbarkeit, etc.) auf den Pc-Festkörper sind von großer Wichtigkeit für die Abrundung des Modells des Ladungstransportes in organischen halbleitenden Substanzen.

Über die gezielte Verunreinigung oder Dotierung sind bisher nur einige wenige qualitative Angaben gemacht worden^(16,19,20).

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der gezielten Dotierung von unsubstituiertem und substituiertem metallfreien Pc bzw. einiger Metallchelate. Im Vordergrund stand die Entwicklung und Erprobung geeigneter präoperativer Dotierungsverfahren und die Untersuchung des Einflusses von Elektronenakzeptoren auf die elektrischen Eigenschaften des Pc-Systems. Weiterhin kamen geeignete Synthese- und Reinigungsverfahren zum Erhalt möglichst optimaler Einheitlichkeit und Reinheit der Substanzen zur Anwendung. Aus den Meßergebnissen und den aus ihnen ableitbaren Größen soll versucht werden, ein einfaches Modell zur Erklärung der Verhältnisse in dotierten organischen Halbleitern zu entwerfen.

Zur Durchführung der Messungen wurde eine Zelle entwickelt, die es ermöglicht an einer Probe simultan

Messungen der Dunkelleitfähigkeit, Thermospannung, Strom-Spannungscharakteristik und Gaseffekte bei verschiedenen Drücken und Temperaturen durchzuführen.

1.1 Die verwendeten Abkürzungen und Symbole

h	=	PLANK'sches Wirkungsquantum
k	=	BOLZMANN Konstante
e	=	Elementarladung
m_0	=	Ruhemasse des Elektrons
m^+	=	Effektive Masse des Elektrons
n	=	Anzahl der freien Ladungsträger
a	=	Abmessung des delokalisierten Elektronensystems
μ	=	Beweglichkeiten der Ladungsträger
σ	=	Leitfähigkeit
E	=	Energie
E_F	=	FERMI Energie
E_t	=	Thermische Anregungsenergie
\vec{E}	=	Elektrische Feldstärke
$V(x)$	=	Potentielle Energie
T	=	Absolute Temperatur
W	=	Wahrscheinlichkeit
K	=	Konzentration
Q	=	SEEBECK Koeffizient
Q_c	=	Ladung
t	=	Zeit
C	=	Kapazität
R	=	Widerstand
U	=	Spannung
I	=	Strom
ϵ_0	=	Absolute Dielektrizitätskonstante
ϵ	=	Relative " " "
d	=	Abstand der Elektroden in der Meßzelle

- E_c = Untere Leitungsbandkante
 E_v = Obere Valenzbandkante
MO = molekular orbital
VB = valenz bond
EGM = Elektronengasmodell
BM = Bändermodell
HS = Haftstellen für Ladungsträger
Pc = Phthalocyanin)⁺

)⁺ Phthalocyanin wurde durchgängig vereinfacht als Phthalocyanin geschrieben.

2. THEORIEN DER ELEKTRONISCHEN LEITFÄHIGKEIT IN FESTKÖRPERN

Die Beobachtung eines Stromflusses bei angelegtem elektrischen Feld durch einen Festkörper gestattet allein noch keine Aussage über den molekularen Mechanismus der Leitfähigkeit. Schon frühzeitig wurden jedoch Modelle entwickelt, die den Transport der Ladungsträger durch den Kristall beschrieben. Seit der Entdeckung der Leitfähigkeit organischer Festkörper durch POCCHETTINO ⁽⁸¹⁾ anfang des 20. Jahrhunderts wurden mehrere Modelle der Leitfähigkeit entwickelt. Gemäß der damaligen Kenntnisse von Atom- und Kristallaufbau wurde das Elektronengasmodell (EGM) angewendet, welches auch heute noch einige Erscheinungen einfach und anschaulich zu erklären vermag. Die Entwicklung des Bändermodells (BM) durch BLOCH und LE BRILLOIN und dessen Anwendung auf die anorganischen Halbleiter durch SHOCKLEY in den vierziger Jahren bedeutete eine starke Belebung der Festkörperphysik ⁽²¹⁾.

Eine ganze Reihe von experimentellen Ergebnissen v.a. magnetisches Verhalten von Festkörpern (HALL-Messungen) welche durch das EGM nicht interpretierbar waren, konnten mit Hilfe des Bändermodells gut erklärt werden. Bei organischen Halbleitern mußten weitere Modelle entwickelt werden, da einige Festkörperparameter nicht mehr mit dem Bändermodell erfaßt werden konnten. MANY ⁽²²⁾, ELEY ⁽²³⁾ formulierten für diese Fälle spezielle Mechanismen. (siehe Abschnitt 2.3.1 und 2.3.2)

2.1 Das Elektronengasmodell

Das Elektronengasmodell, ursprünglich entwickelt um die elektrischen und optischen Eigenschaften der Metalle zu erklären, nimmt zum Gegenstand der Untersuchung ein ideales, störungsfreies Kristall von positiven Metallionen.

Die positiven Rumpfe bilden die Gitterbausteine, während die äußeren Valenzelektronen im ganzen Kristall frei beweglich sind. Die Einschränkung der Bewegung wird nur durch die makroskopischen Abmessungen des Kristalls gegeben.

Die Energie dieser freibeweglichen, delokalisierten Elektronen ist im eindimensionalen Fall gegeben: (21,24,25)

$$(2.1) \quad E_n = \left(\frac{h^2}{8m_0 a^2} \right) n^2$$

a = Abmessung des Systems (Vergl. Abb. 2-1); n = Quantenzahl des Zustandes

Da die Energie ΔE_n für den Übergang $n_1 \rightarrow n_2$ umgekehrt proportional zu a , den Abmessungen des äußeren Systems ist, wird ΔE_n ausgesprochen klein. Bei Raumtemperatur sind praktisch alle Energiezustände erlaubt, es liegt eine quasikontinuierliche Verteilung der Elektronen vor. Die Zahl der energetisch möglichen Zustände übersteigt dabei die Zahl der Valenzelektronen.

Einschränkend muß festgestellt werden, daß das EGM dieser Form lediglich bei einwertigen Metallen befriedigende Ergebnisse zeigt. Bereits bei den Übergangsmetallen mit ihrer elektronischen Multipletstruktur muß man der ungehinderten Beweglichkeit der Elektronen ein periodisches Potential der potentiellen Energie $V(x)$ überlagern (26,27). (Abb. 2-1)

Wendet man das EGM auf komplizierte organische Festkörper an, z.B. Proteine, Phtalocyanine, etc. so müßte die periodische Funktion der potentiellen Energie stark verkompliziert werden. Der physikalisch-anschauliche Sinn des EGM wäre dann nicht mehr gewährleistet. Relativ unkompliziert läßt sich aber das EGM auf Polyene und aromatische Moleküle anwenden. Die quantitative Bestimmung der Anregungsenergie E_e für die elektrische Leitfähigkeit kann mit Gl. 2.1 vorgenommen werden. Die Län-

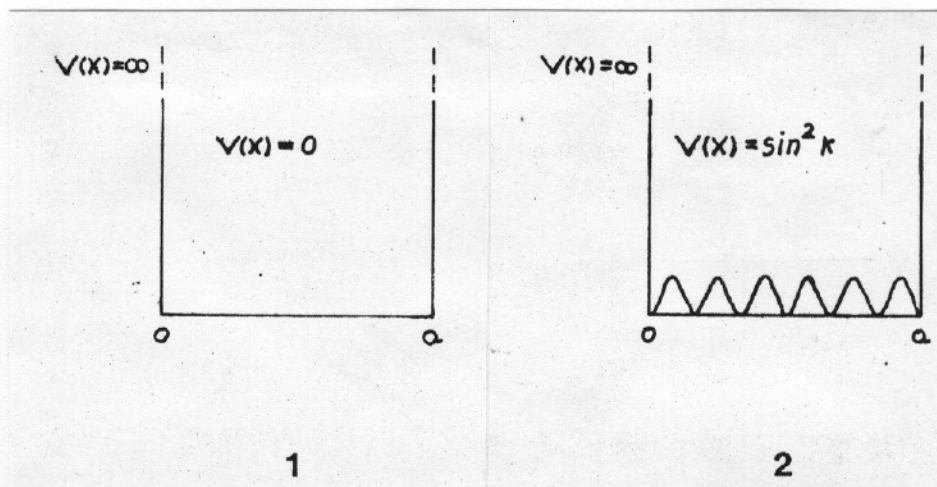


Abb.2-1 Schema des quantenmechanischen Modells des eindimensionalen Potentialkastens.

- (1) Eindimensionaler Potentialkasten mit den Randbedingungen $V(x) = \infty$ außerhalb des Kastens und $V(x) = 0$ innerhalb.
- (2) Eindimensionaler Potentialkasten mit $V(x) = \infty$ außerhalb des Kastens, innerhalb wird $V(x)$ durch eine periodische Funktion $\sin^2 k$ angenähert. $V(x)$ ist die potentielle Energie.

ge a ist hierbei die Länge des konjugierten Systems⁽²⁶⁾. Empirisch findet man den Zusammenhang zwischen der Anzahl der konjugierten π -Elektronen N und der Aktivierungsenergie E_e bei linearen Systemen⁽¹⁶⁾:

$$(2.4) \quad E_e = 19,2 \cdot (N + 1)/N^2 \quad \text{eV}$$

und für zyklische Systeme:

$$(2.5) \quad E_e = 38/N \quad \text{eV}$$

Die Bestimmung der an der Delokalisation beteiligten π -Elektronen kann problematisch sein^(28,82).

Berechnet man E_e für den 38 π -Elektronenaromat PcH_2 so ergibt sich nach Gl. 2.5 für $E_e = 1 \text{ eV}$. Dies steht im Widerspruch zu dem gesicherten experimentellen Ergebnis von $E_e = 1,80 \text{ eV}$. Legt man der Berechnung nach Gl. 2.5

jedoch nur 22 π -Elektronen zugrunde, d.h. bezieht man nur ein anneliertes aromatisches System in die Berechnung mit ein, so ergibt sich für $E_e = 1,73$ eV. Elektronendichteaufnahmen bestätigen die Richtigkeit dieser Annahme⁽²⁹⁾. (siehe Abb. 3-2 in Abschnitt 3.1)

2.2 Das Bändermodell

Das Bändermodell (BM) umfaßt die Beziehung der Kristallbausteine (Atome, Moleküle) im makroskopischen Kristall. Gehen bei der Bestimmung der elektrischen Eigenschaften nach dem EGM typische Molekülparameter ein, so werden nach dem BM wichtige Kristalldaten zugrunde gelegt. Die Entwicklung des BM ist von zwei unterschiedlichen Ansätzen bestimmt worden. Einerseits die Anwendung einer modifizierten MO-Methode durch BLOCH, andererseits der Ansatz LE BRILLOINS vom Standpunkt der VB-Methode. Ersterer soll etwas ausführlicher behandelt werden. Nähert man zwei isolierte Atome vom unendlichen Abstand auf 1, der Abstand der maximalen Überlappung der Ψ -Funktionen, so spalten sich die diskreten Energieeigenwerte der isolierten Atome nach den Gesetzen der Quantenmechanik auf^(24,30). (Abb. 2-2)

Der Grad der Aufspaltung ist direkt abhängig von dem Maß der Überlappung der Atomfunktionen und somit vom Abstand 1. Liegt ein dreidimensionaler Festkörper vor so tritt der einzelne Kristallpartner mit allen ihn umgebenden Partnern in Wechselwirkung, d.h. jedes weitere Atom im Kristall trägt zur Aufspaltung der diskreten Atomniveaus bei. Je geringer die Wechselwirkung zwischen den Atomen, um so geringer die Aufspaltung der Energieeigenwerte. (Abb. 2-3)

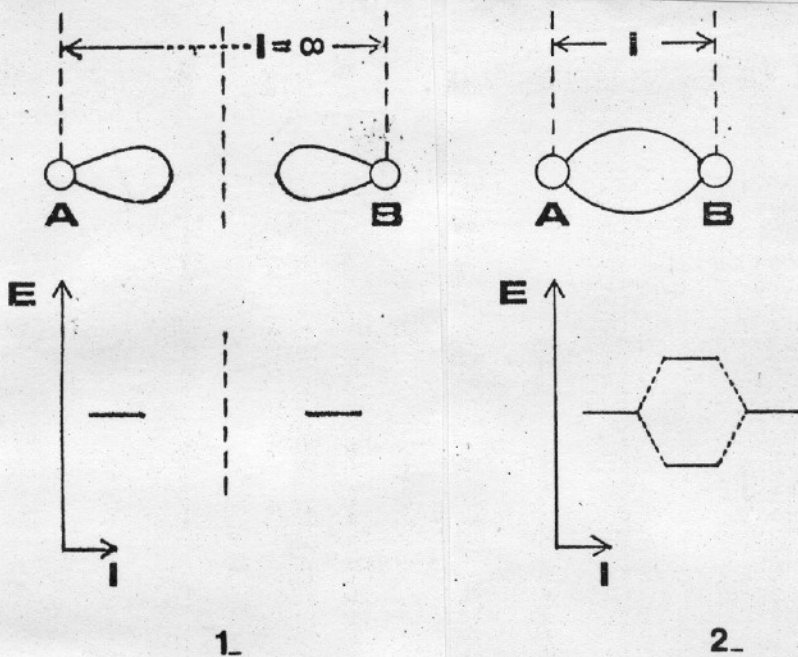


Abb.2-2 Modell der Energieeigenwertaufspaltung

A und B stellen zwei gleichwertige Atome mit einem Energieniveau dar.

- (1) Der Abstand l der Atome ist unendlich, die Atomeigenfunktionen ψ überlappen nicht. Keine Aufspaltung der diskreten Energieniveaus.
- (2) Der Abstand l ist der Abstand der maximalen Überlappung der ψ -Funktionen. Die Energieniveaus spalten auf.

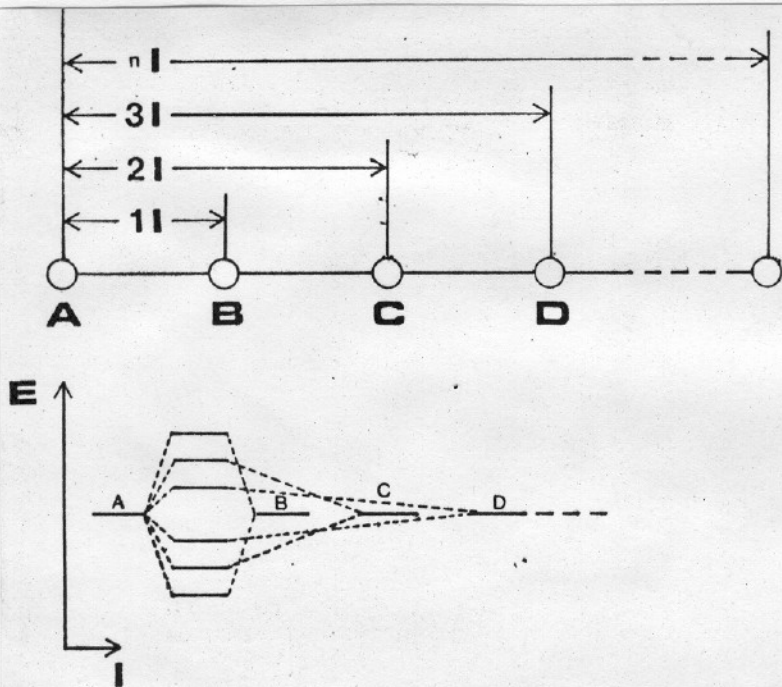


Abb.2-3 Die Aufspaltung der Energieeigenwerte im eindimensionalen Kristall

In Bezug auf das Atom A nimmt die Wechselwirkung der Atomorbitale mit der Reihenfolge B, C, D.... ab. (Der Abstand l wird größer) Die Aufspaltung der diskreten Eigenwerte von A ist durch B maximal, C, D.... spalten immer weniger auf.

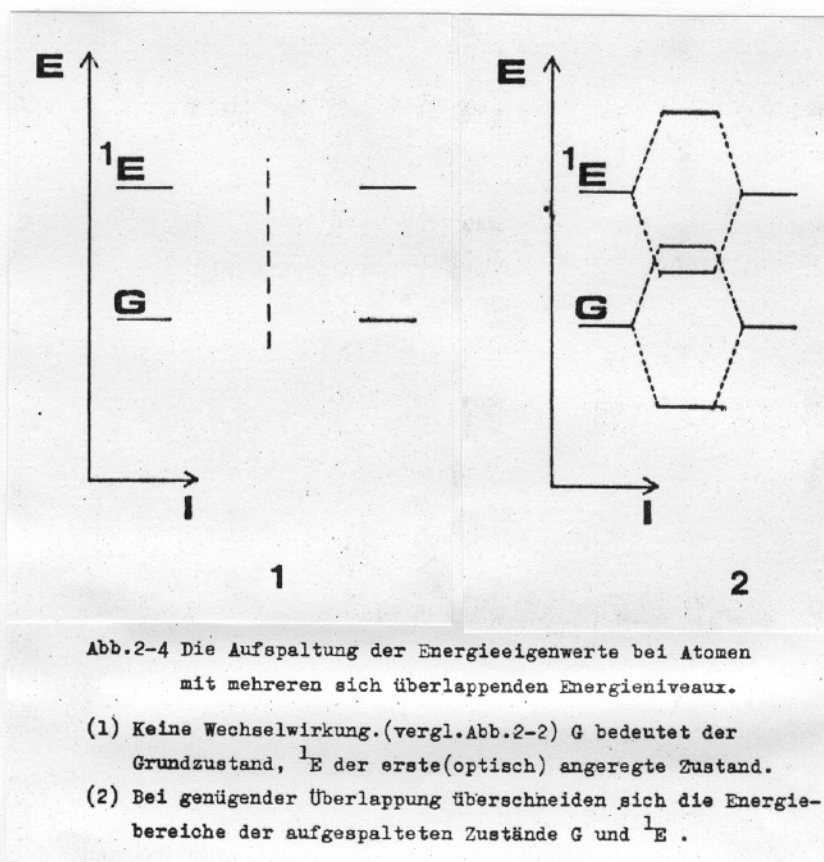


Abb.2-4 Die Aufspaltung der Energieeigenwerte bei Atomen mit mehreren sich überlappenden Energieniveaux.

- (1) Keine Wechselwirkung. (vergl. Abb.2-2) G bedeutet der Grundzustand, 1E der erste (optisch) angeregte Zustand.
- (2) Bei genügender Überlappung überschneiden sich die Energiebereiche der aufgespaltenen Zustände G und 1E .

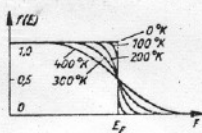
Die maximale Aufspaltung wird durch die unmittelbaren Kristallnachbarn festgelegt. Mittelt man über n Atome im Kristall so erfährt jeder Energieeigenwert, der im Kristallverband in Wechselwirkung treten kann, eine n -fache Entartung. Da n in der Regel sehr groß ist, werden die Unterschiede der Energieeigenwerte sehr klein, man spricht von quasikontinuierlichen Bändern. Erweitert man die oben gemachte Betrachtung dadurch, daß jedem Atom nicht nur ein Eigenwert, der im Kristallverband in Wechselwirkung tritt zugestanden wird, sondern mehrere, so erfahren alle Werte eine Aufspaltung. Es gilt sinngemäß das oben Ausgeführte. Durch die mehr oder minder starke Aufspaltung der einzelnen Niveaus kann es zu Überlappungen der Bänder kommen. (Abb. 2-4)

Das bis hierher am Beispiel der atomaren Bausteine des

Kristalls gesagte gilt sinngemäß auch für Molekulkristalle. Die Bänderstruktur ergibt sich dann aus der Wechselwirkung der Molekülzustände.

Zur Erklärung der elektrischen, thermischen und magnetischen Eigenschaften der Festkörper ist die Verteilung und das Verhalten der Ladungsträger (Elektronen, Defektelektronen, Exitonen, Polaronen etc.) in den Bändern sehr wichtig. Exemplarisch soll dies an den Elektronen unternommen werden. Elektronen besitzen einen Spin und sind deshalb Fermionen, d.h. bei der Verteilung der Elektronen auf die quasikontinuierlichen Niveaus der Bänder ist das PAULI-Prinzip zu berücksichtigen ⁽²⁵⁾.

Bei $T = 0^\circ \text{K}$ sind die Zustände der Bänder mit je zwei Elektronen (antiparalleler Spin) von "unten" her aufgefüllt. Die Demarkationslinie zwischen dem letzten besetzten - und dem ersten unbesetzten Niveau ist das FERMI-niveau E_F . Bei Temperaturerhöhung "weicht" diese scharfe Grenze E_F auf, die Elektronen können Zustände mit höheren Energien als E_F besetzen. Die Verteilung der FERMI-DIRAC Statistik (Abb. 2-5) gilt bei niedrigen Temperaturen und geht bei Raumtemperatur in die MAXWELL-BOLTZMANN-Statistik über ⁽²⁵⁾.



$$f(E) = \frac{1}{\exp(E - E_F / kT) + 1}$$

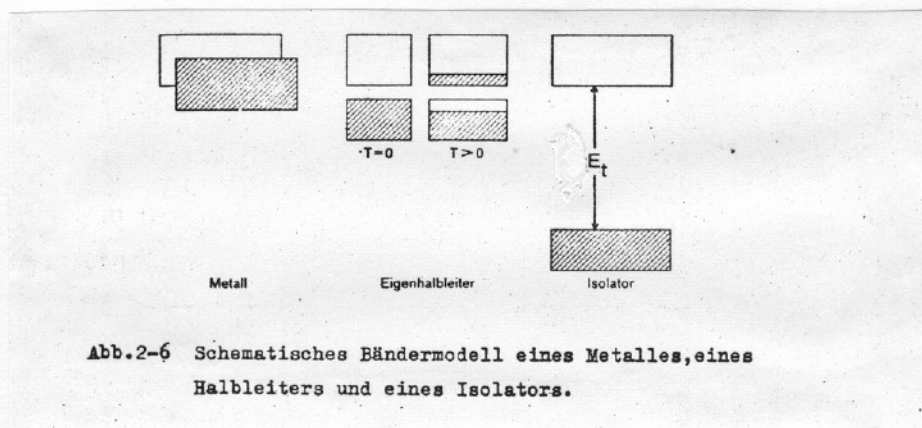
Abb.2-5 Verteilungsfunktion von FERMI und DIRAC für verschiedene Temperaturen.

Verteilung der Elektronen auf die Energiezustände der Bänder. E_F kennzeichnet die Demarkationslinie zwischen besetzten- und unbesetzten Zuständen bei $T = 0^\circ \text{K}$ (14,31)

Die FERMikante E_F ist keine Konstante sondern variiert mit äußeren Bedingungen z.B. der elektrischen Feldstärke \vec{E} (siehe Abschnitt 2.6).

2.2.1 Die ausgezeichneten Fälle des Bändermodells

Abb. 2-6 zeigt die drei ausgezeichneten Fälle, die aus den Bandstrukturen von Festkörpern konstruiert werden können.



I. Ist die Wechselwirkung der Kristallbausteine so stark, daß die Entartung der Energieniveaus zu breiten Bändern führt, die sich ganz oder teilweise überlappen, so liegt ein metallischer Festkörper vor. Elektronische Leitung findet bei allen Temperaturen statt.

II. Die Eigenhalbleiter besitzen zwischen dem Valenzband (in Abb. 2-6 schraffiert) und dem Leitungsband eine verbotene Zone. Diese stellt einen Potentialwall mit der Höhe E_t dar, der bei einigen kT liegt. Um Ladungsträger zu erzeugen, müssen Elektronen vom Valenzband ins Leitungsband übergehen. Die Zahl der Elektronen, die das

verbotene Band überqueren können ist stark temperaturab-

verbotene Band überqueren können ist stark temperaturabhängig.

III. Die Isolatoren besitzen einen derart hohen Potentialwall zwischen dem Valenz- und Leitungsband, daß E_t bei keiner sinnvollen Temperatur mehr aufgebracht werden kann. Es ist keine elektronische Leitung mehr möglich.

Die halbleitenden Festkörper unterteilt man in zwei Hauptgruppen, die Eigenhalbleiter und die Störstellenhalbleiter. Die EIGENHALBLEITER sind durch eine relativ schmale verbotene Zone charakterisiert. Die Größenordnungen liegen etwa zwischen 0,7 eV bei Germanium und 1,8 eV bei Anthracen und β -PcH₂. Elektrische Leitfähigkeit liegt nur vor, wenn bei genügender thermischer Energie Elektronen vom Valenzband ins Leitungsband promovieren können. Im Valenzband entsteht dadurch eine positiv geladene Lücke, ein Defektelektron, welches sich zum Elektron komplementär verhält. Beide Ladungsträger sind für den Stromfluß verantwortlich. Die Anzahl der erzeugten Ladungsträger n_o ist von der Temperatur exponentiell abhängig (17,18):

$$(2.2) \quad n_o = a \exp(-E_t/2kT) \quad \text{cm}^{-3}$$

a ist die Proportionalitätskonstante, E_t ist die Energie des Übergangs vom Valenz- ins Leitungsband.

Die spezifische Leitfähigkeit σ_D ist der Menge der Ladungsträger n und deren Beweglichkeit μ direkt proportional.

$$(2.3) \quad \sigma_D = e(n_+ \mu_+ + n_- \mu_-) \quad \text{cm}^{-1} \Omega^{-1}$$

Die Indices + und - beziehen sich auf das Vorzeichen der Ladungsträger. Die Anregung der Elektronen im Valenzband zum Übergang ins Leitungsband kann auch durch elektrische oder optische Energie erfolgen.

Die STÖRSTELLENHALBLEITER sind durch Akzeptor-bzw. Donatorniveaus in der verbotenen Zone zwischen Valenz- und Leitungsband charakterisiert. (Abb.2-7)

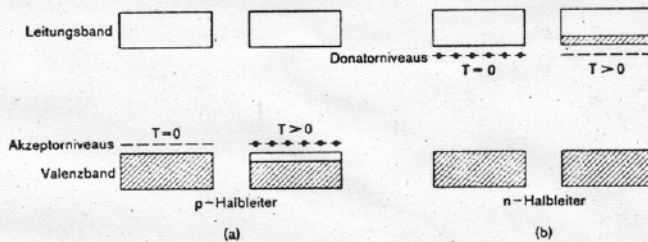


Abb.2-7 Schematisches Bändermodell eines p-(a) und n-Störstellenhalbleiters(b)

- (a) p-Leiter; die Elektronen aus dem Valenzband gehen auf die Akzeptorniveaus über, es entstehen Defektelektronen, die im Valenzband beweglich sind.
- (b) n-Leiter; bei genügender Temperatur gehen Elektronen von den Donatorniveaus ins Leitungsband über.

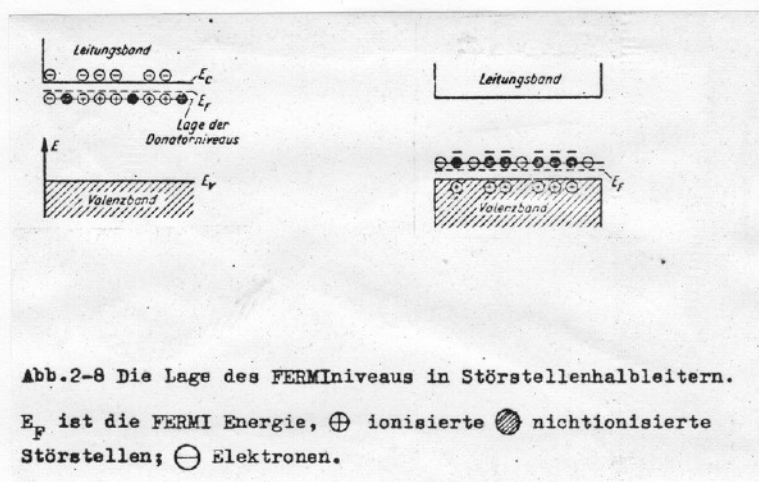
Dadurch können Isolatoren mit relativ großen verbotenen Zonen zu Störstellenhalbleitern werden. Die Generation der Elektronen findet auf- bzw. von diesen Niveaus statt. Zum Unterschied zu den Eigenhalbleitern treten bei den Störstellenhalbleitern keine Elektron-Defektelektron Paare auf. Wird z.B. von einem Donatorniveau ein Elektron ins Leitungsband promoviert, so entsteht auf dem Donatorplatz eine positive Ladung, die relativ unbeweglich ist. In der Regel besitzen die Zustände auf den Donatorplätzen nur schwache Wechselwirkung untereinander. Daraus resultieren sehr schmale Bänder, in denen die Beweglichkeit der Ladungsträger verschwindend gering ist. Der Ladungstransport in den Donatorbändern ist deshalb gegenüber dem Ladungstransport im Leitungsband vernachlässigbar.

Diese Näherung ist abhängig von der Konzentration des Dotierungsmittels. Wird die Anzahl der Donoratome groß, so, homogene Verteilung vorausgesetzt, nimmt auch die Wechsel-

wirkung zwischen jenen zu, was zu breiteren Bändern führt. Die Beweglichkeit der Ladungsträger im Donorband ist dann nicht mehr vernachlässigbar.

Sinngemäß gilt das oben Ausgeführte auch für die Akzeptorniveaus und deren Beziehung zum Valenzband.

Die Lage des FERMI-Niveaus E_F bei Störstellenhalbleitern ist von der energetischen Lage der Akzeptor- bzw. Donator-niveaus abhängig. (Abb.2-8)



Analog Gl.2-2 kann für die Temperaturabhängigkeit der Ladungsträgererzeugung bei Störstellenhalbleiter geschrieben werden: n-Leiter

$$(2.6) \quad n = \alpha \exp(E_C - E_F) / kT \quad \text{cm}^{-3}$$

und für p-Leiter: (17)

$$(2.7) \quad p = \alpha' \exp(E_F - E_V) / kT \quad \text{cm}^{-3}$$

n, p sind die Anzahl der Elektronen- bzw. Defektelektronen, die bei gegebener Temperatur T im Leitungs- bzw. Valenzband frei beweglich sind; α, α' sind Konstanten, die die effektiven Massen der Ladungsträger beinhalten.

Ist die Anzahl der freien Elektronen n gleich der Anzahl der Defektelektronen p und, setzt man in erster Näherung die effektiven Massen der Ladungsträger gleich, so liegt der Fall eines Eigenhalbleiters vor. Dort erzeugt ein promovierendes Elektron stets ein Defektelektron im Valenzband. Mit Gl. 2.6 und Gl. 2.7 ist $E_c - E_F = E_F - E_v$ und daraus $E_F = (E_c - E_v)/2$; E_F liegt bei Eigenhalbleitern genau in der Mitte zwischen oberer Valenzbandkante (E_v) und unterer Leitungsbandkante (E_c).

Bei Störstellenhalbleitern sind die E_F -Niveaus bei hundertprozentiger Ionisierung mit den Akzeptor- bzw. Donatorniveaus identisch. Das FERMI-Niveau wandert je nach dem Ionisierungsgrad in Richtung auf die Akzeptor- bzw. Donatorniveaus. (Vergl. Abschn. 2.6)

2.2.2 Das Bändermodell und der elektronische Leitungsmechanismus

Die Voraussetzung der elektrischen Leitfähigkeit ist die Anwesenheit von Ladungsträgern. Diese können prinzipiell aus dem Kristall selbst stammen, oder durch die angelegte Elektrode induziert werden. Als energetische Anregungsformen für die Ladungsträgergeneration in Festkörpern können elektrische Felder, Strahlung oder thermische Energie dienen.

Die Dunkelleitfähigkeit σ_D wird bei thermischer Anregung durch eine Zweikonstantenbeziehung hinreichend genau beschrieben^(16,17,18) (Vergl. aber Abschn. 2.7)

$$(2.8) \quad \sigma_D = \sigma_0 \exp(-E_t/2kT) \quad \text{cm}^{-1} \Omega^{-1}$$

σ_0 ist die Dunkelleitfähigkeit bei $1/T = 0^\circ\text{K}$ (extrapoliert) und $E_t/2$ die Aktivierungsenergie der Ladungsträgergeneration.

In Gl.2.8 ist die Zunahme der Leitfähigkeit ausschließlich mit der Zunahme der freien Ladungsträger n_0 nach Gl.2.2 verknüpft. Als weiterer Faktor der Leitfähigkeit nach Gl.2.3 tritt die Beweglichkeit μ auf. Gegenüber der exponentiellen Temperaturabhängigkeit von n_0 ist die Temperaturabhängigkeit von μ linear, und somit in erster Näherung vernachlässigbar⁽¹⁷⁾.

$$(2.9) \quad \mu = (De)/kT \quad \text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{sec}^{-1}$$

D steht für den Diffusionskoeffizienten.

In Gl.2.8 ist die Beweglichkeit μ in die Konstante σ_0 mit einbezogen:

$$(2.10) \quad \sigma_0 = e n_c \mu_0$$

n_c ist die bei $1/T = 0$ vorhandenen freien Ladungsträger (die maximal mögliche Anzahl) und μ_0 die Beweglichkeit derselben.

In Festkörpern existieren eine Reihe von spezifischen Faktoren, die die Beweglichkeit der Ladungsträger stark beeinflussen können. Die thermische Geschwindigkeit von Elektronen bei Raumtemperatur beträgt etwa 10^5 cm sec^{-1} .

Demgegenüber stehen im Festkörper freie Weglängen von ca. 0,1 bis 10^4 \AA bevor ein Elektron im Gitter in Wechselwirkung tritt. Die Ursachen dieser Wechselwirkungen sind in Kristallfehlstellen, Versetzungen, Verunreinigungen, etc. zu suchen. Diese Einflüsse wirken sich alle Beweglichkeits-hindernd aus. Die Wechselwirkungen sind eine direkte Funktion der Geschwindigkeit der Elektronen. Ist die Geschwindigkeit groß gegenüber der Periode der Gitterschwingung, tritt das Gitter als stationäre Störstelle auf, ist die Geschwindigkeit der Periode der Gitterschwingung vergleichbar, so begleitet eine Gitterdeformation das wandernde Elektron, es tritt eine permanente Störung auf. Die Geschwindigkeit der Elektronen wird drastisch reduziert. Die beschriebenen

en wandern Gitterdeformationen werden auch als Polaronen bezeichnet. Die Einschränkung der Beweglichkeit kann soweit führen, daß trotz thermischer Aktivierungsenergien von einigen zehntel Elektronenvolt, also genügender Ladungsträger, sehr geringe Leitfähigkeiten vorliegen. (besonders bei vielen Polymeren)

2.2.3 Die Grenzen des Bändermodells

Bei der Ableitung der Bänderstruktur für Festkörper wurden Vereinfachungen wie Einelektronennäherung (MO-Methode), kleine Wechselwirkung zwischen Elektronen und Gitterbausteinen, gemacht, die in der Realität nur von wenigen Festkörpern erfüllt werden.

Für Breitbandtypen, deren Leitungsband um erhebliches breiter ist als die thermischen Energie bei Raumtemperatur, gilt als Grenze der Anwendbarkeit des BM die Beweglichkeiten: $\mu < 100 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ sec}^{-1}$, für Schmalbandtypen, deren Bandbreite bei einigen kT liegt, etwa $\mu \sim 0,1 \text{ bis } 10 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ sec}^{-1}$. (15) Werden diese Grenzwerte überschritten, kann die Wechselwirkung nicht mehr als klein angesehen werden, da die Geschwindigkeiten der Elektronen vergleichbar der Periode der Gitterschwingung werden. (Vergl. Absch. 2.7)

2.3 Spezielle Mechanismen zur Erklärung des Ladungstransportes

Unter den organischen Halbleitern existiert eine große Zahl von Festkörpern, die trotz sehr kleiner Beweglichkeiten der Größenordnung $10^{-4} \text{ bis } 10^{-9} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ sec}^{-1}$, eine recht gute Dunkelleitfähigkeit zeigen. Da bei derart geringen Beweglichkeiten das BM nicht mehr anwendbar ist, werden für diese Fälle im wesentlichen zwei Mechanismen, Hoppingmechanismus und Tunnelmechanismus, diskutiert.

2.3.1 Der Hoppingmechanismus

Um die extrem geringen Beweglichkeiten mancher organischer Halbleiter theoretisch zu erklären, nimmt man einen speziellen diskontinuierlichen Sprungvorgang an. Unter bestimmten Einfangbedingungen^(32,33,14) werden Ladungsträger in der durch die eigene Ladung erzeugten Gitterdeformation festgehalten. Aus diesen Zuständen sind durch Aufnahme von thermischer Energie in Multiphononenprozessen aktivierte Sprünge möglich. Die Beweglichkeit stellt somit einen aktivierten Prozess dar, und wird stark temperaturabhängig. (Abb.2-9)

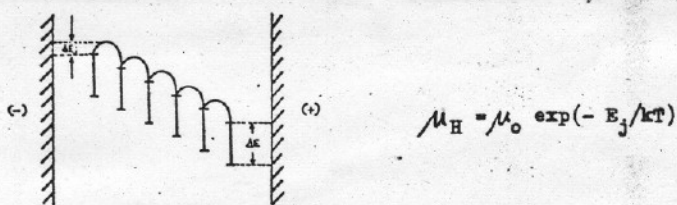


Abb.2-9 Schema des Hopping-Mechanismus

Der Ladungsträger benötigt ΔE um in eine Gitterdeformation zu springen (thermische Aktivierung). Danach muß zusätzlich ΔE_j aufgebracht werden, um den diskontinuierlichen Sprung zum Nachbarmolekel auszuführen. Die Beweglichkeit ist ein aktivierter Prozess. μ_H ist die Beweglichkeit der in der Gitterdeformation haftenden Ladungsträger, μ_0 ist die Beweglichkeit der freien Ladungsträger.

Auf grund der Diskontinuität der Sprünge tritt beim Hoppingmechanismus kein HALL-Effekt auf. Der Anwendungsbereich ist durch hohe Mobilitäten $\mu > 10^2 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ sec}^{-1}$ und einem Abstand von kleiner als 10 \AA zwischen den Sprungnachbarn begrenzt.

2.3.2 Der Tunnelmechanismus

Sind die Kristallbausteine durch hohe Potentialwälle, die durch thermische Anregung nicht mehr überbrückt

werden können getrennt, so kann von dem angeregten Niveau des einen Bausteins ein Übergang auf freie Plätze des gleichen Therms beim Nachbarmolekül durch Tunnelung erfolgen. (Abb. 2-10) Die Wahrscheinlichkeit des Übergangs ist⁽¹⁵⁾:

$$(2.11) \quad W_T = D_w Z \quad \text{sec}^{-1}$$

W_T ist die Wahrscheinlichkeit des Übergangs pro Sekunde, D_w der Durchlässigkeitskoeffizient und Z die Anzahl der Stöße der Elektronen an den Potentialwall pro Sekunde. W_T liegt in der Größenordnung von etwa 10^{11} bis 10^{14} sec^{-1} .

Die Wahrscheinlichkeit W_G der Rückkehr des Elektrons vom angeregten Zustand in den Grundzustand ist umgekehrt proportional zur Lebensdauer t_0 des angeregten Zustandes.

$$(2.12) \quad W_G = 1/t_0 \quad \text{sec}^{-1}$$

Aus Fluoreszenzmessungen ergibt sich für t_0 etwa 10^{-8} sec , und mit Gl. 2.11 und Gl. 2.12:

$$(2.13) \quad W_T/W_G \sim 10^3 - 10^6$$

Die Tunnelwahrscheinlichkeit ist 10^3 bis 10^6 mal größer als die Rückkehr des angeregten Elektrons in den Grundzustand^(15,14).

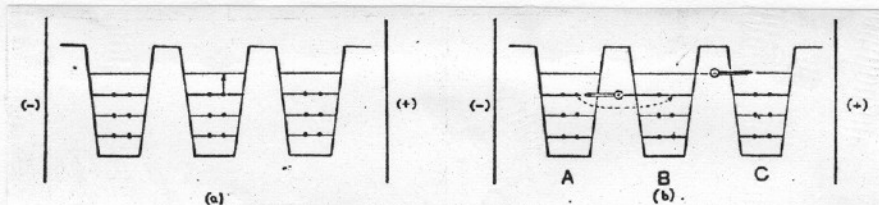


Abb. 2-10 Schematische Darstellung des Tunnelmodells

- (a) Anregungsschritt: Ein Elektron geht vom Grundzustand in den angeregten Zustand über.
- (b) Tunnelprozess: Angeregtes Elektron von B tunnelt zum Nachbarmolekel C. Der durch die Anregung frei gewordene Platz in B wird durch ein Elektron auf gleichem Energieniveau von A aufgefüllt. Dies entspricht einer Tunnelung eines Defektelektrons von B nach A.

Ein angeregtes Elektron kann mehrere Moleküle durchtunneln. Wird der Abstand im Kristall zwischen den Molekülen größer als 10 \AA nimmt der Durchlässigkeitskoeffizient D_w stark ab, so daß die Tunnelungswahrscheinlichkeit W_T unter den Wert von W_G fällt und somit der Prozess der Rückkehr vom angeregten Zustand in den Grundzustand wahrscheinlicher wird.

Das Tunnelmodell versagt in der Erklärung der unterschiedlichen Beweglichkeiten von Elektronen und Defektelektronen. Da mit steigender Temperatur die Anzahl der angeregten Zustände zunimmt, sollten die Beweglichkeiten ebenfalls mit der Temperatur ansteigen. Dies steht im Widerspruch zur experimentellen Beobachtung. (vergl. Gl. 2.9)

Die Grenzen der Anwendbarkeit der verschiedenen Modelle des Ladungstransportes sind nicht scharf zu ziehen, oft lassen sich die experimentellen Beobachtungen nur durch eine Kombination der Modelle hinreichend erklären. Werden die Ladungsträger durch Strahlung erzeugt, diskutiert man den Excitonen-Mechanismus, auf den hier nicht näher eingegangen werden soll, da er nur die Ladungsträgererzeugung beschreibt, nicht aber den Transport derselben im Festkörper.

2.4 Die Dotierung von organischen Halbleitern

Gezielte Verunreinigung von Eigenhalbleitern und Isolatoren beeinflussen spezifisch die elektrischen Eigenschaften. Dieser Effekt ist abhängig von der spezifischen Art des Eigenhalbleiters und des Dotierungsmittels.

Bei den bekannten anorganischen Halbleitern Germanium und Silizium werden zur Produktion von p-Leitern die Akzeptoren Indium und Bor, bei n-Leitern die Donorelemente Arsen und Phosphor benutzt. Der Gitteraufbau des Germanium- bzw.

Silizium Kristalls wird durch diese Atome kaum gestört.

(Tab. 2-1)

Tab.2-1 Atomradien einiger anorganischer Halbleiterelemente. (Angaben in Å)⁽³⁹⁾

Akzeptoren	Halbleiter	Donatoren
In	Ge	As
1,62	1,22	1,21
B	Si	P
0,88	1,17	1,10

Es bleibt die Bänderstruktur des Halbleiterkristalls erhalten, und es treten echte Akzeptor- und Donatorniveaus auf. Bei den organischen Halbleitern jedoch liegen als Kristallbausteine große, elektronenreiche oft aromatische Moleküle vor. Die Dotierung erfolgt mit kleinen Akzeptormolekülen. (vergl. Abschn. 4.2) Die Störung des Gitteraufbaus organischer Halbleiter ist deshalb sehr stark von der Konzentration des zugesetzten Akzeptors abhängig. Da die Wechselwirkung der Kristallpartner ohnehin nicht sehr stark ist, was seinen Ausdruck in schmalen Leitungsbändern findet, kann bei hohen Konzentrationen des Akzeptors eine starke Störung des Kristallaufbaus erfolgen und die Leitfähigkeit vermindert werden.

2.4.1 Der Einfluß der Dotierung auf die elektrische Leitfähigkeit organischer Halbleiter

Die Dotierung von organischen Halbleitern mit Elektronenakzeptoren erhöht in der Regel die Konzentration der Defektelektronen p . Die Energielücke des Eigenhalbleiters ist groß gegenüber des Akzeptorabstandes in Bezug auf die Valenzbandkante. Bei gegebener Temperatur T ist die Anzahl der freien Ladungsträger p nach Gl. 2.7 gegenüber der des Eigenhalbleiters vergrößert.

Die Abhängigkeit der Dunkel-Leitfähigkeit von der Konzen

Die Abhängigkeit der Dunkelleitfähigkeit von der Konzentration K des zugesetzten Dotierungsmittels wird empirisch gefunden zu: ⁽³⁵⁾

$$(2.14) \quad \sigma_D = a K^b \quad \text{cm}^{-1} \Omega^{-1}$$

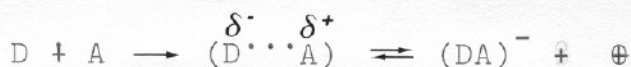
a, b sind substanzspezifische Konstanten. Gl. 2.14 ist nur in einem bestimmten Konzentrationsbereich gültig ⁽³⁴⁾. Die Beweglichkeit der Ladungsträger wird bei kleinen Konzentrationen des Akzeptors nur wenig beeinflusst ⁽³⁵⁾.

2.4.2 Die Dotierung und Charge-transfer Wechselwirkung

Bei höheren Dotierungskonzentrationen kann die Störung des Gitteraufbaus des organischen Molekülkristalls nicht mehr vernachlässigt werden. Daraus resultieren für den dotierten organischen Halbleiter veränderte Bänderstrukturen.

Vergleicht man den Kristallaufbau der dotierten anorganischen Halbleiten mit dem der organischen Halbleiter so würde bei analogem Aufbau ein Kristall mit großen Lücken entstehen. (Abb. 2.11)

Die Kristallpartner im organischen Festkörper, Donatoren und Akzeptoren können zu charge-transfer-Komplexen zusammentreten. ⁽³⁸⁾ Bei diesen Komplexen findet eine Elektronenübertragung vom Donator (z.B. organischer, aromatischer Makrocyclus) zum Akzeptor statt.



D = Donator, A = Akzeptor

Die verbleibende positive Ladung trägt zum Ladungstransport bei. Das Energieeigenwertmuster des Donators wird durch die charge-transfer-Wechselwirkung verändert. Vergleicht man z.B. Benzol mit seiner UV-Absorption

$\lambda_{\text{max}} = 254 \text{ nm}$ und den Benzol/o-Chloranil charge-transfer-Komplex $\lambda_{\text{max}} = 347 \text{ nm}$ so beobachtet man eine lang-

fer-Komplex $\lambda_{\max} = 347 \text{ nm}$ so beobachtet man eine langwellige Verschiebung von 93 nm, was einer Energie von 1,3 eV entspricht⁽³⁸⁾.

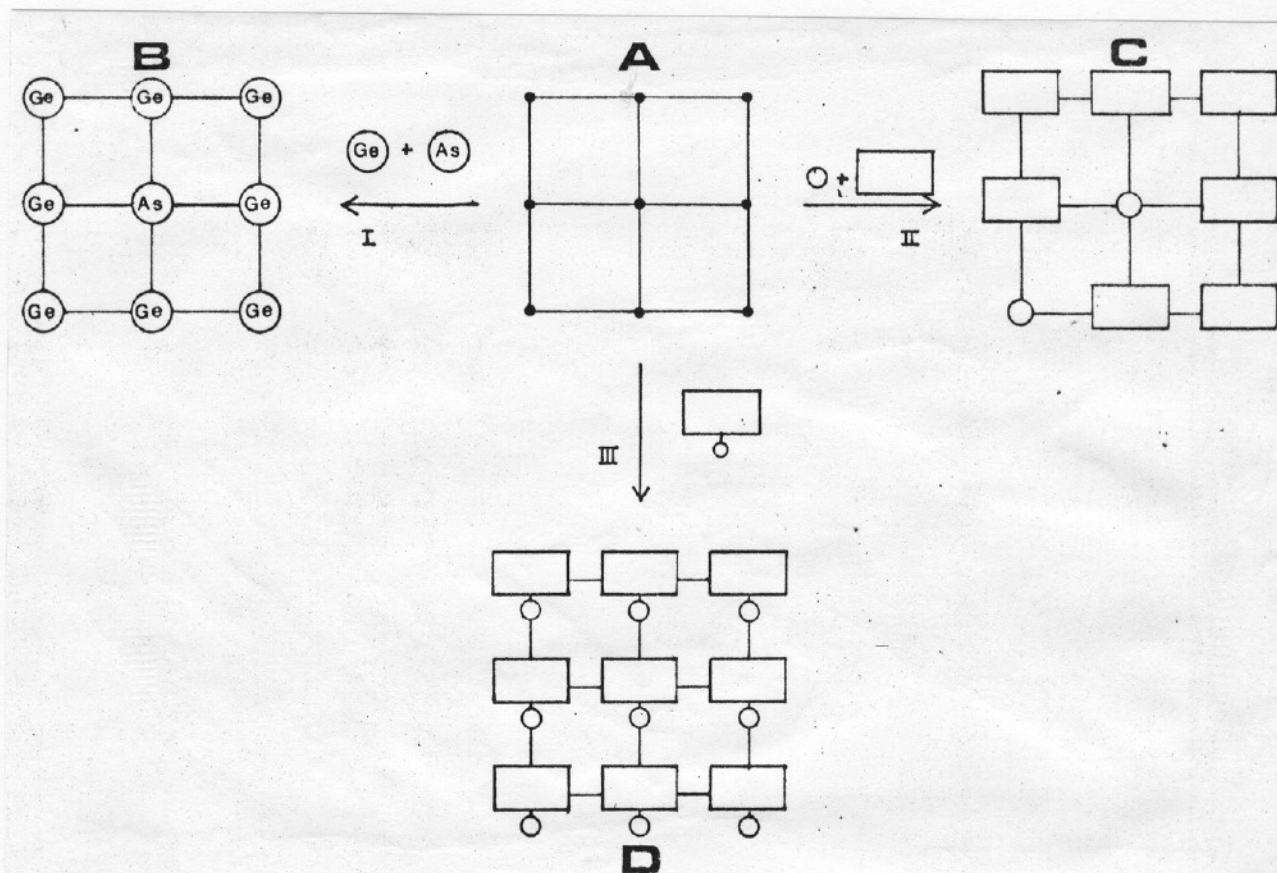


Abb.2-11 Schematische Übertragung des Modells anorganischer Störstellenhalbleiter auf dotierte organische Halbleiter.

A stellt das abstrakte mathematische Punktgitter dar, dessen Punkte mit realen Kristallbausteinen versehen werden.

I Die Punkte von A werden mit Germanium- und Arsenatomen bestückt. Das Germaniumkristall wird durch den Einbau der Arsenatome nicht wesentlich gestört. (B)

II Die Punkte von A werden mit organischen Gitterbausteinen besetzt. sind die großen aromatischen Donatoren und die kleinen Aczeptormolekel. Der Gitteraufbau ist stark gestört. (C)

III Acceptor und Donator formieren einen charge-transfer Komplex, der als Kristallbaustein auftritt. Es entsteht ein Eigenhalbleiter mit regelmäßigem Gitterbau. (D)

stellt den charge-transfer Komplex dar.

Die Energieeigenwerte des Donors werden zu geringeren Werten verschoben. Treten diese charge-transfer-Komplexe als Gitterbausteine auf, so wirkt sich die günstige Energieeigenwertaufspaltung auf die Bänderstruktur des Festkörpers aus. Bei genügender Wechselwirkung können energiegünstige Bänder erwartet werden.

In der Tat gehören die charge-transfer-Komplexe zu den besten organischen Halbleitern⁽³⁶⁾: TCNQ/Triethylamin-komplex $\sigma_{298} = 4,0 \text{ cm}^{-1} \Omega^{-1}$, und TCNQ/Chinolin $\sigma_{298} = 100 \text{ cm}^{-1} \Omega^{-1}$ (37).

Der Übergang vom Störstellenhalbleiter mit mehr oder weniger gestörter Gitterstruktur zum charge-transfer-Eigenhalbleiter ist eine Frage des Molverhältnisses von Akzeptor und Donator.

Während Dotierungsmittel spezifisch wirken und zur gezielten Ladungsgeneration beitragen, müssen unspezifische Verunreinigungen als Störstellen im Gitter betrachtet werden. Je nach Art können Verunreinigungen als Haftstellen für Majoritätsträger auftreten und die Beweglichkeit derselben drastisch reduzieren. Dies führt zur verminderten Dunkelleitfähigkeit.

2.5 Die thermoelektrischen Effekte

Werden die Enden eines elektrischen Leiters oder Halbleiters auf verschiedenen Temperaturen gehalten, so entsteht eine Thermospannung, deren Größe direkt proportional der Temperaturdifferenz ist.⁽¹⁸⁾

$$(2.15) \quad U = Q \Delta T \quad \text{Volt}$$

$\Delta T = T - T_0$ worin T_0 das kältere Ende des Leiters ist. Q ist eine materialspezifische Konstante, der SEEBECK-Koeffizient.

Qualitativ läßt sich die Thermospannung dadurch deuten, daß die Elektronen am heißen Ende eine höhere kinetische Energie besitzen als die Elektronen am kälteren Ende. Sie fließen längs des Leiters zum kälteren Pol ab. Zurück bleiben die positiv geladenen Rumpfe, es baut sich ein elektrisches Potential auf. Im Falle der elektronischen Leitfähigkeit (n-Leiter) trägt das kalte Ende eine negative-, das heiße Ende eine positive Ladung. Die auftretende Potentialdifferenz erzeugt, ist eine bestimmte Größe erreicht, einen Elektronenstrom, der dem Elektronenstrom der durch die Temperaturdifferenz entsteht entgegengerichtet ist. Es stellt sich ein stationärer Zustand ein. Metalle, deren Elektronengeschwindigkeiten nur sehr wenig von der Temperatur abhängen, besitzen verschwindend geringe Volumethermospannung. Sind mehrere Leiter zu einem Kreis zusammengeschlossen, und werden die Verbindungsstellen auf unterschiedlichen Temperaturen gehalten, so tritt zur Volumethermospannung eine zusätzliche Kontaktthermospannung auf. Die Ursache hierfür ist in der unterschiedlichen Lage der Valenz- und Leitungsbänder und deren spezifische Verformung in der Kontaktsituation zu suchen. (Vergl. Abschn. 2.6, Abb. 2-13)

Halbleiter besitzen eine starke Temperaturabhängigkeit der Ladungsträgerproduktion. Aus diesem Grunde sind die Volumethermospannungen vergleichsweise groß. Typische Werte des SEEBECK-Koeffizienten liegen zwischen: $Q = 100 - 1000 \mu\text{V}/^\circ\text{C}$ ⁽⁴⁰⁾. Bei Eigenhalbleitern muß sowohl die Bewegung der Elektronen als auch die der Defektelektronen berücksichtigt werden. Der SEEBECK-Koeffizient setzt sich aus Beträgen beider Ladungsträgertypen zusammen ^(41,42,43).

$$(2.16) \quad Q = - \frac{k}{e} \frac{(b-1)}{(b+1)} \left[\frac{E_t}{2kT} + 2 \right] \text{ V}/^\circ\text{C}$$

b ist das Verhältnis der Beweglichkeiten μ_n / μ_p der Elektronen n und Defektelektronen p . Wird $b = 1$ d.h. die Beweglichkeiten von Elektronen und Defektelektronen sind

gleich, so ist $Q = 0$. Der Strom der Defektelektronen vom kalten zum heißen Ende wird durch den Elektronenstrom in umgekehrter Richtung kompensiert. Gl. 2.16 gilt für nichtentartete isotrope Halbleiter bei Gültigkeit des BM.

Für Störstellenhalbleiter, deren Ladungsträger nahezu hundertprozentig aus einem Typ bestehen, ist Gl. 2.16 nicht mehr anwendbar. Q wird dann mit Hilfe von Gl. 2.16a ausgedrückt ⁽⁴¹⁾:

$$(2.16a) \quad Q = \frac{k}{e} \left[2 + \ln \left[2(2\pi m_p^+ kT/h^2)^{3/2} \right] - \ln n_p \right] \quad V/^{\circ}C$$

m_p^+ ist die effektive Masse der Elektronen, n_p ist die Anzahl der Defektelektronen.

Aus n_p und der Dunkelleitfähigkeit σ_{298} lassen sich nach Gl. 2.10 die Beweglichkeiten der Defektelektronen ermitteln.

Der SEEBECK-Koeffizient ist sehr stark von Verunreinigungen abhängig.

2.6 Die raumladungsbegrenzten Ströme

Organische Halbleiter befolgen bei geringen Feldstärken im allgemeinen das OHMSche Gesetz. Erst bei Feldstärken von 10^4 bis 10^5 V/cm wird der OHMSche Zusammenhang zu Gunsten einer überproportionalen Abhängigkeit des Stroms von der Spannung verlassen. Die Zahl der durch die Elektrode induzierten Ladungsträger übersteigt dabei die Zahl der thermisch gebildeten Ladungsträger, es treten raumladungsbegrenzte Ströme (SCLC) auf.

Das angelegte elektrische Feld wirkt auf zweierlei Art: Zum einen werden bei geeigneter Wahl der Elektrodenmaterialien Ladungsträger (Elektronen oder Defektelektronen) in den organischen Festkörper induziert, zum anderen werden die im Festkörper vorhandenen Ladungsträger beschleunigt und besitzen eine höhere kinetische Energie

ger beschleunigt und besitzen eine höhere kinetische Energie als im feldfreien Zustand. Der Anzahl der durch thermische Energie erzeugten Ladungsträger muß noch die Anzahl der durch die feldvermittelte kinetische Energie erzeugten Ladungsträger addiert werden. Anschaulich wird dies in der Bestimmung der Lage des FERMI-Niveaus mit und ohne dem Einfluß des elektrischen Feldes (12). (Abb. 2-12)

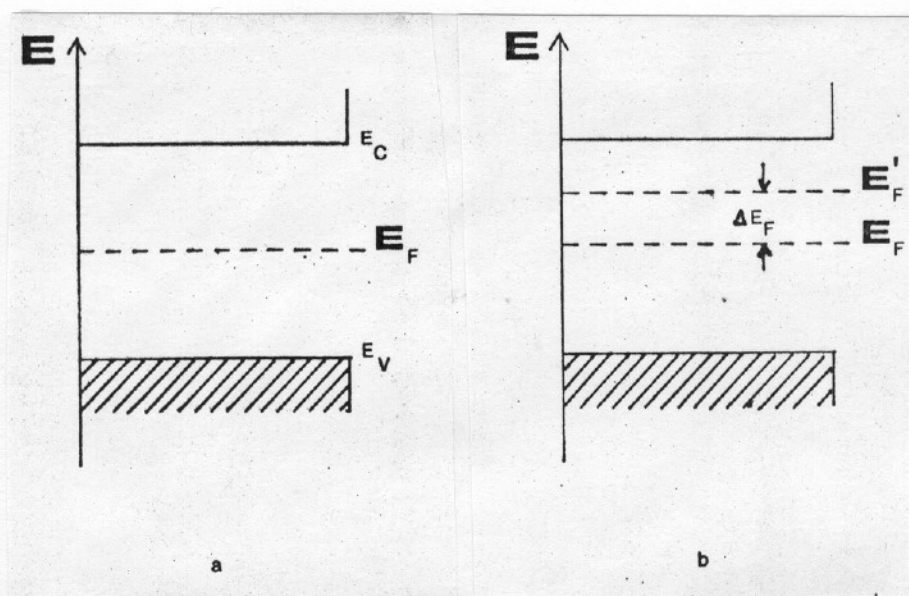


Abb.2-12 Der Einfluß des elektrischen Feldes auf die Lage des FERMI-Niveaus.

- (a) Das FERMI-Niveau E_F liegt im feldfreien Zustand ($\vec{E} = 0$) genau in der Mitte zwischen oberer Valenzbandkante E_V und unterer Leitungbandkante E_C .
- (b) Wirkt auf den Festkörper ein elektrisches Feld ($\vec{E} \neq 0$) so verschiebt sich E_F in Richtung auf E_C . ΔE_F ist der inducierten Ladung Q_C direkt proportional.
- $\Delta E_F = \Delta Q_C / e N_t d$, N_t ist die Konzentration der Haftstellen.

Bei gegebener Temperatur sind im Festkörper ohne elektrischem Feld weniger freie Ladungsträger vorhanden, als mit elektrischem Feld (8,10,11).

An die Elektrode, die die Ladungsträger induzieren soll müssen folgende Forderungen gestellt werden:

1. Induzierung von Elektronen ist nur möglich, wenn

$$\Phi_m < \Phi_s$$

2. Induzierung von Defektelektronen ist nur möglich,

$$\text{wenn } \Phi_m > \Phi_s$$

Φ_m , Φ_s sind die Austrittsarbeiten der (metallischen) Elektrode und des organischen Halbleiterkristalls. Beim Berühren von Elektrode und Halbleiter fließen bei Defektelektroneninduzierung Elektronen vom Festkörper zur Elektrode, deren FERMI-Energie E_F dabei ansteigt⁽¹³⁾.
(Abb. 2.13)

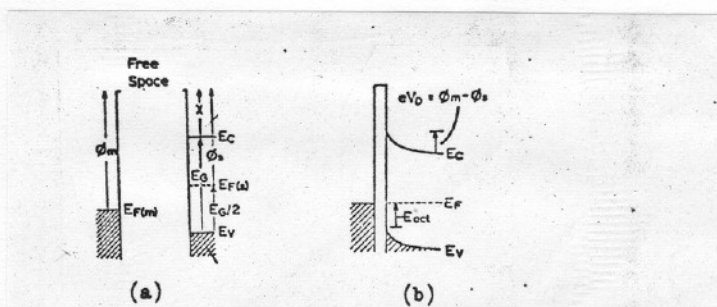


Abb.2-13 Die Bänderverformung an der Metall-Halbleiter Grenzfläche.

- (a) Situation der metallischen Elektrode und des Halbleiters vor der Berührung.
- (b) Elektrode und Halbleiter berühren sich, es fließen Elektronen vom Halbleiter zum Metall. $E_F(m)$, das FERMINiveau des Metalls steigt an. E_{act} ist die Aktivierungsenergie, eV_D das Kontaktpotential. Φ_m bzw. Φ_s sind die Austrittsarbeiten des Metalls und Halbleiters.

Bei hohen Feldstärken überschreitet die Konzentration der induzierten Ladungsträger die der nach Gl. 2.2 gebildeten Ladungsträger⁽¹⁰⁾. Das Gleichgewicht kann sich nicht mehr einstellen, es entstehen im Leitungsband Raumladungen. Das Potential dieser Raumladungen wirkt der angelegten Spannung U entgegen und vermindert damit den Strom. Der OHMsche Zusammenhang $I \sim U$ wird durch einen superquadratischen Zusammenhang $I \sim U^n$ abgelöst. Raumladungsbegrenzte Ströme werden mit Hilfe des CHILD-

LANGMUIRsche Gesetz beschrieben^(2,11).

2.6.1 Das CHILD-LANGMUIRsche Gesetz

Das CHILD-LANGMUIRsche Gesetz wurde für die Vakuumdiode abgeleitet, läßt sich aber leicht auf gut isolierende Festkörper übertragen. Für den Stromfluß I kann man in erster Näherung schreiben⁽¹¹⁾:

$$(2.17) \quad I = Q_c / t \quad A$$

und mit der Spannung U verknüpft:

$$(2.18) \quad Q_c = CU \quad Cb$$

C ist die Kapazität und t die Zeit, die die Ladung Q_c benötigt um von der Kathode zur Anode zu gelangen. Sie ist gegeben durch $t = d / (6 \times 10^{-7} U^{1/2})$ sec (d =Abstand der Elektroden)⁽¹¹⁾. Liegen einfache Verhältnisse des Plattenkondensators vor, so kann für die Kapazität: $C = 1 / (4 \pi d) \times 10^{-12} \text{ Cb}$ gesetzt werden und man erhält mit Gl. 2.17 und 2.18:

$$(2.19) \quad I = 5 \times 10^{-6} (U^{3/2} / d^2) \quad A \text{ cm}^{-2}$$

Gl. 2.19 beschreibt den SCLC in der Vakuumdiode.

2.6.2 Die raumladungsbegrenzten Ströme in Festkörpern

2.6.2.1 Festkörper ohne Haftstellen

Der haftstellenfreie Festkörper ist ein Idealfall. Völlig störungsfreie Gitter, keine Fremdatome sind Voraussetzungen für die völlige Haftstellenfreiheit. Wendet man das CHILDsche Gesetz auf Festkörper an, so muß Gl. 2.18 durch die Dielektrizitätskonstante ϵ ergänzt werden,

und für die Transitzeit t kann: $t = d/(\vec{E} \mu)$ gesetzt werden. Man erhält:

$$(2.20) \quad I_{\text{SCL}(o)} = \mu \epsilon \epsilon_0 (U^2/d^3) \quad \text{A cm}^{-2}$$

$I_{\text{SCL}(o)}$ ist der Strom durch einen idealen haftstellenfreien Körper bezogen auf 1 cm^2 Elektrodenoberfläche.

2.6.2.2 Festkörper mit Haftstellen

Reale Kristalle besitzen viele Haftstellen (HS), die spezifisch Ladungsträger anlagern können. Strukturell gesehen handelt es sich hierbei um Gitterfehlstellen, Versetzungen, Verunreinigungen etc. Die Wirkung der Haftstellen besteht darin, daß sie Ladungsträger binden können und somit von der durch die Elektrode induzierten Gesamtladung einen beträchtlichen Teil absorbieren. Der beobachtete Strom durch einen Festkörper mit HS ist nicht selten mehrere Zehnerpotenzen kleiner als nach Gl. 2.20 erwartet würde. Die Größe des Einflusses ist abhängig von der Anzahl N_t der HS, deren energetische Lage E_H und Verteilung in der verbotenen Zone. In bezug auf die Verteilung werden drei Fälle unterschieden. Fläche, monoenergetische Haftstellen, lineare Haftstellenverteilung und exponentielle HS-Verteilung.

2.6.2.2a Fläche, monoenergetische Haftstellen

Liegen die energetischen Niveaus der HS nahe der unteren Bandkante des Leitungsbandes, so stellt sich ein thermisch kontrolliertes Gleichgewicht zwischen den Ladungsträgern im Leitungsband und denen auf den Haftstellen ein. Ein Ladungsträger, der im Leitungsband wandert kann durch die HS eingefangen werden. Die Beweglichkeit dieser Ladungsträger wird dadurch eingeschränkt, μ muß durch $\theta \mu$ im Gl. 2.20 ersetzt werden.

$$(2.21) \quad I_{SCL(s)} = (\mu_o \Theta) \epsilon \epsilon_o (U^2/d^3) \quad A \text{ cm}^{-2}$$

$I_{SCL(s)}$ ist der Strom durch einen Festkörper mit flachen, monoenergetischem HS. Er ist um den Faktor Θ geringer als $I_{SCL(o)}$ und nur von der Temperatur abhängig.

Wird die induzierte Ladung so groß, daß alle HS besetzt sind, steigt der Strom sprunghaft auf den nach Gl. 2.20 errechenbaren Wert an. (Abb. 2-14) Die Spannung, bei der dies geschieht ist gegeben durch:

$$(2.22) \quad U_{TFL} = (N_t e d^2) / \epsilon \epsilon_o \quad V$$

Aus U_{TFL} kann die Konzentration der HS N_t ermittelt werden. Bei weiterer Spannungserhöhung verhält sich der Festkörper wie ein HS-freier Festkörper.

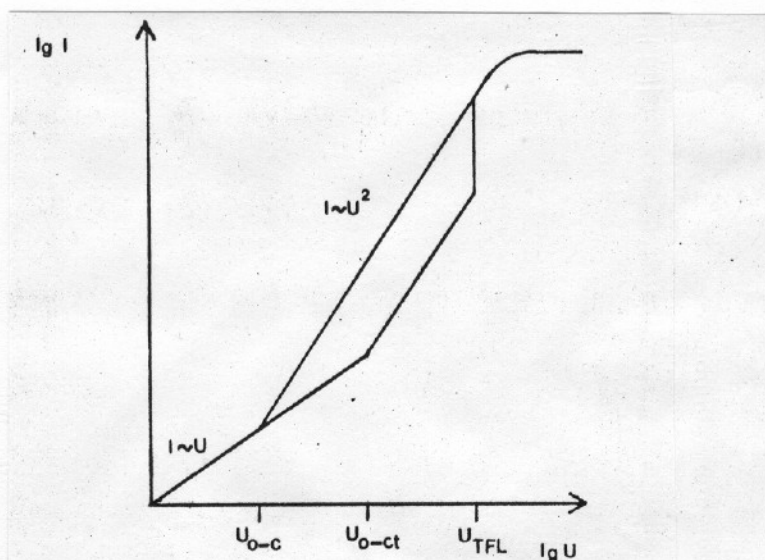


Abb.2-14 Schematische Darstellung der Strom-Spannungs-Charakteristik von Halbleitern mit Haftstellen.

U_{0-c} ist die Übergangsspannung vom OHMschen Gesetz zum CHILD-LANGMUIR'schen Gesetz für den haftstellenfreien Festkörper, U_{0-ct} die Übergangsspannung für Festkörper mit flachen, monoenergetischen Haftstellen. U_{TFL} ist die Spannung, bei der alle Haftstellen besetzt sind.

Abb. 2-14 skizziert den schematischen Verlauf einer Strom-Spannungscharakteristik bei Festkörpern mit SCLC.

U_{o-ct} ist die Übergangsspannung eines Festkörpers mit monoenergetischen HS vom OHMschen Gesetz zum CHILDSchen Gesetz^(10,11):

$$(2.23) \quad U_{o-ct} = (n_o e d^2) / \epsilon \epsilon_o \theta \quad V$$

Aus U_{o-ct} läßt sich die Konzentration n_o der freien Ladungsträger ermitteln.

2.6.2.2b Lineare Haftstellenverteilung

Sind in einem Festkörper die HS energetisch homogen verteilt, so spricht man von einer linearen Haftstellenverteilung. Die quadratisch Abhängigkeit des Stroms von der Spannung wird durch eine exponentielle Abhängigkeit abgelöst. Der exakte Ausdruck lautet:⁽¹⁰⁾

$$(2.24) \quad I_{SCL(e)} = (\epsilon \epsilon_o \mu_o e n_o / C) \left(\frac{U}{d^2} \right) \exp(\alpha U) \quad A \text{ cm}^{-2}$$

$$\alpha = C / (edkTN_t)$$

2.6.2.2c Exponentielle Haftstellenverteilung

Liegt eine ungleichmäßige Verteilung der Energieniveaus der HS vor, z.B. wenig energieungünstige (tiefe) und viele energiegünstige (flache) HS, so werden die Verhältnisse am besten mit einer exponentiellen HS-verteilung angenähert. Der exponentielle Zusammenhang von Strom und Spannung bei der linearen HS-verteilung geht in eine superquadratische Abhängigkeit über. Die HS-verteilung wird durch die spezifische Temperatur T_c charakterisiert^(10,11):

$$(2.25) \quad I_{SCL(e)} = a U^{(T_c/T) + 1} \quad A$$

a ist eine Proportionalitätskonstante.

2.6.3 Der analytische Aussagewert der Strom - Spannungs- charakteristiken

Die Analyse von Strom- Spannungskurven liefert eine Reihe wichtiger Daten über Festkörper^(3,4,7,8). Der schematische Verlauf ist in Abb. 2-14 skizziert. Im Bereich niedriger Feldstärken bis ca. 10^3 V/cm besitzt in der Regel das OHMsche Gesetz Gültigkeit. Die Übergangsspannung U_{o-c} für HS-freie Körper und U_{o-ct} für Festkörper mit Haftstellen liefert die freie Ladungsträgerkonzentration n_o mit der nach Gl. 2.3 die Beweglichkeit μ_o bestimmt werden kann. Das Verhältnis Θ ist aus dem gemessenen Strom $I_{SCL(s)}$ und dem nach Gl. 2.20 berechneten Strom zugänglich. Die Temperaturabhängigkeit von Θ liefert das Verhältnis N_c/N_t ; $\Theta = I_{SCL(o)}/I_{SCL(s)}$
 $\Theta = N_c/N_t \exp(-E/kT)$; E ist die energetische Tiefe der HS, mit N_t aus Gl. 2.22 ist auch N_c , die Gesamtzahl aller Ladungsträger, ermittelbar. Die Analyse der Steigung der Strom- Spannungskurve zeigt bei quadratischer Abhängigkeit monoenergetische HS, bei exponentieller Abhängigkeit lineare HS-verteilung und bei superquadratischem Zusammenhang eine exponentielle HS-verteilung an.

2.7 Der Kompensationseffekt

Die Leitfähigkeit eines organischen Halbleiters wird in der Regel durch zwei unabhängige Konstanten σ_o und E_t in Gl. 2.8 hinreichend beschrieben. Eine große Anzahl von organischen Halbleitern zeigen jedoch eine Beziehung zwischen diesen beiden Konstanten. Trägt man $\lg \sigma_o$ gegen E_t graphisch auf, so liegen die meisten organischen Halbleiter in einem Bereich, der durch die Geraden der

allgemeinen Form:

$$(2.26) \quad \lg \sigma_0 = \alpha E_t + \beta$$

eingegrenzt wird. Diese Form ist in der anorganischen Halbleiterphysik als die MEYER-NELDEL Regel bekannt.

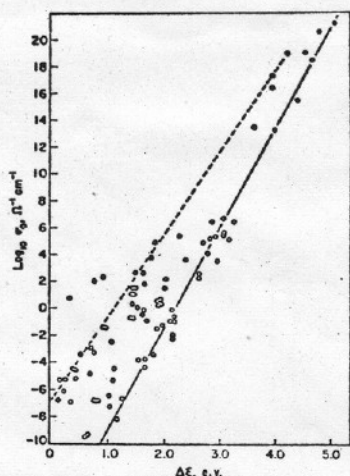


Abb.2-15 Graphische Darstellung des Kompensationseffekts. Übersicht aus (44). Die durchbrochene Linie bezieht sich auf polyaromatische Stoffe, die durchgezogene Linie auf Proteine und Aminosäuren.

Qualitativ bedeutet dies, daß sich σ_0 und E_t im gleichen Sinne ändern. Dies ist von Interesse, da σ_0 gemäß Gl.2.10 mit der Beweglichkeit verknüpft ist, und E_t mit der Anzahl der freien Ladungsträger bei gegebener Temperatur.

Nimmt E_t zu, so wird die Anzahl der freien Ladungsträger geringer, σ_0 wächst jedoch auch. Dies ist nur durch die Annahme der Erhöhung der Beweglichkeiten erklärbar⁽⁴⁴⁾.

ELEY gibt für die Gültigkeit der Modelle zur Erklärung der Leitfähigkeit verschiedene σ_0 -Werte an. So ist z.B. nach dem Breitbandmodell (Abschn. 2.2) ein $\sigma_{0\max}$ von $10^2 \text{ cm}^{-1} \Omega^{-1}$ für monomere- und $10^4 \text{ cm}^{-1} \Omega^{-1}$ für polymere Substanzen zulässig. σ_0 Werte zwischen 10^{-4} und $10 \text{ cm}^{-1} \Omega^{-1}$ begünstigen bei Abständen unter $3,5 \text{ \AA}$ zwischen den Partnern das Tunnelmodell, und bei Abständen

bis 10 \AA den HOPPINGmechanismus.

Beim Übergang von Breitbandtypen zu Schmalbandhalbleitern muß der starke Zuwachs der effektiven Masse der Ladungsträger berücksichtigt werden⁽²¹⁾. Während die Grenze der Anwendbarkeit des Bändermodells bei Breitbandtypen für $\mu \sim 10^2 \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{sec}^{-1}$ angegeben werden kann, liegt im Falle von Schmalbandtypen ($m^+ = 300 m_0$) der Grenzwert bei ca. $0,2 \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{sec}^{-1}$.

Da die σ_0 -Werte sehr stark streuen und z.B. bei dotiertem Cholesterin mehrere Zehnerpotenzen durchlaufen⁽⁴⁵⁾, wird statt der bekannten Zweikonstantengleichung (Gl. 2.8) eine Dreikonstantenbeziehung verwendet:

$$(2.27) \quad \sigma_D = \sigma_0' \exp(E_t/2kT_t) \exp(-E_t/2kT) \quad \text{cm}^{-1} \Omega^{-1}$$

T_t ist die charakteristische Temperatur, eine weitere Konstante.

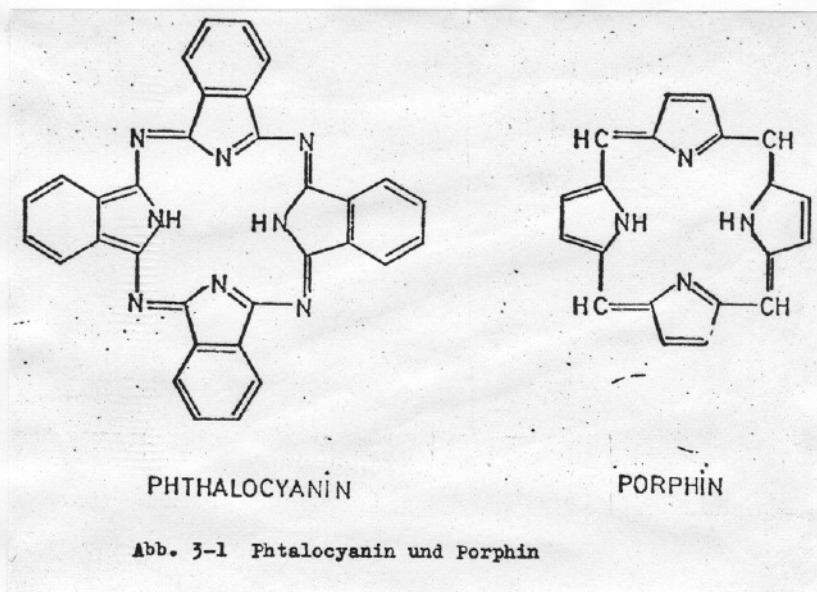
Die Steigung m , ist gleich $1/2kT_t$ des $\lg \sigma_0 - E_t$ Diagramms, kann mit der Konstante α und der Ordinatenabschnitt σ_0' mit β in Gl. 2.26 identifiziert werden. Die explizite Abhängigkeit von E_t und σ_0 ist somit:

$$(2.28) \quad \sigma_0 = \sigma_0' \exp(E_t/2kT_t) \quad \text{cm}^{-1} \Omega^{-1}$$

Mit verschiedenen Akzeptoren dotiertes Cholesterin z.B. zeigt im $\lg \sigma_0 - 1/T$ Diagramm eine Kurvenschar, die durch einen Punkt geht, dessen Koordinaten $1/T_t$ und $\lg \sigma_0'$ sind⁽⁴⁵⁾. Über T_t kann nur ausgesagt werden, daß sie immer positiv ist und bei dem Wert null Gl. 2.27 in Gl. 2.8 übergeht. Die Erfüllung der MEYER-NELDEL Regel läßt ähnlichen Gitteraufbau und ähnliche chemische Umgebung eines Festkörpers vermuten.

3. BESCHREIBUNG DES PHTALOCYANINSYSTEMS

Strukturell besteht das Phtalocyaninmolekül (Pc) aus einem ebenen makrocyclischen Heteroaromat (Abb. 3-1).



Er besitzt 38 π -Elektronen, die unterschiedlich in das delokalisierte System mit einbezogen sind. (Vergl. Abschn. 2.1) In der Formulierung der mesomeren Grenzzustände können mehrere delokalisierte Zustände als Grundlage gewählt werden⁽⁸²⁾. Die inneren Wasserstoffe sind leicht durch divalente Metalle substituierbar, was zu ausserordentlich stabilen Metallchelaten führt. Das konjugierte Elektronensystem ist in diesen Metallkomplexen verglichen mit dem metallfreien System noch stärker ausgeprägt. (Abb. 3-2)

Metallchelate des Pc kennt man von nahezu allen in Frage kommenden Elementen⁽⁴⁷⁾. Das Pc System besitzt eine ausgeprägte Verwandtschaft zu Porphin, dem Grundkörper vieler biologisch äußerst wichtiger Substanzen z.B. Häm, Chlorophyll, Vitamin B₁₂, etc.

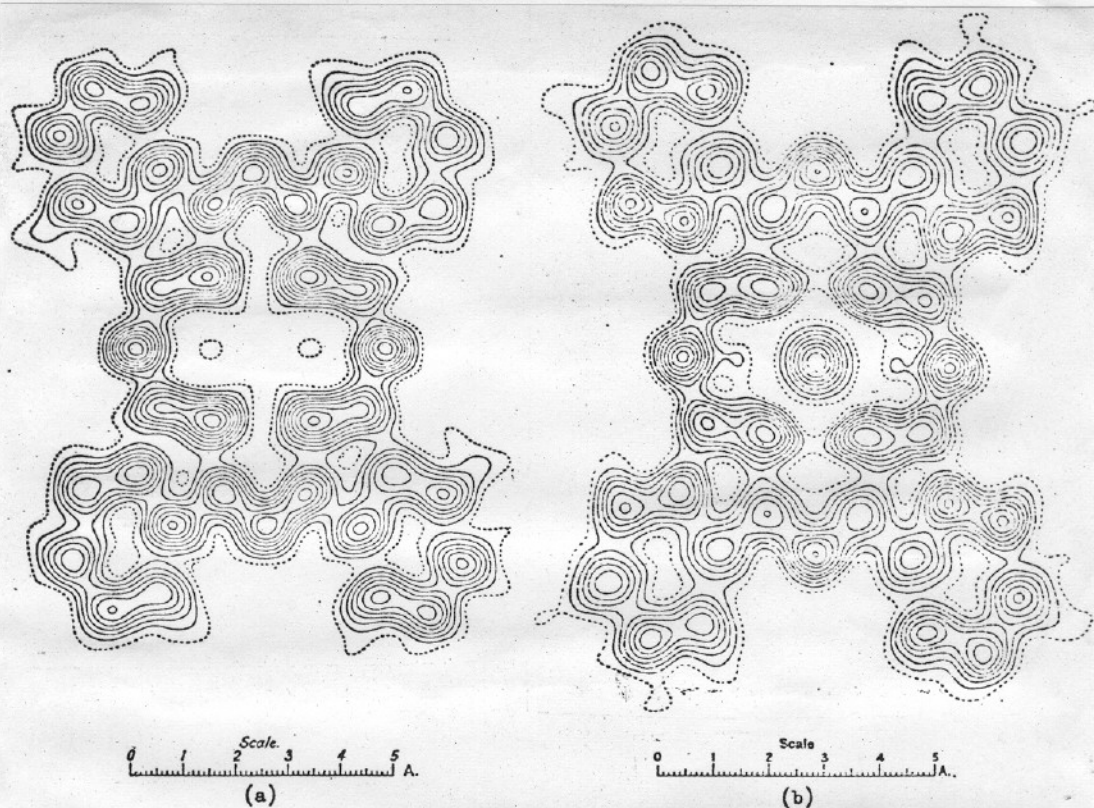


Abb. 3-2 Elektronendichteaufnahmen von PcH_2 und PcNi

Jede Linie bedeutet ein Dichteinkrement von einem Elektron pro \AA^2 , mit Ausnahme des Nickelzentralatoms in (b), wo jede Linie ein Dichteinkrement von fünf Elektronen pro \AA^2 bedeutet. Die Ein-Elektronlinie ist durchbrochen.

3.1 Der kristalline Aufbau des Phtalocyanin

Für die Bestimmung der spezifischen Festkörpereigenschaften nach dem BM ist die genaue Kenntnis des Kristallaufbaus erforderlich. Das Pc System wurde Ende der dreißiger Jahre von ROBERTSON intensiv untersucht. Durch Röntgenstrukturanalyse wurde metallfreies Pc und einige Metallchelate quantitativ bestimmt^(25,48-50). Tabelle 3-1 zeigt eine Zusammenstellung der wichtigsten Kristalldaten der in dieser Arbeit untersuchten Pc Metallkomplexe.

Vom metallfreien Pc und den Metallkomplexen des Kupfers, Nickels und Zinks existieren polymorphe Formen. Die Anzahl dieser Modifikationen wird unterschiedlich angegeben. (Übersicht in Tab. 3-2)

Unbestritten von allen Autoren ist die Existenz von α und β -Modifikationen, wobei die β -Modifikation die thermodynamisch stabilere ist. Die weiteren beobachteten Formen lassen sich oft auf entweder die α - oder die β -Modifikation zurückführen^(55,58).

Die verschiedenen Modifikationen des Pc zeigen unterschiedliche physikalische Eigenschaften. Der Unterschied

Tab.3-1 Kristalldaten von β -PcH₂, β -PcNi, β -PcCu, α -PcCu und PcMg
Daten aus (49,68)

	β -PcH ₂	β -PcNi	β -PcCu	α -PcCu	PcMg) ⁺
a (Å)	19,85	19,9	19,6	17,37	17,098
b (Å)	44,72	4,71	4,79	-	16,951
c (Å)	14,8	14,9	14,6	12,79	12,449
β Grad	122,25	121,9	120,6	-	105.8
Molekel/Zelle	2	2	2	6	-
Volumen der Einheitszelle (Å ³)	1173	1186	1180	-	3608
Dichte(experimentell)(g cm ⁻³)	1,44	1,63	1,63	1,49	-
Anzahl der Elektronen/Zelle	532	584	586	1758	-

)⁺ H₂O-(dipyridyl) Komplex

Tab.3-2 Literaturübersicht über die polymorphen Formen des Phtalocyaninsystems

Autor	Jahr	gefundene Modifikationen	Untersuchungsmethoden) ⁺	Zitat
EBERT	1952	α, β	Röntgen, IR	(51)
FRANCIS	1952	α, β	Röntgen	(52)
KENDALL	1953	α, β	IR	(53)
SHIGEMITSU	1958	α, β, δ	Röntgen, UV	(54)
ASSOUR	1965	α, β	Röntgen, IR, E-Mikroskop	(55)
HONIGMANN	1965	$\alpha I, \alpha Ia, \alpha Ic, \alpha II$ $\alpha IIa, \beta, \beta a.$	Röntgen	(56)
HAMANN	1970	α, β, δ	Röntgen, IR, E-Mikroskop	(57)
SHARP	1973	α, β, x	Röntgen, IR, UV, ESR	(58)

)⁺"Röntgen"bedeutet in der Regel Röntgengoniometer aufnahmen an polykristallinen Pulvern.
"E-Mikroskop" steht für Elektronenmikroskop.

Die verschiedenen Modifikationen des Pc zeigen unterschiedliche physikalische Eigenschaften. Der Unterschied zwischen den beiden Hauptformen α und β liegt in der verschiedenen Kristallpackung.

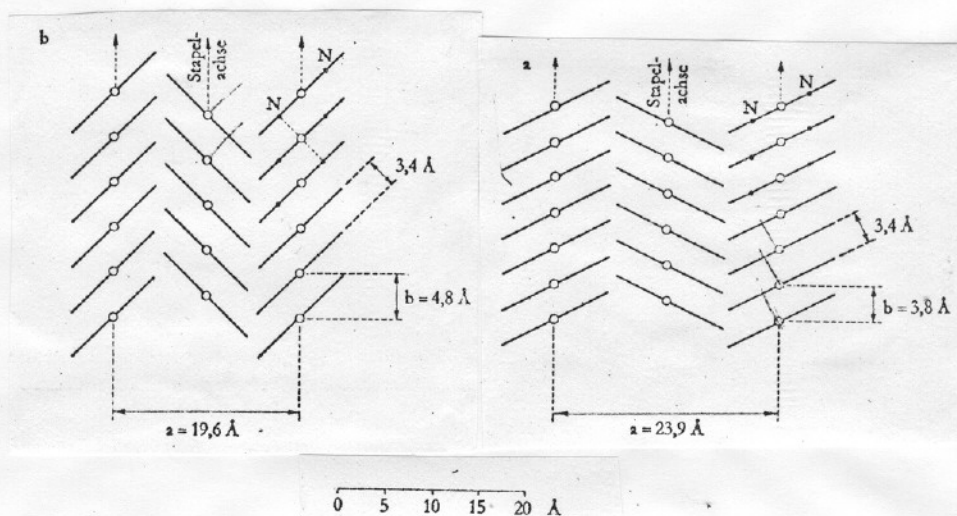


Abb.3-3 Schnitt durch den Stapel der beiden Hauptmodifikationen des Pc-Systems.

- (a) Schnitt durch den α -Stapel des Platinphtalocyanins
- (b) Schnitt durch den β -Stapel des Kupferphtalocyanins

Abb. 3-3 zeigt einen Schnitt durch den α -Stapel von Pc Platinkomplex und den β -Stapel von Pc Kupferkomplex.

Die α -Modifikation stellt die dichteste Packungsmöglichkeit dar, so enthält die Einheitszelle sechs Moleküle und der Abstand in Bezug auf die Stapelachsen beträgt $3,81 \text{ \AA}$, während bei der β -Modifikation die Ausbildung eines oktaedrisch koordinierten Zentralatoms als treibende Kraft angesehen werden muß. Die β -Modifikation enthält 2 Moleküle pro Einheitszelle und der Abstand in Bezug auf die Stapelachsen beträgt $4,81 \text{ \AA}$. Abb. 3-4 zeigt die Projektion in Richtung auf die Stapelachsen von Abb. 3-3. Bei der β -Modifikation kommt jedes Zentralatom in einem symmetrischen Oktaeder von sechs Isoindolenin N-Atomen zu liegen. Die α -Modifikation zeigt die dichteste Packung in Bezug auf die Zentralatome. Die β -Modifikation kristallisiert in langen Nadeln, die

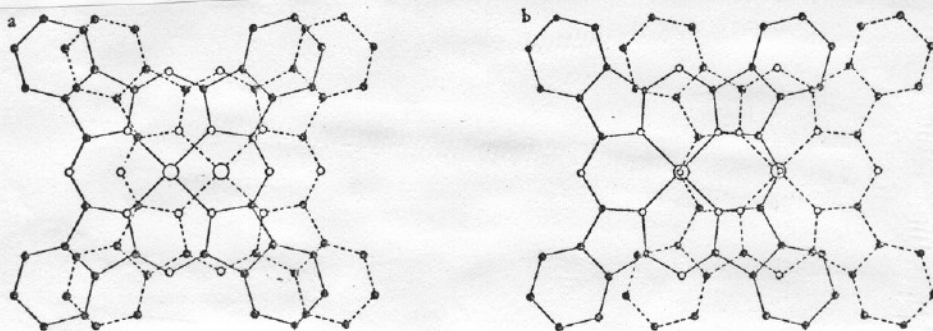


Abb.3-4 Normalprojektion in Richtung der Stapelachsen.
der beiden Hauptmodifikationen des Pc-Systems.

- (a) Normalprojektion zweier PcPt Moleküle im α -Stapel
(b) Normalprojektion zweier PcNi Moleküle im β -Stapel

α -Modifikation ist mikrokristallin, was für färbetechnische Zwecke günstiger ist. Das Fixieren der thermodynamisch instabilen α -Form gelingt durch Substitution peripherer Wasserstoffe durch voluminöse Reste, etwa Chlor^(54,56).

Diese provozieren die dichteste Packung, bei der β -Form wäre die Abstoßung der Chloratome zu stark.

Auf grund der unterschiedlichen Wechselwirkungsmöglichkeiten der aromatischen Systeme der α - und β -Form zeigen die spezifischen Leitfähigkeiten bei Raumtemperatur einen Unterschied von mehreren Zehnerpotenzen⁽⁶⁰⁾. Bei der Untersuchung der elektrischen Eigenschaften des Pc Festkörpers ist deshalb eine genaue Modifikationsanalyse unerlässlich.

Als Methoden der Modifikationskontrolle kommen spektroskopische Methoden v.a. IR-Aufnahmen in Nujol, Röntgen-goniometeraufnahmen und Elektronen-Spin-Resonanz-Aufnahmen in Frage.

IR-AUFNAHMEN IN NUJOL sind bei bekanntem Pc eine einfache und schnelle Methode. Besondere Beachtung wird der Bande bei 783 cm^{-1} geschenkt, die für das Vorhandensein der β -Modifikation typisch ist, und bei der α -Modifikation gänzlich fehlt⁽⁵⁷⁾. Genauere Angaben zur Bandenlage in IR-Nujolspektren von Pc entnehme man^(51,53,55,58,61,61).

Die KBr Technik kann nicht angewendet werden, weil bei dem Präparationsprozess in der Kugelmühle Anteile der δ -Modifikation entstehen können.⁽⁵¹⁾ Die Sublimation auf ge-

preßte KBr- oder NaCl Träger führt zu Modifikationsgemischen, die von der Keimbildung⁽⁴¹⁾ und den Sublimationsbedingungen⁽⁵²⁾ abhängen.

RÖNTGENGONIOMETERAUFNAHMEN sind sehr zuverlässig und genau.

Aus den 2θ Werten lassen sich sichere Aussagen über die vorliegenden Modifikationen treffen. Eine quantitative Bestimmung des Verhältnisses bei Modifikationsgemischen ist möglich. Mit Hilfe der Röntgendifraktometeraufnahmen könnte bewiesen werden, daß es im Grunde nur zwei Modifikationen (α und β) des Pc Festkörpers gibt. Alle weiteren Modifikationen können als unterschiedliche Anordnungen der α - bzw. β -Stapel im Kristallgefüge interpretiert werden. Diese Anordnungen sind unregelmäßig und von der Vorbehandlung des Festkörpers abhängig. Übersichten der Röntgendaten sind bei^(51,52,54,55,57,58) zu finden.

ESR-SPEKTREN sind beschränkt auf Metallchelate mit ungepaarten Elektronen. An Hand der Aufspaltung der d-Niveaus der Übergangselemente im oktaedrischen Ligandenfeld und deren Ausdruck im ESR-Spektrum kann eine Unterscheidung zwischen den Modifikationen getroffen werden.⁽⁶⁵⁾ α -Pc Kupfer zeigt zum Beispiel einen um 15 % niedrigeren g-Faktor als der β -Polymorph⁽⁶⁴⁾.

Präparationstechnisch werden die zu untersuchenden Substanzen in diamagnetischen "hosts" verdünnt und als Festkörperspektren unter Schutzgas aufgenommen. Als "hosts" bewähren sich metallfreies β Pc und Pc Zink.

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