

durch Sublimation auf eine mit Elektroden versehene Oberfläche bringen.

Bei gegebener Temperatur wird σ in anorg. und org. Festkörpern sehr einfach durch die Zahl n (Konzentration pro Volumeneinheit) und Beweglichkeit μ (mittlere Geschwindigkeit im elektrischen Feld) der Ladungsträger bestimmt:

$$(2) \quad \sigma = e \cdot n \cdot \mu$$

(e Elementarladung)

Anorg. Metalle zeichnen sich wegen der großen Konzentration an Ladungsträgern durch hohe σ -Werte von 10^2 - 10^6 aus (Abb. 2, Tab. 1) und werden dementsprechend als elektrische Leiter (Cu) verwendet. Typisch ist weiter in den meisten Fällen eine Abnahme von σ mit steigender Temperatur (negativer Temperaturkoeffizient, Streuung der Ladungsträger an Gitterschwingungen). In den letzten Jahren sind nun auch org. Substanzen mit metallischer Leitfähigkeit bei 293°K gefunden worden. Als Beispiele sollen Komplexe aus N-Methylphenazin (NMP) oder Tetrathiofulvalen (TTF) mit Tetracyanodimethan (TCNQ) schon hier genannt werden. Neue Typen anorg. Materialien mit metallischen Eigenschaften sind das polymere Schwefelnitrid (SN_x) und das partiell oxidierte Kaliumcyanoplatinat ($\text{K}_2\text{Pt}(\text{CN})_4\text{Br}_{0,3}2,3\text{H}_2\text{O}$). Allerdings ist die metallische Leitfähigkeit nicht wie in Metallen dreidimensional sondern in den Kristallen eindimensional in Richtung einer Kristallachse vorhanden.

Anorg. Halbleiter wie Si, Ge, CdS,

InSb weisen nun schlechtere σ -Werte von 10^{-13} - 10^{+2} wegen einer geringen Zahl an freien Ladungsträgern auf (Abb. 2, Tab. 1). Charakteristisch ist die Zunahme der Leitfähigkeit mit steigender Temperatur (positiver Temperatur-Koeffizient, Bildung neuer Ladungsträger durch thermische Anregung). Org. Halbleiter wurden in der Tat schon in einer großen Vielfalt synthetisiert, aber leider meist nur grundlegend charakterisiert. Ladungsträger in org. Verbindungen können einmal durch π -elektronenreiche Systeme (s. Beispiele Phthalocyanine, Polyacetylen in Tab. 1) zur Verfügung gestellt werden. Eine weitere Möglichkeit zur Erzeugung von Ladungsträgern be-

ZUM EINFLUSS VON ELEKTRONENAKZEPTOREN AUF DIE ELEKTRISCHE LEITFÄHIGKEIT DES PHTHALOCYANINS

Teil 1: Dotierung des metallfreien β -Phthalocyanins

H.-J. Uth* und D. Wöhrle**

* Institut für Organische Chemie der Freien Universität Berlin, Thielallee 63-67, D-1000 Berlin-West 33

** Studienbereich 3 der Universität Bremen, Leobener Straße, D-2800 Bremen 33

ÜBERSICHT ÜBER ELEKTRISCH LEITENDE MATERIALIEN

METALLE, HALBLEITER und ISOLATOREN

besonders anorg. Natur sind in zahlreichen Varianten Bauteile in der Elektrotechnik und Elektronik. Wie auch allgemein bekannt, unterscheiden sich diese Festkörper durch verschiedene elektrische Leitfähigkeit d.h. den Transport elektronischer Ladungsträger (Elektronen oder auch Defektelektronen). Die experimentelle Bestimmung der Leitfähigkeit ist einfacher gesagt als in Realität durchgeführt.

Dazu können an einen Festkörper der Länge l und des Querschnittes q , der aus einem festen Probenstück, einem gepreßten Pulver oder einem Kristall erhalten wurde, seitlich Elektroden angebracht werden (Abb. 1). Durch Anlegen einer Spannung V läßt sich nun der durch das Material fließende Strom I messen. Für die spez. Leitfähigkeit σ (in der Dimension $\text{Ohm}^{-1} \text{cm}^{-1}$) bei einer bestimmten Temperatur gilt dann:

$$(1) \quad \sigma = \frac{1}{\rho} = \frac{I \cdot l}{q \cdot V} \quad (\text{Ohm}^{-1} \text{cm}^{-1})$$

(ρ spez. Widerstand)

Org. Verbindungen haben oft den Vorteil der guten Löslichkeit und des hohen Dampfdruckes. Sie lassen sich daher auch aus Lösung oder

Tab. 1 Elektrische Eigenschaften einiger anorg. und org. Festkörper (σ spez. Leitfähigkeit, ΔE thermische Aktivierungsenergie, n Zahl und μ Beweglichkeit der Ladungsträger)

Material	σ ($\text{Ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}$)	ΔE (eV)	n (cm^{-3})	μ (cm^2/Vsec)
<u>metallische σ</u>				
Cu	$6,4 \cdot 10^5$	0	$8,5 \cdot 10^{22}$	47
NMP-TCNQ	$1,4 \cdot 10^2$	0	$> 10^{21}$	
TTF-TCNQ	$5 \cdot 10^2$	0	$> 10^{21}$	
<u>Halbleiter</u>				
Si (rein)	$4,4 \cdot 10^{-6}$	1,1	$1,5 \cdot 10^{10}$	10^3
Si (n-Typ)	$4 \cdot 10^1$	0,1	$1 \cdot 10^{18}$	240
Salze, Komplexe von TCNQ	$10^3 - 10^{12}$	0,01-1,2		
Chinolin ⁺ TCNQ ⁻ (TCNQ)	2	0,013	$\sim 10^{21}$	4
Aromaten-Jod-Komplexe	$10^1 - 10^{14}$	0,03-1,5		
Perylen-J ₂	10^1	0,06	$1,3 \cdot 10^{20}$	~ 1
β -Cu Pc	10^{-12}	1,6	10^6	$1-10^2$
Poly-Cu-Pc	$10^{-2} - 10^{-10}$	0,2-0,8	$10^{19} - 10^{16}$	$1-10$
Polyacetylen	$10^{-4} - 10^{-10}$	0,2-0,8	10^{16}	10^{-3}
<u>Isolatoren</u>				
Quarz	$< 10^{-16}$	$> 2,0$		
Antracen	$< 10^{-16}$	2,4	10^5	1
Polyäthylen etc.	$< 10^{-16}$	$> 2,0$		$10^{-2} - 10^{-9}$

steht prinzipiell in der Wechselwirkung zwischen Donatoren (z.B. Aromaten, Heteroaromaten, Amine) und Akzeptoren (z.B. Halogene, o-Chloranil o-CA, Tetracyanäthylen TCNE, Tetracyanchinodimethan TCNQ) unter Bildung von Donator-Akzeptor-Komplexen. Die Beispiele in Abb. 1 zeigen, daß der gesamte für Halbleiter typische Leitfähigkeitsbereich wie gewünscht durchschritten werden kann.

Typische Vertreter anorg. Isolatoren wie Quarz und org. Isolatoren wie gesättigte Polymere zeigen niedrige σ -Werte von $< 10^{-15}$ bei verständlicherweise geringen Ladungsträgerkonzentrationen n und oft geringen Beweglichkeiten μ auf. Die Mehrzahl der niedermoleku-

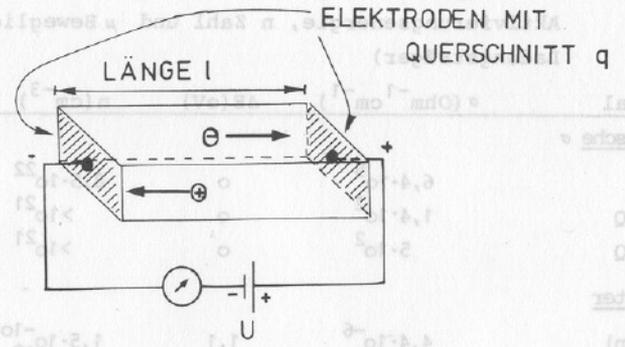


Abb. 1 Schematische Darstellung zur experimentellen Bestimmung der Leitfähigkeit

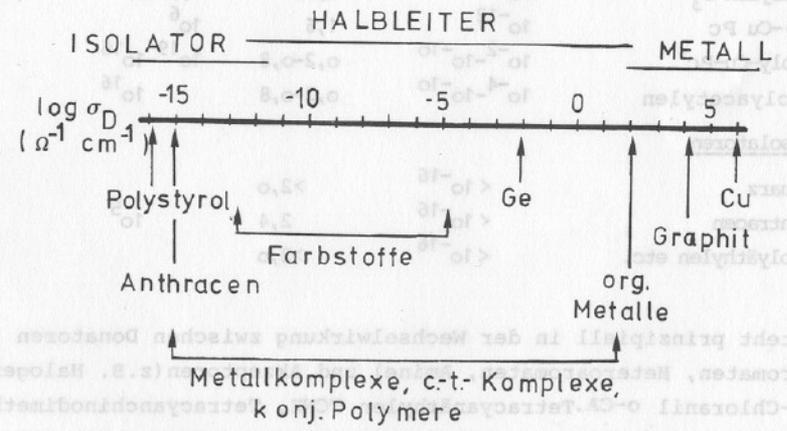


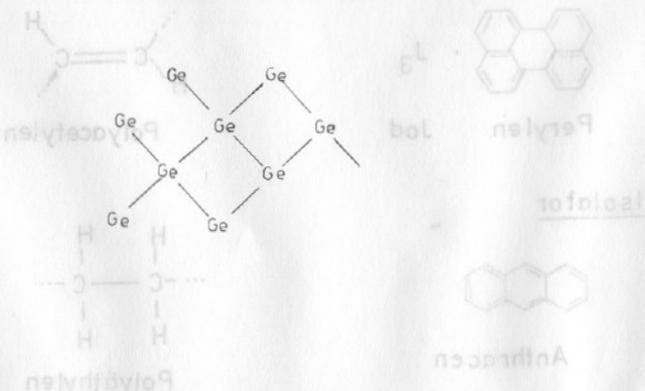
Abb. 2 Gegenüberstellung von Metallen, Halbleitern und Isolatoren in bezug auf ihre Dunkelleitfähigkeit

laren org. Verbindungen sind ebenfalls Isolatoren. Zwischen Halbleitern und Isolatoren gibt es keine prinzipiellen Unterschiede, da auch Isolatoren einen positiven Temperaturkoeffizienten haben.

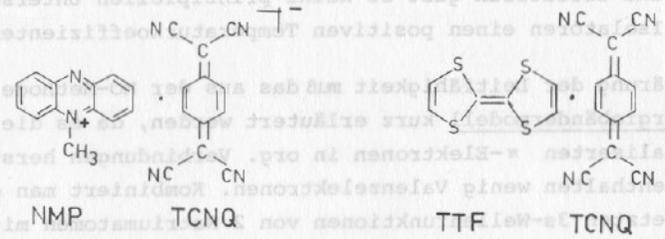
Zur Erklärung der Leitfähigkeit muß das aus der MO-Methode abgeleitete Energiebändermodell kurz erläutert werden, da es die Analogie zu delokalisierten π -Elektronen in org. Verbindungen herstellt.

Metalle enthalten wenig Valenzelektronen. Kombiniert man die einfach besetzten 3s-Wellenfunktionen von 2 Natriumatomen miteinander, so erhält man durch Addition den bindenden Zustand -doppelt besetzt mit antiparallelen Spin - und den antibindenden Zustand (Abb. 3). Bei 1 Mol Na-Atomen existieren dementsprechend über 10^{23} (!) energetisch unterschiedliche Zustände (Energiedifferenzen in der Größenordnung von lediglich 10^{-23} eV!). Dieses durch die Kombination der Wellenfunktion entstandene Valenzband der Valenzelektronen durchzieht den gesamten Kristall und überlappt sich mit einem energetisch höher liegenden sogenannten Leitfähigkeitsband aus den 3p-Niveaus. Abb. 3 und 4 geben die Verhältnisse allerdings nur vereinfacht wieder. In dem teilweise gefüllten Energieband (aus Valenz- und Leitfähigkeitsband entstanden) fällt es nun den Elektronen nicht schwer, Energie aus den umgebenden elektrischen Feld aufnehmen, freie Niveaus im gleichen Band zu besetzen und am Leitungsprozeß teilnehmen. Die Energiezustände der inneren Orbitale sind bei den einzelnen Na-Atomen dagegen vollständig gefüllt und nicht für den Ladungstransport verantwortlich (Abb. 4).

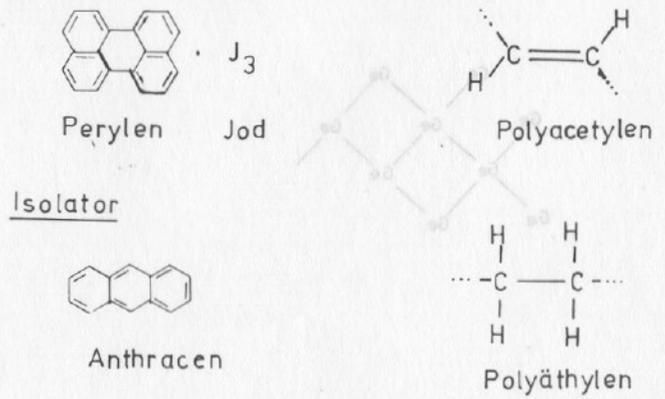
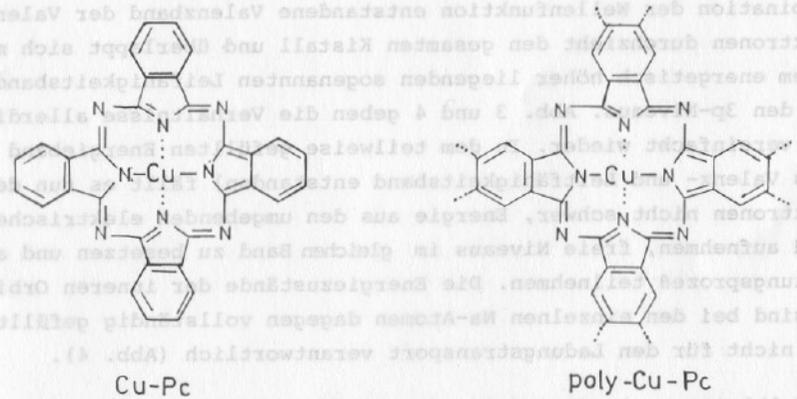
In Halbleitern wie Si und Ge, die im Diamantgitter in tetredrischer Umgebung vorliegen, sind die vier Valenzelektronen der Gitteratome in kovalenter Bindung zu den vier Nachbarn fixiert.



metall. Eigenschaften



Halbleiter



Das durch Wechselwirkung entstandene Valenzband im Kristall ist jetzt vollständig besetzt (Abb. 5). Ein Ladungstransport ist so nicht möglich, obwohl benachbarte Elektronen in den kovalenten Bindungen ohne Energieaufwand ihre Plätze tauschen können. Analog wie bei den Metallen bilden energetisch höher liegende Orbitale ein bei 0°K zunächst leeres Leitfähigkeitsband. Dieses ist im Gegensatz zu den Metallen doch eine energetisch verbotene Zone mit der Energiebreite ΔE vom Valenzband getrennt. Durch thermische Anregung d.h. Energieaufnahme des Materials können Valenzelektronen aus dem Valenzband in das Leitfähigkeitsband übergehen. Mit zunehmender Temperatur werden die Übergänge häufiger. Sowohl die negativen Elektronen n_n im Leitfähigkeitsband als auch die durch den Übergang der Elektronen positiven Löcher n_p im Valenzband nehmen jetzt am Leitungsprozeß (allerdings in umgekehrter Strömungsrichtung) teil. Für den so entstandenen Eigenhalbleiter muß charakteristisch sein, daß $n_n = n_p$ ist. Wie erwähnt, nimmt bei anorg. und org. Halbleitern σ mit der Temperatur zu, und zwar exponentiell entsprechend einer Boltzmann-Verteilung:

$$(3) \quad \sigma = \sigma_0 \cdot e^{-\frac{\Delta E}{2kT}}$$

(σ gemessene Leitfähigkeit bei der Temperatur
 T , k Boltzmann-Konstante, σ_0 Materialkonstante)

ΔE als typische Materialkonstante für Halbleiter stellt nach dem Bändermodell die Breite der verbotenen Zone dar und weist Werte von etwa 0,05 - 1,5 eV auf. ΔE ist leicht aus der Temperaturabhängigkeit von σ durch Auftragen von $\log \sigma$ gegen $1/T$ entsprechend (3) zu bestimmen. Isolatoren unterscheiden sich von Halbleitern durch eine größere Breite der verbotenen Zone mit $\Delta E < 1,5$ eV. Bei gegebener Temperatur ist daher die Zahl der Ladungsträger bei Isolatoren geringer als bei Halbleitern.

Auch bei π -elektronenreichen org. Systemen bilden sich durch Delokalisation der π -Elektronen Bänder aus, die nach dem Energiebändermodell behandelt werden können.

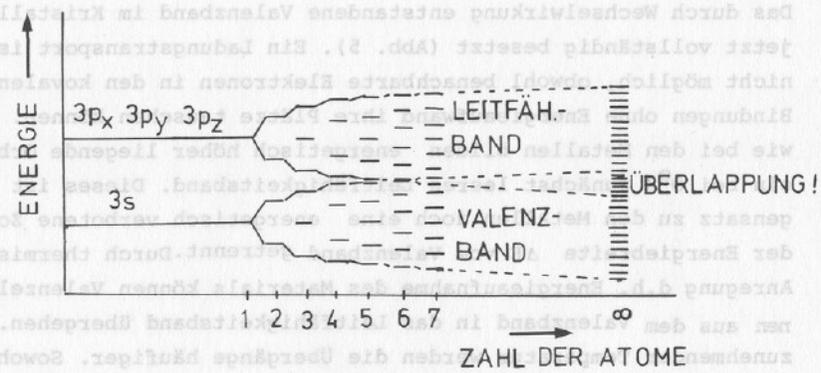


Abb. 3 Aufspaltung der Energieniveaus in Metallen am Beispiel des Natriums

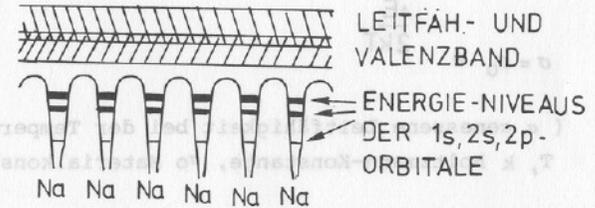


Abb. 4 Vereinfachte Darstellung des Bändermodells in Metallen am Beispiel des Natriums

Die Leitfähigkeit von Halbleitern wird durch gezielten Zusatz von Fremdstoffen (Dotierung) stark erhöht. Aus dem Eigenhalbleiter wird ein Störstellenhalbleiter.

Wird z.B. Silicium oder Germanium mit einem Element der 5. Hauptgruppe in geringer Menge dotiert, so werden nur 4 der Valenzelektronen für die kovalenten Bindungen benötigt. Das fünfte Elektron, welches nur schwach vom Antimonatom angezogen wird, liegt energetisch nur 0,04 eV unterhalb des Leitfähigkeitsbandes (Abb. 6). Bei Zimmertemperatur werden daher schon praktisch alle diese zusätzlichen Elektronen das Leitfähigkeitsband populieren. Sb fungiert also als Elektronendonator. σ wird durch Vergrößerung der Zahl der negativen Ladungsträger n_n drastisch erhöht (n-Leitung, s. Tab. 1 für Si). Genauso entstehen durch Dotierung von z.B. Si mit Elementen der 3. Hauptgruppe wie Bor, Aluminium (3 Valenzelektronen!) positive Löcher, die energetisch 0,01 eV oberhalb des Valenzbandes liegen (Abb. 7). Valenzelektronen des Si können leicht diese Löcher füllen. Bor fungiert als Akzeptor für Elektronen des Valenzbandes. Damit vergrößert sich die Zahl der positiven Ladungsträger n_p , die beim Anlegen eines elektrischen Feldes im Valenzband durch den Kristall wandern (p-Leitung). Wird Bor im Verhältnis 1:10⁵ in Silicium eingebaut (10 ppm!), so steigt σ des dotierten Materials bei 293° K schon auf den dreifachen Wert des reinen Siliciums. Im Gegensatz zum Eigenhalbleiter ist im Störstellenhalbleiter $n_n \neq n_p$, so daß (2) erweitert wird:

$$(4) \quad \sigma = e(n_n \cdot \mu_n + n_p \cdot \mu_p)$$

Auch bei org. Halbleitern wird durch Zusatz (Dotierung) von Akzeptoren bzw. Donatoren zu π -elektronenreichen Systemen σ erhöht und ΔE herabgesetzt. Beispiele für org. Akzeptoren und Donatoren wurden genannt. Diese werden aber nicht bei anorg. Halbleitern kovalent eingebaut. Sie fungieren hingegen in einer charge-transfer-Wechselwirkung und bilden nach dem Energiebändermodell wahrscheinlich Störstellenniveaus in der verbotenen Zone.

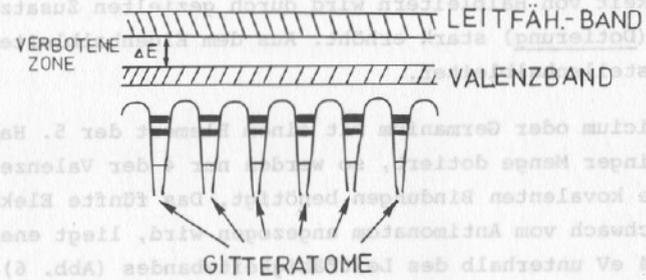


Abb. 5 Bandmodelle im Eigenhalbleiter

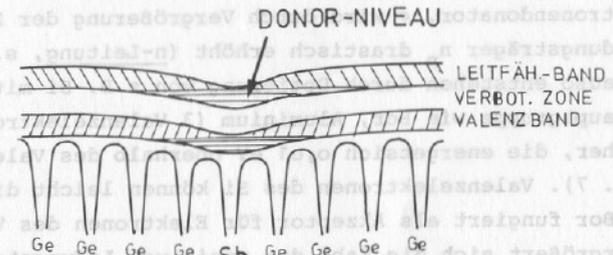


Abb. 6 Bandmodell eines Störstellenhalbleiters mit Donatorniveaus

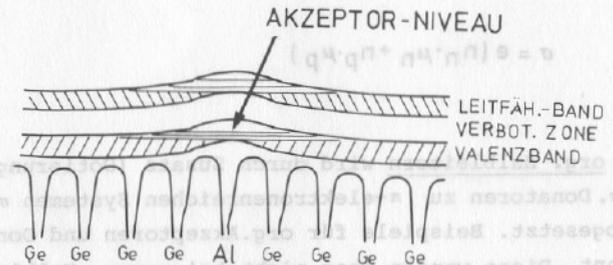


Abb. 7 Bandmodell eines Störstellenhalbleiters mit Akzeptorniveaus

Wie schon kurz erwähnt, kann in org. Festkörpern mit delokalisierten π -Elektronen der intramolekulare Ladungstransport ebenfalls über Energiebänder beschrieben werden.

Die großen Gitterabstände ($>3,4 \text{ \AA}$) in vielen org. Kristallen führen zu einer geringen intermolekularen Kopplung. Die in diesem Fall beobachteten geringen Beweglichkeiten $\mu < 10^{-2}$ sind der Grund für recht geringe Leitfähigkeiten. Der Ladungsträgertransport wird jetzt durch Springen des Ladungsträgers in einen Multiphononprozess in das benachbarte Molekül erklärt (Hopping-Modell). Für den intermolekularen Ladungstransport wird auch manchmal das Tunnelmodell herangezogen, wonach ein angeregter Ladungsträger ein unbesetztes Energieniveau durch Tunnelung durch den Potentialberg zwischen den Molekülen erreicht.

Außer durch thermische Anregung können sowohl in Eigen- als auch in Störstellenhalbleitern anorg. oder org. Natur Ladungsträger durch andere Energieeinstrahlung z.B. Einstrahlung von Licht (innerer Photoelektrischeffekt) erzeugt werden. Die Voraussetzung für die dabei beobachtete Photoleitung ist, daß die Energie $h\nu$ der Lichtquanten mindestens so groß wie ΔE ist. Analog zur Dunkelheit gilt bei gegebener Temperatur:

$$(5) \quad \sigma_{\text{Phot.}} = e (\Delta n_n \cdot \mu_n + \Delta n_p \cdot \mu_p)$$

(Δn , Δp stationäre Elektronen oder Defekt-elektronenkonzentration bei Belichtung)

Die Untersuchung der Photoleitfähigkeit ist nicht nur für die Aufklärung des Leitfähigkeitsmechanismus sondern auch zur Anwendung entsprechender Bauteile für Photoelemente wichtig. Org. Halbleiter zeigen oft einen starken Photoeffekt.

Auf die Anwendung org. Stoffe mit metallischer Leitfähigkeit als Leiter oder gar Supraleiter wurde in der Literatur hingewiesen. Ebenso finden sich Hinweise über die Anwendung org. Halbleiter als Gleichrichter, thermoelektrische Bauelemente, Gasetektoren, Elek-

trete zur Energiespeicherung, Thermistoren etc. Ingesamt hat die mangelnde interdisziplinäre Zusammenarbeit zwischen Chemikern, Physikern, Elektronikern, Anwendungstechnikern - einer weiteren Verbreitung org. leitender Materialien bisher im Wege gestanden.

Auf einige zusammenfassende Literatur über org. Leiter sei am Schluß dieses Kapitels hingewiesen (1-4).

Experimentelles

Als Modells substanz wurde das metallfreie β -Phthalocyanin (β -PCH₂) gewählt, dessen elektrische Eigenschaften sehr gut bekannt sind^{1,4)}. Das β -PCH₂ (Abb. 8) wurde durch Demetallierung des Phthalocyanindilithiums, welches nach einer Vorschrift in¹⁸⁾ dargestellt wurde, in konzentrierter Schwefelsäure gewonnen. Das Rohprodukt wurde durch mehrmalige Sublimation in einer Quarzapparatur bei 500°C im Hochvakuum gereinigt. Das Sublimat war in der Modifikation einheitlich, was durch IR-spektroskopische Aufnahmen in Nujol im Bereich 720-1400 cm⁻¹ kontrolliert wurde. Die β -Modifikation des PCH₂ ist u.a. kenntlich an der starken Bande bei 783 cm⁻¹¹⁹⁾. Als Akzeptoren zur Dotierung wurden verwendet: Tetracyanoäthyl (TCNE), 7.7.8.8-Tetracyanochinodimethan (TCNQ), o-Chloranil (o-CA), p-Chloranil (p-CA) und Jod (J₂) (Abb. 8). Sämtliche Akzeptoren waren Handelsprodukte, die durch wiederholte Sublimation gereinigt wurden.

Dotierungsverfahren sind mehrfach beschrieben worden, wobei sich vier Methoden gegenüberstellen:

- der Akzeptor wird in einem geeigneten Lösungsmittel gelöst und auf das Substrat gesprüht^{6,12,20)}
- Substrat und Akzeptor werden zusammen gelöst, anschließend das Lösungsmittel abgezogen¹¹⁾
- der Akzeptor wird auf das Substrat sublimiert^{5,7,11,20)}
- Substrat und Akzeptor werden als Festkörper innig vermischt¹¹⁾.

Da PCH₂ in höheren Konzentrationen nur in konzentrierter Schwefelsäure löslich ist, die verwendeten Akzeptoren sich aber in demselben Lösungsmittel nicht unzersetzt lösen lassen, scheidet Methode b) aus. Methode a) und c) sind hinsichtlich der Reproduzierbarkeit der Dotierungskonzentration und der Verteilung des Akzeptors im Substrat fragwürdig. Es wurde immer Methode d) angewandt. Im Teil 2 dieser Reihe werden die verschiedenen Dotierungsmethoden noch näher verglichen. Zur Methode d) wurden ca. 200 mg Gesamtprobenmenge in einem Achatkugelmörser (Firma Bergmann) mit einer mechanischen Schüttelmaschine (Firma Bergmann) bei einer Schüttelstärke 80 15 Min.

Zielsetzung der Arbeit

Bei organischen Halbleitern wurde der Einfluß von Fremdstoffen auf die elektrischen Eigenschaften nicht so intensiv untersucht. Diese Fremdstoffe können als Verunreinigungen z.B. Syntheserückstände, Abbauprodukte, etc. oder als gezielt zugemischte Stoffe auftreten. Die Effekte, die bei der Zumischung von Elektronenakzeptormolekülen wie z.B. TCNE, TCNQ etc. zu heterocyclischen, aromatischen Makrocyclen auftreten, sind sehr groß¹⁾. So beobachtet man z.B. bei der Dotierung von Kupferphthalocyanin mit Spuren von o-CA oder Jod eine Dunkelleitfähigkeitszunahme von mehreren Zehnerpotenzen¹⁻⁷⁾. Auch der Einfluß von Radikalkationen auf die Leitfähigkeit von Neutralmolekülen ist erwähnenswert⁸⁾. Die Untersuchung dieser Effekte ist in mancherlei Hinsicht interessant. Zum einen liegt ein Interesse vor, den Mechanismus der Dotierung theoretisch zu klären, zum anderen sind gut leitende organische Halbleiter von technischen Interesse^{1,2,9,10)}. Obschon die Verhältnisse in dotierten organischen Halbleitern unklar¹¹⁾, so ist wohl die Ursache der Leitfähigkeitszunahme auf eine Wechselwirkung der elektronischen Systeme der Komponenten zurückzuführen^{1,12)}. Derartige Vorgänge besitzen erhebliche Bedeutung in zentralen biologischen Prozessen wie Photosynthese^{13,14)}, Nervenleitung^{15,16)}, Karzinogenese¹⁷⁾ etc. Die bisherigen Untersuchungen des Dotierungseffekts am Phthalocyanin beschränken sich auf den Einfluß geringer Mengen an Akzeptoren¹⁻⁷⁾. Weiterhin sind die Methoden der Dotierung uneinheitlich.

Die vorliegende Arbeit untersucht vorwiegend den Einfluß variabler Dotierungskonzentrationen verschiedener Akzeptoren auf die Leitfähigkeit der β -Modifikation des Phthalocyanins (β -PCH₂). Eine weitere Arbeit wird sich mit der Dotierung metallhaltiger und substituerter Phthalocyanine beschäftigen.

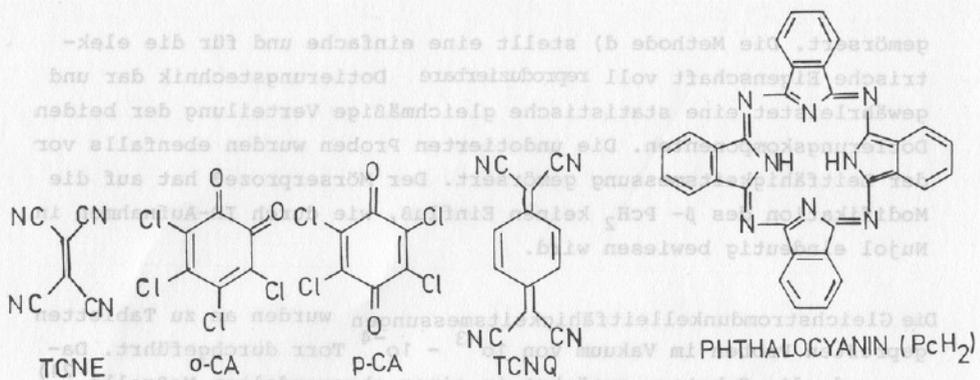


Abb. 8 Phthalocyanin und die verwendeten Akzeptoren

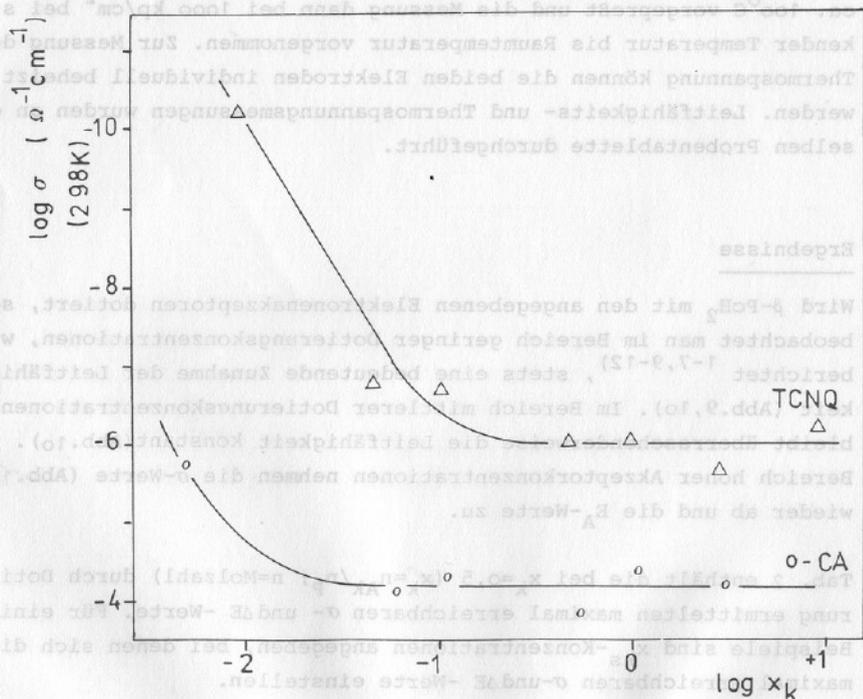


Abb. 9 Verlauf der Leitfähigkeit vom β -PcH₂ in Abhängigkeit von der Konzentration x_k des zugesetzten Akzeptors.
 $x_k = n_{\text{Ak}} / n_{\text{Pc}}$, $\Delta = \text{TCNQ}$, $\circ = \text{o-CA}$

gemörsert. Die Methode d) stellt eine einfache und für die elektrische Eigenschaft voll reproduzierbare Dotierungstechnik dar und gewährleistet eine statistische gleichmäßige Verteilung der beiden Dotierungskomponenten. Die undotierten Proben wurden ebenfalls vor der Leitfähigkeitsmessung gemörsert. Der Mörserprozeß hat auf die Modifikation des β -PcH₂ keinen Einfluß, wie durch IR-Aufnahmen in Nujol eindeutig bewiesen wird.

Die Gleichstromdunkelleitfähigkeitsmessungen wurden an zu Tabletten gepreßten Proben im Vakuum von 10^{-3} - 10^{-4} Torr durchgeführt. Dazu wurde die Substanz zunächst in einer abgewandelten Meßzelle ²¹⁾ bei einem Elektrodendruck von 2300 kp/cm² und einer Temperatur von ca. 100°C vorgepreßt und die Messung dann bei 1000 kp/cm² bei sinkender Temperatur bis Raumtemperatur vorgenommen. Zur Messung der Thermospannung können die beiden Elektroden individuell beheizt werden. Leitfähigkeits- und Thermospannungsmessungen wurden an derselben Probentablette durchgeführt.

Ergebnisse

Wird β -PcH₂ mit den angegebenen Elektronenakzeptoren dotiert, so beobachtet man im Bereich geringer Dotierungskonzentrationen, wie berichtet ^{1-7,9-12)}, stets eine bedeutende Zunahme der Leitfähigkeit (Abb.9,10). Im Bereich mittlerer Dotierungskonzentrationen bleibt überraschenderweise die Leitfähigkeit konstant (Abb.10). Im Bereich hoher Akzeptorkonzentrationen nehmen die σ -Werte (Abb.10) wieder ab und die E_A -Werte zu.

Tab. 2 enthält die bei $x_k = 0,5$ ($x_k = n_{\text{Ak}} / n_{\text{Pc}}$; n=Molzahl) durch Dotierung ermittelten maximal erreichbaren σ - und ΔE -Werte. Für einige Beispiele sind x_{ks} -Konzentrationen angegeben, bei denen sich die maximal erreichbaren σ - und ΔE -Werte einstellen.

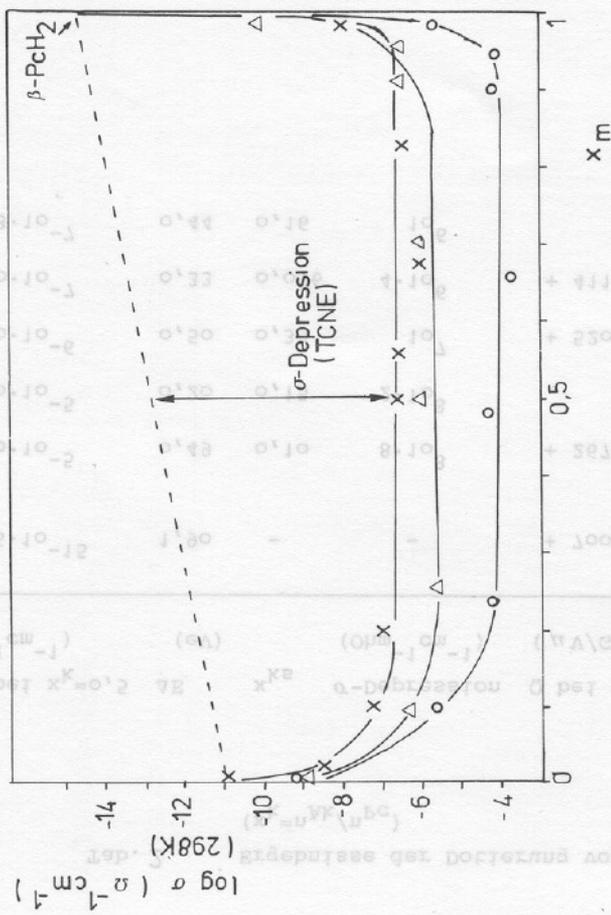


Abb. 10 Verlauf der Leitfähigkeit σ_{298} von β -PcH₂ in Abhängigkeit von der Konzentration x_m des Akzeptors. $x_m = n_{PC} / (n_{PC} + n_{Ak})$, $\Delta =$ TCNQ, $o =$ o-CA, $x =$ TCNE

Tab. 2 Ergebnisse der Dotierung von β -PcH₂ ($x_k = n_{Ak} / n_{PC}$)

Probe	σ_{298K} bei $x_k=0,5$ ($\text{Ohm}^{-1} \text{cm}^{-1}$)	ΔE (eV)	x_{ks}	σ -Depression ($\text{Ohm}^{-1} \text{cm}^{-1}$)	Q bei $x_k=0,1$ ($\mu\text{V}/\text{Grad}$)	Elektronen affinitäten (eV) der Akzeptoren	effektive Flächen der Akzeptoren \AA^2
PcH ₂ (undotiert)	$3,6 \cdot 10^{-15}$	1,90	-	-	+ 700 ¹⁾	-	-
PcH ₂ /o-CA	$9,0 \cdot 10^{-5}$	0,49	0,10	$8 \cdot 10^8$	+ 267	1,7	82
PcH ₂ /Jod	$3,0 \cdot 10^{-5}$	0,20	0,15	$2 \cdot 10^8$		0,8	
PcH ₂ /TCNQ	$2,0 \cdot 10^{-6}$	0,50	0,39	10^7	+ 520	1,7	44
PcH ₂ /TCNE	$5,0 \cdot 10^{-7}$	0,33	0,016	$4 \cdot 10^6$	+ 411	1,95	21
PcH ₂ /p-CA	$1,8 \cdot 10^{-7}$	0,44	0,16	10^6		1,35	82

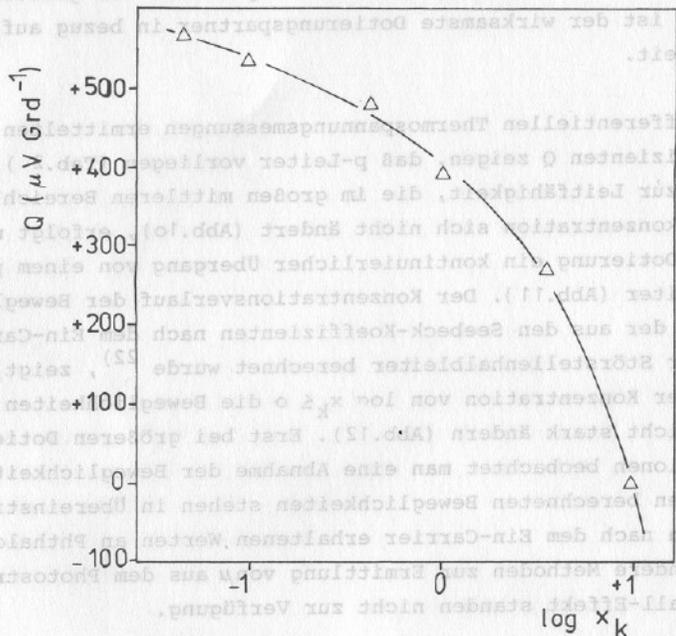
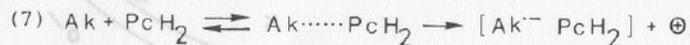


Abb. 11 Abhängigkeit des Seebeck-Koeffizienten Q von $\beta\text{-PcH}_2$ mit wachsender Konzentration an TCNQ
 $x_k = n_{\text{Ak}}/n_{\text{Pc}}$.

Als Maß für die Dotierungswirksamkeit wird die σ -Depression angegeben (Tab.2). Dazu wird ausgehend von den Leitfähigkeiten der reinen Komponenten (Akzeptor, $\beta\text{-PcH}_2$) bei $x_m=0,5$ (Molverhältnis $\beta\text{-PcH}_2$ zu Akzeptor 1:1; $x_m = n_{\text{Pc}}/n_{\text{Pc}} + n_{\text{Ak}}$, n =Molzahl) die Leitfähigkeitsverbesserung ermittelt (Abb.10). Der Akzeptor mit der größten σ -Depression ist der wirksamste Dotierungspartner in bezug auf die Leitfähigkeit.

Die aus differentiellen Thermospannungsmessungen ermittelten Seebeck-Koeffizienten Q zeigen, daß p-Leiter vorliegen (Tab.2). Im Gegensatz zur Leitfähigkeit, die im großen mittleren Bereich der Dotierungskonzentration sich nicht ändert (Abb.10), erfolgt mit zunehmender Dotierung ein kontinuierlicher Übergang von einem p- zu einem n-Leiter (Abb.11). Der Konzentrationsverlauf der Beweglichkeiten μ_p , der aus den Seebeck-Koeffizienten nach dem Ein-Carrier-Modell (für Störstellenhalbleiter berechnet wurde ²²), zeigt, daß bis zu einer Konzentration von $\log x_k \leq 0$ die Beweglichkeiten sich zunächst nicht stark ändern (Abb.12). Erst bei größeren Dotierungskonzentrationen beobachtet man eine Abnahme der Beweglichkeiten. Die geringen berechneten Beweglichkeiten stehen in Übereinstimmung mit anderen nach dem Ein-Carrier erhaltenen Werten an Phthalocyaninen ²²). Andere Methoden zur Ermittlung von μ aus dem Photostrom oder dem Hall-Effekt standen nicht zur Verfügung.

σ ist die Dunkelleitfähigkeit bei 298K, α, β sind Konstanten, C ist die Konzentration. Die Zunahme der Leitfähigkeit in diesem Bereich ist auf die kontinuierliche Erhöhung der Ladungsträgerkonzentration n_p durch einen charge-transfer Prozeß im Festkörper zurückzuführen:



ΔE nimmt in diesem Bereich ab. Die Beweglichkeit μ_p der Ladungsträger, die nach Gleichung (4) in die Dunkelleitfähigkeit eingeht, ist in diesem Konzentrationsbereich annähernd konstant ¹⁾, während sich die Konzentration der Majoritätsträger ändert.

Die bis in den Bereich metallischer Leitfähigkeit bei der Dotierung von Phthalocyanin mit Jod beobachteten Leitfähigkeitserhöhungen, über die kürzlich berichtet wurde ²⁰⁾, konnten weder bei anderen Autoren noch bei uns beobachtet werden.

Zu b)

In diesem Bereich werden Leitfähigkeiten von $\sigma \sim 10^{-4} \text{ Ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ niemals unterschritten. Das elektronische System des $\beta\text{-Pch}_2$ kann offenbar nur eine gewisse durch diese Werte repräsentierte Menge von Ladungsträgern aufnehmen. Sowohl der Absolutwert der Grenzleitfähigkeiten und -aktivierungsenergien als auch die Konzentration, an der diese Werte erreicht werden, sind vom Akzeptor abhängig (Tab.2).

Der Mechanismus der Leitfähigkeit des Phthalocyanins kann anhand des Bandmodells erklärt werden ¹⁾. Im Zusammenhang mit dem Bandmodell existiert eine lineare Beziehung zwischen dem Seebeck-Koeffizienten Q und der Leitfähigkeit σ ¹⁾ (dort S. 406). Aus Abb.13 geht hervor, daß bei $x_k=1$ (Molverhältnis Akzeptor zu Donator = 1) ein Knickpunkt der Kurve auftritt. Das deutet daraufhin, daß bei höheren Akzeptorkonzentrationen sich die elektronischen Vorgänge im Festkörper ändern. Damit im Zusammenhang ist die Abnahme der Beweglichkeit (Abb.12) und Zunahme der Elektronen als Majoritätsträger zu sehen.

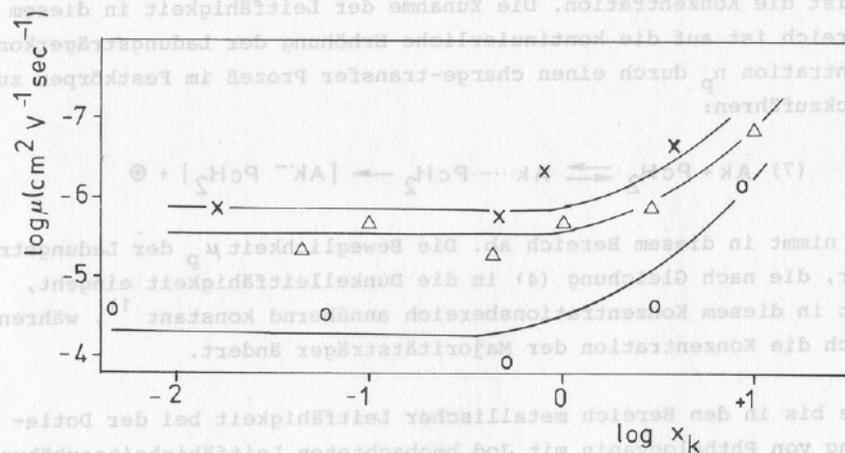


Abb. 12 Abhängigkeit der Beweglichkeit μ von der Konzentration x_k des Akzeptors an $\beta\text{-Pch}_2$ ($x_k = n_{Ak} / n_{Pc}$, $\Delta = \text{TCNQ}$, $o = \text{CA}$, $x = \text{TCNE}$)

Diskussion

Die Konzentrationsabhängigkeit der Dunkelleitfähigkeit durchläuft drei zu unterscheidende Bereiche (Abb.9,10).

a) Bereich der kleinen Konzentrationen an Akzeptor bis ca.

$$x_k < 10^{-1} \quad (x_m > 0,91)$$

b) Bereich der Sättigung

c) Bereich der großen Konzentrationen an Akzeptor ab ca.

$$x_k > 4 \quad (x_m < 0,2)$$

Zu a)

Im Bereich der geringen Dotierungskonzentration ist der Verlauf der Kurve in Abb. 9 durch folgende Gleichung gegeben ^{1,2,11)}:

$$(6) \sigma_D = \alpha C^\beta$$

Akzeptorflächen stören den Festkörperaufbau des β -PCH₂ stärker. Der Kompensationseffekt ^{1,23)}, der ein empfindliches Instrument in der Beurteilung von Veränderungen in der elektronischen Struktur eines Festkörpers ist, wird bei der Dotierung mit o-CA nicht erfüllt. TCNQ, TCNE und J₂ zeigen dagegen eine recht gute Erfüllung dieses Gesetzes (Abb.14). o-CA stört den Festkörperaufbau des PCH₂ stärker als TCNQ oder TCNE, welches durch den Vergleich der effektiven Flächen erklärbar ist.

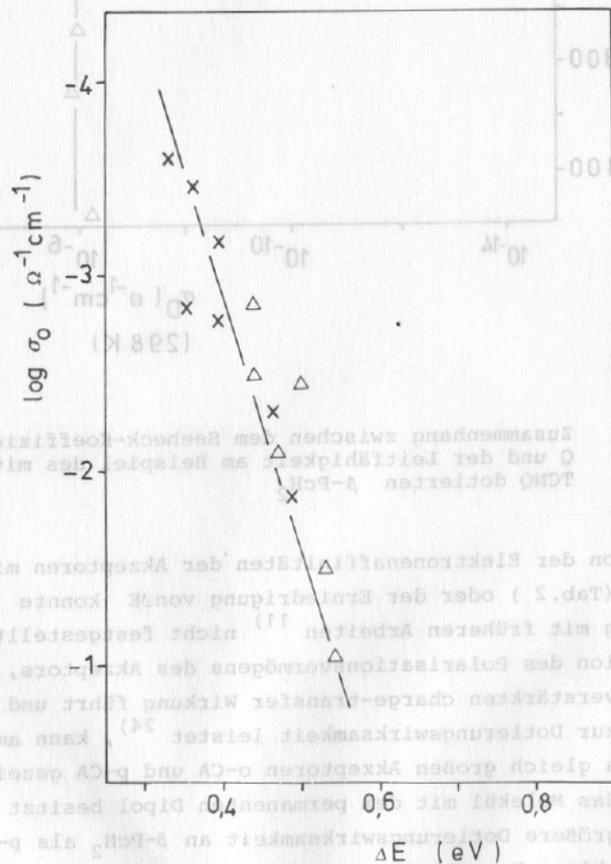


Abb.14 Kompensationsgesetz für die Dotierung von β -PCH₂ mit TCNQ (Δ) und TCNE (X). ΔE ist die thermische Aktivierungsenergie in $\Delta E / 2kT \cdot \lg \sigma$ wird aus der Darstellung $\lg \sigma$ vs. $1/T$ extrapoliert.

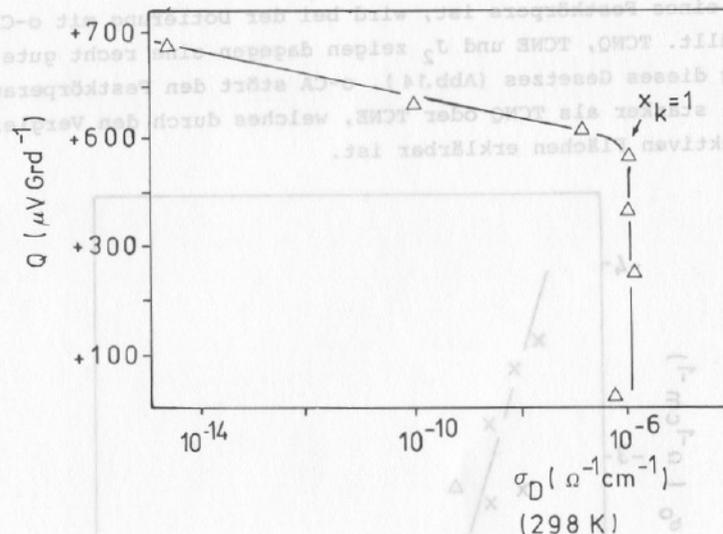


Abb.13 Zusammenhang zwischen dem Seebeck-Koeffizienten Q und der Leitfähigkeit am Beispiel des mit TCNQ dotierten β -PCH₂

Eine Korrelation der Elektronenaffinitäten der Akzeptoren mit der σ -Depression (Tab.2) oder der Erniedrigung von ΔE konnte in Übereinstimmung mit früheren Arbeiten ¹¹⁾ nicht festgestellt werden. Die Funktion des Polarisationsvermögens des Akzeptors, welches zu einer verstärkten charge-transfer Wirkung führt und somit einen Beitrag zur Dotierungswirksamkeit leistet ²⁴⁾, kann am Vergleich der etwa gleich großen Akzeptoren o-CA und p-CA gezeigt werden. o-CA als das Molekül mit dem permanenten Dipol besitzt eine etwa 1000 mal größere Dotierungswirksamkeit an β -PCH₂ als p-CA (Tab.2). Eine klare Korrelation zwischen der σ -Depression und den effektiven Flächen der Akzeptoren besteht auch nicht. Allerdings geht aus dem Vergleich zwischen ΔE und den Flächen der Akzeptoren hervor, daß in etwa mit Abnahme der Fläche ΔE sinkt. Größere

Obwohl eine Reihe von Ergebnissen über die Dotierung von organischen Molekülen, insbesondere der Phthalocyanine mit Akzeptoren vorliegen, ist keine quantitative Aussage über den Leitfähigkeitsmechanismus möglich. Im Bereich geringer Dotierungskonzentrationen des Phthalocyanins mit Akzeptoren führt die Zunahme der positiven Ladungsträger - ihre Beweglichkeit ist konstant - zu einer Verbesserung der Dunkel- und Photoleitfähigkeit^{1,2,10,11}) und ebenso zu einer Erniedrigung der Aktivierungsenergie ΔE . Die Erhöhung der Spinnkonzentration aus ESR-Messungen^{1,7}) mit zunehmender Konzentration an Akzeptor zeigt die Entstehung ungepaarter Elektronen durch Übergang vom Phthalocyanin zum Akzeptor und die Entstehung partiell oxidiertes Phthalocyaninradikalkationen (Gleichung (7)). Der Wechselwirkungsprozeß zwischen Akzeptor und Phthalocyanin als Donator ist damit zunächst einem Redoxvorgang unter Ausbildung eines charge-transfer-Komplexes vergleichbar. Schwache Absorptionen im langwelligen UV-Bereich weisen auf eine charge-transfer-Wechselwirkung hin⁷). Im System PcH_2/J_2 konnte die Bildung von J_3^- -Ionen nachgewiesen werden²⁰). Aus der Temperaturabhängigkeit des ESR-Signals geht der Triplet-Zustand des ungepaarten Elektrons bei der Dotierung von Phthalocyanin mit Jod 0,037 eV oberhalb des Grundzustandes hervor⁷). Im partiell oxidierten Phthalocyanin sind diskrete Störstellenniveaus entstanden. In diesem Störstellenhalbleiter tritt Wechselwirkung zwischen den Defekt-Zentren und der molekularen Einheit des Kristalls gekoppelt über ein Energieband im Sinne des Bandmodells auf.

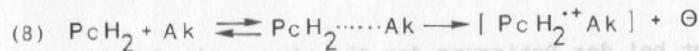
Analog nimmt bei der Dotierung der Akzeptoren mit dem Donator

$\beta-PcH_2$ durch Erhöhung der Zahl der Ladungsträger und im Akzeptorfestkörper nach Gleichung (8) die Leitfähigkeit zu.

Die Erhöhung der Leitfähigkeit bei der Dotierung des $\beta-PcH_2$ mit Akzeptoren bzw. bei der Dotierung der Akzeptoren mit $\beta-PcH_2$ ist sicher auf eine Erhöhung der Zahl der Ladungsträger zurückzuführen. Untersuchungen an charge-transfer-Komplexen des Jods mit aromatischen Kohlenwasserstoffen bzw. Aminen haben gezeigt, daß die hohe Leitfähigkeit eine Folge großer Konzentrationen an ungepaarten Elektronen ist, die von Molekül zu Molekül wandern, auch wenn nur wenig Elektronendichte übertragen wird²⁶). Die Zunahme der Leit-

Die Wirksamkeit der Dotierung durch die verschiedenen Akzeptoren ist ein komplexer Effekt, in dem sowohl Raumbeanspruchung, Polarität als auch Elektronenaffinität und Symmetrie des Moleküls eine Rolle spielen. Am Beispiel der Dotierung des Phthalocyanins mit Jod wird der Einfluß des Akzeptors über die molekulare Polarisierbarkeit erklärt⁷). Analoge Untersuchungen mit verschiedenen Akzeptoren stehen aus.

Die Ursache für die starke Abnahme der Dunkelleitfähigkeit im Bereich hoher Akzeptorkonzentrationen ist zum Teil auf das starke Sinken der Beweglichkeiten der Majoritätsträger zurückzuführen (Abb. 12). Die überschüssigen Akzeptormoleküle, die dem Phthalocyaninsystem keine Elektronen mehr entziehen können, treten damit als Haftstellen für Defektelektronen auf²⁵). Im Bereich der niedrigen Konzentrationen an Akzeptor bis in den Bereich der Sättigung wird die Festkörpermatrix von den erheblich größeren Phthalocyaninmolekülen bestimmt. Bei einem molaren Verhältnis von 10:1 ($\log x_K = 1$) findet eine Ablösung der Phthalocyaninmatrix durch die Akzeptormatrix statt. Ab diesem Bereich wird das Bild des elektrisch leitenden Festkörpers von den Akzeptormolekülen bestimmt. Man kann in diesem Bereich von der Dotierung des Akzeptors durch das Phthalocyanin reden. Ein Zusatz von $\beta-PcH_2$ zum Akzeptorfestkörper führt zur Erhöhung der freien Ladungsträgeranzahl:



Es entsteht ein n-Leiter. Am Beispiel der Dotierung mit TCNQ sieht man den kontinuierlichen Übergang von einem p-Leiter ($\beta-PcH_2$) zu einem n-Leiter (TCNQ) mit der Variation der molaren Verhältnisse der Komponente (Abb. 11). Bei einem molaren Verhältnis von 10:1 (TCNQ zu $\beta-PcH_2$) ist $Q = 0$, d.h. der Ladungstransport wird in gleichen Teilen von Elektronen und Defektelektronen bewerkstelligt. Korrigiert man das Verhältnis durch die effektive Raumbeanspruchung der Moleküle, so ist das Verhältnis (bei $Q=0$) 1:1,05 ($V_{TCNQ} = 61,0 \text{ \AA}^3$, $V_{\beta-PcH_2} = 642,0 \text{ \AA}^3$, $V = \text{Volumina aus Kristalldaten berechnet}$).

fähigkeit bei den in dieser Arbeit beschriebenen Dotierungen kann analog durch Bildung von Donator- oder Akzeptorketten mit gemischten nicht geradzahligen Wertigkeiten in den Stapeln erklärt werden.

Literaturverzeichnis

- 1) H. Meier, "Organic semiconductors", Verlag Chemie, Weinheim, 1974
- 2) H. Meier, Topics in Curr. Chem. 61, 85 (1975)
- 3) E. Rexer, "Organische Halbleiter", Akademie-Verlag, Berlin, 1966
- 4) F. Gutman, L.E. Lyons, "Organic semiconductors", Wiley, N.Y., 1967
- 5) J. Curry, E.P. Cassidy, J.Chem.Phys. 37, 2154 (1962)
- 6) D.R. Kearns, G. Tollin, M. Calvin, J.Chem.Phys. 32, 1020 (1960)
- 7) Y. Aoyagi, K. Masuda, S. Mamba, J.Chem.Phys.Soc.Jap. 31, 525 (1971)
- 8) E.P. Goodings, Endeavour 1975, 123
- 9) J. Kevorkian, M.M. Labes, D.C. Larson, D.C. Wu, Disc. Farad.Soc. 51, 139 (1971)
- 10) H. Meier, W. Albrecht, U. Tirschitz, Angew. Chem. 84, 22 (1972)
- 11) H. Meier, Ber. Bunseng. Phys.Chem. 73, 795 (1969)
- 12) D.R. Kearns, J.Chem.Phys. 34, 2026 (1960)
- 13) B. Rosenberg, J.Chem.Phys. 35, 982 (1961)
- 14) D.D. Eley, Biochem. Biophys. Acta 102, 379 (1965)
- 15) A. Szent-Györgyi, Disc.Farad.Soc. 27, 111 (1959)
- 16) A. Szent-Györgyi, "Horizons in biochemistry", Academic press N.Y. (1962)
- 17) R. Mason, Disc.Farad.Soc. 27, 129 (1959)
- 18) F.H. Moser, A.L. Thomas, "Phthalocyanine compounds", Reinhold Publ. N.Y. (1963)
- 19) C. Hamann, H. Wagner, Z. Anorg. Allg. Chem. 373, 18 (1970)
- 20) J.L. Petersen, C.S. Schramm, D.R. Stojakovic, B.M. Hoffmann, T.J. Marks, J. Amer. Chem. Soc. 99, 286 (1977)
- 21) D. Wöhrle, G. Kößmehl, G. Manecke, Makromol. Chem. 154, 111 (1977)

- 22) C. Hamann, M. Starke, Phys. Stat. Sol. 4, 509 (1964)
- 23) D.D. Eley, J. Pol. Sci. Part C, 17, 73 (1967)
- 24) H. Kuroda, J. Jap. Chem. 17, 113 (1963)
- 25) H. Akamatu, H. Inokuchi, "Electrical conductivity in organic solids" (H. Kallmann and M. Silvers, eds.), Interscience Publ. N.Y. (1961), pp. 277
- 27) J. Perlstein, Angew. Chem. 89, 534 (1977)

Literaturverzeichnis

- 1) H. Meier, "Organic semiconductors", Verlag Chemie, Weinheim, 1974
- 2) H. Meier, Topics in Curr. Chem. 61, 85 (1975)
- 3) E. Rexer, "Organische Halbleiter", Akademie-Verlag, Berlin, 1966
- 4) F. Gutman, L.E. Lyons, "Organic semiconductors", Wiley, N.Y., 1967
- 5) J. Curry, E.P. Cassidy, J.Chem.Phys. 37, 2154 (1962)
- 6) D.R. Kearns, G. Tollin, M. Calvin, J.Chem.Phys. 32, 1020 (1960)
- 7) Y. Aoyagi, K. Masuda, S. Mamba, J.Chem.Phys.Soc.Jap. 31, 525 (1971)
- 8) E.P. Goodings, Endeavour 1975, 123
- 9) J. Kevorkian, M.M. Labes, D.C. Larson, D.C. Wu, Disc. Farad.Soc. 51, 139 (1971)
- 10) H. Meier, W. Albrecht, U. Tirschitz, Angew. Chem. 84, 22 (1972)
- 11) H. Meier, Ber. Bunseng. Phys.Chem. 73, 795 (1969)
- 12) D.R. Kearns, J.Chem.Phys. 34, 2026 (1960)
- 13) B. Rosenberg, J.Chem.Phys. 35, 982 (1961)
- 14) D.D. Eley, Biochem. Biophys. Acta 102, 379 (1965)
- 15) A. Szent-Györgyi, Disc.Farad.Soc. 27, 111 (1959)
- 16) A. Szent-Györgyi, "Horizons in biochemistry", Academic press N.Y. (1962)
- 17) R. Mason, Disc.Farad.Soc. 27, 129 (1959)
- 18) F.H. Moser, A.L. Thomas, "Phthalocyanine compounds", Reinhold Publ. N.Y. (1963)
- 19) C. Hamann, H. Wagner, Z. Anorg. Allg. Chem. 373, 18 (1970)
- 20) J.L. Petersen, C.S. Schramm, D.R. Stojakovic, B.M. Hoffmann, T.J. Marks, J. Amer. Chem. Soc. 99, 286 (1977)
- 21) D. Wöhrle, G. Kößmehl, G. Manecke, Makromol. Chem. 154, 111 (1977)