

# ANGEWANDTE CHEMIE

FORTSETZUNG DER ZEITSCHRIFT »DIE CHEMIE«

HERAUSGEgeben von der GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER

77. JAHRGANG

NR. 15 · SEITE 633–688

7. AUGUST 1965

## Organische Farbstoffe als Photohalbleiter

von DR. HANS MEIER

STAATLICHES FORSCHUNGSIINSTITUT FÜR GEOCHEMIE, BAMBERG

*Die Photoleitfähigkeit der organischen Farbstoffe geht auf die Bildung und Wanderung elektronischer Ladungsträger im Farbstoff selbst zurück, nicht aber auf Verunreinigungen oder photochemische Zersetzungsreaktionen. Das Dunkel- und Photoleitungsverhalten der Farbstoffe kann deshalb in der gleichen Weise wie das der anorganischen Halbleiter beschrieben werden.*

### A. Einleitung

Obwohl Zcodro [1] bereits 1919 an organischen Farbstoffen geringe Leitfähigkeitsänderungen beim Belichten beobachten konnte, und ähnliche Erscheinungen wenige Jahre vorher beispielsweise auch an Anthracen festgestellt worden waren [2, 3], begann eine systematische Untersuchung erst dreißig Jahre später. Dies mag darauf zurückzuführen sein, daß sich die mit den Arbeiten von Gudden und Pohl etwa ab 1920 einsetzende rasche Entwicklung der Halbleiterphysik auf Grund der überragenden technischen Anwendbarkeit anorganischer Systeme nur mit diesen befaßte [4–8]. Die Trägheit, Irreversibilität, Gasabhängigkeit und Kleinheit der damals bekannten Photoeffekte organischer Stoffe [1–3, 9, 10] ließen die bei Belichtung wahrgenommenen Widerstandsänderungen mehr als Ergebnis eines Ausbleichprozesses als eines den Vorgängen bei anorganischen Photoleitern entsprechenden inneren lichtelektrischen Effekts erscheinen.

- [1] N. Zcodro, Bull. Acad. St. Petersburg 6, 727 (1919).
- [2] A. Byk u. H. Bork, Ber. dtsch. physik. Ges. 8, 621 (1910).
- [3] M. Volmer, Ann. Physik 40, 775 (1913).
- [4] B. Gudden u. R. W. Pohl, Z. Physik 7, 65 (1920); 16, 170 (1923).
- [5] B. Gudden: Lichtelektrische Erscheinungen. Springer, Berlin 1928.
- [6] B. Lange: Die Photoelemente und ihre Anwendung, 1. Teil. Johann Ambrosius Barth, Leipzig 1940.
- [7] H. Simon u. R. Suhrmann: Der lichtelektrische Effekt und seine Anwendungen. Springer, Berlin 1958.
- [8] P. Görlich: Photoeffekte II. Akademische Verlagsges. Geest & Portig, Leipzig 1963.
- [9] N. Zcodro, J. Chim. physique 26, 117, 178 (1929).
- [10] A. Petrikahn, Z. physik. Chem. B 10, 9 (1930).

Erst das Interesse an der Aufklärung der spektralen photographischen Sensibilisierung und an photochemisch-biologischen Problemen führte zu einer systematischen Bearbeitung der lichtelektrischen Erscheinungen organischer Farbstoffe. Unabhängig begannen anfangs der fünfziger Jahre in der UdSSR Wartanjan [11], in den USA Nelson [12] und in Deutschland Noddack und Mitarbeiter [13–16] mit den Untersuchungen. Während Wartanjan und Nelson nur an basischen Farbstoffen Photoleitung beobachten konnten, gelang der Noddack-schen Arbeitsgruppe der Nachweis, daß auch saure und nichtionogene Farbstoffe photoleitend sind. Aus den an mehr als 50 Farbstoffen verschiedener Klassen gefundenen Gesetzmäßigkeiten wurde schon damals auf Grund der Übereinstimmung mit den anorganischen Photoleiterscheinungen auf einen elektronischen Mechanismus der Farbstoff-Photoleitung geschlossen [14–16]. Daß für die Photoleitfähigkeit nicht Verunreinigungen oder Zersetzungsprodukte photochemischer Reaktionen, sondern in den festen Farbstoffen durch Belichtung gebildete elektronische Ladungsträger verantwortlich sind, kann heute durch die Ergebnisse der Halleffekt- und Thermokraftmessungen als bewiesen gelten.

- [11] A. T. Wartanjan, J. physik. Chem. (russ.) 20, 1065 (1946); 24, 1361 (1950); 27, 272 (1953).
- [12] R. C. Nelson, J. chem. Physics 19, 798 (1951); 20, 1327 (1952).
- [13] W. Noddack, G. Eckert u. H. Meier, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 56, 735 (1952).
- [14] W. Noddack u. H. Meier, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 57, 691 (1953).
- [15] H. Meier, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 58, 859 (1954).
- [16] H. Meier, Z. wiss. Photogr., Photophysik Photochem. 50, 301 (1955).

## B. Grundlagen

Durch die übereinstimmenden Photoleitungserscheinungen organischer und anorganischer Photoleiter wird die Diskussion der Halbleitereigenschaften organischer Farbstoffe nach der allgemein für Photoleiter gültigen Theorie [7, 17–20] nahegelegt.

### I. Thermische und optische Anregungsenergie

Die Photoleitung geht auf eine optische Bildung negativer und positiver elektronischer Ladungsträger zurück, während die Dunkelleitung auf einer thermischen Erzeugung von Elektronen und Defektelektronen (durch Störstellendissoziation oder Eigenanregung) beruht.

$$\sigma_D = \sigma_{D_0} \cdot \exp(-\Delta E_{\text{therm}}/2kT) \quad (1)$$

Die aus der Temperaturabhängigkeit der Dunkelleitfähigkeit  $\sigma_D$  nach Gl. (1) meßbare thermische Aktivierungsenergie  $\Delta E_{\text{therm}}$  stimmt im Fall der Eigenhalbleitung weitgehend mit der Energie der Lichtquanten  $\Delta E_{\text{opt}}$  überein, die zur Photoleitung absorbiert werden muß.  $\Delta E_{\text{opt}}$  läßt sich entweder aus dem Absorptionspektrum, aus der der Absorptionskante entsprechenden Grenzwellenlänge  $\lambda_g$ , oder aus der langwelligeren Grenze  $\lambda_g^*$  der Photoleitfähigkeit bestimmen. Für die Umrechnung gilt Gl. (2).

$$\Delta E_{\text{opt}} = h \cdot c / \lambda_g; \Delta E_{\text{opt}} = h \cdot c / \lambda_g^* \quad (2)$$

Die aus thermischen und optischen Messungen an Eigenhalbleitern erhaltenen, weitgehend übereinstimmenden Anregungsenergien ( $\Delta E_{\text{therm}}$ ,  $\Delta E_{\text{opt}}$ ) deuten darauf hin, daß bei der Dunkel- und Photoleitung letztlich nur die Anregungsart der Ladungsträger verschieden ist. Für die Bewegung der Ladungsträger durch den Festkörper gelten im unbelichteten und belichteten Halbleiter dieselben Gesetzmäßigkeiten.

Abweichungen, zu denen etwa die langwellige Verschiebung der Grenzwellenlänge des inneren Photoeffekts im Vergleich zur Absorptionskante sowie die Unterschiede der optisch und thermisch bestimmten Anregungsenergien zählen, stellen die Regel nicht in Frage. Es wirkt sich hier nur aus, daß allgemein in Halbleitern – in definierter Form in den Störstellenhalbleitern – mit dem Vorhandensein von Störzentren zu rechnen ist, von denen aus ebenfalls Ladungsträger angeregt werden können.

### II. n- und p-Leitung

Durch thermische oder optische Anregung werden im Eigenhalbleiter ebensoviele Elektronen wie positive Löcher (Defektelektronen) gebildet, die sich unter dem Einfluß eines elektrischen Feldes im Halbleiter bewegen

[17] P. Görlich: Advances in Electronics and Electron Physics, Vol. XIV (C). Academic Press, New York 1961, S. 37–84.

[18] G. Heiland u. E. Mollwo in Landolt-Börnstein, Bd. II.6. Springer, Berlin 1959.

[19] W. Shockley: Electrons and Holes in Semiconductors. Van Nostrand, New York 1950, S. 463.

[20] L. Heijne, Philips' techn. Rdsch. 25, 233 (1963/64).

und so Leitfähigkeit hervorrufen [21]. Befinden sich im Festkörper Störzentren, so können auch aus diesen Zentren Ladungsträger thermisch oder optisch für die Leitung zur Verfügung gestellt werden. Bei Donatorzentren wird dabei die Leitfähigkeit hauptsächlich von Elektronen getragen (n-Leitung), während bei Acceptorzentren, die durch Aufnahme von Elektronen bewegliche Löcher bilden, als Majoritätsträger der Leitfähigkeit (positive) Defektelektronen vorhanden sind (p-Leitung).

### III. Kennzeichnung der Leitfähigkeit

Zur Kennzeichnung der Leitfähigkeit eines Festkörpers kommt neben der Ladungsträgerart den Angaben der Lebensdauer  $\tau$ , der Beweglichkeit  $\mu$ , dem Schubweg  $w$  – sowie im speziellen Fall der Photoleitfähigkeit der Quantenausbeute  $G$  – Bedeutung zu. Man erkennt die Zusammenhänge am besten bei einer Diskussion der Photoleitfähigkeit eines Festkörpers (Halbleiterquerschnitt:  $B \cdot D$  [cm<sup>2</sup>]; Elektrodenabstand  $L$  [cm]; Halbleitervolumen  $V_l$  [cm<sup>3</sup>]).

#### 1. Lebensdauer, Beweglichkeit, Schubweg, Laufzeit

Da die optisch (oder thermisch) gebildeten Ladungsträger infolge Rekombination mit ionisierten Störstellen oder Haftstellen oder entgegengesetzt geladenen Ladungsträgern usw. nur während einer Lebensdauer  $\tau$  frei beweglich sind, können die mit der Geschwindigkeit  $u$  sich bewegenden Ladungsträger nur eine bestimmte Weglänge, den sogenannten Schubweg  $w$ , zurücklegen [siehe Gl. (3)].

$$w = \tau \cdot u \quad (3)$$

oder

$$w = \tau \cdot \mu \cdot E \quad (4)$$

da

$$u = \mu \cdot E \quad (5)$$

In Gleichung (4) und (5) bedeutet  $\mu$  [cm<sup>2</sup>/V·sec] die Beweglichkeit der Ladungsträger und  $E$  die Feldstärke. Unter der Annahme, daß pro cm<sup>3</sup> und pro Sekunde  $g$  Ladungsträger – d. h. im angegebenen Modell  $g \cdot LBD = g \cdot V_l$  Ladungsträger – gebildet werden, die jeweils im Mittel den Schubweg  $w$  zurücklegen, folgt bei einem Elektrodenabstand  $L$  für den im äußeren Kreis fließenden Photostrom Gl. (6).

$$I_{\text{Phot}} = g \cdot V_l \cdot e \cdot \tau \cdot \mu \cdot E / L \quad (6)$$

Beim Einsetzen der Laufzeit  $T$  in Gl. (6), die ein Ladungsträger von der einen zur anderen Elektrode braucht, und für die Gl. (7) gilt,

$$T = L / \mu E \quad (7)$$

folgt, da  $u = L/T$  und  $u = \mu \cdot E$ , Gl. (8):

$$I_{\text{Phot}} = g \cdot LBD \cdot e \cdot \tau / T \quad (8)$$

Da die im Gleichgewicht – die Zahl der in der Zeiteinheit durch Belichten gebildeten Ladungsträger ist gleich der durch Rekombination verschwindenden – bei einer

[21] E. Spenke: Elektronische Halbleiter. Springer, Berlin 1956.

bestimmten Bestrahlungsstärke auftretende Konzentration der Ladungsträger

$$\Delta n = g \cdot \tau \quad (9)$$

ist, wird

$$I_{\text{Phot}} = \Delta n \cdot V \cdot I \cdot e \cdot \mu \cdot \mathcal{E} / L \quad (10)$$

Im Fall eines Halbleiters, bei dem L, B und D je 1 cm sind, gilt für die Photostromdichte Gl. (11)

$$j_{\text{Phot}} = \Delta n \cdot e \cdot \mu \cdot \mathcal{E} \quad (11)$$

und damit bei Gültigkeit des Ohmschen Gesetzes ( $j = \sigma \cdot \mathcal{E}$ ) für die Photoleitfähigkeit Gl. (12).

$$\sigma_{\text{Phot}} = \Delta n \cdot e \cdot \mu \quad (12)$$

Im Fall der Leitung durch Elektronen und Defektelektronen, deren Konzentrationen im Gleichgewichtszustand  $\Delta n_n$  bzw.  $\Delta n_p$  und deren Beweglichkeit  $\mu_n$  bzw.  $\mu_p$  sind, gelten Gl. (13) und (14).

$$\sigma_{\text{Phot}} = e \cdot (\Delta n_n \mu_n + \Delta n_p \mu_p) \quad (13)$$

$$j_{\text{Phot}} = e \cdot (\Delta n_n \mu_n + \Delta n_p \mu_p) \cdot \mathcal{E} \quad (14)$$

Die Gültigkeit der Gl. (14) setzt voraus, daß die Beweglichkeiten sowie die Feldstärke  $\mathcal{E}$  im Innern des Halbleiters bei Belichtung nicht geändert werden. Während diese Bedingung für die Beweglichkeiten praktisch erfüllt ist, können u. a. durch Raumladungen im Halbleiterinneren Abweichungen von  $\mathcal{E}$  auftreten, wodurch das Ohmsche Gesetz hier nicht mehr zutrifft.

## 2. Quantenausbeute G

Versteht man unter der Quantenausbeute G das Verhältnis der Zahl der Ladungsträger, die durch den äußeren Stromkreis fließen ( $I_{\text{Phot}}/e$ ), zur Zahl der im gleichen Zeitraum absorbierten Lichtquanten ( $g \cdot V \cdot I$ ), so folgt aus Gl. (6) die Beziehung (15). G wird von Rose [22] auch als „gain factor“ bezeichnet (s. Abschn. F).

$$\frac{I_{\text{Phot}}/e}{g \cdot V \cdot I} \equiv G = (\mu \cdot \tau) \cdot \mathcal{E} / L \quad (15)$$

Durch Einsetzen der Laufzeit T aus Gl. (7) ergibt sich Gl. (16).

$$G = \tau / T \quad (16)$$

## IV. Einfluß der Kontakte auf den Photostrom

Bei der Photoleitung wird oft ein kompliziertes Verhalten anorganischer Halbleiter beobachtet, das auf den Einfluß der Elektroden und eventueller Raumladungen zurückgeht. Von Bedeutung ist hierbei, ob aus den Elektroden Ladungsträger in den Photoleiter eintreten können oder nicht.

### 1. Sperrkontakte

#### a) Die Elektronen und Defektelektronen sind beweglich

Sind die durch Belichtung gebildeten Ladungsträger gleichermaßen beweglich, dann werden mit zunehmender Feldstärke immer mehr Ladungsträger zu den Elektroden gelangen, jedoch von dort beim Vorhandensein

[22] A. Rose, RCA Review 12, 362 (1951).

sperrender Kontakte nicht nachgeliefert. Sobald bei einer bestimmten Feldstärke alle optisch gebildeten Ladungsträger abgesaugt werden, muß eine Sättigung des Photostroms eintreten; die Quantenausbeute wird maximal:  $G = 1$ . Da durch die Bewegung der Ladungsträger in entgegengesetzte Richtungen eine Raumladung entstehen kann, die sich im Halbleiter dem angelegten Feld überlagert, ist – besonders bei kleinen Feldstärken – mit einer Abweichung von dem linearen Zusammenhang zwischen Photostrom und Bestrahlungsstärke zu rechnen.

Angemerkt sei, daß Sättigungsströme nicht allgemein als Beweis für Sperrkontakte angesehen werden dürfen. Denn auch mit Ladungsträger nachliefernden Elektroden können bei hohen Feldstärken – bedingt durch Raumladungen – Sättigungsströme entstehen. Dies ist z. B. der Fall, wenn die Laufzeit T ( $= L / \mu \cdot \mathcal{E}$ ) kleiner wird als die Zeit zur Kompensation der Raumladungen  $\tau_R = \varepsilon \varepsilon_0 / \sigma$  ( $\varepsilon$  = Dielektrizitätskonstante;  $\varepsilon_0 = 8,86 \cdot 10^{-14}$  A·sec/V·cm;  $\sigma$  = Leitfähigkeit), so daß sich ein Abbau der Raumladungen durch die injizierten Ladungsträger nicht mehr auswirkt.

### b) Nur ein Ladungsträger ist beweglich

Wandert nur eine Ladungsträgerart in Richtung auf die entgegengesetzt geladene Elektrode, während die andere Ladungsträgerart weitgehend unbeweglich bleibt, so kommt es zu einer hohen Raumladung in Kontakt Nähe, d. h. in der Nähe der einen Elektrode. Da der Photoleiter hierdurch feldfrei wird, können nur die in der Nähe dieser Elektrode gebildeten Ladungsträger zu einem sehr geringen Photostrom beitragen.

### 2. Nachliefernde Elektroden

Bei einer im Vergleich zum Halbleiter geringen thermischen Austrittsarbeit einer Elektrode können die abgesaugten Ladungsträger von der Elektrode her nachgeliefert werden. Formell kommt dies einer Verlängerung der Lebensdauer  $\tau$  gleich, so daß an diesen Photoleitern – wie aus Gl. (16) für  $\tau > T$  hervorgeht – Quantenausbeuten  $G > 1$  möglich sind. Da durch die nachgelieferten Ladungsträger Raumladungen abgebaut werden können, bleibt das elektrische Feld im Halbleiterinnern weitgehend homogen. Das Ohmsche Gesetz ist deshalb bis zu hohen Spannungen gültig.

Erst beim Entstehen raumladebegrenzter Ströme wird die Ohmsche Beziehung aufgehoben: Man beobachtet z.B. im Fall  $T < \tau_R$  Sättigungsströme (siehe Abschn. B. II.1.a), da eine Kompensation der Raumladungen durch die injizierten Ladungsträger nicht weiter wirksam ist [17]. Zu beachten ist auch, daß der Strom durch Raumladungen, welche die in Bewegung befindlichen Träger erzeugen, begrenzt werden kann, sobald die Konzentration der injizierten Träger die Konzentration  $n_i$  der durch Anregung gebildeten Träger überschreitet. Der Strom nimmt in diesem Fall ab einer Grenzspannung  $V_E = n_i \cdot e \cdot L^2 / 2 \cdot \varepsilon$  stärker als proportional mit der Spannung zu (vgl. Abschn. D. II). Bemerkenswerterweise kann eine Nachlieferung von Ladungsträgern auch aus Elektroden mit einer im Vergleich zum Halbleiter größeren thermischen Austrittsarbeit durch Raumladungen erzwungen werden (vgl. Abschn. F. II).

In diesem Zusammenhang sei darauf hingewiesen, daß früher zwischen einem primären Photostrom ( $G \leq 1$ ) und einem sekundären Photostrom ( $G > 1$ ) unterschieden wurde [4, 5]. Da der Nachlieferungsprozeß von den Elektroden her – der letztlich für  $G > 1$  verantwortlich ist – genau genommen keinen sekundären Vorgang darstellt, kann von dieser Unterteilung abgesehen werden.

## V. Einfluß von Haftstellen

Auf Grund von Fehlordnungen, Verunreinigungen usw. ist in Halbleitern mit sogenannten Haftstellen („traps“) zu rechnen, die Ladungsträger aufnehmen können und sich hierdurch vor allem auf die Träigkeit, d. h. die bei Änderung der Beleuchtungsstärke beobachtbare Änderung des Photostroms auswirken [22, 23]. Wie im Abschnitt D.VII erörtert wird, sind derartige Haftstellen an Farbstoffen sehr wahrscheinlich für einige Temperatureffekte der Photoleitfähigkeit verantwortlich.

## VI. Energetische Verhältnisse eines Festkörpers

### 1. Das Bändermodell

Unter dem Bändermodell versteht man die schematische Darstellung der Energiezustände der Ladungsträger eines Festkörpers. Dieses Modell, bei dem vertikal die Elektronenenergie aufgezeichnet ist, während die horizontale Koordinate als Raumkoordinate aufgefaßt werden kann, läßt eine große Zahl von Energieniveaus erkennen, von denen die meisten zu Gruppen (Bändern) vereinigt sind (siehe Abb. 1).

Im Prinzip geht jedes Band aus einem diskreten Energieniveau eines Atoms (oder Moleküls) hervor, das von Elektronen besetzt werden kann. Durch die elektronische Wechselwirkung (Austauschentartung) spaltet beim Übergang in den Festkörper ein ursprüngliches diskretes Niveau eines Atoms (oder Moleküls) in viele Komponenten auf. Da die Austauschentartung mit Vergrößerung der Abstände der Gitterbausteine (Atome, Moleküle) infolge Erhöhung der Überlappung der Wellenfunktionen zunimmt, wird im Fall geringer Abstände ein im Vergleich zu weit auseinanderliegenden Atomen (Molekülen) größerer Energieunterschied der Teilniveaus – d. h. eine große Bandbreite – auftreten. Bemerkenswerterweise besteht bis zu Teilchenabständen von 10 Å die Möglichkeit zur Bildung von Energiebändern [24].

Elektronen, die etwa durch thermische Anregung in ein Niveau eines leeren oder teilweise gefüllten Bandes gelangen, können bei Energieaufnahme aus einem angelegten elektrischen Feld als frei beweglich angesehen werden. Bei überwiegender Elektronen-Wanderung im Leitungsband  $E_L$  spricht man von n-Leitung. Da sich im gefüllten Grundband  $E_V$  vorhandene Löcher auf Grund von Halleffekt-Messungen u. a. gleichsam als positive Ladungsträger (Defektelektronen) verhalten, spricht man beim Überwiegen dieser Ladungsträger von p-Leitung.

[23] H. Meier, Z. physik. Chem. 208, 340 (1958).

[24] A. F. Joffe: Physik der Halbleiter. Akademie-Verlag, Berlin 1958.

## 2. Definition wichtiger Energieniveaus in Festkörpern

Für die Diskussion photovoltaischer Effekte oder des Einflusses der Kontaktmaterialien beispielsweise ist die Kenntnis folgender energetischer Größen (siehe Abb. 2) wichtig:

### a) Fermi-Niveau

Unter der Fermi-Energie  $E_F$ , die mit dem elektrochemischen Potential der Elektronen identisch ist, versteht man die Grenze der Energieniveaus eines Festkörpers, bis zu der am absoluten Nullpunkt eine Besetzung mit Elektronen eintritt. Da die Wahrscheinlichkeit  $f(E)$  der Besetzung eines Niveaus der Energie  $E$  durch die Fermi-Diracsche Formel (17) beschrieben wird, ist ersichtlich,

$$f(E) = \frac{1}{1 + \exp [(E - E_F)/kT]} \quad (17)$$

dass nur bei höherer Temperatur eine geringe Wahrscheinlichkeit für eine Besetzung von Energieniveaus  $E > E_F$  besteht.

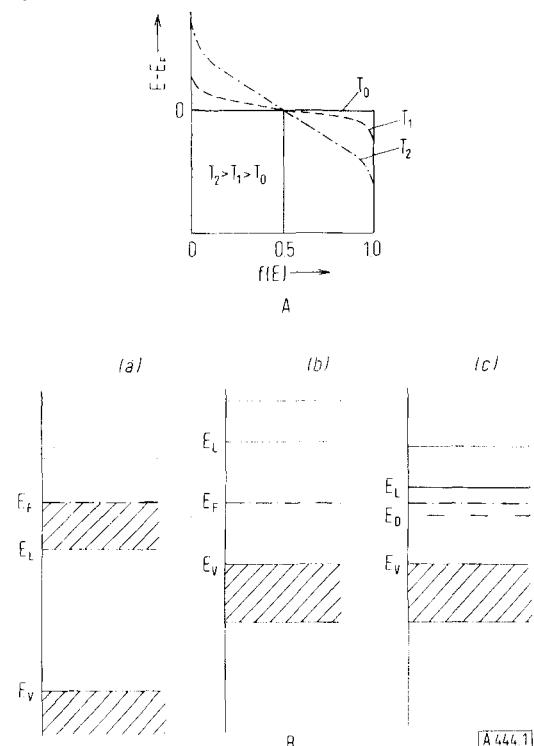


Abb. 1. A: Die Fermische Besetzungswahrscheinlichkeit.

B: Lage der Fermi-Niveaus im Metall (a), Eigenhalbleiter (b) und Störstellenhalbleiter (n-Typ) (c).

Während  $E_F$  bei Metallen etwa in der Mitte des Leitungsbandes liegt, befindet es sich bei Isolatoren und Eigenhalbleitern in der Mitte der verbotenen Zone. Im Fall von n-Leitern ist das Fermi-Niveau wegen der in der verbotenen Zone liegenden und mit Elektronen besetzten Energieniveaus (Donatoren) in Richtung auf das Leitungsband verschoben, bei p-Leitern dagegen in die Nähe des Grundbandes (siehe Abb. 1).

Da sich durch Belichtung die Konzentration der Elektronen im Leitungsband erhöht und allgemein zwischen der Konzentration dieser Leitungsbandelektronen  $n_L$  und der Konzentration der besetzbaren Plätze im Leitungsband (effektive Zustandsdichte)  $N_c$  der Zusammen-

hang (18) besteht, wenn  $n_L \ll N_c$ , muß  $E_F$  bei Belichtung über das im Dunkeln vorhandene Fermi-Niveau

$$n_L/N_c \approx \exp -[(E_L - E_F)/kT] \quad (18)$$

[Verkleinerung von  $(E_L - E_F)$ ] rücken. Die beim Belichten eintretende neue Lage des Fermi-Niveaus wird dann als Quasi-Fermi-Niveau bezeichnet. Im Fall der Belichtung von p-Leitern liegt das Quasi-Fermi-Niveau unter dem Dunkelwert  $E_F$  (siehe Abschn. C. I.3).

Die Bedeutung der Fermi-Niveaus ist bei Festkörpern – abgesehen von den Angaben über die Niveaubesetzung – vor allem darin zu sehen, daß durch  $E_F$  eine exakte Beschreibung in Kontakt stehender Systeme (Metall/Halbleiter usw.) möglich wird. Stets muß an der Berührungsfläche ein Elektronenaustausch derart stattfinden, daß im Gleichgewichtszustand  $E_F$  in den verbundenen Systemen denselben Wert hat, d. h. die Fermi-Kante  $E_F$  waagrecht verläuft. Da zur Angleichung der verschiedenen Fermi-Niveaus ein Elektronenübergang vom einen zum anderen Festkörper stattfinden muß, entsteht jeweils an der Grenzfläche eine elektrische Doppelschicht, die an Halbleitern und Farbstoffen (siehe Abschn. G) eine Raumladung bedingt. Diese Raumladung ist dabei u. a. für photovoltaische Effekte verantwortlich. Im Bändermodell bewirkt sie eine Krümmung der Bänder, von der alle Terme im gleichen Maß erfaßt werden (siehe Abb. 2).

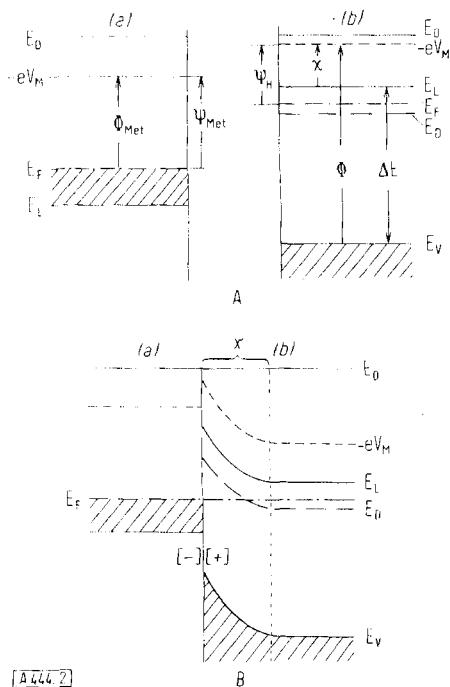


Abb. 2. Energieniveaus im Metall (a) und Halbleiter (n-Typ) (b).

A: Partner getrennt; B: Partner im Kontakt (x kennzeichnet die Raumladungszone). Die Kristallenergie oder chemische Bindungsenergie der Elektronen ( $E_L$ ,  $E_D$ , usw.) wird von der elektrostatischen Energie  $-\epsilon V_M$  aus gezählt. ( $V_M$  = elektrostatisches Makropotential, das etwa von makroskopischen Raumladungen hervorgerufen wird). Gesamtenergie eines Elektrons:  $E = -\epsilon V_M$  ( $E < 0$ ;  $V_M < 0$ ).

### b) Thermische Austrittsarbeit

Unter der thermischen Austrittsarbeit  $\Psi$  versteht man die Energie, die zur thermischen Ablösung eines Elektrons aus einem Festkörper aufgewendet werden muß.  $\Psi$  entspricht der Energiedifferenz zwischen dem (eventuell durch einen Doppelschicht-Potentialsprung beeinflußten) elektrostatischen Oberflächenpotential und dem Fermi-Niveau.

Die thermische Austrittsarbeit kann aus dem Kontaktpotential  $K$  [e-Voltspannung] [siehe Gl. (19)] zweier Stoffe im Vakuum bestimmt werden, wenn die Austrittsarbeit eines dieser Festkörper bekannt ist.

$$K = \Psi_1 - \Psi_2 \quad (19)$$

Das Kontaktpotential wird dabei nach zwei Verfahren bestimmt: Einmal mittels der Thomsonschen Vibrationsmethode [21], bei der die an einem schwingenden Kondensator auftretende Voltaspannung durch eine Gegenspannung  $U_g$  kompensiert wird, zum anderen durch Aufnahme einer Stromspannungs-Kennlinie bei lichtelektrischer oder thermischer Auslösung von Elektronen (für Messungen an Farbstoffen vgl. [26–28]). Man beachte, daß  $\Psi$  im Fall der Ausschaltung von Störungen durch adsorbierte Gase der Fermi-Energie  $E_F$  entspricht.

### c) Photoelektrische Aktivierungsenergie

Unter der photoelektrischen Aktivierungsenergie  $\Phi$  versteht man die aus der langwelligen Grenze des äußeren Photoeffekts bestimmbar Energie, die zur Photoemission eines Elektrons aufgewendet werden muß. Während beim Metall  $\Phi$  mit  $\Psi$  übereinstimmt, ist dies beim Halbleiter nicht der Fall, da hier die lichtelektrische Emission von Störstellen niveaus oder vom vollbesetzten Valenzband, nicht aber vom Fermi-Niveau [\*] aus erfolgt. Bei Photoemission vom Valenzband aus ist  $\Phi$  mit dem Ionisationspotential  $I$  identisch und kann somit zur Bestimmung der Lage des Valenzbands verwendet werden.

### d) Energiebänderabstand

Der Abstand zwischen dem Grund- und Leitungsband  $\Delta E = (E_L - E_V)$  kann (siehe Abschn. B. I) aus dem Absorptionsspektrum durch Messung der Grenzwellenlänge  $\lambda_g$  oder aus der langwelligen Grenze  $\lambda_g^*$  des Aktionspektrums der Photoleitfähigkeit bestimmt werden, wenn diese nicht auf Störstellenabsorptionen zurückgehen.

### e) Elektronenaffinität und Lage des Leitungsbands

Da die Elektronenaffinität  $\chi$  als negative Arbeit definiert ist, die zur Überführung eines Elektrons von außen in den Leitungszustand „aufgewendet“ werden muß, entspricht  $\chi$  der Energie  $E_L$  der unteren Kante des Leitungsbands eines Halbleiters. Bei Farbstoffen wurde  $\chi$  aus Messungen von  $\Phi$  und  $\Delta E$  auf Grund des Zusammenhangs (20) berechnet [29]. Weitere Bestimmungsmöglichkeiten sind über das Redoxpotential oder das

$$\chi = \Phi - \Delta E \quad (20)$$

[25] H. Meier: Die Photochemie der organischen Farbstoffe. Springer, Berlin 1963.

[26] B. L. Kurbatov u. F. I. Vilesov, Ber. Akad. Wiss. UdSSR 141, 1343 (1961); Sowjet. physik. Ber. 6, 1091 (1962).

[27] R. C. Nelson, J. opt. Soc. America 46, 1016 (1956).

[28] G. Mönch, Z. Physik 47, 522 (1928).

[\*] Wenn man vom Sonderfall sehr störstellenreicher Halbleiter absieht, bei denen das Fermi-Niveau mit dem Störstellen niveau zusammenfällt kann [21].

[29] A. Terenin u. I. Akimov, Z. physik. Chem. 217, 317 (1961).

polarographische kathodische Halbstufenpotential gegeben [30, 31].

In diesem Zusammenhang sei darauf hingewiesen, daß nach der Scheibeschen Regel [32] der erste Anregungszustand vieler organischer Moleküle etwa 3,4 eV unter dem Nullniveau  $E_0$  anzunehmen ist. Hiernach müßte die Lage des Leitungsbands der Farbstoffe größtenteils etwa 3,4 eV unter dem Makropotential liegen. Bemerkenswerterweise werden aus Messungen der photoelektrischen Aktivierungsenergien  $\Phi$  und der Bandbreite  $\Delta E$  an dünnen photoleitenden Farbstoffschichten für  $\chi$  mit Gl. (20) Werte abgeleitet [26], die größtenteils mit dem universellen Scheibeschen Wert übereinstimmen (siehe Abschn. D.X). Dies beweist nicht nur die Gültigkeit der für Einzelmoleküle abgeleiteten Scheibeschen Regel im Fall von Farbstoffschichten, sondern zeigt auch, daß die charakteristischen Energiefunktionen der Halbleiter und die zu deren Bestimmung ausgearbeiteten Meßverfahren auf organische Festkörper übertragen werden können [33].

### C. Zur Messung der Farbstoff-Photoleitung

#### I. Meßverfahren

Das lichtelektrische Verhalten der Farbstoffe kann im Prinzip ähnlich wie das anorganische Systeme gemessen werden. Die Hochhelligkeit der festen Farbstoffe, ihre hohe Extinktion, die Schwierigkeit der Herstellung von Einkristallen und die Möglichkeit von Störungen durch photochemische Reaktionen verlangt jedoch oft eine Änderung der für anorganische Photoleiter üblichen Methodik.

##### 1. Der Photowiderstand

Die beim Belichten ausgelöste Widerstandsabnahme wird durch die bei einer bestimmten Außenspannung auftretende Stromänderung  $\Delta I$  bestimmt. Unter Berücksichtigung der Abmessungen der zwischen den Elektroden liegenden Farbstoffschichten kann der direkt an einem Galvanometer oder über ein Elektrometer registrierte Photostrom in die Leitfähigkeitserhöhung umgerechnet werden (siehe Abschn. B. III.1).

Für die Messung verwendet man Querfeld- und Längsfeldzellen (siehe Abb. 3). Bei den Querfeldzellen befindet sich die Farbstoffschicht zwischen zwei auf Glas oder Quarz mäanderförmig angebrachten Elektroden (günstiger Abstand:  $< 0,1$

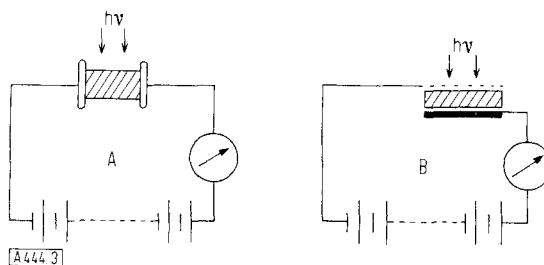


Abb. 3. Schema der Querfeld- (A) und der Längsfeldanordnung (B).

[30] S. E. Sheppard, R. H. Lambert u. R. D. Walker, J. phys. Chem. 50, 201 (1946).

[31] Shuji Umano, J. chem. Soc. Japan 77, 796 (1956).

[32] G. Scheibe, D. Brück u. F. Dörr, Chem. Ber. 85, 867 (1952).

[33] L. E. Lyons u. J. C. Mackie, Proc. chem. Soc. (London) 1962, 71.

mm), während bei den Längsfeldzellen die auf einer Metallunterlage liegende Farbstoffschicht mit einer halbdurchlässigen aufgedampften Elektrode bedeckt ist [15, 25, 34–36].

#### 2. Kondensatormethode (Dember-Effekt)

Die Kondensatormethode wurde von Bergmann [37] ursprünglich zur Prüfung pulverförmiger anorganischer Halbleiter entwickelt. Der Farbstoff befindet sich hier zwischen zwei teilweise durchlässigen und isoliert aufliegenden Platten eines Kondensators, die bei Wechselbelichtung durch die freigesetzten Ladungsträger aufgeladen werden (Photospaltung etwa 0,01–0,1 mV/mW Lichtenergie) [38–42]. Da die Ladungsträger dem von der Lichtabsorption bewirkten Konzentrationsgefälle folgen, kann aus dem Vorzeichen der Photospaltung auf die Art der Majoritätsträger geschlossen werden [40, 43–47]. Die Methode erlaubt keine Feststellung der photoelektrischen Empfindlichkeit, wenn positive und negative Ladungsträger beim Belichten in etwa gleicher Konzentration entstehen. Zu beachten ist, daß auf Grund der Isolation zwischen Farbstoff und Kondensator nur die durch Influenz erzeugte Elektrizität, aber kein wirklicher Stromfluß gemessen wird.

#### 3. Photokontaktpotentiale

Von Terenin u. a. [40, 44, 48, 49] wurde die beim Belichten des Farbstoffs eintretende Änderung des Kontaktpotentials zwischen Palladium und Farbstoff für die Prüfung der lichtelektrischen Empfindlichkeit einiger Verbindungen herangezogen. Die Kontaktpotentialänderungen wurden mit der Thomsonschen Vibrationsmethode gemessen. Aus dem Vorzeichen der Kontaktpotentialänderungen (Größenordnung:  $\pm 0,5$  mV) können Schlüsse auf die Art der beim Belichten gebildeten

[34] H. Meier, Z. wiss. Photogr., Photophysik Photochem. 53, 1 (1958).

[35] H. Meier u. A. Haus, Mitteilungsbl. chem. Ges. DDR 6, 69 (1959).

[36] W. Noddack, H. Meier u. A. Haus, Z. wiss. Photogr., Photophysik Photochem. 55, 7 (1961).

[37] L. Bergmann, Physik. Z. 33, 209 (1932); Naturwissenschaften 20, 15 (1932).

[38] E. Putzeiko, Ber. Akad. Wiss. UdSSR 59, 471 (1948); 67, 1009 (1949).

[39] E. Putzeiko u. A. Terenin, J. physik. Chem. (russ.) 30, 1019 (1956).

[40] A. Terenin, E. Putzeiko u. I. Akimov, Disc. Faraday Soc. 27, 83 (1959).

[41] E. Putzeiko, Abh. sowjet. Physik I, 63 (1951); Ber. Akad. Wiss. UdSSR 124, 796 (1959).

[42] F. Dörr u. A. Kleinle, Z. Naturforsch. 13b, 257 (1958).

[43] A. Terenin, E. Putzeiko u. A. Akimov, J. Chim. physique Physico-Chim. biol. 54, 717 (1957).

[44] A. Terenin u. I. Akimov: Ergebnisse der Internationales Konferenz über wissenschaftl. Photographie, Köln 1956. Verlag Helwigh, Darmstadt 1958, S. 117.

[45] I. Akimov u. E. Putzeiko: Photoelectric and Optical Phenomena in Semiconductors. Herausgeb. Akad. Wiss. ukrain. SSR, Kiew 1959, S. 301.

[46] V. P. Juse u. S. M. Riwkin, Ber. Akad. Wiss. UdSSR 62, 55 (1948).

[47] L. Bergmann u. J. Häusler, Z. Physik 100, 50 (1936).

[48] I. Akimov, Ber. Akad. Wiss. UdSSR 128, 691 (1959).

[49] A. Terenin: Proceedings of the Conference on Electrical Conductivity in Organic Solids. Interscience, New York 1961, S. 39–59; Proc. chem. Soc. (London) 1961, 321.

Majoritätsträger gezogen werden. Hierfür dürfte jedoch weniger eine Diffusion der Majoritätsträger ins Halbleiterinnere verantwortlich sein, wie diskutiert wird [44], sondern eher die unterschiedliche Verschiebung der Fermi-Niveaus bei Belichtung von n- bzw. p-Leitern (vgl. Abschn. B.VI.2.a).

#### 4. Kurzzeit-Photoleitfähigkeit

Neben der nach längerer Bestrahlung sich einstellenden Photoleitfähigkeit beanspruchen die durch kurze Lichtblitze ausgelösten Photoströme Interesse. Diese Ströme geben nicht nur Auskunft über die Verzögerungszeit – und damit über die eventuelle Mitwirkung photochemischer Reaktionen –, mit der die Photoleitung an Farbstoffen eintritt, sondern ermöglichen auch Messungen von  $\mu$  und T.

##### a) Messung der Verzögerungszeit

Verzögerungszeiten in der Größenordnung von  $10^{-3}$  sec lassen sich z. B. nach *Hauffe* [50] einfach durch Vergleich des oszillographisch registrierten Brennverlaufs einer Blitzlampe mit dem zeitlichen Verlauf des durch die Lampe in einer Farbstoffzelle ausgelösten Photostroms bestimmen. Mit Wechselbelichtung (50-500 Hz) gelingt es außerdem an Farbstoffen Relaxationszeiten der Photoströme zwischen  $5 \cdot 10^{-6}$  und  $1 \cdot 10^{-2}$  sec oszillographisch zu messen [51-53].

##### b) Impuls-Meßverfahren

Bei dem Impuls-Meßverfahren von *Kepler* und *Le Blanc* [54, 55] wird die Wanderung der durch einen 1 bis 2  $\mu$ sec dauernden Lichtblitz in einem organischen Kristall ausgelösten Ladungsträger oszillographisch aufgezeichnet. Der Stromimpuls gibt dabei direkt die Laufzeit T an. Die Kenntnis von T erlaubt bei bekannter Spannung U und bekanntem Elektrodenabstand L auf Grund der Gl. (7), nach Gl. (21) die Beweglichkeit  $\mu$  zu berechnen.

$$\mu = \frac{L^2}{U \cdot T} \quad (21)$$

#### 5. Photovoltaische Effekte

Photovoltaische Effekte, die durch die Bildung von Photospannungen und Photoströmen ohne Hilfsspannungen gekennzeichnet sind, werden analog wie bei anorganischen Photoelementen gemessen. Es wird sowohl

[50] K. *Hauffe* u. J. *Kaufhold*, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 66, 316 (1962).

[51] H. *Meier*, Angew. Chem. 68, 525 (1956).

[52] E. *Putzeiko*, Ber. Akad. Wiss. UdSSR 132, 1299 (1960).

[53] N. A. *Tolstoi* u. R. P. *Feofilov*, Nachr. Akad. Wiss. UdSSR, physik. Ser. 15, 712 (1950).

[54] R. G. *Kepler* in J. J. *Brophy* u. J. W. *Buttrey*: Organic Semiconductors. The Macmillan Comp., New York 1962, S. 1-20; Physic. Rev. 119, 1226 (1960).

[55] O. H. *Le Blanc jr.* in J. J. *Brophy* u. J. W. *Buttrey*: Organic Semiconductors. The Macmillan Comp., New York 1962, S. 21-26; J. chem. Physics 33, 626 (1960).

die Leerlaufspannung  $U_\infty$  (Photospannung bei sehr großem Außenwiderstand) als auch der Kurzschlußstrom  $I_0$  (Photostrom bei sehr kleinem Außenwiderstand) gemessen. Abbildung 4 zeigt schematisch die für die Messung des photovoltaischen Effekts anorganisch/organischer Systeme benutzten Anordnungen.

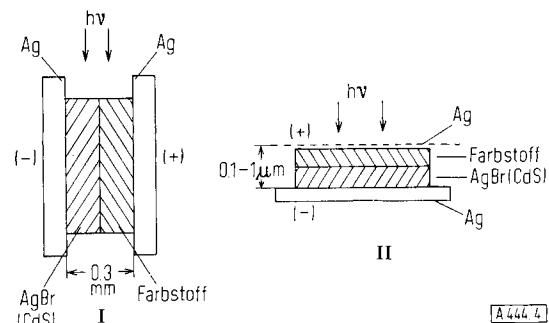


Abb. 4. Meßanordnungen zur Bestimmung des photovoltaischen Effekts anorganisch/organischer Systeme.

#### 6. Elektrophotographische Meßmethode

Beim elektrophotographischen Verfahren werden die Photoleitereigenschaften durch Messung des lichtinduzierten Ladungsabfalls einer durch Corona-Entladung elektrostatisch aufgeladenen organischen Schicht bestimmt. Obwohl dieses der elektrophotographischen Praxis entnommene Verfahren bisher vor allem für Messungen an organischen Hochpolymeren verwendet wurde [56], dürfte es prinzipiell für die Untersuchung photoleitender Farbstoffschichten verwendbar sein. Schwierigkeiten bei der Anbringung von Elektroden könnten hierdurch möglicherweise vermieden werden.

#### 7. Becquerel-Verfahren

In der Becquerel-Anordnung wird die Änderung des natürlichen Potentials beim Belichten einer in einem Elektrolyten eingetauchten Farbstoffelektrode gemessen [57, 58]. Wenn dieser Effekt auch in einigen Fällen für die Prüfung der lichtelektrischen Empfindlichkeit herangezogen wurde [13, 59], so liegt seine Bedeutung doch mehr darin, Reaktionsmechanismen photochemischer Ausbleichvorgänge an Farbstoffen bestimmen zu können. Beispielsweise kann aus der positiven oder negativen Aufladung der Elektrode geschlossen werden, ob dem Ausbleichvorgang eine Photoreduktion oder -oxydation des Farbstoffs zugrundeliegt [25, 60-62].

[56] H. *Hoegl*, Tagung der GDCh-Fachgruppe „Halbleiterchemie“ in München vom 12.-13. Oktober 1964; vgl. Angew. Chem. 77, 177 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 163 (1965).

[57] E. *Thomson*, Physic. Rev. 5, 43 (1915).

[58] C. *Stora*, J. Chim. physique 29, 168 (1932).

[59] G. *Eckert*, Z. wiss. Photogr., Photophysik Photochem. 49, 220 (1954).

[60] P. J. *Hillson* u. E. K. *Rideal*, Proc. Roy. Soc. (London), Ser. A 216, 458 (1953).

[61] A. W. *Copeland*, O. D. *Black* u. A. B. *Garrett*, Chem. Reviews 31, 177 (1942).

[62] H. *Mauser* u. U. *Sproesser*, Angew. Chem. 75, 299 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. 2, 262 (1963).

## II. Zur Herstellung photoleitender Farbstoffzellen

### 1. Allgemeines

Die Farbstoffe werden meist in dünnen Schichten untersucht, die man entweder durch rasches Abscheiden aus einem leicht verdunstenden Lösungsmittel oder durch Sublimation im Hochvakuum (z. B. für Merocyanine) erhält. Durch richtige Präparationstechnik (Beeinflussung der Kristallstruktur) können die Photoleitungseigenschaften der Farbstoffe verbessert werden [63, 64, 67-70]. Die elektrischen und thermoelektrischen Eigenschaften von Phthalocyaninen [65, 66] jedenfalls sind bei den verschiedenen Modifikationen charakteristisch verschieden. Bemerkenswerterweise sind die an Farbstoff-Einkristallen erhaltenen Ergebnisse, zu denen auch Prüfungen der Richtungsabhängigkeit der Leitfähigkeit zählen [71-73], widerspruchsfrei (für Phthalocyanine siehe [71, 74-79]).

### 2. Reinigung

Die Reinigung der Farbstoffe durch Chromatographie [64] oder Sublimation im Hochvakuum [80] vermindert die Photoleitfähigkeit der Farbstoffe nicht, sondern erhöht sie teilweise sogar. Auch dies spricht gegen die oft diskutierte Annahme, daß letztlich Verunreinigungen für die Photoleitfähigkeit der Farbstoffe verantwortlich seien. Zum Beispiel nimmt die spezifische Leitfähigkeit von Nacrosolschwarz B [\*] bei der Reinigung von  $10^{-11}$  auf  $10^{-7} [\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}]$  zu [81]. Auch eine Reinigung durch Zonenschmelzen beseitigt die Leitfähigkeit nicht, wie Untersuchungen an Heterocyclen [82] beweisen.

- [63] R. C. Nelson, J. molecular Spectroscopy 7, 449 (1961).
- [64] W. Noddack, H. Meier u. A. Haus, Z. physik. Chem. N. F. 20, 233 (1959).
- [65] C. Hamann u. I. Storbeck, Naturwissenschaften 50, 327 (1963).
- [66] C. Hamann u. M. Starke, Physica Status solidi 4, 509 (1964).
- [67] D. D. Eley, G. D. Parfitt, M. J. Perry u. D. H. Taysum, Trans. Faraday Soc. 49, 79 (1953).
- [68] K. Wihksne u. A. E. Newkirk, J. chem. Physics 34, 2184 (1961).
- [69] C. Y. Liang u. E. G. Scalco, J. electrochem. Soc. 110, 779 (1963).
- [70] M. J. Danzig, C. Y. Liang u. E. Passaglia, J. Amer. chem. Soc. 85, 668 (1963).
- [71] P. E. Fielding u. F. Gutman, J. chem. Physics 26, 411 (1956).
- [72] H. Mette u. H. Pick, Z. Physik 134, 566 (1953).
- [73] N. Riehl, J. physic. Chem. 29, 959 (1955).
- [74] G. H. Heilmeier, G. Warfield u. S. E. Harrison, Physic. Rev. Letters 8, 309 (1962).
- [75] G. H. Heilmeier u. G. Warfield, J. chem. Physics 38, 163 (1963).
- [76] F. P. Bowden u. L. T. Chadderton, Proc. Roy. Soc. (London) Ser. A 269, 143 (1962).
- [77] L. T. Chadderton, J. physic. Chem. Solids 24, 751 (1963).
- [78] L. E. Lyons, J. Walsh u. J. W. White, J. chem. Soc. (London) 1960, 167.
- [79] A. T. Wartanjan u. I. A. Karpovitch, J. physik. Chem. (russ.) 32, 178 (1958).
- [80] H. Meier, Photogr. Sci. Engng. 6, 235 (1962).
- [81] G. P. Brown u. S. Aftergut in J. J. Brophy u. J. W. Buttrey: Organic Semiconductors. The Macmillan Comp., New York 1962, S. 89-99.
- [\*] Ein Farbstoff des Anilinschwarz-Typs (National Aniline Div., Allied Chemical & Dye Corp., New York).
- [82] S. Aftergut u. G. P. Brown in J. J. Brophy u. J. W. Buttrey: Organic Semiconductors. The Macmillan Comp., New York 1962, S. 79-88.

## D. Eigenschaften der Farbstoff-Photohalbleiter

### I. Dunkelleitfähigkeit

Die in der Größenordnung von  $10^{-10}$  bis  $10^{-14} [\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}]$  liegende Dunkelleitfähigkeit der Farbstoffe nimmt in Analogie zu anorganischen Halbleitern mit steigender Temperatur gemäß Gl. (1) zu [50, 71, 83-89]. Interessanterweise steht die aus der Neigung der  $\log \sigma_D - 1/T$ -Geraden [Gl. (1)] bestimmmbare thermische Aktivierungsenergie  $\Delta E_{\text{therm}}$  in enger Beziehung zur Struktur der organischen Festkörper. Zum Beispiel läßt sich  $\Delta E_{\text{therm}}$  bei linear anellierten Kohlenwasserstoffen als Funktion der Ringzahl  $n$  durch die Beziehung (22) angeben [90]. Außerdem ergibt sich, daß  $\Delta E_{\text{therm}}$  allgemein mit zunehmender Zahl  $N$  der  $\pi$ -Elektronen in

$$\Delta E_{\text{therm}} = (17-n)^2/100 \quad (22)$$

Übereinstimmung zu dem nach der Elektronengas-theorie bestehenden Zusammenhang abnimmt [89, 91]. Stellt man die zwischen  $\Delta E$  und  $N$  für das offene [Gl. (23)] und kreisförmige [Gl. (24)]  $\pi$ -Elektronensystem

$$\Delta E = 19,2 \cdot (N+1)/N^2 \text{ [eV]} \quad (23)$$

$$\Delta E = 38/N \text{ [eV]} \quad (24)$$

bestehenden Beziehungen graphisch dar, so liegen die aus Leitfähigkeitsmessungen erhaltenen  $\Delta E_{\text{therm}}$ -Werte vieler organischer Verbindungen – auch der Farbstoffe [86] – zwischen den beiden Kurven [89]. (Allgemein deuten Abweichungen auf einen gestörten Leitungsvorgang hin [92]). Aus dem an Phthalocyanin-Einkristallen gemessenen  $\Delta E_{\text{therm}} = 1,71 \text{ eV}$  [71, 93] kann beispielweise geschlossen werden, daß das aus 18  $\pi$ -Elektronen bestehende Elektronensystem für die Lichtabsorption und für die Leitfähigkeit verantwortlich ist. Es sei noch auf die Übereinstimmung der  $\Delta E_{\text{therm}}$ -Werte mit den aus der langwelligen Grenze der Photoleitfähigkeit bestimmmbaren Energien  $\Delta E_{\text{opt}}$  (siehe Abschn. B. I) hingewiesen (Tabelle 1) [49].

Tabelle 1. Gemäß Gl. (1) und (2) ermittelte  $\Delta E_{\text{therm}}$ - und  $\Delta E_{\text{opt}}$ -Werte einiger Farbstoffe.

	Phenoasafranin	Pinacyanol	Cu-Phthalocyanin
$\Delta E_{\text{therm}}$ [eV]	2,08	1,8	1,7
$\Delta E_{\text{opt}}$ [eV]	2,07	1,77	1,63

- [83] A. T. Wartanjan u. I. A. Karpovitch, Ber. Akad. Wiss. UdSSR 111, 561 (1956); 113, 1020 (1957).
- [84] A. T. Wartanjan u. C. D. Rosenstein, Ber. Akad. Wiss. UdSSR 124, 195 (1959).
- [85] A. T. Wartanjan, Nachr. Akad. Wiss. UdSSR, physik. Ser. 20, 1541 (1956); 21, 523 (1957).
- [86] H. Meier, Z. physik. Chem. 208, 325 (1958).
- [87] A. T. Wartanjan, Sowjet. physik. Ber. 7, 332 (1962).
- [88] D. Kleitman u. G. J. Gouldsmith, Physic. Rev. 98, 1544 (1955).
- [89] D. D. Eley u. G. D. Parfitt, Trans. Faraday Soc. 51, 1529 (1955).
- [90] M. Wilk, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 64, 930 (1960).
- [91] H. Kuhn, Angew. Chem. 71, 93 (1959).
- [92] C. Mc Pollock u. A. R. Ubbelohde, Trans. Faraday Soc. 52, 1112 (1956).
- [93] G. H. Heilmeier, G. Warfield, S. E. Harrison u. J. Assour, Program Abstracts of the Organic Crystal Symposium, Ottawa 1962, S. 133.

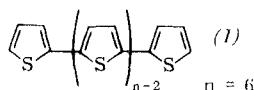
## II. Spektrale Abhängigkeit der Photoleitfähigkeit

Das Aktionsspektrum [\*] der an dünnen Farbstoffschichten gemessenen Photoleitfähigkeit stimmt weitgehend mit dem Absorptionsspektrum – auch bei Farbstoffassoziaten [42] – überein, wie aus zahlreichen Untersuchungen hervorgeht [39, 41, 50, 77, 79, 94–98]. Dies beweist, daß die vom Farbstoffmolekül absorbierte Energie – und keine Störstellenabsorption – für die Entstehung der Photoleitung verantwortlich ist.

An dicken Schichten beobachtbare Abweichungen [94, 96], die an Querfeldzellen bei Einstrahlung von der Farbstoffseite her auftreten (Stromstärkeminimum etwa beim Absorptionsmaximum), dürften darauf zurückgehen, daß nur ein Teil der oberflächlich gebildeten Ladungsträger in den Bereich des elektrischen Feldes zwischen den Elektroden gelangt. Bei Einstrahlung durch den Elektrodenzwischenraum werden diese Abweichungen deshalb aufgehoben [96].

In der Längsfeldanordnung – z. B. an Phthalocyanin-Einkristallen [77] – stimmen Aktions- und Absorptionsspektrum ebenfalls überein. Erwähnt sei, daß dieses Verhalten der Einkristalle aromatischer Verbindungen zur Bestimmung des Absorptionsspektrums herangezogen wird [99].

Interessanterweise beobachteten *Kuhn* und Mitarbeiter [98] an Polythiénylenen (1), die mit Bariumstearat in eine Längsfeld-



zelle eingebaut wurden, daß das Aktionsspektrum vom Absorptionsspektrum des in der Schicht orientiert eingelagerten Farbstoffs abweicht, aber mit dem Lösungsspektrum übereinstimmt. Es wird angenommen, daß nur eine im Absorptionsspektrum nicht wahrnehmbare Minderheit von Molekülen die Photoleitung verursacht, deren Gerüst wie in der Lösung ungestört eben angeordnet ist.

## III. Spannungsabhängigkeit

An organischen Halbleitern wird in Übereinstimmung zu anorganischen Systemen eine Gültigkeit des Ohmschen Gesetzes, d. h. Proportionalität zwischen Dunkel- oder Photostrom und Spannung, allgemein bis zu Feldstärken von  $10^3$  V/cm [75, 88, 100] und maximal bis  $10^5$  V/cm [101, 102] beobachtet (siehe Abb. 5). Bei höheren Feldstärken nimmt entweder der Dunkel- und Photostrom stärker als proportional mit der Spannung

[\*] Unter Aktionsspektrum versteht man die aus der Spektralabhängigkeit der Photoleitfähigkeit erhaltene Kurve  $\sigma_{\text{Phot}} = f(\lambda)$ , wobei die Photoleitfähigkeit bei allen Wellenlängen auf gleiche eingestrahlte Energie bezogen ist.

[94] *J. W. Weigl*, *J. chem. Physics* 24, 883 (1956); *J. molecular Spectroscopy* 1, 216 (1957).

[95] *R. C. Nelson*, *J. opt. Soc. America* 46, 10 (1956).

[96] *G. Tollin, D. R. Kearns u. M. Calvin*, *J. chem. Physics* 32, 1013 (1960).

[97] *P. Devaux, M. Schott u. M. Lazerges*, *Physica Status solidi* 4, 43 (1964).

[98] *H. Kuhn*, Vortrag auf dem 2. Internationalen Farbensymposium, Elmau, April 1964.

[99] *D. J. Carswell*, *J. chem. Physics* 21, 1890 (1953).

[100] *W. Noddack u. H. Meier* in: *Scientific Photography, Proceedings of the International Colloquium held at Liège 1959*. Pergamon Press, London 1962, S. 515–531.

[101] *D. C. Northrop*, *Proc. physic. Soc. Sect. B* 74, 756 (1959).

[102] *D. D. Eley*, Vortrag auf dem 2. Internationalen Farbensymposium, Elmau, April 1964.

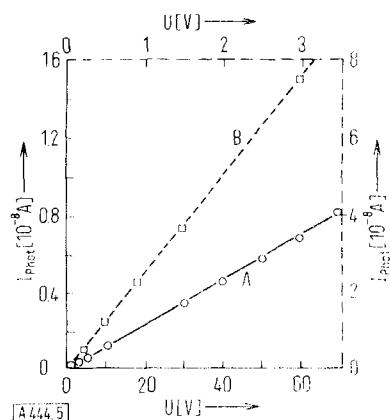


Abb. 5. Abhängigkeit des Photostroms von der angelegten Spannung für A: Cu-Phthalocyanin (Querfeldzelle) und B: Merocyanin A 10 (Längsfeldzelle). Belichtungsbedingungen: A: ungefiltertes Licht ( $4000\text{--}8000\text{ \AA}$ ),  $1,8 \cdot 10^3 \mu\text{W/cm}^2$ ; B:  $\lambda = 6220\text{ \AA}$ ,  $3,7 \cdot 10^{15}$  Quanten/ $\text{cm}^2\text{-sec}$ . Zellenabmessungen: Elektrodenabstand 0,01 cm (A) und 10<sup>-4</sup> cm (B); Belichtungsfläche 1 cm<sup>2</sup>.

zu [25, 75, 90, 103] – Wien-Poole-Effekt – oder es tritt eine Sättigung des Photostroms ein [15, 104]. Inwieweit bei Sättigungsströmen die im Abschnitt B. IV.1 erörterten Bedingungen (Sperrkontakte usw.) vorliegen oder durch Raumladungen begrenzte Ströme im Fall Ohmscher Kontakte ( $T < \tau_R$ ) angenommen werden müssen, steht dahin (vgl. Abschn. B. IV.2 und [105, 106]). Zu beachten ist, daß beim Vorhandensein von Ladungsträger nachliefernden Ohmschen Kontakten jenseits einer Grenzspannung  $V_E$  für raumladungsbeschränkte Ströme die Ohmsche Beziehung ( $I \sim V$ ) durch das Childssche Gesetz [102] ( $I \sim V^2$ ), abgelöst wird. Messungen am Phthalocyanin [75] lassen diesen Übergang erkennen.

Da im Zusammenhang mit den Strom-Spannungs-Kennlinien noch viele Fragen offen sind, wäre eine systematische Prüfung von Metall/Farbstoff-Systemen unter Berücksichtigung der Austrittsarbeiten, der Art der Majoritätsträger, des Kontakttyps und eventueller raumladungsbeschränkter Ströme [107, 108] von Interesse.

## IV. Intensitätsabhängigkeit

An zahlreichen Farbstoffen konnte in der Längsfeldanordnung eine lineare Zunahme des Photostroms bei Erhöhung der Lichtintensität  $I_B$  festgestellt werden [36, 80, 109]. An Phthalocyanin-Oberflächenzellen liegen Messungen vor [96], nach denen der Photostrom proportional zu  $\sqrt{I_B}$  zunimmt. Ähnliche Zusammenhänge zwischen  $I_{\text{Phot}}$  und  $I_B$  sind allgemein von anorganischen und auch organischen Photoleitern [110] bekannt und lassen sich mit Hilfe reaktionskinetischer Betrachtungen ableiten [17].

[103] *A. Rose*, *Physic. Rev.* 97, 1538 (1955).

[104] *W. Noddack, H. Meier u. A. Haus*, *Z. physik. Chem.* 212, 55 (1959).

[105] *F. Stöckmann*, *Z. Physik* 138, 404 (1954).

[106] *M. Polke, G. Storch u. F. Stöckmann*, *Z. Physik* 55, 7 (1961).

[107] *W. Helfrich u. P. Mark*, *Z. Physik* 166, 370 (1962).

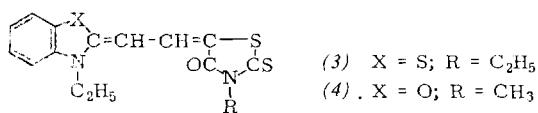
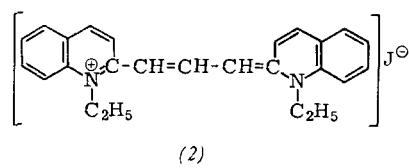
[108] *J. Adolph, E. Baldinger u. I. Gränacher*, *Physics Letters* 8, 224 (1964).

[109] *V. A. Benderskii, B. Ya. Kogan, Yu. Abramov u. L. E. Kapranova*, *Ber. Akad. Wiss. UdSSR* 156, 897 (1964).

[110] *S. C. Ganguly u. N. K. Chandbury*, *Rev. mod. Physics* 31, 1013 (1959).

## V. Quantenausbeute

Die Quantenausbeute  $G$  (vgl. Abschn. B. III.2) erreicht an einigen undotierten Farbstoffen die Größenordnung 1 [25, 80, 104], z. B. an Malachitgrün ( $G = 0,2$ ), Pinacyanol (2) ( $G = 0,37$ ) und Merocyanin A 10 (3)



( $G = 0,6$ ). Diese Werte sprechen gegen die Annahme, daß die Photoleitung der Farbstoffe die Folge eines photokinetischen Ausbleichprozesses ist, denn die Quantenausbeute der oxydativen Ausbleichung liegt bei etwa  $10^{-3}$  [25]. Die Quantenausbeute hängt von folgenden Faktoren ab:

1. Mit abnehmender Schichtdicke nimmt  $G$  zu; beispielsweise beim Kristallviolett von  $G = 0,06$  bei  $1 \cdot 10^{-5}$  cm auf  $G = 0,33$  bei  $3 \cdot 10^{-6}$  cm. Diese Regel wurde an Becquerel-Zellen [59], mit der Querfeldanordnung [104] und mit dem äußeren Photoeffekt [111] festgestellt.

Tabelle 2. Zur Abhängigkeit der Quantenausbeute  $G$  vom Elektrodenabstand  $d$  beim Kristallviolett ( $\lambda = 5870 \text{ \AA}$ ;  $E = 7000 \text{ V/cm}$ ; Schichtdicke =  $3 \cdot 10^{-6}$  cm).

$d$ [cm]	$G$
0,08	0,0009
0,042	0,0012
0,02	0,0026
0,01	0,0052
0,003	0,014

2. In Übereinstimmung mit Gl. (15) wird die Quantenausbeute mit abnehmendem Elektrodenabstand bei konstanter Feldstärke und Schichtdicke größer (vgl. Tabelle 2 [104]). Dies beweist, daß die allgemeinen Beziehungen des Abschnitts B. III auch für Farbstoff-Photohalbleiter gelten.

3. Nach bisherigen Messungen hängt  $G$  wie folgt von der Struktur der Farbstoffe ab [25]:

Bei den Triphenylmethanfarbstoffen besteht Proportionalität zwischen dem Methylierungsgrad der Aminogruppen und der Photoleitfähigkeit [12, 64]; ein Ersatz einer Methylgruppe durch eine Äthylgruppe wirkt in gleicher Weise empfindlichkeitsmindernd wie der Ersatz durch Wasserstoff, d. h. es gilt  $CH_3 \gg C_2H_5, H, C_6H_5$ . Die Photoleitung nimmt nach Untersuchungen an Cyaninen und Merocyaninen mit der Zahl der Methingruppen, d. h. mit Verlängerung der konjugierten Kette, zu.

[111] F. Hlücka, Z. Physik 81, 66, 516 (1933).

## VI. Träigkeit des An- und Abklingvorgangs

Der Photostrom der Farbstoffhalbleiter bildet sich innerhalb von  $10^{-5}$  bis  $10^{-6}$  sec aus, wie etwa Messungen an metallfreiem und Cu-Phthalocyanin ergaben [52, 96]. Möglicherweise verläuft der Stromeinsatz, dessen Messung apparativ begrenzt ist, noch rascher. Der Strom nimmt nach Belichtungsende mit Zeitkonstanten von  $10^{-3}$  bis zu mehreren Sekunden und sogar mehr ab. Es ist sichergestellt, daß der Photostrom im allgemeinen nach 2. Ordnung gemäß Gl. (25) abfällt [11, 50, 96, 112, 113], d. h. auf eine bimolekulare Ladungsträgerrekombination zurückzuführen ist.

$$1/I(t) = K \cdot t + \text{konst} \quad (25)$$

Bei großen Photoströmen – einer hohen Trägerkonzentration entsprechend – tritt ein langsamerer Abfall als nach Gl. (25) zu erwarten ein. Von Tollin [96] wird zur Erklärung eine Konzentrationsabhängigkeit der Ladungsträgerbeweglichkeit – etwa wie bei Ionen enthaltenden Lösungen [114] – diskutiert. Für das bis zu mehreren Minuten dauernde Abklingen wird eine von Diffusionsvorgängen stark beeinflußte bimolekulare Rekombination angenommen [115].

Es sei darauf hingewiesen, daß Analogien zwischen anorganischen und organischen Photowiderständen die Mitwirkung von Haftstellen an den Träigkeitseffekten nahelegen. Beispielsweise können Farbstoff-Photowiderstände in träge und rasche Zellen [25, 49, 116] eingeteilt werden, in Übereinstimmung zu anorganischen Systemen [7]. Die Träigkeitseffekte lassen sich außerdem durch hohe Feldstärken und in Zellen mit geringen Elektrodenabständen (Längsfeldzellen) stark herabsetzen [25]. Darüber hinaus können die am Ende der Belichtungsperiode vorhandenen Ladungsträger durch Temperaturerhöhung „ausgeleuchtet“ werden [113, 117], wie man es von den haftstellenreichen anorganischen Kristallphosphoren her kennt (Glow-Kurven). Eine Verwendung organischer Photoleiter zur Energiespeicherung (Photoelektrete) infolge der Haftstellen ist durchaus denkbar [118].

## VII. Temperatureffekte

Der Photostrom nimmt mit der Temperatur gemäß Gl. (26) zu.

$$I_{\text{Phot}} = A \cdot \exp(-\Delta E_H/kT) \quad (26)$$

log  $I_{\text{Phot}}$  gegen  $1/T$  aufgetragen gibt somit eine Gerade, aus deren Neigung die thermische Aktivierungsenergie  $\Delta E_H$  der Photoleitung (Größenordnung: 0,4 bis 0,6 eV) berechenbar ist [49, 50, 109, 112, 113, 119].  $\Delta E_H$  ist nicht identisch mit  $\Delta E_{\text{therm}}$  (z. B. für Orthochrom T (5):  $\Delta E_{\text{therm}} = 1,5$  eV;  $\Delta E_H = 0,44$  eV [86, 113]).

[112] R. C. Nelson, J. chem. Physics 22, 885 (1954).

[113] H. Meier, Z. physik. Chem. 208, 340 (1958).

[114] W. J. Moore: Physical Chemistry. Prentice-Hall, Englewood Cliffs, N. J., 1950, S. 451.

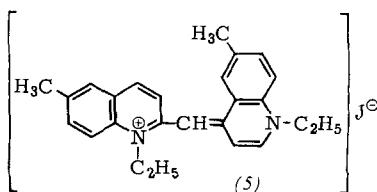
[115] T. R. Waite, Physic. Rev. 107, 463 (1957).

[116] W. Noddack u. H. Meier, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 63, 971 (1959).

[117] W. Helfrich, N. Riehl u. P. Thoma, Physics Letters 10, 31 (1964).

[118] H. Kallmann u. B. Rosenberg, Physic. Rev. 97, 1596 (1955).

[119] R. C. Nelson, J. chem. Physics 22, 892 (1954).



Die Temperaturabhängigkeit des Photostroms dürfte analog wie bei Kristallphosphoren [120–122] auf Haftstellen zurückzuführen sein [108, 123–128], die durch einen Teil der beim Belichten gebildeten Ladungsträger gefüllt werden, denn bei zunehmender Temperatur ist eine Leerung dieser Störstellen und damit eine Vergrößerung des Photostroms zu erwarten. Zur Bestimmung der Haftstellentiefe  $\Delta E_H$  durchgeführte Experimente [\*] ergaben übereinstimmende  $\Delta E_H$ -Werte.

### VIII. n- und p-Leitung der Farbstoffe

Nach dem Sauerstoffeinfluß auf die Dunkel- und Photoleitfähigkeit können die Farbstoffe in n- und p-Leiter eingeteilt werden [34, 129]: Bei einem Teil der Farbstoffe (Triphenylmethanfarbstoffe, Rhodamine) nahm die Leitfähigkeit bei der Adsorption von Sauerstoff ab (n-Leitung), während andere (Merocyanine, Phthalocyanine) dabei eine Erhöhung der Leitfähigkeit zeigten (p-Leitung). Wasserstoff wirkte gerade umgekehrt [130] (vgl. Abb. 6).

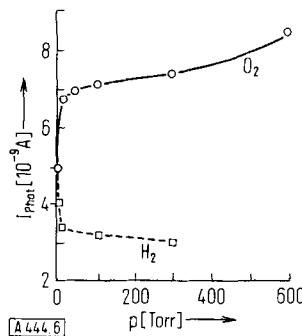


Abb. 6. Zur Druckabhängigkeit des Photostroms einer Merocyanin-A-10-Querfeldzelle in Sauerstoff- und Wasserstoffatmosphäre. Befindet sich die Zelle im Vakuum ( $5 \cdot 10^{-6}$  Torr), so beträgt der Photostrom  $5 \cdot 10^{-9}$  A. (Angelegte Spannung: 80 V; Belichtungsbedingungen:  $\lambda = 6000 \text{ \AA}$ ,  $1,2 \cdot 10^{15}$  Quanten/cm $^2$ sec; Zellenabmessungen: Elektrodenabstand 0,01 cm, Fläche des Elektrodenrasters  $1 \text{ cm}^2$ ).

- [120] H. Gobrecht, D. Hahn u. H. J. Kösel, Z. Physik 136, 285 (1953).
- [121] J. R. Cook, Proc. phys. Soc. Sect. B 68, 148 (1955).
- [122] H. Meier, Z. wiss. Photogr., Photophysik Photochem. 51, 208 (1957).
- [123] A. G. Chynoweth u. W. G. Schneider, J. chem. Physics 22, 1021 (1954).
- [124] A. G. Chynoweth, J. chem. Physics 22, 1029 (1954).
- [125] D. C. Hoesterey u. G. M. Leston, J. physic. Chem. Solids 24, 1609 (1963).
- [126] S. Z. Weisz, R. C. Jarnagin, M. Silver, M. Simhony u. J. Balberg, J. chem. Physics 40, 3365 (1964).
- [127] J. Kommandeur u. W. G. Schneider, J. chem. Physics 28, 252 (1958).
- [128] A. Bree, P. J. Reucroft u. W. G. Schneider in: Symposium on Electrical Conductivity in Organic Solids. Interscience Publ., New York 1961, S. 113–125.
- [\*] Z. B. Messungen der Glow-Kurven [128], der Änderungen der Geschwindigkeitskonstante des Stromabfalls bei Temperaturerhöhung oder der  $\log I_{\text{phot}} - 1/T$ -Geraden [2, 112, 113, 119].
- [129] H. Meier, Angew. Chem. 69, 730 (1957).
- [130] H. Meier, Z. physik. Chem. 212, 73 (1959).

Die aus den Leitfähigkeitsänderungen abgeleitete Klassifizierung der Farbstoffe setzte voraus

- 1. daß zwischen dem adsorbierten Gas und dem festen Farbstoff eine analoge elektronische Wechselwirkung wie bei anorganischen Halbleitern und Metallen besteht [131–136], und
- 2. daß die von Heckelsberg [137] für die Bestimmung der Ladungsträger angewendete Methode auf organische Systeme übertragen werden kann. Beide Annahmen dürften heute gesichert sein. Denn einmal rufen Gase wie  $\text{NO}$ ,  $\text{BF}_3$  und  $\text{SO}_2$  an organischen Festkörpern dieselben Leitfähigkeitsänderungen wie an anorganischen Systemen hervor [\*] [124, 138–143], und zum anderen bestätigen auch Halleffekt-Messungen [74, 144, 145], Thermokraftmessungen [65, 71, 146–149], Messungen der Polarität der Diffusions-EMK in einem statischen Kondensator [40, 43, 44] und Beobachtungen der Kon-

[131] C. Wagner u. K. Hauffe, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 44, 172 (1938).

[132] K. Hauffe, R. Glang u. H. J. Engel, Z. physik. Chem. 201, 221 (1952).

[133] G. M. Schwab u. J. Block, Z. physik. Chem. N. F. 1, 42 (1954).

[134] K. Hauffe: Reaktionen in und an festen Stoffen. Springer, Berlin 1955.

[135] R. Suhrmann, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 60, 804 (1956).

[136] G. Rienäcker u. N. Hansen, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 60, 887 (1956).

[137] L. F. Heckelsberg, G. Bailey u. H. Clark, J. Amer. chem. Soc. 77, 1373 (1955).

[\*] Bei der Chemisorption an dünnen Metallfilmen rufen Gase, die sich als Elektronendonatoren verhalten ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_3$  u. a.), eine Leitfähigkeitszunahme hervor, während Elektronenacceptoren ( $\text{O}_2$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{BF}_3$  u. a.) auf Grund ihres Bestrebens, Elektronen aus dem Substrat an sich ziehen, die Leitfähigkeit vermindern. An Halbleitern stehen diese durch Chemisorption bewirkten Leitfähigkeitsänderungen in engem Zusammenhang mit dem Leitungsmechanismus: Beispielsweise erhöhen Elektronendonatoren die Leitfähigkeit von Elektronenleitern (n-Typ) und vermindern die Leitfähigkeit von Defektelektronenleitern (p-Typ); Elektronenacceptoren wirken auf n- und p-Leiter im umgekehrten Sinn ein. Da die durch Chemisorption bewirkte Anreicherung oder Verarmung an Ladungsträgern in der Randschicht des Halbleiters eintritt, läßt sie sich vor allem an dünnen Schichten gut beobachten, bei denen die Randschichtleitfähigkeit die Innenleitfähigkeit überwiegt.

[138] D. D. Eley u. H. Inokuchi, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 63, 29 (1959).

[139] L. E. Lyons u. G. C. Morris, J. chem. Soc. (London) 1957, 3648.

[140] F. R. Lipsett, D. M. Compton u. T. C. Waddington, J. chem. Physics 26, 1444 (1957).

[141] W. G. Schneider u. T. C. Waddington, J. chem. Physics 25, 358 (1956).

[142] D. M. Compton u. T. C. Waddington, J. chem. Physics 25, 1075 (1956).

[143] K. Hauffe, Tagung der GDCh-Fachgruppe „Halbleiterchemie“ in München vom 12.–13. Oktober 1964; vgl. Angew. Chem. 77, 177 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 163 (1965).

[144] A. Epstein u. B. Wildi in: Symposium on Electrical Conductivity in Organic Solids. Interscience, New York 1961, S. 337–357.

[145] G. Delacote u. M. Schott, Physica Status solidi 2, 14, 60 (1962).

[146] N. Petruzzella u. R. C. Nelson, J. chem. Physics 37, 3010 (1961).

[147] M. Labes, R. Sehr u. M. Bose: Proceedings of the International Conference on Semiconductor Physics, Prag 1960. Academic Press, New York 1961, S. 850–853.

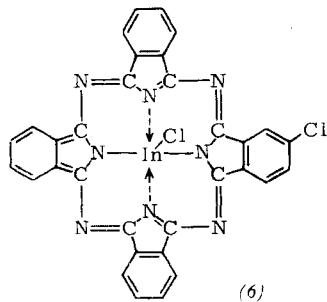
[148] F. H. Moser u. A. L. Thomas: Phthalocyanine Compounds. Reinhold, New York 1963, S. 75.

[149] N. J. Juster, J. chem. Educat. 40, 547 (1963).

taktpotentialänderungen mit der Vibrationsmethode [49] den n- und p-Leitungsmechanismus.

An Einkristallen wurde jeweils derselbe Leitungstyp festgestellt wie an Farbstoffschichten. Auch zeigen bis auf wenige Ausnahmen Farbstoffe einer Klasse den gleichen Leitungstyp; beispielsweise wurde an mehr als 40 Merocyaninfarbstoffen p-Leitung festgestellt.

Die Frage nach der Ursache des unterschiedlichen Leitungstyps der einzelnen Farbstoffe läßt sich noch nicht beantworten [25]. Möglicherweise können Untersuchungen, bei denen der Leitungstyp reproduzierbar geändert wird – z. B. beim Übergang der p-Leitung der Phthalocyanin-Metallkomplexe in n-Leitung im Fall des Chlor-indium-chlorphthalocyanins (6) [65], oder das Verhalten von Farbstoffmischungen [34] – zur Klärung beitragen. Zu beachten ist,



dass bei p- oder n-Leitung natürlich immer beide Ladungsträgerarten, jedoch in verschiedenem Verhältnis, vorhanden sind [21, 54].

## IX. Lebensdauer und Beweglichkeit

Eine genaue Angabe über die Lebensdauer  $\tau$ , während die Ladungsträger in festen Farbstoffen frei beweglich sind, ist noch nicht möglich. Denn die sich über  $10^{-2}$  sec bis Minuten erstreckenden Stromabklingkurven

– des Photostroms auf. Die  $\tau$ -Werte für die freie Bewegung der Ladungsträger ohne vorübergehende Anlagerung an Störstellen liegen aber in der Größenordnung von  $5 \cdot 10^{-8}$  sec [123].

Die Annahme, daß Triplettzustände primär am Leitungsvorgang beteiligt sind, und so mit einer Lebensdauer von  $10^{-4}$  sec und länger [96] zu rechnen ist, kann durch Kurzzeit-Messungen an Phthalocyaninen, die eine Ladungsträgerbildung schon in weniger als  $10^{-6}$  sec erkennen lassen, ausgeschlossen werden [150]. Da andererseits die Lebensdauer angeregter Singulettzustände der Phthalocyanine etwa bei  $10^{-9}$  sec liegt [151], sind Lebensdauern  $\tau$  zwischen  $10^{-6}$  und  $10^{-9}$  sec diskutierbar [152].

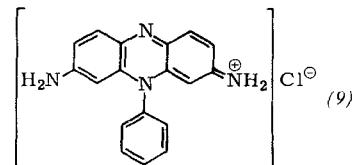
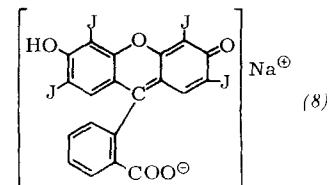
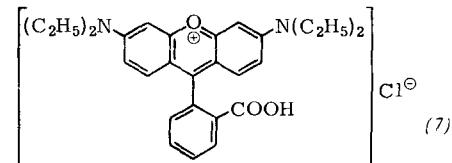


Tabelle 3. Energiegrößen für organische Farbstoffe als Photohalbleiter. (Zur Bedeutung der Spalten vgl. Abschn. B.VI.2).

Farbstoff	Leitungstyp	$\Psi = EF$ [eV]	$\Phi$ [eV]	$\chi$ [eV]	$\Delta E$ [eV]	Kontakt-partner	K [mV]	Lit.
Rhodamin B (7)	n	4,45	5,2	3,2	2,0	Pd	+ 500	[29, 44]
		4,6	5,1	—	—			[26]
Erythrosin (8)	p	4,64	5,5	3,3	2,2	Pd	+ 310	[29]
		—	5,5	3,4	2,0			[26]
Malachitgrün	n	4,86	—	—	2,0	Pd	+ 90	[29]
		4,6	5,2	—	—			[26]
Pinacyanol (2)	(n)	—	5,2	3,2	1,6			[161]
		4,55	4,9	3,1	1,8	Pd	+ 400	[29]
Merocyanin	p	—	7,28	5,1	—			[29]
		3,1	4,6	3,0	1,6	CdS	+ 320	[27, 163]
Kristallviolett	n	—	5,8	3,5	2,3			[29]
		—	7,35	4,8	—			[29]
Phthalocyanin	p	5,3	5,6	3,3	2,3			[26]
		3,32	5,1	3,0	1,7	CdS	+ 180	[27, 163]
Phenoxyanin (9)	n	4,5	5,0	—	—			[27]
		—	6,0	4,3	1,7			[29]
AgBr	p	5,0	5,4	3,3	2,1			[26]
		5,33	6,0	3,5	2,5			[29, 44]
Palladium		4,95						[163]

dürften durch zeitweise Anlagerung von Ladungsträgern an Haftstellen gestört sein. Zum Beispiel weisen haftstellenreiche Kristallphosphore, bei denen eine große Zahl von Ladungsträgern von den Haftstellen festgehalten wird, besonders lange Abklingzeiten – bis zu Minuten

[150] A. T. Wartanjan u. I. D. Rosenstein, Ber. Akad. Wiss. UdSSR 131, 279 (1960).

[151] O. D. Dmitrievskii, V. L. Ermolaev u. A. N. Terenin, Ber. Akad. Wiss. UdSSR 114, 751 (1957).

[152] G. H. Heilmeyer u. G. Warfield, J. chem. Physics 38, 897 (1963).

Von *Delacote* und *Schott* [145] wird für die Beweglichkeit  $\mu$  der Ladungsträger auf Grund von Halleffektmessungen an den Phthalocyaninen ein Wert von  $100 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$  angegeben. Dieses Ergebnis legt die Frage nahe, inwieweit die aus ESR-Untersuchungen [153], aus der mittleren freien Weglänge [25, 36] und anderen Messungen [25, 94, 154–156] abgeleiteten Beweglichkeiten korrigiert werden müssen.

Interessant ist der Vergleich mit Germanium –  $\mu_{\oplus} 1700 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$  –, wonach die Beweglichkeiten anorganischer Halbleiter und organischer Farbstoffe nicht allzusehr voneinander abweichen.

## X. Lage der Energieniveaus

Über Energiegrößen liegen bisher nur für wenige Farbstoffe Angaben vor [26, 27, 29, 44, 157–165]; s. Tabelle 2.

Aus Tabelle 3 geht hervor, daß das erste Anregungsniveau der Farbstoffschichten (gegeben durch die Elektronenaffinität  $\chi$ ) in Übereinstimmung mit der Scheibeschen Regel etwa  $3,4 \text{ eV}$  von der Ionisierungsgrenze entfernt liegt (siehe Abschn. B.VI. 2.e). Tabelle 3 zeigt aber auch, daß die Werte der Fermi-Niveaus  $E_F$  (gegeben durch die thermische Austrittsarbeit  $\Psi$ ) einzelner Farbstoffe stark schwanken; weitere Messungen zur genauen Festlegung von  $E_F$  sind deshalb erforderlich.

## E. Zum Mechanismus der Leitfähigkeit der Farbstoffe

Die Übereinstimmung des elektrischen Verhaltens der organischen und anorganischen Halbleiter kann als Beweis dafür angesehen werden, daß die Photoleitfähigkeit der festen organischen Farbstoffe nicht auf photochemische Zersetzungreaktionen oder einen Ionenmechanismus, sondern auf die Bildung und Wanderung elektronischer Ladungsträger zurückgeht. Damit erhebt sich die Frage, wie ein elektronischer Ladungsträgertransport durch den organischen Festkörper zustandekommt. Denn während im anorganischen Kristall die Gitter-

- [153] B. Y. Cho, R. C. Nelson u. L. C. Brown, *J. chem. Physics* 39, 499 (1963).
- [154] L. E. Lyons u. G. C. Morris, *J. chem. Soc. (London)* 1957, 3648.
- [155] S. H. Glarum, *J. physic. Chem. Solids* 24, 1577 (1963).
- [156] J. N. Murrell, *Molecular Physics* 4, 205 (1961).
- [157] D. Fox, M. Labes u. A. Weissberger: *Physics and Chemistry of Organic Solid State*, Vol. I. Interscience, New York 1963.
- [158] H. Meier, *J. physic. Chem.* 69, 719 (1965).
- [159] F. I. Vilesov u. A. Terenin, *Ber. Akad. Wiss. UdSSR* 125, 55 (1959); 133, 1060 (1960); 134, 71 (1960); *Naturwissenschaften* 46, 167 (1959).
- [160] E. A. Taft, H. R. Philip u. L. Apker, *Physic. Rev.* 110, 876 (1958).
- [161] F. I. Vilesov, *Ber. Akad. Wiss. UdSSR* 132, 632 (1960).
- [162] R. Fleischmann, *Ann. Physik* 5, 73 (1930).
- [163] R. C. Nelson, *J. opt. Soc. America* 51, 1186 (1961); *J. molecular Spectroscopy* 7, 439 (1961).
- [164] R. C. Nelson, *J. chem. Physics* 27, 864 (1957).
- [165] A. Terenin u. E. Putzeiko in: *Scientific Photography, Proceedings of the International Colloquium held at Liège 1959*. Pergamon Press, Oxford 1962, S. 532–543.

punkte Abstände von etwa  $1,4 \text{ \AA}$  haben, sind in den organischen Gittern die Moleküle relativ weit, etwa  $3,5 \text{ \AA}$  [25, 166, 167], voneinander entfernt.

## I. Tunneleffekt-Mechanismus

Zur Erklärung kann man annehmen, daß ein (z. B. in den Singulettzustand  ${}^1\text{E}$ ) angeregtes Elektron durch einen Tunneleffekt über die Potentialschwelle zu einem unbesetzten Term des Nachbarmoleküls gelangt [50]. Da die Wahrscheinlichkeit für diesen Übergang,  $D \cdot z \approx 10^{14}$  ( $D$  = Durchlässigkeitskoeffizient;  $z$  = Zahl der Stöße gegen die Potentialschwelle pro sec), größer ist als die Wahrscheinlichkeit ( $= 1/\tau$ ) der Rückkehr von  ${}^1\text{E}$  in den Grundzustand, scheint der Ladungsträgertransport von Molekül zu Molekül durch Tunneleffekt („Hopping-Mechanismus“) diskutierbar [vgl. Beziehung (27)] [90, 168].

$$\frac{D \cdot z}{1/\tau} = \frac{10^{14}}{10^9} \quad (27)$$

Durch Vergrößerung des Verhältnisses (27) bei Beteiligung eines langlebigeren Triplettzustands  ${}^3\text{E}$  an der Photoleitfähigkeit [90, 169, 170] müßte dieser Mechanismus noch wahrscheinlicher sein.

## II. Bändermodell-Hypothese

Gegen den Tunneleffekt-Mechanismus, bei dem die Ladungsträger noch mehr oder weniger lang an den Gitterpunkten lokalisiert sind, spricht einmal, daß Triplettzustände nicht primär am Leitungsvorgang teilhaben [171]. Da außerdem als Grenze zwischen dem „Hopping-Mechanismus“ und dem „quasifreien Transport im Sinne der Bänderhypothese“ eine Beweglichkeit  $\mu \approx 1 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$  gilt, und an Phthalocyaninen Werte bis  $100 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$  gemessen wurden [145], ist die Energiebänderhypothese wahrscheinlicher. Für die freie Bewegung der Elektronen und Defektelektronen in Energiebändern, die bereits 1954 für Farbstoff-Photoleiter diskutiert wurde [172], spricht darüber hinaus die an organischen Einkristallen gemessene Abnahme der Beweglichkeit  $\mu$  bei Temperaturerhöhung [54, 55]; denn im Falle eines Tunneleffekts müßte infolge der Erhöhung der Stoßzahl  $z$  die umgekehrte Temperaturabhängigkeit beobachtet werden.

Die relativ schmalen Energiebänder der organischen Festkörper dürften, wie in Abschnitt B.VI.1 näher erläutert wurde, aus den diskreten Energieniveaus der Moleküle auf Grund der elektronischen Wechselwirkung (Austauschentartung) beim Übergang in den Festkörper hervorgehen. Da letztlich der Grad der Über-

- [166] J. Robertson u. L. A. Woodward, *J. chem. Soc. (London)* 1940, 36.
- [167] W. Hoppe, *Kolloid-Z.* 101, 300 (1942); 109, 21, 27 (1944).
- [168] R. C. Nelson, *J. chem. Physics* 30, 406 (1959).
- [169] B. Rosenberg, *J. chem. Physics* 29, 1108 (1958); 34, 63 (1961).
- [170] A. Terenin, *Radiotekhnika Elektronik (russ.)* 1, 1127 (1956).
- [171] M. Y. Kleinermann u. S. P. Mc Glynn in *J. J. Brophy u. J. W. Buttrey: Organic Semiconductors*. The Macmillan Comp., New York 1962, S. 108–114.
- [172] H. Meier, *Dissertation*, Universität Mainz, 1954.

lappung der  $\pi$ -Elektronenwolken für die Bänder und damit die Beweglichkeit der Ladungsträger verantwortlich ist, kommt der gegenseitigen Orientierung der Moleküle sowie dem Molekülabstand und der Struktur große Bedeutung zu.

Die Richtungsabhängigkeit der Leitfähigkeit steht mit der Bänderhypothese im Einklang [71, 173, 174]. Nach den optischen Untersuchungen lassen die Phthalocyanine [77] bei der Kristallisation einen Übergang der scharfen Energieniveaus der freien Moleküle im Dampfzustand in breite, quasi-kontinuierliche Bänder erkennen.

### III. Excitonen-Hypothese

Verschiedene Autoren [94, 175–178] diskutieren im Zusammenhang mit der Photoleitfähigkeit organischer Verbindungen die primäre Bildung von Excitonen (vgl. hierzu [25]), die an die Oberfläche diffundieren, dort zerfallen und zur Entstehung von Elektronen und Defektelektronen beitragen. Die Wanderung der auf diese Weise sekundär gebildeten elektronischen Ladungsträger wird ebenfalls mit dem Bändermodell gedeutet. Naturgemäß erklärt die Excitonentheorie nicht die Dunkelleitfähigkeit. Auch dürfte im Fall gut photoleitender organischer Farbstoffe ( $G \geq 1$ ) eine zusätzliche Annahme von Excitonen, die nur zum Teil in Ladungsträger zerfallen, nicht erforderlich sein.

### F. Dotierungsmöglichkeiten

Durch Zugabe geringer Mengen organischer Verbindungen, beispielsweise o-Chloranil, kann die Dunkel- und Photoleitfähigkeit organischer Halbleiter um Größenordnungen erhöht werden [179–188]. An Farbstoffen beobachtet man folgende Gesetzmäßigkeiten dieses Dotierungseffekts:

1. Beispielsweise wird die Photoleitfähigkeit p-leitender Phthalocyanine [189, 190] und Merocyanine [191] durch

- [173] H. Mette u. H. Pick, Z. Physik 134, 566 (1953).
- [174] G. Drehfahl u. H. J. Henkels, Naturwissenschaften 42, 624 (1955).
- [175] O. H. Le Blanc, Tagung der GDCh-Fachgruppe „Halbleiterchemie“ in München vom 12.–13. Oktober 1964; vgl. Angew. Chem. 77, 177 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 163 (1965).
- [176] J. Voitländer, in [175].
- [177] J. W. Steketee u. J. de Jonge, Proc., Kon. nederl. Akad. Wetensch., Ser. B 66, 76 (1963).
- [178] L. E. Lyons, J. chem. Soc. (London) 1957, 5001; Austral. J. Chem. 10, 365 (1957).
- [179] Belg. Pat. 591164 (1960), Erf.: H. Hoegl, Kalle & Co.
- [180] DBP. 1 111935 (1961), Erf.: H. Hoegl, O. Süs u. W. Neugebauer, Kalle & Co.
- [181] Belg. Pat. 589944–6 (1960), Erf.: P. M. Cassiers, Gevaert.
- [182] H. Akamatu, H. Inokuchi u. Y. Matsunaga, Nature (London) 173, 168 (1954); Bull. chem. Soc. Japan 29, 213 (1956).
- [183] H. Akamatu u. H. Inokuchi in: Symposium on Electrical Conductivity in Organic Solids. Interscience, New York 1961, S. 277–290.
- [184] G. Briegleb: Elektronen - Donator - Acceptor - Komplexe. Springer, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1961.
- [185] R. G. Kepler, E. Bierstedt u. P. E. Merified, Physic. Rev. Letters 5, 503 (1960).
- [186] N. J. Dunning, Dielectrics 1 (4), 201 (1964).
- [187] S. Nishizaki u. H. Kusakawa, Bull. chem. Soc. Japan 36, 1681 (1963).
- [188] H. Akamatu u. H. Kuroda, J. chem. Physics 39, 3364 (1963).

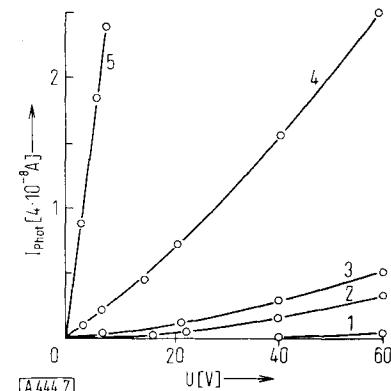


Abb. 7. Abhängigkeit des Photostroms einer Merocyanin-FX-30-Querfeldzelle von Spannung und Dotierung. (Belichtungsbedingungen: ungefiltertes Licht (4000–8000 Å),  $1.8 \cdot 10^3 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ ; Zellenabmessungen gemäß Abb. 6).

Kurve 1: undotiertes Merocyanin FX 30 (1). Kurven 2, 3, 4 und 5: Dotierung mit Dibrombersteinsäure ( $\text{Mol}/\text{cm}^2$ ), Tetrajodphthalsäureanhydrid ( $\text{Mol}/\text{cm}^2$ ), o-Chloranil ( $\text{Mol}/\text{cm}^2$ ) und Jod ( $\text{Mol}/\text{cm}^2$ )\*.

Elektronenacceptoren (z. B. Jod, o-Chloranil, Tetra-cyanäthylen) um das 5- bis  $10^4$ -fache erhöht (vgl. Abb. 7). Spezifische Dunkelleitfähigkeiten bis  $10^{-2} [\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}]$ , wie sie auch an anorganischen Halbleitern gemessen werden, sind möglich.

2. Der p-Leitungstyp der Mero- und Phthalocyanine wird durch Dotierung mit Elektronenacceptoren nicht geändert.

3. Dotierungen mit weniger als  $10^{-7} \text{ Mol}$ , die auf eine  $1 \text{ cm}^2$  große photoleitende Schicht aufgebracht wurden, sind bereits wirksam (Abb. 8).

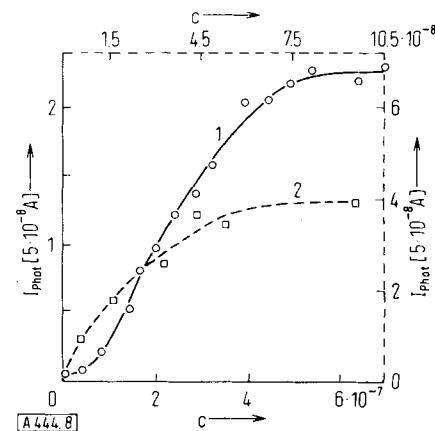


Abb. 8. Abhängigkeit des Photostroms einer Merocyanin-FX-30-Querfeldzelle von der Konzentration ( $c$  in  $\text{Mol}/\text{cm}^2$ ) der Dotierungsmittel. Kurve 1: o-Chloranil; Kurve 2: Jod.

(Belichtungsbedingungen: Kurve 1:  $\lambda = 5495 \text{ Å}$ ,  $1.57 \cdot 10^{15} \text{ Quanten}/\text{cm}^2 \cdot \text{sec}$ ; Kurve 2: ungefiltertes Licht von 4000–8000 Å,  $1.8 \cdot 10^3 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ ; Zellenabmessungen: gemäß Abb. 6).

4. Die Quantenausbeute  $G$  wird um Größenordnungen erhöht und kann größer als 1 werden (am Merocyanin A 10 ist  $G = 2, 3$ ).

[189] D. R. Kearns, G. Tollin u. M. Calvin, J. chem. Physics 32, 1020 (1960).

[190] D. R. Kearns u. M. Calvin, J. Amer. chem. Soc. 83, 2110 (1961).

[191] H. Meier u. W. Albrecht, Z. physik. Chem. N. F. 39, 249 (1963).

[\*] Die Angabe  $x\text{Mol}/\text{cm}^2$  bedeutet, daß jeweils  $x\text{Mol}$  unter den gleichen Bedingungen auf eine  $1 \text{ cm}^2$  große Elektrodenrasterzelle aufgebracht wurde.

Dem Dotierungseffekt liegt sehr wahrscheinlich ein Elektronenübergang von dem als Donator wirkenden Farbstoff auf die Acceptor-moleküle zugrunde. Der Übergang ist dabei als lichtinduzierter „Charge-Transfer-Vorgang“ im Sinne von Mulliken [192] und als Folge einer Acceptorwirkung der Fremdmoleküle, wie man sie auch an anorganischen Halbleitern beobachtet [193], aufzufassen. Es ist verständlich, daß durch diesen in Abbildung 9 veranschaulichten Übergang die Acceptor-nen negativ aufgeladen und die Defektelektronenkonzentration im Farbstoff-Grundband – und damit die

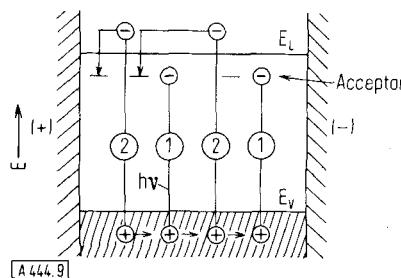


Abb. 9. Zur Erklärung der Dotierungswirkung.

1: Charge-Transfer-Komplex zwischen Farbstoff und Acceptor;  
2. „Trap-Wirkung“ des Acceptors.

Leitfähigkeit des p-Leiters – erhöht werden. Dies belegen u. a. ESR-Messungen [190], die eine Erhöhung der Leitfähigkeit mit der Zahl der an Acceptor-moleküle angelagerten Elektronen bei Vergrößerung der Konzentration des Dotierungsmittels erkennen lassen [194]. Auch die umgekehrte Dotierungsmöglichkeit n-leitender organischer Verbindungen (Acceptoren) mit Elektronendonatoren [56] steht mit der Hypothese im Einklang.

Die Quantenausbeute  $G > 1$  (siehe Abschn. B IV.2) dürfte analog wie an anorganischen Photoleitern, z. B. CdS [195], zu erklären sein. Das heißt, durch die in Abbildung 9 weitgehend unbeweglichen, an den Acceptor-molekülen angelagerten Elektronen wird während der Belichtung an der Anode eine negative Raumladung aufgebaut, unter deren Einfluß eine Defektelektroneninjektion von der Anode her eintritt, wie man sie auch an Photoleitern wie Anthracen beobachtet [196–198]. Aufgrund dieses Nachlieferungseffekts ist ein Defektelektron auch nach Eintritt in die Kathode praktisch noch vorhanden. Da dies formal einer Vergrößerung der Lebensdauer  $\tau$  des Ladungsträgers gleichkommt, kann für  $\tau > T$  nach Gl. (16)  $G (\equiv \tau/T) > 1$  werden.

[192] R. S. Mulliken, J. Amer. chem. Soc. 72, 600 (1950); 74, 811 (1952).

[193] H. Meier u. W. Albrecht, Tagung der GDCh-Fachgruppe „Halbleiterchemie“ in München, vom 12.–13. Oktober 1964; vgl. Angew. Chem. 77, 177 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 163 (1965).

[194] R. P. Kohin, K. A. Müller u. H. Hoegl, Helv. physica Acta 35, 255 (1962).

[195] H. Meier u. W. Albrecht, Ber. Bunsenges. physik. Chem. 68, 64 (1964).

[196] H. Kallmann u. M. Pope, Nature (London) 186, 31 (1960); J. chem. Physics 32, 300 (1960); Symposium on Electrical Conductivity in Organic Solids. Interscience, New York 1961, S. 1–25.

[197] M. Silver u. W. Moore, J. chem. Physics 33, 1671 (1960).

[198] M. Silver in J. J. Brophy u. J. W. Buttrey: Organic Semiconductors. The Macmillan Comp., New York 1962, S. 27–35.

## G. Photovoltaische Effekte an Farbstoffen

Nach Abschnitt B. VI. 2.a) müssen sich beim Kontakt von Halbleitern an der Grenzfläche Raumladungen bilden, die photovoltaische Effekte bedingen. Die Beobachtung derartiger Effekte an Farbstoffen beweist, daß die für „anorganische“ Grenzflächen gültigen Zusammenhänge (etwa die Postulierung der Fermi-Niveaus) auch für Farbstoffsysteme diskutierbar sind.

### I. System Farbstoff/Metall

An Farbstoff/Metall-Kombinationen treten wie an Cu<sub>2</sub>O- und Selen-Photoelementen Photoströme (bis 10<sup>-8</sup> A) und Photospannungen (bis 10 mV) auf [14–16, 199]. Eine geringe Gleichrichterwirkung der unbelichteten Anordnung deutet darauf hin, daß wahrscheinlich ein Sperrsichtphotoeffekt (vgl. aber [200, 201]) vorliegt. Ähnliche Effekte werden auch an Metallen (Pt, Au, Ag) im Kontakt mit polycyclischen Aromaten (Perylen, Coronen) beobachtet [202].

### II. System n-leitender Farbstoff/p-leitender Farbstoff

Bei Kombination von n- und p-leitenden Farbstoffen, z. B. RhodaminB(n)/Merocyanin(p), werden Photoströme in der Größenordnung von 10<sup>-8</sup> bis 10<sup>-9</sup> A und Photospannungen bis maximal 100 mV gemessen [25, 36, 158, 203]. Die Photoströme setzen rascher als in 10<sup>-2</sup> sec ein (vgl. z. B. Abb. 10), nehmen mit der Licht-

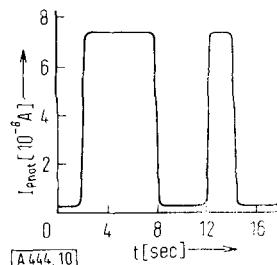


Abb. 10. Oszillogramm der photovoltaischen Zelle Malachitgrün(n)/Merocyanin A 10(p).

(Belichtungsbedingungen:  $\lambda = 6220 \text{ \AA}$ ,  $3,7 \cdot 10^{15} \text{ Quanten/cm}^2 \cdot \text{sec}$ ; Zellabmessungen: Elektrodenabstand  $\approx 10^{-4} \text{ cm}$ , Belichtungsfläche  $1 \text{ cm}^2$ ).

intensität zu und lassen einen von der Belichtungsrichtung unabhängigen Elektronenübergang im Innern der Zelle vom p-Leiter zum n-Leiter erkennen, wie er für anorganische pn-Systeme charakteristisch ist. Analoge photovoltaische Effekte bilden sich auch bei Kopplung p-leitender aromatischer Amine mit n-leitenden Farb-

[199] H. Meier, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 59, 1019 (1955).

[200] H. Baba, K. Chitoku u. K. Nitta, Nature (London) 177, 672 (1956).

[201] H. Amsler, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 57, 801 (1953).

[202] H. Inokuchi, Y. Maruyama u. H. Akamatsu in: Symposium on Electrical Conductivity in Organic Solids. Interscience, New York 1961, S. 69–76; Bull. chem. Soc. Japan 34, 1093 (1961).

[203] H. Meier u. A. Haus, Angew. Chem. 72, 631 (1960); Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 64, 1105 (1960).

stoffen (Kristallviolett) [204] und an Systemen aus Mg-Pthalocyanin und luftoxydiertem N.N.N'.N'-Tetramethyl-p-phenylenediamin (maximale Photospannung: 200 mV [205]).

### III. System Farbstoff/anorganischer Photoleiter

In anorganisch/organischen Systemen, bei denen die Komponenten nebeneinander [164, 206] oder in dünnen Schichten übereinander angeordnet sind (siehe Abb. 4), werden Photoströme bis  $10^{-8}$  A und Photospannungen bis 300 mV gemessen [195, 207]. Die im Vergleich zu Farbstoff/Metall-Systemen hohe Photospannung beweist, daß nicht der Metall/Halbleiter-Kontakt, sondern

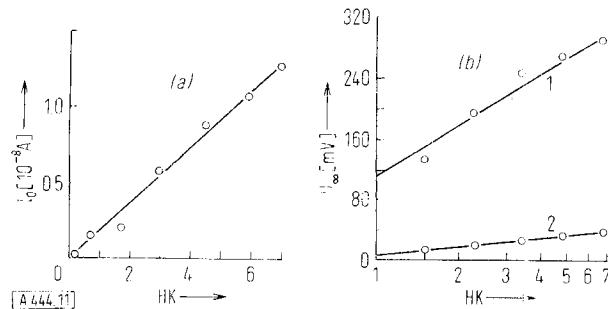


Abb. 11. Abhängigkeit des Kurzschlußstroms von der Belichtungsintensität ( $\lambda = 5580 \text{ \AA}$ ; CdS/Merocyanin A10; Zellenabmessungen: siehe Abb. 4, Anordnung I) (a).

Abhängigkeit der Leerlaufspannung von der Belichtungsintensität ( $\lambda = 6000 \text{ \AA}$ ; Kurve 1: AgI/Rhodamin B (Anordnung I, Abb. 4); Kurve 2: AgBr/Rhodamin B (Anordnung II, Abb. 4); Zellenabmessungen: siehe Abb. 4).

1 HK  $\equiv 947 \text{ erg/cm}^2 \cdot \text{sec}$ .

Zahl der eingestrahlten Quanten/cm<sup>2</sup>·sec:  $Nq = (\text{Zahl d. HK}) \cdot 947 \lambda / h \cdot c$ .  $h = 6,62 \cdot 10^{-27} \text{ erg} \cdot \text{sec}$ ;  $c = 3 \cdot 10^{10} \text{ cm} \cdot \text{sec}^{-1}$ ;  $\lambda \equiv \text{Wellenlänge [cm]}$ .

die Grenzschicht zwischen dem anorganischen Photoleiter und dem Farbstoff für den photovoltaischen Effekt verantwortlich ist.

Die Systeme verhalten sich weitgehend wie die rein anorganischen pn-Photoelemente: Dies zeigt sich bei

Tabelle 4. Zur elektrischen Aufladung von Kombinationen organischer Farbstoffe mit anorganischen Photoleitern beim Belichten.

Anorg. Photoleiter (I)	Farbstoff (II)	Ladung beim Belichten				Lit.
		Experiment I	Experiment II	pn-Theorie I	pn-Theorie II	
CdS (n)	Phthalocyanin (p)	—	+	—	+	[195]
CdSe (n)	Merocyanin A10 (p)	—	+	—	+	[207]
ZnO (n)	Eosin-Natrium (p)	—	+	—	+	[208]
AgBr (p)	Rhodamin B (7) (n)	+	—	+	—	[207]
AgJ (p)	Malachitgrün (n)	+	—	+	—	[207]
TIJ (p)	Phenosafranin (9) (n)	+	—	+	—	[209]
Malachitgrün (n)	Merocyanin A10 (p)	—	+	—	+	[203]

[204] W. C. Needler, International Conference on Photosensitization in Solids, Chicago, Juni 1964.

[205] D. Kearns u. M. Calvin, J. chem. Physics 29, 950 (1959).

[206] R. C. Nelson, J. opt. Soc. America 46, 13 (1956).

[207] H. Meier u. W. Albrecht, Ber. Bunsenges. physik. Chem. 69, 160 (1965).

[208] S. J. Dukowski u. L. I. Grossweiner, J. opt. Soc. America 54, 486 (1964).

[209] A. Terenin u. I. Akimov, International Conference on Photosensitization in Solids, Chicago, Juni 1964.

spielsweise in der Abhängigkeit des Photostroms von der Lichtintensität (siehe Abb. 11), im Stromeinsatz rascher als nach 1/50 sec und in der Übereinstimmung zwischen Aktions- und Absorptionsspektrum. Hervorzuheben ist, daß die Richtung des Photostroms und der Photospannung vom Leitungstyp (p- oder n-Typ) der kombinierten Photoleiter abhängt und mit der aus der pn-Theorie [19] ableitbaren Elektronenlaufrichtung übereinstimmt (vgl. Tab. 4).

Der Vergleich der Energieniveaus (siehe Abschn. D. X) zeigt, daß z.B. zwischen AgBr und einem n-leitenden Farbstoff – da  $E_F(\text{AgBr})$  unter  $E_F(\text{Farbstoff})$  liegt – die Möglichkeit eines Elektronenübergangs im Dunkeln vom Farbstoff zum AgBr und damit zum Aufbau eines inneren elektrischen Feldes besteht. Der Farbstoff wird in der Grenzschicht positiv und das Silberhalogenid negativ aufgeladen, und dieses Feld trennt die bei Belichtung entstandenen Elektronen-Defektelektronen-Paare im Sinn der pn-Theorie.

Der photovoltaische Effekt der anorganisch/organischen Systeme kann durch Dotierung der p-leitenden Farbstoffkomponente erhöht werden; dies zeigt beispielsweise Abbildung 12.

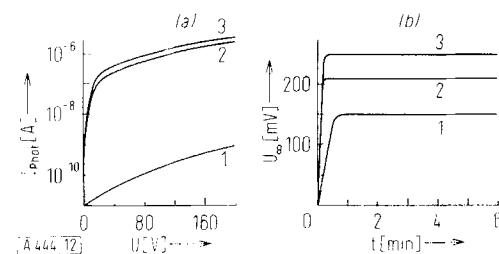


Abb. 12. Zum Einfluß der Dotierung auf die Photoleitfähigkeit (a) und den photovoltaischen Effekt (b) an einer CdS/Merocyanin-A-10-Querfeldzelle (Abmessungen: für (a) siehe Abb. 6; für (b) siehe Abb. 4, Anordnung I).

Kurve 1: undotiertes Merocyanin A 10; Kurven 2 und 3: Merocyanin A 10 dotiert mit Tetrajodphthalsäureanhydrid [ $10^{-7} \text{ Mol/cm}^2$ ] bzw. Jod [ $10^{-8} \text{ Mol/cm}^2$ ].

### H. Zur Bedeutung und Anwendung der Farbstoff-Photohalbleiter

#### I. Photochemisch-biologische Probleme

Im Zusammenhang mit dem Primärprozeß der Photosynthese [25, 210–213] interessiert, inwieweit elektronische Ladungsträger im belichteten Chlorophyll entstehen. Auf Grund zahlreicher Untersuchungen [13, 41, 43, 36, 164, 214–216] treten elektronische Ladungsträger tatsächlich auf, denn Chlorophyll und seine Analoga (Chlorophyll a, b; Methylchlorophyllid a + b; Blattgrünpigmente mit β-Carotin, Xanthophyll, Neoxanthin und Violaxanthin) sind photoleitend. Wie Mes-

[\*] Die Angabe  $x \text{ Mol/cm}^2$  bedeutet, daß jeweils  $x \text{ Mol}$  unter den gleichen Bedingungen auf eine Zellenfläche von  $1 \text{ cm}^2$  aufgebracht wurden.

[210] M. Calvin, Rev. mod. Physics 31, 147 (1959).

[211] G. Tollin, Radiat. Res., Suppl. 2, 407 (1960).

[212] B. Rumberg u. H. T. Witt, Z. Naturforsch. 19b, 693 (1964).

[213] W. Arnold u. H. Sherwood, J. physic. Chem. 63, 2 (1959).

[214] E. Putzeiko, Ber. Akad. Wiss. UdSSR 138, 1381 (1961).

[215] A. Terenin u. E. Putzeiko, Angew. Chem. 70, 508 (1958).

[216] A. T. Wartanjan, Sowjet. physik. Ber. 8, 29, 349 (1963); Ber. Akad. Wiss. UdSSR 149, 563 (1963).

sungen der Sauerstoffabhängigkeit und des Kristallphotoeffekts zeigen, wird dabei der Photostrom in der Hauptsache von Defektelektronen getragen. Es ist daher denkbar, daß sich die Defektelektronen an Wassermoleküle anlagern, die dann in molekularen Sauerstoff und Wasserstoff zerfallen, während die Elektronen von einem Acceptor (z. B. Coenzym Q) aufgenommen werden und so in den  $\text{CO}_2$ -Reduktionsprozeß eingreifen [25, 210, 211].

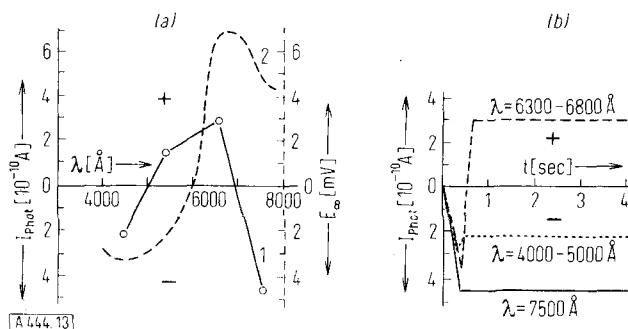


Abb. 13. Zur Wellenlängenabhängigkeit der Richtung des photovoltaischen Effekts (des Photostroms und der Photospannung) (a).

Kurve 1: Orthochrom T [16, 172]; Kurve 2:  $\beta$ -Carotin [221] (Belichtungsbedingungen: Kurve 1:  $10^3 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ ; Kurve 2:  $3 \cdot 10^{15}$  Quanten/ $\text{cm}^2/\text{sec}$ ; Zellenabmessungen: zu Kurve 1 vgl. Abb. 6).

Zeitlicher Verlauf des Photostroms von Orthochrom T bei verschiedenen Wellenlängen (b) [16, 172].

Die Ähnlichkeit der direkt am Auge gemessenen „Photostrome“, der Elektroretinogramme (ERG), mit den Farbstoffphotoströmen deutet darauf hin, daß die Primärreaktion des Sehprozesses nicht auf einen photochemischen Zerfall des Sehfarbstoffs, sondern auf einem elektronischen Vorgang beruht [199, 217].

Es gibt Farbstoff-Photoelemente [16, 172], die – in Übereinstimmung mit den Elektroretinogrammen [218–220], – bei Änderung der Wellenlänge des eingestrahlten monochromatischen Lichts die Richtung des Photostroms ändern, d. h. positive und negative Ströme bilden. Die offensichtlich gleiche Beobachtung macht man an den Rezeptoren, die wellenlängenabhängig aufgeladen werden und Reize weiterleiten [25, 217]. Nach einer neueren Beobachtung Rosenbergs [221] weist auch das in enger Verbindung zum Sehpurpur stehende  $\beta$ -Carotin diese Wellenlängenabhängigkeit der Richtung des Photostroms auf. Interessanterweise zeigt das in der Retina gebildete 15,15-cis-Isomere des  $\beta$ -Carotins eine um den Faktor 1000 größere lichtelektrische Empfindlichkeit als das im Auge nicht vorhandene all-trans-Isomere [227], eine Tatsache, die ebenfalls für die elektronische Theorie des Sehvorgangs zu sprechen scheint. Auch die weiteren Photoleitungseigenschaften (Abhängigkeit von der Spannung, Lichtintensität, Gasatmosphäre u.a.) des  $\beta$ -Carotins (p-Leiter [25, 222]) stimmen mit denen p-leitender Farbstoffe (Mero- und Phthalocyanine u.a.) überein [223–226].

- [217] H. Meier, Z. wiss. Photogr., Photophysik Photochem. 53, 117 (1959).
- [218] A. Kohlrausch: Handbuch der normalen und pathologischen Physiologie. Receptionsorgane, Photorezeptoren. Teil 2. Springer, Berlin 1931, S. 1394–1496.
- [219] R. Granit, Proc. physic. Soc. (London) 57, 447 (1945).
- [220] G. Svaetichin, Acta physiol. scand. 39, 17 (1956).
- [221] B. Rosenberg, R. J. Heck u. K. Aziz, J. opt. Soc. America 54, 1018 (1964).
- [222] B. Rosenberg, J. chem. Physics 31, 238 (1959).
- [223] H. Meier, Vortrag vor dem GDCh-Ortsverband Erlangen am 10. Juli 1958.
- [224] B. Rosenberg, J. opt. Soc. America 48, 581 (1958); J. chem. Physics 34, 63 (1961); Symposium on Electrical Conductivity in Organic Solids. Interscience, New York 1961, S. 291–308.
- [225] B. Rosenberg, R. A. Orlando u. J. M. Orlando, Arch. Biochemistry 93, 395 (1961).
- [226] A. I. Burstein, Festkörperphysik (russ.) 5, 1264 (1963).
- [227] B. Rosenberg, J. opt. Soc. America 51, 238 (1961).

## II. Zur spektralen Sensibilisierung

Ein Elektronenübertragungsmechanismus bei der spektralen Sensibilisierung des photographischen Prozesses und der Photoleitfähigkeit von Halbleitern [13, 25, 158, 228–233] setzt die Bildung und Wanderung elektronischer Ladungsträger im Sensibilisator voraus. Wie die lichtelektrische Empfindlichkeit der verschiedenen Sensibilisator-Farbstoffe (Phthalocyanin (2), IR-Sensibilisator S 916 [\*]) zeigt, trifft diese Voraussetzung zu [16, 80, 100, 229, 234].

Die Kenntnisse über den Leitungstyp der sensibilisierenden Farbstoffe und über die Lage ihrer Energieniveaus sowie die photovoltaischen Effekte an Modellen sensibilisierter Systeme (z.B. CdS/Farbstoff) legen nahe, die Sensibilisierung als eine Art pn-Photoeffekt aufzufassen [158, 207, 235]. Die Supersensibilisierung [\*\*] der Photoleitfähigkeit steht möglicherweise mit dem Dotierungseffekt (siehe Abschn. F und G. III) im Zusammenhang und kann ähnlich erklärt werden [193, 207, 236, 237].

## III. Farbstoffe als Modelle organischer Photoleiter

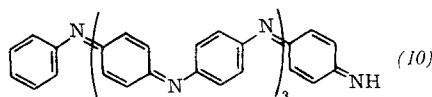
Die im Vergleich zu anderen organischen Photoleitern (Hochpolymeren, Aromaten usw.) einfache Herstellung photoleitender Farbstoffzellen, die reproduzierbar verhältnismäßig hohe Photostrome im sichtbaren Spektralbereich liefern, macht die Farbstoffe, besonders die Phthalocyanine [238–241], zu den bevorzugt untersuchten organischen Halbleitern. Viele an den Farbstoffen erhaltenen Ergebnisse und Hypothesen können auf die übrigen organischen Halbleiterklassen (vgl. [8, 25, 54, 55, 102, 149, 242–246]) übertragen werden.

- [228] R. W. Gurney u. N. F. Mott, Proc. Roy. Soc. (London) Ser. A 164, 151 (1938).
- [229] W. Noddak u. H. Meier, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 63, 971 (1959).
- [230] J. Eggert, Ann. Physik [7], 4, 140 (1959).
- [231] G. Scheibe u. F. Dörr in: Scientific Photography, Proceedings of the International Colloquium held at Liège 1959. Pergamon Press, London 1962, S. 511–513.
- [232] B. H. Carroll in [231], S. 427–439.
- [233] J. W. Weigl in: Photographic Science, Symposium Zürich 1961. The Focal Press, London 1963, S. 345–370.
- [\*] Sensibilisatorfarbstoff der Farbwirke Hoechst AG. für den ultravioletten Spektralbereich (Sensibilisationsmax.: 8100 Å).
- [234] H. Meier, Kép- és Häßtechnika (Budapest) 7, 1 (1962).
- [235] H. Meier, Chimia 18, 179 (1964).
- [\*\*] Unter Supersensibilisatoren versteht man organische Stoffe, die in Spuren zugesetzt und ohne merklich Licht zu absorbieren, die spektrale Sensibilisierung einer photographischen Schicht außerordentlich erhöhen.
- [236] E. Inoue, I. Maki u. T. Yamaguchi, J. chem. Soc. Japan, ind. Chem. Sect. 66, 428 (1963).
- [237] E. Inoue u. T. Yamaguchi, Bull. chem. Soc. Japan 36, 1573 (1963).
- [238] P. E. Fielding u. A. G. Mac Kay, Austral. J. Chem. 17, 750 (1964).
- [239] Ch. J. Hofmann, Quart. Rev. (chem. Soc., London) 18, 113 (1964).
- [240] R. C. Bradley, J. D. Grace u. D. C. Munro, J. physic. Chem. Solids 25, 725 (1964).
- [241] G. H. Heilmeier u. L. A. Zanoni, J. physic. Chem. Solids 25, 603 (1964).
- [242] C. G. B. Garrett in N. B. Hannay: Semiconductors. Reinhold, New York 1959, S. 662–673; Radiat. Res., Suppl. 2, 340 (1960).
- [243] M. Pope u. H. Kallmann in: Symposium on Electrical Conductivity in Organic Solids. Interscience, New York 1961, S. 83–104.
- [244] E. Clar: Polycyclic Hydrocarbons, Vol. I. Academic Press, London, und Springer, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1964.
- [244a] Y. Okamoto u. W. Brenner: Organic Semiconductors. Reinhold Publishing Comp., New York 1964.

#### IV. Technische Anwendungsmöglichkeiten

Der Gleichrichtungseffekt an Metall/Farbstoff-Systemen kann an Phthalocyaninen, die zwischen zwei verschiedenen Metallen angeordnet sind, beachtlich groß werden [247–250]. Bei 1000 Hz sind Gleichrichtungen im Verhältnis 10<sup>4</sup>:1 möglich.

Die zu anorganischen Katalysatoren analoge elektronische Wechselwirkung zwischen organischen Halbleitern und adsorbierten Gasen lässt gewisse katalytische Eigenschaften organischer Halbleiter erwarten. Untersuchungen bestätigen dies: Beispielsweise wird die Umwandlung des Parawasserstoffs in Orthowasserstoff durch  $\alpha,\alpha'$ -Diphenyl- $\beta$ -picrylhydrazyl sowie durch polymeres und monomeres Cu-Phthalocyanin katalytisch beeinflusst [138, 250a]. Konjugierte Polymere wie Polybenzimidazole katalysieren die Zersetzung von N<sub>2</sub>O sowie die H<sub>2</sub>-Abspaltung aus Alkoholen und Ameisensäure [251]. Auch Farbstoffe wie Anilinschwarz (10) und Paraminbraun [\*] sind Katalysatoren [252]. Organische Halbleiter erwiesen sich in einigen Fällen wirksamer als anorganische Katalysatoren [253, 254].



Inwieweit organische Farbstoffe als Photowiderstände oder Photoelemente technische Verwendung finden werden, steht noch dahin. Entscheidend ist hier weniger die Größenordnung

- [245] R. G. Kepler, P. E. Bierstedt u. R. E. Merrifield in J. J. Brophy u. J. W. Buttrey: *Organic Semiconductors*. The Macmillan Comp., New York 1962, S. 45–48.
- [246] M. Y. Kleinermann u. S. P. Mc Glynn in [245], S. 108–114.
- [247] F. A. Haak u. J. P. Nolte, Conference on Semiconduction in Molecular Solids. Proceedings Princeton Univ., Februar 1960.
- [248] J. B. Rust, F. A. Haak u. J. P. Nolte, WADD Techn. Report 60-111, Hughes Res. Lab., Culver City, Calif., Oktober 1959.
- [249] H. A. Pohl in J. J. Brophy u. J. W. Buttrey: *Organic Semiconductors*. The Macmillan Comp., New York 1962, S. 139.
- [250] C. Haman, *Physica Status solidi* 4, 97 (1964).
- [250a] G. J. K. Acres u. D. D. Eley, *Trans. Faraday Soc.* 60, 1157 (1964).
- [251] Ph. Traynard, Tagung der GDCh-Fachgruppe „Halbleiterchemie“ in München vom 12.–13. Oktober 1964; vgl. *Angew. Chem.* 77, 177 (1965); *Angew. Chem. internat. Edit.* 4, 163 (1965).
- [\*] Ein dem Anilinschwarz ähnlicher Farbstoff, der analog aus p-Phenyldiamin erhalten wird.
- [252] *Chem.-Ing.-Techn.* 36, A 1245 (1964).
- [253] H. Inoue, S. Hayashi u. E. Imoto, *Bull. chem. Soc. Japan* 37, 326 (1964).
- [254] J. Dokukina, S. Roginski, M. Ssacharow, A. Toptschijew, M. Geiderich, B. Dawydow u. B. Krenzel, *Ber. Akad. Wiss. UdSSR* 137, 893 (1961).

nung der erreichbaren Photoströme (bis 10<sup>-4</sup> A bei 100 V Außenspannung) und Photospannungen (bis 0,4 V), sondern mehr die Stabilität der lichtelektrischen Zellen, d. h. der Einsatz lichtechter Farbstoffe wie der Phthalocyanine. Eventuell sind organische Halbleiter als Photoelektrete, Elektrodenmaterialien für Brennstoffzellen [149, 249], Halbleiterdetektoren für radioaktive Strahlung [255, 256] oder Supraleiter [257] brauchbar (siehe Abb. 14).

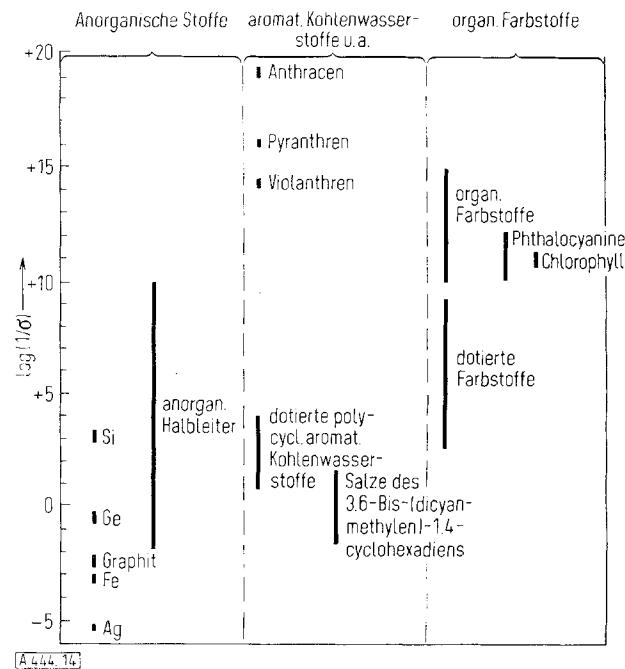


Abb. 14 Übersicht über die spezifischen Widerstände (= 1/spez. Leitfähigkeiten) anorganischer und organischer Materialien.

Der Agfa-Photofabrik (dort insbesondere Herrn Dr. O. Riester), Leverkusen, und den Farbwerken Hoechst, Frankfurt, danke ich für die Überlassung von Farbstoffen und dem Fonds der chemischen Industrie, Düsseldorf, für finanzielle Mittel. Mein besonderer Dank gilt meinen Mitarbeitern Herrn Dr. A. Haus (jetzt Farbenfabriken Bayer AG, Leverkusen) und Herrn Dr. W. Albrecht.

Eingegangen am 13. Januar 1965 [A 444]

- [255] H. K. Hartmann, *Z. angew. Physik* 14, 727 (1962).
- [256] S. E. Harrison u. P. F. Proulx, NASA Document N 63-18974 (1964); *Sci. Tech. Aerospace Report I*, 1434 (1963).
- [257] W. A. Little, *Physic. Rev.* 134, A 1416 (1964).