

Halbleiterchemie

Die GDCh-Fachgruppe „Halbleiterchemie“ veranstaltete vom 18. bis 19. Oktober 1966 in München eine Vortragstagung.

Aus den Vorträgen:

Pyrolytische Darstellung von Borcarbiden

E. Amberger, M. Druminski und W. Dietze, München

Es ist bekannt, daß reines Bortrijodid bei der Pyrolyse an Tantaldrähten zwischen 850 und 1100 °C u.a. rotes α -rhomboedrisches Bor liefert. Die große strukturelle Ähnlichkeit zwischen dieser Bormodifikation und Borcarbid, $B_{12}C_3$, veranlaßte uns, nach einer Kohlenstoffverbindung zu suchen, die sich unter ähnlichen Bedingungen pyrolysiert lässt. Durch gleichzeitiges Aufwachsenlassen von Bor und Kohlenstoff sollte dann versucht werden, reines Borcarbid darzustellen. Als Kohlenstoffkomponente erwies sich Tetrajodkohlenstoff als günstig. Die Verbindung zersetzt sich im Bereich von 800 bis 1050 °C und liefert besonders in Gegenwart von Bor- und Aluminiumjodiden reinen Kohlenstoff.

In einer hochvakuumdichten Duranglasapparatur wurden BJ_3 und CJ_4 gleichzeitig sublimiert und am Tantaldraht zwischen 900 und 1050 °C zerstetzt. Im Bereich von 900 bis 950 °C scheiden sich dabei je nach den Dampfdruckverhältnissen der beiden Komponenten Bor und Kohlenstoff in wechselnder Zusammensetzung nebeneinander ab, röntgenographisch amorph. Daneben bildet sich je nach den Versuchsbedingungen α - oder β -rhomboedrisches Bor. Oberhalb 1000 °C entsteht dagegen kristallines Borcarbid, das röntgenographisch eindeutig als $B_{12}C_3$ identifiziert werden konnte.

Pyrolytische Darstellung von Siliciumboriden

W. Dietze und E. Amberger, München

Es wurde eine Apparatur beschrieben, die es gestattet, BJ_3 und SiJ_4 gemeinsam oder in beliebiger Reihenfolge nacheinander bei verschiedenen Temperaturen an Tantaldrähten pyrolytisch zu zersetzen.

Untersucht wurde die Bildung von Siliciumboriden im Temperaturbereich von 900 bis 1250 °C und zwar bei nacheinander erfolgender Pyrolyse von BJ_3 und SiJ_4 . Unterhalb 1000 °C wurden feinkristallines Silicium und amorphes Bor, nicht dagegen α -rhomboedrisches Bor aufeinander abgeschieden; Siliciumboride entstanden dabei nicht. Oberhalb 1000 °C zeigte sich dagegen eine zunehmende Bildung von B_3Si an der Grenzschicht zwischen Silicium und Bor (das selbst nur noch in der β -rhomboedrischen Form abgeschieden wurde).

Die BJ_3 -Pyrolyse an vorher pyrolytisch abgeschiedenem Silicium bei 1200 °C führte zur vollständigen B_3Si -Bildung. Hierbei beobachtete man mit einer Elektronensonde zwischen B_3Si und Silicium zwei Grenzschichten, von denen die eine eine noch unbekannte Silicium-Bor-Phase der Zusammensetzung B_xSi mit $x \leq 1$ sein dürfte. Weiterhin zeigte sich, daß die Phase B_3Si in der Zusammensetzung stark variieren kann, ohne die Gitterstruktur wesentlich zu ändern. In bereits abgeschiedenes β -rhomboedrisches Bor diffundiert Silicium nur langsam.

Halbleitereigenschaften des Hexacyanbenzols

N. Karl, Freiburg/Brsg.

Unter den Molekülkristallen kleiner organischer Moleküle mit Halbleitereigenschaften sind die des Anthracens am besten untersucht worden. Es hat jedoch Eigenschaften, die es zur Modellsubstanz nicht sehr geeignet machen: Geringe mechanische und thermische Stabilität, geringe Symmetrie des Moleküls und des Gitters, Vorhandensein reiner σ -Bindun-

gen, Anwesenheit von Wasserstoffatomen (Möglichkeit protonischer Leitung).

Das von Wallenfels und Friedrich^[1] synthetisierte Hexacyanbenzol besitzt ein aromatisches π -Elektronensystem, ließ also Halbleitereigenschaften erwarten. Da die Substanz außerdem kubisch kristallisiert^[2], thermisch sehr stabil ist (Sublimationspunkt 494–497 °C/760 Torr), in guten, relativ unempfindlichen Einkristallen erhalten werden kann und zudem eine ausschließlich Stickstoff- und Kohlenstoff enthaltende Verbindung ist, die an jedem Atom wenigstens ein π -Elektron trägt, zogen wir sie zu Untersuchungen heran. Hexacyanbenzol-Einkristalle wurden aus chromatographisch gereinigtem Material aus Acetonitril kristallisiert, als schwachgelbe, mehrere Millimeter lange Oktaeder. Die Kristalle werden im elektrischen Feld leicht polarisiert. (Alle Messungen wurden ausgeführt, bevor sich eine merkliche Raumladung aufgebaut hatte.) Die Polarisationsladungen können bei kurzgeschlossenen Elektroden mit weißem Licht „ausgeleuchtet“ werden. Das Ohmsche Gesetz ist für die Dunkelleitfähigkeit bei 169 °C und Feldstärken von 1 bis 300 V/mm (Kristalldicke 1 mm) recht genau erfüllt. Die Dunkelleitfähigkeit beträgt bei 20 °C $1 \cdot 10^{-18} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ und nimmt beim Erwärmen nach $\sigma = \sigma_0 e^{-E/2kT}$ zu (Aktivierungsenergie 2,0 eV von 20 bis 169 °C). Die Photoleitfähigkeit (Bestrahlung des mit Leitsilber kontaktierten Kristalls von der Seite) beträgt $2 \cdot 10^{-13} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ bei 20 °C und einer Photonenstromdichte von etwa $8 \cdot 10^{17}$ Photonen/cm²/sec mit einer Wellenlänge zwischen 300 und 582 μm . Wieder ergibt sich ein gut linearer Zusammenhang zwischen $\log \sigma$ und $1/T$ mit einer Aktivierungsenergie von 0,52 eV (E/2kT!) und Feldstärke-Unabhängigkeit (10, 30, 100 und 300 V/mm – gemessen im Bereich von 20 bis 97 °C). Bei höheren Temperaturen steigt der Photostrom weniger als proportional zur angelegten Spannung.

Die Photostromdichte j_{el} hängt über drei Zehnerpotenzen von der Photonenstromdichte j_{hv} nach dem Gesetz $j_{el} \sim j_{hv}^{3/4}$ ab. Die Quantenausbeute des Photostroms ist für Wellenlängen zwischen 314 und 582 μm konstant und beträgt $5 \cdot 10^{-9}$ Elektronen im äußeren Stromkreis pro Photon, das auf den Kristall auffällt ($\pm 10\%$), bei einer Photonenstromdichte von 10^{16} Photonen/cm²/sec. Zu größeren Wellenlängen hin sinkt sie schnell ab, ähnlich wie die optische Absorption. Die optische Absorptionskante der π -Elektronen, der Beginn der Photoleitfähigkeit und die thermische Aktivierung der Dunkelleitfähigkeit fallen also energetisch ungefähr zusammen (≈ 2 eV).

Spektroskopische und elektrische Eigenschaften polymerer Donator-Acceptor-Komplexe

W. Klöpffer und H. Rabenhorst, Frankfurt/Main

Es wurden die spektroskopischen und elektrischen Eigenschaften der Komplexe des Poly-*p*-dimethylaminostyrols mit den Aczeptoren Chloranil, Tetracyanochinodimethan, Tetracyanäthylen und Dichlor-dicyan-*p*-benzochinon, deren Elektronenaffinitäten im Bereich von 1,3 bis 2,0 eV liegen, untersucht. Die Konzentration der Aczeptoren wurde von 0,01 bis 0,5 mol Acceptor/mol Grundbaustein des Polymeren variiert. Die Ionisierungsspannung des Grundbausteins wurde zu 7,2 eV bestimmt.

Spektroskopisch konnte im Komplex Poly-*p*-dimethylaminostyrol/Chloranil eine Charge-Transfer-Bande ($\tilde{\nu}_{max} \approx 14700 \text{ cm}^{-1}$) nachgewiesen werden, die stärkeren Aczeptoren gehen teilweise bis völlig in Radikalionen über. Ein vom polymeren Donator stammendes Radikalkation konnte nicht nachgewiesen werden. Durch Messung des Seebeck-Koeffi-

[1] K. Wallenfels u. K. Friedrich, Tetrahedron Letters 19, 1223 (1963).

[2] W. Littke u. K. Wallenfels, Tetrahedron Letters 38, 3365 (1965).

zienten am System Poly-*p*-dimethylaminostyrol/Tetracyanochinodimethane wurde nachgewiesen, daß Elektronen die Ladungsträger sind.

Es wird gezeigt, daß Aczeptoren, die Radikalionen bilden, die Leitfähigkeit des Poly-*p*-dimethylaminostyrols beträchtlich erhöhen (von $< 10^{-15} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ auf etwa $10^{-10} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ bei 60°C).

Da die Leitfähigkeit der Proben stark mit wachsender Acceptor-Konzentration zunimmt, scheidet ein Bändermodell zur Erklärung des Ladungstransportes aus. Der Ladungstransport in diesen Systemen beruht auf einem Hüpfen von Elektronen zwischen Radikalionen und neutralen Acceptor-molekülen über eine Potentialschwelle, deren Höhe die Aktivierungsenergie angibt. Ein ähnlicher Leitungsmechanismus tritt bei der Tieftemperaturleitfähigkeit in dotiertem Germanium auf, wenn die Majoritätszentren teilweise durch Minoritätszentren kompensiert sind.

Makromolekulare organische Halbleiter mit Phthalocyanin-Struktur

G. Manecke, D. Woehrle und G. Kossmehl, Berlin

Tetracyanthiophen (1), Tetracyanfuran (2) sowie Octacyantriphenylphospholidin (3) wurden in Polymere mit Phthalocyanin-Struktur übergeführt, indem sie mit verschiedenen Metallacetylacetonaten umgesetzt wurden. Eingehend wurde die Reaktion von (1), (2) und (3) mit Kupferacetylacetat in verschiedenen Molverhältnissen sowie unter Zugabe von *o*-Phthalodinitril untersucht.

Die Produkte sind dunkelfarbig bis schwarz und unlöslich. Sie wurden durch Elementaranalyse, IR- und ESR-Spektren sowie röntgenographisch charakterisiert.

Zwischen 20 und 150°C wurde die Gleichstromleitfähigkeit bei einem Druck von 1500 kp cm^{-2} gemessen. Gemäß

$$\sigma = \sigma_0 \exp(-A/2kT)$$

wurde die Aktivierungsenergie bestimmt. Die maximalen Leitfähigkeiten bei 300°K betragen für die Kupferchelate von (1) $\sigma = 5,7 \cdot 10^{-5}$, von (2) $\sigma = 1,5 \cdot 10^{-8}$ und von (3) $\sigma = 2,2 \cdot 10^{-9} \text{ Ohm}^{-1} \text{cm}^{-1}$. Die Aktivierungsenergien liegen zwischen $0,36$ und $1,29 \text{ eV}$. Mit steigendem Druck nimmt die Leitfähigkeit zu. Für verschiedene Metallchelate von (1) scheint ein Zusammenhang zwischen der Leitfähigkeit und den Ionisierungsspannungen oder den Ionenradien der Metalle zu bestehen.

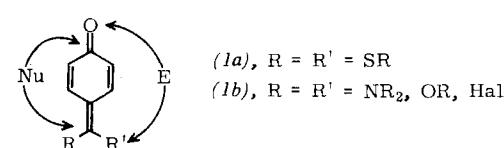
Die Messung der Thermospannung der Kupferchelate von (1), (2) und (3) ergab p-Leitung. Für den Bereich von 20 bis 70°C wurden Seebeck-Koeffizienten von $+83$ bis $+3160 \mu\text{V}/^\circ\text{C}$ gefunden.

[VB 34]

Aus der Chemie der Chinonmethide und Chinodimethane

Von R. Gompper^[*]

ω,ω' -Bis-alkylthio-chinonmethide^[1] (1a) und verwandte Verbindungen (1b) sind ambifunktionelle Nucleophile und Elektrophile.

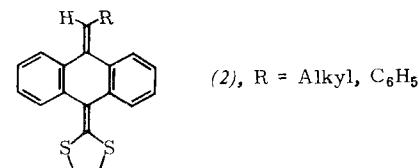


Zu den typischen Reaktionen von (1a) mit Elektrophilen gehören die Reaktionen mit PCl_5 oder SOCl_2 , wobei z.B. *p*-Chloraryl-1,3-dithioliumsalze gebildet werden. In den Umsetzungen mit Diphenylketen unterscheiden sich die

[*] Prof. Dr. R. Gompper
Institut für Organische Chemie der Universität
8 München 2, Karlstraße 23
[1] R. Gompper, R. R. Schmidt u. E. Kutter, Liebigs Ann. Chem. 684, 37 (1965); Chem. Ber. 98, 1374 (1965).

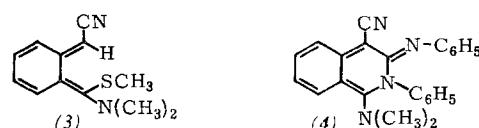
o- und *p*-Chinodimethide: während die *p*-Verbindungen Diphenylchinodimethane liefern, entstehen aus den *o*-Verbindungen Dihydrocumarine.

Die Umsetzung von (1a) mit Nucleophilen führt normalerweise zur Abspaltung von RSH ; mit Aminen entstehen so beispielsweise (1b), $R=R'=NR_2$. Lediglich bei der Einwirkung von Grignard-Verbindungen auf Verbindungen des Typs (1a) der Anthracenreihe wird die CO-Gruppe angegriffen; es resultieren *p*-Chinodimethane (2), die sich durch Halochromie auszeichnen (Violettfärbung).



Die Synthese weiterer *p*-Chinodimethane gelingt 1. durch Erhitzen von Phenylmalonsäuredinitril und verwandten Verbindungen z.B. mit 2-Methylthio-1,3-dithiolium-methylsulfat^[2], oder 2. durch Abspaltung von HX aus *N,N*-disubstituierten *p*-Cyanmethyl-thiobenzimidiumsäureester-Salzen. Die Farbe der *p*-Chinodimethane ist stark vom Anellierungsgrad abhängig. Als Modelle zur Prüfung des Zusammenhangs zwischen Farbe und Konstitution wurden strukturverwandte 2-Aryl-1,3-dithiolium-Salze durch Dehydrierung entsprechender Aldehydmercaptale hergestellt.

Die Methode 2 erlaubte erstmalig die Synthese eines bei -40 bis -20°C stabilen *o*-Chinodimethans (3), dem anscheinend die Valenzisomerisierung zum substituierten Benzocyclobuten verwehrt ist. (3) dimerisiert bei Raumtemperatur rasch zu einem Dibenzocyclooctatetraen und reagiert mit Acetylendicarbonsäureester zu einem Naphthalinderivat.



Heterocyclen mit *o*-Chinodimethan-Struktur, z.B. (4), entstehen bei der Umsetzung von (3) mit Diphenylcarbodiimid, Phenylisocyanat, Phenylsenföl und Schwefelkohlenstoff. Durch Substitution von (3) mit 2,4-Dinitrofluorbenzol gelangt man zu einem *o*-Chinodimethan, das auch bei Raumtemperatur stabil ist.

[GDCh-Ortsverband Unterfranken, am 18. November 1966 in Würzburg]
[VB 40]

Die Beeinflussung koordinationschemischer Reaktionen durch das Lösungsmittel

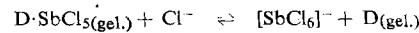
Von V. Gutmann^[*]

Lösungsmittel lassen sich in Donor- und Akzeptorlösungsmittel einteilen. Die Wechselwirkung eines kovalenten Akzeptormoleküls mit einem Donorlösungsmittel-Molekül (D) kann kalorimetrisch gemessen werden. Als Donorzahl (DZ_{SbCl_5}) werden die $(-\Delta H)$ -Werte für die Reaktion



bezeichnet. Sie sind proportional den thermodynamischen Gleichgewichtskonstanten K_1 und den $(-\Delta H)$ -Werten der Lösungsmittel gegenüber anderen Akzeptoren, wie SbCl_3 , SbBr_3 , $(\text{CH}_3)_3\text{SnCl}$, J_2 oder Phenol.

Die Bildung eines Chlorokomplexes durch Zugabe von Chloridionen wird als Ligamentauschreaktion betrachtet:



[2] R. Gompper, E. Kutter u. H.-U. Wagner, Angew. Chem. 78, 545 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 5, 517 (1966).

[*] Dr. V. Gutmann
Institut für Anorganische und Allgemeine Chemie der Technischen Hochschule
Wien VI (Österreich), Getreidemarkt