

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. 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/cm²sec 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/cm²sec. 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 Ionisierungsenergie 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 Radikalationen 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).