

## Zur technischen Anwendung der Halbleitereigenschaften von Farbstoffen<sup>[\*\*]</sup>

Von Hans Meier, Wolfgang Albrecht und Ulrich Tschirwitz<sup>[\*]</sup>

Bei Untersuchungen über das Dunkel- und Photoleitungsverhalten von Farbstoffen konnten technisch interessante Effekte nachgewiesen werden. Beispielsweise wurde festgestellt, daß sich organische Farbstoffe in Vidicon-Fernsehaufnahmeröhren ähnlich wie anorganische Photoleiter zur Bildwiedergabe verwenden lassen. Auch konnten unter anderem Hinweise auf die Bildung gleichrichtender und lichtelektrisch empfindlicher pn-Übergänge, auf relativ hohe Thermospannungen dotierter und polymerer Farbstoffe, auf die Verwendbarkeit in der Reprographie sowie auf eine hohe, mit der Leitfähigkeit in Zusammenhang stehende katalytische Aktivität – die in Brennstoffzellen bereits genutzt wird – erhalten werden.

### 1. Einleitung

Obwohl die Halbleitereigenschaften organischer Verbindungen seit Jahren untersucht werden – vgl. Übersichten in<sup>[1–4]</sup> –, befindet sich die Frage einer technischen Anwendung dieser neuen Halbleiterklasse noch im Stadium der Diskussion. Einerseits wurde die Dunkel- und Photoleitfähigkeit organischer Verbindungen lange Zeit nur als Nebeneffekt angesehen, so daß die Suche nach einer praktischen Anwendung wenig erfolgversprechend schien. Andererseits wurde aber auch mit zu hohen Erwartungen versucht, technisch brauchbare organische Halbleiterbauelemente mit wenig geeigneten Verbindungen herzustellen. Durch die Überlegenheit der anorganischen Materialien begann sich dann ein gewisser Pessimismus auszubreiten, der jedoch nicht gerechtfertigt erscheint, wenn man die Jahrzehnte dauernde Entwicklung der anorganischen Halbleiter berücksichtigt.

Was läßt sich nun über den derzeitigen Stand der technischen Anwendung der Halbleitereigenschaften organischer Farbstoffe und über künftige Entwicklungsmöglichkeiten aussagen?

### 2. Zum Leitungsmechanismus der Dunkel- und Photoleitfähigkeit

Da die Diskussion der aufgeworfenen Frage eng mit dem Mechanismus der Dunkel- und Photoleitfähigkeit der Farbstoffe zusammenhängt, seien einige Bemerkungen zum Leitungsmechanismus vorangestellt.

Für die Leitfähigkeit organischer Farbstoffe werden analog zu anorganischen Halbleitern Elektronen und Defektelektronen verantwortlich gemacht. Drei Teilprozesse wirken bei der Bildung der Dunkelströme und der stationären Photoströme zusammen:

1. Der *Generationsprozeß*: Bei Farbstoffen mit einem weniger als 2 eV betragenden Abstand zwischen Grund- und Anregungsniveau kann eine den anorganischen Eigenhalbleitern entsprechende Ladungsträgerbildung durch thermische Überführung eines Elektrons aus dem Grund- in

[\*] Prof. Dr. H. Meier, Dr. W. Albrecht und Dr. U. Tschirwitz  
Staatliches Forschungsinstitut für Geochemie  
86 Bamberg, Postfach 4041

[\*\*] Auszugsweise vorgetragen auf dem 4. Internationalen Farbensymposium in Lindau am 11. April 1971.

den Anregungszustand angenommen werden. Messungen der Gl. (1) folgenden Temperaturabhängigkeit der Dunkel-leitfähigkeit  $\sigma[\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}]$

$$\sigma = \sigma_0 \exp(-\Delta E/2 kT) \quad (1)$$

führen nämlich bei zahlreichen Farbstoffen zu einer thermischen Aktivierungsenergie  $\Delta E$ , die mit der aus dem ersten Absorptionsmaximum hervorgehenden optischen Anregungsenergie übereinstimmt<sup>[5]</sup>. Die Möglichkeit der Bildung von Ladungsträgern durch eine energetisch entsprechende optische Anregung ist außerdem aus der Übereinstimmung von Photoleitungs- und Absorptionsspektren sowie von thermischer Aktivierungsenergie  $\Delta E$  und der aus der langwelligen Grenze der Photoleitfähigkeit ableitbaren optischen Aktivierungsenergie ( $\Delta E_{\text{opt}}$ ) zu ersehen; z. B. gilt für Cu-Phthalocyanin (Phthalocyaninatokupfer(II))  $\Delta E = 1.7$ ,  $\Delta E_{\text{opt}} = 1.63$  eV oder für Indigo  $\Delta E = 1.75$  und  $\Delta E_{\text{opt}} = 1.79$  eV. Daneben kann aber auch – besonders bei einem Abstand der elektronischen Anregungsniveaus größer als 2 eV – mit einer thermischen Anregung von Störzentren (Verunreinigungen, adsorbierte Gase, fehlgeordnete Gegenionen im Fall ionischer Farbstoffe) sowie mit einer zu raumladungsbegrenzten Strömen

$$I \sim U^n \quad (n > 1) \quad (2)$$

( $I$  = Stromstärke [A],  $U$  = Spannung [V]) führenden Injektion von Elektronen oder Defektelektronen aus den Elektroden bei größeren Spannungen gerechnet werden. Speziell bei einer Anregung mit hohen Lichtintensitäten (Laserlicht) ist darüber hinaus möglich, daß eine nachweisbare Konzentration von Ladungsträgern sekundär aus Excitonen (durch Ionisation an Störzentren<sup>[6, 7]</sup>, durch Annihilationsprozesse<sup>[8, 9]</sup> usw.) entsteht.

2. Der *Ladungsträgertransport*: Analog zum anorganischen Halbleiter lassen sich in vielen organischen Festkörpern Energiebänder annehmen, die aus den diskreten Energieniveaus der Moleküle durch elektronische Wechselwirkung hervorgehen und einen quasifreien Transport von Elektronen und Defektelektronen ermöglichen<sup>[10]</sup>. Zum einen bestätigen dies quantenmechanische Berechnungen der zu den Wellenfunktionen eines überschüssigen Elektrons oder Defektelektrons des organischen Festkörpers gehörenden Energie-Eigenwerte, die Bandbreiten in der Größenordnung von  $kT$  oder  $10^{-2}$  eV<sup>[11, 12]</sup> – z. B. beim metallfreien Phthalocyanin von 0.47 kT<sup>[13]</sup> – ergeben. Diese Bandbreiten sind nämlich für Bänder des den Transport elektronischer Leitungsträger erklärenden Schmalbandtyps charakteristisch<sup>[14]</sup>, wie auch die mit Näherungsansätzen abgeleiteten Beweglichkeiten  $\mu$  von 0.1 bis  $10 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  und die mehrere Gitterkonstanten betragenden freien Weglängen (18–80 Å beim metallfreien Phthalocyanin<sup>[13]</sup>) zeigen. Zum anderen wird das Bändermodell an Farbstoffen und aromatischen Kohlenwasserstoffen durch experimentelle Befunde gestützt. Zu diesen zählen u. a. aus Messungen von Kurzzeitströmen<sup>[15]</sup>, Hall-Effekt<sup>[16, 17]</sup>, Thermokraft<sup>[18]</sup> und raumladungsbegrenzten Strömen<sup>[19]</sup> abgeleitete Beweglichkeiten der Elektronen

und Defektelektronen von 0.1 bis über  $100 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ; eine für die Energiebänderleitung charakteristische Abnahme der Beweglichkeit mit zunehmender Temperatur<sup>[15, 20]</sup>; die Beobachtung eines für Schmalbandleiter charakteristischen anomalen Hall-Effekts<sup>[14, 21]</sup> sowie der Nachweis eines durch mehrfachen Einfang an Haftstellen beeinflussten, mittels der Energiebändertheorie (Shockley-Read-Modell<sup>[22]</sup>) quantitativ beschriebenen Ladungsträgertransports<sup>[23]</sup>.

3. Die *Rekombination der Ladungsträger*: Zwei Prozesse führen zur Rekombination: einmal die besonders bei hohen Ladungsträgerkonzentrationen ablaufende direkte Rekombination der Elektronen und Defektelektronen und zum anderen die Rekombination über Störzentren (Rekombinationszentren), die im ersten Reaktionsschritt Elektronen oder Defektelektronen einfangen und diese im zweiten Schritt mit den Defektelektronen des Valenzbandes bzw. Elektronen des Leitungsbandes rekombinieren lassen. Da die Parameter der Rekombinationszentren von strukturellen Effekten und der chemischen Reinheit beträchtlich abhängen, kann die Rekombinationsgeschwindigkeit und damit die Lebensdauer  $\tau$  in verschiedenen Proben einer Verbindung in weiten Grenzen (bis um den Faktor  $10^{10}$ ) variieren.

Wesentlich ist, daß durch Zusammenwirken der hier diskutierten Teilprozesse die Leitfähigkeit organischer Farbstoffe bestimmt wird; vgl.<sup>[14]</sup>: Für die Generation der Ladungsträger ist dabei im unbelichteten System die thermische Aktivierungsenergie  $\Delta E$  und im belichteten System die primäre Quantenausbeute  $\eta$  (=Zahl der angeregten Ladungsträger pro absorbiertes Photon) entscheidend. Für den von der Beweglichkeit  $\mu [\text{cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}]$  erfaßten Transport der Elektronen und Defektelektronen sind die Bandbreite sowie die Konzentration und energetische Lage von Haftstellen bzw. Störzentren wichtige Parameter. Vom Rekombinationsprozeß wird hingegen die Lebensdauer und damit die im stationären Zustand vorhandene Konzentration der Ladungsträger festgelegt.

Allgemein werden diese Prozesse in den Bestimmungsgleichungen der Dunkel-leitfähigkeit

$$\sigma_D = e(n\mu_n + p\mu_p) \quad (3)$$

sowie Photoleitfähigkeit

$$\sigma_{\text{phot}} = e(\Delta n\mu_n + \Delta p\mu_p) \quad (4)$$

erfaßt. Es bedeuten  $n$  bzw.  $p$  die Elektronen- bzw. Defektelektronenkonzentration des unbelichteten Festkörpers,  $\mu_n$  und  $\mu_p$  die Beweglichkeiten der Elektronen und Defektelektronen sowie  $\Delta n$  bzw.  $\Delta p$  die stationäre Elektronen- bzw. Defektelektronenkonzentration bei Belichtung. Für  $\Delta n$  und  $\Delta p$  gilt

$$\Delta n = g\tau_n; \Delta p = g\tau_p \quad (5)$$

wobei in der Generationsrate  $g$  (=Anzahl der pro  $\text{cm}^3$  und pro Sekunde gebildeten Ladungsträger) die primäre Quan-

tenausbeute und in der Lebensdauer der Elektronen ( $\tau_n$ ) und Defektelektronen ( $\tau_p$ ) nach

$$\tau = \frac{1}{N_r \cdot v \cdot s} \quad (6)$$

die Konzentration der Störzentren ( $N_r$ ) und deren Einfangquerschnitte ( $s$ ) berücksichtigt sind (thermische Geschwindigkeit  $v \approx 10^7$  cm/s). Aus Gl. (6) ist zu ersichen, daß Änderungen der in der Größenordnung von  $N_r = 10^{12}$  bis  $10^{18}$  cm $^{-3}$  liegenden Störzentrenkonzentrationen, deren Einfangquerschnitte von  $s = 10^{-12}$  bis  $10^{-20}$  cm $^2$  reichen, über Gl. (5) empfindlich die Photoleitfähigkeit [Gl. (4)] beeinflussen können.

Angemerkt sei noch, daß man bei gleicher Konzentration und Beweglichkeit der Elektronen und Defektelektronen von Eigenleitung spricht. Die überwiegende Elektronenwanderung im Leitungsband wird dagegen als n-Leitung

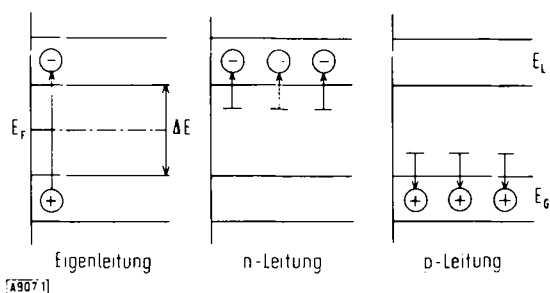


Abb. 1. Schema der Eigenleitung, n-Leitung und p-Leitung.  $E_F$  = Fermi-Niveau;  $E_L$  = Leitungsband;  $E_G$  = Grundband (Valenzband).

und das Überwiegen von (positiven) Defektelektronen als p-Leitung bezeichnet (vgl. Abb. 1).

### 3. Möglichkeit der strukturellen Beeinflussung des Leistungsverhaltens

Bei Prüfung einer technischen Anwendungsmöglichkeit interessieren in erster Linie die erreichbaren Größenordnungen der Dunkel- und Photoleitfähigkeit.

#### 3.1. Dunkelleitfähigkeit

Organische Farbstoffe haben im allgemeinen nur eine geringe, in der Größenordnung von  $10^{-10}$  bis  $10^{-14}$  [ $\Omega^{-1}$  cm $^{-1}$ ] liegende Dunkelleitfähigkeit, da durch die relativ große Breite der verbotenen Zone zwischen Grund- und Leitungsband nur wenige Ladungsträger thermisch angeregt werden können. Für manche Anwendungsprobleme, wie z. B. für die Herstellung thermoelektrischer Bauelemente oder Gleichrichter, ist nun aber gerade eine hohe Leitfähigkeit wünschenswert. Diese kann bei Farbstoffen analog zu den übrigen organischen Festkörpern – mittels zweier Verfahren erreicht werden:

1. Durch Erhöhung der Zahl der delokalisierbaren  $\pi$ -Elektronen. Dies ist aus folgenden Gründen möglich: Zum

einen nimmt die Aktivierungsenergie der Dunkelleitung als intramolekulare Anregungsenergie der  $\pi$ -Elektronen in Übereinstimmung zur Elektronengasttheorie mit der Zahl der delokalisierbaren  $\pi$ -Elektronen ab<sup>[2, 24]</sup>. Zum anderen wird die Leitfähigkeit innerhalb eines bestimmten Halbleitertyps mit Verringerung der Aktivierungsenergie vergrößert<sup>[25, 26]</sup>. Tabelle 1 veranschaulicht diese Zusammenhänge am Beispiel langwellig absorbierender Polymethinfarbstoffe (1a)–(1c).

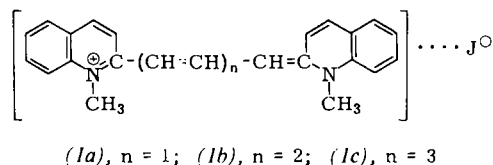


Tabelle 1. Zusammenhang zwischen  $\pi$ -Elektronenanzahl  $N$ , thermischer Aktivierungsenergie  $\Delta E$  und Dunkelleitfähigkeit  $\sigma_D$  von Polymethinfarbstoffen (nach [27]).

Farbstoff	Struktur	$N$	$\lambda_{\max}$ [nm]	$\Delta E$ [eV]	$\sigma_D$ [ $\Omega^{-1}$ cm $^{-1}$ ]
Trimethincyanin	(1a)	8	605	1.8	$2 \cdot 10^{-13}$
Pentamethincyanin	(1b)	10	710	1.4–1.87	$10^{-11}$ – $10^{-9}$
Heptamethincyanin	(1c)	12	817	0.7–0.98	$10^{-9}$ – $10^{-7}$

Auch stärker polymere Farbstoffe, wie die polymeren Phthalocyanine, werden mit Vergrößerung des Polymerisationsgrads besser leitend. So ergibt ein aus fünf Einheiten bestehendes Cu-Phthalocyaninpolymer im Gegensatz zum Monomeren ( $\Delta E = 1.7$  eV<sup>[2]</sup>) eine Aktivierungsenergie von 0.12–0.26 eV<sup>[28]</sup>, wobei die Dunkelleitfähigkeit von  $10^{-14}$  auf  $0.3 \Omega^{-1}$  cm $^{-1}$  zunimmt.

2. Als weitere Möglichkeit zur Erhöhung der Leitfähigkeit bietet sich die Dotierung mit speziellen Dotierungsmitteln

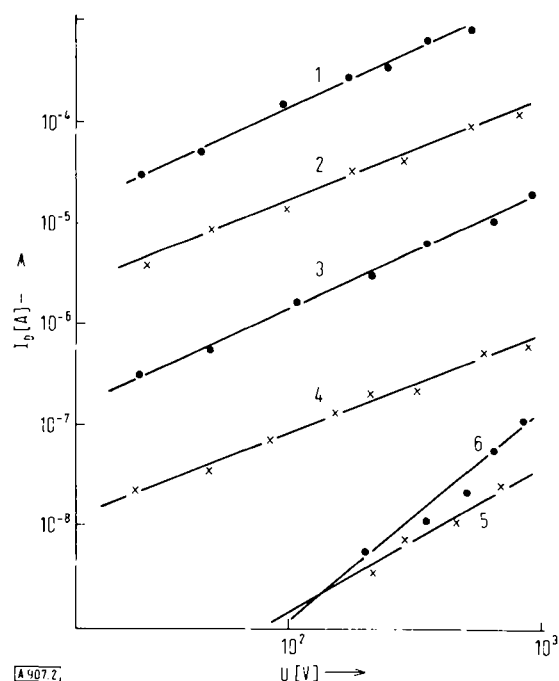


Abb. 2. Abhängigkeit der Dunkelleitfähigkeit von der Dotierung; Auftragung:  $\log I_D = n \log U$ . 1: Jod; 2: Tetracyanäthylen; 3: o-Chloranil; 4: Tetracyanindimethan; 5: p-Bromanil; 6: p-Chloranil.

wie *o*-Chloranil, Tetracyanäthylen oder Tetracyanchinodimethan an<sup>[26, 29, 30]</sup>. Die Leitfähigkeit nimmt dabei sehr empfindlich mit der Konzentration des Dotierungsmittels zu. Beispielsweise wird nach Gl. (7)

$$\sigma_D = a \cdot C^\beta \quad (7)$$

(C = Konzentration des Dotierungsmittels; a = Konstante) bei Dotierung von Phthalocyanin mit *o*-Chloranil ein  $\beta$ -Wert von 5.3 gefunden<sup>[26]</sup>. Abbildung 2 zeigt die bei Variation der Dotierungsmittel erreichbare Leitfähigkeits-erhöhung.

Wesentlich ist, daß die Dunkelleitfähigkeit p-leitender Farbstoffe mittels der genannten Verfahren bis in die Größenordnung der Leitfähigkeit anorganischer Materialien verschoben werden kann.

### 3.2. Photoleitfähigkeit

Unter dem Einfluß von Haftstellen und Rekombinationszentren kann der Photostrom von organischen Farbstoffen besonders bei Anwendung ungeeigneter Meßanordnungen (z. B. bei zu großem Elektrodenabstand) recht gering werden. Dies läßt sich anhand von Gl. (8) verstehen,

$$I_{\text{phot}} = \eta g' \cdot v \cdot c \tau \mu \frac{E}{L} \quad (8)$$

( $g'$  = absorbierte Quanten pro  $\text{cm}^2$  und Sekunde), in der die Beziehung des Photostroms einer Probe ( $v$  = Probenvolumen,  $L$  = Elektrodenabstand,  $E$  = Feldstärke) zur Lebensdauer  $\tau$  und Beweglichkeit  $\mu$  der Ladungsträger erfaßt wird. Eine auf die Lebensdauer  $\tau$  [nach Gl. (6)] wirkende Änderung der Störstellenkonzentration sowie die durch vorübergehenden Einfang in Haftstellen bedingte Verringerung der Beweglichkeit  $\mu$  muß nämlich nach Gl. (8) den Photostrom herabsetzen. Wohl kann durch Erhöhung der Feldstärke und Reduzierung des Elektrodenabstands  $I_{\text{phot}}$  vergrößert werden. Vor allem ist aber wichtig, daß die Möglichkeit besteht, durch Beeinflussung der in Abschnitt 2 besprochenen Teilprozesse, d. h. durch Beeinflussung von  $\eta$ ,  $\mu$  und  $\tau$ , auf die Photoleitfähigkeit reproduzierbar einzuwirken und die – aus Gl. (8) ableitbare – Quantenausbeute  $G$  zu erhöhen.

$$G = \frac{\text{Anzahl der nachweisbaren Ladungsträger}}{\text{Anzahl der absorbierten Lichtquanten}} = \frac{I_{\text{phot}}/e}{g' \cdot v} \quad (9)$$

$$\text{oder} \quad G = \eta \cdot \tau \cdot \mu \cdot \frac{E}{L} = \eta \cdot \frac{\tau}{T} \quad (10)$$

$$\text{wobei} \quad T = \frac{L}{\mu E} \quad (11)$$

( $T$  = Laufzeit der Ladungsträger von der einen zur anderen Elektrode).

Diese Erhöhung von  $G$  ist wie folgt erreichbar:

1. Durch Zugabe von Dotierungsmitteln: Aus Tabelle 2 ist zu ersehen, daß sich durch Dotierung die Photoleitfähigkeit von Farbstoffen um mehrere Zehnerpotenzen erhöhen läßt.

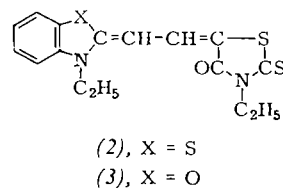


Tabelle 2. Zur Änderung der Farbstoff-Photoleitfähigkeit bei Dotierung.

Farbstoff	Dotierungsmittel	$\frac{I_{\text{phot}}(\text{dotiert})}{I_{\text{phot}}(\text{undotiert})}$	Lit.
(2)	<i>o</i> -Chloranil	60	[31]
	Jod	$1.7 \cdot 10^3$	
(3)	<i>p</i> -Chloranil	6	[31]
	<i>o</i> -Chloranil	150	
Phthalocyanin	Tetracyanäthylen	400	[26, 32]
	<i>o</i> -Chloranil	$10^4$	

Die Quantenausbeute  $G$  kann bei Anwendung geeigneter Dotierungsmittel auch Werte  $> 1$  annehmen<sup>[31]</sup>. Abbildung 3 zeigt die starke Beeinflussbarkeit der Photoleitfähigkeit, die von Hoegl<sup>[29]</sup> bereits im Zusammenhang mit einer elektrophotographischen Anwendung organischer Halbleiter beschrieben wurde, am Beispiel des mit *o*-Chloranil dotierten Phthalocyanins.

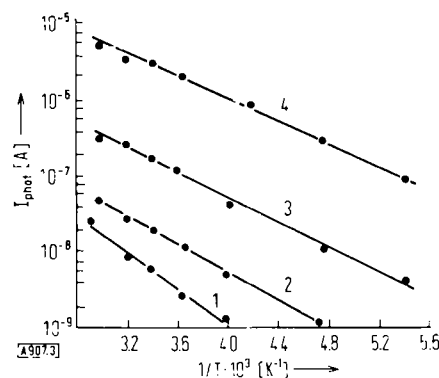


Abb. 3. Abhängigkeit der Photoleitfähigkeit von der Dotierung; Auftragung:  $\log I_{\text{phot}} = f(1/T)$ . 1: Phthalocyanin, undotiert; 2: *o*-CA/Phth. =  $1.26 \cdot 10^{-2}$ ; 3: *o*-CA/Phth. =  $1.89 \cdot 10^{-2}$ ; 4: *o*-CA/Phth. =  $3.15 \cdot 10^{-2}$  (*o*-CA = *o*-Chloranil).

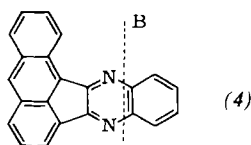
Zum Dotierungsmechanismus vgl.<sup>[15, 26, 30]</sup>.

2. Durch gezielte Synthese: Analog zur Dunkelleitfähigkeit bestehen auch für die Photoleitfähigkeit Zusammenhänge mit der chemischen Struktur, die die Möglichkeit einer Synthese guter Farbstoff-Photoleiter nahelegen. Zu diesen strukturellen Beziehungen gehören u. a. (vgl. Übersicht in<sup>[14]</sup>):

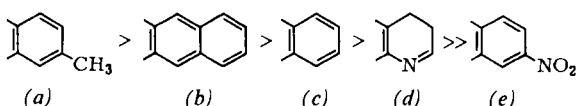
a) Bei den Triphenylmethanfarbstoffen eine Proportionalität zwischen dem Methylierungsgrad der Aminogruppen und der Photoleitfähigkeit sowie eine Empfindlichkeitsminderung bei Ersatz einer Methylgruppe durch andere Substituenten<sup>[11]</sup>.

b) Bei Cyaninen und Merocyaninen eine Zunahme der Photoleitung mit der Zahl der Methingruppen, d. h. mit Verlängerung der konjugierten Kette<sup>[24, 33]</sup>.

c) Bei Änderung von Teil B des Aceanthrachinoxalins (4)



eine Abstufung der Substituentenwirkung auf die Photoleitung in der Reihenfolge<sup>[34]</sup>:



Aus dieser Abstufung ist zu schließen, daß die Photoleitfähigkeit mit der Zahl und mit dem Grad der Delokalisation der  $\pi$ -Elektronen eng verbunden ist: Eine Vergrößerung der Zahl der aromatischen Ringe oder eine Methylsubstitution erhöht die lichtelektrische Empfindlichkeit, Elektronenacceptorsubstituenten vermindern sie hingegen.

Tabelle 3 veranschaulicht diese Strukturabhängigkeit noch anhand einiger  $I_{\text{phot}}/I_D$ -Werte.

Tabelle 3. Zur Strukturabhängigkeit der Photoleitung von Pyrazinen (nach [34]).

Teil B von (4)	$I_{\text{phot}}/I_D$
(a)	$7 \cdot 10^5$
(b)	$7.2 \cdot 10^4$
(c)	$2.6 \cdot 10^4$
(e)	$4 \cdot 10^2$

Besonders klar geht der Struktureinfluß auch aus Abbildung 4 hervor, in der die Abhängigkeit des Photostroms von der Spannung für den Fall zweier, durch eine Methylgruppe voneinander verschiedener Pyrazine (4) dargestellt

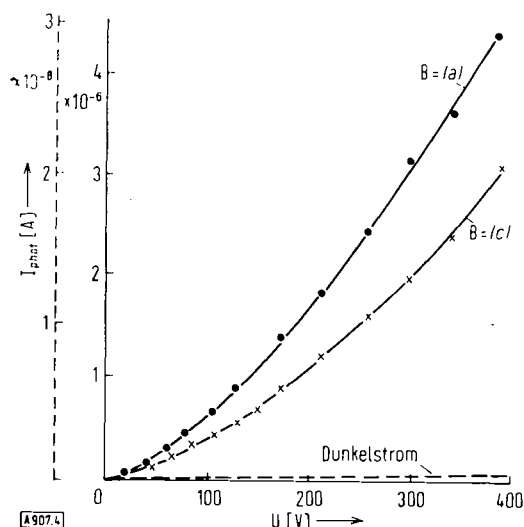


Abb. 4. Abhängigkeit der Photoleitfähigkeit von der Struktur am Beispiel von Aceanthrachinoxalin (4).

ist. Gerade dieses Beispiel macht deutlich, daß systematische Untersuchungen zur Klärung struktureller Photoleitungsbeziehungen bei der Suche nach praktisch einsetzbaren Farbstoff-Photoleitern sehr wichtig sein können.

#### 4. Anwendungsmöglichkeiten der Dunkelleitfähigkeit

Welche Anwendungsmöglichkeiten ergeben sich aus der Leitfähigkeit unbelichteter organischer Farbstoffe?

##### 4.1. Gleichrichter

Einige Farbstoffe sind im unbelichteten Zustand, besonders in dotierter Form, p- oder n-Leiter. Messungen des Hall-Effekts<sup>[35,36]</sup> oder der Thermokraft<sup>[37]</sup> bestätigen

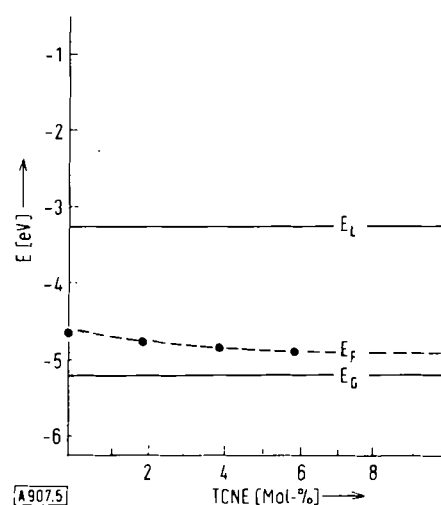


Abb. 5. Zur Lage des Fermi-Niveaus  $E_F$  in mit Tetracyanäthylen (TCNE) dotiertem Phthalocyanin.

dies; auch liegen die Fermi-Niveaus in Übereinstimmung mit den für Störstellenhalbleiter gültigen Gesetzmäßigkeiten in Nähe der Energiebänder, beispielsweise beim

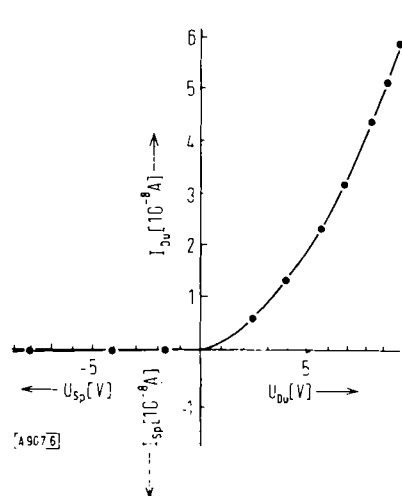


Abb. 6. Gleichrichtereffekt im System Ag/Phthalocyanin-Mischkristall/Al-Spitze (nach [39]).

p-leitenden, mit Tetracyanäthylen dotierten Phthalocyanin in Nähe des Grundbandes (vgl. Abb. 5).

Es liegt deshalb nahe, mit organischen Farbstoffen Gleichrichter herzustellen. Zwei Möglichkeiten bieten sich hierbei an:

a) Die Bildung von pn-Gleichrichtern durch Kontaktierung n- und p-leitender Systeme, wofür aufeinandergepreßte Schichten von p-leitendem Cu-Phthalocyanin und n-leitendem ClIn-Chlorphthalocyanin ein Beispiel geben<sup>[38]</sup>.

b) Die Bildung von Spitzengleichrichtern, die beispielsweise in den aus Ag/Phthalocyanin/Al-Spitze bestehenden Anordnungen verwirklicht sind und bei einem Verhältnis Durchlaßstrom: Sperrstrom von 3000:1 eine Eignung zur Gleichrichtung von Wechselstrom bis 10<sup>4</sup> Hz beweisen<sup>[39]</sup>; vgl. Abbildung 6.

## 4.2. Thermoelektrische Bauelemente

Der Nachweis einer im Vergleich zu anorganischen Halbleitern hohen Thermospannung, die eine Größenordnung von fast 3 mV/grad bei organischen Halbleitern erreichen kann<sup>[40]</sup>, bringt ebenfalls eine Anwendungsmöglichkeit in die Diskussion. Einmal können nämlich in organischen Farbstoffen unter Einfluß eines Temperaturgradienten Ladungsträger vom warmen Bereich in den kalten diffundieren; zum anderen ist aber auch bei einem Stromdurchgang eine Abkühlung an der einen und eine Erwärmung an der anderen Elektrode zu erwarten. Eine praktische

Man erkennt aus Abbildung 7, daß bei einer Erhöhung der Leitfähigkeit bis 10<sup>-7</sup> Ω<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup> immer noch Thermospannungen bis 1 mV/grad erreicht werden. Im weiteren muß nach Systemen Ausschau gehalten werden, die noch größere Leitfähigkeiten haben, da beispielsweise erst ab

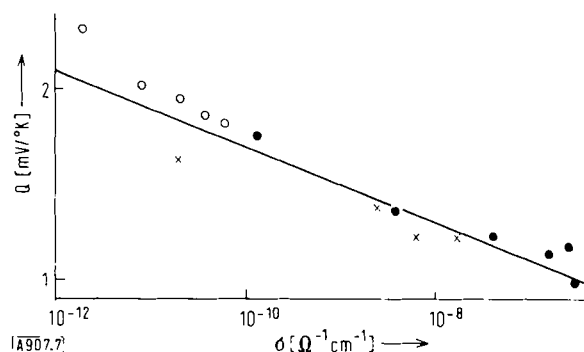


Abb. 7. Zusammenhang zwischen Thermospannung Q und Leitfähigkeit  $\sigma$ ; Auftragung:  $Q = C - (k/e \log e) \log \sigma$ . •: Jod/Phthalocyanin; x: TCNE/Phthalocyanin; o: o-Chloranil/Poly-N-vinylcarbazol.

einer thermoelektrischen Effektivität von  $G_T = 6 \cdot 10^{-3}$  grad<sup>-1</sup> ein Peltier-Kühlschrank hinsichtlich seines Energieverbrauchs konkurrenzfähig ist. Im angeführten Beispiel des Poly-Cu-Phthalocyanins<sup>[43]</sup> sollte der Gütefaktor bereits einen bemerkenswert günstigen Wert von ca.  $5 \cdot 10^{-4}$  grad<sup>-1</sup> erreicht haben.

Tabelle 4. Thermoelektrische Effektivitäten  $G_T$  verschiedener Systeme.

System	$\sigma$ [Ω <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> ]	Q [μV/grad]	$\kappa$ [W/cm·grad]	$G_T$ [grad <sup>-1</sup> ]	Lit.
Kühlsystem				$6 \cdot 10^{-3}$	[41]
Bi <sub>2</sub> Te <sub>3</sub>	1000	200	$1.6 \cdot 10^{-2}$	$2 \cdot 10^{-3}$	[41]
Pyromellitonitril		-150	$5 \cdot 10^{-3}$	$10^{-12} - 10^{-8}$	[42]
Phthalocyanin (dotiert)	10 <sup>-7</sup>	1000	$5 \cdot 10^{-3}$	$10^{-10}$	[40]
Poly-Cu-Phthalocyanin	0.3	~3100	$5 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-4}$	[43]

Anwendbarkeit derartiger Anordnungen als thermoelektrischer Generator oder elektrothermisches Kühlelement wird dabei begünstigt:

- durch eine hohe differentielle Thermospannung Q,
- durch eine hohe Leitfähigkeit  $\sigma$ ,
- durch eine geringe Wärmeleitfähigkeit  $\kappa$ .

In Tabelle 4 sind die Gütefaktoren bzw. thermoelektrischen Effektivitäten  $G_T$

$$G_T = \frac{\sigma \cdot Q^2}{\kappa} \text{ [grad}^{-1}\text{]} \quad (12)$$

einiger Systeme zusammengestellt.

Obwohl reine Phthalocyanine eine Thermokraft bis 2 mV/grad ergeben, ist der Gütefaktor  $G_T$  wegen der geringen Leitfähigkeit sehr klein. Durch Polymerisation oder Dotierung läßt sich die Leitfähigkeit jedoch erhöhen (vgl. Abschnitt 3), ohne daß die Thermospannung allzusehr abnimmt. Abbildung 7 demonstriert das für den Fall dotierter Systeme.

## 4.3. Gasetektoren

An organischen Schichten werden bei Adsorption und Desorption von Gasen Änderungen der Dunkel- (und Photo-)Leitfähigkeit beobachtet<sup>[1, 44, 45]</sup>. Neben Sauerstoff und Wasserstoff wirken andere Gase in charakteristischer Weise reversibel auf die Leitfähigkeit ein. Wie aus Tabelle 5 zu entnehmen ist, reichen die Leitfähigkeitsän-

Tabelle 5. Abhängigkeit der Dunkelleitung des  $\beta$ -Carotins von der Art eines absorbierten Gases (nach [48]).

Gas	$\sigma_{\text{Gas}} / \sigma_{\text{Vakuum}}$
NO	2
Butanol	7
Methylacetat	10
Sauerstoff	10 <sup>2</sup>
SO <sub>2</sub>	10 <sup>3</sup>
Aceton	10 <sup>4</sup>
Äthanol	10 <sup>5</sup>
NH <sub>3</sub>	10 <sup>5</sup>
Methanol	10 <sup>6</sup>
NO <sub>2</sub>	10 <sup>6</sup>

derungen bestimmter Systeme, z. B. des  $\beta$ -Carotins<sup>[46–48]</sup>, in Abhängigkeit von der Gasart über sechs Zehnerpotenzen.

Analog zu  $\text{ZnO}$ <sup>[49, 50]</sup> liegt es nahe, diesen Effekt zum Nachweis von Gasen heranzuziehen. Mit einem  $\beta$ -Carotin enthaltenden Gerät konnten nach Rosenberg<sup>[51]</sup> bereits Geruchsstoffe qualitativ getrennt werden.

#### 4.4. Elektrete

Da die aus Ohmschen Kontakten<sup>[14]</sup> in organische Festkörper injizierten elektronischen Ladungsträger durch Anlagerung an tiefe Haftstellen eine beständige Raumladung aufbauen können, nehmen manche Farbstoffe im Dunkeln beim Anlegen eines elektrischen Feldes die Eigenschaften von Elektreten an. Der Effekt läßt sich nach Euler et al.<sup>[52]</sup> zur Speicherung elektrischer Energie heranziehen: So wird mit Nigrosinpaste (unter Verwendung von Silberelektroden) eine Speicherung von  $1.5 \text{ mAh/cm}^3$  sowie mit einer mittleren Spannung von  $0.9 \text{ V}$  bei etwa 11 min Entladezeit eine volumetrische Speicherkapazität von  $1.3 \text{ mWh/cm}^3$  gemessen. Die entsprechende Kapazität eines Blei-Starter-Akkumulators liegt bei  $11 \text{ mAh/cm}^3$  bzw.  $15 \text{ mWh/cm}^3$ .

### 5. Anwendungsmöglichkeiten der Photoleitfähigkeit

Durch die lichtelektrische Empfindlichkeit ergeben sich für organische Farbstoffe ebenfalls praktische Anwendungsmöglichkeiten.

#### 5.1. Photowiderstandszellen

Es ist möglich, organische Farbstoffe in Photowiderstandszellen einzusetzen, die als Oberflächenzellen (elektrisches Feld senkrecht zur Belichtungsrichtung) oder Längsfeldzellen (elektrisches Feld parallel zur Belichtungsrichtung) konstruiert sind<sup>[1, 21]</sup>. Diese Möglichkeit wird vor allem durch die mit der Photoleitfähigkeit anorganischer Photoleiter weitgehend übereinstimmenden Merkmale (Abhängigkeit von der Intensität, Spannung etc.) gestützt. Auch sprechen die an einigen Farbstoffen beobachteten hohen Quantenausbeuten ( $G > 1$ ) und die bereits bis  $7 \cdot 10^4$  reichenden Photostrom/Dunkelstrom-Verhältnisse (vgl. Abschnitt 3) für eine systematische Prüfung dieser Einsatzmöglichkeit. Mit Merocyaninfarbstoffen konnten auch schon Photowiderstandszellen gebaut werden, die Photoströme bis  $10^{-4} \text{ A}$  bei  $100 \text{ V}$  Außenspannung und  $1 \text{ mW/cm}^2$  Belichtungsintensität ergaben<sup>[11]</sup>. Für solche Meßzellen ist dabei ein möglichst geringer Elektrodenabstand wichtig: Zum einen kann durch einen geringen Elektrodenabstand nach Gl. (8) eine kleine Beweglichkeit und eine bei großen Störstellenkonzentrationen geringe Lebensdauer der Ladungsträger ausgeglichen werden (vgl. Abb. 8). Zum anderen läßt sich auch der den Einsatz und Abfall des Photostroms verzögernde Einfluß der Haftstellen weitgehend ausschalten<sup>[14]</sup>, wie der Vergleich des in der Längs- und Quersfeldanordnung gemessenen Photostroms von Malachitgrün in Abbildung 9 veranschaulicht.

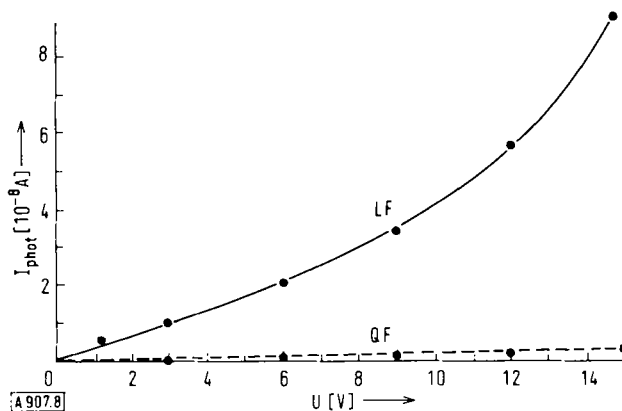
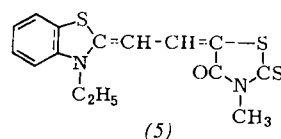


Abb. 8. Zum Einfluß der Zellenanordnung (LF bzw. QF: Längs- bzw. Quersfeldzelle) auf die Größe des Photostroms des Merocyaninfarbstoffs FX 79 (5).

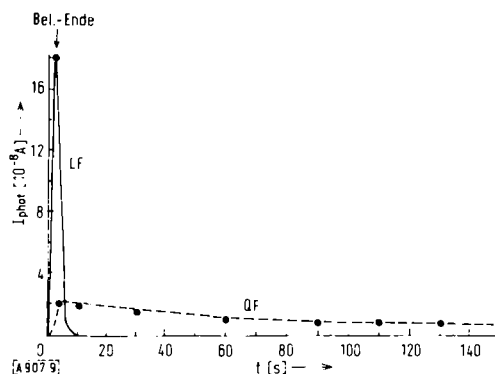


Abb. 9. Zum Einfluß der Zellenanordnung (LF bzw. QF: Längs- bzw. Quersfeldzelle) auf die Trägheit des Photostroms von Malachitgrün; Auftragung:  $I_{\text{phot}} = f(\text{Belichtungszeit})$ .

#### 5.2. Photoelemente

Die lichtelektrische Empfindlichkeit in Verbindung mit einer n- und p-Leitung ermöglicht die Herstellung von Photoelementen, die ohne äußere Spannung Photoströme und Photospannungen ergeben<sup>[1, 53, 54]</sup>. Wesentlich ist hierzu die Kombination eines n-leitenden Farbstoffs, wie Malachitgrün oder Rhodamin B, mit einem p-leitenden Farbstoff, der z. B. ein Phthalocyanin oder ein Merocyanin sein kann<sup>[55]</sup>. Die Richtungsabhängigkeit der Photoströme und deren Intensitätsabhängigkeit (vgl. Abb. 10) zeigen, daß der photovoltaische Effekt auf einen pn-Übergang zwischen den in Kontakt befindlichen Verbindungen zurückgeht.

Eine organische Komponente kann deshalb auch durch einen anorganischen Photoleiter des entsprechenden Leitungstyps (z. B. Rhodamin B (n) durch  $\text{CdS}$  (n)) ersetzt werden<sup>[15, 24, 56, 57]</sup>. Über die bisherigen Leistungen einiger organischer pn-Photoelemente orientiert Tabelle 6.

Da sich die Photoströme und Leerlaufspannungen durch Dotierung erhöhen lassen und außerdem Hinweise auf die

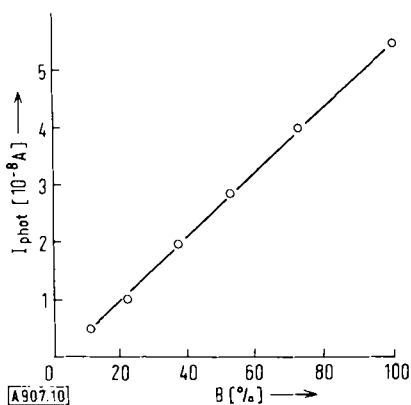


Abb. 10.  $I_{\text{phot}} - f(\text{Bestrahlungsstärke } B)$ ; System: Malachitgrün (n) + Merocyanin FX 79 (p) ( $\lambda = 6200 \text{ \AA}$ , 100% entspricht  $3.7 \cdot 10^{15}$  Quanten/cm<sup>2</sup> s; Zellenabmessungen: Elektrodenabstand ca.  $10^{-4}$  cm, Belichtungsfläche  $1 \text{ cm}^2$ ).

Bildung von pn-Übergängen in einheitlichen Grundkörpern vorliegen<sup>[62]</sup>, erscheint eine Verbesserung der bisherigen Leistungen  $N_{\text{max}}$  möglich. Erwähnt sei außerdem,

rückgehenden Photoeffekten könnten eventuell auch die durch Metall/Halbleiter- oder Metall/Gas/Halbleiter-Grenzschichten bedingten photovoltaischen Effekte eine praktische Bedeutung erlangen. Die Photoströme dieser Systeme erreichen wohl nur eine Größenordnung von  $10^{-10} \text{ A/cm}^2$ , sie zeichnen sich aber durch eine Wellenlängenabhängigkeit ihrer Richtung aus: Beispielsweise zeigen die in Abbildung 11 dargestellten Messungen des Orthochroms T<sup>[64]</sup> und  $\beta$ -Carotins<sup>[65]</sup>, daß die Photoströme und Spannungen beim Übergang von kurzen nach langen Wellen das Vorzeichen wechseln. Allein aus der Photostromrichtung kann deshalb die ungefähre Wellenlänge des auf den Farbstoff fallenden Lichts abgelesen werden. Die Steigerung der Empfindlichkeit des Photoeffekts wäre wichtig.

#### 5.4. Anwendung in Vidicon-Fernsehaufnahmerröhren

Aufgrund der lichtelektrischen Empfindlichkeit und des oft großen  $I_{\text{phot}}/I_D$ -Verhältnisses können organische Farbstoffe verschiedener Klassen als Targets in Vidicon-Fern-

Tabelle 6. Leistungen  $N_{\text{max}}$  organischer pn-Photoelemente.

n	System	p	$U_x$ [mV]	$I_0$ [A]	$N_{\text{max}}$ [W]	Lit.
Malachitgrün		Phthalocyanin	100	$10^{-8}$	$10^{-9}$	
CdS		Phthalocyanin	300	$10^{-8}$	$3 \cdot 10^{-9}$	
Triphenylmethanfarbstoffe		Phthaleine	100	$0.5 \cdot 10^{-9}$	$6 \cdot 10^{-10}$	[58]
Tetramethyl-p-phenyldiamin		Mg-Phthalocyanin	200		$3 \cdot 10^{-12}$	[59, 60]
Ionenaustauschermembranen mit Thionin/Ascorbinsäure			15	$1.6 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-8}$	[61]

daß Farbstoffe in Zweischicht-Photokondensatoren (bestehend beispielsweise aus Phthalocyanin und einer ferroelektrischen Keramik) eingesetzt werden können, die sehr lichtempfindlich sind und eine Ansprechzeit von  $10^{-4}$  bis  $10^{-3} \text{ s}$  aufweisen<sup>[63]</sup>.

#### 5.3. Spektralempfindliche Detektoren

Neben den auf eine pn-Grenzschicht oder auf eine Beweglichkeitsdifferenz der Ladungsträger (Dember-Effekt) zu-

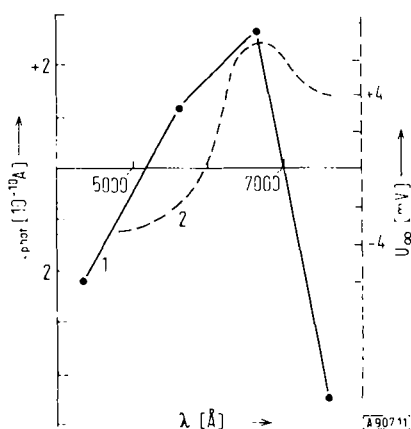


Abb. 11. Zur Wellenlängenabhängigkeit der Photoleitung. 1: Orthochrom T;  $I_{\text{phot}} = f(\lambda)$  [64]. 2:  $\beta$ -Carotin;  $U_x = f(\lambda)$  [65]. Belichtungsbedingungen: Kurve 1:  $10^3 \mu\text{W/cm}^2$ ; Kurve 2:  $3.9 \cdot 10^{15}$  Quanten/cm<sup>2</sup> s.

sehaufnahmerröhren zur Bildwiedergabe eingesetzt werden<sup>[66]</sup>. Im Prinzip ist in diesen Kameraröhren der Farbstoff wie in einer Längsfeldzelle angeordnet (vgl. Abb. 12). Im Vidicon wird jedoch eine Elektrode durch einen Elektronenstrahl ersetzt, der die Farbstoffschicht durch Abtasten auf das Potential der Strahlsystemkathode bringt. Da die den Farbstoff tragende transparente Elektrode geringfügig aufgeladen ist, entsteht bei Belichtung im Farbstoff ein Photostrom, der in einem Galvanometer gemessen sowie auf dem Fernsehschirm registriert werden kann.

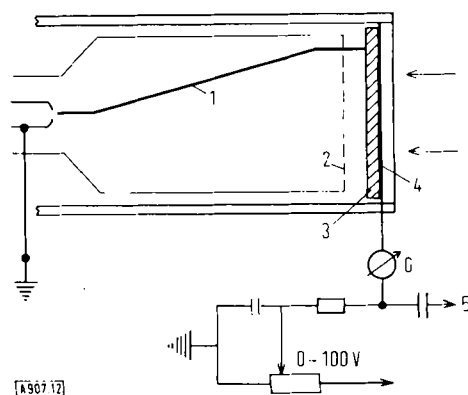


Abb. 12. Schema der Vidicon-Meßröhre (Einzelheiten s. [66]). 1: Abtaststrahl (ausgehend von der Strahlsystemkathode mit dem Potential  $V = 0$  Volt); 2: Netz; 3: Farbstoffschicht; 4: transparente Elektrode (Potential bis ca. +30 Volt); 5: Verstärker; G: Galvanometer.



Einige Merkmale der organischen Vidicons sind:

a) Eine bei 10–100  $\mu\text{A/lm}$  (oder 100 nA/lx) liegende Empfindlichkeit, die an die Größenordnung anorganischer Vidicons heranreicht.

b) Eine den anorganischen Targets entsprechende Abhängigkeit der Photoströme von Spannung, Bestrahlungsstärke und Strahlstrom. Abbildung 13 zeigt diese Übereinstimmung anhand der Intensitätsabhängigkeit des Vidicon-Photostroms von Phthalocyanin und  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ .

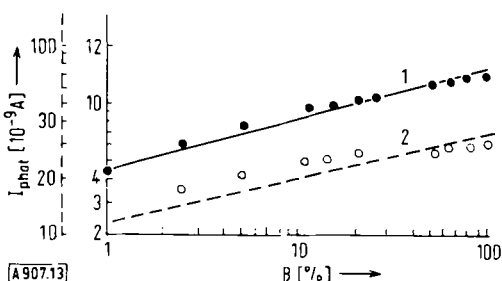


Abb. 13. Photoströme von  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  und Phthalocyanin in der Vidicon-Anordnung; Auftragung:  $\log I_{\text{phot}} = f(\log \text{Bestrahlungsstärke})$ . 1:  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ ; 2: Phthalocyanin ( $\lambda = 5500 \text{ \AA}$ ).

c) Die prinzipielle Möglichkeit der Wiedergabe mehrerer Farben mit einem einzigen Target, das verschieden absorbierende Photoleiterpunkte enthält.

d) Bei haftstellenreichen Schichten eine merkliche Speicherung. Es sollte das Ziel weiterer systematischer Untersuchungen sein, möglichst viele Farbstoffe bezüglich der Anwendbarkeit zur Fernsehbildwiedergabe zu testen. Die Ergebnisse interessieren u. a. für das Farbfernsehen, für medizinisch wichtige IR-Vidicons<sup>[1, 67]</sup> und für die Herstellung von Speicher-Vidicons<sup>[4]</sup>.

## 5.5. Anwendung in der Reprographie

Bei den auf photoelektrischen und elektrostatischen Prozessen beruhenden Reproduktionsverfahren besteht bereits in naher Zukunft eine reale Chance für den Einsatz organischer Photoleiter im technischen Maßstab (vgl. Übersicht in<sup>[14]</sup>).

Schon bei den allgemeinen elektrophotographischen Verfahren – vgl.<sup>[1, 14, 68–70]</sup> – zeigen organische Systeme Vorteile gegenüber anorganischen Photoleitern. Beispielsweise ist die Empfindlichkeit des Polyvinylanthracens um den Faktor 1.7 größer als die sensibilisierter ZnO-Materialien<sup>[71]</sup>. Auch Verbindungen mit Farbstoffstruktur sind von Bedeutung: So wird die Einsatzfähigkeit photoleitender, leicht auf eine Unterlage aufbringbarer Polymere mit Phthalocyaninstruktur festgestellt<sup>[72]</sup> und die Anwendbarkeit photoleitender Leukobasen von Triarylmethanfarbstoffen als Bestandteile transparenter elektrophotographischer Aufzeichnungsmaterialien, die z. B. die elektrophotographische Herstellung von Mikrofilmen ermöglichen, beschrieben<sup>[73]</sup>.

Vor allem die Entwicklung neuer, auf dem elektrophotographischen Prinzip aufbauender Reproduktionsverfahren

[\*] Für wertvolle technische Unterstützung danken wir der Firma AEG-Telefunken, Ulm, und zwar besonders Herrn Dr. A. Bogenschütz.

wird durch organische Photoleitersysteme möglich (vgl.<sup>[14]</sup>). Hierbei spielen Farbstoffe nicht nur als spektrale Sensibilisatoren des organischen Photoleiters eine wichtige Rolle<sup>[29, 74, 75]</sup>. Photoelektrische Effekte der Farbstoffe können auch unmittelbar ausgenutzt werden.

Erwähnt seien beispielsweise:

a) die Anwendung des u. a. an Farbstoffen nach Belichtung beobachteten Memory-Effekts („persistent photoconductivity“<sup>[76, 77]</sup>), durch den ohne Coronaentladung von einer Vorlage nach Belichtung mehrere Kopien gleicher Qualität erhalten werden können<sup>[78]</sup>;

b) die Ausnutzung der lichtelektrischen Empfindlichkeit von Farbstoffen der Triphenyldioxazinklasse<sup>[79]</sup>, von metallfreiem Phthalocyanin ( $\alpha$ -Form), Azo-Pigmenten u. a.<sup>[80]</sup> in einem polychromatischen photoelektrophoretischen Bildwiedergabeverfahren.

## 6. Zusammenhänge mit technischen Prozessen

### 6.1. Zusammenhang mit Lichtechtheitsfragen

Bei Diskussion der Anwendung von Photoleitungsmessungen zur Lichtechtheitsprüfung von Farbstoffen – vgl.<sup>[81]</sup> – muß berücksichtigt werden, daß die Photoleitfähigkeit nicht auf inter- oder intramolekulare Ausbleichprozesse zurückgeht. Allein der Beginn der photochemischen Zersetzung des Farbstoffs wird registriert, da er mit einem Leitfähigkeitsrückgang verbunden ist. Beispielsweise wurde an den als Standards bei der ISO-Lichtechtheitsprüfmethode<sup>[81]</sup> verwendeten Triphenylmethanfarbstoffen festgestellt, daß die Leitfähigkeit mit dem photochemisch induzierten Übergang der Farbstoffe in die Leukoform abnimmt<sup>[82]</sup>. Inwieweit sich negative Photoeffekte<sup>[83]</sup> gefärbter Fasern mit deren Lichtechtheit verbinden lassen<sup>[84, 85]</sup>, steht jedoch dahin. Von Bedeutung für Lichtechtheitsmessungen könnte aber der an ISO-Standards gemessene Zusammenhang werden, der zwischen Lichtechtheit und der aus Gl. (13)

$$\sigma_{\text{phot}} = \sigma_0 \exp(-\Delta E_{\text{phot}}/kT) \quad (13)$$

bestimmten thermischen Aktivierungsenergie der Photoleitfähigkeit ( $\Delta E_{\text{phot}}$ ) besteht<sup>[82]</sup>. Hiernach nimmt  $\Delta E_{\text{phot}}$

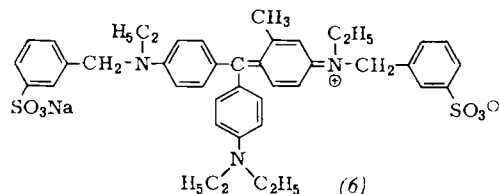


Tabelle 7. Zusammenhang zwischen  $\Delta E_{\text{phot}}$  und Zeit  $t_B$  bis zum Ausbleichbeginn (nach [82]).

Farbstoff	$t_B$ [min]	$\Delta E_{\text{phot}}$ [eV]
CI Acid Blue 104 (6)	9	0.39
CI Acid Blue 109	25	0.48
CI Acid Blue 83	60	0.58

bei den Standardfarbstoffen CI Acid Blue 104, 109 und 83 mit der Lichtechtheit zu (s. Tabelle 7 und zur Deutung<sup>[81]</sup>). Wesentlich ist aber, daß für derartige Vergleiche nur strukturell ähnliche Farbstoffe herangezogen werden können.

## 6.2. Spektrale Sensibilisierung

Es ist naheliegend, daß im Fall eines Elektronenübertragungsmechanismus der spektralen Sensibilisierung des photographischen Prozesses und der Photoleitung anorganischer Halbleiter<sup>[1, 24, 86–88]</sup> eine Beziehung zwischen dem elektrischen Verhalten eines Farbstoffs und dessen Sensibilisierungswirkung angenommen werden kann. Nach einem modifizierten Mechanismus<sup>[24, 27, 89]</sup> wird dabei die spektrale Sensibilisierung als eine Art pn- oder nn'-Photoeffekt angesehen, bei dem zwei Effekte zusammenwirken: Einmal der Aufbau einer Raumladung im unbelichteten Zustand in der Grenzzone zwischen Farbstoff und Halbleiter als Folge eines zum Ausgleich unterschiedlicher chemischer Potentiale der Elektronen führenden Elektronenübergangs. Zum anderen eine Trennung der durch Belichtung im Farbstoff gebildeten Elektronen und Defektelektroden unter Wirkung des Raumladungsfeldes.

Photovoltaische Effekte an Modellanordnungen sensibilisierter Systeme sind mit diesem Mechanismus in Einklang<sup>[24]</sup>.

Inwieweit diese Befunde zur Herstellung besonders wirksamer Sensibilisatorfarbstoffe verwertet werden können, muß jedoch noch offen bleiben.

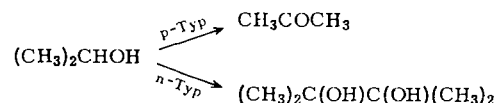
## 6.3. Katalysewirkung

Aus verschiedenen Versuchen kann geschlossen werden, daß eine Korrelation zwischen elektrischen und katalytischen Daten organischer Festkörper gegeben ist, wenn die zu vergleichenden katalytisch aktiven Substanzen in ihren spezifischen chemischen und strukturellen Eigenschaften sehr ähnlich sind<sup>[14, 90, 91]</sup>. So besteht bei der durch Fe-M-Polyphthalocyanine (M: V, Cr, Cu u. a.) katalysierten Oxidation von Acetaldehydäthylenacetal zu Äthylenglykolmonoacetat eine lineare Beziehung zwischen katalytischer Aktivität  $K_a$  und thermischer Aktivierungsenergie der Dunkelleitfähigkeit  $\Delta E_{\text{therm}}$ <sup>[92]</sup>:

$$K_a \sim \frac{1}{\Delta E_{\text{therm}}} \quad (14)$$

Erwähnt sei außerdem die Zunahme der katalytischen Aktivität von Cu-Phthalocyaninproben gegenüber dem  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Zerfall mit Erhöhung der Leitfähigkeit und Abnahme der Aktivierungsenergie<sup>[93]</sup> sowie die – z. B. bei Oxidation von Cumol in Gegenwart von Cu-Phthalocyanin – beobachtete Zunahme der katalytischen Aktivität beim Übergang vom Monomeren zum Polymeren<sup>[94]</sup>. Die katalytische Wirkung hängt auch mit dem Leitungstyp zusammen: Beispielsweise wird der  $\text{HCOOH}$ -Zerfall durch n-leitendes Poly-Cu-Phthalocyanin in stärkerem Maße katalysiert als durch p-leitendes Cu-Phthalocyanin<sup>[95]</sup>.

Von Inoue et al.<sup>[96]</sup> wurde außerdem festgestellt, daß Farbstoff-Photoleiter vom p-Typ (Eosin, Fluorescein, Acridin usw.) die Photooxidation von Isopropylalkohol mit  $\text{O}_2$  zu Aceton katalysieren, während Halbleiter vom n-Typ (Kristallviolett, Rhodamin usw.) entweder inaktiv sind oder Pinakol-Bildung hervorrufen:



Gerade aus dieser Reaktion ist ein wesentliches Merkmal organischer Katalysatoren zu ersehen: die hohe Selektivität.

Die Beziehungen zwischen Struktur, Leitfähigkeit und katalytischer Aktivität interessieren vor allem auch im Zusammenhang mit einer Anwendung organischer Farbstoffe bei der Sauerstoffreduktion in Brennstoffzellen. Seit der Feststellung Jasinskis<sup>[97, 98]</sup>, daß zur Reduktion von Sauerstoff in Brennstoffzellen-Kathoden an Stelle des meist verwendeten und durch den hohen Preis unwirtschaftlichen Platins Co-Phthalocyanin benutzt werden kann, befassen sich mehrere Untersuchungen mit dieser Frage<sup>[99–103]</sup>. Jahnke<sup>[103]</sup> konnte dabei zeigen, daß die katalytische Reduktion des Sauerstoffs in  $\text{H}_2\text{SO}_4$  von der Art des Zentralatoms und besonders vom Grad der Polymerisation abhängt. Im letztgenannten Befund – vgl. auch<sup>[99]</sup> – deutet sich wahrscheinlich eine ähnliche Gesetzmäßigkeit an, wie sie zwischen Leitfähigkeit und katalytischer Aktivität der Phthalocyanine besteht. Hervorzuheben ist, daß Poly-Fe-Phthalocyanine in schwefelsauren Methanol-Zellen bereits eine größere Aktivität als Platinmetall-Legierungen aufweisen<sup>[103]</sup>. Wohl dürfte die Beständigkeit der Phthalocyanin-Katalysatoren noch nicht ideal sein. Die bisherigen Ergebnisse sollten aber doch eine optimistische Prognose bezüglich der Verwendungsfähigkeit der mit Farbstoff-Katalysatoren hoher Leitfähigkeit arbeitenden Brennstoffzellen, die u. a. auch als Herzschrittmacher eingesetzt werden könnten<sup>[104]</sup>, zulassen.

*Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die Gewährung von Personalmitteln (für U. Tschirwitz) sowie für eine Sachbeihilfe. Außerdem möchten wir dem Fonds der Chemischen Industrie für die finanzielle Unterstützung unserer Arbeiten danken.*

Eingegangen am 2. August 1971 [A 907]

- [1] H. Meier: Die Photochemie der organischen Farbstoffe. Springer-Verlag, Berlin 1963.
- [2] H. Meier, Angew. Chem. 77, 633 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 619 (1965).
- [3] F. Gutmann u. L. E. Lyons: Organic Semiconductors. Wiley, New York 1967.
- [4] E. Rexer: Organische Halbleiter, Akademie-Verlag, Berlin 1966.
- [5] H. Meier, Z. Phys. Chem. (Leipzig) 208, 325 (1958).
- [6] L. E. Lyons, J. Chem. Phys. 23, 220 (1955).
- [7] V. A. Benderskii, M. I. Fedorov u. N. N. Usor, Doklady Akad. Nauk SSSR 183, 1117 (1968).
- [8] M. Silver, D. Olness, M. Swicord u. R. C. Jarnagin, Phys. Rev. Lett. 10, 12 (1963).
- [9] N. N. Usor u. V. A. Benderskii, Phys. Status Solidi 37, 535 (1970).

- [10] H. Meier, Dissertation, Universität Mainz 1954, S. 107 ff.
- [11] O. H. Le Blanc, J. Chem. Phys. 35, 1275 (1961); 36, 1082 (1962).
- [12] R. Stilbey, J. Jortner, S. Rice u. M. T. Vala: J. Chem. Phys. 42, 733 (1965); 43, 2925 (1965).
- [13] M. Sukigara u. R. C. Nelson, Mol. Phys. 17, 387 (1969).
- [14] H. Meier: Organische Halbleiter. Noch unveröffentlicht.
- [15] H. Meier u. W. Albrecht, Z. Naturforsch. 24a, 257 (1969).
- [16] G. Delacote u. M. Schott, Phys. Status Solidi 2, 14, 60 (1962); Solid State Commun. 4, 177 (1966).
- [17] H. Heilmeyer u. S. E. Harrison, Phys. Rev. 132, 2010 (1963).
- [18] C. Hamann u. M. Starke, Phys. Status Solidi 4, 509 (1964).
- [19] C. R. Westgate u. G. Warfield, J. Chem. Phys. 46, 94 (1967).
- [20] R. G. Kepler, Phys. Rev. 119, 1226 (1960); in J. J. Brophy u. J. W. Buttry: Organic Semiconductors. Macmillan, New York 1962, S. 1 ff.
- [21] O. H. Le Blanc, J. Chem. Phys. 39, 2395 (1963).
- [22] W. Shockley u. W. T. Read, Phys. Rev. 87, 835 (1952).
- [23] A. Schmillen u. W. W. Falter, Z. Phys. 218, 401 (1969).
- [24] H. Meier: Spectral Sensitization. Focal Press, London 1968.
- [25] K. Ulbert, J. Polymer. Sci. C 22, 881 (1969).
- [26] H. Meier, W. Albrecht u. U. Tschirwitz, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 73, 795 (1969).
- [27] M. Heider, P. Lochon u. J. Néel: C. R. Acad. Sci. Paris 267 C, 797 (1968).
- [28] A. Epstein u. B. S. Wildi in H. Kallmann u. M. Silver: Electrical Conductivity in Organic Solids. Interscience, New York 1961, S. 337 ff.
- [29] H. Hoegl, J. Phys. Chem. 69, 755 (1965).
- [30] U. Tschirwitz, Dissertation, Universität Erlangen-Nürnberg 1970.
- [31] H. Meier u. W. Albrecht, Z. Phys. Chem. (Frankfurt am Main) 39, 17 (1963).
- [32] D. R. Kearns, G. Tollin u. M. Calvin: J. Chem. Phys. 32, 1020 (1960).
- [33] W. Albrecht, Dissertation, Universität Erlangen-Nürnberg 1964.
- [34] A. Golubovic, J. Phys. Chem. 73, 1352 (1969).
- [35] G. H. Heilmeyer u. S. E. Harrison, Phys. Rev. 132, 2010 (1963).
- [36] M. Delacote u. M. Schott, Phys. Status Solidi 2, 1460 (1962).
- [37] C. Hamann u. M. Starke, Phys. Status Solidi 4, 509 (1964).
- [38] C. Hamann u. I. Storbeck, zit. in [39].
- [39] C. Hamann, Phys. Status Solidi 4, K 97 (1964).
- [40] H. Meier, W. Albrecht u. U. Tschirwitz, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 74, 938 (1970).
- [41] U. Birkholz in F. Sauter: Halbleiterprobleme VI. Vieweg, Braunschweig 1961, S. 206 ff.
- [42] J. E. Káton u. B. S. Wildi, J. Chem. Phys. 40, 2977 (1964).
- [43] G. Kossmehl, Umschau 67, 636 (1967).
- [44] H. Meier, Z. Phys. Chem. (Leipzig) 212, 73 (1959).
- [45] H. Meier, Z. Wiss. Photogr. Photophys. Photochem. 53, 1 (1958).
- [46] R. J. Cherry u. D. Chapman, Nature 215, 956 (1967).
- [47] T. Misra, B. Rosenberg u. R. Switzer, J. Chem. Phys. 48, 2096 (1968).
- [48] B. Rosenberg, T. Misra u. R. Switzer, Nature 217, 423 (1968).
- [49] T. Seiyama, K. Fujiishi, M. Nagatani u. A. Kato: Kogyo Kagaku Zasshi 66, 652 (1963).
- [50] T. Seiyama u. S. Kagawa, Anal. Chem. 38, 1069 (1966).
- [51] J. O. Williams u. B. Rosenberg, Umschau 69, 348 (1969).
- [52] K. J. Euler, G. Ryhiner u. P. Scholz, Z. Angew. Phys. 24, 32 (1967).
- [53] H. Meier u. A. Haus, Angew. Chem. 72, 631 (1960); Umschau 61, 183 (1961).
- [54] W. Noddack, H. Meier u. A. Haus, Z. Wiss. Photogr. Photophys. Photochem. 55, 7 (1961).
- [55] H. Meier, J. Phys. Chem. 69, 719 (1965).
- [56] H. Meier u. W. Albrecht, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 68, 64 (1964).
- [57] H. Meier u. W. Albrecht, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 69, 160 (1965).
- [58] J. Kostelec, US-Pat. 3009006 (1961).
- [59] D. Kearns u. M. Calvin, J. Chem. Phys. 29, 950 (1958).
- [60] M. Calvin u. D. R. Kearns, US-Pat. 3057947 (1962).
- [61] M. Yoshida, Bull. Kobayashi Inst. Phys. Res. 13, 109 (1963).
- [62] E. Krikorian, U. S. Clearinghouse Fed. Sci. Tech. Inform. AD 1968, AD-679601.
- [63] Yu. A. Vivadi, L. D. Rozenshtein u. E. A. Chistyakov: Sov. Phys.-Semicond. 1, 1049 (1968).
- [64] H. Meier, Z. Wiss. Photogr. Photophys. Photochem. 53, 117 (1959).
- [65] B. Rosenberg, R. J. Heck u. K. Aziz, J. Opt. Soc. Amer. 54, 1018 (1964).
- [66] H. Meier u. W. Albrecht, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 73, 86 (1969).
- [67] P. Delius, Brit. J. Photogr. 111, 278 (1964).
- [68] J. H. Dessauer, G. R. Mott u. H. Bogdonoff (Übers.: A. Büchler u. J. Eggert), Schweiz. Photo-Rundschau Nr. 1-3, 1 (1957).
- [69] K. Hauße, Naturwissenschaften 54, 181 (1967).
- [70] R. M. Schaffert: Elektrophotography. Focal Press, London 1965.
- [71] H. Kokado, Rev. Progr. Photogr. Japan No. 19, 69 (1969).
- [72] D. E. Kramm, L. Light u. J. F. Light, US-Pat. 3498784, 3. März 1970.
- [73] C. V. Wilson, DBP 1237900, 19. Oktober 1967.
- [74] H. Meier, W. Albrecht u. U. Tschirwitz, Vortrag, 2. Elektrophotographisches Kolloquium, München 10. 4. 1969.
- [75] H. Meier, W. Albrecht u. U. Tschirwitz, Berichtsband Int. Congr. Photogr. Sci. Moskau, Ser. F 1970, S. 264 ff.
- [76] H. Meier, Z. Phys. Chem. (Leipzig) 208, 340 (1958).
- [77] Y. Hayashi, M. Kuroda u. A. Inami: Bull. Chem. Soc. Jap. 39, 1660 (1966). DOS 1947105 (1970).
- [78] P. M. Cassiers, J. Photogr. Sci. 10, 57 (1962).
- [79] L. Weinberger, US-Pat. 3442781, 6. Januar 1966.
- [80] J. W. Weigl, DOS 1947105 (1970).
- [81] H. Meier in K. Venkataraman: The Chemistry of Synthetic Dyes. Academic Press, New York 1971, Vol. IV, S. 389-515.
- [82] D. Patterson u. B. Billing, Trans. Faraday Soc. 62, 1976 (1966).
- [83] H. Meier, Z. Wiss. Photogr. Photophys. Photochem. 53, 117 (1959).
- [84] R. W. Moncrieff, Text. Mfr. 92, 462 (1966).
- [85] I. P. Fedotov u. B. M. Yavorskii, Izv. Vyssh. Ucheb. Zaved. Tekhnol. Tekstil'noi Prom. No. 2, 115 (1966).
- [86] W. Noddack, G. Eckert u. H. Meier, Z. Elektrochem. 56, 735 (1952).
- [87] W. F. Berg, V. Mazzucato, H. Meier u. G. Semerano: Dye Sensitization Symposium Bressanone. Focal Press, London 1970.
- [88] F. Dörr in H. Frieser, G. Haase u. E. Klein: Grundlagen der Photographischen Prozesse mit Silberhalogeniden, Vol. 3. Akademische Verlagsgesellschaft, Frankfurt/M. 1968, S. 603.
- [89] H. Meier, Chimia 18, 170 (1964).
- [90] W. Hanke, Z. Chem. 9, 1 (1969).
- [91] S. Z. Roginskii u. M. M. Sakharov, Russ. J. Phys. Chem. 42, 696 (1968).
- [92] H. Inoue, Y. Kida u. E. Imoto, Bull. Chem. Soc. Jap. 41, 684 (1968).
- [93] S. Z. Roginskii, A. A. Berlin, D. A. Galovina, E. S. Dokukina, M. M. Sakharov u. L. G. Cherkashina, Kinet. Katal. 4, 431 (1963).
- [94] W. Hanke, Z. Anorg. Allg. Chem. 347, 67 (1966).
- [95] W. Hanke u. W. Karsch, Monatsber. Deut. Akad. Wiss. Berlin 9, 323 (1967).
- [96] H. Inoue, S. Hayashi u. E. Imoto, Bull. Chem. Soc. Jap. 37, 326 (1964).
- [97] R. Jasinski, Nature 201, 1212 (1964); J. Elektrochem. Soc. 112, 526 (1965).
- [98] R. Jasinski, US-Pat. 3410727, 12. November 1968.
- [99] Siemens AG, Franz. Pat. 1591825 (1970).
- [100] H. Jahnke, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 72, 1053 (1968).
- [101] R. Bosch GmbH, Franz. Pat. 1538821 (1967).
- [102] H. Jahnke u. M. Schönborn, Proc. Joint Int. Etud. Piles Combust. Brussels 1969, S. 60.
- [103] H. Jahnke, Berichtsband 3. Int. Farbensymposium Lindau 1970, S. 86.
- [104] M. Schaldach, Umschau 70, 857 (1970).