

Zum Mechanismus der organischen Photoleiter*

Von HANS MEIER

Staatliches Forschungsinstitut für Geochemie, Bamberg (BRD)

Summary

The photoelectric behaviour of organic photoconductors can be explained by the cooperation of generation, transport and recombination of charge carriers.

The generation of electrons and holes may be the result of different processes such as intrinsic excitation, excitation of impurities, photoinjection from electrodes or ionisation of excitons. Theoretical considerations and experimental results indicate, moreover, that the transport of electronic charge carriers through the organic solid can be described in many cases by the rules of the band model. The recombination of electrons and holes must be considered as a rather complicated process depending, on among other factors, the densities and capture cross sections of defects (traps, recombination states) which are located in the bulk or at the surface of the solid.

It must be stressed that these different processes lead to an understanding of the relationships which are characteristic for organic photoconductors: An explanation can for instance be given for the dependence of photocurrents on the exciting wavelengths, doping-effects, *n*- and *p*-type of photoconductors, kinetic relationships and the influence of light intensity and temperature on photocurrents.

I. Einleitung

Der Dunkel- und Photoleitfähigkeit organischer Feststoffe wird – besonders auch im Hinblick auf eventuelle technische Anwendungsmöglichkeiten¹ – seit einigen Jahren zunehmendes Interesse entgegengebracht; vgl. Übersichten in²⁻⁷. Beim Studium der Arbeiten fällt jedoch auf, daß kein einheitliches Bild über den Leitungsmechanismus des organischen Festkörpers vorliegt. Beispielsweise wird die Dunkel- und Photoleitfähigkeit nur als Elektrodeneffekt angesehen, d. h. als ein Effekt, bei dem die Ladungsträger nicht im organischen Festkörper selbst entstehen, sondern von den Elektroden her injiziert werden. Auch wird das Vorhandensein von Analogien zwischen der Leitfähigkeit organischer und anorganischer Systeme oft verneint und spezielle Leitungsmechanismen für den organischen Festkörper postuliert.

Im folgenden soll nun gezeigt werden, daß diese Annahmen korrigiert werden sollten: Einmal besteht ein Zusammenhang zwischen der chemischen Struktur der organischen Verbindungen und deren Leitfähigkeit. Zum anderen läßt sich ein den anorganischen Systemen in vieler Hinsicht analoger Mechanismus diskutieren, der die Vielfalt der Leitungseffekte in organischen Festkörpern erklären kann.

* Auszugsweise vorgetragen im Rahmen des Photographischen Kolloquiums an der ETH Zürich am 1. Juli 1971.

II. Zusammenhang zwischen Struktur und Leitfähigkeit

1. Dunkelleitfähigkeit

Strukturelle Zusammenhänge der Dunkelleitfähigkeit sind bei zahlreichen Verbindungen – vgl.⁸ – anhand der aus der Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit nach

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

bestimmten thermischen Aktivierungsenergie ΔE diskutierbar. Die Leitfähigkeit nimmt nämlich innerhalb eines bestimmten Halbleitertypus mit Verringerung der Aktivierungsenergie im allgemeinen zu. Folgende Zusammenhänge erscheinen wesentlich:

1. In Übereinstimmung zur Elektronengastheorie organischer Verbindungen⁹ nimmt die Aktivierungsenergie der Dunkelleitung als intramolekulare Anregungsenergie der π -Elektronen mit der Anzahl N der delokalisierbaren π -Elektronen ab. Dabei ordnen sich die Aktivierungsenergien ΔE vieler organischer Verbindungen bei graphischer Darstellung der für lineare und zyklische π -Elektronen-Systeme gültigen Beziehungen

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

$$\Delta E = 38 / N \quad [\text{zyklisches System}] \quad (3)$$

innerhalb des von den Kurven der Gleichungen (2) und (3) eingegrenzten Gebiets ein^{1, 10-12}. Hiermit stimmt überein, daß beispielsweise bei Polymethinfarbstoffen in der

¹ H. MEIER, W. ALBRECHT und U. TSCHIRWITZ, *Angew. Chem.* 84 (1972) 1077; *Angew. Chem. (Internat. Ed.)* 11 (1972) 1061.

² H. MEIER, *Die Photochemie der organischen Farbstoffe*, Verlag Springer, Berlin 1963.

³ F. GUTMANN und L. E. LYONS, *Organic Semiconductors*, Wiley, New York 1967.

⁴ E. REXER, *Organische Halbleiter*, Akademie-Verlag, Berlin 1966.

⁵ Y. OKAMOTO und W. BRENNER, *Organic Semiconductors*, Reinhold, New York 1964.

⁶ J. E. KATON, *Organic Semiconducting Polymers*, Dekker, New York 1968.

⁷ L. I. BOGUSLAVSKII und A. V. VANNIKOV, *Organic Semiconductors and Biopolymers*, Plenum Press, New York/London 1970.

⁸ H. MEIER, *Dark- and Photoconductivity of Organic Solids*, Verlag Chemie, Weinheim (in Vorherbeitung).

⁹ H. KUHN, *Angew. Chem.* 71 (1959) 93.

¹⁰ D. D. ELEY und G. D. PARFITT, *Trans. Faraday Soc.* 51 (1955) 1529.

¹¹ H. MEIER, *Z. physik. Chem.* 208 (1958) 325.

¹² M. HEIDER, P. LOCHON und J. NÉEL, *C. R. Acad. Sci. Paris* 267 C (1968) 797.

Reihe Tri-, Penta-, Heptamethincyanin ($N = 8, 10, 12$) die gemessenen Aktivierungsenergien ΔE von 1,8 eV auf 1,4 bis 1,87 eV bzw. 0,7 bis 0,98 eV (unter gleichzeitiger Zunahme der Leitfähigkeit von $2 \cdot 10^{-13}$ auf 10^{-7} $\text{Ohm}^{-1} \text{cm}^{-1}$) abnehmen¹².

Die genannte Beziehung gilt nicht nur für Farbstoffe^{1, 11} oder aromatische Kohlenwasserstoffe^{10, 13}, sondern auch für polymere Verbindungen. So ergibt ein aus fünf Einheiten bestehendes Cu-Phthalocyaninpolymer (80- π -Elektronen-System) im Gegensatz zum Monomeren ($\Delta E = 1,7$ eV; $\sigma_D = 10^{-14}$ $\text{Ohm}^{-1} \text{cm}^{-1}$; 18 π -Elektronen¹⁴) eine Aktivierungsenergie von 0,12 bis 0,26 eV bei einer Leitfähigkeit von 0,3 $\text{Ohm}^{-1} \text{cm}^{-1}$ ¹⁵; weitere Beispiele in^{5, 8, 16, 17}.

2. Die thermische Aktivierungsenergie ist bei gleicher Anzahl delokaliserbarer π -Elektronen von deren Delokalisationsgrad abhängig: Bei einer begrenzten Delokalisation der π -Elektronen (sogenannte Rubikonjugation), die auf molekulare Störungen, wie den Einbau von Heteroatomen, oder asymmetrische Endgruppen sowie auf den quantenmechanischen Polyeneffekt zurückgehen kann, nähert sich die Aktivierungsenergie und damit die Leitfähigkeit mit zunehmender π -Elektronen-Zahl einem endlichen Grenzwert. Bei einer ausgeprägten Delokalisation (sogenannte Ekakonjugation) kann ΔE jedoch fast auf Null abnehmen und so zu einer großen Leitfähigkeit führen¹⁸⁻²⁰.

Durch diesen strukturellen Einfluß lassen sich polymere organische Halbleiter in zwei Klassen einteilen: Einmal in ekakonjugierte Polymere, die durch eine Leitfähigkeit $\sigma_D > 10^{-7}$ $\text{Ohm}^{-1} \text{cm}^{-1}$ und eine hohe Ladungsträgerkonzentration ($> 10^{18}$ pro cm^3) gekennzeichnet sind; zu diesen zählen u. a. Polyacene, Polyphenylene, Polyacenchinon-Radikale, Polyphthalocyanine und Pyropolymere wie Polyacrylnitril mit Leitfähigkeiten bis 10^{+3} $\text{Ohm}^{-1} \text{cm}^{-1}$ ²¹. Zum anderen in rubikonjugierte Polymere, die eine Leitfähigkeit $\sigma_D < 10^{-7}$ $\text{Ohm}^{-1} \text{cm}^{-1}$ und eine Ladungsträgerkonzentration $< 10^{18}$ pro cm^3 aufweisen und zu denen neben Polyenen, Polybenzimidazolen oder biologischen Systemen (Proteinen, Nucleinsäuren usw.) auch Polymere mit gesättigten Makromolekülen (Polyäthylen, Polyvinylcarbazol u. a.) zählen.

3. Die aus Verbindungen mit niedriger Ionisierungsenergie (Elektronendonatoren) und Verbindungen mit hoher Elektronenaffinität (Elektronenakzeptoren) aufgebauten Molekülverbindungen (EDA-Komplexe) zeigen eine Leitfähigkeit, die den Bereich von 10^{-15} bis 10^{+4} $\text{Ohm}^{-1} \text{cm}^{-1}$ umfaßt und sogar das Gebiet der metallähnlichen Leitung erreicht^{22-25a}. Die Größenordnung der Leitfähigkeit, die Aktivierungsenergie und der Leitungstyp werden dabei von der Art der (monomeren oder polymeren) Donatoren und Akzeptoren, von deren Mischungsverhältnis und von eingelagerten neutralen Akzeptormolekülen festgelegt; vgl. z. B.^{8, 17, 26-28}. Bei schwachen Molekülkomplexen, deren Donatoren eine Ionisierungsenergie $I_g > 7,5$ eV und deren Akzeptoren eine Elektronenaffinität $A_g \approx 0,7$ bis 2 eV aufweisen, besteht

außerdem zwischen der Aktivierungsenergie der Dunkel-leitfähigkeit und der Energie der Charge-Transfer-Bande

$$h\nu_{\text{CT}} = I_g - A_g + \bar{C} \quad [\text{eV}] \quad (4)$$

($\bar{C} \approx -4$ eV) der Zusammenhang

$$\Delta E = h\nu_{\text{CT}} - \delta. \quad (5)$$

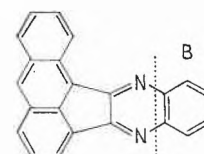
Die δ -Werte der aus Donatoren ähnlichen Typs und gleichen Akzeptoren aufgebauten EDA-Komplexe sind jeweils konstant; z. B. gilt $\delta = 0,5$ eV bei Molekülkomplexen aus 1,3,5-Trinitrobenzol und aromatischen Kohlenwasserstoffen²⁹.

Zusammenfassend ist festzustellen, daß die Struktur der Monomeren oder der Makromoleküle wesentliche Parameter der Leitfähigkeit organischer Verbindungen bestimmt. Für die Dunkel-leitfähigkeit vieler organischer Festkörper sind somit nicht undefinierbare Verunreinigungen oder Elektrodeneffekte, sondern thermisch angeregte, mehr oder weniger stark delokalisierte π -Elektronen verantwortlich.

2. Photoleitfähigkeit

Auch die Photoleitfähigkeit hängt von der chemischen Struktur ab:

- (1) Bei den Triphenylmethanfarbstoffen liegt eine Proportionalität zwischen dem Methylierungsgrad der Aminogruppen und der Photoleitfähigkeit vor. Auch wird die lichtelektrische Empfindlichkeit bei Ersatz einer Methylgruppe durch andere Substituenten verringert².
- (2) An Cyaninen und Merocyaninen nimmt die Photoleitung mit der Zahl der Methingruppen, d. h. mit Verlängerung der konjugierten Kette, zu^{30, 31}.
- (3) Beim Aceanthrachinoxalin $\langle 1 \rangle$



$\langle 1 \rangle$

bewirkt eine Änderung der Substituenten (Teil B von $\langle 1 \rangle$) eine Abstufung der Photoleitung in der in Abb. 1 angegebenen Reihenfolge³².

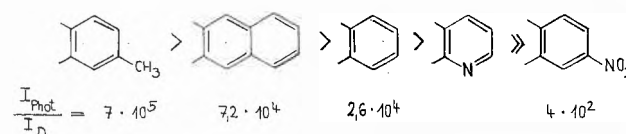


Abb. 1. Zur Abstufung der Photoleitfähigkeit durch Änderung von Teil B des Aceanthrachinoxalins $\langle 1 \rangle$

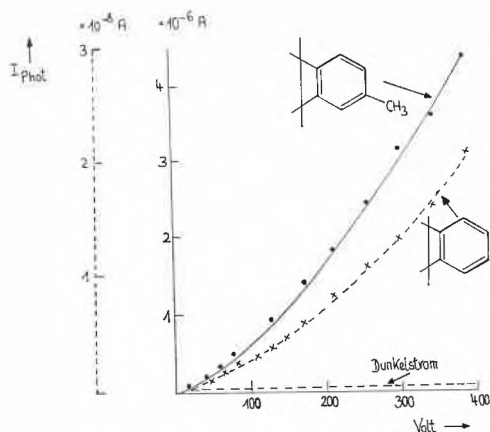


Abb. 2. Zur Abhängigkeit der Photoleitfähigkeit von der Struktur. Beispiel: Aceanthrachinoxalin <1>. Auftragung I_{Phot} gegen Spannung

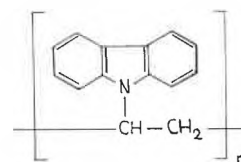
Abb. 2 zeigt diesen Struktureinfluß noch anhand eines Meßbeispiels*.

Allgemein gilt, daß eine Vergrößerung der Zahl der aromatischen Ringe oder eine Methylsubstitution die lichtelektrische Empfindlichkeit erhöht, während Elektronenakzeptorsubstituenten empfindlichkeitsmindernd wirken. Auch bei der Photoleitfähigkeit besteht somit eine Abhängigkeit von der Zahl und dem Grad der Delokalisation der π -Elektronen.

- (4) Analog zu anorganischen Halbleitern unterscheidet man auch bei organischen Systemen Photoleiter des p - und n -Leitungs-Typs, bei denen die Defektelektronenwanderung im Grundband bzw. die Elektronenwanderung im Leitungsband überwiegt. Der jeweilige Leitungstyp wird dabei von der Struktur der organischen Moleküle mitbestimmt: zu den p -Leitern zählen beispielsweise die Fluoresceinfarbstoffe (Eosin, Fluorescein, Rose bengale u. a.), Merocyanine oder Phthalocyanine, während zu den n -Leitern u. a. die Triphenylmethanfarbstoffe (Malachitgrün, Kristallviolett usw.) oder Rhodamine gehören^{2, 31, 42}. Diese Einstufung erlaubt bei manchen Verbindungen bereits Vorhersagen über das lichtelektrische Verhalten, z. B. über die Änderung der lichtelektrischen Leitfähigkeit bei Zugabe von Sauerstoff oder über die Möglichkeit einer spezifischen Dotierung.

3. Dotierungseffekte

Durch Zugabe spezieller Dotierungsmittel kann – wie HOEGL³³ erstmals am Poly-N-vinylcarbazol <2> beobachtete – die Dunkel- und Photoleitfähigkeit organischer Verbindungen um mehrere Zehnerpotenzen erhöht werden. Verbindungen vom p -Leitungs-Typ (Merocyanine, Phthalocyanine, Poly-N-vinylcarbazol u. a.) werden dabei durch Elektronenakzeptoren (Jod, *o*-Chloranil, Tetracyanäthylen, Tetracyanchinodimethan



< 2 >

u. a.) dotierbar^{34–38}. Wie Abb. 3 veranschaulicht, nimmt bei diesen Verbindungen die Dunkelleitfähigkeit sehr

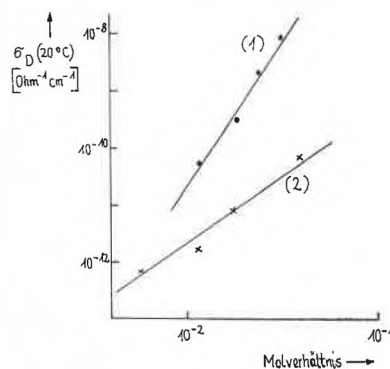


Abb. 3. Dunkelleitfähigkeit = f (Dotierung)
(1) *o*-Chloranil/Phthalocyanin
(2) *o*-Chloranil/Poly-N-vinylcarbazol <2>

- ¹³ M. WILK, *Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. phys. Chem.* 64 (1960) 930.
- ¹⁴ H. MEIER, *Angew. Chem.* 77 (1965) 633; *Angew. Chem. (Internat. Ed.)* 4 (1965) 619.
- ¹⁵ A. EPSTEIN und B. S. WILDI, in H. KALLMANN und M. SILVER, *Electrical Conductivity in Organic Solids*, Interscience, New York 1961, S. 337 ff.
- ¹⁶ D. WÖHRLE, in *Advances in Polymer Science* 10 (1972) 35 ff.
- ¹⁷ A. REMBAUM, *J. Polymer Sci.* 1970, C, No. 29, S. 157.
- ¹⁸ H. A. POHL und R. P. CHARTOFF, *J. Polymer Sci.* 1964, A, 2, 2787.
- ¹⁹ H. A. POHL, *J. Polymer Sci.* 1967, C, 17, 23.
- ²⁰ H. NAARMANN, *Naturwiss.* 56 (1969) 308.
- ²¹ A. REMBAUM, *Encyclopedia of Polymer Science and Technology* 11 (1969) 318.
- ²² A. REMBAUM, A. M. HERMANN, F. E. STEWART und F. GUTMANN, *J. physik. Chem.* 73 (1969) 513.
- ²³ L. R. MELBY, *Canad. J. Chem.* 43 (1965) 1448.
- ²⁴ O. H. LE BLANC, in *Physics and Chemistry of the Organic Solid State*, Vol. III (D. FOX, M. M. LABES und A. WEISSBERGER, eds.), Interscience, New York 1967, S. 167.
- ²⁵ J. HONZL, K. ULBERT, V. HÁDEK, M. TLUSTÁKOVA und M. METALOVÁ, *J. Polymer Sci.* 1969, C, No. 16, S. 4465.
- ^{25a} J. FERBARIS, *J. Amer. Chem. Soc.* 95 (1973) 948.
- ²⁶ W. KLÖPFER und H. RABENHORST, *J. Chem. Physics* 49 (1968) 156.
- ²⁷ J. M. BRUCE und J. R. HERSON, *Polymer (London)* 8 (1967) 619.
- ²⁸ A. REMBAUM, S. P. S. YEN, R. LANDEL und M. SHEN, *J. Macromol. Sci. Chem. A* (1970) 4 (3) 715.
- ²⁹ H. KURODA, K. YOSHIHARA und H. AKAMATU, *Bull. Chem. Soc. Japan* 35 (1962) 1604.
- ³⁰ W. ALBRECHT, Dissertation, Universität Erlangen-Nürnberg, 1964.
- ³¹ H. MEIER, *Spectral Sensitization*, Focal Press, London 1968.
- ³² A. GOLUBOVIC, *J. Physic. Chem.* 73 (1969) 1352.
- ³³ H. HOEGL, *J. Physic. Chem.* 69 (1965) 755.
- ³⁴ H. MEIER und W. ALBRECHT, *Z. physik. Chem. (N. F.)* 39 (1963) 249.
- ³⁵ H. MEIER, W. ALBRECHT und U. TSCHIRWITZ, *Ber. Bunsenges. physik. Chem.* 73 (1969) 795.
- ³⁶ U. TSCHIRWITZ, Dissertation, Universität Erlangen-Nürnberg, 1970.
- ³⁷ D. R. KEARNS, G. TOLLIN und M. CALVIN, *J. Chem. Physics* 32 (1960) 1020.
- ³⁸ H. HOEGL, G. BARCHETTO und D. TAR, *Photochem. Photobiol.* 16 (1972) 335.

* Für die Synthese der Verbindungen danke ich meinem Mitarbeiter, Herrn Dr. E. ZIMMERHACKL.

empfindlich mit der Konzentration C des Dotierungsmittels zu; es gilt Gl. (6):

$$\sigma_D = a C^\beta \quad (6)$$

(a = Konstante; $\beta = 5,3$ bzw. $2,4$ bei Dotierung von Phthalocyanin bzw. Poly-N-vinylcarbazol mit *o*-Chloranil³⁵).

Ein Gl. (6) entsprechender Zusammenhang wird auch für die Photoleitfähigkeit gefunden^{35, 38}, die durch Dotierung bis um den Faktor 10^4 erhöht werden kann. Mittels Dotierung lassen sich dabei analog zum CdS³⁹ Werte der durch Gl. (7) definierten Quantenausbeute G der Photoleitfähigkeit

$$G = \frac{\text{Anzahl der nachweisbaren Ladungsträger}}{\text{Anzahl der absorbierten Lichtquanten}} \quad (7)$$

bis über 1 erhalten^{14, 34}.

III. Gesamtheorie der Dunkel- und Photoleitfähigkeit

Die Diskussion einer Gesamtheorie der Dunkel- und Photoleitfähigkeit organischer Verbindungen muß sich mit folgenden Teilprozessen befassen:

1. mit der Erzeugung der Ladungsträger,
2. mit dem Transport dieser Träger durch den organischen Festkörper,
3. mit der Rekombination.

Erst das Zusammenwirken dieser Teilprozesse führt zur beobachteten stationären Photoleitfähigkeit, erklärt die Kinetik, die Abhängigkeit von Bestrahlungsstärke, Wellenlänge oder Temperatur – vgl. hierzu^{2, 3, 8, 14, 40, 41} – und die Beobachtung, daß z.B. ein Isolator bei Belichtung einen *p*- oder *n*-Leitungscharakter annimmt^{2, 42}.

1. Erzeugung der Ladungsträger

Durch die enge Beziehung zwischen Dunkel- und Photoleitfähigkeit zahlreicher organischer Systeme wird eine gemeinsame Betrachtung des thermischen und optischen Anregungsprozesses nahegelegt. Verschiedene, bei manchen Verbindungen gleichzeitig stattfindende Prozesse können dabei zur Bildung elektronischer Ladungsträger führen.

A. Eigenanregung. Dieser den anorganischen Eigenhalbleitern entsprechende Prozeß, der eine Erzeugung von Elektronen und Defektelektronen durch thermische oder optische Anregung annimmt, dürfte bei zahlreichen Verbindungen gegeben sein. Der beobachtete Zusammenhang zwischen Leitfähigkeit und π -Elektronen-Anzahl sowie die bei zahlreichen Verbindungen beobachtete Übereinstimmung zwischen Absorptions- und Photoleitungsspektrum bestätigt dies. Auch stimmt bei einem etwa unter 2 eV liegenden Abstand zwischen Grund- und Anregungsniveau die aus der Dunkelheit gemessene thermische Aktivierungsenergie

$\Delta E_{\text{therm}} [= \Delta E \text{ aus Gl. (1)}]$ mit der aus der langwelligen Grenze der Photoleitung – zur Bestimmung s.⁴³ – abgeleiteten optischen Aktivierungsenergie ΔE_{opt} weitgehend überein (vgl. Tabelle 1). Da bei größeren Abständen zwischen Grund- und Anregungsniveau keine direkte thermische, sondern nur noch eine optische Anregung der Ladungsträger möglich ist, werden Unterschiede zwischen ΔE_{therm} und ΔE_{opt} verständlich; z. B. gilt für Pyranthren⁴⁴ $\Delta E_{\text{therm}} = 1,1$ eV und $\Delta E_{\text{opt}} = 2,24$ eV oder für Poly-N-vinylcarbazol³⁵ entsprechend $\Delta E_{\text{therm}} = 0,68$ eV und $\Delta E_{\text{opt}} = 3,5$ eV. Die bei EDA-Komplexen beobachteten Unterschiede lassen sich u. a. damit erklären, daß bei einer Rückführung der Photoleitung auf die Anregung der Charge-Transfer-Bande [Gl. (4)] das Frank-Condon-Prinzip gilt, das bei thermischer Anregung jedoch nicht erfüllt sein muß⁴⁵.

Tabelle 1. ΔE_{therm} und ΔE_{opt} -Werte organischer Photoleiter (aus⁸)

Verbindung	ΔE_{therm} [eV]	ΔE_{opt} [eV]
Phenosafranin	2,08	2,07
Pinacyanol	1,8	1,7
Cu-Phthalocyanin	1,7	1,63
Indigo	1,75	1,79
Perylen	1,05	1,1
Violanthren	0,87	0,89

B. Störstellenanregung. Bei Verbindungen mit einem relativ großen Abstand der elektronischen Anregungsniveaus kann die Dunkelleitung auf eine thermische Anregung von Störzentren zurückgehen, die u. a. von Verunreinigungen, adsorbierten Gasen oder bei ionischen Systemen von fehlgeordneten Gegenionen gebildet sein können. Die durch Zugabe eines Dotierungsmittels erreichbare Verkleinerung der thermischen Aktivierungsenergie, die aus Tabelle 2 für den Fall der Dotierung des *p*-leitenden Phthalocyanins zu ersehen ist³⁵, sowie die beim *n*-leitenden Kristallviolett mit dem Ersatz des Cl^- durch SO_4^{4-} bzw. $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ verbundene Leitfähigkeitserhöhung von 10^{-11} auf 10^{-7} $\text{Ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ⁴⁶ zeigen dies. Beim Vorhandensein gefüllter Störzentren führt deren optische Anregung unter Umständen auch zu einer außerhalb der Eigenabsorption liegenden Photoleitungsbande: Beispielsweise ist diese Störstellenanregung für eine bei $0,9$ eV liegende langwellige Photoleitungsbande

Tabelle 2. ΔE -Werte von mit *o*-Chloranil (CA) dotiertem Phthalocyanin (Ph)

Molverhältnis	ΔE [eV]
Phthalocyanin (undotiert)	1,82
$n_{\text{CA}}/n_{\text{Ph}} = 1,2 \cdot 10^{-2}$	1,87
$n_{\text{CA}}/n_{\text{Ph}} = 1,8 \cdot 10^{-2}$	0,81
$n_{\text{CA}}/n_{\text{Ph}} = 2,4 \cdot 10^{-2}$	0,78
$n_{\text{CA}}/n_{\text{Ph}} = 3,1 \cdot 10^{-2}$	0,71

des Tetracens⁴⁷ sowie für langwellige Banden von mit Elektronenakzeptoren dotierten Photopolymeren^{35, 36} verantwortlich.

C. Injektion von Ladungsträgern aus Elektroden. Bei vernachlässigbarer thermischer Eigen- oder Störstellenanregung können auch aus Elektroden injizierte Defektelektronen oder Elektronen den wesentlichen Anteil am Dunkelstrom übernehmen. Die Aktivierungsenergie wird dabei von der thermischen Austrittsarbeit Φ der Elektroden und von der Ionisierungsenergie I_c bzw. Elektronenaffinität A_c des Festkörpers bestimmt:

$$\text{Defektelektroneninjektion } \Delta E_{\ominus} = I_c - \Phi, \quad (8)$$

$$\text{Elektroneninjektion } \Delta E_{\ominus} = \Phi - A_c. \quad (9)$$

Aus Gleichungen (8) und (9) ist zu ersehen, daß Zusammenhänge zwischen ΔE , dem Elektrodenmaterial und der Konstitution des organischen Systems auch im Fall der Ladungsträgerinjektion aus den Elektroden nicht auszuschließen sind. Da meist $\Delta E_{\ominus} < \Delta E_{\oplus}$, überwiegt hierbei im allgemeinen die Defektelektroneninjektion. Die Tatsache, daß aus flüssigen und festen Elektroden Elektronen und Defektelektronen – zusätzlich zu den durch Eigen- oder Störstellenanregung gebildeten – in den organischen Festkörper injiziert werden, wird u. a. an der Bildung raumladungsbegrenzter Ströme erkannt. Sobald nämlich die Konzentration der injizierten Ladungsträger (n_i) die Konzentration der durch Eigenanregung gebildeten Träger (n_E) überschreitet, wird der Ohmsche Zusammenhang von einem überproportionalen Zusammenhang zwischen Strom und Spannung abgelöst:

$$I = U^m \quad m > 1, \quad (10)$$

wenn $n_i > n_E$.

Abb. 4 zeigt ein Beispiel: Während im Phthalocyanin durch wirksame Dotierungsmittel ein dem Ohmschen Gesetz folgender Zusammenhang zwischen Strom und Spannung aufrechterhalten wird ($n_E > n_i$), entstehen bei schwacher Dotierung infolge einer sehr geringen Konzentration der durch Eigenanregung gebildeten Ladungsträger (d. h. $n_i > n_E$) raumladungsbegrenzte Ströme entsprechend Gl. (10). Der Nachweis raumladungsbegrenzter Ströme ist wichtig, da durch diese Ströme u. a. Aussagen über die energetische Verteilung von Haftstellen im Festkörper möglich werden; vgl. z. B.^{3, 8, 47–52}. Nicht unerwähnt sei, daß auch eine Photoemission von Elektronen oder Defektelektronen aus beleuchteten Elektroden, vor allem bei hochohmigen Polymeren (Polystyrol, Polyäthylen u. a.), zu einer Photoleitfähigkeit außerhalb des Eigenabsorptionsgebietes führen kann. Das Vorliegen dieser Anregungsart ist aus der spektralen Lage des Photoleitungsspektrums zu erkennen⁵³. Photoemissionsmessungen sind von theoretischer Bedeutung, da sie zu Aussagen über die Bänderstruktur der organischen Festkörper führen können^{54–56}.

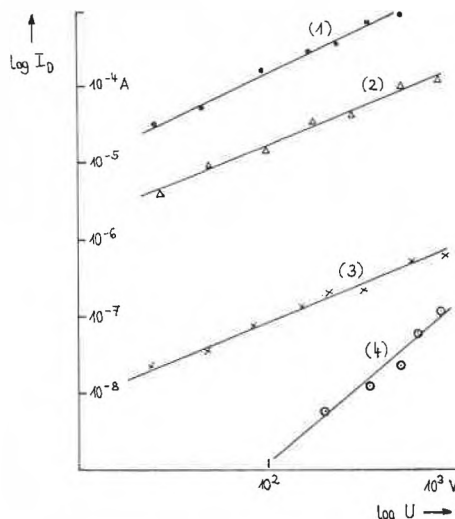
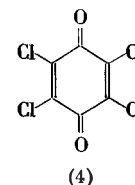
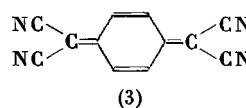
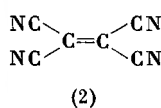


Abb. 4. Einfluß der Dotierung auf die Strom-Spannungs-Abhängigkeit von Phthalocyanin. Auftragung $\log I_D$ gegen $\log U$ (Sandwichzelle: 0,7 mm Schichtdicke; Molverhältnisse n_A/n_{Ph} jeweils 10^{-2}) (1) Jod; (2) Tetracyanäthylen; (3) Tetracyanachinodimethan; (4) *p*-Chloranil.

Strukturformeln:



D. Excitonenmechanismus. Neben den genannten Anregungsarten ist speziell bei Bildung der Photoleitfähigkeit in verschiedenen Systemen auch die Beteiligung von Molekülexcitonen zu berücksichtigen. Wesentliches Merkmal der Excitonenhypothese ist die primäre Bil-

- ³⁹ H. MEIER und W. ALBRECHT, *Ber. Bunsenges. physik. Chem.* 68 (1964) 64.
⁴⁰ H. MEIER und W. ALBRECHT, *Ber. Bunsenges. physik. Chem.* 73 (1969) 86.
⁴¹ H. MEIER, *Z. physik. Chem.* 208 (1958) 340.
⁴² H. MEIER, *Z. wiss. Photogr., Photophys., Photochem.* 53 (1958) 1.
⁴³ T. S. MOSS, *Photoconductivity in Elements*, Academic Press, New York 1952.
⁴⁴ M. SANO und H. AKAMATU, *Bull. Chem. Soc. Japan* 35 (1962) 587.
⁴⁵ F. J. BULLOCK, in *Comprehensive Biochemistry*, Vol. 22; *Bioenergetics* (M. FLORKIN und E. H. STOTZ, eds.), Elsevier, Amsterdam 1967, S. 81 ff.
⁴⁶ R. C. NELSON, *J. Chem. Physics* 22 (1954) 890.
⁴⁷ A. MANY, I. LEVINSON und I. TENCHER, *Physic. Rev. Letters* 20 (1968) 1161, 21 (1968) 57.
⁴⁸ J. ADOLPH, *Helv. Physica Acta* 38 (1965) 409.
⁴⁹ W. HELFRICH, in *Physics and Chemistry of the Organic Solid State*, Vol. III (D. FOX, M. M. LABES und A. WEISSBERGER, eds.), Interscience, New York 1967, S. 1–56.
⁵⁰ H. BÄSSLER, G. BECKER und N. RIEHL, *Physic. Stat. Sol.* 15 (1966) 347.
⁵¹ A. SZYMÁŃSKI, *Bull. Acad. Polon. Sci.* 16 (1968) 669; *Acta Physic. Polon.* 32 (1967) 747.
⁵² C. HAMANN, *Wiss. Z. Techn. Hochsch. Karl-Marx-Stadt* 10 (1969) 265.
⁵³ A. E. BINKS, A. G. CAMPBELL und A. SHARPLES, *J. Polymer Sci.* 1970, A-2, 8, 529.
⁵⁴ J. DRESNER, *Mol. Cryst. & Liquid Cryst.* 11 (1970) 305.
⁵⁵ A. I. LAKATOS und J. MORT, *Physic. Rev. Letters* 21 (1968) 1444.
⁵⁶ H. BÄSSLER, N. RIEHL und G. VAUBEL, *Mol. Cryst. & Liquid Cryst.* 9 (1969) 249.

dung eines undissoziierten Elektronen-Defektelektronen-Paars (Wannier-Excitons⁵⁷), das durch den Festkörper wandert und über verschiedene Prozesse sekundär Elektronen und/oder Defektelektronen bildet². Über den Transport der sekundär entstandenen Ladungsträger sagt die Excitonentheorie jedoch nichts aus. Zu den Prozessen, die zur Bildung von Ladungsträgern aus Excitonen führen, zählen u. a.:

- Ionisation von Excitonen an Störzentren, die vor allem in Oberflächenschichten liegen^{58, 59}.
- Ionisation durch Phononen, d.h. durch Aufnahme thermischer Energie⁶⁰.
- Annihilation von Singulett-Excitonen, die nur bei sehr hohen Lichtintensitäten (Laserlicht) zu erwarten ist^{61, 62}.
- Excitonen-Ionisation durch Photonen, die ebenfalls hohe Lichtintensitäten voraussetzt⁶³.

Da die Bildung von Ladungsträgern aus Excitonen im allgemeinen mit einer Quantenausbeute kleiner 1 erfolgt, muß bei einer z.B. an Farbstoffen gemessenen Quantenausbeute der Photoleitfähigkeit in der Größenordnung von 1^{2, 64, 65} eine direkte Bildung von Ladungsträgern angenommen werden. Nicht übersehen darf auch werden, daß bei Annahme von Excitonen die Frage der Dunkelleitfähigkeit organischer Verbindungen offen bleibt. Andererseits kann die Konzentration der aus Excitonen bei einer Laserbestrahlung entstehenden Ladungsträger so groß werden, daß sich wichtige Kenngrößen – wie Geschwindigkeitskonstante der Singulett-Excitonen-Annihilation am Anthracen ($k_c = 10^{-12} - 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ sec}^{-1}$)⁶⁶ – ableiten sowie 2- und 3-Photonen-Prozesse nachweisen lassen^{62, 67, 68}.

Zusammenfassend ist festzustellen, daß durch eine Reihe von Prozessen elektronische Ladungsträger im organischen Festkörper entstehen können. Abb. 5 orientiert noch in einem Schema über diese verschiedenen Möglichkeiten.

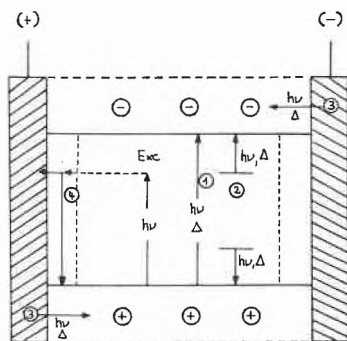


Abb. 5. Schema der Ladungsträgerbildung

- ① Eigenanregung
- ② Störstellenanregung
- ③ Ladungsträgerinjektion an den Elektroden
- ④ Excitonendissoziation (Exc = Excitonen) in der Oberfläche

Anmerkung: $h\nu$ = optische Anregung
 Δ = thermische Anregung

2. Transport der Ladungsträger

Für die Dunkel- und Photoleitfähigkeit der organischen Verbindungen ist entscheidend, daß die primär oder sekundär gebildeten elektronischen Ladungsträger durch den organischen Festkörper wandern müssen. Mehrere Mechanismen werden zur Erklärung dieses Transports angenommen.

A. Tunneffekt-Mechanismus. Nach diesem von ELEY und Mitarbeitern^{69, 70} erstmals diskutierten Mechanismus soll ein – z. B. in den Singulettzustand – angeregtes Elektron durch einen Tunneffekt über die zwischen den Molekülen liegende Potentialschwelle zu einem unbesetzten Term des Nachbarmoleküls gelangen. Da für die Wahrscheinlichkeit dieses Übergangs gilt³¹

$$W_T = D \cdot Z \approx 10^{11} \text{ bis } 10^{14} \text{ sec}^{-1} \quad (11)$$

(D = Durchlässigkeitskoeffizient, Z = Zahl der Stöße gegen die Potentialschwelle) und für die Wahrscheinlichkeit der Rückkehr eines angeregten Singulettzustands in den Grundzustand anzusetzen ist⁷¹

$$k_R = \frac{1}{\tau_0} \approx 10^8 \text{ sec}^{-1}, \quad (12)$$

folgt

$$\frac{W_T}{k_R} \approx 10^3 - 10^6. \quad (13)$$

Das heißt, die Wahrscheinlichkeit des Übergangs eines Elektrons zum Nachbarmolekül durch Tunneffekt ist um den Faktor 10^3 bis 10^6 größer als die Wahrscheinlichkeit der Rückkehr in den Grundzustand. Trotz intermolekularer Potentialbarrieren kann hiernach ein angeregtes Elektron über viele Moleküle hinweg tunneln, so daß der Tunnelmechanismus (vgl. Abb. 6) im Prin-

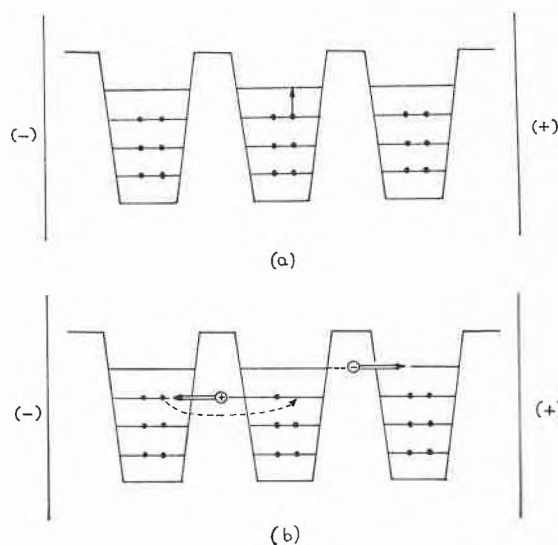


Abb. 6. Schema des Potentialbarrieren-Tunnelmodells

- (a) Anregungsschritt
- (b) Transport im angeregten Festkörper

Anmerkung: \ominus , \oplus = Elektronen- bzw. Defektelektronentransport

zip zur Beschreibung des Ladungsträgertransports geeignet erscheint. Dies vor allem auch, da u. a. der zwischen der Aktivierungsenergie der Leitfähigkeit und Molekülkonstitution bestehende Zusammenhang, das Kompensationsgesetz⁸ sowie die Anisotropie der Leitfähigkeit erklärt wird. – Die zwischen Elektronen- und Defektelektronenbeweglichkeit bestehenden Unterschiede lassen sich aber nicht deuten; außerdem stellt die im Experiment sichergestellte Abnahme der Beweglichkeit mit zunehmender Temperatur^{72, 73} einen Widerspruch zum Tunnelmechanismus dar. – Trotzdem sind die Aussagen des Tunnelmechanismus wichtig. Man erkennt nämlich, daß wesentliche Voraussetzungen für einen Ladungsträgertransport im Sinne der Bänderhypothese trotz intermolekularer Potentialbarrieren erfüllt sind: Ein Elektron kann sich über mehrere Moleküle hinweg bewegen.

B. Der Hopping-Mechanismus. Wesentlich für diesen Mechanismus, der bei Potentialbarrieren mit einer Breite über 10 \AA diskutiert wird, ist, daß die Elektronen nicht durch einen Tunneleffekt, sondern durch einen Sprungmechanismus zum Nachbarmolekül gelangen (vgl. Abb. 7). Unter Umständen kann dieser Mechanismus –

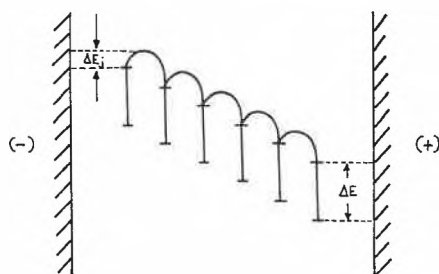


Abb. 7. Schema des Hopping-Mechanismus

ΔE_j = Barrierenhöhe

ΔE = intramolekulare Anregungsenergie

vor allem in polymeren Verbindungen – trotz völliger Delokalisation der π -Elektronen und einer gegen Null gehenden intramolekularen Anregungsenergie ΔE zu einer endlichen Aktivierungsenergie der Leitfähigkeit führen⁷. Bei einer Potentialhöhe von ΔE_j ist nämlich für die Beweglichkeit μ der Ladungsträger anzusetzen

$$\mu = \mu_0 \exp(-\Delta E_j/kT), \quad (14)$$

so daß die Abhängigkeit der Leitfähigkeit σ

$$\sigma = e n \mu \quad (15)$$

(e = Elementarladung; n = Ladungsträgerkonzentration) von der Temperatur und ΔE_j verständlich wird. Aus Gl. (14) läßt sich aber auch ableiten, daß im Fall einer mit zunehmender Temperatur abnehmenden Beweglichkeit, die beispielsweise am Anthracen beobachtet wurde, der Hopping-Mechanismus nicht angenommen werden kann.

C. Bändermodell. Bei der von uns schon 1954 für den organischen Festkörper diskutierten Energiebänderhypothese⁷⁴ werden schmale, aus den diskreten Energieniveaus der Moleküle durch elektronische Wechselwirkung (Austauschentartung) entstandene Energiebänder angenommen, in denen sich Elektronen und Defektelektronen analog zum anorganischen Festkörper quasi-frei bewegen können. Infolge des relativ großen Molekülabstands kann in organischen Festkörpern im Gegensatz zu anorganischen Systemen im allgemeinen nur mit einer geringen Austauschenergie und damit geringen Bandbreite gerechnet werden. Reicht nun aber die Überlappung der Molekülorbitale zur Bildung von Energiebändern aus? Hat man außerdem Hinweise für einen quasifreien Transport elektronischer Ladungsträger im Sinne der Bändertheorie?

a) Theoretische Aussagen für das Bändermodell

a) *Bandbreiten.* Quantenmechanische Berechnungen der zu den Wellenfunktionen $\psi(\vec{k}, r)$ eines überschüssigen Elektrons oder Defektelektrons der organischen Festkörper gehörenden Energie-Eigenwerte $E(\vec{k})$ ergeben in Abhängigkeit vom Wellenzahlvektor \vec{k} ($= \frac{2\pi}{\lambda}$) des Elektrons in den verschiedenen Kristallachsen (r bedeutet einen die Lage des Elektrons im Kristall beschreibenden Vektor) ein Abbild der Bänderstruktur. Die Maxima und Minima der $E(\vec{k})$ -Funktionen legen dabei jeweils die Bandbreiten W fest, wie es im Schema der Abb. 8 veranschaulicht ist. – Aus den von LE BLANC u. a.^{75–81} für Anthracen, Naphthalin, Pentacen, Perylen,

⁵⁷ S. NIKITINE, *Helv. Physica Acta* 28 (1955) 308.

⁵⁸ L. E. LYONS, *J. Chem. Physics* 23 (1955) 220.

⁵⁹ M. YOSHIDA, S. SAKAI, H. MITSUDO und Y. OSHIKA, *J. Physic. Soc. Japan* 25 (1968) 638.

⁶⁰ Y. S. PARK und D. W. LANGER, *Physic. Rev. Letters* 13 (1964) 99.

⁶¹ M. POPE und J. BURGOS, *Mol. Cryst.* 3 (1967) 215.

⁶² E. COURTENS, A. BERGMAN und J. JORTNER, *Physic. Rev.* 156 (1967) 948.

⁶³ C. DELACOTE und M. SCHOTT, *Mol. Cryst.* 3 (1968) 385.

⁶⁴ H. MEIER, *Photogr. Sci. Engng.* 6 (1962) 235.

⁶⁵ W. NODDACK, H. MEIER und A. HAUS, *Z. physik. Chem.* 212 (1959) 55.

⁶⁶ R. D. SHARMA, *J. Chem. Physics* 46 (1967) 3475.

⁶⁷ K. HASEGAWA und S. YOSHIMURA, *J. Physic. Soc. Japan* 21 (1966) 2626.

⁶⁸ R. G. KEPLER, *Physic. Rev. Letters* 18 (1967) 951.

⁶⁹ D. D. ELEY und J. D. PARFITT, *Trans. Faraday Soc.* 51 (1955) 1529.

⁷⁰ D. D. ELEY und D. SPIVEY, *Trans. Faraday Soc.* 56 (1960) 1432.

⁷¹ H. MEIER, in *The Chemistry of Synthetic Dyes*, IV (K. VENKATARAMAN, ed.), Academic Press, New York 1971, S. 389–515.

⁷² R. G. KEPLER, *Physic. Rev.* 119 (1960) 1226.

⁷³ H. MEIER und W. ALBRECHT, *Z. Naturforsch.* 24a (1969) 227.

⁷⁴ H. MEIER, Dissertation, Mainz 1954, S. 107 ff.

⁷⁵ O. H. LE BLANC, *J. Chem. Physics* 35 (1961) 1275, 36 (1962) 1082.

⁷⁶ G. D. THAXTON, R. C. JARNAGIN und M. SILVER, *J. Physic. Chem.* 66 (1962) 2461.

⁷⁷ K. KAMBE, *Progr. Theor. Physics* 40 (1967) 136.

⁷⁸ M. SUKIGARA und R. C. NELSON, *Mol. Physics* 17 (1969) 387.

⁷⁹ I. CHEN, *J. Chem. Physics* 51 (1969) 3241.

⁸⁰ P. DEVAUX und G. DELACOTE, *J. Chem. Physics* 52 (1970) 4922.

⁸¹ H. CHOJNACKI und G. GOTEBIEWSKI, *Mol. Cryst. & Liquid Cryst.* 5 (1969) 317.

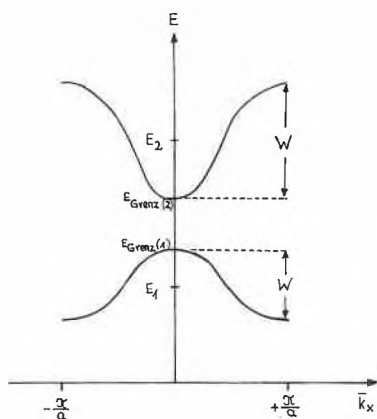


Abb. 8. Schema der Abhängigkeit der Energie-Eigenwerte E vom Wellenzahlvektor k ($= \bar{k}_x$). Anmerkung:

- $E_{\text{Grenz}(1)}$ = Valenzbandkante (E_v)
 $E_{\text{Grenz}(2)}$ = Leitungsbandkante (E_c)
 E_1 (E_2) = Energie-Eigenwerte der zum Energieband aufgespaltenen Eigenfunktionen
 W = die von der Austauschenergie abhängige Bandbreite
 $E_c - E_v$ = verbotene Zone

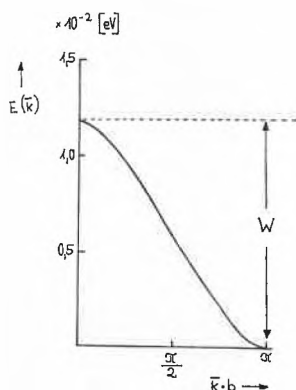


Abb. 9. Ausschnitt aus der Struktur des elektronischen Leitungsbandes des metallfreien Phthalocyanins; s. ⁷⁸

Imidazol oder Phthalocyanin durchgeführten Berechnungen der Bänderstruktur, von der Abb. 9 einen Ausschnitt für Phthalocyanin ⁷⁸ zeigt, folgen Bandbreiten W in der Größenordnung von kT bzw. 10^{-2} eV. – Wesentlich ist, daß diese Bandbreiten für Bänder des sogenannten Schmalbandtyps

$$W \leq kT \quad (16)$$

charakteristisch sind, die durchaus den Transport von Elektronen und Defektelektronen durch einen Festkörper erklären können. Die Bänder der Pyropolymere und die aus höheren Anregungszuständen hervorgegangenen Bänder weisen darüber hinaus auch dem Breitbandtyp entsprechende Breiten

$$W > kT \quad (17)$$

auf⁸.

β) *Beweglichkeitsberechnungen.* Die aus der Konstitution der Moleküle und deren Anordnung im Kristall abgeleiteten $E(\bar{k})$ -Funktionen erlauben mit Näherungs-

ansätzen eine Berechnung der Beweglichkeiten von Elektronen und Defektelektronen³. Es werden so Beweglichkeiten der elektronischen Ladungsträger in der Größenordnung von $\mu = 0,1$ bis $10 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{sec}$ (z. B. für Phthalocyanin in b -Richtung $\mu_b = 5,4 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{sec}$ ⁷⁷) und in den verschiedenen Kristallrichtungen Beweglichkeitsanisotropien^{75, 82, 83} abgeleitet. Diese Werte sind vor allem deshalb wichtig, weil der für die Anwendbarkeit des Bändermodells entscheidende Grenzwert von

$$\mu \geq 0,1 \text{ bis } 1 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{sec} \quad (18)$$

überschritten wird.

γ) *Freie Weglängen.* Die aus den quantenmechanischen Berechnungen erhaltenen freien Weglängen l der elektronischen Ladungsträger erreichen z. B. an Phthalocyanin in Richtung der b -Achse einen Wert von $l = 18$ bis 80 \AA ⁷⁸. Hieraus folgt, daß sich elektronische Ladungsträger über eine Entfernung von mehreren Gitterkonstanten hinweg frei bewegen können.

δ) *Allgemeine Folgerungen.* Die aus der Konstitution der Moleküle und deren Anordnung im Kristall abgeleiteten Transportgrößen lassen erkennen, daß das Bändermodell die Wanderung der Elektronen und Defektelektronen im organischen Festkörper beschreiben kann. Die für die Kristalle einiger Modellsysteme abgeleiteten Transportgrößen dürften dabei auch für weitere organische Verbindungen gelten. Den Einbau der organischen Moleküle in den Festkörper kennzeichnet nämlich:

- (1) Eine parallele Lagerung flacher Moleküle, die aus der Tendenz der Moleküle resultiert, sich nicht beliebig, sondern mit den Ebenen, gleichsam wie in einer Geldrolle – vgl. Scheibische Pseudoisocyanine^{81, 83, 84} –, aufeinanderzuschichten.
- (2) Ein in der Größenordnung von $3,4$ bis $3,5 \text{ \AA}$ reichender Minimalabstand benachbarter Moleküle (Phthalocyanin $d = 3,38 \text{ \AA}$, Coronen $d = 3,4 \text{ \AA}$), der sich bei EDA-Komplexen bis $3,26 \text{ \AA}$ verringert^{2, 8}.

Bemerkenswerterweise ist auch in den elektrophotographisch interessanten Polymeren vom Poly-N-vinylcarbazoltyp eine geordnete Lagerung der heterozyklischen Gruppen zu erwarten, da die Substituenten bis 120° gegeneinander versetzt sind und eine helicale Struktur mit drei monomeren Einheiten je Drehung vorliegt⁸⁵: Auch hier sind die senkrecht zur Helixachse liegenden Moleküle parallel zueinander angeordnet, so daß eine von der Identitätsperiode (etwa $6,1 \text{ \AA}$) abhängige, zu einem schmalen Band führende schwache intramolekulare Austauschwechselwirkung zwischen den Molekülen möglich erscheint.

b) Experimentelle Hinweise für das Bändermodell

Das theoretisch abgeleitete Bändermodell des organischen Festkörpers wird auch durch experimentelle Befunde gestützt:

- (1) Die Elektronen- bzw. Defektelektronenbeweglichkeit vieler organischer Festkörper erreicht bzw. überschreitet den für die Anwendbarkeit des Bändermodells gültigen Grenzwert von $\mu = 0,1$ bis $1 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$. Messungen des Halleffekts^{86, 87}, der Thermokraft^{87, 88}, von raumladungsbegrenzten Strömen⁸⁹ und Kurzzeitphotoströmen^{73, 90} beweisen dies.
- (2) Mit zunehmender Temperatur nimmt die Beweglichkeit nach

$$\mu = \alpha \cdot T^{-m} \quad [0 < m < 2,3] \quad (19)$$

ab; vgl. Abb. 10^{73, 82, 91}. – Für diese Abnahme ist die schwache Streuung der Ladungsträger an Phononen verantwortlich, die sich mit zunehmender Temperatur infolge Erhöhung der Phonondichte verstärkt.

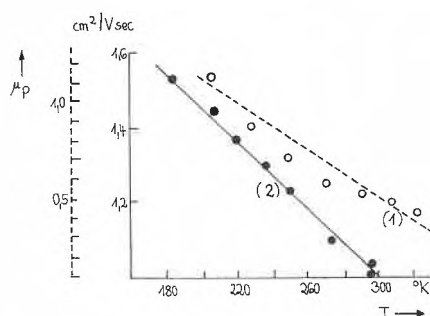


Abb. 10. Temperaturabhängigkeit der Defektelektronenbeweglichkeit. (1) Phthalocyanin, (2) Anthracen (nach⁸²)

- (3) In Übereinstimmung zum Bändermodell kann bei den schmalen Bändern der organischen Systeme infolge der das gesamte Energieband erfassenden Besetzung die Größe und das Vorzeichen des Halleffekts anomal werden. Der bei Defektelektronenbändern in einigen organischen Systemen beobachtete negative Halleffekt, der mit abnehmender Bandbreite W von $\mu_H/\mu_{dr} \geq 1$ bei Breitbandsystemen ($kT \ll W$) zu zunehmend negativen Werten des Verhältnisses der Hallbeweglichkeit μ_H und der Driftbeweglichkeit μ_{dr} nach

$$\frac{\mu_H}{\mu_{dr}} \approx \frac{kT}{W} \quad (20)$$

führt, spricht somit ebenfalls für die Gültigkeit des Bändermodells^{92, 93}.

- (4) Analog zu anorganischen Halbleitern besteht die Möglichkeit, die Gleichgewichtsverteilung der Elektronen und Defektelektronen auf die Energiebänder und Störzentren (Haftstellen, Donatoren, Akzeptoren) mittels der Fermi-Statistik zu beschreiben⁹⁴. Beispielsweise folgt u. a. aus Thermokraftmessungen, daß sich das Fermi-Potential E_F in Übereinstimmung zur Theorie

$$E_F = E_v - kT \ln(p/N_v) \quad (21)$$

(N_v = effektive Zustandsdichte; $p \ll N_v$) mit Erhöhung der Defektelektronenkonzentration p (die

durch Dotierung mit Akzeptoren erreicht wird) in Richtung auf das Valenzband verschiebt^{1, 95}. Auch wird die zwischen dem aus Thermokraftmessungen ableitbaren Seebeck-Koeffizienten Q [$\mu\text{V}/\text{grad}$] und der Leitfähigkeit σ für Störstellenhalbleiter nach dem Bändermodell bestehende Beziehung

$$Q = K' - \frac{k}{e \log \epsilon} \log \sigma \quad (22)$$

(ϵ = Basis der natürlichen Logarithmen) an dotierten organischen Systemen beobachtet: Die Auftragung der Q -Werte verschiedener Systeme gegen $\log \sigma$ ergibt eine Gerade mit der theoretischen Neigung von $199 \mu\text{V}/\text{grad}$; vgl. ¹.

3. Rekombination der Ladungsträger

Zwei Prozesse bestimmen im organischen Festkörper die Rekombination der Elektronen und Defektelektronen.

A. Direkte Rekombination. Die direkte Rekombination der Elektronen mit Defektelektronen tritt bevorzugt bei hohen Konzentrationen beider Trägerarten ein. Dieser Prozeß konnte beispielsweise am Anthracen durch die bei Doppelinjektion von Ladungsträgern einsetzende Strahlungsemission direkt beobachtet^{96–98} und hieraus z. B. für Anthracen eine bimolekulare Rekombinationsgeschwindigkeitskonstante $k_r = 1,05 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ sec}^{-1}$ ⁹⁶ abgeleitet werden.

B. Störzentren-Rekombination. Dieser Prozeß bestimmt gewöhnlich in organischen Photoleitern die Rekombination der Ladungsträger. Er verläuft über zwei Reaktionsstufen (vgl. Abb. 11):

- (a) Im ersten Reaktionsschritt werden die Elektronen bzw. Defektelektronen von Störzentren mit der Wahrscheinlichkeit w eingefangen, die von der Konzentration n_r bzw. $p_r \text{ cm}^{-3}$ und dem Wirkungsquerschnitt s_p bzw. s_n (in der Größenordnung von 10^{-12} bis 10^{-20} cm^2) der die Defektelektronen bzw. Elektronen anlagernden Zentren abhängt.

⁸² R. G. KEPLER, in *Organic Semiconductors* (J. J. BROPHY und J. W. BUTTREY, eds.), Macmillan, New York 1962, S. 1–20.

⁸³ O. H. LE BLANC, *J. Chem. Physics* 37 (1962) 916.

⁸⁴ G. SCHEIBE, *Z. Elektrochem.* 52 (1948) 283.

⁸⁵ A. KIMURA, S. YOSHIMOTO, Y. AKANA, H. HIRATA, S. KUSABAYASHI, H. MIKAWA und N. KASAI, *J. Polymer Sci. A 2* (1970) 643.

⁸⁶ C. H. HEILMEIER und S. E. HARRISON, *Physic. Rev.* 132 (1963) 2010.

⁸⁷ G. C. SMITH, *Bull. Amer. Physic. Soc.* 14 (1969) 370.

⁸⁸ C. HAMANN und M. STARKE, *Physic. Stat. Sol.* 4 (1964) 509.

⁸⁹ C. R. WESTGATE und G. WARFIELD, *J. Chem. Physics* 46 (1967) 94.

⁹⁰ M. C. TOBIN und D. P. SPITZER, *J. Chem. Physics* 42 (1965) 3652.

⁹¹ G. M. DELACOTE, *Mol. Cryst.* 5 (1969) 309.

⁹² O. H. LE BLANC, *J. Chem. Physics* 39 (1963) 2395.

⁹³ A. C. DAMASK und G. J. DIENES, *Commun. Sol. State Physics* 2 (1969) 64.

⁹⁴ H. MEIER, W. ALBRECHT und U. TSCHIRWITZ, *Ber. Bunsenges. physik. Chem.* 74 (1970) 938.

⁹⁵ H. MEIER, *Photochem. Photobiol.* 16 (1972) 219.

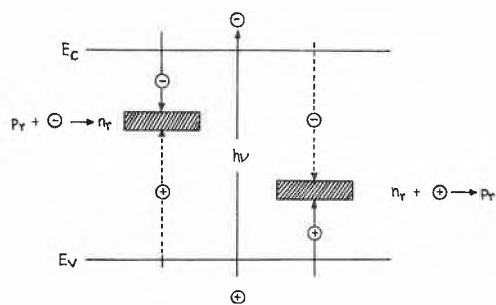


Abb. 11. Schema der Störstellenrekombination

Rekombinationszentren: Elektroneneinfang (p_r),
Defektelektroneneinfang (n_r).

→ 1. Reaktionsschritt (Einfang)

↔ 2. Reaktionsschritt (Rekombination)

(b) Im zweiten Reaktionsschritt rekombinieren die eingefangenen Ladungsträger mit den Elektronen des Leitungsbands bzw. mit den Defektelektronen des Valenzbands, wobei die energetische Lage der Störzentren zu den Bändern einen wichtigen Einfluß ausübt.

Das Zusammenwirken beider Reaktionsschritte ist entscheidend für die Lebensdauer der Ladungsträger. Beispielsweise wird beim Vorhandensein von Störzentren, die bevorzugt Elektronen einfangen, aber nur eine geringe Tendenz zur Übertragung dieser Elektronen an Defektelektronen haben ($s_p < s_n$), eine kleine Lebensdauer der Elektronen, aber eine relativ große für Defektelektronen resultieren. Da die Photoleitfähigkeit gemäß Gl. (23) von der Lebensdauer τ der Ladungsträger abhängt, ist somit mit einem starken Einfluß der Rekombinationszentren auf das lichtelektrische Verhalten der organischen Verbindungen zu rechnen.

$$I_{\text{Phot}} = \eta \cdot g' \cdot V \cdot e \cdot \tau \cdot \mu \cdot \frac{E}{L} \quad (23)$$

(g' = absorbierte Quanten pro cm^3 und Sekunde; η = primäre Quantenausbeute, die der Zahl der angeregten Ladungsträger pro absorbiertes Photon entspricht; V = Probenvolumen, L = Elektrodenabstand, E = Feldstärke).

In diesem Zusammenhang sei hervorgehoben, daß die Parameter der Störzentren (Konzentration, Einfangsquerschnitt) von strukturellen Effekten und von der chemischen Reinheit des Festkörpers empfindlich abhängen. Die Rekombinationsgeschwindigkeit und damit die Lebensdauer der Ladungsträger kann deshalb in verschieden hergestellten Proben einer Verbindung in weiten Grenzen variieren: Analog zum CdS-Photoleiter⁹⁹, für den je nach Präparation und Versuchsbedingungen für die Lebensdauer ein Bereich von 10^{-2} bis 10^{-10} sec erhalten wird, kann somit auch bei organischen Photoleitern mit einer entsprechenden Streuung der allgemein durch Gl. (24) angegebenen τ -Werte gerechnet werden

$$\tau = \frac{1}{s \cdot v_{\text{th}} \cdot N_r} \quad (24)$$

(N_r = Konzentration beliebiger Anlagerungsstellen: 10^{12} bis 10^{19} cm^{-3} ; s = Wirkungsquerschnitt der Anlagerung: 10^{-12} bis 10^{-20} cm^2 ; $v_{\text{th}} = 1,1 \cdot 10^7 \text{ cm} \cdot \text{sec}^{-1}$). Die in der Literatur bei verschiedenen organischen Photoleitern berichteten Abweichungen der lichtelektrischen Empfindlichkeit werden so verständlich. Entscheidend für die Größenordnung der aus Gl. (23) ableitbaren Quantenausbeute G ist nämlich die Lebensdauer τ :

$$G = \frac{I_{\text{Phot}}/e}{g'V} = \eta \tau \cdot \mu \cdot \frac{E}{L} \quad (25)$$

bzw.

$$G = \eta \cdot \frac{\tau}{T}, \quad (26)$$

wobei

$$T = \frac{L}{\mu E} \quad (27)$$

die Laufzeit der Ladungsträger von der einen zur anderen Elektrode darstellt.

Bei Diskussion der Photoleitfähigkeit organischer Verbindungen ist auch zu berücksichtigen, daß durch Dotierung, durch Temperaturänderungen oder hohe Bestrahlungsintensitäten Rekombinationszentren mit verschiedenen Rekombinationsparametern in den Rekombinationsweg ein- oder ausgeschaltet werden können. Dies kann zu einer Reihe charakteristischer, die Leitfähigkeit beeinflussender Effekte führen, zu deren Erklärung bisher bei organischen Photoleitern meist spezielle Mechanismen herangezogen wurden; vgl.⁸.

IV. Spezielle Effekte

1. *n*- und *p*-Typ organischer Photoleiter

Der an isolierenden organischen Photoleitern bei Belichtung beobachtete *n*- oder *p*-Leitungs-Typ – vgl.^{2, 31, 42} und Abschnitt II.2. (4) – kann auf eine asymmetrische Störstellen- (bzw. Haftstellen-)verteilung zurückgeführt werden, da diese trotz der im Licht primär gebildeten gleichen Elektronen- und Defektelektronenkonzentrationen voneinander abweichende stationäre Elektronen- und Defektelektronenkonzentrationen ergibt. Für die stationäre Konzentration der Elektronen (Δn) bzw. Defektelektronen (Δp), die für die Größenordnung der Photoleitfähigkeit gemäß Gl. (28) entscheidend ist,

$$\sigma_{\text{phot}} = e (\Delta n \mu_n + \Delta p \mu_p) \quad (28)$$

(μ_n, μ_p = Beweglichkeit der Elektronen bzw. Defektelektronen), gilt nämlich:

$$\Delta n = g \cdot \tau_n \quad \Delta p = g \cdot \tau_p \quad (29)$$

In Gl. (29) bedeuten g die Erzeugungsrate der Träger pro sec und cm^3 ($= g' \eta$) und τ_n bzw. τ_p die Lebensdauer der Träger, die entsprechend zu Gl. (24) von den Konzentrationen (n_r, p_r) und den Einfachquerschnitten (s_p, s_n) der in der verbotenen Zone liegenden Haftstellen bzw. Rekombinationszentren festgelegt werden:

$$\tau_n = \frac{1}{p_r v_{th} s_n} \quad \tau_p = \frac{1}{n_r v_{th} s_p} \quad (30)$$

Aus Gleichungen (29) und (30) läßt sich ableiten

$$\frac{\Delta n}{\Delta p} = \frac{n_r s_p}{p_r s_n}, \quad (31)$$

woraus die Bedingungen für *n*- bzw. *p*-Leitung folgen:

$$n\text{-Leitung } (\Delta n > \Delta p) \quad n_r s_p > p_r s_n, \quad (32)$$

$$p\text{-Leitung } (\Delta p > \Delta n) \quad p_r s_n > n_r s_p. \quad (33)$$

Bei ähnlichen Einfangquerschnitten ($s_p \approx s_n$) folgt darüber hinaus, daß der *n*- und *p*-Leitungs-Typ bereits auf eine unterschiedliche Konzentration der mit Elektronen besetzten (n_r) bzw. unbesetzten (p_r) Störzentren zurückgehen kann. Die asymmetrische Verteilung der Elektronen auf die Störzentren (Haftstellen) führt dabei zu einer dem Schema der Abb. 12 entsprechenden Verschiebung des Fermi-Potentials in Richtung auf das Leitungs- bzw. Valenzband, die durch Messungen des Fermi-Potentials bestätigt wird^{31, 95, 100}.

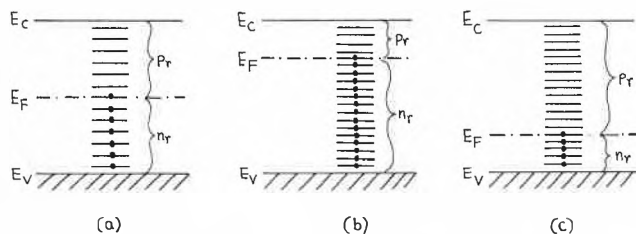


Abb. 12. Zur Erklärung des *n*- und *p*-Leitungs-Typs organischer Photoleiter

- (a) Symmetrische Verteilung der Elektronen- und Defektelektroneneinfangzentren
- (b) Asymmetrische Verteilung: *n*-Typ
- (c) Asymmetrische Verteilung: *p*-Typ

Anmerkung:

E_F = Fermi-Potential; E_v, E_c = Valenzband- bzw. Leitungsbandrand; p_r, n_r = leere bzw. gefüllte Zentren ($p_r + \ominus \rightarrow n_r; n_r + \oplus = p_r$)

2. Dotierungseffekt

Die durch Zugabe von Elektronenakzeptoren erreichbare Erhöhung der Photoleitung organischer Verbindungen vom *p*-Leitungs-Typ – vgl. Abschnitt II. 3. – geht, wie u. a. Messungen von Kurzzeitphotoströmen beweisen^{35, 73}, auf eine Erhöhung der Defektelektronenkonzentration zurück. Da der Anregungsprozeß unbeeinflusst bleibt und die Beweglichkeit der Träger nicht geändert wird, muß der Dotierungseffekt mit dem Rekombinationsschritt in Zusammenhang stehen. Es liegt deshalb die Annahme nahe (vgl. Schema der Abb. 13), daß der entscheidende Effekt des Dotierungsmittels in der Ablösung der ursprünglichen Rekombinationszentren (N_r) durch Akzeptorzentren (A_r) besteht, die einen im Vergleich zu N_r geringeren Defektelektroneneinfangquerschnitt haben. Nach Gl. (30) muß dieser Übergang $N_r \rightarrow A_r$ infolge Abnahme von s_p zu einer Vergrößerung

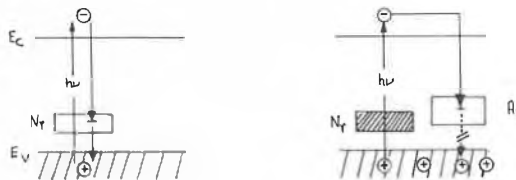


Abb. 13. Zum Dotierungsmechanismus der Photoleitung

N_r = Rekombinationszentren des undotierten Photoleiters (Defektelektroneneinfangquerschnitt im n_r -Stadium groß)
 A_r = Akzeptorzentren (Defektelektroneneinfangquerschnitt im n_r -Stadium klein)

der Lebensdauer der Defektelektronen führen, so daß gemäß Gl. (29) die bei Einlagerung der Dotierungsmittel beobachtete Erhöhung der Defektelektronenkonzentration verständlich wird.

3. Beziehungen zwischen Photoleitungs- und Absorptionsspektren

Zwischen dem auf gleiche eingestrahlte Energie bezogenen Photoleitungsspektrum und dem Absorptionsspektrum wird zum Teil eine Übereinstimmung, zum Teil aber auch eine Gegenläufigkeit beobachtet, bei der die Photoleitungsminima (-maxima) anstelle der Absorptionsmaxima (-minima) liegen (vgl. Abb. 14 und 40).

Während sich die Gleichläufigkeit nach der Excitonenhypothese damit erklären läßt, daß hauptsächlich die in der Nähe der Oberflächenschicht durch stark absorbiertes Licht gebildeten Excitonen zur Photoleitung beitragen⁵⁸, bereitet die Deutung der Gegenläufigkeit nach dieser Hypothese Schwierigkeiten. Beide Effekte werden aber verständlich, wenn – ähnlich wie bei anorganischen Photoleitern¹⁰¹ – die Wirkung zweier Rekombinationsbereiche diskutiert wird:

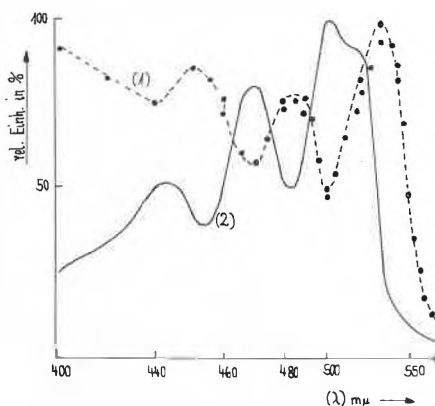


Abb. 14. Spektrale Abhängigkeit des Photostroms und der Absorption von Tetracene (Messung in der Vidicon-Anordnung)
 (1) $I_{Phot} = f(\lambda)$, (2) Absorptionsspektrum

⁹⁶ W. HELFRICH und W. G. SCHNEIDER, *J. Chem. Physics* 44 (1966) 2902.

⁹⁷ F. LOHMANN und W. MEHL, *J. Chem. Physics* 50 (1969) 500.

⁹⁸ G. VAUBEL, *Physic. Stat. Sol.* 35 (1969) K 67.

⁹⁹ A. ROSE, *Concepts in Photoconductivity and Allied Problems*, Interscience, New York 1963.

¹⁰⁰ H. MEIER und W. ALBRECHT, *Ber. Bunsenges. physik. Chem.* 69 (1965) 917.

¹⁰¹ H. B. DE VOR, *Physic. Rev.* 102 (1956) 86.

- A. Ein Rekombinationsbereich im Volumen, in dem die Ladungsträger mit der Rekombinationsgeschwindigkeit S_v [cm/sec] rekombinieren.
- B. Ein Rekombinationsbereich in der Oberfläche, für den die Rekombinationsgeschwindigkeit S_o charakteristisch ist.

Da die Rekombinationsgeschwindigkeiten S_v und S_o sehr verschieden sein können, finden die zwischen Photoleitungs- und Absorptionsspektren bestehenden Beziehungen eine einfache Deutung (vgl. Abb. 15).

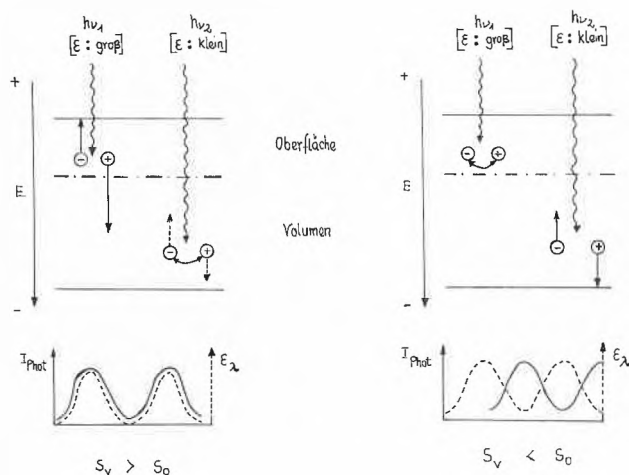


Abb. 15. Schema zur Erklärung der Wirkung der Oberflächen- und Volumenrekombinationsgeschwindigkeit (S_o ; S_v) auf die Spektralstruktur organischer Photoleiter

- (1) Bei einer überwiegenden Volumenrekombination ($S_v \gg S_o$) rekombinieren die in der oberflächennahen Schicht durch stark absorbiertes Licht erzeugten

Ladungsträger nur schwach, so daß bei entsprechender Feldrichtung ein hoher Überschuss der Majoritätsträger zum Photostrom beitragen kann. Für die durch schwach absorbiertes Licht im Volumen gebildeten Ladungsträger ist jedoch die Volumenrekombination entscheidend. Das heißt, Photoleitungs- und Absorptionsspektren fallen zusammen.

- (2) Bei einer überwiegenden Oberflächenrekombination ($S_o > S_v$) rekombinieren dagegen die in einer dünnen oberflächennahen Schicht bei starker Absorption erzeugten Ladungsträger rasch und tragen wenig zur Leitfähigkeit bei. Allein für die in größeren Abständen von der Oberfläche gebildeten Ladungsträgern wird die langsame Volumenrekombination wirksam, so daß schwach absorbiertes Licht einen größeren Photostrom als stark absorbiertes Licht bildet. Das heißt, Photoleitungs- und Absorptionsspektren werden gegenläufig.

Die Hypothese erklärt verschiedene Effekte: Beispielsweise wird durch die relativ geringe Oberflächenrekombinationsgeschwindigkeit organischer Festkörper verständlich, daß im Gegensatz zu anorganischen Photoleitern, die große S_o -Werte aufweisen, die Photoleitungspektren der organischen Systeme oft mit den Absorptionsspektren übereinstimmen. Auch die Abhängigkeit der Spektralstruktur von der Polarität der belichteten Elektrode, von Verunreinigungen oder von adsorbierten Akzeptoren (O_2 , Jod) hoher Konzentration findet eine Deutung; vgl. ⁸.

Abschließend danke ich dem Fonds der Chemischen Industrie, Düsseldorf, und der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die finanzielle Unterstützung unserer Arbeiten. Mein besonderer Dank gilt auch meinen Mitarbeitern, Herrn Dr. W. ALBRECHT und Herrn Dr. U. TSCHIRWITZ.