

Das Dunkel- und Photoleitverhalten von Ferrocen

Von H. EICHORN und J. VOITLÄNDER

Physikalisch-Chemisches Institut der Universität München
(Z. Naturforsch. 18 a, 1373 [1963]; eingegangen am 21. November 1963)

Wir untersuchten die Halbleitereigenschaften von Ferrocen, denn der aromatische Charakter von Ferrocen¹ legte es nahe, zu prüfen, ob diese Verbindung Halbleitereigenschaften wie Molekulkristalle vom Typ der Polyacene aufweist. Die Dunkelleitfähigkeit von Ferrocen ergab sich in einer Sandwich-Anordnung² für Zimmertemperatur zu $10^{-14} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$. Die Temperaturabhängigkeit des spezifischen Widerstands wurde im Temperaturbereich von 15 bis 80 °C gemessen. Die Temperaturabhängigkeit des Widerstands R einer Ferrocensandwichzelle ließ sich nach der Formel

$$R = R_0 \exp\{E/kT\} \quad (1)$$

darstellen und daraus eine Aktivierungsenergie E von $0,61 \pm 0,02 \text{ eV}$ berechnen. Die Strom-Spannungskurve wurde in Sandwich-Anordnung bis zu Feldstärken von $1,6 \cdot 10^4 \text{ V/cm}$ gemessen. Bis etwa 5000 V/cm nahm der Dunkelstrom i_D proportional der angelegten Spannung U zu, oberhalb 5000 V/cm stieg der Strom stärker als nach dem OHMschen Gesetz zu erwarten war. Das OHMsche Verhalten und die Abweichungen bei höheren Feldstärken entsprachen einem Zusammenhang der Form

$$i_D = A \sinh(bU) \quad (2)$$

und konnten unter Annahme eines Tunnelprozesses von elektronischen Ladungsträgern durch zwischenmolekulare Barrieren³ erklärt werden. Die Beweglichkeit von

¹ F. A. COTTON u. G. WILKINSON, Z. Naturforsch. 9b, 453 [1954].

² H. INOKUCHI u. H. AKAMATU, Electrical Conductivity of Organic Semiconductors, in Solid State Physics 12, 93 [1961], Hsg. F. SEITZ und D. TURNBULL, New York.

³ D. D. ELEY u. M. R. WILLIS, in Symposium on Electrical Conductivity in Organic Solids. Hsg. H. KALLMANN, New York.

Ringladung und Ringgröße in Komplexen des Typs $C_nH_nMe(CO)_3$

(Mitt. I zur Ladungsverteilung in Sandwich-Komplexen)

Von R. DIETER FISCHER

H. C. Ørsted-Institut, Chemisches Laboratorium IV,
Universität Kopenhagen

(Z. Naturforsch. 18 a, 1373–1375 [1963]; eingeg. am 2. November 1963)

The behaviour of the dipole moments, the C–O-stretching frequencies and the chemical shifts of the ring protons is discussed for compounds of the general type $[C_nH_nMe(CO)_3]^m$ ($n=5-7$; $m=0, +1$). Apparently these three quantities exhibit a rather interesting trend in series with constant m and increasing n , suggesting that for $m=0$ the benzene complex shows the largest charge separation between the two effective charge centres.

Löchern und Elektronen in Ferroceneinkristallen ergab sich aus Laufzeitmessungen⁴ von photoerzeugten Ladungsträgern zu $0,43$ bzw. $0,36 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1} \text{ V}^{-1}$.

Bei Bestrahlung mit UV zwischen 2000 und 2950 Å zeigte Ferrocen Photoleitung. Der Photostrom stieg in einer Sandwich-Zelle linear mit der Bestrahlungsstärke, in einer Surface-Zelle² dagegen proportional zur Wurzel der Bestrahlungsstärke. Der Photostrom entstand hauptsächlich durch Strahlungsanteile um 2025 Å , wo Ferrocen ein Absorptionsmaximum mit $\kappa = 1,2 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-1}$ besitzt⁵. Während die thermische Aktivierungsenergie $0,61 \text{ eV}$ betrug, konnte Photoleitung erst bei Bestrahlung mit Quanten $> 4,2 \text{ eV}$ festgestellt werden. Dieser Befund deutete ebenso wie die Abhängigkeit des Photostroms von der Bestrahlungsstärke in Surface- und Sandwich-Anordnung auf sekundär erzeugte Ladungsträger. Die Photoleitung kann mit Exzitonen⁶ erklärt werden, die an die Kristalloberflächen diffundieren und dort zu quasifreien Ladungsträgern getrennt werden. Eine für einen solchen Leitmechanismus abgeleitete Formel lieferte unter Annahme einer mittleren freien Weglänge der Exzitonen von 1000 Å eine Erklärung für die Abhängigkeit des Surface-Photostroms von der Wellenlänge der Bestrahlung. Durch die höhere Photoleitfähigkeit bei positiver Polung der bestrahlten, UV-durchlässigen Elektrode einer Sandwichzelle konnten Löcher als Majoritätsladungsträger⁷ ermittelt werden. Dieses Ergebnis ist nicht allein durch die experimentell festgestellte, um 20% größere Beweglichkeit der Löcher in Ferrocen zu erklären.

Dem Direktor des Physikalisch-Chemischen Instituts der Universität München, Herrn Prof. Dr. G.-M. SCHWAB, danken wir für seine rege Anteilnahme an der Arbeit.

⁴ R. G. KEPLER, Phys. Rev. 119, 1226 [1960].

⁵ D. R. SCOTT u. R. S. BECKER, J. Chem. Phys. 35, 516 [1961].

⁶ J. W. STEKETEE u. J. DE JONGE, Philips Res. Rep. 17, 363 [1962].

⁷ D. R. KEARNS u. M. CALVIN, J. Chem. Phys. 32, 1013 [1960].

Bei Bindungsbetrachtungen an Sandwich-Komplexen kommt neben dem Grundtyp $(C_nH_n)_2Me$ Vertretern der Verbindungsklasse $[C_nH_nMe(CO)_3]^m$ besondere Bedeutung zu. Aromaten-metall-carbonyle eignen sich vor allem wegen besserer experimenteller Einblicksmöglichkeiten in die Ladungsverteilung auch zum Studium der Bindungsverhältnisse zwischen Ring und Zentralmetall. Besonders aussichtsreich erscheint die Untersuchung von Komplex-Serien mit konstant gehaltenem l und m . Die Geometrie der drei isoelektronischen Neutralkomplexe $C_5H_5Mn(CO)_3$, $C_6H_6Cr(CO)_3$ und $C_7H_7V(CO)_3$ ist bekannt¹⁻³ und als „Melkschemel-“ oder „Klavierstuhl-Struktur“ charakterisierbar. Entsprechend aufgebaut

¹ P. CORRADINI u. G. ALLEGRA, Atti Accad. Naz. Lincei, Rend. Ser. 8, 26, 511 [1959].

² A. F. BERNDT u. R. E. MARSH, Acta Cryst. 16, 118 [1963].

³ G. ALLEGRA u. G. PEREGO, Ricerca Sci. 1, 362 [1961].



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.