

## Das Dunkel- und Photoleitverhalten von Ferrocen

Von H. EICHHORN und J. VOITLÄNDER

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

Wir untersuchten die Halbleitereigenschaften von Ferrocen, denn der aromatische Charakter von Ferrocen<sup>1</sup> legte es nahe, zu prüfen, ob diese Verbindung Halbleitereigenschaften wie Molekülkristalle vom Typ der Polyacene aufweist. Die Dunkelleitfähigkeit von Ferrocen ergab sich in einer Sandwich-Anordnung<sup>2</sup> 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

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

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  $5000 \text{ V/cm}$  nahm der Dunkelstrom  $i_D$  proportional der angelegten Spannung  $U$  zu, oberhalb  $5000 \text{ V/cm}$  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

$$i_D = A \sinh(b U) \quad (2)$$

und konnten unter Annahme eines Tunnelprozesses von elektronischen Ladungsträgern durch zwischenmolekulare Barrieren<sup>3</sup> erklärt werden. Die Beweglichkeit von

- <sup>1</sup> F. A. COTTON u. G. WILKINSON, Z. Naturforschg. **9 b**, 453 [1954].
- <sup>2</sup> 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.
- <sup>3</sup> D. D. ELEY u. M. R. WILLIS, in Symposium on Electrical Conductivity in Organic Solids. Hsg. H. KALLMANN, New York.

Löchern und Elektronen in Ferroceneinkristallen ergab sich aus Laufzeitmessungen<sup>4</sup> 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  $2950 \text{ Å}$  zeigte Ferrocen Photoleitung. Der Photostrom stieg in einer Sandwich-Zelle linear mit der Bestrahlungsstärke, in einer Surface-Zelle<sup>2</sup> dagegen proportional zur Wurzel der Bestrahlungsstärke. Der Photostrom entstand hauptsächlich durch Strahlungsanteile um  $2025 \text{ Å}$ , wo Ferrocen ein Absorptionsmaximum mit  $\lambda = 1,2 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-1}$  besitzt<sup>5</sup>. 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 Exzitonen<sup>6</sup> 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  $1000 \text{ Å}$  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 Majoritätsladungsträger<sup>7</sup> 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.

- <sup>4</sup> R. G. KEPLER, Phys. Rev. **119**, 1226 [1960].
- <sup>5</sup> D. R. SCOTT u. R. S. BECKER, J. Chem. Phys. **35**, 516 [1961].
- <sup>6</sup> J. W. STEKETEE u. J. DE JONGE, Philips Res. Rep. **17**, 363 [1962].
- <sup>7</sup> D. R. KEARNS u. M. CALVIN, J. Chem. Phys. **32**, 1013 [1960].

## 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. Naturforschg. 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.

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 bekannt<sup>1-3</sup> und als „Melkschemel“ oder „Klavierstuhl-Struktur“ charakterisierbar. Entsprechend aufgebaut

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

<sup>2</sup> A. F. BERNDT u. R. E. MARSH, Acta Cryst. **16**, 118 [1963].

<sup>3</sup> 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.

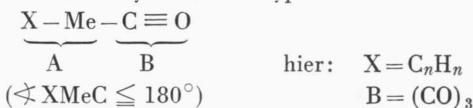
Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitized 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.

sein dürften auch die analogen Kation-Komplexe  $[C_5H_5Fe(CO)_3]^+$ ,  $[C_6H_6Mn(CO)_3]^+$  und  $[C_7H_7Cr(CO)_3]^+$ . Rückschlüsse auf die Ladungsverteilung im vorliegenden Molekültyp erlauben heute vor allem drei weitgehend voneinander unabhängige Größen: a) Das Dipolmoment  $\mu$ ; b) die  $\nu$ -C—O-Frequenz  $\tilde{\nu}$  bzw. die aus ihr erhältliche Kraftkonstante  $k$  und c) die chemische Verschiebung  $\delta$  der Ringprotonen.

Der besondere Wert der  $\nu$ -C—O-Frequenzen als relatives, qualitatives Maß für Ladungsverschiebungen innerhalb eines Systems vom Typ:



ist aus zahlreichen Arbeiten bekannt: Die Frequenz  $\tilde{\nu}$  sinkt in der Regel ab, sobald negative Ladung von Teil A auf Teil B des Moleküls übertragen wird<sup>4</sup>. — Ein Zusammenhang zwischen der chemischen Verschiebung  $\delta$  von Protonen in freien, meist konjugierten  $\pi$ -Elektronensystemen und der  $\pi$ -Elektronendichte  $q$  auf den nächstgelegenen Skelett-C-Atomen ist in letzter Zeit häufig diskutiert worden<sup>5</sup>. Näherungsweise gilt:  $q \sim \delta$ . Ein ähnliches Verhalten von  $q$  und  $\delta$  dürfte z. B. im Fall *koordinativ gebundener*, cyclischer Kohlenwasserstoffsysteme naheliegen, wenn auch bisher noch keine experimentellen Hinweise bekanntgeworden sind.

Die folgenden Tabellen enthalten außer der chemischen Verschiebung  $\delta$  auch das Produkt  $n \cdot \delta \cdot 10^{-1}$ , das versuchsweise als relatives Maß für die summarische  $\pi$ -Elektronendichte der Ringe  $C_nH_n$  gelten soll. Die C—O-Valenzkraftkonstante  $k$  und die Kopplungskonstante  $k_a$  wurden unter der Annahme „unendlich weicher“ Me—C-Bindungen und einer lokalen  $C_{3v}$ -Symmetrie der  $Me(CO)_3$ -Gruppen berechnet.

Verbindung	$C_5H_5Mn(CO)_3$	$C_6H_6Cr(CO)_3$	$C_7H_7V(CO)_3$
$n$	5	6	7
$\mu [D]$	3,22	4,33	2,62
Literatur	6	7	8
$\nu(A_1) [\text{cm}^{-1}]$	2035	1987	2005 <sup>9</sup>
$\nu(E) [\text{cm}^{-1}]$	1953	1917	1942 <sup>9</sup>
$k [\text{mdyn}/\text{\AA}]$	15,85	15,22	15,57
$k_a [\text{mdyn}/\text{\AA}]$	0,44	0,37	0,33
$\delta [\text{p.p.m.}]$	2,18	1,67	1,98; 2,10
$n \cdot \delta \cdot 10^{-1} [\text{p.p.m.}]$	1,10	1,00	1,39; 1,47
Lösungsmittel/ Literatur	$(CH_3)_2CO$	$(CH_3)_2CO$	$CDCl_3^{10}$

Tab. 1. Eigenschaften von Neutralkomplexen  $C_nH_nMe(CO)_3$  (sämtliche Messungen von  $\mu$  und  $\nu$  in Cyclohexan-Lösung).

<sup>4</sup> vgl. z. B. E. W. ABEL, M. A. BENNETT u. G. WILKINSON, J. Chem. Soc. **1959**, 2323. — R. D. FISCHER, Chem. Ber. **93**, 165 [1960]. — R. POILBLANC u. M. BIGORGNE, Bull. Soc. Chim. France **1962**, 1301.

<sup>5</sup> V. R. SANDEL u. H. H. FREEDMAN, J. Amer. Chem. Soc. **85**, 2328 [1963]; dort weitere Literatur-Angaben.

<sup>6</sup> K. FICHTEL, Dissertation, Universität München 1961.

<sup>7</sup> E. O. FISCHER u. S. SCHREINER, Chem. Ber. **92**, 938 [1959].

<sup>8</sup> G. HUTTNER, München, Privatmitteilung.

Verbindung	A	B	C
$n$	5	6	7
$\nu(A_1) [\text{cm}^{-1}]$	2125	2070	2060
$\nu(E) [\text{cm}^{-1}]$	2070	2012	2007
$k [\text{mdyn}/\text{\AA}]$	17,62	16,68	16,57
$k_a [\text{mdyn}/\text{\AA}]$	0,31	0,32	0,29
$\delta [\text{p.p.m.}]$	1,27	0,47	0,51
$n \cdot \delta \cdot 10^{-1} [\text{p.p.m.}]$	0,64	0,28	0,35

$$A = [C_5H_5Fe(CO)_3][PF_6]$$

$$B = [C_6H_6Mn(CO)_3][BF_4]$$

$$C = [C_7H_7Cr(CO)_3][BF_4]$$

Tab. 2. Eigenschaften von Kationkomplexen  $[C_nH_nMe(CO)_3]^+$  ( $\nu$  gemessen an Nujol-Aufschlammungen,  $\delta$  in Acetonitril-Lösung).

Wegen der Existenz von Dipolmomenten ist die Reihe der Neutralkomplexe (Tab. 1) besonders aufschlußreich. Zugleich sind nur hier Messungen in nahezu unpolaren Lösungsmitteln möglich. Bis auf  $k_a$  zeigt keine der in Tab. 1 aufgeführten Größen eine auch nur angenähert lineare Abhängigkeit von der Ringgröße  $n$ ; vielmehr tritt durchweg bei  $n=6$  ein relatives Maximum oder Minimum auf. Das in dieser Hinsicht übereinstimmende Verhalten von  $\mu$ ,  $\tilde{\nu}$ ,  $k$  und  $n \cdot \delta \cdot 10^{-1}$  führt zu der folgenden empirischen Beziehung für den Wert des positiven Ladungsschwerpunkts  $Q_n^{(+)}$  des Komplexes, der mit großer Wahrscheinlichkeit in der Nähe des Massenschwerpunkts von  $C_nH_n$  zu lokalisieren ist<sup>6</sup>:

$$Q_7^{(+)} < Q_5^{(+)} < Q_6^{(+)} \quad (1)$$

Der negative Ladungsschwerpunkt  $Q_n^{(-)}$  dürfte sich entsprechend verhalten; allerdings ist eine leichte räumliche Verschiebung auf der Molekülachse nicht auszuschließen.

Zum weiteren Vergleich mit den Angaben von Tab. 1 wurden die Kraftkonstanten zweier nahezu analoger Neutralkomplexe mit  $n < 5$  berechnet.

Verbindung	$n$	$\nu(A_1)$	$\nu(E)$	$k$	$k_a$	Lösungsmittel
$C_4(C_6H_5)_4Fe(CO)_3$	4	2040	1974	16,10	0,36	Cyclohexan
$C_3H_5Co(CO)_3$	3	2058 <sup>11</sup>	2000 <sup>11</sup>	16,48	0,32	n-Hexan

Tab. 3.  $\nu$ - und  $k$ -Werte von Verbindungen mit  $n < 5$ .

Auch diese Werte bestätigen die Sonderstellung des Sechsringkomplexes. Erwähnt sei in diesem Zusammenhang ebenfalls die auffällig große Lösungsmittel-Abhängigkeit des Dipolmoments<sup>6, 12</sup>, der  $\nu$ -C—O-Frequenzen<sup>13</sup> und der Löslichkeit von  $C_6H_6Cr(CO)_3$ .

<sup>9</sup> Aus den erstmals in der Literatur<sup>10</sup> angegebenen Frequenzen: 1975 und  $1915 \text{ cm}^{-1}$  würden sich Kraftkonstanten von 15,13 bzw. 0,31 mdyn/ $\text{\AA}$  ergeben.

<sup>10</sup> R. P. M. WERNER u. S. A. MANASTYRSKIJ, J. Amer. Chem. Soc. **83**, 2023 [1961].

<sup>11</sup> R. F. HECK u. D. S. BRESLOW, J. Amer. Chem. Soc. **83**, 1097 [1961].

<sup>12</sup> W. STROHMEIER u. D. VON HOBE, Z. Elektrochem. **64**, 945 [1960].

<sup>13</sup> R. D. FISCHER, Dissertation, Universität München 1961.

Die Kation-Komplexe verhalten sich im ganzen ähnlich wie die Neutralverbindungen: Wieder besitzt  $\delta$  bzw.  $n \delta \cdot 10^{-1}$  ein relatives Minimum bei  $n=6$ ;  $\bar{\nu}$  bzw.  $k$  verschieben sich indessen beim Übergang  $n=5 \rightarrow n=6$  nur noch um einen erheblich größeren Betrag als beim nachfolgenden Übergang  $n=6 \rightarrow n=7$ . Für die relative, positive Ringladung  $Q_n^R$  gilt nunmehr:

$$Q_5^R < Q_7^R \leq Q_6^R. \quad (2)$$

Das weitgehend analoge Verhalten des Gesamtdipolmoments, der  $\nu$ -C—O-Frequenzen und der chemischen Verschiebung im vorliegenden Fall stützt somit die Annahme, daß  $\delta$  auch in komplex gebundenen Ringsystemen  $C_nH_n$  ein ungefähres Maß für die  $\pi$ -Elektronendichte auf den Ring-C-Atomen darzustellen vermag. In Übereinstimmung mit dieser Auffassung erweist sich das Produkt  $n \delta \cdot 10^{-1}$  für Kation-Komplexe als durchweg kleiner als für Neutralkomplexe. Als eine weitere Bestätigung können Beobachtungen an der Verbindung  $C_5H_5CrC_7H_7$  angesehen werden (Tab. 4).

	$C_5H_5$	$C_7H_7$	Lösungsmittel	Literatur
$\tau$	6,28	4,45	$CS_2$	14
	3,14	3,12	$CS_2$	
$n \tau \cdot 10^{-1}$	6,38	4,59	$C_6H_6$	14
	3,19	3,21	$C_6H_6$	
$n \tau \cdot 10^{-1}$	6,90	5,08	$C_6D_6$	15
	3,45	3,55	$C_6D_6$	

Tab. 4. PMR-Daten der Verbindung  $C_5H_5CrC_7H_7$  ( $\tau$  hier chemische Verschiebung).

Der praktisch verschwindende Unterschied der Produkte  $n \delta \cdot 10^{-1}$  für die beiden Ringliganden — und damit offenbar auch der beiden Brutto-Ringladungen —

<sup>14</sup> R. B. KING u. M. B. BISNETTE, Tetrahedron, Letters **1963**, 1137.

<sup>15</sup> E. O. FISCHER u. S. BREITSCHAFT, Angew. Chem. **75**, 94 [1963].

steht in gutem Einklang mit dem nur sehr kleinen Dipolmoment von  $(0,79 \pm 0,05) D$  (Benzol) <sup>15</sup>.

Die hier angeführten Beispiele lassen erkennen, daß die formale Gesamtladung des koordinativ gebundenen Systems  $C_7H_7$  keineswegs sehr verschieden von der des analog gebundenen  $C_6H_6$ -Liganden sein kann. Die Verwendung der Bezeichnung „Tropylium-Komplexe“ für neutrale  $C_7H_7$ -Verbindungen erscheint daher wenig gerechtfertigt. Ferner sei bemerkt, daß bisher vorliegende theoretische Berechnungen <sup>16</sup> und experimentelle Resultate <sup>17</sup> an Sandwich-Komplexen  $(C_nH_n)_2Me$  ( $n=5$  und 6) den Aussagen (1) und (2) widersprechen würden.

Eine ausführlichere theoretische Erörterung des hier beschriebenen Sachverhalts, insbesondere der interessanten „Sonderstellung“ von Benzol-Komplexen, soll in Kürze an anderer Stelle erscheinen.

**Experimentelles:** Sämtliche IR-Untersuchungen wurden mit einem Perkin-Elmer-Modell 21 ausgeführt; bei Neutralkomplexen wurde LiF-Optik, bei Kation-Komplexen NaCl-Optik verwendet. — Die PMR-Messungen wurden an einem Varian-Modell 4300 B mit einer Arbeitsfrequenz von teils 40, teils 60 MHz durchgeführt. Als äußere Standardsubstanzen dienten Eisessig und Benzol, als innerer Standard Tetramethylsilan.

Herrn Prof. Dr. C. J. BALLHAUSEN sei gedankt für seine Gastfreundschaft am H. C. Ørsted-Institut und für die Durchsicht des Manuskripts. Die Herren Prof. Dr. E. O. FISCHER (Univ. München) und Dr. W. BRÜGEL (BASF, Ludwigshafen/Rh.) ermöglichten freundlicherweise die Durchführung von Messungen in ihren Laboratorien; Dr. H. KELLER war behilflich bei den PMR-Untersuchungen. Der Deutsche Akademische Austauschdienst (Bad Godesberg/Rh.) vermittelte großzügigerweise ein NATO-Forschungsstipendium.

<sup>16</sup> E. M. SHUSTOROWITSCH u. M. E. DJATKINA, Dokl. Akad. Nauk SSSR **128**, 1234 [1959].

<sup>17</sup> R. L. BARINSKII, Zh. Strukt. Khim. (Russ.) **1**, 200 [1960].

## Präparation freitragender InSb-Schichten für UR-Messungen

Von HERBERT PAGNIA

Physikalisches Institut der Technischen Hochschule Darmstadt (Z. Naturforsch. **18 a**, 1375—1376 [1963]; eingeg. am 4. Dezember 1963)

Im Zusammenhang mit Untersuchungen der Halbleitereigenschaften dünner InSb-Schichten <sup>1</sup> interessieren Aussagen aus optischen Messungen im Ultraroten, sowohl über Lage und Form der Eigenabsorptionskante als auch das Gebiet jenseits dieser Kante, in dem eine Absorption durch freie Ladungsträger und Störstellenabsorptionen zu erwarten sind. Bei den elektrischen Messungen wurde Glas oder Quarzglas als Schichtträger verwandt. Die üblichen UR-durchlässigen Trägermaterialien (außer CdS <sup>2</sup>) scheiden hier aus, weil sie ent-

weder zu stark vom InSb abweichende Ausdehnungskoeffizienten haben und damit die Schichten beim Abkühlen nach der Kondensation reißen oder wie zum Beispiel im Fall des KCl mit dem InSb chemisch reagieren. Außerdem sind auf verschiedenen Trägern kondensierte InSb-Schichten häufig unterschiedlich aufgebaut <sup>1</sup>; daher wurde auch kein CdS benutzt.

Auf einem kalten Glasobjekträger (Abb. 1, a) wird im Vakuum (Restgasdruck  $10^{-5}$  bis  $10^{-6}$  Torr) eine einzige 100 Å dicke SiO-Schicht (b) aufgedampft. Glasträger mit SiO werden dann auf etwa  $350^\circ C$  geheizt und mit In und Sb aus zwei getrennten Tiegeln bedampft (GÜNTHERSches Dreitemperaturverfahren <sup>3</sup>). — An diesen Schichten wurden dann die elektrischen Messungen ausgeführt. — Die SiO-Zwischenschicht läßt sich leicht in Wasser mit einigen Tropfen Flußsäure auflösen. Die abgelösten InSb-Schichten sind dann aber so

<sup>1</sup> H. PAGNIA, Z. angew. Phys. **16**, 209 [1963].

<sup>2</sup> R. E. POTTER u. G. G. KRETSCHMAR, J. Opt. Soc. Amer. **51**, 693 [1961].

<sup>3</sup> K. G. GÜNTHER, Z. Naturforsch. **13 a**, 1081 [1958].