

Die Kation-Komplexe verhalten sich im ganzen ähnlich wie die Neutralverbindungen: Wieder besitzt  $\delta$  bzw.  $n \cdot \delta \cdot 10^{-1}$  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  $n \cdot \delta \cdot 10^{-1}$  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
$n \tau \cdot 10^{-1}$	3,14	3,12	$CS_2$	
$\tau$	6,38	4,59	$C_6H_6$	14
$n \tau \cdot 10^{-1}$	3,19	3,21	$C_6H_6$	
$\tau$	6,90	5,08	$C_6D_6$	15
$n \tau \cdot 10^{-1}$	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  $n \cdot \delta \cdot 10^{-1}$  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. BREITSCHAF, Angew. Chem. **75**, 94 [1963].

## Präparation freitragender InSb-Schichten für UR-Messungen

Von HERBERT PAGNIA

Physikalisches Institut der Technischen Hochschule Darmstadt (Z. Naturforsch. **18 a**, 1375—1376 [1963]; eing. 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-

<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].

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  $C_5H_5$ -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. BARINSKI, Zh. Strukt. Khim. (Russ.) **1**, 200 [1960].

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 Glasobjektträger (Abb. 1, a) wird im Vakuum (Restgasdruck  $10^{-5}$  bis  $10^{-6}$  Torr) eine einige 100 Å dicke SiO-Schicht (b) aufgedampft. Glas-träger mit SiO werden dann auf etwa 350 °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>3</sup> K. G. GÜNTHER, Z. Naturforsch. **13 a**, 1081 [1958].



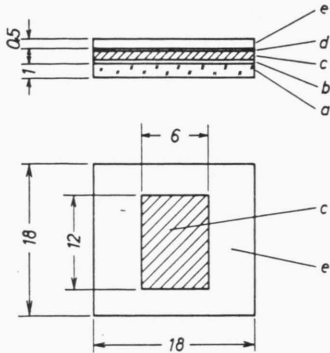


Abb. 1. a) Glasträger, b) SiO-Zwischenschicht, c) InSb-Schicht, d) Kleber, e) Kunststoffrähmchen; Maße in mm.

stark gespannt, daß sie sich sofort zusammenrollen und teilweise aufreißen. Dies wird vermieden, wenn vor dem Ablösen ein kleines Kunststoffrähmchen (e) mit einem organischen Kleber (d) aufgekittet wird. Nachher dient das Rähmchen auch als stabiler Halter. Freitragende polykristalline InSb-Schichten von 0,5 bis zu einigen  $\mu\text{m}$  Dicke wurden auf diese Weise hergestellt. Sie haben auf der vorher dem Träger zugewandten Seite eine sehr glatte spiegelnde Oberfläche, während die freie Oberfläche rauh ist und somit keine optische Dickenmessung mit den üblichen Interferenzverfahren zuläßt. Die Schichtdicke wurde daher durch Wägung mit  $\rho = 5,77 \text{ g/cm}^3$  bestimmt.

In Abb. 2 sind als Beispiel Durchlässigkeit, Reflexionsvermögen und Absorptionskonstante im ultraroten Spektralbereich zwischen 2 und  $14 \mu\text{m}$  für eine  $1,7 \mu\text{m}$  dicke Schicht wiedergegeben. Da diese Schichten nicht völlig eben sind, konnte der reflektierte Anteil noch nicht zuverlässig erfaßt werden; dazu muß die Spiegeloptik auf der Empfängerseite des UR-Spektrometers verändert werden. Die in Abb. 2 c aufgetragene Absorptionskonstante ergibt daher keine glatte Kurve, sondern sie zeigt noch Interferenzeinflüsse. Das Reflexionsvermögen dürfte im gesamten Spektralbereich etwas zu klein gemessen sein. Die Absorptionskonstante wird damit oberhalb  $8 \mu\text{m}$  stärker abfallen. Die aus der HAL-Spannung berechnete Elektronenkonzentration von  $2 \cdot 10^{17}/\text{cm}^3$  läßt die Lage der Absorptionskante bei ungefähr  $5 \mu\text{m}$  erwarten<sup>4</sup>, da die Elektronenübergänge in unbesetzte Terme im Leitungsband erfolgen sollten. Hier bei der dünnen Schicht ist der Abfall jedoch flacher; sein Ausläufer reicht bis in das Gebiet jenseits der Kante reiner Proben bei etwa  $8 \mu\text{m}$ . Offenbar treten hier Elektronenübergänge auf, die kleineren Energieabständen als der verbotenen Zone zuzuordnen sind. Aus den elektrischen Messungen wurde geschlossen, daß bei diesen Schichten eine Kompensationsstörleitung mit sehr großer Störstellenkonzentration vorliegt. Dann könnten diese Übergänge zum Beispiel von der Oberkante eines Akzeptorbandes zur Unterkante eines Donatorbandes erfolgen, wie auch DIXON<sup>5</sup> aus Absorptionsmessungen an stark kompensiertem

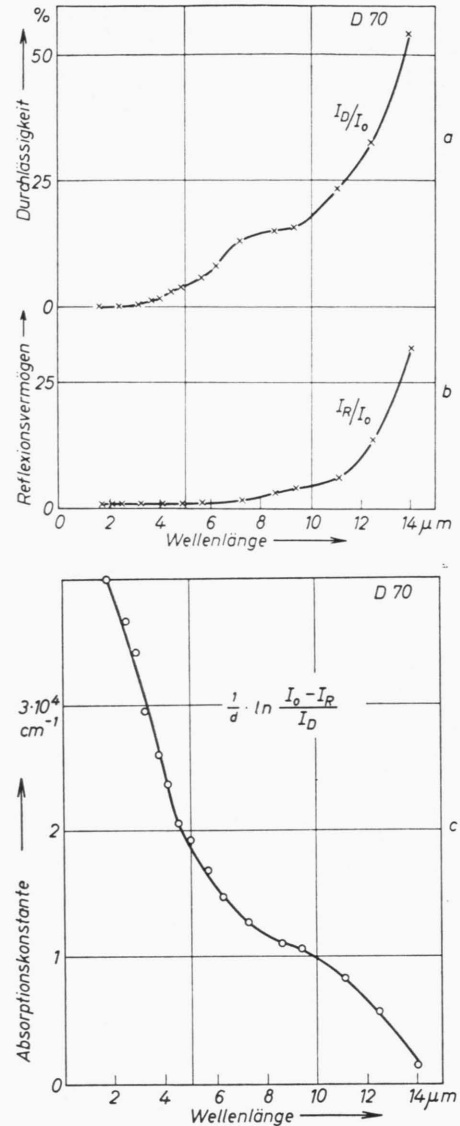


Abb. 2. a) Durchlässigkeit, b) Reflexionsvermögen, c) Absorptionskonstante einer  $1,7 \mu\text{m}$  dicken freitragenden InSb-Schicht.

InAs schließt. Zur Deutung des Absorptions-„Schwanzes“ müssen aber nicht notwendig Störbänder angenommen werden. Neuerdings zeigte REDFIELD<sup>6</sup>, daß durch lokale Felder geladener Störstellen eine quantenmechanische Durchdringung der Bandkanten und damit eine Verschiebung der Elektronenterme in die verbotene Zone erfolgt. Auch dieser Effekt ist hier denkbar, da Messungen der Temperaturabhängigkeit der Elektronenbeweglichkeit einen Hinweis gaben, daß in den InSb-Schichten geladene Störstellen in großer Konzentration vorliegen.

<sup>4</sup> H. J. HROSTOWSKI, G. H. WEATHLEY u. W. F. FLOOD, Phys. Rev. 95, 1683 [1954].

<sup>5</sup> J. R. DIXON, Bull. Amer. Phys. Soc. 4, 133 [1953].

<sup>6</sup> D. REDFIELD, Phys. Rev. 130, 916 [1963].