

## Blitzlichtuntersuchungen an organischen Farbstoff-Photohalbleitern \*

HANS MEIER und WOLFGANG ALBRECHT

Staatliches Forschungsinstitut für Geochemie, Bamberg

(Z. Naturforsch. **24 a**, 257—266 [1969]; eingegangen am 16. Oktober 1968)

Vorliegende Arbeit zeigt, daß das von KEPLER und LE BLANC für Einkristalluntersuchungen entwickelte Impulsmeßverfahren, bei dem die durch einen Lichtblitz von etwa 1/2 Mikrosekunde Dauer ausgelöste Ladungsträgerwanderung oszillographisch registriert wird, auch für die Untersuchung von Farbstoff-Photohalbleitern geeignet ist.

Für undotierte und dotierte Farbstoffe verschiedener Klassen wurden mit dem Verfahren Driftbeweglichkeiten  $\mu$  der Elektronen und Defektelektronen in der Größenordnung von  $10^{-2}$  bis  $1$  [ $\text{cm}^2/\text{Vsec}$ ] bestimmt. Die an Phthalocyaninen gemessene Beweglichkeit  $\mu > 1$  [ $\text{cm}^2/\text{Vsec}$ ] und die bei Temperaturabnahme beobachtete Beweglichkeitszunahme bestätigten dabei die Anwendbarkeit des früher postulierten Energiebändermodells für die Beschreibung des Ladungsträgertransports in Farbstoff-Photohalbleitern. Auch konnten ungelöste Probleme der organischen Halbleiter, wie die Frage der Ursache von n- und p-Leitung oder der Dotierung, mit Hilfe der Blitzlichtmethode einer Lösung nahegebracht werden.

## I.

Es dürfte heute wohl kaum mehr ein Zweifel daran bestehen, daß die Leitfähigkeit organischer Halbleiter auf die Bildung und Wanderung elektronischer Ladungsträger zurückgeht. Für die Erzeugung der Elektronen und Defektelektronen und deren Transport durch den organischen Festkörper werden aber noch sehr unterschiedliche Auffassungen vertreten. Einmal wird für die Ladungsträgerbildung neben einem indirekten, über den Zerfall von Singulett- oder Triplettexcitonen zu Ladungsträgern führenden Prozeß<sup>1-3</sup> eine direkte, den anorganischen Halbleitern entsprechende Elektron-Defektelektron-Anregung diskutiert<sup>4, 5</sup>. Zum anderen wird der Ladungsträgertransport durch den organischen Halbleiter als Tunneleffektübergang von Molekül zu

Molekül (sogen. Hopping-Mechanismus<sup>6-9</sup>) oder als quasifreier Transport im Sinne der Bänderhypothese<sup>10-14</sup> angesehen.

In den durch geringe Quantenausbeuten (Größenordnungen von  $10^{-7}$ – $10^{-4}$ ) gekennzeichneten Photohalbleitern kann die Bildung und Wanderung von Excitonen, die erst durch Dissoziation an der Oberfläche Ladungsträger geben, durchaus den Hauptanteil an der Bildung der Photoleitfähigkeit haben. Bei Quantenausbeuten in der Größenordnung von  $10^{15, 16}$  und bei organischen Halbleitern mit hohen, bis  $10^3 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$  reichenden spezifischen elektrischen Dunkelleitfähigkeiten<sup>17, 18</sup> erklärt die Excitonen-Hypothese die Leitungsvorgänge aber nicht. Die Beziehung zwischen der  $\pi$ -Elektronenzahl und der thermischen Aktivierungsenergie der Dunkelleitfähigkeit<sup>8, 19-21</sup>, die durch Anwendung hoher Drucke

\* Auszüge vorgetragen auf der 66. Hauptversammlung der Deutschen Bunsen-Gesellschaft für Physikalische Chemie e.V. in Köln am 6. 5. 1967 und auf dem International Symposium on Spectral Sensitization in Brixen am 8. 8. 1967.

<sup>1</sup> H. BAUSER, Naturwiss. **54**, 505 [1967].

<sup>2</sup> L. E. LYONS, J. Chem. Phys. **23**, 220 [1955].

<sup>3</sup> J. W. STEKETEE u. J. DE JONG, Phil. Res. Repts. **17**, 368 [1962].

<sup>4</sup> H. MEIER, Die Photochemie der organischen Farbstoffe, Springer-Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1963, S. 240 ff.

<sup>5</sup> G. CASTRO u. J. F. HORNIG, J. Chem. Phys. **42**, 1459 [1965].

<sup>6</sup> M. WILK, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. phys. Chem. **64**, 930 [1960].

<sup>7</sup> R. C. NELSON, J. Chem. Phys. **30**, 406 [1959].

<sup>8</sup> D. D. ELEY u. G. D. PARFITT, Trans. Faraday Soc. **51**, 1529 [1955].

<sup>9</sup> F. GUTMANN u. L. E. LYONS, Organic Semiconductor, John Wiley & Sons, Inc., New York—London—Sydney 1968, S. 421 ff.

<sup>10</sup> H. MEIER, Dissertation, Mainz 1954, S. 107 ff.

<sup>11</sup> H. MEIER, Angew. Chem. **77**, 633 [1965].

<sup>12</sup> D. C. HOESTEREY u. G. M. LETSON, J. Phys. Chem. Solids **24**, 1609 [1963].

<sup>13</sup> W. HELFRICH u. P. MARK, Z. Physik **171**, 527 [1963].

<sup>14</sup> R. M. GLÄSER u. R. S. BERRY, J. Chem. Phys. **44**, 3797 [1966].

<sup>15</sup> W. NODDACK, H. MEIER u. A. HAUS, Z. physik. Chem. **212**, 55 [1959].

<sup>16</sup> H. MEIER, Photogr. Sci. Engng. **6**, 235 [1962].

<sup>17</sup> G. KOSMEHL, Umschau **67**, 636 [1967].

<sup>18</sup> R. MCNEILL, D. E. WEISS u. D. WILLIS, Austral. J. Chem. **18**, 477 [1965].

<sup>19</sup> H. INOKUCHI, Bull. Chem. Soc. Japan **24**, 222 [1951]; **25**, 281 [1952]; **27**, 22 [1954].

<sup>20</sup> H. MEIER, Z. physik. Chem. **208**, 325 [1958].

<sup>21</sup> Y. OKAMOTO u. W. BRENNER, Organic Semiconductors, Reinhold Publ. Corp. 1964, S. 42 ff.



möglichen Leitfähigkeitserhöhungen<sup>22</sup> oder die Dotierungseffekte<sup>23–25</sup> beweisen außerdem, daß im Gesamtvolumen des organischen Halbleiters durch thermische oder optische Anregung direkt Ladungsträger erzeugt werden und zu den Elektroden wandern können.

In vielen Verbindungen fehlen aber wesentliche, den Leitungsvorgang charakterisierende Angaben. Auch kennt man die Ursache des mit der Molekelstruktur zusammenhängenden n- und p-Leitungstyps<sup>26</sup> der einzelnen Halbleiter nicht. Der Mechanismus des praktisch wichtigen Dotierungseffekts ist ebenfalls noch unklar. Gerade diese Fragen interessieren nun an organischen Farbstoff-Photohalbleitern im Zusammenhang mit der Herstellung von pn-Photozellen<sup>27–29</sup>, der spektralen Sensibilisierung<sup>30</sup>, der Supersensibilisierung<sup>31</sup> oder photobiologischen Problemen<sup>32, 33</sup>. Da Hall-Effektmessungen bisher nur auf einige Fälle beschränkt waren<sup>34–38</sup> und auch die Messung der Thermokraft bei hochohmigen Substanzen ziemlich problematisch ist<sup>39</sup>, wurde versucht, das von KEPLER und LEBLANC<sup>40, 41</sup> für Einkristalluntersuchungen entwickelte Impulsmeßverfahren zur Aufklärung des Ladungsträgertransports in undotierten und dotierten Farbstoff-Photoleitern einzusetzen.

## II.

Das Prinzip des Impulsmeßverfahrens besteht in der oszillographischen Aufzeichnung der durch einen Lichtblitz von etwa 1/2 Mikrosekunde Dauer im organischen Material ausgelösten Ladungsträgerwanderung. Die Messung der durch eine gegenüber der Trägerlaufzeit kurze Belichtungsdauer gekennzeichneten Kurzzeitphotoströme erfolgt dabei mit der in Abb. 1 schematisch dargestellten Anordnung.

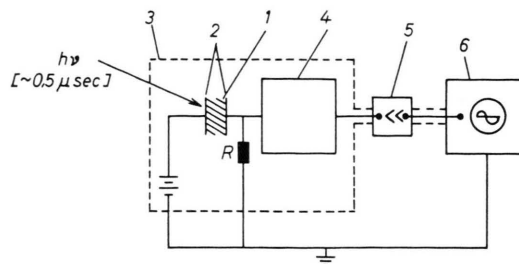


Abb. 1. Schema der Meßanordnung (entsprechend zu 40, 41).

- |   |                   |
|---|-------------------|
| 1 Farbstoffschicht ( $\approx 0,5 - 1,5$ mm), | 4 Kathodenfolger, |
| 2 Elektroden (Ag u. a.),                      | 5 Vorverstärker,  |
| 3 Abschirmung,                                | 6 Oszillograph.   |

Wesentlich für das Meßverfahren ist, daß die durch den intensiven Lichtblitz in einer dünnen Oberflächenschicht gebildeten Ladungsträger unter dem Einfluß des zwischen den Elektroden der Sandwichanordnung bestehenden Feldes bei entsprechendem Vorzeichen zur unbelichteten Gegenelektrode wandern und hierbei einen Stromimpuls induzieren, während die Ladungsträger des entgegengesetzten Vorzeichens an der belichteten Elektrode neutralisiert werden. Bei positiver belichteter Elektrode zeigt somit das Oszillogramm den auf Defektelektronen zurückgehenden Kurzzeitphotostrom an, während bei negativer Vorderelektrode der Elektronenstrom gemessen wird. Im Idealfall einer ungestörten Wanderung sollte der durch Defektelektronen oder Elektronen hervorgerufene Stromimpuls die im Schema der Abb. 2 skizzierte rechteckige Form aufweisen<sup>42</sup>. Solange die Zeit der Ladungsträgererzeugung klein gegen die Durchlaufzeit ist, gibt dabei die Breite des Rechteckimpulses die durch die Dicke der Photoleitschicht  $L$  [cm], der Feldstärke  $E$  [V/cm] (bzw. der angelegten Spannung  $U$ ) und der Driftbeweglichkeit  $\mu$  [cm<sup>2</sup>/Vsec] bestimmte Trägerlaufzeit  $T$  [sec]

$$T = L/\mu E \quad \text{bzw.} \quad T = L^2/\mu U \quad (1)$$

<sup>22</sup> J. OSUGI u. K. HARA, Rev. Phys. Chem. Japan **36**, 20 [1966].

<sup>23</sup> D. R. KEARNS, G. TOLLIN u. M. CALVIN, J. Chem. Phys. **32**, 1020 [1960].

<sup>24</sup> H. HOEGL, J. Phys. Chem. **69**, 755 [1965].

<sup>25</sup> H. MEIER u. W. ALBRECHT, Z. physik. Chem. [N. F.] **39**, 249 [1963].

<sup>26</sup> H. MEIER, Z. wiss. Photogr., Photophysik, Photochemie **53**, 1 [1958].

<sup>27</sup> H. MEIER u. A. HAUS, Angew. Chem. **72**, 631 [1960]; Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. **64**, 1105 [1960].

<sup>28</sup> W. NODDACK, H. MEIER u. A. HAUS, Z. wiss. Photogr., Photophysik, Photochemie **55**, 7 [1961].

<sup>29</sup> D. KEARNS u. M. CALVIN, J. Chem. Physics **29**, 950 [1959].

<sup>30</sup> H. MEIER, Spectral Sensitization, Focal Press, London—New York 1968, S. 179 ff.

<sup>31</sup> Ref. <sup>30</sup>, S. 158 ff.

<sup>32</sup> Ref. <sup>4</sup>, S. 325 ff.

<sup>33</sup> Ref. <sup>9</sup>, S. 492 ff.

<sup>34</sup> G. H. HEILMEIER, G. WARFIELD u. S. E. HARRISON, Phys. Rev. Letters **8**, 309 [1962]; J. Appl. Phys. **34**, 2278 [1963].

<sup>35</sup> A. EPSTEIN u. B. WILD, in: Symposium on Electrical Conductivity in Organic Solids. Interscience, New York 1961, S. 337 ff.

<sup>36</sup> G. DELACOTE u. M. SCHOTT, Physica Status Solidi **2**, 14, 60 [1962]; Solid State Commun. **4**, 177 [1966].

<sup>37</sup> R. PETHIG u. K. MORGAN, Nature **214**, 266 [1967].

<sup>38</sup> J. DRESNER, Phys. Rev. **143**, 558 [1966].

<sup>39</sup> H. METTE u. C. LOSCOE, Rev. Sci. Instrum. **37**, 1537 [1966].

<sup>40</sup> R. G. KEPLER, Phys. Rev. **119**, 1226 [1960]; in: Organic Semiconductors, Macmillan & Co., New York 1962, S. 1 ff.

<sup>41</sup> O. H. LEBLANC, J. Chem. Phys. **33**, 626 [1960].

<sup>42</sup> L. M. SCHWARTZ u. J. F. HORNIG, J. Phys. Chem. Solids **26**, 1821 [1965].

an, aus der die Driftbeweglichkeit  $\mu$  berechnet werden kann:

$$\mu = L^2 / U T. \quad (2)$$

Für die Höhe des Stromimpulses gilt

$$I = \frac{e n}{L} E \mu, \quad (3)$$

so daß aus der Fläche des Impulses die für Quantenausbeutebestimmungen wichtige transportierte Gesamtladung

$$I T = e n \quad (4)$$

abzulesen ist.

Da der Ladungsträgertransport in organischen Materialien meist durch Haftstellen oder Raumladungen behindert wird, zeigen die Kurzzeitphotoströme praktisch immer einen von der idealen Impulsform abweichenden Verlauf:

So kann bei hohen Ladungsträgerkonzentrationen das homogene Feld an der belichteten Elektrode zum Teil durch deren Raumladungsfeld kompensiert werden, so daß die Ladungsträger nicht sofort als geschlossene Gruppe zur Gegenelektrode wandern. Die Stromstärke wird in diesem Fall durch die Raumladungsbegrenzung zu Beginn des Ladungstransports reduziert und wächst von einem Einsatzwert ausgehend erst allmählich an. Nach Eintreffen der Ladungsträgerfront an der unbelichteten Elektrode geht der Kurzzeitphotostrom nicht sofort auf Null zurück, da die Raumladung Ladungsträger nachliefert. Die Durchlaufzeit  $T_r$ , die auf Grund des Anwachsens der Feldstärke an der Ladungsträgerfront kürzer als im raumladungsfreien Feld ist ( $T_r = 0,79 T$ ), zeigt sich somit als Maximum in den Stromimpulsen an<sup>42, 43-50</sup>.

Haftstellen wirken sich in verschiedener Weise aus: Einmal können sie nach Eintreffen der Ladungsträgerfront an der Gegenelektrode vorher eingefangene Ladungsträger laufend freisetzen. Der Strom sinkt deshalb nicht plötzlich, sondern wie auch im Fall der Nachlieferung aus Raumladungen, allmählich auf Null ab. Zum anderen vermindern Haftstellen die Dichte der durch den Lichtblitz gebildeten Ladungsträger, so daß raumladungsbedingte Maxima der Stromimpulse durch Kompensation der

Raumladungseffekte verflachen oder völlig unterdrückt werden können. Zusätzlich ist im Fall eines starken Haftstelleneinflusses (wie er z. B. beim Vorhandensein einer großen Konzentration tiefelegener Elektronen- oder Defektelektronenhaftstellen oder bei geringen Feldstärken vorliegt) möglich, daß die Impulsform in der Hauptsache durch den Ladungsträgereinfang bestimmt wird. Der Kurzzeitphotostrom klingt hierbei von einem kurz ausgebildeten Anfangswert exponentiell mit einer der Lebensdauer der Ladungsträger entsprechenden Zeitkonstante ab<sup>50</sup>.

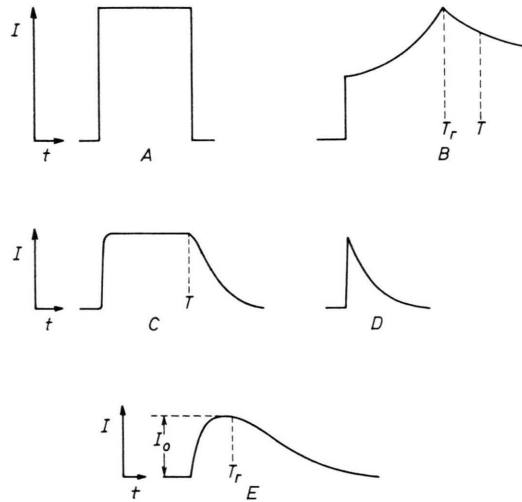


Abb. 2. Schema der wichtigsten Impulsformen.

A Idealer Stromimpuls, D Wirkung tiefer Haftstellen,  
B Raumladungseinfluß, E Überlagerung von Raum-  
C Wirkung flacher Haftstellen, ladungs- und Haftstellen-  
einflüssen.

### III.

Für die Blitzlichtuntersuchungen der Farbstoff-Photoleiter wurde eine dem Schema der Abb. 1 entsprechende Anordnung verwendet. Die Belichtungseinheit bestand dabei aus einer Jarrell-Ash-Photoflash-Einheit (Mod. 549; Blitzdauer:  $\sim 0,5 \mu\text{sec}$ ; Wellenlänge: ca. 380 bis 620 m $\mu$ ; Lichtstrom:  $\sim 10^6 \text{ lm}$ ), die im Fall monochromatischer Belichtung mit einem Monochromator oder einem Christiansenfilter kombiniert war. Die Registrierung der Stromimpulse erfolgte mit einem Tektronix-Oszillographen.

<sup>43</sup> C. BOGUS, Z. Physik **184**, 219 [1965].

<sup>44</sup> P. MARK u. W. HELFRICH, Z. Physik **166**, 370 [1962].

<sup>45</sup> A. MANY, M. SIMHONY, S. Z. WEISZ u. J. LEVINSON, J. Phys. Chem. Solids **22**, 285 [1961].

<sup>46</sup> A. MANY u. G. RAKAVY, Phys. Rev. **126**, 1980 [1962].

<sup>47</sup> A. MANY, S. Z. WEISZ u. M. SIMHONY, Phys. Rev. **126**, 1989 [1962].

<sup>48</sup> M. SIMHONY u. J. GORELIK, J. Phys. Chem. Solids **26**, 2077 [1965].

<sup>49</sup> M. SILVER, A. MANY, M. SWICORD, R. C. JARNAGIN, S. Z. WEISZ u. M. SIMHONY, J. Phys. Chem. Solids **23**, 419 [1962].

<sup>50</sup> W. BEPLER, Z. Physik **185**, 507 [1965].

Die Farbstoffe kamen in Form dünner, durch Hochvakuumsublimation hergestellter Schichten und in gepreßten Pillen von etwa 0,5 bis 1,5 mm Dicke zur Messung. Die Beobachtung, daß an ohne Matrix erhaltenen Farbstoffpreßlingen von über 1 mm Dicke Blitzlichtuntersuchungen möglich sind, vereinfacht das Herstellungsverfahren der für die Messungen erforderlichen Sandwichzellen sehr. Außerdem werden in diesen Zellen Störungen durch eine als Lösungsmittel verwendete Matrix<sup>51</sup>, die Aussagen über den wirklichen Ladungsträgertransport kaum zuläßt, ausgeschaltet.

Die Reinigung der Farbstoffe blieb auf eine Hochvakuumsublimation beschränkt, da das Ziel der Untersuchungen vorerst darin besteht, einen Einblick in den Ladungsträgertransport von Farbstoffen in der für praktische Zwecke verwendeten Form zu bekommen. Bei den Dotierungsversuchen wurden die Dotierungsmittel vor dem Pressen mit dem fein gemahlten und gereinigten Farbstoff innig vermischt, so daß eine weitgehend gleichmäßige Verteilung innerhalb des Photoleitervolumens gewährleistet war.

Bei undotierten und dotierten Farbstoffzellen bestanden die Elektroden aus Silber, das unter Hochvakuum auf die Oberflächen aufgedampft wurde. Die Messungen erfolgten ebenfalls im Vakuum bei  $10^{-6}$  Torr.

#### IV.

Die Anwendbarkeit des Impulsmeßverfahrens für die lichtelektrische Prüfung der organischen Farbstoff-Photohalbleiter wird durch verschiedene Versuche gesichert.

1. Die durch Lichtblitze von  $\sim 0,5 \mu\text{sec}$  Dauer erhaltenen Kurzzeitphotoströme zeigen an undotierten und dotierten Farbstoffen der verschiedenen Klassen, wie Phthalocyanine, Anthrachinonfarbstoffe oder Merocyanine, einen für die Impulsphotoströme charakteristischen Verlauf. Durch Überlagerung von Raumladungseffekten (deren Einfluß beispielsweise von der an Farbstoffen gemessenen Strom-Spannungsabhängigkeit her bekannt ist<sup>11, 52, 53</sup>) und Haftstellenwirkungen weisen die Stromimpulse dabei oft ein für diese Fälle charakteristisches Maximum auf, das bei bestimmten Feldstärken in analoger Weise auch an Einkristallen von Anthracen<sup>43, 49, 54</sup>, Naphthalin<sup>55</sup>, Pyren<sup>50</sup>, N-Isopropylcarbazol<sup>56</sup> sowie an p-Dijodbenzolkristallen<sup>57</sup> oder xerographisch interes-

sierenden ZnO-Schichten<sup>58</sup> beobachtet wurde. Als Beispiel sind in den Abb. 3 und 4 die Oszillogramme von Ceresorange und einer mit o-Chloranil dotierten Phthalocyaninschicht wiedergegeben.



Abb. 3. Oszillogramm von Ceresorange. Defektelektronenwanderung (Vorderelektrode:  $\oplus$ ).  $U=31$  Volt; Abszisse:  $200 \mu\text{sec/Skt.}$ ; Ordinate:  $2 \text{ mV/Skt.}$  Formel:

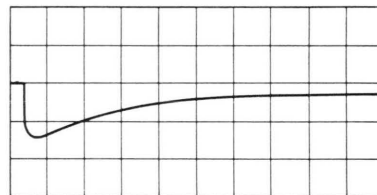
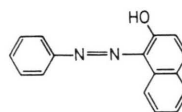


Abb. 4. Oszillogramm von Phthalocyanin + o-Chloranil. Elektronenwanderung (Vorderelektrode:  $\ominus$ ).  $U=650$  Volt; Abszisse:  $200 \mu\text{sec/Skt.}$ ; Ordinate:  $50 \text{ mV/Skt.}$

2. Bei geringen Zellspannungen kann bei manchen Farbstoff-Photoleitern ein auf einen überwiegenden Haftstelleneinfluß zurückgehender rascher Abfall des Stromimpulses wie bei Einkristallen<sup>43</sup> beobachtet werden. Aussagen über die Größenordnung der durch Haftstellen begrenzten Lebensdauer der Elektronen oder Defektelektronen sind so möglich, da diese weitgehend der Abklingzeit der Stromimpulse entspricht. Aus dem als Beispiel in Abb. 5 von Phthalocyanin wiedergegebenen Stromimpuls läßt sich so eine Lebensdauer  $\tau_c$  der Defektelektronen von etwa  $35 \mu\text{sec}$  ablesen.

<sup>51</sup> W. MEHL u. N. E. WOLFF, J. Phys. Chem. Solids **25**, 1221 [1964].

<sup>52</sup> Ref. <sup>30</sup>, S. 124 ff.

<sup>53</sup> G. H. HEILMEIER u. G. WARFIELD, J. Chem. Physics **38**, 163 [1963].

<sup>54</sup> P. J. REUCROFT, P. L. KRONICK, A. R. MCGHIE u. M. M. LABES, in: Crystal Growth, Pergamon Press, Oxford—New York 1967, S. 105.

<sup>55</sup> M. SILVER, D. R. RHO, D. OLNESS u. R. C. JARNAGIN, J. Chem. Phys. **38**, 3030 [1963].

<sup>56</sup> J. H. SHARP, Photogr. Science Engng. **11**, 69 [1967].

<sup>57</sup> L. M. SCHWARTZ, H. G. INGERSOLL JR. u. J. F. HORNIG, Molecular Cryst. **2**, 379 [1967].

<sup>58</sup> P. M. CASSIERS, W. F. DEGEEST, R. BEELS u. W. TONDELEIR, Vortrag Intern. Kongreß für wissenschaftliche Photographie, Tokio, September 1967.



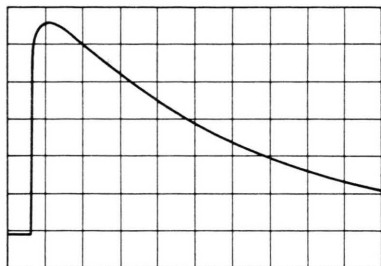


Abb. 5. Oszillogramm von Phthalocyanin. Defektelektronenwanderung (Vorderelektrode:  $\oplus$ ).  $U=490$  Volt; Abszisse:  $50 \mu\text{sec/Skt.}$ ; Ordinate:  $5 \text{ mV/Skt.}$

3. Die von Elektronen und Defektelektronen bei entsprechender Polung der belichteten Elektrode gemessenen Impulsphotoströme unterscheiden sich an manchen Farbstoff-Photohalbleitern stark voneinander. Die Analyse der Kurzzeitphotoströme erlaubt deshalb Aussagen über Unterschiede der Beweglichkeiten von Elektronen und Defektelektronen, über den Einfluß von Elektronen- und Defektelektronenhaftstellen und über den Leitungstyp.

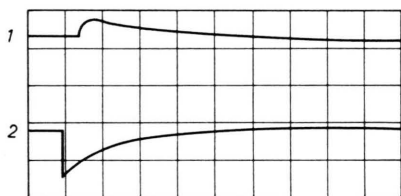


Abb. 6. Oszillogramm von Indigo. Abszisse:  $200 \mu\text{sec/Skt.}$ ; Ordinate:  $1 \text{ mV/Skt.}$  1 Defektelektronenwanderung (Vorderelektrode:  $\oplus$ ).  $U=750$  Volt. 2 Elektronenwanderung (Vorderelektrode:  $\ominus$ ).  $U=510$  Volt.

Beispielsweise zeigen die in Abb. 6 von Indigo erhaltenen Impulsphotoströme, daß Elektronen auf Grund einer starken Haftstellenwirkung eine im Vergleich zu Defektelektronen geringe Lebensdauer haben. Es folgt hieraus ein p-Leitungstyp des Indigos. Beim stationären Photostrom ist nämlich die im Gleichgewicht bei einer bestimmten Bestrahlungsstärke auftretende Konzentration der Ladungsträger  $\Delta n$  mit der pro  $\text{cm}^3$  und pro Sekunde gebildeten Ladungsträgerzahl  $g$  und deren Lebensdauer durch Gl. (5) verbunden<sup>11</sup>:

$$\Delta n = g \tau. \quad (5)$$

Außerdem gilt im Fall der Leitung durch Elektronen und Defektelektronen, deren Konzentrationen im Gleichgewichtszustand  $\Delta n_n$  bzw.  $\Delta n_p$  und deren Be-

weglichkeiten  $\mu_n$  bzw.  $\mu_p$  sind, für die Photoleitfähigkeit allgemein:

$$\sigma_{\text{Phot}} = e(\Delta n_n \mu_n + \Delta n_p \mu_p). \quad (6)$$

Unter der Annahme einer ähnlichen Größenordnung der Beweglichkeiten  $\mu_n$  und  $\mu_p$  folgt somit bei einer Beobachtung von  $\tau_n < \tau_p$ , daß  $\Delta n_n < \Delta n_p$  und damit die Photoleitfähigkeit vom p-Typ ist.

4. Die aus dem Beginn der Abnahme flach ausgebildeter Photostromimpulse bzw. aus den Maxima ablesbare Laufzeit  $T$  (bzw.  $T_r$ ) der Ladungsträger nimmt in Übereinstimmung zu Gl. (1) bei Erhöhung der angelegten Spannung  $U$  ab. Als Beispiele sind in Abb. 7 die entsprechenden Messungen einer undotierten Phthalocyanin-Sandwichzelle sowie einer mit o-Chloranil dotierten Phthalocyaninzelle dargestellt.

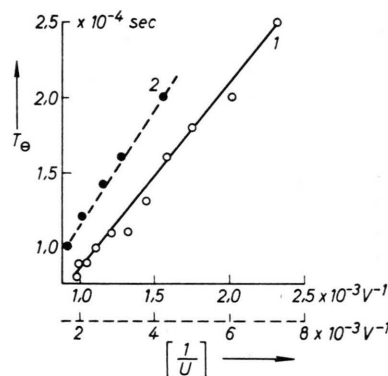


Abb. 7. Laufzeit  $T = f(1/U)$ . 1 Schichtdicke:  $0,75 \text{ mm}$ , Phthalocyanin. 2 Phthalocyanin + o-Chloranil (Gew.-Verhältnis  $\sim 1000:1$ ).

Der Nachweis dieser  $T - 1/U$ -Beziehung ist wichtig, da durch ihn sichergestellt wird, daß die Voraussetzungen zur Bestimmung der Driftbeweglichkeiten von Elektronen und Defektelektronen in den hier verwendeten Farbstoffzellen gegeben sind. Als Bestätigung sei noch Tab. 1 angeführt, in der die Driftbeweglichkeiten von Phthalocyaninzellen verschiedener Dicke angegeben sind.

Schichtdicke	$\mu_p$	$\mu_n$
[mm]	$[\text{cm}^2/\text{Vsec}]$	$[\text{cm}^2/\text{Vsec}]$
0,85	$2,0 \cdot 10^{-1}$	$3,5 \cdot 10^{-2}$
0,97	$2,0 \cdot 10^{-1}$	$3,4 \cdot 10^{-2}$
1,14	$3,0 \cdot 10^{-1}$	$4,7 \cdot 10^{-2}$

Tab. 1. Driftbeweglichkeiten verschiedener Phthalocyaninzellen.

5. Die Abhängigkeit der Stromimpulsform von der Spannung und Intensität erschwert die Angabe

der Anfangshöhe  $I$  der Impulse. Da jedoch annähernde Proportionalität zu der Stromstärke  $I_0$  am Impulsmaximum angenommen werden kann, wurde dieses Maximum für die Feststellung von Zusammenhängen zwischen Impulshöhe und verschiedenen Parametern (Dotierungsmittel, Lichtintensität, Spannung, Temperatur) herangezogen. Die Wahl der bei  $T_r/2$  liegenden Stromstärke<sup>43</sup> gibt hier gleiche Zusammenhänge.

Abb. 8 zeigt als Beispiel den an dotiertem Phthalocyanin Helioechtgrün für die Kurzzeitphotoströme von Elektronen bzw. Defektelektronen gemessenen Zusammenhang zwischen Impulshöhe und Bestrahlungsstärke  $B$ . Man erkennt, daß zwischen  $I_0$  und  $B$  die Beziehung besteht

$$I_0 = B^\gamma. \quad (7)$$

Für den Faktor  $\gamma$  folgt dabei aus der doppeltlogarithmischen Auftragung für Helioechtgrün  $\gamma_\ominus = 0,8$ . Beim Phthalocyanin ist  $\gamma$  sehr gering ( $\gamma_\ominus = 0,15$ ).

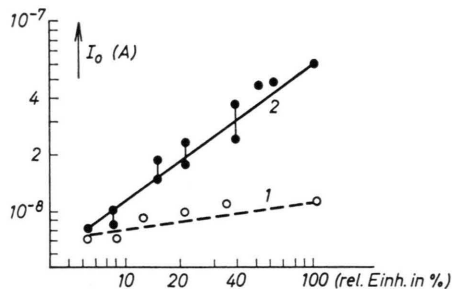


Abb. 8.  $\log I_0 = f(\log \text{Bestrahlungsstärke})$ . 1 Phthalocyanin + o-Chloranil (Elektronenwanderung), 2 Helioechtgrün (Defektelektronenwanderung). Formel siehe Tab. 2.

Inwieweit dies im Einklang mit den aus stationären Photoströmen beim Phthalocyanin beobachteten ähnlich geringen  $\gamma$ -Werten steht<sup>59</sup> oder das Resultat der im Fall der Raumladungsbegrenzung eigentlich zu erwartenden Intensitätsunabhängigkeit von  $I_0$  ist, muß noch geprüft werden. Erwähnt sei, daß auch an Anthraceneinkristallen trotz Raumladungsbegrenzung im Gegensatz zur Theorie eine Abhängigkeit der Anfangsimpulshöhe von der Bestrahlungsstärke beobachtet wurde<sup>43</sup>.

Die an Farbstoffen erhaltenen Messungen zeigen jedenfalls, daß auch die Abhängigkeit der Impulshöhe von verschiedenen Parametern für die Aufklärung der den Leitungsmechanismus von Farbstoff-Photoleitern betreffenden Fragen eingesetzt werden kann.

## V.

Die Anwendung des Impuls-Meßverfahrens erlaubt wichtige Aussagen über das Leitungsverhalten der undotierten und dotierten Farbstoff-Photoleiter.

1. Durch die Impulsmessungen werden die für die Klärung des Ladungsträgertransports in Farbstoffschichten erforderlichen Angaben über die Beweglichkeiten von Elektronen und Defektelektronen erhalten, über die nur wenig bekannt ist. Von Farbstoff-Photoleitern liegen bisher allein an Phthalocyaninen Beweglichkeitsangaben vor, die aus thermoelektrischen Messungen<sup>60, 61</sup> und Hall-Effekt-Untersuchungen<sup>34–36</sup> stammen und eine Größenordnung von 1 bis 100 cm<sup>2</sup>/Vsec für die Ladungsträgerbeweglichkeit anzeigen. Da diese Werte aber auf Phthalocyanine beschränkt sind und auf Grund von ESR-Untersuchungen und anderen Messungen<sup>28, 62–66</sup> für organische Halbleiter teilweise um Größenordnungen geringere Beweglichkeiten diskutiert werden, scheint eine Übertragung der Phthalocyanin-Beweglichkeiten auf die übrigen Farbstoff-Photoleiter problematisch. Es läßt sich auch nicht von vornherein ausschließen, daß bei Farbstoffen analog zu polycyclischen Aromaten für das Produkt  $\mu N_0$  der Gl. (8)

$$\sigma = e \mu N_0 \exp\{-E/kT\} \quad (8)$$

entsprechend zu MANY, HARNIK und GERLICH<sup>61, 67</sup> gilt

$$10^9 \leq \mu N_0 < 10^{32},$$

und daß somit bei einer effektiven Trägerdichte  $N_0$  von  $10^{20}$  bis  $10^{23}$  [cm<sup>-3</sup>] für die Beweglichkeiten  $\mu$  Werte von  $10^{-12}$  bis  $10^2$  [cm<sup>2</sup>/Vsec] möglich sind.

Die Blitzlichtuntersuchungen führen nun zur Klärung dieser Fragen. Die in Tab. 2 zusammengestellten Werte lassen nämlich erkennen, daß die Drift-

<sup>59</sup> H. MEIER u. W. ALBRECHT, Ber. Bunsenges. phys. Chem. (im Erscheinen).

<sup>60</sup> C. HAMAN u. M. STARKE, Phys. Status Solidi **4**, 509 [1964].

<sup>61</sup> C. HAMAN, Phys. Status Solidi **12**, 483 [1965].

<sup>62</sup> B. Y. CHO, R. C. NELSON u. L. C. BROWN, J. Chem. Physics **39**, 499 [1963].

<sup>63</sup> J. W. WEIGL, J. Chem. Physics **24**, 883 [1956]; J. Mol. Spectrosc. **1**, 216 [1957].

<sup>64</sup> L. E. LYONS u. G. C. MORRIS, J. Chem. Soc. London **1957**, 3648.

<sup>65</sup> S. H. GLARUM, J. Phys. Chem. Sol. **24**, 1577 [1963].

<sup>66</sup> J. N. MURRELL, Mol. Phys. **4**, 205 [1961].

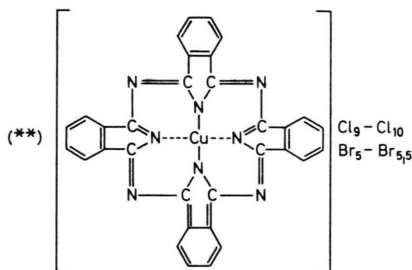
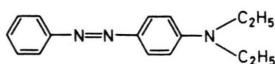
<sup>67</sup> A. MANY, E. HARNIK u. D. GERLICH, J. Chem. Phys. **23**, 1733 [1955].

beweglichkeiten der Elektronen und Defektelektronen in Farbstoffen verschiedener Klassen eine Größenordnung von  $10^{-2}$  bis  $1 \text{ [cm}^2/\text{Vsec]}$  erreichen.

Farbstoff	Schichtdicke [mm]	$\mu_p$ [cm <sup>2</sup> /Vsec]	$\mu_n$ [cm <sup>2</sup> /Vsec]
Rhodamin B	0,7	$4 \cdot 10^{-2}$	$4 \cdot 10^{-2}$
Ceresgelb GGN (*)	0,62	0,12	$6 \cdot 10^{-2}$
Helioechtgrün GG (**)	0,88	0,3	0,3
Phthalocyanin [+ o-Chloranil]	0,77	1,4	0,3

Tab. 2. Driftbeweglichkeiten der Elektronen ( $\mu_n$ ) und Defektelektronen ( $\mu_p$ ) einiger Farbstoffe.

Formeln: (\*)



Bei Diskussion der in Tab. 2 angegebenen Ladungsträgerbeweglichkeiten muß berücksichtigt werden, daß die Werte an Farbstoff-Preßzellen erhalten wurden. In diesen Zellen ist sicher mit einer Störung des Ladungsträgertransports zu rechnen, so daß an

idealeren Proben, z. B. an Einkristallen, eigentlich noch größere Beweglichkeiten vorliegen sollten. Die in der Literatur in einigen Fällen gemessenen großen Beweglichkeiten (s. Tab. 3) würden mit dieser Annahme im Einklang stehen.

Betrachtet man noch zum Vergleich die Beweglichkeiten eines anorganischen Photoleiters, z. B. des Selen ( $\mu_p = 0,15$ ;  $\mu_n = 0,32 \text{ [cm}^2/\text{Vsec]}$ ), so erkennt man, daß die Ladungsträgerbeweglichkeiten organischer Verbindungen mit den Werten anorganischer Photoleiter übereinstimmen können. Das in vieler Hinsicht analoge elektrische Verhalten organischer und anorganischer Halbleiter<sup>11</sup> findet hierdurch eine Erklärung.

2. Die an dotierten Phthalocyaninzellen gemessenen Werte der Driftbeweglichkeit von  $\mu > 1 \text{ [cm}^2/\text{Vsec]}$  sind als Beweis dafür anzusehen, daß zur Beschreibung des Ladungsträgertransports in Farbstoffschichten das Energiebändermodell angewandt werden kann. Als Grenze zwischen dem „Hopping-Mechanismus“, bei dem die Ladungsträger noch mehr oder weniger lang an den Gitterpunkten lokalisiert sind<sup>73-75</sup>, und dem „quasifreien Transport im Sinne der Bändertheorie“ gilt nämlich allgemein eine Beweglichkeit von  $\mu \approx 1 \text{ [cm}^2/\text{Vsec]}$ <sup>65, 76</sup>. Das bereits 1954 für Farbstoff-Photoleiter postulierte Modell<sup>10</sup>, bei dem schmale, durch Überlappung der Wellenfunktionen benachbarter Farbstoffmolekel gebildete Energiebänder für die Wanderung der Elektronen und Defektelektronen durch den organischen Festkörper verantwortlich gemacht werden, findet somit durch die Blitzlichtuntersuchungen eine zusätz-

Substanz	Meßmethode	$\mu_p$ [cm <sup>2</sup> /Vsec]	$\mu_n$ [cm <sup>2</sup> /Vsec]	Literatur
Anthracen	Impuls-Methode	1	1	40, 41, 43, 44, 46
Anthracen	Halleffekt	30	50	38
Anthracen	Halleffekt (Dunkelwert)	6	—	37
Poly-Cu-Phthalocyanin	Halleffekt	100	—	36
Cu-Phthalocyanin[ $\beta$ -]	Halleffekt	131	88	68
Pb-Phthalocyanin	Raumladungsbegrenzte Ströme	0,6—4	—	69
Selen	Halleffekt	0,15	0,32	70
Polyacen-Chinon	Thermokraft	0,39	0,41	71
Trans-Stilben	Impuls-Methode	2,4	—	72

Tab. 3. Ladungsträgerbeweglichkeiten organischer Halbleiter.

<sup>68</sup> H. HEILMEIER u. S. E. HARRISON, Phys. Rev. **132**, 2010 [1963].

<sup>69</sup> C. R. WESTGATE u. G. WARFIELD, J. Chem. Phys. **46**, 94 [1967].

<sup>70</sup> J. DRESNER, J. Phys. Chem. Solids **25**, 505 [1964].

<sup>71</sup> H. A. POHL u. E. H. ENGELHARDT, J. Phys. Chem. **66**, 2085 [1962].

<sup>72</sup> D. C. HOESTEREY u. G. M. LETSON, J. Chem. Phys. **41**, 675 [1964].

<sup>73</sup> R. C. NELSON, J. Chem. Phys. **30**, 406 [1959].

<sup>74</sup> R. A. KELLER u. H. E. RAST, J. Chem. Phys. **36**, 2640 [1962].

<sup>75</sup> R. H. TREDGOLD, Proc. Phys. Soc. London **80**, 807 [1962].

<sup>76</sup> H. FRÖHLICH u. G. L. SEWELL, Proc. Phys. Soc. London **74**, 643 [1959].

liche experimentelle Bestätigung; vgl. hierzu auch Anm. 4, 77–79.

3. Als weitere Bestätigung für die quasifreie Bewegung der Ladungsträger in Energiebändern ist die in Abb. 9 wiedergegebene Zunahme der Beweglichkeit  $\mu$  bei einer Temperaturabnahme anzusehen.

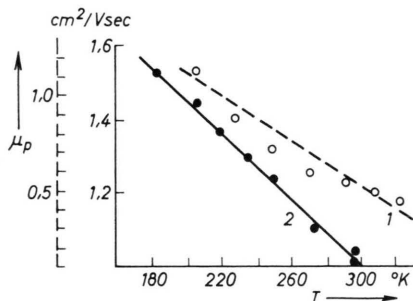


Abb. 9.  $\mu_p = f(\text{Temperatur})$ . 1 Phthalocyanin, 2 Anthracen; nach <sup>40</sup>.

Diese etwa nach  $\mu = \alpha T^{-m}$  ( $0 < m < 2,3$ ) verlaufende Temperaturabhängigkeit wird auch am Anthracen und Trans-Stilben beobachtet <sup>38, 40, 41, 72, 80</sup> und als Bestätigung für das Vorhandensein schmaler Energiebänder im organischen Festkörper gewertet. Da nämlich für die Beweglichkeit im Fall des Bändermodells die schwache Streuung der Ladungsträger an Phononen neben der Wechselwirkung mit dem periodischen Gitterpotential verantwortlich ist, entspricht die gemessene  $\mu$ -Zunahme auf Grund der mit der Temperaturerniedrigung verbundenen Abnahme der mittleren Phononendichte den theoretischen Erwartungen.

4. Im Gegensatz zu der mit dem Ladungsträgertransport in Energiebändern direkt zusammenhängenden negativen Temperaturabhängigkeit der Beweglichkeit zeigen Phthalocyaninzellen auch einen positiven Temperatureffekt der Beweglichkeit der Elektronen, wie es für eine mit o-Chloranil dotierte Phthalocyaninschicht in Abb. 10 dargestellt ist.

Ein entsprechendes Verhalten wurde mit der Blitzlichtmethode auch an Anthracenkristallen für die senkrecht zur ab-Ebene gerichtete Elektronenbeweglichkeit gemessen <sup>40</sup> und bei Untersuchungen des Photo-Hall-Effekts am Anthracen postuliert <sup>38</sup>.

Es ist verständlich, daß infolge des entgegengesetzten Verhaltens der Beweglichkeiten der Elektronen

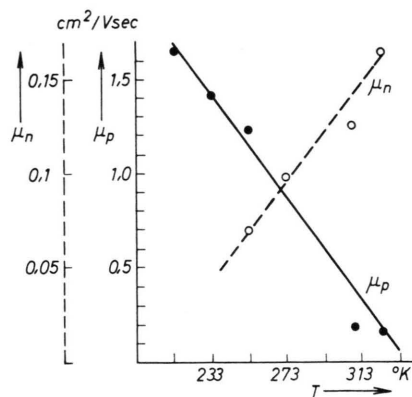


Abb. 10.  $\mu_n, \mu_p = f(\text{Temperatur})$ . Phthalocyanin, dotiert mit o-Chloranil (Gew.-Verhältnis  $\sim 250 : 1$ ). Schichtdicke: 0,76 mm.

und Defektelektronen bei einer Temperaturänderung ein Wechsel des Leitungstyps eintreten kann. Bei Hall-Effektmessungen wurde ein derartiger Leitungstyp-Umschlag an Phthalocyaninkristallen <sup>68</sup> und am Anthracen <sup>38</sup> auch tatsächlich beobachtet und als Resultat eines Zweiträgereffekts gedeutet. Eine direkte Bestätigung dieser Annahme war aber nicht möglich. Da die Blitzlichtuntersuchungen den Temperaturverlauf von  $\mu_n$  und  $\mu_p$  direkt anzeigen, kann die auf ein abweichendes Verhalten der Ladungsträgerbeweglichkeiten zurückgeführte und durch Gl. (9)

$$\mu_H = (p \mu_p^2 - n \mu_n^2) / (p \mu_p + n \mu_n) \quad (9)$$

beschriebene Änderung der Hall-Beweglichkeit <sup>67, 37</sup>  $\mu_H$  nun als bewiesen gelten. [In Gl. (9) bedeuten  $p, n$  die Konzentrationen von Defektelektronen bzw. Elektronen.]

5. Für die Zunahme der Elektronenbeweglichkeit bei einer Temperaturerhöhung sind sehr wahrscheinlich flache Elektronen-Haftstellen verantwortlich, die durch mehrfaches, temperaturabhängiges Einfangen die Driftbeweglichkeit der Elektronen reduzieren. Hierauf weist die als Beispiel in Abb. 11 wiedergegebene Messung hin, die im Einklang mit der allgemein gültigen Gesetzmäßigkeit steht, daß für die Temperaturabhängigkeit der Driftbeweglichkeit von Elektronen und Defektelektronen im Fall der Wirkung flacher Elektronen- bzw. Defektelektronenhaftstellen gilt <sup>12</sup>:

$$\mu = \mu_0 \exp\{-B/T\} \quad (10)$$

<sup>77</sup> O. H. LeBLANC, J. Chem. Phys. **35**, 1275 [1961].

<sup>78</sup> S. H. GLARUM, J. Phys. Chem. Solids **24**, 1577 [1963].

<sup>79</sup> L. FRIEDMAN, Phys. Rev. **133**, A 1668 [1964].

<sup>80</sup> R. RAMAN, L. AZZARAGA u. S. P. MCGLYNN, J. Chem. Phys. **41**, 2516 [1964].



( $\mu_0$  entspricht der mikroskopischen Beweglichkeit,  $B$  eine mit der Haftstellentiefe  $E_H$  verbundene Konstante).

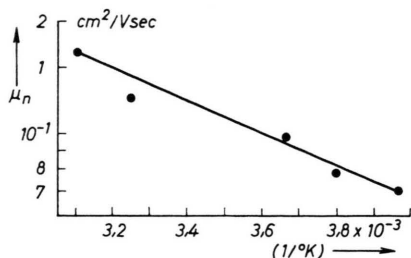


Abb. 11.  $\log \mu_n = f(1/T)$ . Phthalocyanin, dotiert mit o-Chloranil (Gew.-Verhältnis  $\sim 250:1$ ). Schichtdicke: 0,73 mm.

Im weiteren muß geprüft werden, inwieweit die aus der Temperaturabhängigkeit der Beweglichkeit ableitbare Haftstellentiefe  $E_H$  mit der Aktivierungsenergie der Photoleitfähigkeit der organischen Farbstoff-Photoleiter<sup>81</sup> identisch ist. Wichtig erscheint auch die Feststellung einer eventuellen Umkehr des positiven Temperatureffekts auf Grund einer Annäherung von  $\mu_n$  und  $\mu_0$ , die nach Gl. (11) und (12)<sup>82</sup> im Fall  $\tau_c > \tau_r$  eintreten und eine Berechnung der Haftstellendichte  $N_H$  ermöglichen sollte.

$$\mu_n = \mu_0 \frac{\tau_c}{\tau_c + \tau_r}, \quad (11)$$

$$\frac{\tau_c}{\tau_r} = \frac{N_0}{N_H} \exp\{-E_H/kT\}, \quad (12)$$

( $\tau_c$  entspricht der durch Haftstellen bedingten Lebensdauer;  $\tau_r$  stellt die Durchschnittszeit dar, während der ein Ladungsträger an einer Haftstelle angelagert ist).

Die Bedeutung dieser Untersuchungen über die Haftstellenwirkung ist vor allem in der Möglichkeit eventueller Aussagen über die Ursache der n- und p-Leitung organischer Halbleiter zu sehen: Beispielsweise kann bereits angenommen werden, daß die p-Leitung der Phthalocyanine (und analoger Systeme) auf eine im Vergleich zu Defektelektronen-Haftstellen hohe Konzentration flacher Elektronen-Haftstellen zurückgeht, die durch mehrfaches Einfangen die Driftbeweglichkeit der Elektronen stark reduzieren. Beim Vorhandensein tiefer Haftstellen, wie sie an Indigoschichten beobachtet wurden, wird dagegen der Leitungstyp entsprechend den zu Gl. (6) führenden Überlegungen festgelegt, da die in tiefe Haft-

stellen übergegangenen Ladungsträger praktisch nicht mehr am Leitungsprozeß teilnehmen können.

6. Mit Hilfe der Impulsmethode wird ein Einblick in den Mechanismus der praktisch interessierenden Dotierungseffekte organischer Halbleiter<sup>23-25</sup> erhalten: So konnte nachgewiesen werden, daß die durch Zusätze organischer Molekel, wie o-Chloranil, hervorgerufene Erhöhung der Dunkel- und Photoleitfähigkeit nicht auf eine Beweglichkeitszunahme, sondern auf eine Erhöhung der Ladungsträgerkonzentration zurückgeht. Wie die in Abb. 12 und 13 als Beispiele angeführten Messungen zeigen, wird nämlich die Driftbeweglichkeit der Defektelektronen durch die Dotierung nicht verändert, die der Impulshöhe entsprechende Ladungsträgerkonzentration aber stark erhöht. Ein ähnlicher Effekt wird auch bei Einwirkung von Jod auf Anthracen beobachtet<sup>83</sup>.

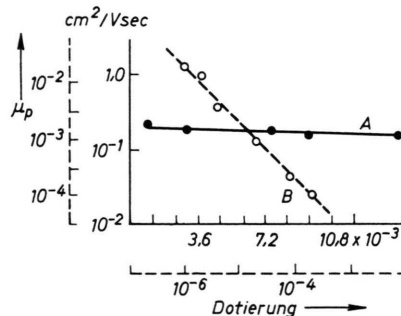


Abb. 12. Zum Mechanismus der Dotierungseffekte:  $\mu$ -Abhängigkeit.

- A)  $\mu_p = f$  (Mol Chloranil/Mol Phthalocyanin).  
B)  $\mu_p = f$  (Mol Tetracen/Mol Anthracen) nach<sup>43</sup>.

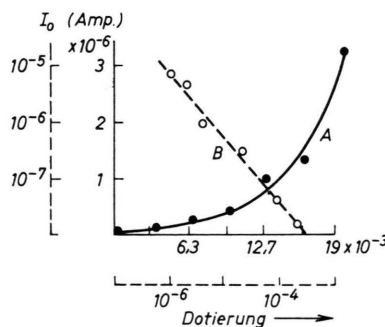


Abb. 13. Zum Mechanismus der Dotierungseffekte:  $I_0$ -Abhängigkeit.

- A)  $I_0 = f$  (Mol o-Chloranil/Mol Phthalocyanin).  
B)  $I_0 = f$  (Mol Tetracen/Mol Anthracen) nach<sup>43</sup>.

<sup>81</sup> H. MEIER, Z. physik. Chem. **208**, 340 [1958].

<sup>82</sup> W. SHOCKLEY u. W. T. READ, Phys. Rev. **87**, 835 [1952].

<sup>83</sup> P. J. REUCROFT, O. N. RUDYJ u. M. M. LABES, Mol. Cryst. **1**, 429 [1966].

Vergleicht man in diesem Zusammenhang das ebenfalls mit der Impulsmethode untersuchte Verhalten tetracendotierter Anthracen-Einkristalle, so erkennt man deutliche Unterschiede<sup>43</sup>: Das Dotierungsmittel Tetracen vermindert hier sowohl die Beweglichkeit als auch die Konzentration der Defektelektroden in starkem Maße.

Das heißt, bei organischen Halbleitern muß prinzipiell zwischen *zwei* verschiedenen *Dotierungseffekten* unterschieden werden, deren Kenntnis für die Weiterentwicklung spezieller organischer Halbleiter und für deren Theorie sehr wichtig ist.

Zusammenfassend ist festzustellen, daß an organischen Farbstoff-Photoleitern eine Vielfalt von Problemen mit der Blitzlichtmethode geprüft werden kann. Neben den erwähnten Fragen sollen im weiteren vor allem strukturelle Einflüsse und hierbei besonders die evtl. Wirkung von Triplettzuständen auf den Leitungsprozeß untersucht werden.

Dem Fonds der Chemischen Industrie, Düsseldorf, danken wir für die finanzielle Unterstützung unserer Arbeiten.

## $r_s$ -Struktur von Dimethylsulfoxid im Vergleich zur $r_0$ -Struktur

W. FEDER, H. DREIZLER, H. D. RUDOLPH und V. TYPKE

Physikalisches Institut der Universität Freiburg i. Br.

(Z. Naturforsch. **24 a**, 266—278 [1969]; eingegangen am 15. Oktober 1968)

From 9 microwave rotational spectra of 7 isotopic species of dimethyl sulfoxide the  $r_s$ -structure of the molecule has been calculated. However, one H-atom is positioned so near a principal inertial plane that one coordinate could not be reliably determined. A special double substitution method aimed at improving this remaining coordinate was applied with limited success;  $r_0$ -structure calculations were performed and discussed based on differently chosen sets of isotopic spectra. The torsional fine structure due to the internal  $\text{CH}_3$ -rotation was reanalyzed with improved structural parameters.

Wir haben die Mikrowellenspektren der folgenden Isotope von Dimethylsulfoxid  $[(\text{CH}_3)_2\text{SO}]$  gemessen und partiell zugeordnet\*:  $[(\text{CH}_3)_2\text{SO}]^{1,2}$ ,  $(\text{CD}_3)_2\text{SO}^{1,2}$ ,  $(\text{CH}_3)(\text{CD}_3)\text{SO}$ ,  $(\text{CH}_2\text{D})(\text{CH}_3)\text{SO}$ ,  $(^{13}\text{CH}_3)(^{12}\text{CH}_3)\text{SO}$ ,  $(\text{CH}_3)_2^{34}\text{SO}$  und  $(\text{CH}_3)_2\text{S}^{18}\text{O}$ . Die letztgenannte Substanz wurde von Frau E. SUTTER in unserem Labor präpariert, die restlichen Verbindungen von der Fa. Merck, Sharpe u. Dohme, Canada, gekauft und mehrfach gereinigt verwendet. Die zugehörigen 9 Spektren wurden im Frequenzbereich von 5,0 GHz bis 37,5 GHz vermessen. Die Messungen wurden an konventionellen Stark-Effekt-modulierten Spektrographen<sup>3-5</sup> durchgeführt. Die gemessenen und zugeordneten Linien enthalten die Tab. 1 a bis 1 i; die Absorptionslinien von DMSO-Normal und -D6 sind in <sup>1</sup> und <sup>2</sup> enthalten. Die aus den Absorptionslinien berechneten Rotationskonstanten<sup>6</sup> und Trägheitsmomente sind in Tab. 2 zusammengefaßt. Die Mes-

$J_{K-K+} - J'_{K'-K'+}$	$\nu_{\text{gem.}}$ MHz		$\nu_{\text{ber.}}$ MHz	$\Delta\nu$ kHz
3 <sub>21</sub> —3 <sub>12</sub>	6 090.729	hg, rk	6 090.845	— 116
4 <sub>31</sub> —4 <sub>22</sub>	6 239.83			
2 <sub>11</sub> —2 <sub>02</sub>	6 468.291	hg, rk	6 468.302	— 11
5 <sub>41</sub> —5 <sub>32</sub>	7 175.60			
2 <sub>21</sub> —2 <sub>12</sub>	8 610.713	hg, rk	8 610.679	34
3 <sub>31</sub> —3 <sub>22</sub>	9 871.139	hg, rk	9 871.162	— 23
5 <sub>32</sub> —5 <sub>23</sub>	9 949.44			
1 <sub>11</sub> —0 <sub>00</sub>	10 509.864	hg, rk	10 509.752	112
4 <sub>22</sub> —4 <sub>13</sub>	10 898.70			
4 <sub>41</sub> —4 <sub>32</sub>	11 566.92			
3 <sub>12</sub> —3 <sub>03</sub>	11 711.920	hg, rk	11 711.869	51
5 <sub>51</sub> —5 <sub>42</sub>	13 665.29			
2 <sub>12</sub> —1 <sub>01</sub>	18 149.305	hg, rk	18 149.277	27
2 <sub>21</sub> —1 <sub>10</sub>	23 889.795	hg, rk	23 889.730	65
3 <sub>22</sub> —2 <sub>11</sub>	31 529.157	hg, rk	31 529.256	— 99

Tab. 1 a. Absorptionslinien aus dem Rotationsspektrum von DMSO-D3  $\nu_{\text{T}}(\text{CH}_3)=0$ ,  $\nu_{\text{T}}(\text{CD}_3)=0$ . Gemessene Frequenzen  $\nu_{\text{gem.}}$ . Frequenzen nach dem Modell eines starren Kreisel  $\nu_{\text{ber.}}$ . Frequenzdifferenz  $\Delta\nu=\nu_{\text{gem.}}-\nu_{\text{ber.}}$ . hg: Linien wurden mit erhöhter Genauigkeit registriert (Frequenzfehler  $\leq 50$  kHz). rk: Linien wurden zur Berechnung der Rotationskonstanten benutzt.

\* Abkürzungen für obige Reihenfolge: DMSO-Normal, DMSO-D6, DMSO-D3, DMSO-D1, DMSO-C13, DMSO-S34, DMSO-O18.

<sup>1</sup> H. DREIZLER u. G. DENDL, Z. Naturforsch. **19 a**, 512 [1964].

<sup>2</sup> H. DREIZLER u. G. DENDL, Z. Naturforsch. **20 a**, 30 [1965].

<sup>3</sup> H. D. RUDOLPH, Z. Angew. Phys. **13**, 401 [1961].

<sup>4</sup> H. D. RUDOLPH u. H. SEILER, Z. Naturforsch. **20 a**, 1682 [1965].

<sup>5</sup> H. D. RUDOLPH, H. DREIZLER, A. L. JÄESCHKE u. P. WENDLING, Z. Naturforsch. **22 a**, 940 [1967].

<sup>6</sup> Programm H 9; Autor HERBERICH.