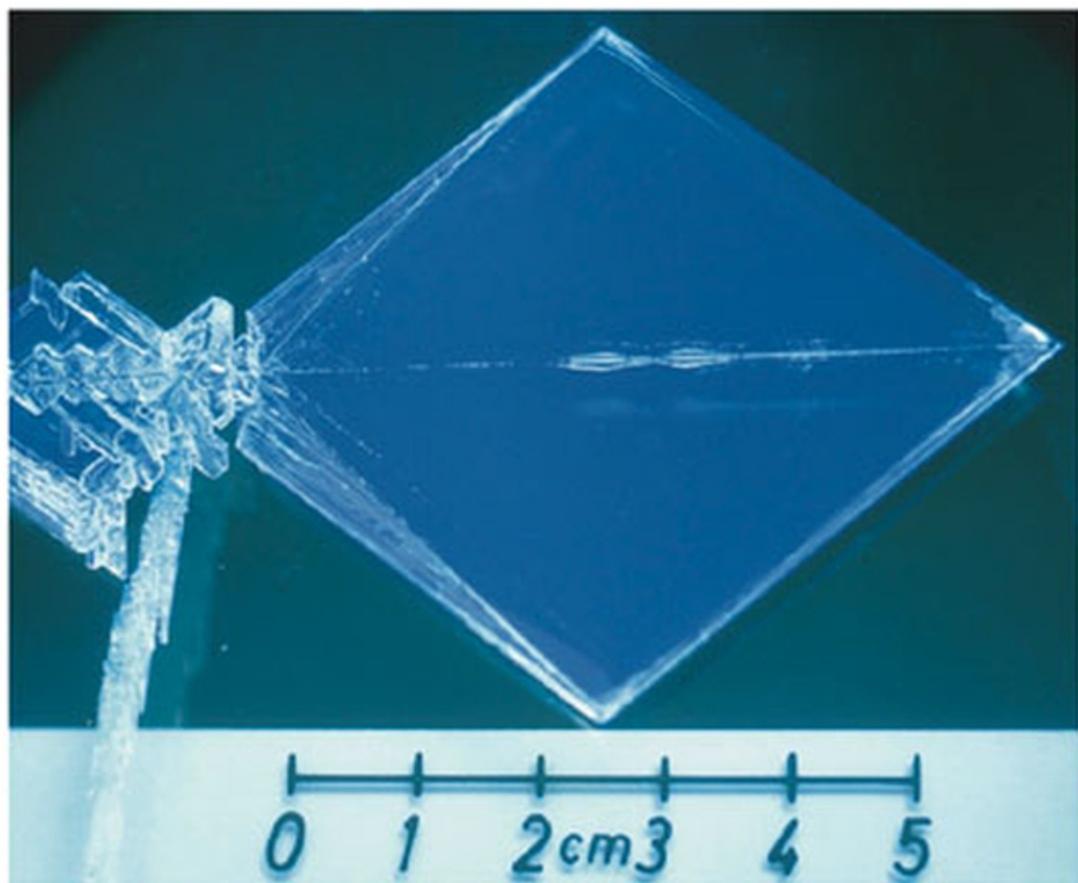


Markus Schworer  
Hans Christoph Wolf

WILEY-VCH

# Organische Molekulare Festkörper

Einführung in die Physik von  $\pi$ -Systemen





Markus Schwoerer  
Hans Christoph Wolf

**Organische Molekulare Festkörper**

Einführung in die Physik von  $\pi$ -Systemen



Markus Schwoerer, Hans Christoph Wolf

# Organische Molekulare Festkörper

Einführung in die Physik von  $\pi$ -Systemen



WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA

## **Autoren**

*Markus Schwoerer*  
Universität Bayreuth  
Lehrstuhl für Experimentalphysik II  
Gebäude: NW 1  
Universitätsstr. 30  
95447 Bayreuth  
e-mail: markus.schwoerer@uni-bayreuth.de

*Hans Christoph Wolf*  
Universität Stuttgart  
3. Physikalisches Institut  
Pfaffenwaldring 57  
70550 Stuttgart  
e-mail: H.C.Wolf@physik.uni-stuttgart.de

## **Umschlagabbildung**

Die Abbildung auf dem Umschlag zeigt einen Anthracen-Kristall. Mit freundlicher Genehmigung von Norbert Karl.

Das vorliegende Werk wurde sorgfältig erarbeitet. Dennoch übernehmen Autoren und Verlag für die Richtigkeit von Angaben, Hinweisen und Ratschlägen sowie für eventuelle Druckfehler keine Haftung.

## **Bibliografische Information Der Deutschen Bibliothek**

Die Deutsche Bibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über <<http://dnb.ddb.de>> abrufbar.

© 2005 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim

Alle Rechte, insbesondere die der Übersetzung in andere Sprachen vorbehalten. Kein Teil dieses Buches darf ohne schriftliche Genehmigung des Verlages in irgendeiner Form – durch Photokopie, Mikroverfilmung oder irgendein anderes Verfahren – reproduziert oder in eine von Maschinen, insbesondere von Datenverarbeitungsmaschinen, verwendbare Sprache übertragen oder übersetzt werden.

Printed in the Federal Republic of Germany  
Gedruckt auf säurefreiem Papier

**Satz** Steingraeber Satztechnik GmbH,  
Dossenheim  
**Druck** Strauss Offsetdruck GmbH,  
Mörtenbach  
**Bindung** Litges & Dopf Buchbinderei  
GmbH, Heppenheim

**ISBN-13** 978-3-527-40539-8

**ISBN-10** 3-527-40539-9

# Vorwort

Die Untersuchung der physikalischen Eigenschaften organischer Festkörper, insbesondere solcher, deren Bausteine konjugierte  $\pi$ -Elektronen-Systeme enthalten, ist in den letzten Jahrzehnten zu einem aktiven und attraktiven Teilgebiet der Festkörperphysik geworden und dies mit steigender Tendenz.

Hierfür gibt es mehrere Gründe. Zum einen ist es die Vielfalt von Eigenschaften, die es zum Teil bei den anorganischen Festkörpern nicht gibt. Dazu gehört zum Beispiel die Energieleitung durch Excitonen, also ohne Transport von Ladungen über größere Distanzen. Mit Hilfe der Chemie lassen sich diese Eigenschaften in weiten Grenzen variieren. Weiter verspricht man sich neue Anwendungsmöglichkeiten, etwa als Organische Farbbildschirme oder in einer neuartigen molekularen Elektronik, welche die auf anorganischen Halbleitern beruhende Elektronik erweitert und ergänzt. Schließlich sind organische Festkörper ein Bindeglied zwischen Physik und biologischer Physik. So hat etwa die organische Festkörperphysik wichtige Beiträge zur Aufklärung der Elementarprozesse der Photosynthese geleistet.

In den organischen Festkörpern herrscht eine Hierarchie der Kräfte: Es existieren sowohl die starken kovalenten intramolekularen chemischen Bindungen als auch die schwachen intermolekularen Van der Waals-Bindungen. Sehr viele charakteristische Eigenschaften der organischen Festkörper beruhen auf dem Wechselspiel dieser beiden unterschiedlich starken Kräfte.

Der Physikstudent erfährt im regulären Studiengang, das heißt in den Pflichtkursen davon sehr wenig, fast nichts. In etablierten Lehrbüchern der Festkörperphysik sind die organischen Festkörper nicht existent. Nur in Wahlpflichtvorlesungen oder in Spezialvorlesungen kann er darüber etwas lernen – wenn sie denn angeboten werden.

In diese Lücke zielt das vorliegende Buch. Es behandelt vor allem die Grundlagen der Physik organischer Festkörper und ist geschrieben für Studenten im Wahl- oder Spezialvorlesungsbereich und solche, die sich selber forschend in diesem Gebiet betätigen wollen. Darüber hinaus wendet es sich an alle Physiker, Physikochemiker und vielleicht auch Chemiker, die ihre Kenntnisse über Festkörper erweitern wollen. Vorausgesetzt werden Grundkenntnisse der Festkörperphysik, wie sie jeder Physikstudent in den Kursvorlesungen lernt. Was will das Buch bieten? Eine Einführung in die Grundlagen, Verweise auf ausführlichere Literatur bis hin zum Heranführen an Probleme der aktuellen Forschung ist beabsichtigt.

Organische Festkörperphysik ist ein sehr weites Gebiet. Man kann es in einem Einführungsbuch nur exemplarisch behandeln.

Wir konzentrieren uns auf  $\pi$ -Systeme. Daran kann man das meiste lernen, was in der organischen Festkörperphysik interessant ist und man findet von dort auch den Weg zu anderen Materialien. Als Molekülkristalle werden hier nicht nur Kristalle im engeren Sinne bezeichnet,

sondern auch die immer interessanter werdenden dünnen Schichten aus definiert orientierten Molekülen.

Wir Autoren haben über Jahrzehnte hinweg auf diesem Gebiet forschend gearbeitet. Wir bedanken uns bei den zahlreichen Studenten und Mitarbeitern, mit denen wir in diesem faszinierenden Teilgebiet der Festkörperphysik Neues erforschen konnten. Wir danken ferner Frau Christine Leinberger für die Reinschrift der vielfach umgearbeiteten Texte und Herrn Heinz Hereth für die Anfertigung zahlreicher Zeichnungen. Frau A. Tschörtner vom Verlag Wiley-VCH danken wir für ausgezeichnete Zusammenarbeit.

Bayreuth, Stuttgart,  
im Februar 2005

*Markus Schwoerer*  
*Hans Christoph Wolf*

# Inhalt

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
1.1	Was sind organische Festkörper? . . . . .	1
1.2	Was sind die besonderen Charakteristika organischer Festkörper? . . . . .	7
1.3	Ziele und Zukunftsaussichten . . . . .	14
	Literatur . . . . .	16
<b>2</b>	<b>Kräfte und Strukturen</b>	<b>17</b>
2.1	Kräfte . . . . .	17
2.1.1	Induktionskräfte . . . . .	18
2.1.2	Van der Waals-Kräfte . . . . .	19
2.1.3	Abstoßungskräfte . . . . .	21
2.1.4	Intermolekulare Potentiale . . . . .	22
2.1.5	Coulombkräfte . . . . .	24
2.2	Strukturen . . . . .	26
2.2.1	Kristalle aus nichtpolaren Molekülen . . . . .	26
2.2.2	Kristalle aus Molekülen mit polaren Substituenten . . . . .	31
2.2.3	Kristalle mit geringer Packungsdichte, Clathrate . . . . .	31
2.2.4	Kristalle aus Molekülen mit Ladungsübertragung, Radikalionensalze . . . . .	32
2.3	Polymereinkristalle: Diacetylene . . . . .	35
2.4	Dünne Schichten . . . . .	37
2.5	Anorganisch-organische Hybridkristalle . . . . .	42
	Literatur . . . . .	43
<b>3</b>	<b>Reinigung der Materialien, Zucht der Kristalle und Herstellung dünner Schichten</b>	<b>45</b>
3.1	Reinigung . . . . .	45
3.2	Höchste Reinheit . . . . .	49
3.3	Kristallzucht . . . . .	51
3.4	Mischkristalle . . . . .	57
3.5	Epitaxie, ultradünne Schichten . . . . .	58
	Literatur . . . . .	59
<b>4</b>	<b>Verunreinigungen und Fehlstellen</b>	<b>61</b>
4.1	Fremdmoleküle, Verunreinigungen, X-Fallen . . . . .	61
4.2	Strukturelle Defekte . . . . .	64

4.2.1	Punkt-Defekte . . . . .	64
4.2.2	Versetzungen . . . . .	65
4.2.3	Korngrenzen . . . . .	68
4.2.4	Dipolare Unordnung . . . . .	68
4.3	Charakterisierung und Analyse von Verunreinigungen . . . . .	69
4.4	Charakterisierung von Defekten . . . . .	70
	Literatur . . . . .	71
<b>5</b>	<b>Molekül- und Gitterdynamik in organischen Molekülkristallen</b>	<b>73</b>
5.1	Einleitung . . . . .	73
5.2	Intramolekulare Schwingungen . . . . .	75
5.3	Phononen . . . . .	76
5.3.1	Der Eigenvektor . . . . .	78
5.3.2	Der Wellenvektor . . . . .	79
5.3.3	Die Frequenzen $\Omega$ (K) . . . . .	80
5.3.4	Die Anregung . . . . .	80
5.4	Experimentelle Methoden . . . . .	81
5.4.1	Inelastische Neutronenstreuung . . . . .	81
5.4.2	Raman-Streuung und Infrarot-Absorption . . . . .	83
5.5	Die 12 externen Phononen des Naphthalin-Kristalls . . . . .	83
5.5.1	Dispersionskurven . . . . .	83
5.5.2	Druck- und Temperaturabhängigkeit . . . . .	87
5.6	Analytische Formulierung der Gitterdynamik in Molekülkristallen . . . . .	90
5.7	Phononen in anderen Molekülkristallen . . . . .	92
5.8	Behinderte Rotation und Diffusion . . . . .	96
5.8.1	Kernspinresonanz (NMR): Zweites Moment der Linienform und Spin-Gitter-Relaxation . . . . .	96
5.8.2	Benzol-Kristalle . . . . .	98
5.8.3	Methyl-Gruppen . . . . .	100
5.8.4	Diffusion . . . . .	103
	Literatur . . . . .	104
<b>6</b>	<b>Elektronische Anregungszustände, Excitonen, Energieleitung</b>	<b>107</b>
6.1	Einleitung . . . . .	107
6.2	Einige historische Bemerkungen: Unterschiede zwischen Spektren des Kristalls und des freien Moleküls . . . . .	108
6.3	Optische Anregungszustände im Kristall . . . . .	109
6.4	Davydov-Aufspaltung, Mini-Exciton . . . . .	116
6.5	Frenkel-Excitonen . . . . .	121
6.5.1	Excitonenzustände, Grundgleichungen . . . . .	122
6.5.2	Polarisation und Bandstruktur . . . . .	124
6.5.3	Kohärenz . . . . .	128
6.6	Charge-Transfer (CT-) Excitonen . . . . .	131

6.7	Oberflächen-Excitonen . . . . .	134
6.8	Excimere . . . . .	135
6.9	Excitonenprozesse, Energieleitung . . . . .	137
6.9.1	Sensibilisierte Fluoreszenz . . . . .	138
6.9.2	Verzögerte Fluoreszenz durch Triplett-Excitonen . . . . .	141
6.9.3	Excitonen-Prozesse . . . . .	144
6.10	Excitonenprozesse in anderen Systemen . . . . .	151
6.11	Ausblick . . . . .	154
	Literatur . . . . .	154
<b>7</b>	<b>Struktur und Dynamik von Triplett-Zuständen</b>	<b>157</b>
7.1	Einleitung und historische Bemerkungen . . . . .	157
7.2	Die Quantisierung des Spins in Triplett-Zuständen . . . . .	161
7.3	Dipol-Dipol-Wechselwirkung, Feinstruktur . . . . .	162
7.3.1	Nullfeld ( $B_0 = 0$ ) . . . . .	163
7.3.2	Zeeman-Aufspaltung ( $B_0 \neq 0$ ) . . . . .	168
7.3.3	Pulverspektren . . . . .	171
7.4	Mini-Excitonen . . . . .	173
7.5	Triplett-Excitonen . . . . .	179
7.5.1	Anthracen- und Naphthalin-Kristalle: zweidimensionale Triplett-Excitonen . . . . .	179
7.5.2	Dibromnaphthalin-Kristalle: kohärente, eindimensionale Triplett-Excitonen . . . . .	182
7.6	Optische Spin-Polarisation (OEP) . . . . .	184
7.7	Optische Kernspin-Polarisation (ONP) . . . . .	192
7.8	Ausblick . . . . .	194
	Literatur . . . . .	194
<b>8</b>	<b>Organische Halbleiter</b>	<b>197</b>
8.1	Historische Vorbemerkungen . . . . .	200
8.2	Leitfähigkeit und Beweglichkeit von fast freien Ladungsträgern . . . . .	203
8.3	Ladungsträger in Organischen Halbleitern: Polaronen, Haftstellen, Fallen . . . . .	208
8.4	Ladungsträgererzeugung und Ladungstransport: Experimentelle Methoden . . . . .	213
8.4.1	TOF-Methode: Gaußscher Transport . . . . .	213
8.4.2	Photogeneration von Ladungsträgern . . . . .	218
8.4.2.1	Intrinsische Ladungsträger-Trennung . . . . .	219
8.4.2.2	Extrinsische und bimolekulare Prozesse . . . . .	223
8.4.3	Kontakte, Injektion, Ejektion, Dunkelströme . . . . .	224
8.4.3.1	Vorbemerkungen und Definitionen . . . . .	225
8.4.3.2	Kontakte . . . . .	226
8.4.3.3	Ladungsträgerinjektion – Injektionsbegrenzte Ströme . . . . .	230
8.4.3.4	Dotierung – Ohmsche Ströme . . . . .	232

8.4.4	Raumladungsbegrenzte Ströme . . . . .	234
8.5	Ladungsträger-Beweglichkeiten in organischen Molekülkristallen: Experimentelle Ergebnisse und Bandstrukturen . . . . .	242
8.5.1	Band- oder Hüpfleitfähigkeit? . . . . .	243
8.5.2	Temperaturabhängigkeit und Anisotropie der Beweglichkeiten . . . . .	244
8.5.3	Feldstärke-Abhängigkeit . . . . .	247
8.5.4	Bandstrukturen . . . . .	251
8.5.5	Ladungsträger-Fallen . . . . .	256
8.6	Ladungstransport in ungeordneten organischen Halbleitern . . . . .	258
8.6.1	Das Bässler Modell . . . . .	261
8.6.2	Beweglichkeiten in hochgereinigten Schichten: Temperatur-, Feldstärke- und Zeitabhängigkeiten . . . . .	263
8.6.3	Binäre Systeme . . . . .	268
8.6.4	Diskotische Flüssigkristalle . . . . .	269
8.6.5	Stationäre Dunkelströme . . . . .	271
8.6.5.1	Ausgewählte experimentelle Ergebnisse . . . . .	271
8.6.5.2	Theorie der raumladungsbegrenzten Ströme in ungeordneten Schichten . . . . .	275
8.6.5.3	Analyse der ausgewählten experimentellen Ergebnisse . . . . .	279
	Literatur . . . . .	281
<b>9</b>	<b>Organische Kristalle mit hoher Leitfähigkeit</b>	<b>285</b>
9.1	Donator-Akzeptor-Systeme . . . . .	285
9.2	Starke CT-Komplexe, Radikalionensalze . . . . .	286
9.3	Das organische Metall TTF-TCNQ – Peierls-Übergang – Ladungsdichtewellen . . . . .	292
9.4	Andere Radikalionensalze und CT-Komplexe . . . . .	299
9.5	Radikalanionensalze des DCNQI . . . . .	301
9.6	Radikalkationensalze der Arene . . . . .	307
9.6.1	Gleichstromleitfähigkeit . . . . .	308
9.6.2	Röntgenstreuung . . . . .	311
9.6.3	Optisches Reflexionsspektrum . . . . .	311
9.6.4	Magnetische Suszeptibilität . . . . .	313
9.6.5	Spin-Resonanz der Leitungselektronen (ESR) . . . . .	316
9.6.6	Ladungsdichtewellen-Transport . . . . .	320
	Literatur . . . . .	323
<b>10</b>	<b>Organische Supraleiter</b>	<b>327</b>
10.1	Einleitung . . . . .	327
10.2	Weitgehend eindimensionale Ladungstransfer-Salze als Supraleiter, Bechgaard-Salze . . . . .	329
10.3	Quasi-zweidimensionale Ladungstransfer-Systeme als Supraleiter . . . . .	332
10.4	Die Natur des supraleitenden Zustandes in organischen Salzen . . . . .	335

10.5 Dreidimensionale Supraleitung in Fullerenverbindungen . . . . .	337
Literatur . . . . .	339
<b>11 Elektrolumineszenz und Photovoltaik</b>	<b>341</b>
11.1 Elektrolumineszenz: Organische Leuchtdioden (OLEDs) . . . . .	342
11.1.1 Historische Bemerkungen . . . . .	342
11.1.2 Das OLED-Prinzip . . . . .	344
11.1.3 Mehrschicht-OLEDs . . . . .	349
11.1.4 Elektrooptische Eigenschaften . . . . .	352
11.2 Photovoltaik: Organische photovoltaische Zellen . . . . .	356
11.2.1 Excitonen-Dissoziation . . . . .	357
11.2.2 Photovoltaische Kenngrößen . . . . .	359
11.2.3 CuPc/C <sub>60</sub> -Solarzellen . . . . .	361
Literatur . . . . .	365
<b>12 Auf dem Wege zu einer Molekularen Elektronik</b>	<b>367</b>
12.1 Was ist und was will Molekulare Elektronik? . . . . .	367
12.2 Moleküle als Schalter, Photochromie . . . . .	368
12.3 Molekulare Drähte . . . . .	371
12.4 Lichtinduzierte Phasenübergänge . . . . .	372
12.5 Molekulare Gleichrichter . . . . .	376
12.6 Molekulare Transistoren . . . . .	378
12.7 Molekulare Speicher . . . . .	382
Literatur . . . . .	384
<b>Anhang Farbtafeln</b>	<b>387</b>
<b>Sachverzeichnis</b>	<b>391</b>



# 1 Einleitung

Die Festkörperphysik ist erst in der Mitte des vorigen Jahrhunderts zu einer eigenständigen Disziplin der Physik geworden. Inzwischen hat sie sich zu deren größten und in mancher Hinsicht wichtigsten Teilbereich entwickelt. Vorher, in der ersten Jahrhunderthälfte, standen die Metalle im Vordergrund des Interesses. Zusammen mit der zunehmenden praktischen Bedeutung entwickelte sich das theoretische Verständnis dieser Materialien. In der zweiten Jahrhunderthälfte nahmen dann die anorganischen Halbleiter und die Supraleiter den Metallen ihren Spitzenplatz an Interesse in Forschung und Anwendung von neuen Materialien ab. Manches spricht dafür, dass nun im 21. Jahrhundert eine neue Gruppe von Materialien ähnlich interessant und wichtig wird: die organischen Festkörper.

Jedenfalls hat in jüngster Zeit in dem breiten Spektrum der Festkörperforschung die Untersuchung der physikalischen Eigenschaften der organischen Festkörper sehr an Bedeutung und an Interesse gewonnen. Die reiche Vielfalt dieser Verbindungen und die Möglichkeit, sie mit den Methoden der synthetischen organischen Chemie immer weiter zu modifizieren, geben Anlass zu großen Erwartungen in die Entwicklung neuer Materialien und neuer Anwendungen. Das aktuelle Interesse gilt in besonderem Maße Festkörpern aus denjenigen organischen Molekülen, die konjugierte  $\pi$ -Elektronensysteme enthalten. In diesem Buch wird eine Einführung in die Struktur sowie vor allem in die dynamischen, optischen, elektrischen und elektrooptischen Eigenschaften dieser Stoffgruppe gegeben und an ausgewählten Beispielen wird gezeigt, welche Bedeutung diesen Stoffen in der praktischen Anwendung zukommt.

Diese Einführung kann nur versuchen, die wichtigsten und für organische Festkörper besonders typischen Eigenschaften und Konzepte zu erläutern. Auch muss im Interesse der Kürze an vielen Stellen auf Details der experimentellen Methoden und der Theorien verzichtet werden. Die Referenzen zu den einzelnen Kapiteln sollen den Zugang zu einem intensiveren Verständnis erleichtern. Insbesondere soll aber – dies gilt für das ganze Buch – auf die wenigen ausführlichen Monographien zu diesem Gebiet verwiesen werden: [M1]–[M3].

## 1.1 Was sind organische Festkörper?

Moleküle oder deren Ionen (Molekülionen oder Radikationen) aus dem Bereich der Organischen Chemie, das heißt vereinfacht aus Verbindungen mit C-Atomen als wesentlichen Strukturelementen, sind im festen Zustand die Bausteine von Einkristallen, Polykristallen oder Gläsern. Dies sind die organischen Festkörper. Auch die Polymere in fester Phase gehören dazu. Wenn wir im Folgenden von organischen Festkörpern sprechen, dann verstehen wir unter diesem Oberbegriff vielerlei, aber in erster Linie diejenigen organischen Molekülkristalle,