

# 1 Einleitung



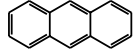
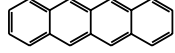
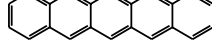
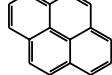
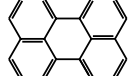
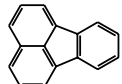
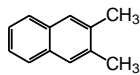
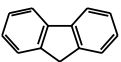
Die Festkörperphysik ist erst in der Mitte des vorigen Jahrhunderts zu einer eigenständigen Disziplin der Physik geworden. Inzwischen hat sie sich zu deren größten und in mancher Hinsicht wichtigsten Teilbereich entwickelt. Vorher, in der ersten Jahrhunderthälfte, standen die Metalle im Vordergrund des 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,

Molekül		Absorption
Benzol		254 nm
Naphthalin		311 nm
Anthracen		375 nm
Tetracen		471 nm
Pentacen		582 nm
Pyren		352 nm
Perylen		434 nm
Fluoranthen		356 nm
2,3-Dimethylnaphthalin		315 nm
Fluoren		

**Abbildung 1.1:** Molekülstrukturen einiger Polyacen-Moleküle mit den Wellenlängen der Bereiche der langwelligsten optischen Absorption in Lösung bei Raumtemperatur. Alle diese Moleküle besitzen ein konjugiertes  $\pi$ -Elektronensystem. Die Absorptionsbereiche verschieben sich mit wachsender Konjugationslänge zu längeren Wellenlängen. Viele der Moleküle sind Bausteine größerer Moleküle, z. B. von Dimeren, Oligomeren oder Polymeren oder Bausteine von Seitenketten in Polymeren oder auch Liganden an zentralen Metallionen.

Radikalkristalle, Charge-Transfer-Kristalle, dünne Schichten oder Schichtstrukturen und Polymere, die konjugierte  $\pi$ -Elektronensysteme in ihrem Gerüst enthalten, welches primär aus C-Atomen aufgebaut ist, oft jedoch auch N-, O-, S- oder Se-Atome enthält. Dazu gehören besonders aromatische Kohlenwasserstoffe und Alkene (Olefine) (Abb. 1.1), aber auch N-, O- oder S-haltige Heterozyklen wie Pyrrol, Furan, Thiophen, Chinoxalin und andere (Abb. 1.2). Auch  $C_{60}$  und damit verwandte Moleküle, wie die C-Nanoröhrchen sind hier zu erwähnen. Die Nanoröhrchen gehören jedoch nicht zu den Materialien, die in diesem Buch behandelt werden. Nur in Ausnahmefällen werden wir aliphatische Kohlenwasserstoffe behandeln, die natürlich auch organische Festkörper bilden, aber keine  $\pi$ -Elektronen sondern nur  $\sigma$ -Elektronen und noch stärker gebundene Elektronen enthalten.

Warum sind Moleküle mit  $\pi$ -Systemen in der organischen Festkörperphysik so besonders interessant? Die Elektronenkonfiguration des freien C-Atoms im Grundzustand ist  $1s^2 2s^2 2p^2$ . Dass C vierwertig ist, liegt daran, dass die Elektronenkonfigurationen im gebundenen C sich aus der Konfiguration  $1s^2 2s^2 2p^3$  herleiten. Aus der Molekülphysik wissen wir, dass eine sogenannte Doppelbindung zwischen zwei C-Atomen durch eine  $sp^2$ -Hybridisierung zustande kommt: Es

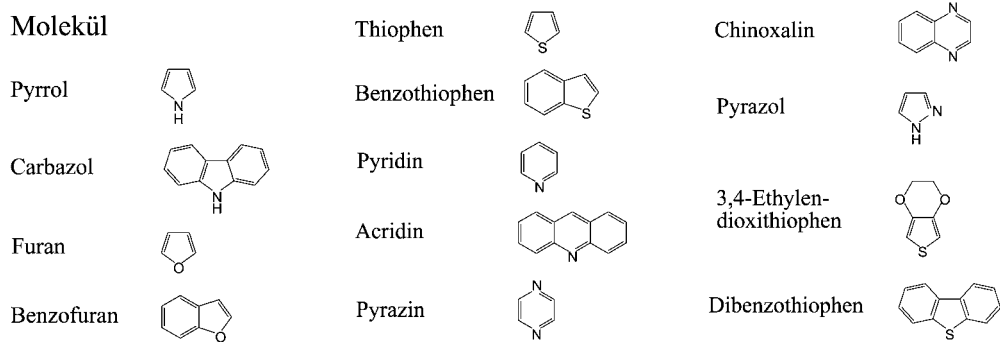


Abbildung 1.2: Einige charakteristische heterozyclische Moleküle.

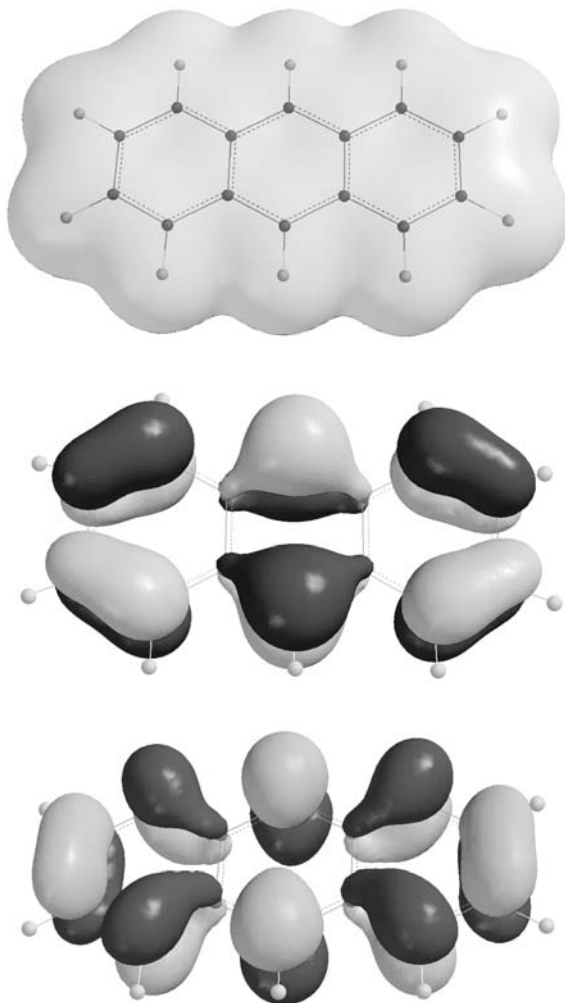


Abbildung 1.3: Oben: Gesamte Verteilung der  $\pi$ -Elektronen im elektronischen Grundzustand des Anthracen-Moleküls,  $C_{14}H_{10}$ . Der Rand wurde so gewählt, dass etwa 90 % der gesamten Elektronendichte erfasst sind. Mitte: Verteilung eines  $\pi$ -Elektrons im höchsten besetzten Molekülorbital (HOMO). Unten: Verteilung eines  $\pi$ -Elektrons im tiefsten nicht besetzten Molekülorbital (LUMO). Die Abbildung wurde freundlicherweise von M. Mehring zur Verfügung gestellt.

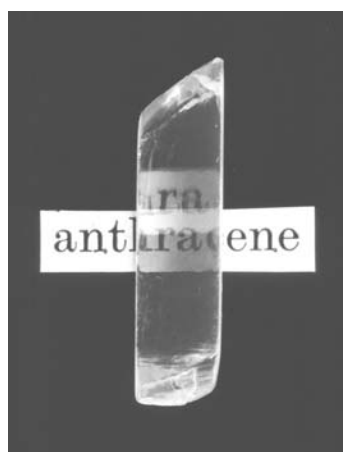
bilden sich aus einem s- und zwei p-Orbitalen drei entartete Orbitale, die koplanar und um jeweils  $120^\circ$  voneinander unterschieden sind. Chemische Bindungen dieser Orbitale heißen  $\sigma$ -Bindungen. Diese sind lokalisiert. Das vierte Orbital,  $p_z$ , bleibt unverändert und ist senkrecht zur Ebene der  $sp^2$ -Orbitale und damit zur Ebene der C-Atome orientiert.

$p_z$ -Orbitale benachbarter Orbitale überlappen sich. Das führt zu einer zusätzlichen Bindung, der sogenannten  $\pi$ -Bindung und zu einer delokalisierten Elektronendichte ober- und unterhalb der Ebene des Moleküls. Diese ist Knotenfläche für die  $\pi$ -Elektronendichte.

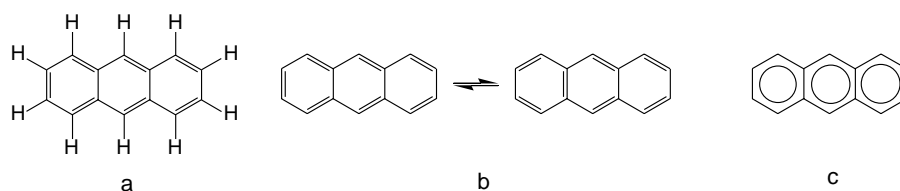
Abb. 1.3 zeigt die gesamte Elektronenverteilung in einem aromatischen Molekül, dem Anthracen. Außer der gesamten Elektronendichte sind in Abb. 1.3 auch zwei  $\pi$ -Orbitale gezeigt, nämlich das energetisch höchste, im Grundzustand besetzte (HOMO) und das energetisch tiefste, im Grundzustand nicht besetzte (LUMO).

Im Vergleich mit den  $\sigma$ -Elektronen ist der Beitrag der  $\pi$ -Elektronen zur Bindung des Moleküls also schwach. Organische Moleküle und Molekulkristalle mit konjugierten  $\pi$ -Elektronensystemen besitzen deshalb elektronische Anregungsenergien im Bereich von nur wenigen eV und absorbieren oder lumineszieren im sichtbaren, nahen infraroten oder nahen ultravioletten Spektralbereich. Dabei verschieben sich die elektronischen Anregungsenergien mit zunehmender Größe des konjugierten Systems zu kleineren Energien, siehe hierzu Abb. 1.1. Die niedersten elektronischen Anregungszustände sind Anregungen der  $\pi$ -Elektronen. Bei den organischen Radikalkristallen oder Charge-Transfer-Kristallen sind es ebenfalls die  $\pi$ -Elektronensysteme, die ionisiert sind. Auf deren Existenz beruhen die meisten der charakteristischen physikalischen Eigenschaften der organischen Festkörper, die in diesem Buch behandelt werden. Vor allem gehört dazu die intermolekulare Wechselwirkung, die Van der Waals-Wechselwirkung. Sie wird wesentlich durch die außen liegenden, leicht polarisierbaren und leicht anregbaren  $\pi$ -Elektronen bestimmt.

Diese zwischenmolekularen Kräfte, mit denen die Moleküle im festen Zustand zusammengehalten werden, sind bei den Molekulkristallen im allgemeinen schwach, verglichen mit den innermolekularen Kräften. Die Molekulkristalle heißen so, weil die Moleküle als solche im Kristall erhalten bleiben und damit sehr unmittelbar die physikalischen Eigenschaften dieser



**Abbildung 1.4:** Anthracen-Einkristall aus Bridgman-Kristallzucht, gespalten und poliert. Die Länge des Kristalls beträgt ca. 2 cm, die Dicke 1 cm. Bei der abgebildeten Blickrichtung  $c'$  erkennt man die ausgeprägte Doppelbrechung. Von N. Karl zur Verfügung gestellt [1]. Vgl. Farbtafel im Anhang.



**Abbildung 1.5:** Verschiedene gebräuchliche Darstellungen der Strukturformel von Anthracen ( $C_{14}H_{10}$ ). Die C-Atome werden immer, die H-Atome werden häufig weggelassen. Gelegentlich werden Strukturformeln ohne Bezeichnung der  $\pi$ -Elektronen, also ohne die doppelten Valenzstriche oder ohne die Kreise in zyklischen Molekülen verwendet. Das entspricht aber überhaupt nicht den Regeln.

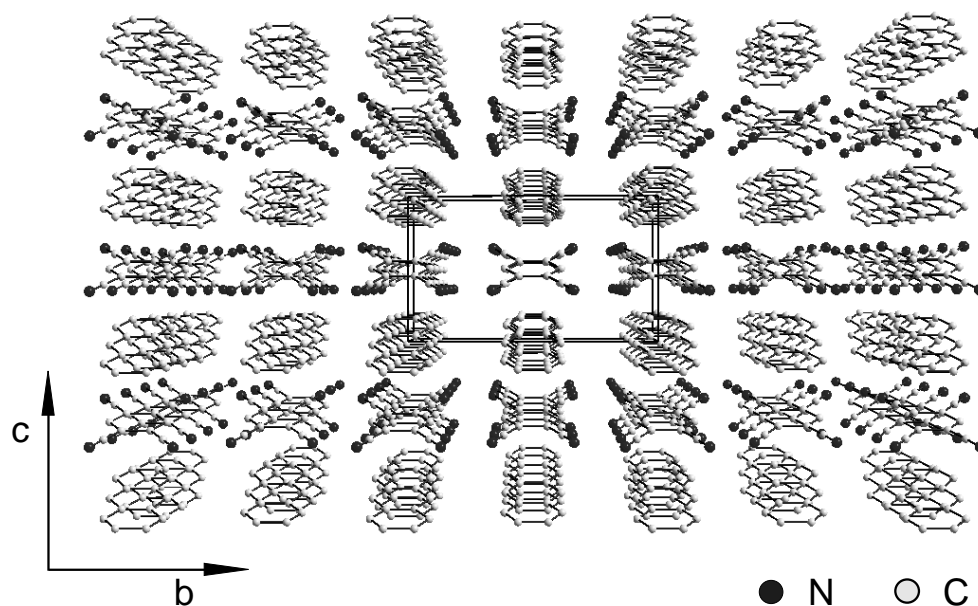
Stoffe bestimmen. Wie sich ein organischer Molekülkristall dem Auge darbieten kann, zeigt am Beispiel des Anthracens Abb. 1.4.

In der Festkörperphysik ist es häufig üblich und zweckmäßig, sich in der Grundlagenforschung auf die Untersuchung weniger Modellsubstanzen zu konzentrieren. Was man an diesen Substanzen lernt, versucht man dann auf die große Fülle ähnlicher, d.h. zur gleichen Klasse von Stoffen gehöriger Substanzen zu übertragen. Eine Übersicht zu den wichtigsten Stoffklassen, die in diesem Buch behandelt werden, gibt Tab. 1.1.

Wohl am besten festkörperphysikalisch untersucht sind die Kristalle einfacher **aromatischer Kohlenwasserstoffe** wie Anthracen oder Naphthalin. Die Strukturformel von Anthracen ist in Abb. 1.5 in verschiedenen üblichen Versionen dargestellt. Für die **Aliphaten** nehmen wir

**Tabelle 1.1:** Organische Molekülkristalle und Festkörper, wichtige Stoffklassen und in diesem Buch behandelte charakteristische Beispiele.

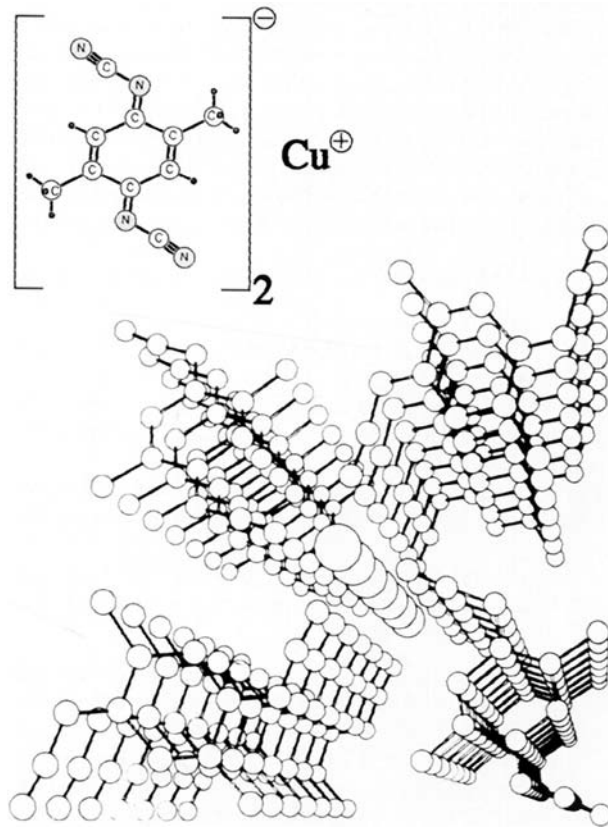
Stoffklasse	Beispiele	Abbildung
Aliphatische Kohlenwasserstoffe	<i>n</i> -Octan	2.9
Aromatische Kohlenwasserstoffe	Naphthalin, Anthracen	1.1, 1.3, 1.4, 2.10, 3.8
Donator-Akzeptor-Komplexe schwach, unpolar im Grundzustand	Anthracen-Tetracyanobenzol (TCNB)	1.6
Donator-Akzeptor-Komplexe stark, polar im Grundzustand	Tetrathiafulvalen- Tetracyanoquinodimethan (TTF-TCNQ)	2.8, 2.17
Radikalionensalze	$Cu^+(DCNQI)_2^-$ $(Fa)_2^+PF_6^-$ $C_{60}^-(TDAE)^+$	1.7, 1.8, 2.18
Polymere niedermolekulare Schichten	poly(para-Phenylvinyl) (PPV)	11.5 11.4
Polymereinkristalle	poly(Diacetylen) (TS6)	1.10, 1.11



**Abbildung 1.6:** Kristallstruktur des schwachen Donator-Akzeptor-Kristalls Anthracen-Tetracyanobenzol (TCNB). Man erkennt, dass sich die beiden Komponenten in parallelen Ebenen abwechseln. Die CN-Gruppen sind durch dunkle Darstellung gekennzeichnet. Kristallstruktur monoklin,  $a = 9,528 \text{ \AA}$ ,  $b = 12,779 \text{ \AA}$ ,  $c = 7,441 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 92,39^\circ$ .

$n$ -Oktan als Modellsubstanz. Hier liegen die optisch anregbaren Zustände bei wesentlich höheren Quantenenergien als bei den Aromaten, da es hier keine  $\pi$ -Elektronen gibt. Wir werden auf sie in diesem Buch nur wenig eingehen.

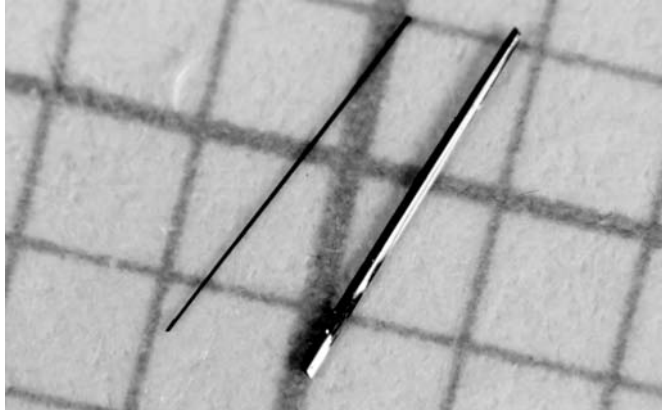
Eine weitere wichtige Stoffklasse sind die **Donator-Akzeptor-Komplekxkristalle**. Sie bestehen aus zwei Partnern in stöchiometrischem Verhältnis, von denen der eine auf den anderen Ladung überträgt. Wenn die Ladungsübertragung erst in einem elektronisch angeregten Zustand erfolgt, spricht man von schwachen D-A-Kristallen. Ein gutes Beispiel hierfür ist das Anthracen-Tetracyanobenzol (TCNB) (Abb. 1.6). Der Kristall ist sandwichartig aus Ebenen aufgebaut, die abwechselnd aus Donator- und aus Akzeptor-Molekülen bestehen. Bei den starken D-A- oder **Charge-Transfer-Komplexen** wie bei der Verbindung TTF:TCNQ und bei den **Radikalionensalzen** existiert die Ladungsübertragung bereits im elektronischen Grundzustand. Als Beispiele zeigen Abb. 1.7 die Kristallstrukturen des Radikalanionensalzes  $\text{Cu}^+(\text{DCNQI})_2^-$  und Abb. 1.8 eine Photographie von Kristallen des Radikalkationensalzes  $(\text{Fa})_2^+\text{PF}_6^-$ . Diese Kristalle sind nicht durchsichtig wie die Molekülkristalle, sondern sehen eher wie ein Metall aus, denn sie reflektieren sichtbares Licht breitbandig und stark. Ein Beispiel für organische Moleküle in Form **epitaktischer dünner Filme** zeigt Abb. 1.9. Schließlich zeigen die Abb. 1.10 die Kristallstruktur und Abb. 1.11 eine Photographie einiger Kristalle eines Vertreters der makroskopischen **Polymer-Einkristalle** der poly-Diacetylene. Diese, die nicht kristallinen Polymere und die niedermolekularen Aufdampfschichten, sind die wichtigsten Stoffklassen, die wir als organische Festkörper in den folgenden Kapiteln behandeln wollen.



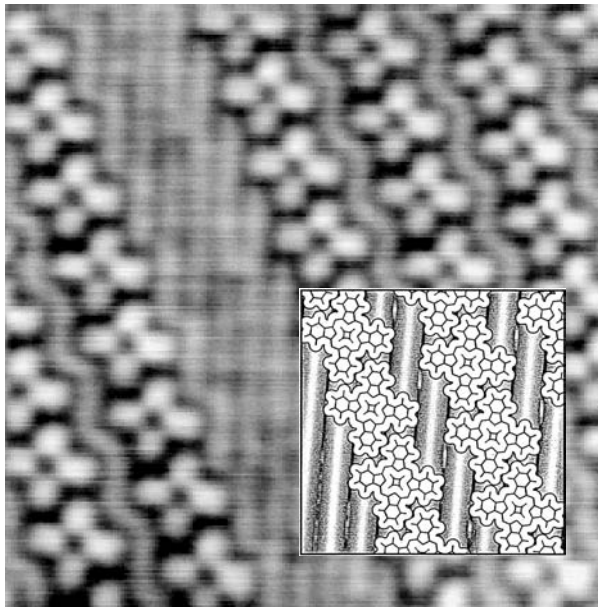
**Abbildung 1.7:** Unten: Kristallstruktur des Radikal-Anionen-Kristalls 2.5-Dimethyl-Dicyanochinon-Diimin,  $\text{Cu}^+(\text{DCNQI})_2^-$ . Man erkennt in der Mitte eine Kette von Cu-Ionen, die jedoch nicht für die metallähnliche Leitfähigkeit verantwortlich sind sowie vier Stapel des organischen Partners. Längs dieser Stapel erfolgt die elektrische Leitung. Über CN-Gruppen zum zentralen Cu sind die Stapel miteinander verbunden, so dass die Eindimensionalität reduziert ist. Im Molekülschema (oben) sind die H-Atome als Punkte gekennzeichnet. Die Kristallstruktur ist tetragonal mit  $a = 21,613 \text{ \AA}$ ,  $c = 3,883 \text{ \AA}$ . Die DCNQI-Moleküle sind gegen die Stapelachse, die  $c$ -Richtung, um  $\phi = 33,8^\circ$  geneigt. Der senkrechte Ebenenabstand zwischen ihnen beträgt  $\alpha = 3,18 \text{ \AA}$ . Das Radikal-anionen-Salz wächst durch Elektrokristallisation aus einer Lösung in Acetonitril, die DCNQI und Cu I enthält. Nach [2].

## 1.2 Was sind die besonderen Charakteristika organischer Festkörper?

In Festkörpern kann man vier wesentliche Typen von Bindungen unterscheiden: Die Ionenbindung, die metallische Bindung, die kovalente Bindung und die Van der Waals-Bindung. Dazu kommt in seltenen Fällen die Wasserstoffbrückenbindung, die allerdings in Bio-Makromolekülen besonders wichtig ist.

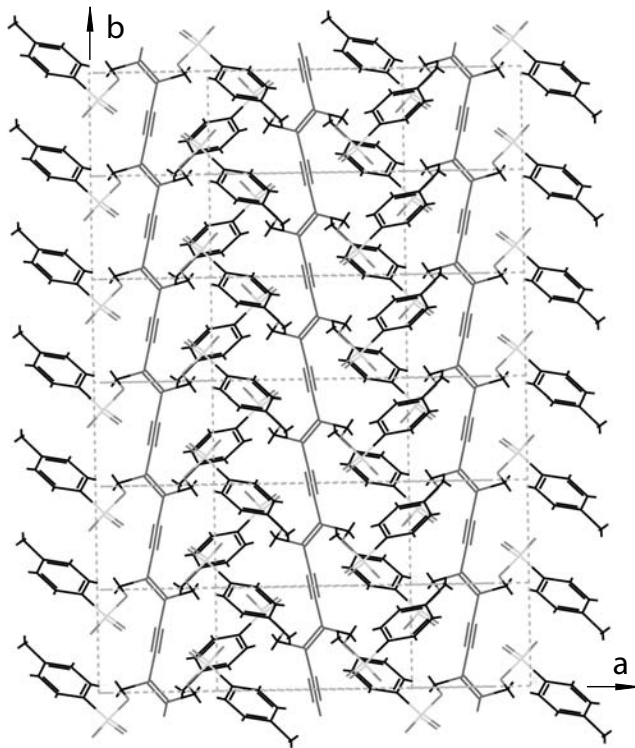


**Abbildung 1.8:** Zwei Kristalle des Radikalkationensalzes (Di-Fluoranthen) Hexafluorosphat  $(\text{Fa})_2^+\text{PF}_6^-$ . Die rechte Oberfläche des rechten Kristalls ist so orientiert, dass sie das Licht der von rechts kommenden Beleuchtungsquelle reflektiert. Der Reflex ist wegen der hohen Leitfähigkeit des Kristalls entlang der langen Kristallachse (**a**, siehe Abb. 2.18) metallisch. Raster:  $1\text{ mm}^2$ . Vgl. Farbtafel im Anhang.

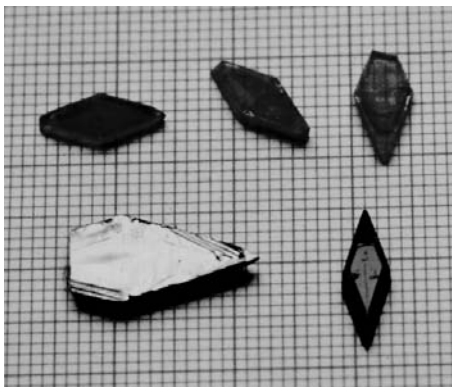


**Abbildung 1.9:** Cu-Phthalocyanin-Moleküle auf einer  $\text{MoSe}_2$ -Oberfläche, Aufnahme mit dem Raster-Tunnel-Mikroskop. Der Bildausschnitt hat die Dimensionen  $10\text{ nm} \times 10\text{ nm}$ . Das Bildfenster zeigt die Molekülstruktur im gleichen Maßstab. Nach [3].





**Abbildung 1.10:** Kristallstruktur des makroskopischen poly-Diacetylen-Einkristalls para-Toluylsulfonyloximethylen (p-TS6). Projektion auf die kristallographische (ab)-Ebene des monoklinen Kristalls ( $a = 14,993 \text{ \AA}$ ,  $b = 4,910 \text{ \AA}$ ,  $c = 14,936 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 118,14^\circ$  bei  $T = 295 \text{ K}$ ). Parallel zur zweizähligen b-Achse sind die kovalent gebundenen Kohlenstoffketten mit periodischen Doppel-Einfach-Dreifach-Einfach-Bindungen orientiert. Sie tragen ein konjugiertes  $\pi$ -Elektronensystem. Die Seitengruppen sind kovalent an die Kette gebunden. Die Bindung zwischen den Ketten ist eine Van der Waals-Bindung. Die Einheitszelle enthält zwei verschieden orientierte Monomereinheiten. Nach [4].



**Abbildung 1.11:** Unten: Zwei Einkristalle des Polydiacetylen paratoluyl-sulfonyl-oximethylen-Diacetylen (TS6). Oben: Drei Monomerkristalle. Beleuchtung mit linear polarisiertem Licht. Die Polarisationsrichtung des Lichts ist waagrecht, die Polymerkettenachse  $b$  ist parallel zur langen Achse der Kristalle orientiert. Die Polymerkristalle reflektieren stark (unten links), wenn das Licht parallel und fast nicht (unten rechts), wenn das Licht senkrecht zur Polymerkettenachse polarisiert ist. Die Monomerkristalle enthalten schon einen kleinen Anteil an polymerisierten Ketten und sind deshalb undurchsichtig (oben links), wenn das Licht parallel, aber durchsichtig (oben rechts), wenn das Licht senkrecht zur  $b$ -Achse orientiert ist. Vgl. Farbtafel im Anhang.

Die **Ionenbindung** resultiert aus der langreichweitigen Coulomb-Anziehung zwischen entgegengesetzt geladenen Ionen. Typischer Vertreter dieses Bindungstyps ist das Natriumchlorid. Ionisch gebundene Festkörper haben im Allgemeinen einen relativ hohen Schmelzpunkt, sind spröde und jedenfalls bei tieferer Temperatur schlechte elektronische Leiter (Isolatoren). Die **metallische Bindung** beruht ebenfalls hauptsächlich auf der Coulomb-Wechselwirkung. Dabei sind ein Teil der negativen Ladungen, die Leitungs-Elektronen, delokalisiert und mehr oder weniger frei beweglich. Die elektrische Leitfähigkeit ist ebenso wie das Reflexionsvermögen hoch, der Schmelzpunkt ist ebenfalls relativ hoch. Die **kovalente Bindung** beruht darauf, dass benachbarte Atome im Festkörper gemeinsame Elektronen – die Bindungselektronen – besitzen. Zu diesem Bindungstyp gehören die anorganischen Halbleiter wie Si oder Ge. Diese Festkörper sind Halbleiter und haben im reinen Zustand typischerweise eine geringe elektronische Leitfähigkeit und einen hohen Schmelzpunkt. Sie sind hart und spröde. Auch die Polymerketten werden durch die starke kovalente Bindung zwischen den Atomen in den Ketten zusammengehalten. Die **Van der Waals-Bindung** ist schließlich in erster Linie verantwortlich für den Zusammenhalt molekularer Festkörper und deshalb für dieses Buch besonders wichtig. Sie beruht auf schwachen elektrischen Dipol-Kräften zwischen neutralen Molekülen mit vollbesetzten Molekülorbitalen, also Molekülorbitalen, die weder eine Ionenbindung noch eine kovalente Bindung noch eine metallische Bindung bilden können. Molekulare Festkörper, die nur aus einer Molekülsorte, z. B. aus Anthracen-Molekülen bestehen, besitzen eine reine Van der Waals-Bindung. Sie haben meistens eine kleine elektronische Leitfähigkeit, sind verhältnismäßig weich und haben einen vergleichsweise niederen Schmelzpunkt.

Die Van der Waals-Bindung ist besonders im Vergleich zur kovalenten Bindung schwach und hat eine sehr kurze Reichweite. Deshalb bleiben die Eigenschaften der einzelnen Moleküle in allen **unpolaren organischen Festkörpern** sehr viel stärker erhalten als das für die Bausteine bei den anderen Stoffklassen der Fall sein kann. In aller erster Näherung kann ein Molekülkristall als **Orientiertes Gas** verstanden werden. Dies bedeutet, dass der Festkörper die Moleküle nur in festen Positionen hält, ohne diesen (den Molekülen) Anlass zu grundlegend neuen physikalischen Eigenschaften zu geben. So bleiben etwa die molekularen Abmessungen und die charakteristischen intramolekularen Schwingungsfrequenzen wenig verändert gegenüber denen des freien Moleküls, weil die innermolekularen Kräfte dominieren. Andere Eigenschaften wie Energie- und Ladungstransport werden dagegen erst durch die zwischenmolekularen Kräfte ermöglicht und deshalb von diesen maßgeblich bestimmt.

Ein markantes Maß für die zwischenmolekularen Kräfte ist die maximale Frequenz  $\nu$  der Gitterschwingungen (optische Phononen). Sie beträgt in einem typischen organischen Molekülkristall 3,5 THz, im Si dagegen 14 THz. Damit wird der Unterschied in den Boltzmann-Faktoren  $\exp(-h\nu/kT)$  für die thermische Besetzung von Phononenzuständen, die bei vielen Festkörpereigenschaften eine maßgebliche Rolle spielen, zwischen organischen und anorganischen Festkörpern schon bei Zimmertemperatur groß und bei tiefer Temperatur sehr groß (Tab. 1.2).

In Tab. 1.3 werden eine Anzahl physikalischer Eigenschaften der Kristalle Anthracen und Germanium miteinander verglichen. Besonders wichtig erscheint die geringere Bindungsenergie, der niedrigere Schmelzpunkt und die höhere Kompressibilität von Anthracen im Vergleich mit dem kovalent gebundenen anorganischen Halbleiter. Die schwache zwischenmolekulare Wechselwirkung führt darüber hinaus zu einer großen Variationsmöglichkeit bei den Kristallstrukturen und bei strukturbedingten Eigenschaften in Abhängigkeit von Zustandsgrößen wie

**Tabelle 1.2:** Besetzungswahrscheinlichkeiten für die Phononen mit der höchsten Frequenz  $\nu$  in einem typischen Molekülkristall verglichen mit Si.

T/K	$\exp(-h\nu/kT)$	
	$\nu = 3,5$ THz (Naphthalin)	$\nu = 14$ THz (Si)
300	0,57	0,11
100	0,19	$1,2 \cdot 10^{-3}$
30	$3,7 \cdot 10^{-3}$	$1,8 \cdot 10^{-10}$
4.2	$2,8 \cdot 10^{-18}$	

Druck und besonders Temperatur, sowie von äußeren elektromagnetischen Feldern und Wellen wie insbesondere UV-, sichtbare und IR-Strahlung.

**Polare organische Festkörper**, etwa die in 1.1 erwähnten Radikalionensalze werden zusätzlich zur Van der Waals-Bindung auch durch die Ionenbindung gebunden. Weil Moleküle größer als Atome sind, sind die Abstände zwischen positiver und negativer Ladung größer und deshalb ist die Ionenbindungsenergie in molekularen Ionenkristallen in der Regel kleiner als in anorganischen Salzen. Sie bestimmt jedoch oft die Kristallstruktur. Elektrisch hochleitfähige molekulare Kristalle, z.B.  $\text{Cu}(\text{DCNQI})_2$  oder  $(\text{Fa})_2\text{PF}_6$  besitzen darüber hinaus auch einen metallischen Beitrag zur Kristallbindung.

**Tabelle 1.3:** Vergleich physikalischer Eigenschaften von Anthracen- und Germanium-Kristallen. Nach Pope und Swenberg, sowie nach S. M. Sze, Physics of Semiconductor Devices, John Wiley and Sons, New York 1981.

Eigenschaft	Germanium	Anthracen
Atomgewicht	72.63	178.22
Schmelzpunkt / ° C	937	217
Dichte / ( $\text{g cm}^{-3}$ )	5.3	1.28
Dichte / Moleküle pro $\text{cm}^3$	$4.42 \times 10^{22}$	$0.42 \times 10^{22}$
Kristallstruktur	Diamant-Struktur	monoklin
Gitterkonstante* / Å	5.66	6.04–11.16
Volumen-Kompressibilität / ( $\text{cm}^2/\text{dyn}$ )	$1.3 \times 10^{-12}$	$9 \times 10^{-12}$
Dielektrizitätskonstante* (statisch)	16	3.2
Elektronische Bandlücke $E_g$ (bei $T = 300$ K)/eV	0.66	4.0
Vakuum-Ionisationsenergie $I_e$ /eV	4.8	5.8
Elektronen-Beweglichkeit* } (bei $T = 300$ K)/ Löcher-Beweglichkeit* } ( $\text{cm}^2/\text{Vs}$ )	3800 1800	} $\approx 1$
Thermischer Ausdehnungskoeffizient* / $\text{K}^{-1}$	$6.1 \cdot 10^{-6}$	$140 \cdot 10^{-6}$
Spezifische Wärme (bei $T = 300$ K)/(J/g K)	0.31	1.30
Longitudinale Schallgeschwindigkeit**/(cm/s)	$9,4 \cdot 10^5$	$3,4 \cdot 10^5$

\* Diese Werte sind in Molekülkristallen anisotrop. Die angegebenen Werte gelten für eine bestimmte Richtung (siehe entsprechende Kapitel).

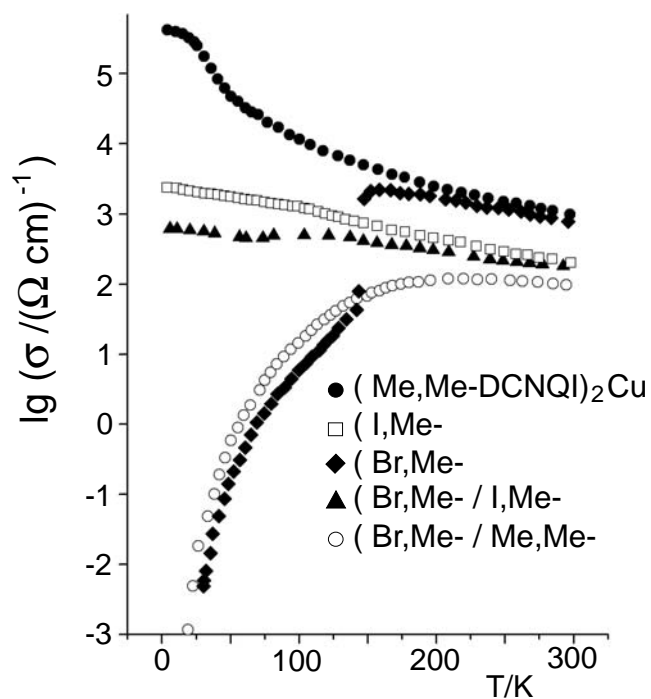
\*\* Jeweils in [100]-Richtung

Es sind gerade diejenigen Festkörpereigenschaften, die auf der relativ schwachen gegenseitigen Bindung der Moleküle im Kristall beruhen, die organische Festkörper so interessant machen. Davon handelt dieses Buch.

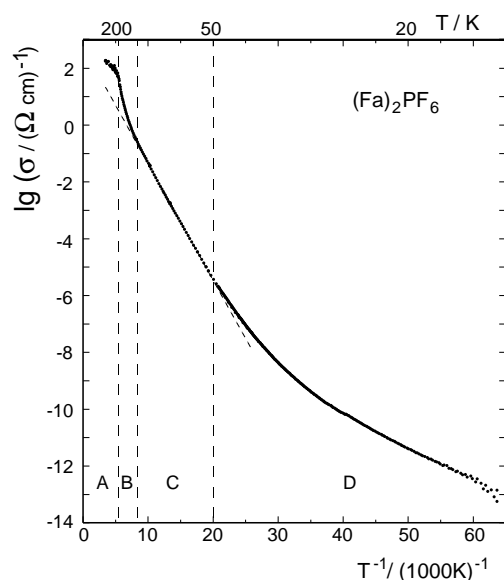
Es gibt eine ganze Reihe von Eigenschaften und Problemen, die organische Molekülkristalle in charakteristischer Weise von anderen Festkörpern unterscheiden und sie zu reizvollen Objekten in der Festkörperphysik machen. Wir wollen hier einige kurz aufzählen. Mehr dazu wird sich in den späteren Kapiteln finden.

Zunächst die **Oberflächen**: Wegen der kurzen Reichweite der Wechselwirkungskräfte kann man leichter als bei anderen Kristallen Ober- und Grenzflächen hoher Qualität, mit wenig Defekten oder Fremdmolekülen erzeugen.

Dann der **Transport elektrischer Ladung**: Bei den organischen Festkörpern gibt es Isolatoren, Halbleiter, metallische Leitfähigkeit und Supraleiter. Für den Festkörperphysiker ist es eine große Herausforderung, zu verstehen, wie sich diese enorme Spanne im Leitfähigkeitsverhalten aus der molekularen und der kristallinen Struktur erklären lässt. Abb. 1.12 zeigt zur Illustration die elektrische Leitfähigkeit einiger Radikalanionensalze des DCNQI. Die Messwerte erstrecken sich bei nur geringer Variation des Moleküls über mehr als 8 Zehnerpotenzen. Zudem ist die elektrische Leitfähigkeit organischer Kristalle im Allgemeinen sehr anisotrop: Viele Radikalanionensalze sind bezüglich ihrer elektrischen Leitfähigkeit hoch eindimensional. Damit eng verbunden ist die Peierls-Instabilität. Bei diesem Phasenübergang wird der metallisch leitfähige Kristall bei Abkühlung unter die Phasenübergangstemperatur  $T_p$  zu einem Halbleiter. Abb. 1.13 zeigt die spezifische elektrische Leitfähigkeit des Radikalkationensalzes  $(\text{Fa})_2\text{PF}_6$ , die sich in dem relativ kleinen Temperaturbereich um 14 Zehnerpotenzen ändert.



**Abbildung 1.12:** Temperaturabhängigkeit der spezifischen elektrischen Leitfähigkeit  $\sigma$  einiger  $\text{Cu}^+$   $(\text{DCNQI})_2^-$  Radikalanionensalze mit unterschiedlichen Substituenten am DCNQI-Molekül (vgl. Abb. 1.7). Me bedeutet eine Methyl-Gruppe, I und Br eine I- oder Br-Gruppe, siehe dazu das Bild der Kristallstruktur Abb. 1.7. Die Kristallstruktur ist in allen Fällen sehr ähnlich. Das Leitungsverhalten reicht vom organischen Metall auch hinab bis zu tiefsten Temperaturen (oberste Kurve) bis zum Metall-ähnlichen Halbleiter (die beiden untersten Kurven, eine davon gehört zu einer Legierung). Siehe dazu Details in Abschn. 9.5.



**Abbildung 1.13:** Temperaturabhängigkeit der spezifischen elektrischen Leitfähigkeit  $\sigma$  des Radikalkationen-Salzes  $(\text{Fa})_2^+\text{PF}_6^-$  (vgl. Abb. 1.8). Fa bedeutet Fluoranthen (Abb. 1.1). Bei  $T_p = 182\text{ K}$  zeigt der Kristall einen strukturellen Phasenübergang (Peierls-Übergang). Bei  $T > T_p$  verhält er sich fast wie ein Metall, bei  $T < T_p$  ist er ein Halbleiter. Im Bereich zwischen 300 K und 20 K variiert die elektrische Leitfähigkeit um 14 Größenordnungen. Die Temperaturbereiche A, B, C und D kennzeichnen vier verschiedene Mechanismen der elektrischen Leitfähigkeit. Im Bereich A ( $T > T_p$ ) ist die Leitfähigkeit eindimensional metallisch mit starken Fluktuationen zwischen Metall und Halbleiter. Im Bereich B ( $T < T_p$ ) ist der Kristall ein Halbleiter mit temperaturabhängiger Aktivierungsenergie. Im Bereich C ist die Aktivierungsenergie konstant. Im Bereich D ist die Leitfähigkeit des Halbleiters durch thermische Aktivierung von Ladungsträgern aus Defekten bestimmt. Siehe dazu Details Abschn. 9.6.

Besonders interessant sind die Stoffe ferner wegen ihrer großen **Variabilität**. Konkret bedeutet das, dass die physikalischen Eigenschaften in oft sehr kleinen Stufen durch verhältnismäßig geringfügigen chemischen Umbau verändert werden können. Der organische Chemiker kann dazu Moleküle mit vielfältig verschiedenen Eigenschaften in fast unendlicher Variation herstellen. Kann man dieses Angebot der Chemie auch in der Physik ausnützen, kann man Kristalle mit gewünschten Eigenschaften gewissermaßen nach Maß synthetisieren? Kann man also dem Chemiker sagen, welches Molekül er synthetisieren soll, damit ein neuer Halbleiterkristall entsteht, oder wie man Moleküle aufzubauen hat, damit man einen neuen Supraleiter mit hohem Sprungpunkt erhält? Damit sind bereits zwei der Fragenkomplexe genannt, die in der Festkörperphysik organischer Molekülkristalle aktuell sind. Bei solchen Problemen steht oft auch die Frage nach einer möglichen technischen Anwendung im Hintergrund.

Eine besonders wichtige und charakteristische Eigenschaft von Molekülkristallen ist die Existenz von **Excitonen-Zuständen**, teilweise mit langer Lebensdauer. Darunter versteht man neutrale elektronische Anregungszustände mit einer Anregungsenergie, die kleiner ist als die Energie zur Anregung eines Elektrons aus dem Valenzband in das Leitungsband, also zur Anre-

gung eines dissoziierten Elektron-Loch-Paars. Man spricht auch von einer Anregung unterhalb des Leitungsbandes. In der Regel ist die Anregungsenergie von Excitonen in Molekülkristallen so viel kleiner als die Energie zur Erzeugung eines nicht gebundenen Elektron-Loch-Paars, also eines freien Elektrons im Leitungsband und eines freien Defektelektrons im Valenzband, dass eine thermische Ionisation der Excitonen auch bei Zimmertemperatur nicht erfolgt. Wenn die Quantenenergie der Photonen nicht zu groß ist, erzeugt die Photo-Anregung in Molekülkristallen also nicht freie Ladungsträger, sondern gebundene Elektron-Lochpaare, bei denen der Abstand zwischen Elektron und Loch klein ist im Vergleich zum Elektron-Loch-Abstand der als Wannier-Excitonen bezeichneten Anregungszustände unterhalb des Leitungsbands in den anorganischen Halbleitern. In erster Näherung sind die Excitonen in Molekülkristallen molekulare Anregungszustände, die im Kristall beweglich sind. Sie heißen Frenkel-Excitonen und können zur Speicherung und zur Übertragung elektronischer Anregungsenergie, also zum Energietransport, benutzt werden. Molekülkristalle können hier als Modellsustanzen zur Untersuchung von Energieleitungsprozessen in Polymeren und besonders auch in biologischen Systemen dienen. Die Photosynthese, der Sehprozess und Fragen der molekularen Genetik sind hier zu nennen.

Interessant sind die organischen Festkörper auch als hoch nichtlinear optische Materialien sowie als hoch- und nichtlinear polarisierbare **Dielektrika**, als **Elektrete**, als **Ferroelektrika** und als **Photoelektrete**. In Elektreten herrscht infolge gleicher Ausrichtung von permanenten Dipolmomenten der Bausteine eine makroskopische Polarisation, der Festkörper hat ein positives und ein negatives Ende. In Photoelektreten wird dieser Zustand erst durch Lichtanregung und in Ferroelektrika durch ein äußeres statisches elektrisches Feld geschaffen. Man benutzt diese Eigenschaft organischer Stoffe in Kopierern. In der Strahlenphysik benutzt man organische Kristalle wie Anthracen wegen ihrer hohen Fluoreszenz-Quantenausbeute und wegen kurzer Abklingzeiten als **Szintillator-Kristalle**.

Schließlich braucht der Festkörperphysiker die Molekülkristalle, wenn er bestimmte Kapitel der Festkörperphysik theoretisch und experimentell besser verstehen will. Kleine intermolekulare Bindungskräfte, elektrische Leitung bei sehr kleiner Bandbreite, hohe Anisotropie im elektrischen, optischen und magnetischen Verhalten mit eindimensionaler Leitfähigkeit, lineare Excitonen, lineare magnetische Ordnungszustände lernt man am besten in diesen Stoffklassen kennen.

### 1.3 Ziele und Zukunftsaussichten

In den Lehrbüchern der Festkörperphysik werden die organischen Stoffe, speziell auch die Molekülkristalle, traditionsgemäß gar nicht oder nur am Rande behandelt. Man lernt zwar ausführlich, wie aus Atomen oder Ionen Kristalle entstehen und welche Eigenschaften zu Isolatoren, Halbleitern oder Metallen führen. Das Verständnis der physikalischen Eigenschaften fester Stoffe, die aus Molekülen aufgebaut sind, ist jedoch ein demgegenüber vernachlässigtes Kapitel der Festkörperphysik. Dieses Buch hat zum Ziel, das Verständnis für dieses interessante Kapitel der Festkörperphysik zu wecken oder zu fördern und dabei aufzuzeigen, was diese Stoffe zur Bereicherung der Kenntnisse anderer Stoffklassen beitragen. Im Vordergrund werden deshalb beispielsweise stehen

- die Eigenarten der Gitterdynamik, die dadurch charakterisiert ist, dass Moleküle im Gegensatz zu Atomen nicht nur zu Translationsschwingungen, sondern auch zu Rotationschwingungen (Librationen) angeregt werden können,
- die Frenkel-Excitonen mit allen Konsequenzen, die aus dem durch sie ermöglichten Energietransport im Kristall folgen,
- die ausgeprägte Anisotropie mit den sich daraus ergebenden Möglichkeiten für niederdimensionale Transportprozesse,
- die ausgeprägte Delokalisierung von Elektronen innerhalb der Bausteine der organischen Festkörper, aber nicht zwischen ihnen, woraus sich z. B. sehr schmale Leitungsbänder ergeben,
- sowie die große Variationsmöglichkeit von Phasen der Kristallstruktur und entsprechend von strukturbedingten Eigenschaften bei Variation von Temperatur und Druck.

Solche spezifischen Eigenschaften sind es, die den organischen Molekülkristallen und Festkörpern eine Sonderstellung im großen Gebiet der Chemie und Physik fester Stoffe zuordnen. Es wird also auch darum gehen, aufzuzeigen, welche neuen Konzepte hierzu in der Festkörperphysik nötig sind oder hilfreich sein können.

**Technische Anwendungen** organischer fester Stoffe gibt es erst wenige. Die wichtigsten beruhen auf ihrem Verhalten als Dielektrika oder Elektrete in der Elektrophotographie. Außerdem werden elektrisch leitfähige Polymere (z. B. poly(3,4-Ethylendioxi-thiophen) (PEDOT), gemischt mit Polystyrolsulfonat (PSS) unter der Bezeichnung BAYTRON als antistatische oder elektrisch leitfähige Beschichtungen für photographische und Röntgen-Filme bzw. zur Beschichtung von Leiterplatten verwendet. Es zeichnet sich ab, dass Halbleitereigenschaften organischer Festkörper das Spektrum der Anwendungen bald erweitern werden. Die **Elektrolumineszenz** von Polymeren und von niedermolekularen organischen Aufdampfschichten wird bereits kommerziell genutzt. Man hat in den vergangenen Jahren **Transistoren** und **integrierte Schaltkreise** gebaut, die gänzlich aus organischen Stoffen bestehen. Mit dem Schlagwort **molekulare Elektronik** fasst man Bemühungen zusammen, Moleküle als aktive Bausteine logischer Elemente zu verwenden. Als **neue Materialien** in der Elektronik und in der Optoelektronik stehen die organischen Stoffe wohl vor einer großen Zukunft. Auch darüber wird im Folgenden berichtet, in der Absicht, durch besseres Verständnis der physikalischen Grundlagen zum Fortschritt in Forschung und Anwendung beizutragen.

Schließlich soll noch darauf hingewiesen werden, dass in den Jahren 1998–2002 eine Forschergruppe aus den Bell Labs in einer großen Zahl von Veröffentlichungen über sensationelle neue Ergebnisse an organischen Molekülkristallen berichteten. So wurden angeblich fraktionierter Quanten-Halleffekt, Supraleitung, elektrisch gepumpte Laserfähigkeit, monomolekulare Transistorschichten und andere hochinteressante Effekte beobachtet. Leider stellte sich jedoch heraus, dass hier in großem Stil gefälscht wurde. Die diesbezüglichen Arbeiten in Phys. Rev., Phys. Rev. Lett., Nature, Science u. a. wurden von den o. g. Autoren zurückgezogen und sind deshalb in diesem Buch nicht berücksichtigt.

## Literatur

### Monographien zum Gesamtgebiet dieses Buches

- [M1] M. Pope and Ch. E. Swenberg, *Electronic Processes in Organic Crystals and Polymers*, 2nd. ed., Oxford Univ. Press (1999)
- [M2] E. A. Silinsh and V. Capek, *Organic Molecular Crystals*, AIP Press New York (1994)
- [M3] J. D. Wright, *Molecular Crystals*, 2nd Edition, Cambridge Univ. Press (1995)
- [M4] H. Haken und H. C. Wolf, *Atom- und Quantenphysik*, 8. Auflage, Springer Verlag (2004)
- [M5] H. Haken und H. C. Wolf, *Molekülphysik und Quantenchemie*, 4. Auflage, Springer Verlag (2003)

## Referenzen

- [1] N. Karl, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **171**, 157 (1989)
- [2] P. Erk, S. Hünig, J. U. v. Schütz, H. P. Werner, H. C. Wolf, *Angew. Chem.* **100**, 286 (1988)
- [3] Aus C. Ludwig et al., *J. Vac. Sci. Technol.* **B12**, 1963, (1994). Siehe auch *Z. Phys.* **B86**, 397 (1992).
- [4] V. Enkelmann in: *Advances in Polymer Sciences* **63**, Polydiacetylenes, pp. 92–136, edited by H. J. Cantow, Springer (1984)