

# 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<br>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<br>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:<br>Unterschiede zwischen Spektren des Kristalls<br>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 Molekulkristallen:<br>Experimentelle Ergebnisse<br>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<br>in ungeordneten organischen Halbleitern . . . . .                                                        | 258        |
| 8.6.1     | Das Bässler Modell . . . . .                                                                                                 | 261        |
| 8.6.2     | Beweglichkeiten in hochgereinigten Schichten:<br>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<br>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, Radikalanionensalze . . . . .                                                                            | 286        |
| 9.3       | Das organische Metall TTF-TCNQ – Peierls-Übergang<br>– Ladungsdichtewellen . . . . .                                         | 292        |
| 9.4       | Andere Radikalanionensalze 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,<br>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</b> | <b>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</b> | <b>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> |