



Herstellung eines dünnen Films aus halbleitendem Polymer durch Schleuderbeschichtung (Spin-Coating). Die Filmdicken liegen im Nanometerbereich.

[Bild: Schott Spezialglas GmbH, Mainz]

Konventionelle Kunststoffe leiten den Strom fast nicht. Anders verhält es sich bei den konjugierten organischen Polymeren: Sie zeigen unter bestimmten Voraussetzungen metallähnliche intrinsische Leitfähigkeit, die seit einigen Jahren Ausgangspunkt für breite Anwendungen ist.

Der Weg zu einer neuen Materialklasse

Elektrisch leitfähige Kunststoffe

MATTHIAS REHAHN

Kunststoffe bestehen aus sehr langen Kettenmolekülen, deren starke gegenseitige Verschlaufung wesentlich für die außergewöhnlichen mechanischen Eigenschaften verantwortlich ist, die diesen Materialien zu ihrem großen Erfolg verholfen haben. Typische Charakteristika sind z.B. thermoplastische Verarbeitbarkeit, Film- und Faserbildung, Zähigkeit, Visko- oder Gummi-Elastizität. Eine weitere, für Kunststoffe gemeinhin als selbstverständlich angenommene Eigenschaft ist ihre Isolationswirkung gegenüber elektrischem Strom. Nicht umsonst werden zur Ummantelung elektrischer Leitungen und Bauteile fast ausschließlich Kunststoffe verwendet.

Kunststoffe können aber auch ein ganz anderes Verhalten zeigen: Wie wir durch die Arbeiten der drei Chemie-

Nobelpreisträger von 2000, dem Polymerchemiker Hideki Shirakawa, dem Physiker Alan J. Heeger und dem Metallorganiker Alan G. MacDiarmid wissen [1-3], können Kunststoffe unter bestimmten Voraussetzungen elektrische Ladung transportieren. Dies wird dazu führen, dass Kunststoffe in zahlreichen Technologiefeldern Einzug halten oder sogar selbst das Entstehen neuer Technologien bewirken werden. Vor allem für die Kommunikations-, Informations- und Energietechnik weisen leitfähige Kunststoffe ein riesiges Potential auf. Auch zur Lösung globaler Herausforderungen, z.B. auf den Gebieten der nachhaltigen Energieerzeugung und des Umweltschutzes, können sie beitragen. Elektrisch leitende Kunststoffe werden daher mit hoher Wahrscheinlichkeit – wie die klassischen Kunststoffe in der Vergangenheit schon mehrfach – unsere Lebens- und Verbrauchergewohnheiten stark beeinflussen.

Eine Polymer-Batterie.

[Bild: Varta AG, Hannover]



Am Anfang stand die Idee ...

Das Grundprinzip der elektrischen Leitfähigkeit polymerer Werkstoffe lässt sich letztlich auf Erkenntnisse aus der Zeit um 1860 zurückführen, als Kekulé im Rahmen seiner Arbeiten zur Bindungstheorie u.a. die Struktur des Benzols erkannte. Mit dem Befund, dass in diesem Molekül alle H-Atome äquivalent sind und alle C-C-Bindungen gleiche Länge aufweisen, die vorliegenden π -Elektronen also *de facto* über das ganze Molekül delokalisiert sind, waren die Konzepte der π -Elektronen-Konjugation und der Aromatizität geboren. Einen weiteren Meilenstein hin zu leitfähigen Polymeren bildeten Arbeiten mittels der Kernresonanz-Spektroskopie: Mit dieser Technik gelang der Nachweis eines aromatischen Ringstromes, einer kreisförmig im Molekül umlaufenden Bewegung der π -Elektronen bei Anlegen eines äußeren Magnetfeldes.

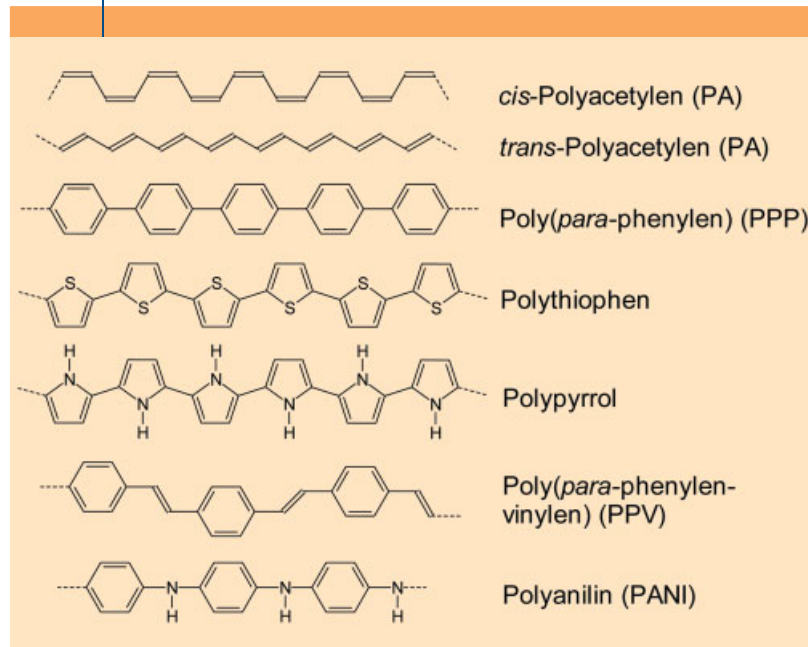
Der Gedanke lag nun nahe, dass sich die Elektronen konjugierter π -Systeme nicht nur in zyklischen Molekülen kreisförmig bewegen können, sondern im Falle polykonjugierter offener Ketten prinzipiell auch befähigt sein sollten, entlang dieser zu laufen. Nimmt man zudem an, dass Ladungsträger durch gelegentliche Hüpfprozesse von Kette zu Kette wechseln können, sollte ein translatorischer Ladungstransport auch über größere Distanzen und damit durch einen makroskopischen Werkstoff hindurch resultieren. Ein intrinsisch leitfähiges, organisches Polymer, vielfach auch als „synthetisches Metall“ bezeichnet, wäre entstanden.

Die einfachste Struktur, die einen solchen Ladungstransport ermöglichen könnte, ist die des Polyacetylens (PA), einer Kette, die alternierend aus C-C-Einfach- und C-C-Doppelbindungen aufgebaut ist. Allerdings hatte man lange keine Vorstellung davon, ob der Aufbau sehr langer Polym-Ketten wie die des PA überhaupt einmal möglich wäre [4]. Zahlreiche andere Verbindungen wurden daher ebenfalls als organische Metalle in Betracht gezogen (Abbildung 1). Obwohl die übrigen in Abbildung 1 gezeigten Polymere aufgrund ihrer Aromatizität deutlich besser verfügbar und beständiger sein sollten, schrieb dennoch das Polyacetylen die ersten Kapitel in der Geschichte der organischen Metalle.

...danach folgte Ernüchterung

Schon sehr früh hatte man erkannt, dass sich die physikalischen Eigenschaften niedermolekularer ungesättigter Kettenmoleküle mit wachsender Zahl an konjugierten Doppelbindungen charakteristisch ändern [5-8]. Diese Veränderungen legten nahe, dass mit zunehmender Ausdehnung des konjugierten π -Elektronen-Systems der Unterschied zwischen Doppel- und Einfachbindungen immer geringer wird. So verschieben sich die Absorptionsmaxima hin zu größeren Wellenlängen (bathochromer Effekt), und die Extinktionskoeffizienten steigen an (hyperchromer Effekt). Die Erwartung war daher, dass bei unendlicher Kettenlänge die Bindungslängen-Alternanz völlig verschwindet und die π -Elektronen-Systeme als ideal delokalisiert betrachtet wer-

ABB. 1 | GRUNDSTRUKTUREN ORGANISCHER METALLE

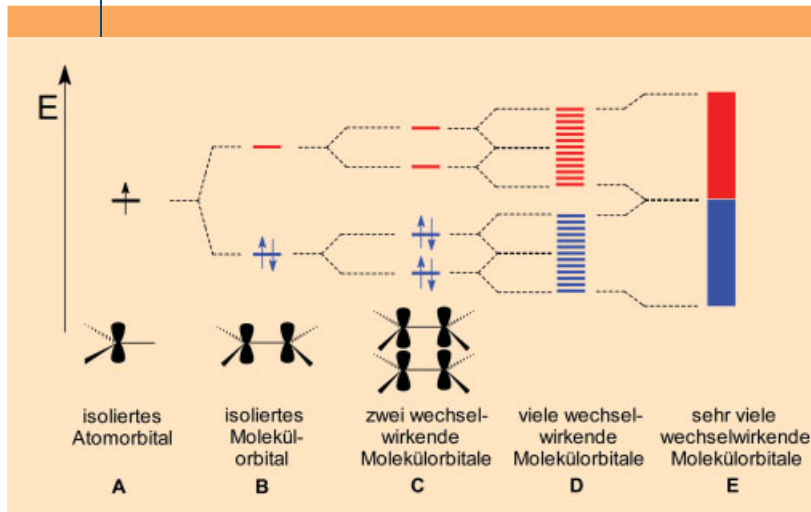


Grundstrukturen von Polymeren, die als organische Metalle in Betracht kommen.

den können. Dies sollte dem Material ein metallanalogenes Verhalten aufprägen. Der experimentelle Nachweis hierfür stand allerdings mangels geeigneter Polymersynthesen zunächst aus: Zwar hatte Natta bereits 1958 von einer Polymerisation des Acetylens berichtet [9]. Das erhaltene, unlösliche und unschmelzbare schwarze Pulver hatte jedoch nur wenig Aufmerksamkeit erregt.

Es blieb Shirakawa vorbehalten, 1967 erstmals PA in Form eines mechanisch belastbaren Filmes herzustellen. Dies gelang ihm durch eine Verkettung glücklicher Umstände: Zum einen verwendete er im Unterschied zu Natta einen Katalysator aus $\text{Ti}(\text{O}-n\text{-C}_4\text{H}_9)_4$ und $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$, der sich durch gute Löslichkeit in organischen Kohlenwasserstoffen und hohe Katalysatoraktivität auszeichnete. Zum anderen berechnete er die Katalysatormenge falsch und setzte etwa das eintausendfache dessen ein, was für Olefinpolymerisationen üblich ist. Die Folge war, dass beim Einleiten von Acetylgas das PA nicht mehr als feines Pulver in der Reaktionslösung entstand, sondern als dünner, stabiler Film bereits an der Lösungsoberfläche [10]. Dieser Film aus verfilzten Mikrofasern, den Fibrillen, besteht je nach Reaktionstemperatur aus wechselnden Anteilen an *trans*- und *cis*-PA. Die Ergebnisse der Leitfähigkeitsmessungen waren jedoch ernüchternd [11]: Für überwiegend *trans*-konfiguriertes PA ergab sich ein Wert von $\sigma = 1.0 \times 10^{-4} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$, für ein zu 80% aus *cis*-konfigurierten Ketten bestehendes Material sogar nur von $\sigma = 2.4 \times 10^{-8} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$. Die Polymere waren damit allenfalls schlechte Halbleiter. Als Erklärung wurde zunächst u.a. die unzureichende Effizienz der Hüpfprozesse von Einzelkette zu Einzelkette sowie von Fibrille zu Fibrille diskutiert, vor allem aber strukturelle Defekte innerhalb der PA-Ketten, die zur Unterbrechung der π -Elektronen-Konjugation und damit zu einer Behinderung des Ladungstransportes führen.

ABB. 2 ENTSTEHUNG EINER BANDSTRUKTUR



Übergang des energetisch höchsten Orbitals eines individuellen sp^2 -hybridisierten Kohlenstoffatoms in zunächst π - (HOMO-) und π^* - (LUMO-) Molekülorbitale des Ethylens und dann sukzessive in die Bandstruktur des Festkörpers.

Mit den festkörperphysikalischen Grundlagen der Unterscheidung zwischen Metall und Nichtmetall beschäftigt sich der Aufsatz in Chemie in unserer Zeit 2001, 35, 42-58.

Derartige Defekte sollten aufgrund der geringeren chemischen Stabilität eher in Polyenen als in Polyaromaten auftreten. Entsprechend groß waren daher die Hoffnungen in Materialien wie das Poly(*p*-phenylen) (PPP) – dieses zeigt allerdings eine noch viel geringere Leitfähigkeit als PA. Ähnlich enttäuschend verliefen die Experimente mit anderen Polyaromaten: Stets wurden im Vergleich zu PA wesentlich geringere Leitfähigkeiten festgestellt. Die fehlende Strukturperfektion der konjugierten Hauptketten konnte somit nicht die Hauptursache der enttäuschenden Leitfähigkeit

sein. Vielmehr wurde deutlich, dass ein grundsätzliches Phänomen die Leitfähigkeit scheinbar polykonjugierter Kettenmoleküle zunichte machte. Man begann an der prinzipiellen Erreichbarkeit organischer Metalle umso mehr zu zweifeln, je mehr man sich einer bereits aus den 1950er Jahren stammenden Diskussion unter Physikern bewusst wurde. Diese hatten die Instabilität eindimensionaler elektrischer Leiter vorhergesagt und auch bereits durch Experimente bestätigen können. Die sich dahinter verborgene Argumentation beruht auf dem Bändermodell (siehe Infokasten).

Wie reihen sich nun polykonjugierte Polymere in dieses Bandstrukturschema ein? Gehen wir vom kleinstmöglichen Baustein eines solchen Polymeren aus, einem sp^2 -hybridisierten Kohlenstoffatom. Das höchstenergetische p_z -Atomorbital (A in Abbildung 2) spaltet in ein bindendes und ein nichtbindendes Molekülorbital auf, wenn sich zwei solche Grundeinheiten zu z.B. einem Ethylenmolekül vereinigen (B in Abbildung 2). Das energetisch niedrigere, bindende Molekülorbital (π -Orbital) enthält nun die beiden Elektronen der gemeinsamen π -Bindung. Das energetisch höhere, antibindende π^* -Orbital bleibt hingegen unbesetzt. Das π -Orbital ist somit das höchste besetzte Molekülorbital (HOMO), das darüberliegende π^* -Orbital das energetisch niedrigste unbesetzte (LUMO). Treten nun zwei (C), einige (D) und schließlich unendlich viele (E) solcher Ethylen-Bausteine miteinander im Festkörper in Kontakt, so spalten π - und π^* -Orbitale – wie auch alle anderen Molekülorbitale – immer weiter auf, bis sie schließlich zu Bändern zusammenfließen. Elektronisch betrachtet haben die einzelnen Bausteine ihre Individualität aufgegeben und sind Teil eines Festkörper-Ganzen geworden.

BÄNDERMODELL

Die Fähigkeit von Festkörpern, elektrische Ladung zu transportieren, kann mit dem Bändermodell beschrieben werden [12]. Als Band bezeichnet man breite elektronische Energieniveaus, die bei der „Kondensation“ vieler Einzelmoleküle zu einem makroskopischen Festkörper aus deren Molekülorbitalen hervorgehen. Die Elektronen der Einzelmoleküle füllen die Bänder entsprechend ihrer energetischen Lage in den ursprünglichen Molekülorbitalen auf. Das Niveau, das im elektronischen Grundzustand die höchstenergetischen Elektronen enthält, wird als Fermi-Niveau (E_{Fermi}) bezeichnet. Von besonderer Bedeutung für die elektronischen Eigenschaften eines Festkörpers sind die Energiebänder, die sich in der Nähe dieses Fermi-Niveaus befinden. Drei Fälle können hier unterschieden werden.

(i) Liegt das Fermi-Niveau inmitten eines Bandes, kann der Ladungstransport in einem solchen Material sehr einfach dadurch erfolgen, dass sich ein-

zelne Elektronen durch thermische oder photonische Anregung geringfügig über das Fermi-Niveau erheben. Dort finden sie unmittelbar unbesetzte Zustände vor. Das entstandene „Elektron-Loch-Paar“ kann durch Anlegen einer Spannung getrennt werden, und Elektron wie Loch können über größere Distanzen wandern. Die mittlere Weglänge, die das angeregte Elektron und dessen korrespondierendes „Loch“ – also die Elektronendefizit-Stelle unterhalb des Fermi-Niveaus – zurücklegen, richtet sich maßgeblich nach der Perfektion des zugrundeliegenden Atomgitters. Je perfekter dieses ist, umso später wird die Wanderung der Ladungsträger beendet. Ein Material mit einer solchen Bandstruktur, das eine Zunahme der Leitfähigkeit mit fallender Temperatur zeigt, wird als metallischer Leiter bezeichnet.

(ii) Anders verhält es sich bei den Halbleitern: Hier ist das höchste mit Elektronen besetzte Band (Valenzband) im elektronischen Grundzustand

vollständig gefüllt und das niedrigste unbesetzte Band (Leitungsband) befindet sich in einem energetisch nicht allzu großen Abstand (Bandlücke < 3 eV) darüber. Da keine mobilen Ladungsträger vorliegen, verhält sich ein Halbleiter daher im elektronischen Grundzustand wie ein Isolator. Erst wenn durch thermische Energie oder Strahlung Elektronen aus dem Valenzband über die Bandlücke hinweg in das Leitungsband angehoben werden, wird das Material elektrisch leitend. Entsprechend ist eine mit steigender Temperatur oder bei Bestrahlung zunehmende Leitfähigkeit charakteristisch für Halbleiter.

(iii) Wird die Lücke zwischen Valenz- und Leitungsband so groß, dass sie durch thermische oder photonische Anregung der Elektronen nicht mehr ohne Schädigung des Materials überwunden werden kann, so spricht man von einem Isolator.

Neben dem Verschmelzen der Molekülorbitale zu Energiebändern führt die immer weitere Aufspaltung der Molekülorbitale mit wachsender Größe des Ensembles auch dazu, dass sich die höchsten besetzten und die niedrigsten unbesetzten Zustände immer näher kommen und im Grenzfall sogar miteinander verschmelzen. Das Material ist dann von einem Isolator über einen Halbleiter in einen echten Elektronenleiter mit Metallcharakteristik übergegangen.

Auf Basis dieser Überlegungen müssten Polymere wie das PA mit einem über das gesamte Makromolekül delokalisierten π -Elektronensystem synthetische Metalle sein. Sie sind es aber nicht. Grund ist, dass das PA eben nicht von lauter gleichlangen C-C-Bindungen zusammengehalten wird, sondern Bindungslängenalternanz zeigt. Offenbar ist eine Struktur, die vereinfacht als $[-CH=CH]_n$ angegeben werden kann, die stabilere. Ursächlich für das Aufbrechen des delokalisierten π -Elektronensystems in alternierende Doppel- und Einfachbindungen ist eine Kopplung der Wellenfunktionen der π -Elektronen mit Gitterschwingungsmoden, den Phononen. Diese von Mott und Anderson vorhergesagte und von Peierls experimentell nachgewiesene Instabilität eindimensionaler Metalle (Peierls-Instabilität) sowie der damit verbundene Metall-Isolator-Übergang führt im Falle des PA dazu, dass das teilgefüllte Band in Valenz- (oder π -) und Leitungs- (oder π^* -) Band aufspaltet (Abbildung 3). Da jedes Band exakt zwei Elektronen entgegengesetzten Spins pro Atom aufnehmen kann, ist das π -Band gefüllt und das π^* -Band leer. Die Energiedifferenz zwischen dem höchsten besetzten Zustand im π -Band und dem niedrigsten unbesetzten Zustand im π^* -Band bezeichnet man als π - π^* -Energie- oder Bandlücke E_g .

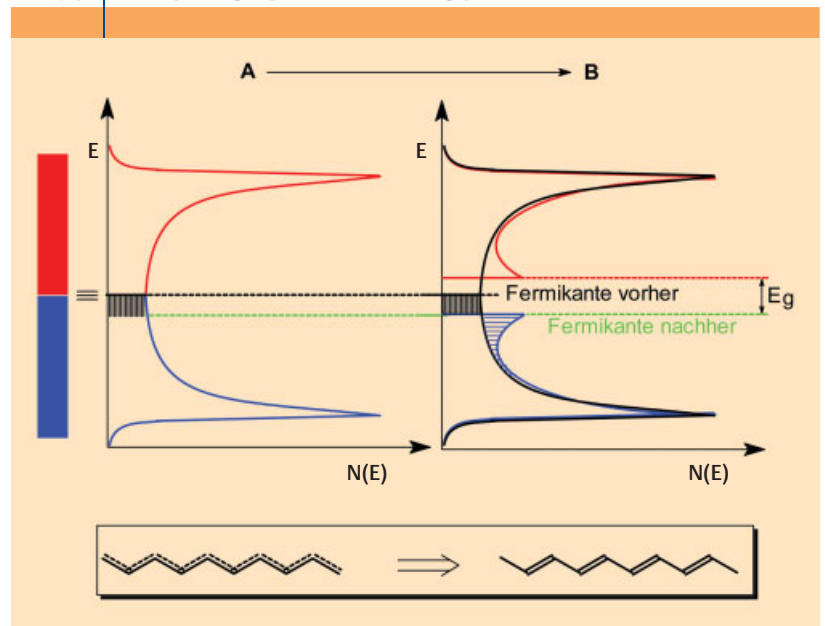
Da die Delokalisierung von π -Elektronen zumindest in kleinen Molekülen mit erheblichem Energiegewinn verbunden ist (Konjugations- oder Aromatisierungsenergie), stellt sich die Frage, wie die Elektron-Phonon-Kopplung derartig hohe Energiebeträge kompensieren kann. Auch dies lässt sich aus Abbildung 3 ersehen: Durch die Entstehung der π - π^* -Energilücke wird die Fermikante energetisch abgesenkt. Die Elektronen im senkrecht schraffierten Bereich (3A) belegen nach Aufhebung der Identität der Bindungslängen energetisch niedrigere Zustände im waagrecht schraffierten Bereich (3B). Der dadurch erzielte Energiegewinn überkompensiert den Verlust an Konjugationsenergie. Die Bandlücke E_g weist für trans-PA eine Breite von 0.56 eV und für überwiegend cis-konfiguriertes PA von 0.93 eV auf. Polyaromaten, für die die hier angeführten Überlegungen analog gelten, haben üblicherweise größere Energielücken. Im PPP beträgt diese z.B. 3.5 eV, ein Wert, der dem typischer Isolatoren nahe liegt.

Die mit so großen Hoffnungen bedachten „organischen Metalle“ hatten sich damit zunächst als allenfalls mäßige Halbleiter entpuppt.

Phönix aus der Asche

Nachdem man schon begann, das Konzept organischer Metalle als nicht realisierbar abzuhaken, gelang es im Jahre

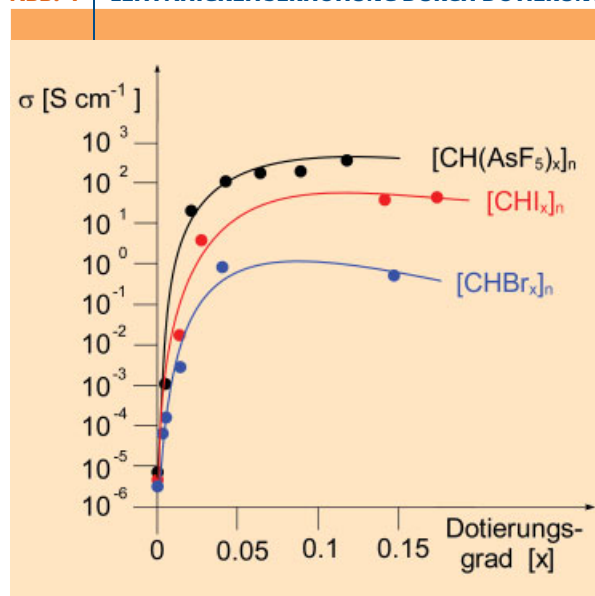
ABB. 3 ENTSTEHUNG EINER BANDLÜCKE



1976 Shirakawa, Heeger und MacDiarmid zu zeigen, dass es doch eine Möglichkeit gibt, organische Metalle zu erhalten [13-15]. Die zentrale Entdeckung war, dass Polymere wie PA bei Behandlung mit einer geringen Menge an Oxidationsmittel wie Chlor, Brom, Jod oder Arsenpentafluorid dramatisch erhöhte elektrische Leitfähigkeiten annehmen. Abbildung 4 zeigt diesen Effekt für verschiedene partiell oxidierte PAs: Schon bei Zugabe von 0.05 Äquivalenten Oxidationsmittel schnell die Leitfähigkeit des PA um 4 - 7 Größenordnungen hinauf, und aus dem vormals schlechten Halbleiter wird ein Material mit Leitfähigkeiten im Bereich typischer Metalle. In Anlehnung an die Dotierung anorga-

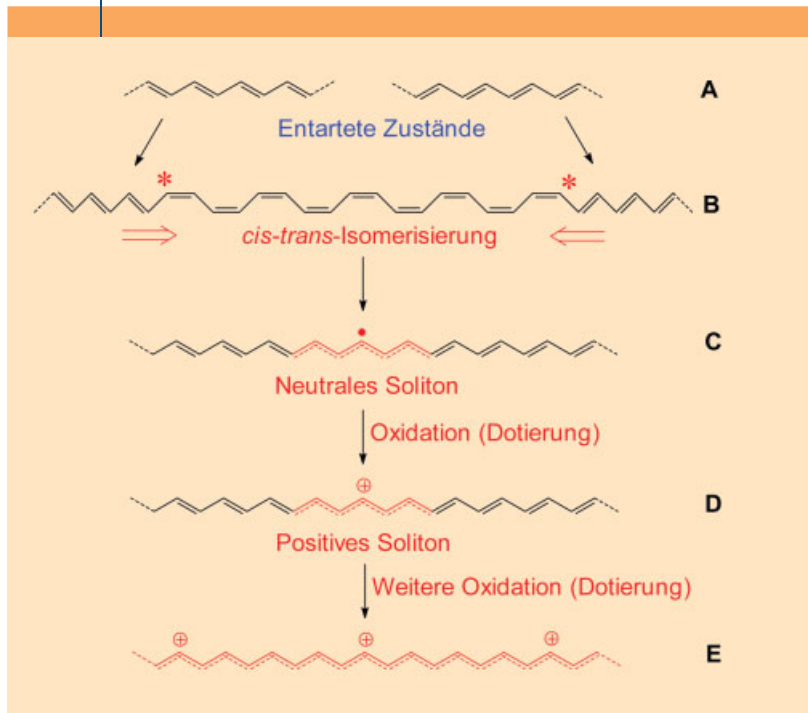
Auftragung der Elektronenenergie E gegen die Zustandsdichte $N(E)$ für die Aufhebung der π -Elektronenkongjugation entlang der Polymerketten von z.B. Polyacetylen.

ABB. 4 LEITFÄHIGKEITSERHÖHUNG DURCH DOTIERUNG



Die Leitfähigkeit von Polyacetylen $[CH]_n$ als Funktion des Oxidations- bzw. Dotierungsgrades x und des Oxidations- bzw. Dotierungsmittels.

ABB. 5 SOLITONEN IM POLYACETYLEN



Solitonen können einen Ladungs-transport durch das Polymer bewirken.

Allgemein versteht man unter Solitonen lokalisierte, stabile Anregungszustände (Art und Ursprung irrelevant), die mit konstanter Geschwindigkeit ohne strukturelle und energetische Änderung wandern können und insofern Teilchencharakter besitzen.

nischer Halbleiter mit geringen Mengen an Fremdatomen, bezeichnet man diese Einwirkung von Oxidations- (oder Reduktions-) Mitteln auf Polymere wie PA bald als „Dotierung“. Dies ist genau genommen allerdings nicht korrekt, da es sich um eine chemische Reaktion handelt.

Wie kann man diese dramatischen Effekte verstehen? Wieder hilft die Betrachtung der Bandstrukturen. Für PA ist bereits im undotierten Zustand bemerkenswert, dass sowohl die *cis*- als auch die *trans*-konfigurierte Form eine deutlich höhere Leitfähigkeit aufweisen als die meisten anderen konjugierten Polymere. Zudem fällt auf, dass die Leitfähigkeit des undotierten *trans*-PA wiederum deutlich höher ist als die des undotierten *cis*-PA. Diese beiden Beobachtungen sind der Schlüssel zur Erklärung der Wirkung von Dotierungsmitteln. Um sie zu verstehen, soll kurz auf die Synthese des PA mittels Ziegler-Natta-Katalysatoren eingegangen werden.

In der Polymerisationsreaktion entsteht zunächst das *cis*-konfigurierte PA, das sich anschließend thermisch in das thermodynamisch stabilere *trans*-PA umwandelt. Dieser Prozess verläuft, ausgehend von aktivierten Positionen, im Reißverschlussverfahren die *cis*-konfigurierten Ketten entlang. Entscheidend ist nun, dass das *trans*-PA in zwei entarteten, d.h. energetisch gleichwertigen Zuständen vorliegen kann (Abbildung 5A). Laufen nun mehrere solcher *cis-trans*-Umwandlungsprozesse eine einzelne PA-Kette entlang (5B), kann dies dazu führen, dass am Ort ihres Zusammenstreffens Fehlstellen zurückbleiben (5C), an denen die Bindungsalternanz zwischen Doppel- und Einfachbindung unterbrochen ist. Im Falle der thermischen *cis-trans*-Isomerisierung des PA handelt es sich bei dieser Fehlstelle um ein ungepaartes Elektron, ein Radikal. Dieses ist durch die be-

nachbarten Doppelbindungen als Allylradikal sehr gut stabilisiert: Etwa 15 CH-Einheiten können sich an der Stabilisierung beteiligen. Diese über so große Kettensegmente stabilisierten Einzelradikale bezeichnet man als „Solitonen“ bzw. „neutrale Solitonen“, da sie keine Ladung aufweisen.

Im Bändermodell besetzen sie Zustände in der Mitte der π - π^* -Energilücke (Abbildung 6A). Soll nun ein Ladungstransport erfolgen, benötigt das Radikal-Elektron nur noch die Hälfte der Anregungsenergie, die ein Elektron aus dem π -Band benötigen würde, um in das π^* -Leitungsband zu gelangen. Im Bild der Molekülkette führt das dazu, dass die Solitonen sehr leicht entlang ihrer Polymerkette verschoben werden und einen Ladungstransport durch das Material bewirken können. Die Präsenz neutraler Solitonen ist der Grund für die auch im undotierten Zustand bereits etwas erhöhte Leitfähigkeit des *trans*-PA. Im *cis*-PA wie auch in allen Polyaromaten können hingegen keine zwei entarteten Grundzustände formuliert werden. Ein entsprechender Ladungstransport ist daher nicht möglich.

Trotz ihrer ausgezeichneten Delokalisierung und damit großen Stabilisierung bleiben die Radikalstrukturen der neutralen Solitonen dennoch energetisch erhöhte Zustände, die sich bei Aufeinandertreffen unter Ausbildung einer regulären π -Bindung gegenseitig vernichten können. Folglich kann sich in PA eine nur geringe Konzentration an neutralen Solitonen halten und entsprechend begrenzt ist ihre leitfähigkeitserhöhende Effizienz. Hier setzt nun die Behandlung mit einem Oxidations- oder Reduktionsmittel an: Diese entziehen zunächst den vorhandenen neutralen Solitonen entweder ihr ungepaartes Elektron (Oxidation) oder fügen ein Elektron hinzu (Reduktion). Es entstehen positive bzw. negative Solitonen, also carbokationische bzw. carbanionische Strukturen auf der Polymerkette (Abbildung 5D,E). Auch diese sind durch die benachbarten Polyen-Kettensegmente stabilisiert und können analog den neutralen Solitonen über die Polymerketten laufen und Ladungstransport bewirken. Allerdings können sie sich bei Aufeinandertreffen nicht mehr gegenseitig vernichten, da ihre Ladungen in einem Material stets gleichnamig sind. Dies eröffnet die Chance, die Ketten mit sehr viel mehr positiven oder negativen Solitonen zu beaufschlagen, als dies im Falle der neutralen Solitonen je möglich wäre.

Über die Umwandlung der neutralen Solitonen hinaus werden weitere positive bzw. negative Solitonen erzeugt, bis eine optimale Konzentration erreicht ist, die beim PA bei etwa einem Soliton pro 15 – 20 Kettenatomen liegt. Jedes dieser Solitonen trägt nun zum Ladungsdurchtritt durch das Material bei, was zu der beobachteten dramatischen Erhöhung der Leitfähigkeit führt. Allerdings erhöht sich bei zunehmendem Dotierungsgrad nicht nur die Zahl der zum Ladungstransport bereitstehenden Solitonen, sondern das Material als Ganzes nähert sich in seiner Leitfähigkeitscharakteristik immer mehr der eines echten metallischen Leiters an, d.h. die π - π^* -Energilücke wird immer kleiner. Auch dies kann im Bändermodell veranschaulicht werden (Abbildung 6). Mit wachsendem Dotierungsgrad wird der

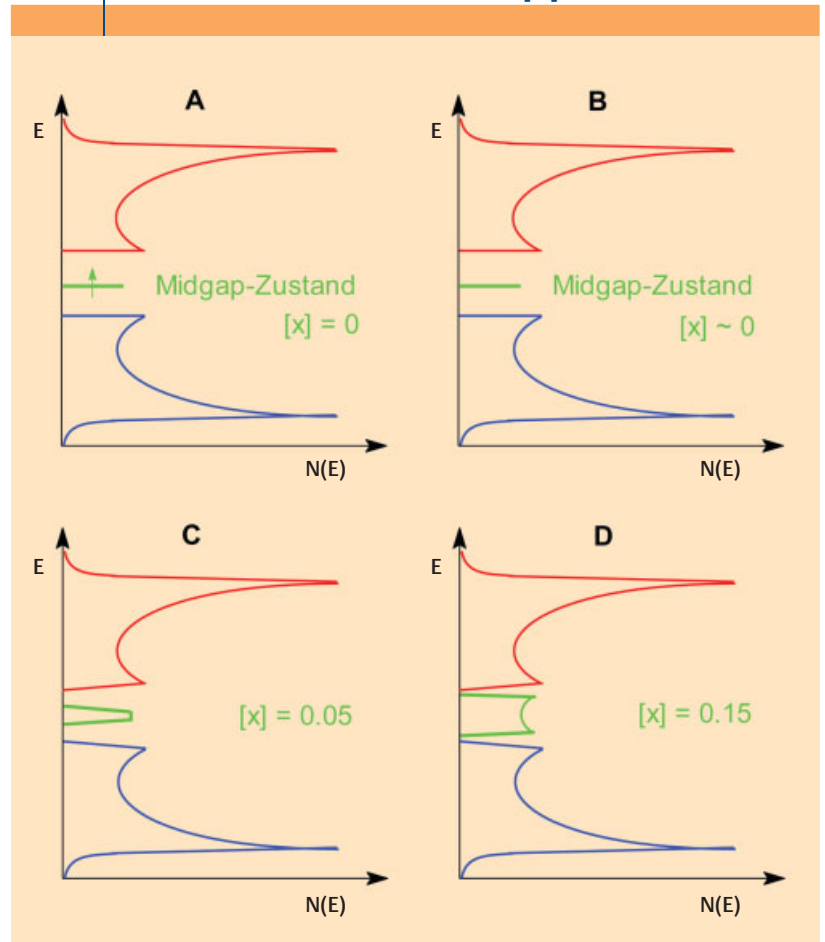
anfänglich singuläre Midgap-Zustand des neutralen Solitons (6A) zunächst entleert (positives Soliton, 6B), dann immer breiter (6C), bis er allmählich in ein breites Solitonenband (6D) übergeht. Dieses kann bei hoher Dotierung sogar so breit werden, dass es partiell mit dem π - und dem π^* -Band überlappt. Im Falle positiver Solitonen (oxidiertes PA) ist das Solitonenband im Grundzustand leer, und Elektronen werden zum Ladungstransport vom π -Band in das Solitonenband gehoben. Im Falle negativer Solitonen (reduziertes PA) ist das Solitonenband gefüllt und der Elektronentransport erfolgt im π^* -Band.

Die Leitfähigkeit in Polyaromaten

Ähnlich wie im PA kann die geringe Leitfähigkeit der Polyaromaten im undotierten Zustand sowie die dramatische Erhöhung der Leitfähigkeit nach Dotieren erklärt werden. Exemplarisch soll das PPP betrachtet werden. Hier können allerdings keine entarteten Grundzustände realisiert werden und daher kann auch kein Ladungstransport über Solitonen erfolgen. Die zu den Solitonen des PA analogen Quasiteilchen in den Polyaromaten sind vielmehr die Polaronen: Ein Polaron ist eine Einheit aus Ladungsträger und Gitter-(Struktur-)verzerrung, z.B. ein Gebilde bestehend aus einem Elektron und der durch es selbst bewirkten lokalen Polarisation.

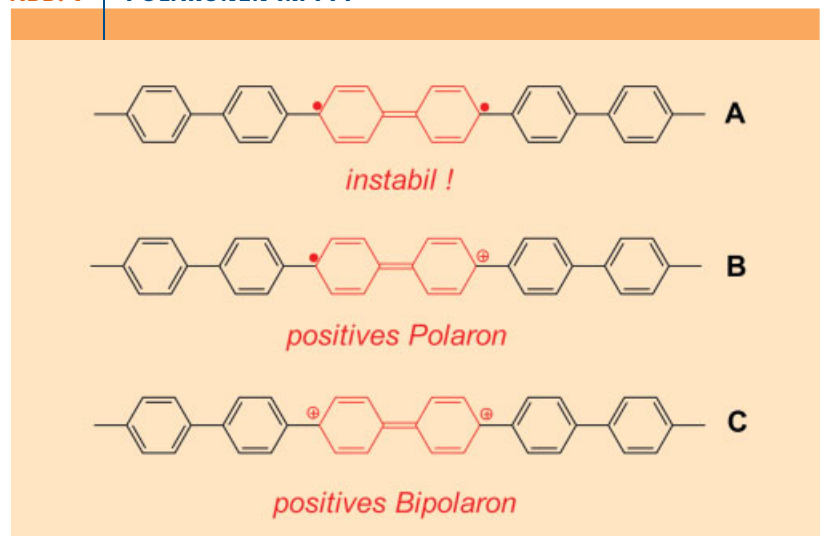
Sie werden hier durch chinoide Substrukturen in ansonsten aromatischen (benzoiden) Ketten gebildet. Abbildung 7A zeigt ein neutrales Polaron im PPP. Gegen eine nennenswerte Gleichgewichtskonzentration neutraler Polaronen im PPP spricht zum einen der Verlust an Aromatisierungsenergie, der mit ihrer Bildung verbunden ist. Zum anderen forciert ihr diradikalischer Charakter eine schnelle Rückreaktion hin zur aromatischen Einheit. Hinzu kommt, dass die Radikale der Polaronen im PPP sehr schlecht stabilisiert sind: Die einzelnen benzoiden Wiederholungseinheiten der Ketten haben aufgrund sterischer Konflikte ihrer Wasserstoffatome die starke Tendenz, sich aus der gemeinsamen Ebene herauszudrehen (Abbildung 8A). Diese ist aber Voraussetzung für eine effiziente Delokalisierung und damit Stabilisierung der Radikale über längere Kettensegmente hinweg. Erst unter dem Zwang einer Oxidation oder Reduktion werden sich daher Polaronen überhaupt bilden. Wird z.B. ein Elektron des PPP durch Oxidation entfernt, entsteht ein positives Polaron (Abbildung 7B), werden sogar zwei Elektronen aus einer chinoiden Substruktur entfernt, so entsteht ein positives Bipolaron (Abbildung 7C). Der mit der Abgabe der Elektronen verbundene Verlust an Aromatizität setzt der Erzeugung von Polaronen allerdings einen wesentlich größeren Widerstand entgegen als im PA, so dass für das PPP stärkere Oxidations- bzw. Reduktionsmittel erforderlich sind, um eine nennenswerte Dotierung zu erzielen. Die Beschreibung der Polaronen und Bipolaronen im Rahmen des Bändermodells ist analog der des PA. Der wesentliche Unterschied besteht darin, dass hier zwei Polaronenbänder als Midgap-Zustände generiert werden (Abbildung 8B).

ABB. 6 BANDSTRUKTUR DER SOLITONEN; [X]: DOTIERUNGSGRAD



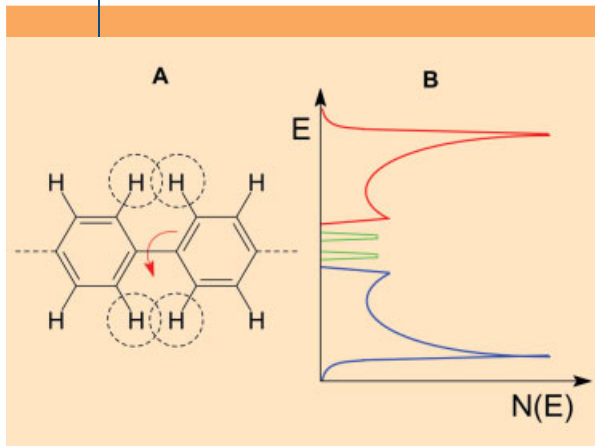
Damit aber ist es hinsichtlich der Behinderung der elektrischen Leitfähigkeit im PPP noch immer nicht genug: Nicht nur die energetische Lage der beiden Zustände, des benzoiden und des chinoiden, ist verschieden, sondern auch ihre Geometrie. Während die Polyaromatenkette als

ABB. 7 POLARONEN IM PPP



Sterischer Konflikt der Wasserstoffatome im PPP bei coplanarer Ringanordnung (A) und Bandstruktur im dotierten PPP nahe der Fermi-Kante (B).

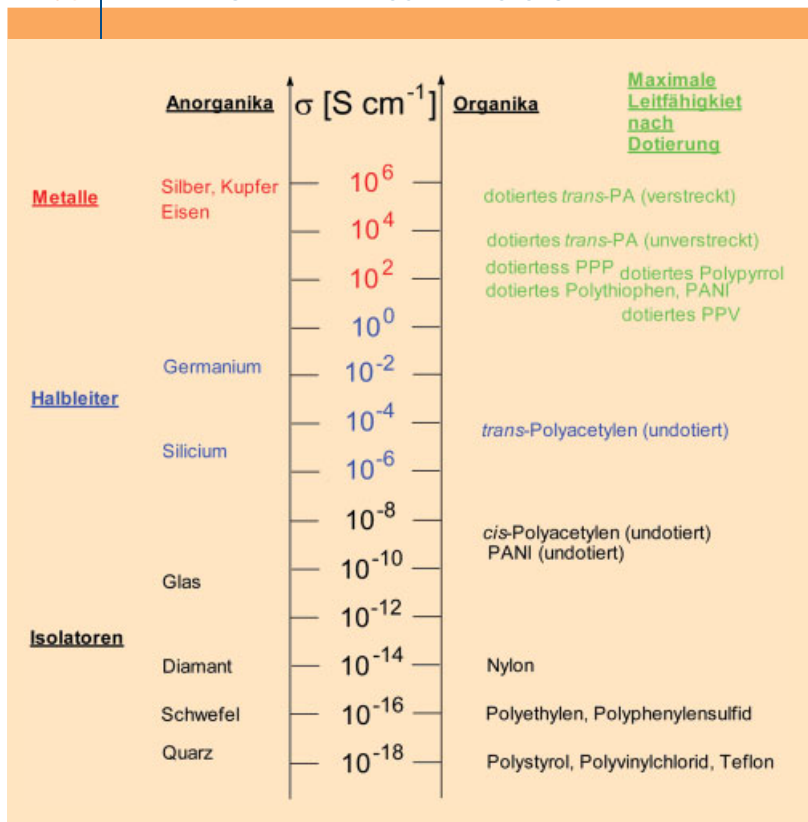
ABB. 8 | RINGTORSION IM PPP



nahezu stäbchenartig gestrecktes Molekül aufgefasst werden kann, bringt die chinoide Struktur Knicke in den Molekülverbund ein, so dass das umliegende Gitter deformiert wird. Dies führt dazu, dass die Verschiebung vorhandener Polaronen und Bipolaronen entlang einer einzelnen Molekülkette eine zusätzliche Aktivierungsenergie benötigt. Der Ladungstransport entlang der PPP-Kette ist somit eher als sporadischer Hüpfprozess aufzufassen denn als kontinuierliches „Gleiten“ wie im PA. Eine auch im dotierten Zustand deutlich geringere Leitfähigkeit des PPP ist die Folge. Ähnlich, wenn auch aufgrund geringerer sterischer Kon-

Gegenüberstellung der elektrischen Leitfähigkeit σ ausgewählter anorganischer Materialien und gesättigter sowie konjugierter Polymerer vor und nach Dotierung.

ABB. 9 | LEITFÄHIGKEITEN TYPISCHER FESTSTOFFE



flikte von Wasserstoffatomen nicht ganz so ausgeprägt, verhält es sich mit den übrigen Polyaromaten sowie verwandten Strukturen wie dem PPV oder dem Polyanilin.

Abbildung 9 stellt die elektrischen Leitfähigkeiten σ verschiedener Materialien gegenüber.

Neuer Schwung in der Polymersynthese

Die Entdeckung, dass PA durch chemische oder elektrochemische p- oder n-Dotierung in den metallischen Zustand überführt werden kann [13-15], löste eine große Euphorie in der synthetischen Polymerchemie aus. Zusätzlich belebten zahlreiche Neuerungen in der niedermolekularen organischen Chemie sowie eine leistungsfähige Polymeranalytik in den 1980er Jahren die Aktivitäten im Bereich der synthetischen Metalle massiv. Schließlich fand man auch Möglichkeiten zur Erhöhung der üblicherweise sehr geringen Löslichkeit halbleitender, oft stäbchenförmiger Polymere, die Synthese wie Analytik und Verarbeitung bis dato massiv beeinträchtigt hatten: Die Elektronentransfer-Wechselwirkungen zwischen Ketten konjugierter Polymere sind stark verglichen mit den in gesättigten Polymeren üblicherweise auftretenden Van-der-Waals- und Wasserstoffbrücken-Wechselwirkungen. Dies führt dazu, dass leitfähige Polymere normalerweise unlöslich und unschmelzbar sind. Vier grundlegende Ansätze führten hier zu Fortschritten, (i) die Funktionalisierung der Polymerhauptketten mit flexiblen, löslichkeitsvermittelnden Seitenketten, (ii) der Einsatz von Precursor-Routen, bei denen lösliche Vorstufen verarbeitet und erst im abschließenden Schritt das konjugierte Polymer generiert wird, (iii) die Erhöhung der Löslichkeit unter Vermittlung der Gegenionen sowie (iv) die Aufbereitung der Polymeren in Form wässriger Dispersionen, wie dies z.B. im Falle des Poly(ethylenoxythiophen) (PEDOT) und des Polyanilins heute üblich ist.

Die Kombination dieser Neuerungen führte zu äußerst leistungsfähigen Polymerisationsverfahren und damit zum Aufbau zahlreicher neuartiger halbleitender Polymere [16-19]. Dem Ziel, die Energielücke bei halbleitenden Polymeren gezielt steuern zu können, ist man damit schon sehr nahe gekommen. Einige Polymere und ihre Synthesen sollen im folgenden kurz besprochen werden.

Polyacetylen

Polyacetylen (PA) wird überwiegend durch ein von Shirakawa entwickeltes Verfahren hergestellt. Hierbei entstehen *cis*- und *trans*-PA **2** bzw. **3** als Polymerfilm mit charakteristischer Fibrillen-Morphologie direkt auf der Oberfläche einer hochkonzentrierten Katalysatorlösung beim Überleiten von Acetylgas **1** (Abbildung 10a). Als Ziegler-Natta-Polymerisation verläuft das Kettenwachstum als Insertionsreaktion, bei der zunächst Ketten **2** mit *cis*-Konfiguration entstehen, die sich thermisch mehr oder weniger vollständig in die thermodynamisch stabilere *trans*-Konfiguration **3** umwandeln.

Will man die Eigenschaften des reinen *cis*-PA sowie die Konsequenzen der Umwandlung in *trans*-PA auf das Eigen-

schaftsprofil ohne Einfluss von Verunreinigungen wie Katalysatorrückstände studieren, so empfiehlt es sich allerdings, ein von Feast entwickeltes Verfahren zu nutzen, das reines *cis*-PA liefert: Metathesepolymerisation von **4** liefert ein lösliches Precursor-Polymer **5**, das in einer Retro-Diels-Alder-Reaktion ein Benzolderivat **6** abspaltet und selektiv in *cis*-PA **2** übergeht (Abbildung 10b). Dieses kann unter kontrollierten Bedingungen in die *trans*-Form **3** überführt werden.

Poly(*para*-phenylen)

Poly(*para*-phenylen) (PPP) **8** wurde früher im wesentlichen durch dehydrierende kationische Polymerisation von Benzol **7** in Gegenwart von CuCl_2 erhalten (Abbildung 11a). Das entstehende braune Polymerpulver ist allerdings nicht nur mit Metallsalz-Rückständen verunreinigt, sondern auch unlöslich und unschmelzbar. Die Ursache hierfür liegt in der strukturellen Uneinheitlichkeit der Produkte, die nur idealisiert die Struktur **8** aufweisen (vielmehr sind die Ketten vermutlich verzweigt und vernetzt) und zudem weisen stäbchenförmige, starre Makromoleküle *per se* eine äußerst geringe Löslichkeit auf, da sie sehr perfekt kristallisieren können (hohe Kristallisationswärme) und beim Übergang in die Schmelze oder Lösung kaum Konformationsentropie gewinnen. Dies führt beim PPP dazu, dass bereits das Pentamere unlöslich ist.

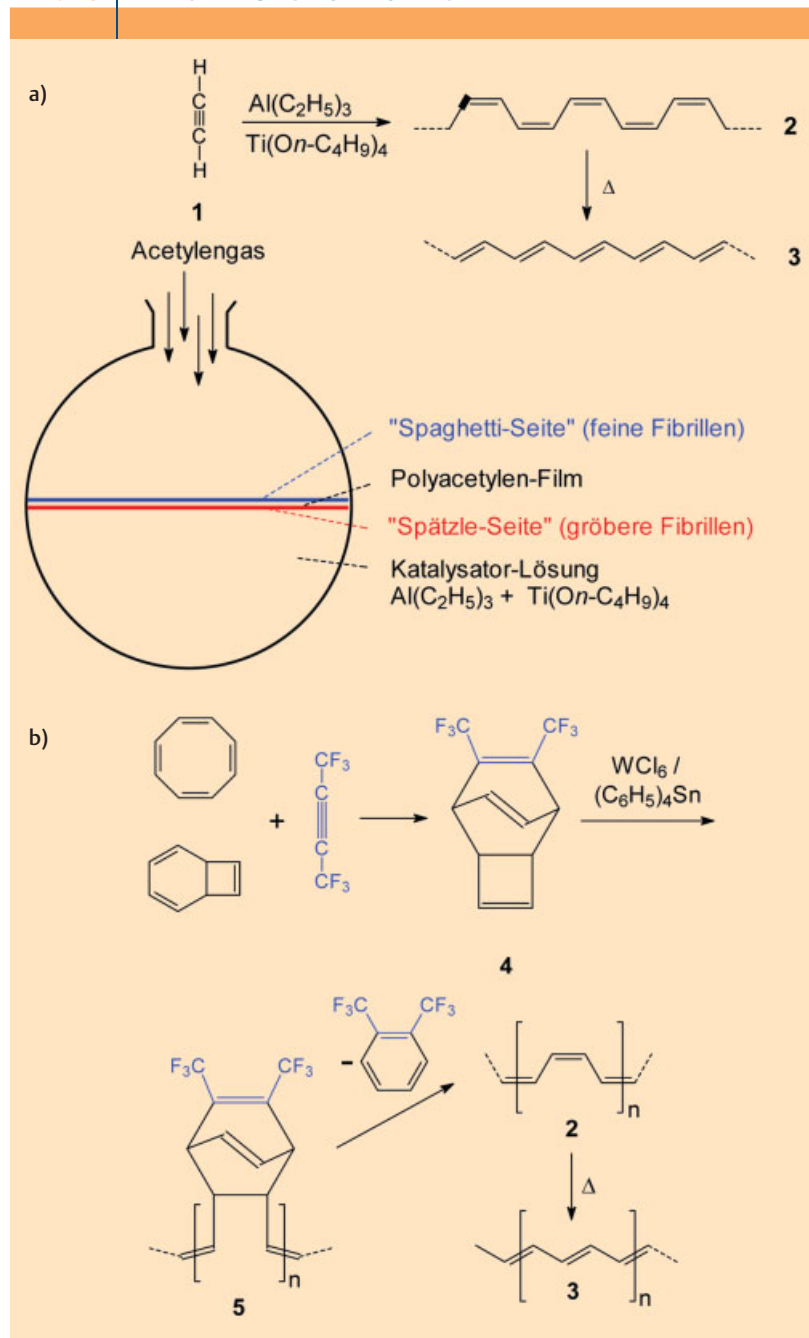
Seit dem Aufkommen Übergangsmetallkatalysierter Polykondensationsreaktionen kann auf dieses erste Syntheseverfahren weitgehend verzichtet werden. Vor allem die Suzuki-Kupplung hat sich zum Aufbau der PPPs durchgesetzt (Abbildung 11b). Hierbei werden Brom- und/oder Boronsäure-funktionalisierte Aromaten wie **9** unter der Katalyse von Pd-Komplexen hochgradig regioselektiv zu langen, *all-para*-verknüpften Ketten vereint. Die erforderliche Löslichkeit der Stäbchenmoleküle wird durch das Anheften flexibler lateraler Substituenten R (z.B. *n*-Hexyl) gewährleistet. Diese wirken wie ein chemisch angebundenes Lösungsmittel und verleihen dem PPP Löslichkeit und Schmelzbarkeit bis hin zu beliebigen Kettenlängen. Ähnlich wirksam sind flexible Seitenketten auch zur Löslichkeitsverbesserung anderer Polyaromaten.

Unsubstituiertes PPP **8** kann darüber hinaus elegant durch eine von der ICI entwickelte Precursor-Route erhalten werden. Ein aus Benzol durch partielle enzymatische Oxidation zugängliches Cyclohexadiendiol-Derivat **10** wird radikalisch zu **11** polymerisiert und anschließend unter Abspaltung der Substituenten thermisch zu farblosem PPP **8** aromatisiert. Da **11** löslich ist, kann dem Material vor seiner Umwandlung in das unlösliche PPP **8** jede gewünschte Form gegeben werden (Abbildung 11c).

Polyppyrol und Polythiophen

Polyppyrol **14** wird durch Anwendung stofflicher Oxidationsmittel oder durch elektrochemische Oxidation hergestellt (Abbildung 12). Das Kettenwachstum erfolgt dabei über Radikalkationen wie **13**. Daneben können auch Über-

ABB. 10 | HERSTELLUNG VON POLYACETYLEN



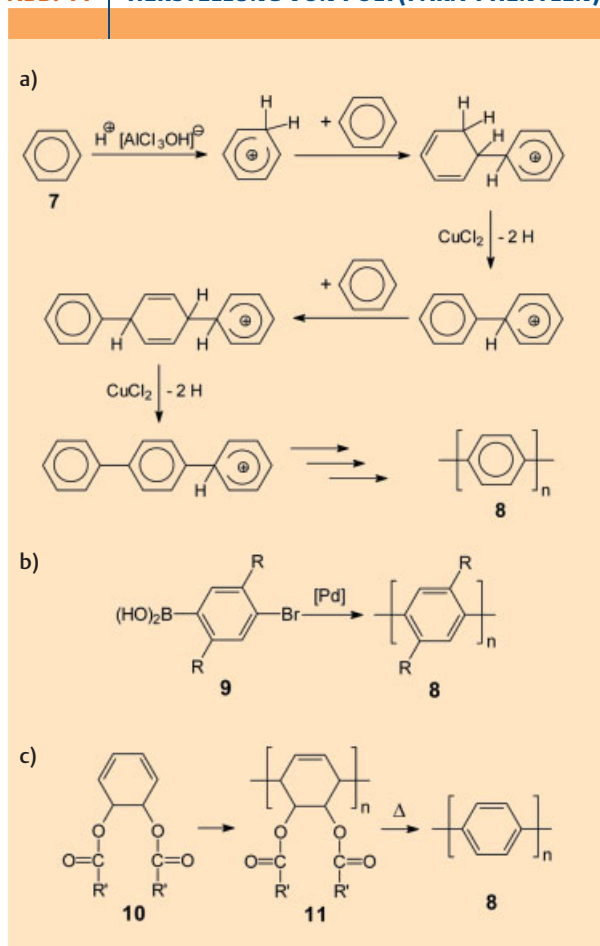
a) Ziegler-Natta-Polymerisation von Acetylen nach Shirakawa.

b) Metathesepolymerisation und Retro-Diels-Alder-Reaktion nach Feast.

gangsmetall-katalysierte Polykondensationen, wie sie für das PPP skizziert wurden, zur Herstellung von Polypyrrrol verwendet werden. Polypyrrrol hat aufgrund seiner sehr elektronenreichen Grundbausteine gegenüber vielen anderen Polyaromaten wie dem PPP den großen Vorteil, dass es selbstdotierend ist: Bereits aus den meisten Synthesen erhält man **14** als schwarzes Pulver (oder Film), das im Mittel auf vier Wiederholungseinheiten eine positive Ladung trägt. Selbst wenn man das Material danach durch Reduktion in seine neutrale Stammform zurückversetzt, einen gelbgrünen Feststoff, wird man feststellen, dass es an Luft schnell wieder seine schwarze Farbe und damit den do-

PPP-Synthese durch
a) kationische Polymerisation von Benzol;
b) Suzuki-Kuppelung;
c) radikalische Polymerisation und anschließende thermische Abspaltung der Substituenten.

ABB. 11 | HERSTELLUNG VON POLY(PARA-PHENYLEN)



tierten Zustand annimmt. Dem Polypyrrol in Synthese und Eigenschaften sehr ähnlich ist das Polythiophen.

Polyanilin

Beim Polyanilin (PANI) handelt es sich um eine der wichtigsten Klassen elektrisch leitfähiger Polymere. Polyanilin nimmt nicht zuletzt deshalb eine besondere Rolle unter den leitfähigen Polymeren ein, da es sich durch zwei unter-

schiedliche Prozesse in die hoch leitfähige Form überführen lässt, (a) durch oxidative Dotierung und (b) durch Dotierung mit Protonensäuren. Auch ist bedeutend, dass PANI selbst nach Dotierung und ohne Seitenketten-Substitution eine exzellente Löslichkeit aufweist. Hier wirkt somit das Prinzip der Gegenionen-vermittelten Löslichkeit.

PANIs leiten sich von der allgemeinen Grundstruktur **15** ab (Abbildung 13a). Diese ist aus alternierend angeordneten, reduzierten und oxidierten Repetiereinheiten aufgebaut. Die mittlere Oxidationsstufe kann von $y = 1$ (vollständig reduziertes Polymer **15a**; „Leukoemeraldin“) über $y = 0.5$ (halbdotiertes Polymer **15**; „Emeraldin“) bis $y = 0$ (vollständig oxidiertes Polymer **15b**; „Pernigranilin“) kontinuierlich variiert werden.

Eine Möglichkeit zur Herstellung von PANI ist die oxidative Polymerisation von Anilin **16**. Dessen Umsetzung mit Ammoniumpersulfat in wässriger HCl liefert ein dunkelblaues Pulver mit einer Leitfähigkeit von ca. $5 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ und wahrscheinlich der Diiminsalz-Struktur **15b** (Abbildung 13b). Analog führt elektrochemische Oxidation von Anilin in wässriger HBF_4 zur Abscheidung eines klaren, dunkelgrünen Feststoffes an der Anode. Die Reduktion dieses oxidierten PANI **15b** mit z.B. methanolischer Alkalilösung liefert das neutrale Polymer **15a**, das mit einer Leitfähigkeit von ca. $10^{-11} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ ein Isolator ist.

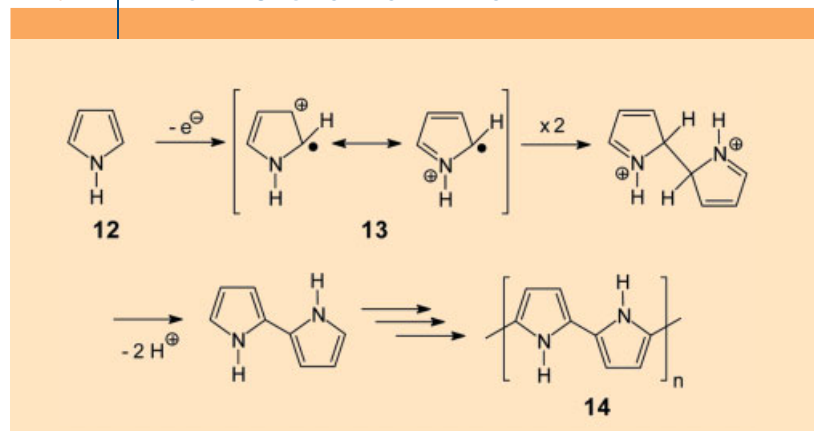
Die PANI-Polymere können nicht nur in oxidiert oder reduzierter Form, sondern darüber hinaus auch entweder basisch oder in protonierter Form als Salz vorliegen. Der Protonierungsgrad der Polybase hängt von ihrer Oxidationsstufe und vom pH-Wert der wässrigen Säure ab. So führt die vollständige Protonierung der Imin-Stickstoffatome der Emeraldinbase **15** durch wässrige Salzsäure zur Bildung eines delokalisierten Polysemichinon-Radikalkations **15c** (Abbildung 13c). Dabei steigt die Leitfähigkeit um einen Faktor von ca. 10^{10} . Polymer **15c** kann alternativ durch chemische Oxidation (p-Dotierung durch z.B. eine Lösung von Chlor in CCl_4) der Leukoemeraldinbase **15a** erhalten werden.

Poly(para-phenylen-vinylen)

Auch für das Poly(*para*-phenylen-vinylen) (PPV) **19**, ein Polymer, das aufgrund der Alternanz von Aromaten und vinylicchen Doppelbindungen strukturell zwischen PA und den Polyaromaten wie PPP angesiedelt ist, wurden viele Synthesewege getestet. Heute werden zur PPV-Synthese am häufigsten entweder Varianten der Gilch-Synthese oder der Heck-Reaktion angewandt (Abbildung 14).

Bei der Gilch-Reaktion bildet sich aus Monomeren wie **16** durch Baseneinwirkung und HCl-Abspaltung das aktivierte Monomer **17**, das dann vermutlich nach radikalischem oder anionischen Kettenwachstums-Mechanismus zunächst das lösliche Precursor-Polymer **18** ergibt. Nachfolgend wird aus **18** nochmals HCl abgespalten, wobei das PPV **19** entsteht. Unsubstituiertes PPV ist unlöslich und unschmelzbar. Es wird daher oft durch Anheften langer flexibler Seitenketten löslich gemacht. Gleichzeitig lassen sich

ABB. 12 | HERSTELLUNG VON POLYPYRROL



die elektronischen Eigenschaften durch die Seitenketten-Substitution in gewissen Grenzen verändern. Alternativ bietet sich zur PPV-Synthese die Heck-Reaktion an. Dabei werden unter Vermittlung von Pd-Komplexen Bromaromaten **20** und Vinylaromaten wie **21** unter Dehydrohalogenierung zum PPV umgesetzt.

Diese Aufstellung unterschiedlicher Polymerisationsreaktionen für polymere Halbleiter erhebt keinen Anspruch auf Vollständigkeit, sondern soll verdeutlichen, wie sehr die Polymerchemie gerade in diesem Bereich von den Entwicklungen der organischen und anorganischen Synthesechemie profitiert und diese für den Aufbau komplexer Polymerstrukturen zu nutzen verstanden hat.

Anwendungen

Neben der Entwicklung neuer Synthesen und der Erforschung der Mechanismen der elektrischen Leitfähigkeit in organischen Materialien bestand stets der Wunsch, diese Stoffe auch anzuwenden. Dabei unterscheidet man zwischen der Möglichkeit, permanent dotierte „synthetische Metalle“ zu nutzen oder die halbleitenden Basispolymere ohne vorausgegangene chemische oder elektrochemische Dotierung einzusetzen und den dotierten, leitfähigen Zustand nur temporär durch externe Maßnahmen herbeizuführen.

Der direkte Einsatz synthetischer Metalle

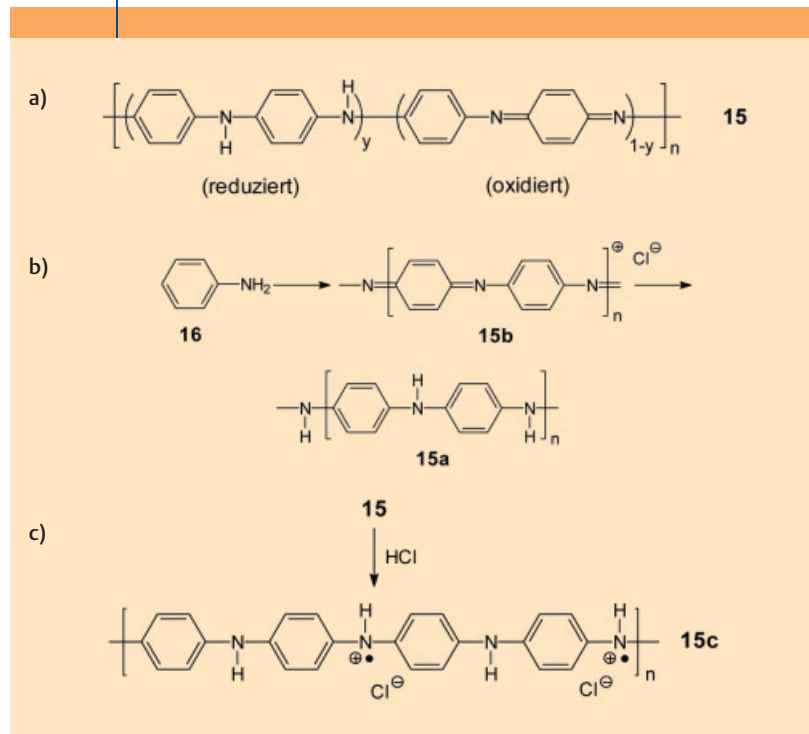
Zu den ersten diskutierten Anwendungsgebieten für leitfähige Polymere gehören Batterien bzw. Akkumulatoren. Argumente wie geringes Gewicht, geringe Giftigkeit, mögliches Recycling, große Formfreiheit, einfache Verarbeitung, mechanische Stabilität und Flexibilität sowie der erwartete günstige Preis standen dabei im Mittelpunkt der Entwicklungsaktivitäten. In der Tat gelang es, Batterien auf Basis von z.B. Polyacetylen und Polypyrrol herzustellen und zu vermarkten (Abbildung 15).

Der Ladeprozess erfolgt durch anodische elektrochemische Oxidation des Polymeren. Dazu wird z.B. ein *trans*-PA-Film in eine Lösung von LiClO_4 in Propylencarbonat (PC) eingetaucht und mit dem positiven Pol einer Gleichstromquelle verbunden. Gleichzeitig wird eine zweite, mit dem negativen Pol verbundene Elektrode (z.B. Lithium-Elektrode) in die Lösung eintaucht. Bei Anlegen einer ausreichenden Spannung beginnt folgende chemische Reaktion, die dem Aufladen der Batterie entspricht:



Die spätere Entladung entspricht dem gegenläufigen Prozess. Allerdings zeigte sich bald, dass solche Batterien weder die erhoffte Kapazität noch die erhoffte Zyklenbeständigkeit (Lade-Entlade-Prozesse) aufweisen. Auch machte die sich als notwendig erweisende Peripherie zunächst Preis- und Gewichtsvorteile zunichte. Batterien aus Polymeren haben daher bis heute noch keine nennenswerte Bedeutung erhalten. Dies könnte sich aber ändern: Höhere Bedeutung von Elektromobilen oder das Bestreben, die Gehäuse tragbarer Elektrogeräte gleichzeitig als Batterie zu nutzen,

ABB. 13 | POLYANILIN



a) Grundstruktur des PANI; Die Herstellung des dotierten Polymers kann über eine oxidative Polymerisation von Anilin oder b) durch chemische Oxidation der Base **15** erfolgen; c) Protonierung von PANI.

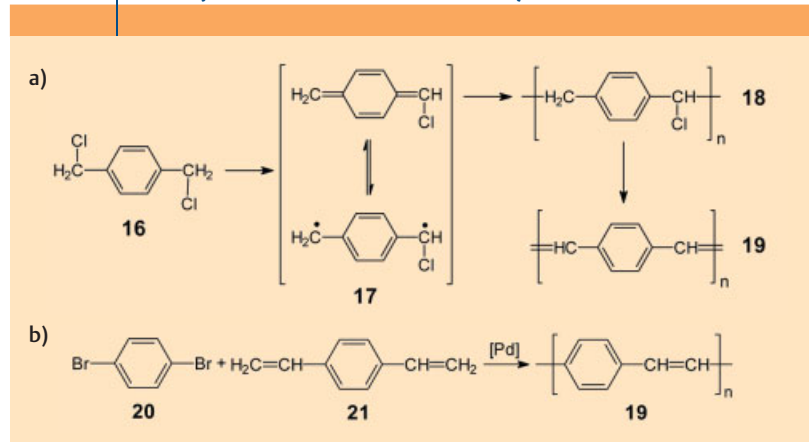
könnte Polymerbatterien wirtschaftlich interessant werden lassen.

Einsatz als halbleitende Polymere

In ihrer nicht permanent dotierten Form werden halbleitende Polymere überwiegend in Bereichen eingesetzt, die unter dem Oberbegriff „Optoelektronik“ oder „photonische Bauelemente“ zusammenzufassen sind. Photonische oder optoelektronische Bauelemente werden in die drei Kategorien (a) Lichtquelle (Leuchtdioden, Diodenlaser usw.), (b) Photodetektoren (Photoleiter, Photodioden usw.) und (c) Bauelemente zur Energieumwandlung (photovoltaische Zellen) unterteilt. Anwendungen gibt es bereits für die Fälle (a) und (b).

Zur PPV-Synthese werden Varianten der Gilch-Synthese a) oder der Heck-Reaktion b) angewandt.

ABB. 14 | POLY(PARA-PHENYLEN-VINYLEN)





Lithium-Polymer-batterie (oben) und ihr schematischer Aufbau (rechts).
[Bild oben: Varta AG, Hannover]

Photoleiter

Wird ein halbleitendes Polymer ohne chemische oder elektrochemische Dotierung einer Strahlung ausgesetzt, deren Energie größer ist als die der Bandlücke E_g , so werden Elektronen aus dem Valenzband in das Leitungsband gehoben. Das Polymer unterliegt einer Photodotierung. Es lassen sich dann spektroskopische

Signaturen beobachten, die beispielsweise für Solitonen charakteristisch sind. Aufgrund der schnellen Rekombination der durch die Photoanregung gebildeten Elektron-Loch-Paare verschwinden diese jedoch rasch, sobald die Bestrahlung unterbrochen wird. Erst das Anlegen einer Spannung während der Bestrahlung führt zu einer Auftrennung der Elektron-Loch-Paare in „isolierte“ Elektronen und Löcher. Diese wandern dann im Feld in entgegengesetzter Richtung hin zu den Elektroden und induzieren damit die Photoleitfähigkeit. Diesen Effekt der Isolatorwirkung im Dunkeln und der Leitfähigkeit bei Belichtung kann man z.B. für xerographische Prozesse ausnutzen (Abbildung 16). Hier wird die Oberfläche eines photoleitenden Filmes zunächst mit elektrischen Ladungen beaufschlagt (16A). Diese können aufgrund der Isolatorwirkung der Folie im Dunkeln zunächst nicht abfließen, auch wenn zwischen Folienober- und -unterseite eine elektrische Spannung anliegt. Wird der Film dann aber durch z.B. eine Schablone oder mittels Laser gemäß vorgegebenem Muster belichtet, so wird das Polymer der Folie an den belichteten Stellen leitfähig. Die Ladung kann dort abfließen, wohingegen die unbelichteten Stellen aufgeladen bleiben (16B). Diese geladenen Stellen können Farbpigmente fixieren, deren Übertragung auf Papier den Kopier- oder Druckvorgang abschließt. Neben Polycarbazolen und Polysilanen scheint insbesondere das PPV als Photoleiter überaus vielversprechend.

ABB. 15 | POLYMERBATTERIE

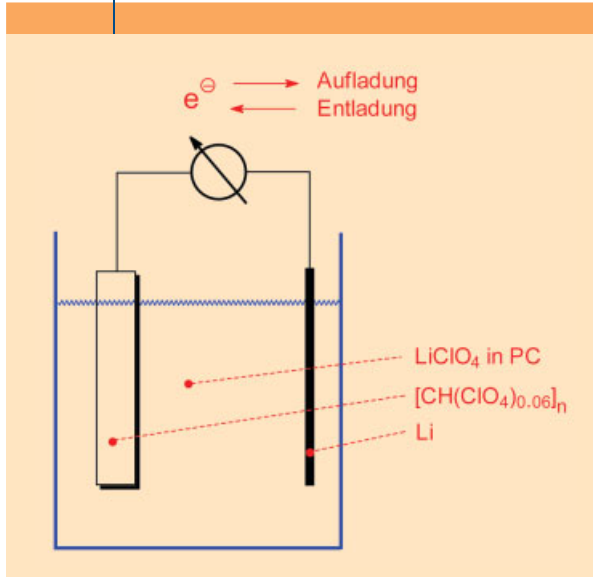
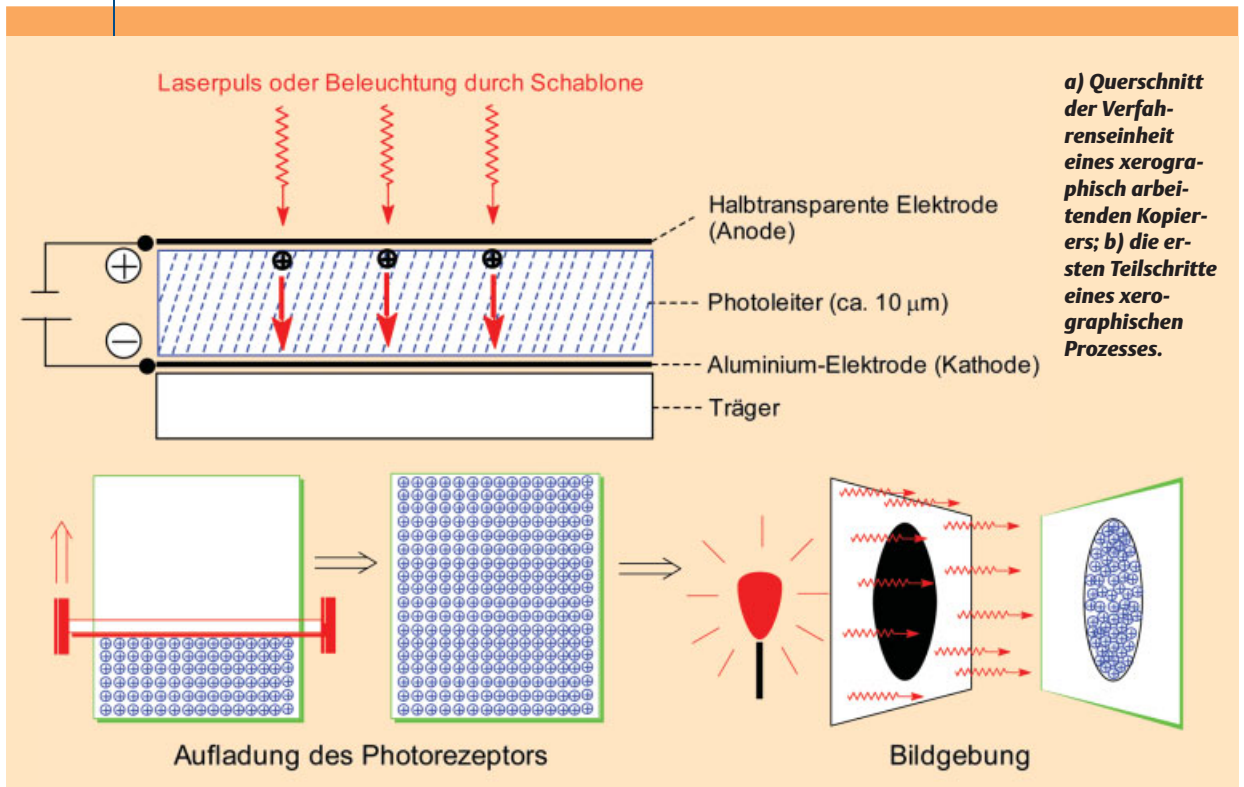


ABB. 16 | PHOTOLEITUNG UND XEROGRAPHIE



a) Querschnitt der Verfahrenseinheit eines xerographisch arbeitenden Kopierers; b) die ersten Teilschritte eines xerographischen Prozesses.

Polymere Leuchtdioden

Ein derzeit überaus aktives Forschungs- und Entwicklungsgebiet, in dem polymere Halbleiter eine zentrale Rolle spielen, ist das der organischen Leuchtdioden (light-emitting diodes; LEDs). Hier erfolgt die temporäre Dotierung der Materialien nicht durch Bestrahlung, sondern durch die kontinuierliche Injektion von Ladungsträgern aus den Elektroden bei Anlegen einer hinreichend hohen Spannung. Eine Dioden-Anordnung, wie sie 1990 bei der Entdeckung der LEDs [20] verwendet wurde, zeigt Abbildung 17. Wie funktioniert eine solche Leuchtdiode? Auf einer transparenten Anode, die zumeist aus nicht-stöchiometrischem Indium-Zinn-Oxid (ITO) besteht, wird durch Schleuderbeschichtung ("spin coat") oder Rakeln ein dünner Film eines halbleitenden Polymers, z.B. PPV, aufgebracht. Dieses Polymer sollte eine gute Leitfähigkeit sowohl für Elektronen (negative Polaronen) als auch für „Löcher“ (positive Polaronen) aufweisen. Auf die Polymerschicht wird im einfachsten Fall dann die Kathode (z.B. aus Aluminium, Calcium, Magnesium oder Gold) aufgedampft. Legt man nun eine Spannung an, so injizieren Anode und Kathode ab einer minimalen Schwellenspannung Löcher bzw. Elektronen in die Polymerschicht.

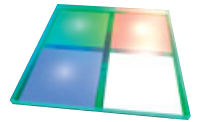
Unter dem Einfluss des elektrischen Feldes wandern diese nun aufeinander zu. Treffen sich in der Polymerschicht ein Elektron und ein Loch, so vereinigen sie sich sofort unter Ausbildung eines elektronisch angeregten Zustandes. Ist das Polymer so gewählt, dass der durch die Elektron-Loch-Kombination erreichte Anregungszustand mit hoher Effizienz strahlend deaktiviert, also seine Anregungsenergie als elektromagnetische Strahlung abgibt, so hat man eine Leuchtdiode.

Erste technische Anwendungen von Leuchtdioden sind z.B. in Displays von Handys und Autoradios bereits auf dem Markt. Die Entwicklung strebt aber weiter, z.B. zu farbigen, vielleicht sogar flexiblen, einrollbaren Großmonitoren. Das Erreichen dieser Ziele erfordert aber die Lösung zahlreicher Herausforderungen. Neben der Erhöhung der Dauerhaftigkeit und der Leuchteffizienz der Dioden ist für Farbmonitor-Anwendungen vor allem auch die Ansteuer-Elektronik zu miniaturisieren. Auch dies erfolgt derzeit unter Zuhilfenahme leitfähiger Polymerer. So fördert die Deutsche Forschungsgemeinschaft derzeit ein großes Verbundprojekt, das die Entwicklung kostengünstiger organischer Feldeffekt-Transistoren zum Ziel hat. Deren Herstellung sollte schon bald möglich sein.

Visionen

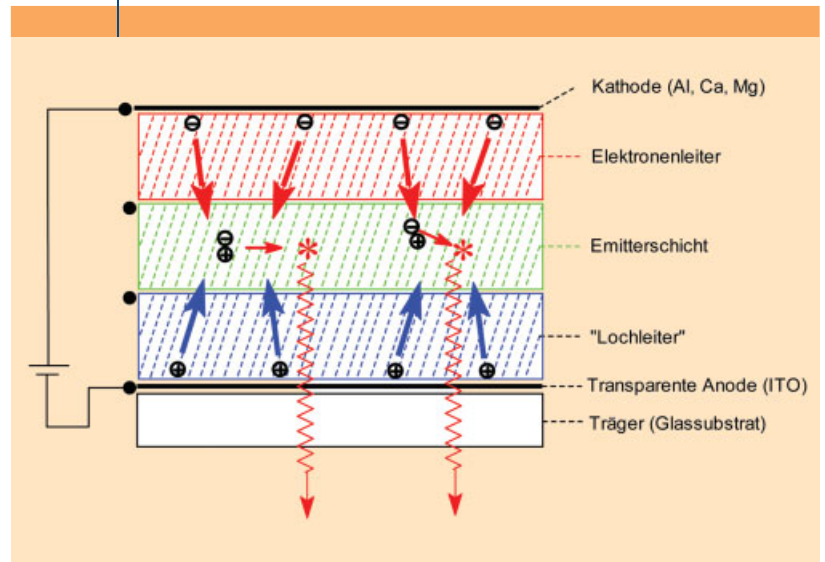
Etliche andere photonische Hochleistungsbauelemente aus konjugierten Polymeren sind in Entwicklung. Viele von ihnen haben bereits ein Leistungsniveau erreicht, das dem ihrer anorganischen Gegenstücke vergleichbar oder sogar überlegen ist. Als Schlagworte seien ultraschnelle Bildprozessoren, integrierte Schaltkreise und der optische Computer genannt.

Eine der aufregendsten Herausforderungen in der ersten Hälfte dieses Jahrhunderts könnte damit die Entwicklung billiger elektronischer Plastik- oder Papier-Einwegbauelemente sein [21-23]. Zur Fertigung elektronischer Bauelemente aus konventionellen anorganischen Leitern wie Silicium sind zahlreiche Ätz- und Lithographieprozesse notwendig. Dies bedingt Kosten, die einer Verwendung als billige Einwegsysteme Grenzen setzen. Hier bietet die leichte Verarbeitbarkeit polymerer Leiter sowie deren günstige Eigenschaften wie Flexibilität und mechanische Stabilität eine faszinierende Alternative. Bisher fehlten allerdings einfache Methoden zur Herstellung entsprechender Polymer-



a) In unterschiedlichen Farben elektrolumineszierende Leuchtdioden aus polymeren Halbleitern [Bild: Schott Spezialglas GmbH, Mainz]

ABB. 17 | FUNKTIONSWEISE EINER LEUCHTDIODE



b) Querschnitt durch eine Leuchtdiode und ihre Funktionsweise.

formen in der notwendigen strukturellen Präzision, wie sie z.B. von Leiterplatten gefordert werden. Gerade in diesen Tagen fallen solche Grenzen jedoch. Wichtige Fortschritte liegen im Bereich von Kopier- und Drucktechniken, die bald die Herstellung von elektronischen Schaltkreisen und organischen Feldeffekt-Transistoren aus organischen Halbleiter-Bauelementen durch hochauflösende Tintenstrahl- oder Siebdruckverfahren erlauben werden.

Ein anderer Grundbaustein der Polymer-basierten Elektronik sind Nanodrähte. Besonders vielversprechend sind hier permanent dotierte Drähte aus Polyanilin und Polypyrrol, die seit kurzem z.B. durch Elektrospinning verfügbar sind. Mit diesen und anderen Nanofasern (Durchmesser ≤ 100 nm) gelingt die einfache und billige Herstellung von nanoelektronischen Schaltungen und Bauelementen, die wesentlich kleiner sind als der Durchmesser eines menschlichen Haars. Die Leitfähigkeit einer einzelnen Faser konnte zu ca. $0.1 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ bestimmt werden, ein Wert, der aufgrund der partiellen Dotierung auch makroskopisch zu erwarten ist.

Einen weiteren, in seiner Auswirkung noch gar nicht abzuschätzenden Schub, wird das Gebiet der leitfähigen Po-



Lösungen von in verschiedenen Farben photolumineszierenden polymeren Halbleitern. [Bild: Schott Spezialglas GmbH, Mainz]

lymere durch die Entdeckung von Supraleitung in einem Polythiophen-Derivat erfahren [24]. Regioreguläres Poly(3-hexylthiophen) zeigt dieses Phänomen in sehr dünner Schicht bei niedrigen Temperaturen (2 K). Es ist anzunehmen, dass hier bald weitere Beispiele folgen werden. Alles in allem entsteht der Eindruck, dass wir heute am Eingang eines Zeitalters der „Plastik-Elektronik“ stehen.

Zusammenfassung

Konventionelle gesättigte Polymere sind typische Isolatoren. Anders verhält es sich bei den konjugierten Polymeren: Liegen lange Ketten vor, die alternierend aus C-C-Doppel- und C-C-Einfachbindungen bestehen, könnte es prinzipiell zu einer Delokalisierung der π -Elektronen entlang des Polymerrückgrates kommen. Aufgrund der Peierls-Instabilität ist dies aber nicht der Fall. Vielmehr bedarf es zusätzlich der Dotierung. Metallähnliche intrinsische Leitfähigkeit bei organischen Polymeren ist Ausgangspunkt für breite Anwendungen.

Summary

Conventional polymers such as thermoplastics or duromers are insulators. Conjugated polymers like polyacetylene, polypyrrol or polyaniline are insulators as well when in the parent state. However, they can change into „highways for electrons“ after moderate oxidation or reduction. The article describes the synthesis of some polyenes and polyarylenes, the physical background of their insulating and electrically conducting state, respectively, as well as some potential applications of these so-called „synthetic metals“.

Schlagworte

Halbleitende Polymere, Leitfähige Polymere, Synthetische Metalle, Polyacetylen, Polyaromaten

Literatur

- [1] H. Shirakawa, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 2643.
- [2] A. J. Heeger, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 2660.
- [3] A. G. MacDiarmid, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 2649.
- [4] J. A. Pople, S. H. Walmsley, *Mol. Phys.* **1962**, *5*, 15.
- [5] R. Kuhn, *Angew. Chem.* **1937**, *50*, 703.
- [6] F. Bohlmann, H. Manhardt, *Chem. Ber.* **1956**, *89*, 1307.
- [7] F. Sondheimer, D. A. Ben-Efraim, R. Wolovsky, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *83*, 1675.
- [8] K. Knoll, R. R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 7989.
- [9] G. Natta, G. Mazzanti, P. Corradini, *Atti Accad. Naz. Lincei Cl. Sci. Fis. Mat. Rend.* **1958**, *25*, 3.
- [10] T. Ito, H. Shirakawa, S. Ikeda, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* **1974**, *12*, 11.
- [11] H. Shirakawa, T. Ito, S. Ikeda, *Makromol. Chem.* **1978**, *179*, 1565.
- [12] Tremel, *Chem. Unserer Zeit* **2001**, *35*, 42.
- [13] H. Shirakawa, E. J. Louis, A. G. MacDiarmid, C. K. Chiang, A. J. Heeger, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1977**, 578.
- [14] C. K. Chiang, C. R. Fincher, Jr., Y. W. Park, A. J. Heeger, H. Shirakawa, E. J. Louis, *Phys. Rev. Lett.* **1977**, *39*, 1098.
- [15] C. K. Chiang, M. A. Druy, S. C. Gau, A. J. Heeger, E. J. Louis, A. G. MacDiarmid, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 1013.
- [16] *Handbook of Conducting Polymers*, Vol. 1&2 (Hrsg.: T. A. Skotheim), Marcel Dekker, New York, **1986**.

- [17] *Semiconducting Polymers: Chemistry, Physics and Engineering* (Hrsg.: G. Hadziioannou, P. F. van Hutten), Wiley-VCH, Weinheim, **2000**.
- [18] *Electronic Materials* (Hrsg.: K. Müllen, G. Wegner), Wiley-VCH, Weinheim, **1999**.
- [19] *Handbook of Conducting Polymers* (Hrsg.: T. A. Skotheim, R. L. Elsenbaumer, J. R. Reynolds) 2. Aufl., Marcel Dekker, New York, Basel, Hong Kong, **1998**.
- [20] J. H. Burroughes, D. D. C. Bradley, A. R. Brown, R. N. Marks, R. H. Friend, P. L. Burns, A. B. Holmes, *Nature* **1990**, *347*, 539.
- [21] A. Dodabalapur, Z. Bao, A. Makhija, J. G. Laquindanum, V. R. Raju, Y. Feng, H. E. Katz, J. Rogers, *Appl. Phys. Lett.* **1998**, *73*, 142.
- [22] C. J. Drury, C. M. J. Mutsaers, C. M. Hart, M. Matters, D. M. deLeeuw, *Appl. Phys. Lett.* **1998**, *73*, 108.
- [23] H. Okusaki, Y. Osada, *J. Intell. Mater. Syst. Struct.* **1993**, *4*, 50.
- [24] J. H. Schon, A. Dodabalapur, Z. Bao, C. Kloc, O. Schenker, B. Batlogg, *Nature* **2001**, *410*, 189.

Der Autor



Matthias Rehahn studierte Chemie an der Johannes Gutenberg-Universität Mainz. Seine Dissertation fertigte er am Max-Planck-Institut für Polymerforschung bei G. Wegner an. 1990 wechselte er an das Polymer-Institut der Universität Karlsruhe zu M. Ballauff, 1993 an die ETH-Zürich zu U. W. Suter. Dort arbeitete er über das Rotational-Isomeric-State-Modell und die Adsorption von Polymeren auf Metalloberflächen und Schichtsilikaten. Nach Karlsruhe zurückgekehrt, verlagerten sich die Schwerpunkte der Forschung in die Bereiche Metallopolymere, leitfähige Polymere und Polyelektrolyte. Die Arbeiten wurden durch Habilitations- und Heisenberg-Stipendien der DFG, ein Karl-Winnacker-Stipendium der Hoechst AG und den Habilitandenpreis der GDCh-Fachgruppe Makromolekulare Chemie unterstützt. 1996 folgte die Habilitation. 1997 und 1998 vertrat M. Rehahn eine C4-Professur am Institut für Organische Chemie der Universität Mainz, bevor er 1999 den Ruf auf eine C4-Professur am Institut für Makromolekulare Chemie der Technischen Universität Darmstadt (TUD) annahm. Diese Position ist mit der Leitung des Deutschen Kunststoff-Instituts (DKI) verbunden. Gegenwärtig ist er Prodekan des Fachbereichs Chemie der TUD.

Korrespondenzadresse

Prof. Dr. Matthias Rehahn, Institut für Makromolekulare Chemie der TU Darmstadt und Deutsches Kunststoff-Institut (DKI), Petersenstraße 22, 64287 Darmstadt