

Halbleitende und metallische Polymere: polymere Materialien der vierten Generation (Nobel-Vortrag)**

Alan J. Heeger*

Wenn ich erklären soll, welche Bedeutung die Entdeckung leitfähiger Polymere hatte, so habe ich zwei einfache Antworten: Erstens gab es sie nicht (und konnte es sie nicht geben!) und zweitens verfügen sie über eine einzigartige Kombination von Eigenschaf-

ten, wie man sie bei keinem anderen bekannten Material findet. Die erste Antwort drückt eine intellektuelle Herausforderung aus, während die zweite eine breite Palette von Anwendungsmöglichkeiten für diese Materialien verspricht.

Stichwörter: Dotierung • Festkörperphysik • Leitfähige Materialien • Nobel-Aufsätze • Polyacetylen

1. Einleitung

1976 entdeckten Alan MacDiarmid, Hideki Shirakawa und ich, zusammen mit einer Gruppe von talentierten Doktoranden und Postdoktoranden, leitfähige Polymere sowie die Möglichkeit, diese über den gesamten Bereich vom Isolator zum Metall zu dotieren.^[1, 2] Dieses waren aufregende Entdeckungen mit einer Vielzahl faszinierender Möglichkeiten, die ein völlig neues Forschungsgebiet an der Grenze zwischen der Chemie und der Festkörperphysik hervorbrachten:

- Die Entdeckung leitfähiger Polymere war ein großer Fortschritt für das grundlegende Verständnis der Chemie und Physik π -konjugierter Makromoleküle.
- Leitfähige Polymere boten die Gelegenheit, sich Fragen zuzuwenden, die seit Jahrzehnten von grundlegendem Interesse für die Quantenchemie waren:
Gibt es eine Bindungsalternanz in langkettigen Polyenen? Wie wichtig sind Elektron-Elektron- im Vergleich zu Elektron-Gitter-Wechselwirkungen in π -konjugierten Makromolekülen?
- Leitfähige Polymere lieferten Impulse für die Beschäftigung mit grundlegenden Problemen der Festkörperphysik, einschließlich der von Neville Mott und Philip Anderson

vorausgesehenen Metall-Isolator-Übergänge und der von Rudolph Peierls entdeckten Instabilität eindimensionaler Metalle („Peierls-Instabilität“).

- Schließlich – und vielleicht ist dies der wichtigste Punkt – versprochen leitfähige Polymere aussichtsreiche Perspektiven für die Entwicklung einer neuen Generation von Polymeren: Materialien, die die elektrischen und optischen Eigenschaften von Metallen oder Halbleitern aufweisen, dabei aber die attraktiven mechanischen Eigenschaften und verfahrenstechnischen Vorteile der Polymere beibehalten.

Leitfähige Polymere bilden die jüngste Generation von Polymeren.^[3] Polymere Materialien sind von Menschen seit prähistorischer Zeit in Form von Holz, Knochen, Haut und Fasern verwendet worden. Obwohl die Organische Chemie als wissenschaftliche Disziplin bis in das 18. Jahrhundert zurückreicht, ist die Polymerwissenschaft auf molekularer Ebene eine Entwicklung des 20. Jahrhunderts. Hermann Staudinger entwickelte das Konzept makromolekularer Verbindungen während der 20er Jahre. Staudingers Vorschlag wurde von führenden Chemikern offen attackiert, aber die experimentellen Daten bestätigten schließlich die Existenz von Makromolekülen. Staudinger erhielt 1953 den Chemie-Nobelpreis für seine Entdeckungen auf dem Gebiet der makromolekularen Chemie. Im Rahmen seiner grundlegenden Untersuchungen von Polymerisationen erfand Wallace Carothers 1935 bei DuPont das Nylon. Carothers Forschung war ein Beleg für das enorme industrielle Potential präparativ hergestellter Polymere, ein Potential, das in bemerkenswert kurzer Zeit in die Praxis umgesetzt wurde. Heute werden solche Polymere in größeren Mengen verwendet als irgendein anderes Material (größere Mengen bezogen auf Volumen und Gewicht, und das, obwohl Polymere lediglich Dichten von ca. 1 aufweisen).

[*] Prof. Dr. A. J. Heeger
Department of Physics
Materials Department
Institute for Polymers and Organic Solids
University of California, Santa Barbara
Santa Barbara, CA, 93106 (USA)
Fax: (+1) 805-893-4755
E-mail: AHeeger@Uniax.com

[**] Copyright© The Nobel Foundation 2001. – Wir danken der Nobel-Stiftung, Stockholm, für die Genehmigung zum Druck einer deutschen Fassung des Vortrags sowie Prof. Dr. U. Scherf und Prof. Dr. D. Neher, beide Universität Potsdam, für die Hilfe bei der Übersetzung.

Biographie, Remineszenten und Dank

Die Heegers kamen 1904, mein Vater war damals erst vier Jahre alt, als jüdische Immigranten aus Russland nach Sioux City. Meine Mutter entstammt der ersten Generation jüdischer Immigranten und kam in Omaha, Nebraska, zur Welt. Meine Eltern heirateten inmitten der Großen Depression. Ich wurde am bitterkalten Morgen – 20°F unter Null! – des 22. Januar 1936 in Sioux City, Iowa, geboren. Mir wurde erzählt, dass mein Vater, als er an diesem Morgen hinaus ging in die Kälte, um seine Frau und seinen neugeborenen Sohn im Krankenhaus zu besuchen, feststellen musste, dass sein Wagen nicht ansprang. Allen Warnungen zum Trotz ging er zu Fuß zum Krankenhaus – und zog sich auf dem Weg dahin Erfrierungen an beiden Ohren zu. Meine Jugend verbrachte ich in Akron, Iowa, einer kleinen 1000-Seelen-Gemeinde im Mittelwesten, etwa 35 Meilen von Sioux City entfernt. Mein Vater starb, als ich neun war, an seinem 45. Geburtstag. Nach dem Tod meines Vaters zogen wir nach Omaha, damit meine Mutter näher bei ihrer Familie sein konnte. Sie zog uns alleine groß, in einem Haus, das wir mit ihrer Schwester und den Kindern ihrer Schwester teilten.

Eine meiner frühesten Erinnerungen handelt von meiner Mutter, die mir erklärt, wie wichtig eine Ausbildung an einer Universität ist. Sie selbst hätte nach ihrem High-School-Abschluss ein Stipendium für die Universität haben können, fing aber stattdessen an zu arbeiten. Für mich bestand nie ein Zweifel daran, dass es meine Verpflichtung sei, die Universität zu besuchen. Vor meiner Generation hatte niemand aus meiner Familie, väter- oder mütterlicherseits, je eine über den High-School-Abschluss hinaus gehende Ausbildung erhalten, und mein Bruder und ich waren die Ersten aus unserer Familie, die den Dokortitel erwerben sollten.

Meine Zeit an der High-School war von der für die Teenagerjahre typischen Mischung aus Spaß und Frust geprägt. Das bei weitem wichtigste Ereignis war, meine Frau Ruth kennenzulernen, die ich nun seit fast fünfzig Jahren liebe und die nach wie vor mein bester Freund ist. Ich war immer ein guter Schüler, aber ich kann mich nicht erinnern, dass mir die Naturwissenschaften besonders leicht gefallen wären. An der High-School hatte die Physik gar etwas Mysteriöses an sich. Ich war ungeduldig, mit meiner Ausbildung voranzukommen, und konnte es nicht abwarten, mich mit wichtigeren Dingen zu beschäftigen – daher schloss ich die High-School ein Jahr früher ab.

Die Jahre im Grundstudium an der University of Nebraska waren eine ganz besondere Zeit in meinem Leben. Ich erlebte die für diese Zeit typische Kombination aus Herumgefeiere und intellektuellem Erwachen. Ich ging an die Universität mit dem Ziel, Ingenieur zu werden, und es wäre mir damals nie in den Sinn gekommen, eine naturwissenschaftliche Laufbahn einzuschlagen. Nach einem Semester war ich allerdings überzeugt davon, dass die Ingenieurwissenschaften nicht das Richtige für mich waren, und ich schloss mein Grundstudium mit den beiden Hauptfächern Physik und Mathematik ab. Ein Höhepunkt meines weiteren Studiums war eine Vorlesung in moderner Physik, die von Theodore Jorgensen gehalten wurde. Professor Jorgensen führte mich in die Quantenphysik und in die Wissenschaft des 20. Jahrhunderts ein.

Erneut war ich ungeduldig, in die „richtige“ Physik einzusteigen. Meine Promotion in Physik begann ich an der University of California, Berkeley. Ich nahm mir vor, eine theoretische Arbeit unter der Anleitung von Charles Kittel anzufertigen, also fragte ich ihn, ob ich für ihn arbeiten könne. Kittel war gerade von einer Reise nach Moskau zurückgekommen, wo er Landau getroffen hatte. Er erzählte mir, Interessenten auf eine Doktorandenstelle hätten sich dort zunächst einmal einer strengen Prüfung zu unterziehen, bevor Landau sie in seine Forschungsgruppe aufnehme. Kittel bestand darauf, dass ich die Aufnahmeprüfung für Doktoranden absolviere und erst dann wieder zu ihm komme. Als dies erledigt war und ich zurückkam, um mit ihm über meine Zukunft zu reden, teilte er mir mit, er würde mich einstellen. Er sagte mir, dass ich zwar eine Doktorarbeit über Festkörpertheorie unter seiner Anleitung anfertigen könne, allerdings hielte er mich für keinen erstklassigen Theoretiker. Er empfahl mir stattdessen, mit jemandem zusammenzuarbeiten, der, bei engem Bezug zur Theorie, experimentell arbeitete. Das war vielleicht der beste Ratschlag, den ich jemals erhalten habe, und ich schloss mich der Forschungsgruppe von Alan Portis an.

Ich erinnere mich noch deutlich an meinen ersten Tag im Labor. Ich betrieb „richtige Forschung“; endlich hatte ich mit echter Physik zu tun. Nachdem ich gerade mal einen Tag lang magnetische Messungen an einem antiferromagnetischen Isolator, KMnF_3 , durchgeführt hatte, schrieb ich eine Theorie antiferroelektrischer Antiferromagneten auf und präsentierte sie voller Stolz Portis. Er war sehr nachsichtig mit mir, auch als ich ihm einige Tage später kleinlaut gestehen musste, dass meine Theorie kompletter Unsinn war. Durch den ständigen Kontakt mit Portis (ich erinnere mich, viele Stunden in seinem Büro verbracht zu haben) lernte ich, wie man physikalische Fragestellungen anzugehen hat, mehr noch, ich begann bei der Wahl der Problemstellungen einen guten Geschmack zu entwickeln.

Nach Abschluss meiner Promotion schloss ich mich dem Physics Department an der University of Pennsylvania (Penn State) an, wo ich über zwanzig Jahre lang blieb. Es war eine aufregende Phase an der Penn State für die Physik kondensierter Materie. Eli Bernstein hatte enorme Fortschritte beim Aufbau der Festkörper-Arbeitsgruppe gemacht; er überredete Robert Schrieffer, an die Penn State zu kommen, und Schrieffer und er bauten eine außergewöhnliche

Arbeitsgruppe auf. Von Schrieffer lernte ich bei meinen experimentellen Untersuchungen von magnetischen Verunreinigungen in Metallen und zum Kondo-Effekt Vieles über die Vielteilchenphysik.

Anthony Garito machte mich mit Tetracyanquinodimethan (TCNQ) bekannt, und ich holte ihn als Post-Doc in meine Arbeitsgruppe. Von 1970 bis 1975 beschäftigten wir uns gemeinsam mit der Metallphysik von TTF-TCNQ und mit der Entdeckung der Peierls-Instabilität in quasi-eindimensionalen Kristallen mit gestapelten π -konjugierten Molekülen. Obwohl die direkte Beobachtung (sowohl mit Röntgenbeugung als auch mit Neutronenstreuung), dass die nicht messbare Peierls-Verzerrung mit Wellenzahlen $q = 2k_F$ auftritt, zeigte, dass wir auf der richtigen Fährte waren, war dies eine Zeit voller wissenschaftlicher Kontroversen.

1975 erschienen in der Literatur die ersten Veröffentlichungen über das neuartige metallische Polymer Polyschwefelnitrid, $(\text{SN})_n$. Ich fand die Forschung an diesem quasi-eindimensionalen Metall fesselnd und wollte sofort mitmischen. Ich erfuhr, dass sich Alan MacDiarmid, Chemie-Professor an der Penn State, mit Schwefelnitrid-Chemie beschäftigte, und ich verabredete mich mit ihm, um ihn zu einer Zusammenarbeit mit mir zu überreden und $(\text{SN})_n$ herzustellen. Ich erinnere mich, dass wir uns an einem Herbstnachmittag trafen; nach einer recht langen Unterhaltung, im Verlaufe derer ich kaum vorankam, musste ich schließlich feststellen, dass er „ $(\text{SN})_n$ “ verstand, wo ich „ $(\text{SN})_n$ “ sagte. Überflüssig zu erwähnen, dass er meine Begeisterung für metallisches $(\text{SN})_n$ nicht unbedingt teilen konnte – schließlich wusste jeder Chemiker, dass Zinn ein Metall ist.

Nachdem MacDiarmid und ich die anfänglichen sprachlichen Barrieren beseitigt hatten, begann eine echte Zusammenarbeit. Uns war klar, dass wir uns beide über die Grenze der Chemie bzw. der Physik hinausbewegen mussten. Wir trafen uns regelmäßig samstagsmorgens, und wir waren fest entschlossen, in dieser Zeit ohne Termine und Verpflichtungen voneinander zu lernen. Zu dieser Zeit war ich von den von Mott vorausgesehenen Metall-Isolator-Übergängen fasziniert. Ich erinnere mich, dass ich versuchte, mein Interesse an diesem Problem MacDiarmid zu vermitteln, indem ich ihn bat, er solle sich einmal als Modellsystem eine lineare Kette von Wasserstoffatomen vorstellen. Er wehrte diese Idee sofort ab: Eine lineare Kette aus Wasserstoffatomen gibt es nicht. Nachdem wir die Sache diskutiert hatten, einigten wir uns auf eine Kette aus π -konjugierten CH-Einheiten als ein abstraktes Beispiel für ein System mit einem ungepaarten Elektron pro Repetiereinheit. Kurze Zeit später ging MacDiarmid zu einem Auslandsaufenthalt nach Japan. MacDiarmid ist ein sehr visueller Mensch. Er liebte die goldene Farbe von Filmen und Kristallen aus $(\text{SN})_n$, und er zeigte Proben und Fotos von diesem goldenen Material während seiner Vorlesungen. Nach einer Vorlesung kam ein japanischer Wissenschaftler auf MacDiarmid zu und erzählte ihm, auch er habe einige glänzende Filme. Auf diese Weise lernte MacDiarmid Hideki Shirakawa und das Polyacetylen kennen.

Als MacDiarmid aus Japan zurückgekehrt war, erzählte er mir mit großer Begeisterung von $(\text{CH})_n$. Dank eines kleinen Zuschusses zu einem ONR-Stipendium durch den Program-Officer Kenneth Wynne war es uns möglich, Hideki Shirakawa als Gastwissenschaftler an die Penn State zu holen. Innerhalb kürzester Zeit erfolgten die Entdeckung der bemerkenswerten Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit von $(\text{CH})_n$ und die Feststellung, dass dieser Effekt aus einem Übergang vom Isolator (Halbleiter) zum Metall resultiert.

Mit der Beobachtung eines Elektronenspinresonanz(ESR)-Signals im Reinmaterial, an einer Stelle, an der keines sein sollte, war das Soliton in Polyacetylen geboren. Aufbauend auf den frühen Arbeiten zu Phasensolitonen durch Michael Rice begriff ich, dass man einen ungepaarten Spin erhält, indem man eine Domänenwand zwischen den beiden identischen Formen mit entgegengesetzter Bindungsalternanz zieht. Ich postulierte, dass der Ursprung des ESR-Signals mit einer solchen Domänenwand zusammenhängen könnte. Curt Fincher, damals Doktorand in meiner Arbeitsgruppe, hatte kurz zuvor die dotierungsverstärkten Infrarot-Normalschwingungen entdeckt, die als Signatur für Dotierung herangezogen wurden. Vor der Festkörper-Gruppe an der Penn State führte ich während eines Seminars aus, dass diese dotierungs-induzierten IR-Schwingungen von dem verstärkten elektrischen Feld bei denjenigen IR-Frequenzen stammen könnten, die entstehen, wenn eine geladene Domänenwand sich, ausgelöst durch das externe elektrische Feld der einfallenden Strahlung, hin- und herbewegen würde. Bob Schrieffer hörte genau zu und ließ am Ende meines Vortrages einige Bemerkungen über „Ticks“ fallen. Einige Tage später zeigte er mir, wie sich dieser Mid-Gap-Zustand aufgrund der Bildung einer solchen Domänenwand entwickelt und wie dieser Zustand eine im Vergleich zu Fermionen umgekehrte Spin-Ladungs-Beziehung aufweisen würde. Wu-Pei Su arbeitete das Ganze im Detail aus, und die SSH-Paper wurden geschrieben.

Mit der Aussicht auf die einzigartige Möglichkeit, ein spezielles Physics Department aufzubauen, meine enge Zusammenarbeit mit Bob Schrieffer fortzusetzen, mit Fred Wudl zu arbeiten und, um offen zu sein, weil mich die schöne Umgebung reizte, zog es mich nach Santa Barbara. Wudl, damals Syntheschemiker an den Bell Laboratories, und ich wurden gemeinsam von der University of California, Santa Barbara (UCSB), angeworben und genossen über 15 Jahre eine enge und produktive Zusammenarbeit.

Daniel Moses und ich arbeiteten 20 Jahre lang zusammen, ursprünglich an der Penn State und später an der UCSB. Dan machte mich mit der ultraschnellen Laserpuls-Spektroskopie und den Fast-Transient-Photoleitfähigkeitsmessungen als Untersuchungsmethoden für angeregte Zustände von leitfähigen Polymeren bekannt. Dan lässt nach wie vor in seinen Bemühungen nicht locker, die noch offenen Fragen von fundamentaler wissenschaftlicher Bedeutung im Bereich der Halbleiterpolymere mit Kreativität und Entschlossenheit anzugehen.

1986, während der Aufbauphase der Macromolecular Division innerhalb unseres neu entstandenen Materials Department, überredeten wir Paul Smith, DuPont Central Research zu verlassen und an die UCSB zu kommen. Alan MacDiarmid und ich sowie die meisten anderen damaligen Mitstreiter auf dem Gebiet leitfähiger Polymere waren Amateure auf dem Gebiet der Polymerwissenschaften – Paul dagegen war ein Profi. Er bleute mir schnell ein, wie wichtig es ist, leitfähige Polymere verarbeitbar zu machen, und er hatte die gemeine Angewohnheit, mich durch Fragen wie „Was ist die intrinsische elektrische Leitfähigkeit eines leitfähigen Polymers?“ in Verlegenheit zu bringen. Alles, was ich über die Verarbeitung und die mechanischen Eigenschaften von Polymeren weiß, habe ich von Paul gelernt.

1990 entschieden Paul und ich, dass leitfähige polymere Materialien einen Reifegrad erreicht hatten, der die Entwicklung kommerzieller Produkte ermöglichen sollte. Mit diesem Ziel vor Augen gründeten wir die UNIAX Corporation. Auf einer China-Reise 1986 hatte ich das Glück, Yong Cao zu treffen; ich bemerkte sofort, welch ein bemerkenswerter Wissenschaftler er war. Es gelang mir, ihn 1987 nach Santa Barbara zu holen. Anfänglich arbeitete er mit Paul und mir an der UCSB und als wir UNIAX gründeten, war Yong Cao unser erster Angestellter. Seine Kreativität, seine Zielstrebigkeit und seine Fähigkeiten als Wissenschaftler waren entscheidend für unsere wissenschaftlichen Fortschritte und für den Erfolg von UNIAX. Während der 90er Jahre spielte UNIAX mit vielen wichtigen Beiträgen eine führende Rolle bei der Entwicklung von Wissenschaft und Technologie leitfähiger Polymere.

Die 25 Jahre seit der Entdeckung der leitfähigen Polymere waren wie ein großes Abenteuer, immer wieder wurde Neuland betreten, und immer wieder gab es die Herausforderung neuer aufregender Entdeckungen. 1990 führte die Entdeckung der Polymer-LEDs durch Richard Friend und seine Mitarbeiter in Cambridge durch die Aussicht auf eine wichtige neue Technologie sowie die Begeisterung der Untersuchung neuer Phänomene zu einem großen Aufschwung in diesem Gebiet. Serdar Saricifici, damals Postdoktorand in meiner Arbeitsgruppe an der UCSB, entdeckte 1992 den ultraschnellen photoinduzierten Elektronentransfer von halbleitenden Polymeren zu Acceptoren wie C_{60} . Diese Entdeckung führte zur Entwicklung polymerer Photodetektoren und Photovoltaikzellen, von denen man sich eine Vielzahl von Anwendungsmöglichkeiten verspricht. 1996 eröffneten die Entdeckungen der verstärkten spontanen Emission und des Lasings (gleichzeitig von Richard Friends Arbeitsgruppe in Cambridge, von Valy Vardenys Arbeitsgruppe in Utah und von uns) noch eine weitere wichtige Forschungsrichtung. Und es wird noch weitergehen!

Nichts von alledem hätte ohne die harte Arbeit, den Einsatz und die Kreativität der Studenten, Doktoranden und Postdoktoranden bewältigt werden können, mit denen ich in den letzten vierzig Jahren zusammenarbeiten durfte. Ihnen allen danke ich.

Ich habe das Leben als Wissenschaftler genossen und sowohl die aufregenden Tage als auch die Enttäuschungen mit Ruth geteilt. Sie hat mein Leben mit Liebe erfüllt und mich mit Schönheit umgeben. Meine Verschrobenheiten hat sie 40 Jahre lang tapfer hingenommen. Wir waren erfolgreich in der Gründung einer „Akademikerdynastie“ – unsere beiden Söhne, Peter und David, haben auch die universitäre Laufbahn eingeschlagen. Jetzt erfreue ich mich an meinen vier Enkelkindern, Brett, Jordan, Julia und Alice; dass sie stolz auf ihren Großvater sind, war mir, unter all den vielen Glückwünschen, die ich anlässlich der Verleihung des Nobelpreises erhalten habe, die größte Freude.

Die Polymersynthese der 50er Jahre war geprägt von Karl Ziegler und Giulio Natta, deren Entdeckung der Polymerisationskatalysatoren von größter Bedeutung für die Entwicklung der modernen „Plastik“-Industrie gewesen ist. Ziegler und Natta erhielten 1963 den Chemie-Nobelpreis für ihre Entdeckungen auf dem Gebiet der Chemie und Technologie hochpolymerer Verbindungen. Paul Flory war der nächste „Gigant“ der Polymerchemie; er begründete mit seinen experimentellen und theoretischen Untersuchungen an Makromolekülen die moderne Polymerwissenschaft. Seine scharfsinnigen Erkenntnisse zu makromolekularen Phänomenen, die er in seinem 1953 veröffentlichten Buch *Principles of Polymer Chemistry* zusammenfasste, sind heute noch nützlich (und werden genutzt). Flory erhielt 1974 den Chemie-Nobelpreis für seine fundamentalen Erfolge – sowohl theoretischer als auch experimenteller Art – auf dem Gebiet der physikalischen Chemie von Makromolekülen.

Die von Staudinger, Flory, Ziegler und Natta untersuchten gesättigten Polymere waren Isolatoren und damit im Hinblick auf ihre Verwendung als elektronische Materialien uninteressant. Dies gilt zweifellos für alle gesättigten Polymere, bei

denen die vier Valenzelektronen des Kohlenstoffatoms für kovalente Bindungen gebraucht werden. Die Elektronenkonfiguration konjugierter Polymere ist allerdings grundlegend verschieden, hier führt die Bindungsart zu einem ungepaarten Elektron (dem π -Elektron) pro Kohlenstoffatom. Die π -Elektronen bilden durch Orbitalüberlappung der sp^2p_z -konfigurierten Kohlenstofforbitale π -Bindungen zwischen den benachbarten Kohlenstoffatomen, was zu einer Delokalisierung der Elektronen entlang des Polymerrückgrats führt. Diese Elektronendelokalisierung liefert die „Autobahn“ für die Bewegung von Ladungsträgern entlang des Rückgrats der Polymerkette.

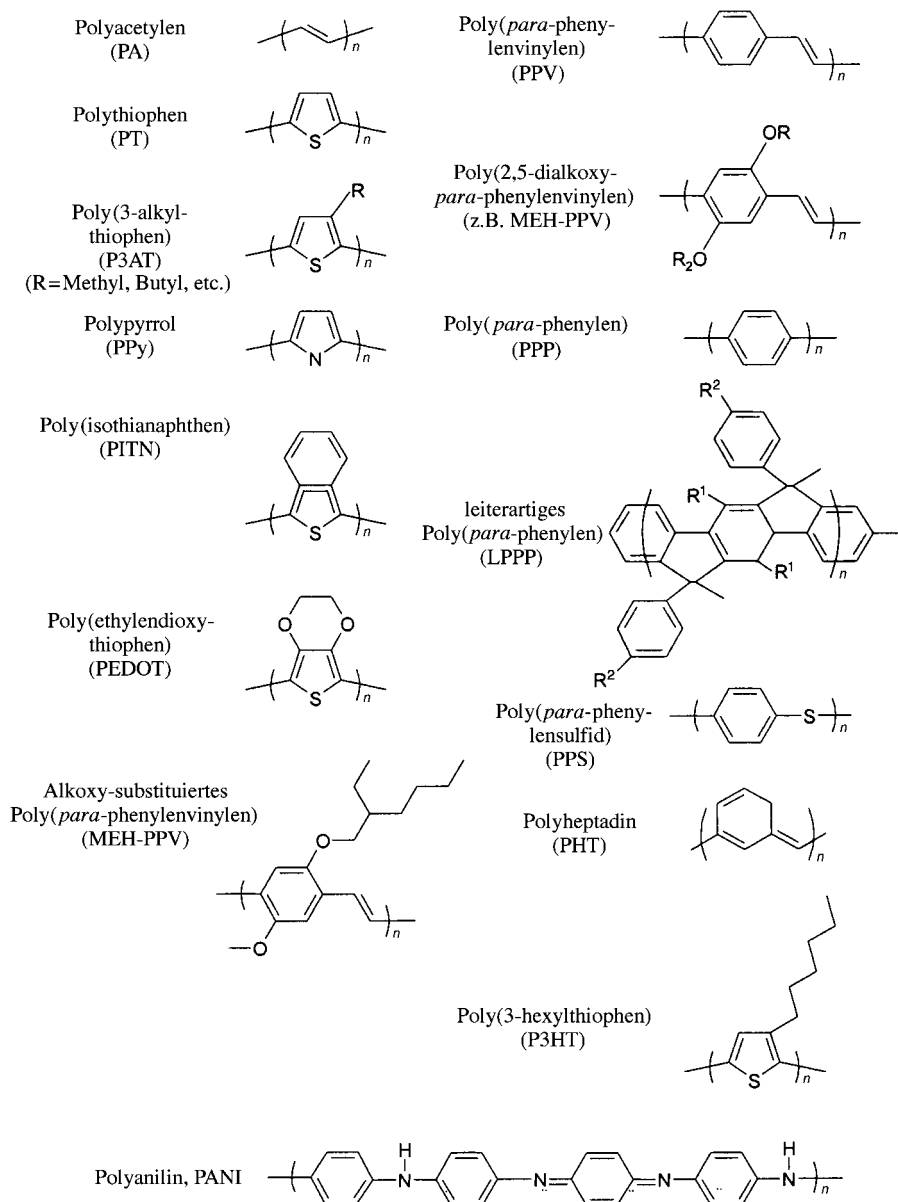
Als Folge davon hängt die elektronische Struktur leitfähiger Polymere von der Kettensymmetrie ab, d.h. der Art und Zahl der Atome innerhalb einer Repetiereinheit. Dies führt dazu, dass solche Polymere halbleitende oder sogar metallische Eigenschaften aufweisen können. In seinem Vortrag vor dem Nobel-Symposium im Jahre 1991, bezeichnete Professor Bengt Rånby elektronisch leitfähige Polymere als „fourth generation of polymeric materials“.^[3]

Das klassische Beispiel ist Polyacetylen, $(CH)_n$, bei dem jedes Kohlenstoffatom eine σ -Bindung zu zwei benachbarten

Kohlenstoffatomen und einem Wasserstoffatom sowie ein π -Elektron pro Kohlenstoffatom aufweist. Wären die C-C-Bindungslängen gleich, so würde die chemische Formel $(\text{CH})_n$ mit einem ungepaarten Elektron pro Formeleinheit einen metallischen Zustand beschreiben. Wären die Elektron-Elektron-Wechselwirkungen zu stark, wäre $(\text{CH})_n$ ein antiferromagnetischer Mott-Isolator. Aufgrund der leichten Überführbarkeit in den metallischen Zustand durch Dotierung^[1, 2] und der Ergebnisse vieler anderer Untersuchungen von neutralen Polymeren konnte der antiferromagnetische Mott-Isolator als Möglichkeit ausgeschlossen werden.

In Wirklichkeit weist Polyacetylen infolge der Peierls-Instabilität eine dimerisierte Struktur $(-\text{CH}=\text{CH})_n$ mit zwei Kohlenstoffatomen pro Repetiereinheit auf, sodass das π -Band in π - und π^* -Bänder aufgespalten ist. Da jedes Band zwei Elektronen pro Atom aufnehmen kann (spin up und spin down), 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 wird als π - π^* -Energilücke, E_g , bezeichnet. Die Bindungsalternanz bei Polyacetylen ist für die Struktur konjugierter Polymere charakteristisch (Schema 1). Da keine teilweise gefüllten Bänder auftreten, sind konjugierte Polymere typische Halbleiter. Als Folge davon, dass E_g von der Molekülstruktur der Repetiereinheit abhängt, bietet sich präparativ tätigen Chemikern die Möglichkeit und die Herausforderung, die Energilücke durch Moleküldesign zu steuern.

Obwohl die Wissenschaft der leitfähigen Polymere anfänglich auf den Grundlagen der Quantenchemie und der Festkörperphysik aufbaute, wurde schnell klar, dass zu einem umfassenden Verständnis völlig neue Konzepte entwickelt werden mussten. Die Entdeckung nichtlinearer Anregungen bei dieser Polymerklasse – Solitonen in Systemen, bei denen der Grundzustand entartet ist, und Paare von Solitonen (Polaronen und Bipolaronen) in Systemen, bei denen die Entartung im Grundzustand aufgrund der Molekülstruktur aufgehoben ist – führte zu völlig neuen Erklärungen des Zusammenhangs von chemischer und elektronischer Struktur. Die Trennung von Spin- und Ladungseigenschaften bei Solitonen und die Umkehr der Spin-Ladungs-Beziehung (bezüglich dem, was man für Fermionen wie das Elektron erwartet) in Polyacetylen haben die Grundlagen der Quantenphysik in Frage gestellt. Ausgelöst durch die Su-Schrieffer-



Schema 1. Beispiele konjugierter Polymere; man beachte die Bindungsalternanz.

Heeger(SSH)-Veröffentlichungen,^[5, 6] dominierten Untersuchungen an Solitonen in Polyacetylen^[4] die erste Hälfte der 80er Jahre.

Die Möglichkeit, neue leitfähige Polymere mit verbesserten oder erwünschten Eigenschaften zu synthetisieren, lenkte in den 80er Jahren die Aufmerksamkeit präparativ tätiger Chemiker auf diese Polymere. Obwohl die Behauptung übertrieben wäre, Chemiker könnten jetzt mit molekularem Design die Energilücke bei halbleitenden Polymeren gezielt steuern, sind wir diesem Ziel sicherlich schon ein großes Stück näher gekommen.

Durch reversible „Dotierung“ leitfähiger Polymere – chemisch oder elektrochemisch – lässt sich die elektrische Leitfähigkeit eines Polymers über den gesamten Bereich vom Isolator bis hin zum Metall einstellen. Das elektrochemische Potential (das Fermi-Niveau) wird während der Dotierung, entweder durch eine Redoxreaktion oder durch eine Säure-Base-Reaktion, in einen Energiebereich mit hoher

Zustandsdichte verschoben. Wegen der zur Erhaltung der Ladungsneutralität eingeführten Gegenionen sind metallische Polymere Salze. Die Leitfähigkeit des Materials ist eine Folge der Gegenwart von Ladungsträgern und deren Fähigkeit, sich entlang der π -Bindungs-„Autobahn“ bewegen zu können. Dotierte konjugierte Polymere sind daher aus zwei Gründen gute Leiter:

- Durch Dotierung werden Ladungsträger in die Elektronenstruktur eingeführt. Da es sich bei jeder Repetiereinheit um eine potentielle Redoxstelle handelt, können konjugierte Polymere durch n-Dotierung (Reduktion) oder p-Dotierung (Oxidation) eine relativ hohe Dichte an Ladungsträgern aufweisen.^[7]
- Die Wechselwirkung von Elektronen einer Repetiereinheit mit den Kernen der benachbarten Einheiten führt entlang der Polymerkette zu einer Ladungsträgerdelokalisierung und Ladungsträgerbeweglichkeit, die durch Elektronentransfer zwischen den Ketten in drei Dimensionen ausgedehnt wird.

Die Ladungsträgerbeweglichkeit sowie die elektrische Leitfähigkeit im metallischen Zustand sind allerdings durch Störstellen begrenzt, und tatsächlich bemüht man sich derzeit, konjugierte Polymere mit verbesserter struktureller Ordnung und damit höherer Ladungsträgerbeweglichkeit zugänglich zu machen.

Abbildung 1 zeigt Ergebnisse von Untersuchungen der Leitfähigkeit von Polyacetylen in Abhängigkeit vom Dotierungsgrad; schon bei diesen frühen Experimenten konnte die Leitfähigkeit um einen Faktor von 10^7 gesteigert werden und kam damit der eines Metalls bereits nahe.^[2]

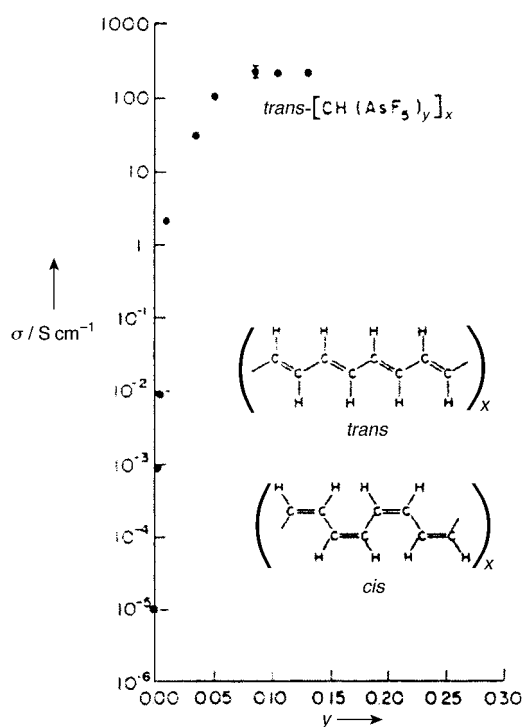


Abbildung 1. Elektrische Leitfähigkeit von $\text{trans}-(\text{CH})_n$ als Funktion des AsF_5 -Dotierungsgrades. Es sind die *trans*- und *cis*-Polymerstrukturen dargestellt.

Die elektrochemische Dotierung leitfähiger Polymere wurde in den 80er Jahren von den kooperierenden Arbeitsgruppen von MacDiarmid und Heeger entdeckt und bildete den Beginn einer neuen Forschungsrichtung.^[8] Die Elektrochemie leitfähiger Polymere hat sich zu einem eigenständigen Gebiet mit vielfältigen Anwendungen wie Polymerbatterien, elektrochrome Fenster und lichtemittierende elektrochemische Zellen entwickelt.^[9]

Obwohl ich hier die Vorteile der Verarbeitung von Polymeren hervorgehoben habe, kannte man bis 1990 kein Beispiel für ein stabiles metallisches Polymer, das in der metallischen Form verarbeitet werden konnte – eine Bedingung für den vielfältigen Einsatz in industriell gefertigten Produkten. Das Problem wurde erst durch Polyanilin, PANI, gelöst; PANI ist über 100 Jahre lang intensiv erforscht worden und ist aus mehreren Gründen als leitfähiges Material interessant: Das Monomer ist billig, die unkomplizierte Polymerisation verläuft mit hohen Ausbeuten und das Produkt, PANI, ist stabil. Wie MacDiarmid und seine Mitarbeiter Mitte der 80er Jahre zeigten, kann PANI auf zwei Wegen leitfähig gemacht werden: durch Oxidation (entweder chemisch oder elektrochemisch) der Leuko-Emeraldinbase oder durch Protonierung der Emeraldinbase mit einer Säure/Base-Methode.^[10] Da über beide Wege Gegenionen eingeführt werden, ist leitfähiges PANI ein Salz (ein Polykation mit einem Anion pro Repetiereinheit). Die Verarbeitung von Polyanilinen hoher relativer Molekülmasse zur Verwendung in Gebrauchsgegenständen oder Bauelementen erwies sich als schwieriges Problem. Bei Versuchen, PANI unter Erhalt der Löslichkeit des entstehenden PANI-Komplexes in gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln in die metallische Form zu überführen, erzielten Yong Cao, Paul Smith und ich 1991 durch Verwendung funktionalisierter Protonensäuren bedeutende Fortschritte.^[11] Die funktionalisierten Gegenionen verhalten sich wie „Tenside“, deren geladene „Kopfgruppe“ ionisch an die entgegengesetzt geladene, protonierte PANI-Kette bindet und deren „Schwanz“ so konstruiert wird, dass er zu der unpolaren oder schwach polaren Flüssigkeit (bei Lösungen) oder dem Wirtpolymer (bei Blends) passt. Durch Verwendung von Tensid-Gegenionen gelingt die Verarbeitung von PANI und die Herstellung leitfähiger Polymerblends mit einer Vielzahl von Wirtpolymeren.^[12] Da die Blends auch in der Schmelze verarbeitet werden können, liefert die Gegenionen-induzierte Verarbeitung von PANI eine Möglichkeit zur Herstellung leitfähiger Polymerblends für den Einsatz in industriell gefertigten Produkten. Die Tensid-Gegenionen bieten noch einen unerwarteten Vorteil: Sie führen zur Bildung von selbstorganisierten Netzwerk-morphologien in den PANI-Polymerblends.^[13] Aufgrund dieser sich gegenseitig durchdringenden Netzwerke wird die Schwelle für das Einsetzen der elektrischen Leitfähigkeit in Blends mit normalerweise isolierenden Wirtpolymeren auf Volumenanteile deutlich unterhalb 1 % herabgesetzt.^[14] Das PANI-Netzwerk ist stabil genug, um nach Entfernen des Wirtpolymers erhalten zu bleiben. Dadurch ergibt sich als weitere Anwendungsmöglichkeit die Fertigung neuartiger Elektroden zum Einsatz in elektronischen Bauelementen. Tensid-Gegenionen wurden mit dem Ziel eingeführt, PANI in der leitenden Form verarbeitbar zu machen. Die Selbstorga-

nisation phasenseparierter Netzwerke war eine unerwartete – aber hochwillkommene – Zugabe.

Die anfängliche Attraktivität leitfähiger Polymere beruhte auf dem grundlegenden Interesse an der Dotierung und an den dotierungsinduzierten Metall-Isolator-Übergängen. Das große Interesse an der Chemie und Physik dieser Polymere im undotierten, halbleitenden Zustand hängt dagegen damit zusammen, dass diese Materialien einen Zugang zu elektronischen Bauelementen aus „Plastik“ ermöglichen. Obwohl Polymer-Dioden bereits in den 80er Jahren gefertigt und charakterisiert wurden,^[15] bekam die Forschung auf diesem Gebiet erst durch die Entdeckung von lichtemittierenden Dioden (LEDs) durch Richard Friend und Mitarbeiter in Cambridge im Jahre 1990^[16] den entscheidenden Schub verliehen. Polymer-LEDs sind nur eine von vielen möglichen Anwendungen innerhalb der umfangreichen Klasse optoelektronischer Bauelemente auf Polymerbasis wie Plastiklaser, hochempfindliche Kunststoff-Photodioden (und Photodiodenarrays) und photovoltaische Zellen, ultraschnelle Bildprozessoren (optische Computer), Dünnschichttransistoren sowie integrierte Schaltungen auf Polymerbasis. Alle diese hochentwickelten elektronischen Bauelemente können aus halbleitenden und metallischen Polymeren gefertigt werden und weisen eine strukturelle Gemeinsamkeit auf: Es sind Dünnschicht-Bauelemente, deren aktive Schichten durch Casting der halbleitenden und/oder metallischen Polymere aus Lösung gefertigt werden (z.B. durch Spin-Casting oder Tintenstrahldrucken).

2. Dotierung

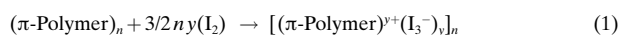
Die Ladungsinjektion in konjugierte, halbleitende Makromoleküle, „Dotierung“, führt zu einer Vielzahl interessanter und wichtiger Phänomene, die das gesamte Forschungsgebiet bestimmen. Wie in Abbildung 2 zusammenfassend dargestellt, lässt sich die reversible Ladungsinjek-

tion durch Dotierung mit unterschiedlichen Methoden erreichen.

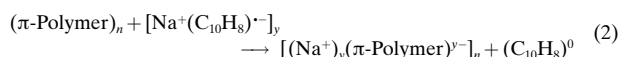
2.1. Chemische Dotierung durch Ladungstransfer

Die ersten erfolgreichen Dotierungsversuche an konjugierten Polymeren gelangen durch Ladungstransfer mit redox-chemischen Methoden. Folgende Beispiele zeigen die Dotierung durch Oxidation (p-Dotierung) oder Reduktion (n-Dotierung):^[1, 2, 7]

a) p-Dotierung



b) n-Dotierung



Bei genügend hohem Dotierungsgrad entwickelt sich die elektronische Struktur zu der eines Metalls.

2.2. Elektrochemische Dotierung

Die chemische Dotierung durch Ladungsübertragung ist ein effektiver und direkter, aber üblicherweise schwierig zu kontrollierender Prozess. Durch vollständige Dotierung bis zum Erreichen eines maximalen Dotierungsgrades lassen sich qualitativ befriedigende Materialien herstellen. Versuche, mittlere Dotierungsgrade einzustellen, führen oft zu inhomogener Dotierung. Zur Lösung dieses Problems wurde die elektrochemische Dotierung entwickelt.^[8] Bei ihr wird die Redoxladung dem leitfähigen Polymer von einer Elektrode aus zugeführt, während zum Ladungsausgleich aus dem umgebenden Elektrolyten Ionen in das oder aus dem Polymer hinein- bzw. herausdiffundieren. Der Dotierungsgrad wird über die Spannung zwischen dem leitfähigen Polymer und der

Gegenelektrode eingestellt. Befindet sich das System im elektrochemischen Gleichgewicht, dann ist durch die Spannung der Dotierungsgrad genau festgelegt. Beliebige Dotierungsgrade lassen sich dadurch erzielen, dass man die elektrochemische Zelle mit einer bestimmten, fest eingestellten Spannung betreibt und so lange wartet, bis sich das System im elektrochemischen Gleichgewicht befindet (wenn der Strom in der Zelle gegen null geht). Folgende Beispiele veranschaulichen die elektrochemische Dotierung:

elektrische Leitfähigkeit

Leitfähigkeit nahe der von Kupfer
chemische Dotierung induziert Löslichkeit
transparente Elektroden, antistatische Beschichtungen
EMI-Abschirmung, leitfähige Fasern

Steuerung des elektrochemischen Potentials

elektrochemische Batterien
Elektrochromie und "intelligente Fenster"
lichtemittierende elektrochemische Zellen

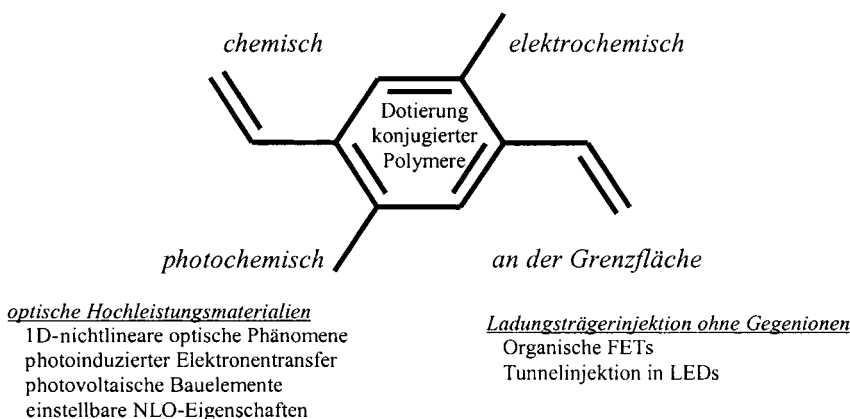
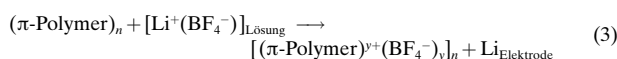
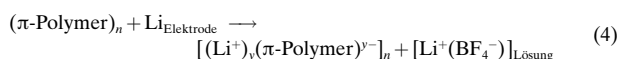


Abbildung 2. Dotierungsmethoden und mögliche Anwendungen dotierter Materialien.

a) p-Dotierung

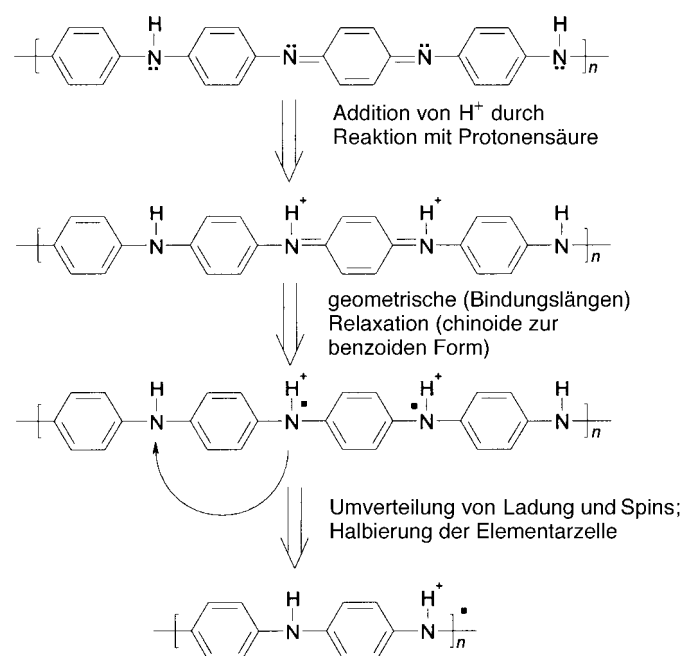


b) n-Dotierung



2.3. Dotierung von Polyanilin mit der Säure/Base-Methode

Polyanilin liefert das Musterbeispiel für einen bestimmten chemischen Dotierungsmechanismus.^[10] Protonierung mit der Säure/Base-Methode führt zu einer internen Redoxreaktion, durch die ein Halbleiter (die Emeraldin-Base) in ein Metall (das Emeraldin-Salz) überführt wird. Der Dotierungsmechanismus ist in Schema 2 schematisch wiedergegeben. Die



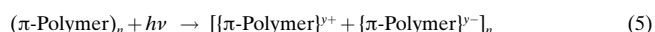
Schema 2. Durch Protonierung induzierte Spin-Entkopplung in Polyanilin: Überführung vom Halbleiter zum Metall ohne Änderung der Elektronenzahl.

chemische Struktur der halbleitenden, basischen Emeraldin-Form von PANI entspricht der eines alternierenden Copolymeren. Eine Entkopplung, die wegen der Protonierung der Emeraldin-Base zum Emeraldin-Salz auftritt, löst eine Änderung zu einer Struktur mit einem ungepaarten Spin pro Repetiereinheit aus, erzeugt aber keine Änderung der Elektronenzahl.^[17, 18] Das Ergebnis ist ein halbgefülltes Band und ein – potentiell – metallischer Zustand mit einer von der Protonierung stammenden positiven Ladung pro Grundeinheit und einem assoziierten Gegenion (z.B. Cl^- , HSO_4^- , Dodecylbenzolsulfonat (DBSA^-) etc.; das Gegenion ist in Schema 2 nicht gezeigt). Diese bemerkenswerte Umwandlung vom Halbleiter zum Metall ist zwar gut beschrieben

worden, gut verstanden ist sie aus der Sicht der theoretischen Grundlagen allerdings nicht. Es gibt keine Berechnungen, die belegen, dass der metallische Endzustand (Emeraldin-Salz) energetisch niedriger liegt als der halbleitende Zustand. Genausowenig wurde ein detailliertes Verständnis der in Schema 2 skizzierten Umlagerungen entwickelt.

2.4. Photodotierung

Durch Photoanregung und anschließende Ladungstrennung (Bildung eines Elektron-Loch-Paares und Trennung von Elektron und Loch in „freie“ Ladungsträger) wird ein halbleitendes Polymer lokal oxidiert und – in unmittelbarer Umgebung – reduziert:

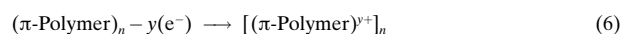
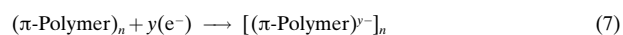


y ist dabei die Anzahl der Elektron-Loch-Paare, die von der Pumprate sowie der entgegenlaufenden Rekombinationsgeschwindigkeit abhängt. Das Verhältnis von freien Ladungsträgern zu gebundenen Excitonen (und die damit eng verwandte Frage der Größenordnung der Exciton-Bindungsenergie) ist Gegenstand anhaltender Diskussion.^[19]

Der Photoanregung vom Grundzustand (1A_g in der molekülspektroskopischen Notation) zum niedrigsten angeregten Zustand mit korrekter Symmetrie (1B_u) schließt sich die Rekombination zum Grundzustand an, die entweder strahlend (Lumineszenz) oder strahlungslos verlaufen kann. Einige Verbindungsklassen konjugierter Polymere, z. B. PPV, PPP und deren lösliche Derivate, weisen hohe Lumineszenzquantenausbeuten auf, andere nicht, z. B. PA und PT. Eine Reihe von Mechanismen wurde als Ursache für niedrige Photolumineszenzquantenausbeuten identifiziert. Rasche Bindungsrelaxation im angeregten Zustand und die Bildung von Solitonen mit Zuständen innerhalb der Bandlücke verhindern die strahlende Rekombination in Polyacetylen.^[4] Die Existenz eines A_g - oder eines angeregten Triplett-Zustandes unterhalb des 1B_u -Zustandes begünstigt die strahlungslose Rekombination (in beiden Fällen sind direkte strahlende Übergänge in den Grundzustand verboten). Interketten-Wechselwirkungen im angeregten Zustand („Excimere“) begünstigen ebenfalls strahlungslose Zerfallskanäle.^[20–22]

2.5. Ladungsinjektion an der Grenzfläche Metall/halbleitendes Polymer

Elektronen und Defektelektronen (Löcher) können über einen metallischen Kontakt in das π^* - bzw. π -Band injiziert werden:

a) Löcherinjektion in ein gefülltes π -Bandb) Elektroneninjektion in ein leeres π^* -Band

Durch Ladungsinjektion an einer Grenzfläche Metall/halbleitendes Polymer(MS) wird das Polymer oxidiert oder reduziert. Da keine Gegenionen beteiligt sind, wird das Polymer allerdings nicht im chemischen oder elektrochemischen Sinne dotiert. Diese Unterscheidung wird deutlich, wenn man den Prozess der Ladungsinjektion bei Polymer-Leuchtdioden^[16, 23] (hier treten keine Ionen auf) mit dem entsprechenden Vorgang bei der lichemittierenden elektrochemischen Zelle (LEC) vergleicht; bei dem zuletzt genannten Beispiel entspricht der Injektionsmechanismus einer elektrochemischen Dotierung, verbunden mit einer Neuverteilung von Ionen.^[9]

Wie in Abbildung 2 gezeigt, führt jede dieser Methoden der Dotierung durch Ladungsträgerinjektion zu charakteristischen und wichtigen Eigenschaften. Im Falle einer chemischen und/oder elektrochemischen Dotierung ist die induzierte elektrische Leitfähigkeit solange vorhanden, bis die Ladungsträger chemisch kompensiert sind oder durch Dedotierung absichtlich entfernt werden. Im Falle der Photoanregung ist die Photoleitfähigkeit transitorisch und hält nur solange an, bis die Anregungen entweder von Fallenzuständen eingefangen oder in den Grundzustand zurückgefallen sind. Im Falle einer Ladungsinjektion an einer MS-Grenzfläche bleiben die Elektronen und Löcher nur solange die Spannung angelegt ist im π^* - bzw. π -Band.

Die Injektion von Ladungsträgern führt zu lokalen Strukturänderungen und zu Elektronenzuständen innerhalb der Bandlücke.^[4] Grund hierfür ist eine Selbstlokalisierung bei der Bildung von Solitonen, Polaronen und Bipolaronen. Im Falle einer Photodotierung liefert die Umverteilung der Oszillatorstärke durch die Bildung der „Sub-Gap“-IR-Übergänge und das damit in Verbindung stehende Ausbleichen des Interband- π - π^* -Übergangs den Zugang zu einer nichtlinearen optischen (NLO) Antwort. Die reale Besetzung von energetisch niedrigliegenden angeregten Zuständen^[4, 24] und die scheinbare Besetzung von energetisch höherliegenden angeregten Zuständen (im störungstheoretischen Kontext)^[25] führt zu einer resonanten bzw. nichtresonanten NLO-Antwort.

Halbleitende Polymere, die durch Ladungsinjektion an einer MS-Grenzfläche dotiert werden, können als aktives Element in Dünnschichtdioden^[15] und Feldeffekttransistoren (FETs) eingesetzt werden.^[26–28] Von Tomozawa et al.^[15] stammt das erste Beispiel für ein elektronisches Bauelement, das durch Casting des aktiven Polymers aus einer Lösung direkt gefertigt wurde; diese ersten derartigen Dioden wiesen bereits ausgezeichnete Strom-Spannungs-Charakteristika auf. Die Doppelinjektion von Ladungsträgern in Metall/Polymer/Metall-Strukturen ist die Grundlage für polymere lichtemittierende Dioden (LEDs).^[23] Bei Polymer-LEDs werden die Elektronen und Löcher über die Kathode bzw. Anode in den nichtdotierten Halbleiter injiziert; treffen sich die injizierten Elektronen und Löcher im Polymer-Festkörper, rekombinieren sie unter Emission von Strahlung.^[16] Wie in Abbildung 2 zusammenfassend dargestellt, ist die Dotierung ein Merkmal leitfähiger Polymere und führt zu einem bemerkenswert breiten Spektrum elektronischer Eigenschaften.

3. Neuartige Eigenschaften bringen neue Technologien hervor

Wie bereits in der Einleitung hervorgehoben wurde, weisen leitfähige Polymere neuartige, oftmals überraschende Eigenschaften auf, Eigenschaften, die man bei anderen Materialien üblicherweise nicht findet. Ich möchte mich auf einige anschauliche Beispiele konzentrieren:

1. Lösliche halbleitende und metallische Polymere, die aus gebräuchlichen Lösungsmitteln verarbeitet werden können
2. Transparente Leiter
3. Halbleiter, deren Fermi-Energie sich über einen verhältnismäßig weiten Bereich steuern und verschieben lässt

Für jedes dieser Beispiele hängt die Eigenschaft mit einem grundlegenden chemischen und/oder physikalischen Charakteristikum leitfähiger Polymere zusammen. Diese neuartigen Eigenschaften bilden die Basis für eine große Zahl von Anwendungen, z.B. Polymer-LEDs, elektrochrome Materialien, Polymer-Photodetektoren und photovoltaische Zellen.

3.1. Lösliche halbleitende und metallische Polymere, die aus gebräuchlichen Lösungsmitteln verarbeitet werden können

Die Elektronentransferwechselwirkungen zwischen Ketten konjugierter Polymere sind verhältnismäßig stark verglichen mit den in gesättigten Polymeren üblicherweise auftretenden Van-der-Waals- und Wasserstoffbrücken-Wechselwirkungen. Dies führt dazu, dass leitfähige Polymere normalerweise unlöslich und nicht schmelzbar sind. Am Beginn der Entdeckung, dass sich π -konjugierte Polymere durch Dotieren in den metallischen Zustand überführen lassen, zweifelte man ernsthaft daran, ob je geeignete Verarbeitungsverfahren entwickelt werden könnten. Vier grundlegende Ansätze führten zu bedeutenden Fortschritten:

1. Seitenkettenfunktionalisierung, hauptsächlich verwendet für die Verarbeitung halbleitender Polymere aus organischen Lösungsmitteln oder aus wässriger Lösung
2. Precursor-Routen, hauptsächlich verwendet für die Verarbeitung von PA und PPV zu dünnen Filmen
3. Gegenionen-vermittelte Verarbeitung, hauptsächlich verwendet für die Überführung von PANI in die metallische Form in einem organischen Lösungsmittel
4. Wässrige kolloide Dispersionen, erzeugt durch Templatsynthese, hauptsächlich verwendet bei der Verarbeitung von PANI und Poly(ethylendioxythiophen), PEDOT

Durch Anbindung mäßig langer Seitenketten an die Monomereinheiten entstehen Polythiophenderivate, Poly(3-alkylthiophene) (Schema 1). Da die Seitenketten die Wechselwirkung zwischen den Ketten abschwächen und die Entropie erhöhen, lassen sich diese Derivate aus der Lösung oder Schmelze verarbeiten. Ähnliches wurde auch bei der Seitenkettenfunktionalisierung von Poly(*para*-phenylenvinyl), PPV (Schema 1), erzielt, sodass viele halbleitende Polymere und Copolymere mit Energielücken verfügbar sind, die das sichtbare Spektrum überspannen.^[29] Durch Einführung polarer Gruppen wie $(\text{CH}_2)_n\text{SO}_3^- \text{M}^+$ in die Seitenketten

lassen sich die Polymere wasserlöslich machen („selbst-dotierte Polymere“).^[30, 31]

Die Herstellung dünner Filme von optischer Qualität durch Spin-Casting war sicherlich der Durchbruch bei der Entwicklung elektronischer Bauelemente auf Polymerbasis wie Dioden, Photodioden, LEDs, LECs, optische Koppler und Dünnschichttransistoren.^[32]

Bei der Gegenionen-vermittelten Verarbeitung von „metallischem“ PANI werden difunktionelle Gegenionen wie DBSA eingesetzt, um das Polymer in Lösung zu halten.^[11] Die Ladung am SO_3^- -Kopf bildet eine ionische Bindung zur positiven Ladung (dem Proton) der PANI-Kette aus, während der Kohlenwasserstoffschwanz das organische Lösungsmittel „mag“. Die Verarbeitung zur leitfähigen Form führte zu PANI-Materialien mit verbesserter Homogenität und Kristallinität und dadurch bedingten höheren elektrischen Leitfähigkeiten.^[33] Die Löslichkeit von „metallischem“ PANI in organischen Lösungsmitteln ermöglichte auch die Herstellung von leitfähigen Blends aus PANI und einer Vielzahl isolierender Wirtspolymere.^[11, 12] Diese Polymerblends bilden spontan sich durchdringende Netzwerke aus und weisen daher eine bemerkenswert niedrige Perkolationschwelle auf.^[13]

Die Templat-gesteuerte Synthese leitfähiger Polymere wurde erstmalig von S. C. Yang und Mitarbeitern beschrieben.^[34] Die molekularen Template, in den meisten Fällen Polysäuren wie Polystyrolsulfonsäure, binden an das Monomer, z.B. Anilin, und bilden so molekulare, in Wasser als Kolloidpartikel dispergierte Komplexe. Die Templat-PANI-Komplexe werden gebildet, indem die Anilinmonomere zu PANI polymerisieren und dabei an das Templat gebunden bleiben. Durch geschickte Wahl der Templatmoleküle und der Polymerisationsbedingungen bilden sich während der Polymerisation stabile, aus Polymer-Templat-Aggregaten aufgebaute Kolloidpartikel mit Größen im Submikrometerbereich. Zusätzliche Sulfonsäuregruppen der Polystyrolsulfonsäure erzeugen eine Oberflächenladung, die zu einer Coulomb-Abstoßung zwischen den Partikeln führt und das Kolloid gegen Koagulation stabilisiert. Es gelingt, sehr stabile Dispersionen aus PANI-Polystyrolsulfonsäure-Komplexen mit Teilchengrößen kleiner als $1\ \mu\text{m}$ herzustellen,^[34] aus denen sich transparente Schichten mit einem spezifischen Widerstand von $1\text{--}10\ \Omega\text{cm}$ gießen lassen.

Poly(ethyldioxythiophen)-Polystyrolsulfonat (PEDOT-PSS) lässt sich als stabile Dispersion in Wasser herstellen.^[34, 35] Aufgeschleuderte PEDOT-PSS-Filme sind bei einem Oberflächenwiderstand von etwa $500\ \Omega\text{cm}^{-2}$ und 75 % Transmission semitransparent.

3.2. Transparente metallische Polymere

Bei Frequenzen unterhalb der in Gleichung (8) definierten Plasmafrequenz ω_p wird Licht von Metallen reflektiert. N ist

$$\omega_p^2 = 4\pi Ne^2/m^* \quad (8)$$

dabei die Zahl der Elektronen pro Volumeneinheit, e die Elektronenladung und m^* die effektive Masse (die „optische

Masse“) der Elektronen im Festkörper. Bei Frequenzen oberhalb der Plasmafrequenz sind Metalle transparent.^[36] Für gewöhnliche Metalle (Na, Cu, Ag usw.) ist N von der Größenordnung 10^{23} pro Volumeneinheit, womit die Plasmafrequenz im UV-Bereich liegt. In dem Spektralbereich, den das menschliche Auge wahrnimmt, wirken Metalle daher glänzend und „metallisch aussehend“.

Metallische Polymere haben eine niedrigere Elektronendichte; sowohl die Länge der Repetiereinheit entlang der Kette als auch der Abstand zwischen den Ketten ist groß im Vergleich zu den zwischenatomaren Abständen in gewöhnlichen Metallen. Für metallische Polymere liegt N daher typischerweise in der Größenordnung von $2\text{--}5 \times 10^{21}\text{ cm}^{-3}$, was zu einer Plasmafrequenz von etwa 1 eV führt.^[37, 38] Das Reflexionsvermögen von hochwertigem metallischem Polypyrrol (dotiert mit PF_6^-) ist in Abbildung 3 gezeigt. Metallische Polymere weisen ein hohes Reflexionsvermögen im Infraroten auf (und sehen deswegen „glänzend“ aus), sind aber im sichtbaren Teil des Spektrums semitransparent. Die Restabsorption oberhalb der Plasmafrequenz stammt von π - π^* -Übergängen zwischen dem teilweise gefüllten π -Band und dem energetisch niedrigsten π^* -Band.

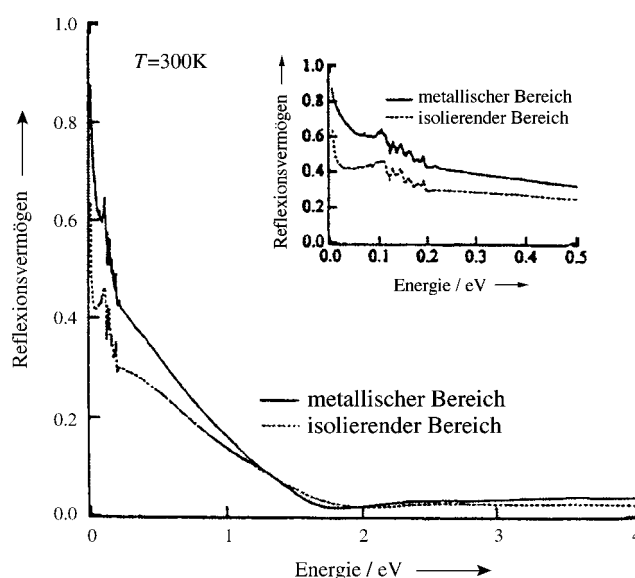


Abbildung 3. Reflexionsspektren von PPy- PF_6 nahe dem Metall-Isolator-Übergang. Das eingeschobene Spektrum ist bei niedriger Energie aufgenommen.

Dünne Filme von optischer Qualität aus metallischen Polymeren lassen sich daher für transparente Elektroden verwenden.^[39] Beispielsweise wurden PANI,^[40] Polypyrrol^[41] und PEDOT^[42] (Schema 1) als transparente, löcherinjizierende Elektroden in Polymer-LEDs eingesetzt (die Anode bei den allerersten mechanisch flexiblen Polymer-LEDs war aus PANI gefertigt^[40]). Für transparente, leitfähige Filme gibt es eine Vielzahl von Anwendungsmöglichkeiten, z.B. als anti-elektrostatische Beschichtungen, als Elektroden in Flüssigkristall-Displays oder Polymer-LEDs und für die Herstellung elektrochromer Fenster.

3.3. Halbleiter, deren Fermi-Energie sich innerhalb der Energielücke verschieben lässt

Im Unterschied zu gewöhnlichen anorganischen Halbleitern können polymere Halbleiter nicht als hochreine Materialien aufgefasst werden. Obwohl viele Konzepte zur Bauelementherstellung vorgestellt wurden, die prinzipiell auf der Basis von polymeren Halbleitern funktionieren sollten,^[32] herrschte anfänglich Skepsis darüber, ob diese neuartigen Halbleiter für kommerzielle Anwendungen verwendet werden können.

In mancherlei Hinsicht allerdings erweisen sich halbleitende Polymere jedoch als robuster als ihre anorganischen Gegenspieler. Insbesondere das Festlegen („Pinning“) der Fermi-Energie durch Oberflächenzustände ist bei konventionellen Halbleitern ein großes Problem; bei konjugierten Polymeren kann die Fermi-Energie dagegen über die gesamte Energielücke eingestellt bzw. verschoben werden. Diese ungewöhnliche Eigenschaft ist von fundamentaler Bedeutung und bildet die Grundlage für Polymer-LEDs, Polymer-LECs und Polymer-Photodioden.

Man hätte vielleicht erwarten können, dass chemische Reaktionen zwischen der Metallelektrode und dem Polymer zu Grenzflächenzuständen führen, die das Fermi-Niveau wie bei anorganischen Halbleitern festlegen („pinnen“). Untersuchungen haben allerdings gezeigt, dass das Fermi-Niveau keineswegs durch solche Wechselwirkungen an Grenzflächen festgelegt wird. Zur Bestimmung des internen elektrischen Feldes in Metall-Halbleiter-Metall(MSM)-Strukturen, wie sie für Polymer-LEDs verwendet werden, wurden zum Beispiel Elektroabsorptionsmessungen herangezogen.^[43] Die Ergebnisse zeigen, dass das maximale interne Feld fast identisch mit der Einteilchen-Energielücke ist. Wie ursprünglich von Parker vorgeschlagen,^[23] folgt das interne Feld der Differenz der Austrittsarbeiten der beiden Metallelektroden. Das Fermi-Niveau ist daher nicht durch Oberflächenzustände festgelegt. Das Fehlen von „Fermi-Niveau-Pinning“ bei halbleitenden Polymeren ist ein enormer Vorteil: Es vereinfacht die Physik der Bauelemente und die Bauelementherstellung gewaltig.

4. Halbleitende Polymere: Elektronenstruktur und Bindungsrelaxation in angeregten Zuständen

4.1. Bandstruktur, Elektron-Gitter-Wechselwirkung, Elektron-Elektron-Wechselwirkung und Unordnung

Obwohl die linearen und nichtlinearen optischen Eigenschaften leitfähiger Polymere über zehn Jahre hinweg untersucht worden sind, ist die Beschreibung der Elementaranregungen noch immer Gegenstand kontrovers geführter Debatten. Handelt es sich bei den energieärmsten Elementaranregungen um bewegliche Ladungsträger (geladene Polaronen), die entweder an den Kontakten injiziert oder direkt über Interband-Photoanregungen gebildet werden, oder um neutrale Excitonen?^[19] Es leuchtet ein, dass die Antwort auf diese Frage sowohl für unsere grundlegende Auffassung der Physik leitfähiger Polymere als auch für die praktische Anwendung dieser Materialien bedeutend ist.

Das zentrale Problem ist die Frage nach der Stärke der Elektron-Elektron-Wechselwirkungen im Verhältnis zur Bandbreite, im Verhältnis zu den Elektron-Phonon-Wechselwirkungen und im Verhältnis zur Stärke des mittleren Unordnungspotentials. Starke Elektron-Elektron-Wechselwirkungen (Elektron-Loch-Anziehung) führen zur Bildung von lokalisierten und stark korrelierten negativen und positiven Polaronenpaaren: den neutralen Polaron-Excitonen. Andererseits werden gut abgeschirmte Elektronen und Löcher mit assoziierten Gitterstörungen (geladene Polaronen) passender durch ein Bändermodell beschrieben, das zusätzlich die Elektron-Phonon-Wechselwirkung berücksichtigt. Der erste Ansatz eignet sich besser zur Beschreibung molekularer Festkörper wie Anthracen,^[44] bei denen der Absorptionsprozess eher excitonischer Natur ist. Anorganische Halbleiter wie Si oder GaAs sind dagegen Beispiele für Systeme, bei denen die Theorie starrer Bänder in guter Näherung angewendet werden kann.

Die elektronische Struktur konjugierter Polymere wurde von SSH^[5, 6] im Sinne eines quasi-eindimensionalen „Tight-Binding-Modells“ beschrieben, das davon ausgeht, dass die π -Elektronen aufgrund von Elektron-Phonon-Wechselwirkungen an Verzerrungen (Störungen) im Polymerrückgrat gekoppelt sind. Das SSH-Modell sagt aus, dass bei leitfähigen Polymeren selbstlokalisierte, nichtlineare Anregungen – Solitonen (in Systemen mit entartetem Grundzustand), Polaronen und Bipolaronen – durch Photoanregung über die π - π^* -Bandlücke hinweg erzeugt werden.^[4] Die direkte Photogenerierung von Solitonen und Polaronen wird durch die Franck-Condon-Überlappung zwischen den ungestörten Ketten im Grundzustand und den verzerrten (gestörten) Ketten im angeregten Zustand ermöglicht.^[45, 46] Wenn der Grundzustand, wie bei den PPVs, nicht entartet ist, können sich geladene Polaronenpaare entweder zu frei beweglichen, geladenen Polaronen trennen oder gebundene Polaron-Excitonen bilden, d.h. neutrale Bipolaronen, aneinander gebunden durch eine Kombination aus Coulomb-Anziehung und ihrer gemeinsam verursachten Verzerrung der Polymerkette. Die Photolumineszenz kann als strahlender Zerfall von Polaron-Excitonen beschrieben werden.

Konjugierte Polymere sind π -konjugierte Makromoleküle, Moleküle also, bei denen sich die zugrunde liegende Monomereinheit sehr oft wiederholt. Der Staudinger-Index N , der die Zahl der Monomereinheiten angibt, z.B. in $(\text{CH})_N$, ist daher groß. Da die Polymerenden bei großem N vernachlässigt werden können, bewirkt das π -Elektronentransferintegral (in der Molekülorbitaltheorie üblicherweise als „ β “ bezeichnet,^[47] in der Tight-Binding-Theorie als „ t^* “), dass die elektronischen Wellenfunktionen über die gesamte Makromolekülkette hinweg delokalisiert werden. Die Tendenz zur Delokalisierung wird allerdings durch zwei gegenläufige Erscheinungen eingeschränkt: a) durch Unordnung, die für eine gewisse Lokalisierung der Wellenfunktionen sorgt, und b) durch Coulomb-Wechselwirkungen, durch die die Elektronen, sobald sie auf eine benachbarte Repetiereinheit übertragen werden, an die zurückbleibende positive Ladung, ein Defektelektron oder Loch, binden.

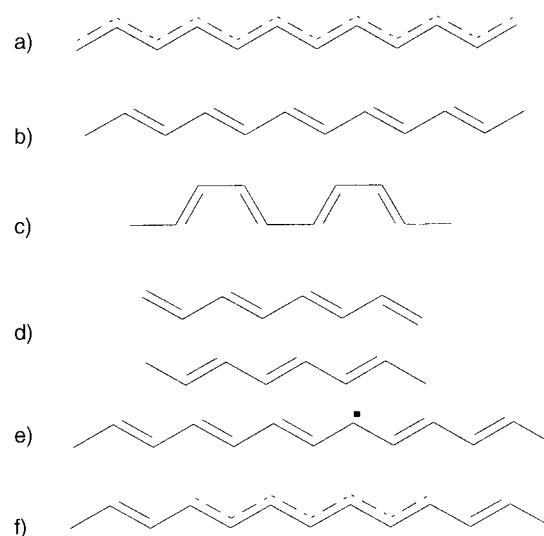
Im Prinzip kann die Unordnung durch Herstellung von Proben mit verlängerten und orientierten Ketten kontrolliert

werden. Bei der Verarbeitung von Gelen aus Blends konjugierter Polymere in Polyethylen^[48] wurden hohe Grade struktureller Ordnung erzielt.^[45, 46] Für die Betrachtung leitfähiger Polymere sollte man daher zunächst sinnvollerweise von idealisierten Proben aus langen und orientierten Makromolekülen ausgehen.

Ein klassisches Problem ist dabei die Frage nach der Bedeutung der Coulomb-Wechselwirkung im Vergleich zur Bandstruktur. Nach dem Tight-Binding-Modell erstreckt sich das π -Elektronen-Band über eine Bandbreite von $W = 2z\tau$; z ist die Anzahl der nächsten Nachbarn. Für lineare Polymere mit $z = 2$ und $\tau \approx 2.5$ eV ergibt sich $W \approx 10$ eV.^[4] Da die Länge der Monomereinheit von typischerweise 5–10 Å entlang der Kettenachse die kleinste „Längeneinheit“ innerhalb des Problems ist, kann sie als ein effektiver Bohrscher Radius aufgefasst werden. Mit dieser einfachen Betrachtungsweise sollte man erwarten, dass der Wert der Elektron-Loch-Bindungsenergie von 13.5 eV – die Coulomb-Bindungsenergie von Elektron/Proton im H-Atom mit einem Bohrschen Radius von 0.53 Å – um einen Faktor von 10–20 verkleinert wird, und zwar einfach aufgrund der veränderten Längenskala. Die dielektrische Abschirmung liefert einen zusätzlichen reduzierenden Faktor ϵ ; diese dielektrische Konstante für das elektrische Feld entlang der Kette beträgt für konjugierte Polymere typischerweise $\epsilon \approx 3$. Die Bindungsenergie sollte daher nicht mehr als einige Zehntel Elektronenvolt betragen. Da Bandbreiten und Bandlücken sich normalerweise im Bereich einiger eV bewegen, kann man zunächst einen Einelektronenansatz wählen und die Coulomb-Energie als eine Störung behandeln. Auf der Basis dieser Beschreibung handelt es sich bei den gebundenen Elektron-Loch-Zuständen um Wannier-Excitonen, die über eine Reihe von Repetiereinheiten hinweg delokalisiert sind. Es gibt aber offensichtlich Fälle, bei denen diese Erklärung versagt. Zum Beispiel findet man bei Strukturen, die Benzolringe enthalten, spezielle Subbänder mit einer Bandbreite von nahezu null (Knoten innerhalb der Wellenfunktion reduzieren das effektive Transferintegral auf den Wert null). Wenn Elektronen und Löcher solche schmalen Bänder besetzen, werden die entsprechenden Excitonen durch die Coulomb-Wechselwirkung auf einer einzelnen Monomereinheit lokalisiert. Deshalb kann man für Elektronen und Löcher aus unterschiedlichen Bändern im gleichen Polymer generell sowohl mit Wannier-Excitonen als auch mit Frenkel-Excitonen rechnen.

4.2. Elektronenstruktur von Polyacetylen

trans-Polyacetylen, *trans*-(CH)_n, war das erste hochleitfähige, organische Polymer.^[1, 2] Die einfache, aus (CH)-Grundeinheiten (Schema 3a) aufgebaute Struktur, hat zur Folge, dass jedes Kohlenstoffatom ein p_z-Elektron an das π -Band abgibt. Als Resultat dieses Vorgangs wäre das π -Band halbgefüllt. Träfe dies tatsächlich zu, dann wäre jede einzelne Kette aus neutralem Polyacetylen ein Metall. Da sich die Elektronen in diesem idealisierten Metall nur entlang der Kette bewegen könnten, wäre Polyacetylen ein eindimensionales (1D) Metall. Experimentelle Untersuchungen belegen



Schema 3. Polyacetylen: a) nicht lokalisierte Struktur, b) aufgrund der Peierls-Instabilität lokalisierte Struktur, c) *cis*-Polyacetylen, d) entartete A- und B-Phasen in *trans*-Polyacetylen, e), f) Soliton in *trans*-Polyacetylen.

allerdings eindeutig, dass Polyacetylen ein Halbleiter mit einer Energielücke von ungefähr 1.5 eV ist. Rudolf Peierls zeigte vor vielen Jahren,^[49] dass 1D-Metalle hinsichtlich einer Verzerrung der Struktur instabil sind. Am Fermi-Niveau entsteht als Folge davon eine Energielücke, die das Polymer zum Halbleiter macht. Die Periodizität $\Lambda = \pi/k_F$ der Verzerrung, mit der die Peierls-Instabilität auftritt, wird vom Betrag des Fermi-Wellenvektors k_F bestimmt. Da für das halbgefüllte Band in *trans*-(CH)_n der Wellenvektor $k_F = \pi/2a$ beträgt, verdoppelt die Peierls-Verzerrung die Elementarzelle und überführt *trans*-Polyacetylen in *trans*-(–HC=CH–)_n. In Schema 3b ist die Lokalisierung schematisch als alternierende Abfolge von Einfach- und Doppelbindungen dargestellt (in Wirklichkeit liegen abwechselnd längere und kürzere Bindungen vor). Das π -Band in (CH)_n ist in zwei Subbänder aufgespalten: in ein vollständig besetztes π -Band (das Valenzband V in der Halbleiterterminologie) und in ein unbesetztes π^* -Band (das Leitungsband C), beide mit jeweils einer Bandbreite von ca. 5 eV und einer signifikanten Dispersion. Insgesamt resultieren damit die in Abbildung 4 gezeigte Bandstruktur und die entsprechenden Zustandsdichten.

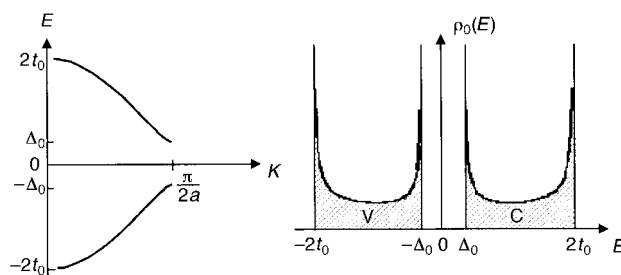


Abbildung 4. Elektronenstruktur von halbleitendem Polyacetylen; links: Bandstruktur, rechts: Zustandsdichten. Infolge der Peierls-Verzerrung wird das Energieband bei $k = \pi/2a$ aufgespalten.

Schon bald nachdem die Dotierung und der Metall-Isolator-Übergang in Polyacetylen entdeckt worden waren, wurde die SSH-Beschreibung der elektronischen Struktur vorgeschlagen.^[5, 6] Die Konstruktion des bemerkenswert erfolgreichen SSH-Hamilton-Operators beruhte auf zwei Annahmen:

1. Die π -Elektronenstruktur kann innerhalb der Tight-Binding-Näherung mit einem Transferintegral von $t \approx 2.5$ eV behandelt werden.
2. Die Kette der Kohlenstoffatome ist mit der lokalen Elektronendichte über die Länge der chemischen Bindungen gekoppelt.

$t_{n,n+1}$ („Hopping“ bezeichnet das bindungslängenabhängige Transferintegral, mit dem das Springen in Gleichung (9) von Position n zu Position $n+1$ beschrieben wird, u_n ist die Auslenkung des n -ten Kohlenstoffatoms aus der Gleichge-

$$t_{n,n+1} = t_0 + \alpha(u_{n+1} - u_n) \quad (9)$$

wichtslage. Die erste Annahme definiert im Term der festen Bindung, der die Basis für den Hamilton-Operator bildet, das Transferintegral niedrigster Ordnung, t_0 . Die zweite Annahme liefert den Korrekturterm erster Ordnung für das Transferintegral. Dieser Term koppelt die Elektronenzustände mit der Molekülgeometrie; die Elektron-Phonon(El-Ph)-Wechselwirkungen werden dabei mit der El-Ph-Kopplungskonstante α beschrieben. Wie die für Polyacetylen beobachtete Bindungsalternanz zeigt, ist das bindungslängenabhängige Transferintegral physikalisch richtig.^[50, 51] Die genaue Form von Gleichung (9), mit der die Abhängigkeit des Transferintegrals vom C-C-Abstand für kleine Abweichungen von t_0 linearisiert wird, ist das erste Glied einer Taylor-Entwicklung. Der resultierende SSH-Hamilton-Operator wird dann als Summe von drei Termen angegeben [Gl. (10)].^[5, 6] p_n sind die

$$H_{\text{SSH}} = \sum_{n,\sigma} [-t_0 + \alpha(u_{n+1} - u_n)](c_{n+1,\sigma}^\dagger c_{n,\sigma} + c_{n,\sigma}^\dagger c_{n+1,\sigma}) + \sum_n \frac{p_n^2}{2m} + \frac{1}{2} K \sum_n (u_{n+1} - u_n)^2 \quad (10)$$

Kernmomente, u_n sind die Auslenkungen aus dem Gleichgewicht, m ist die Masse des Kohlenstoffatoms, und K ist eine effektive Federkonstante. $c_{n,\sigma}^\dagger$ und $c_{n,\sigma}$ sind die Operatoren für die Fermionenerzeugung und -vernichtung für die Position n und den Spin σ . Der zweite Term ist eine harmonische „Federkonstante“, die den Anstieg der potentiellen Energie bei Änderung der gleichmäßigen Bindungslängen in $(\text{CH})_n$ berücksichtigt, der letzte Term beschreibt die kinetische Energie der Kernbewegung.

Die von der Peierls-Instabilität herrührende spontane Symmetriebrechung lässt darauf schließen, dass der Grundzustand einer Kette in ihrem ursprünglichen Zustand bei $|u_n| > 0$ ein Minimum der Gesamtenergie aufweist. Die Bindungsalternanz im Grundzustand lässt sich daher mit Gleichung (11) beschreiben.

$$u_n \rightarrow \langle u_n \rangle = (-1)^n u_0 \quad (11)$$

Mit dieser „Mean-Field-Approximation“ kann der Wert u_0 , der die Energie des Systems minimiert, als Funktion der

übrigen Parameter des Hamilton-Operators berechnet werden.^[4-6] Allerdings erkennt man schon qualitativ, dass u_0 und $-u_0$ beide für ein Energieminimum in *trans*-Polyacetylen sorgen, da die Bindungen alle im gleichen Winkel zur Hauptkette angeordnet sind. Die Energie als Funktion von u weist damit ein zweifaches Minimum bei $\pm u_0$ auf (Abbildung 5). Die den beiden entarteten Grundzuständen entsprechenden Strukturen sind in Schema 3d gezeigt. Das zweifache Minimum in Abbildung 5 lässt darauf schließen, dass nicht-lineare Anregungen, Solitonen, eine wichtige Rolle spielen. In Polymeren mit einem nichtentarteten Grundzustand ist die in Abbildung 5 gezeigte Entartung aufgehoben. Bei einem Polymer mit nichtentarteten Grundzustand erscheint das Energieminimum bei einem einzelnen Wert von u .

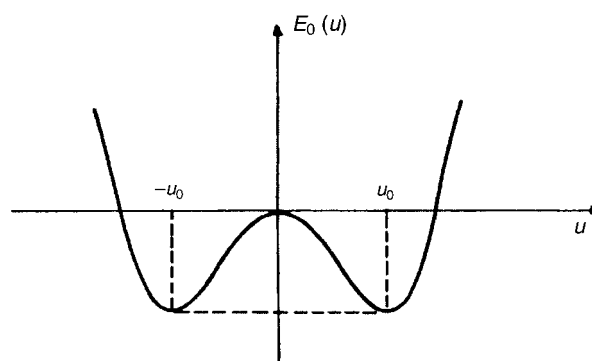


Abbildung 5. Gesamtenergie der dimerisierten Polyacetylenkette; man beachte das im Zusammenhang mit dem spontanen Symmetriebruch und dem zweifach entarteten Grundzustand auftretende zweifache Minimum.

4.3. Elektronenstruktur von Poly(phenylenvinyl)

Poly(phenylenvinyl), PPV, und dessen lösliche Derivate gelten als Prototypen für lumineszierende, halbleitende Polymere. Da PPV einen nichtentarteten Grundzustand aufweist, führt die Strukturrelaxation im angeregten Zustand zur Bildung von Polaronen, Bipolaronen und neutralen Excitonen. Bevor man allerdings die Strukturrelaxation im angeregten Zustand behandelt, muss zunächst eine zufriedenstellende Beschreibung der elektronisch angeregten Zustände entwickelt werden.

In PPV mit seinen acht Kohlenstoffatomen in der Repetiereinheit der Hauptkette ist das π -Band in acht Subbänder aufgespalten. Da jedes Band genau zwei Elektronen pro Repetiereinheit aufnehmen kann, sind die vier energetisch niedrigsten π -Subbänder gefüllt und die vier π^* -Subbänder leer. Ich beginne daher mit einer Beschreibung auf dem Einelektronenniveau, d.h. vom Standpunkt der Bändertheorie aus.

Brazovskii, Kirova und Bishop^[52, 53] beschrieben die Bandstruktur von PPV mit einem Tight-Binding-Hamilton-Operator und unter Verwendung von Standardwerten für die Transferintegrale. Die El-Ph-Kopplung kann nach dem Festlegen der grundlegenden Bandstruktur des Halbleiters mit einbezogen werden [Gl. (9)]. Mit diesem einfachen Ansatz wurden Basiszustände, die die intrinsische Symmetrie des Phenylrings und des Dimers widerspiegeln, berechnet und zur

Entwicklung der Wellenfunktion verwendet. Die Basiszustände hybridisieren infolge eines Springens vom Ring zum Dimer, was zu den $6+2=8$ Subbändern innerhalb des π -Systems von PPV führt.

Die resultierende Bandstruktur weist einige im Folgenden beschriebene wichtige Merkmale auf (Abbildung 6). Sechs der Subbänder (drei davon sind besetzt und drei unbesetzt; in Abbildung 6 mit D bzw. D* gekennzeichnet) sind breit und

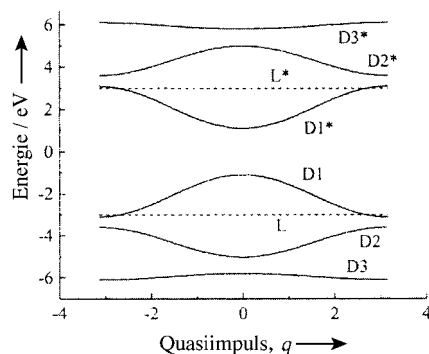


Abbildung 6. Elektronische Bandstruktur von PPV.

die dazugehörigen Wellenfunktionen entlang der Kette delokalisiert. Die beiden anderen, mit L und L* gekennzeichneten Bänder (eines davon ist besetzt und eines unbesetzt) sind schmal, und die dazugehörigen Wellenfunktionen weisen am Ring lokalisierte Amplituden auf. Die L- und L*-Subbänder sind auf die beiden Ringzustände zurückzuführen, deren Wellenfunktionen Knoten an den *para*-Bindungsstellen aufweisen. Als Folge davon sind diese Zustände nicht am Springen beteiligt, und die Subbänder haben keine ausgeprägte Dispersion. Die delokalisierten D- und D*-Subbänder weisen dagegen eine relativ hohe Dispersion von ca. 1.7 eV auf, was auf eine ausgeprägte Delokalisierung über die Ring- und Dimerzustände hinweist.

Basierend auf diesem einfachen, aber physikalisch nützlichen Modell der Bandstruktur kann die Beschreibung der Elektronenstruktur nun um Beiträge der Coulomb-Wechselwirkung erweitert werden. Für die Beschreibung von Elektronenkorrelationseffekten innerhalb der Subbänder ist es wegen der delokalisierten Natur der D1- und D1*-Subbänder zweckmäßig, eine effektive Masse aus den Dispersionskurven und dann die dazugehörigen 1D-Wasserstoffniveaus zu berechnen. Aus der k^2 -Abhängigkeit der Dispersion nahe der Zonenmitte ergeben sich effektive Massen in D1 und D1* von $m^* = 0.067 m_e$.

Mit der bekannten Bindungsenergie für einen eindimensionalen, Wasserstoffatom-artigen 1D-Zustand hat das zu den elektronischen Übergängen mit der niedrigsten Energie ($D1 \rightarrow D1^*$) gehörende Exciton eine Bindungsenergie und einen effektiven Radius von:

$$E_b = E_b^* \ln^2(a_b/a_\perp) \quad a_b = a_b^* [\ln(a_b/a_\perp)]^{-1} \quad (12a)$$

mit

$$E_b^* = \frac{m^* e^4}{\varepsilon^2 \hbar^2} \quad a_b^* = \frac{\hbar^2 \varepsilon}{m^* e^2} \quad (12b)$$

ε bezeichnet dabei die dielektrische Suszeptibilität, \hbar die Plancksche Konstante, m^* die effektive Elektronenmasse an der Zonenmitte im k -Raum (für PPV: $m^* \approx 0.067 m_e$) und e die Elektronenladung; die „Breite“ der Kette, a_\perp , beträgt etwa 2 Å. Mit Gleichung (12 a) erhält man $E_b \approx 0.1 - 0.2$ eV (je nachdem, welchen Wert man für a_\perp annimmt) und einen Radius von ungefähr 30 Å.

Zusätzlich zu diesen schwach bindenden Wannier-Mott-Excitonen treten innerhalb dieses Modells zwei weitere Excitonen auf. Die entarteten D1-L1*- und L1-D1*-Übergänge lassen sich dadurch beschreiben, dass man einen unbeweglichen (massiven) Ladungsträger im L- oder L*-Subband und einen beweglichen Ladungsträger im D- oder D*-Subband annimmt. Der resultierende Bindungszustand weist eine Bindungsenergie von ca. 0.8 eV auf und bildet damit ein eher fest gebundenes, wenn auch in gewissem Ausmaß delokalisiertes Exciton. Schließlich bildet der L-L*-Übergang ein sehr fest gebundenes, am Phenylring lokalisiertes Frenkel-Exciton.

Die so eingeführten elektronischen Anregungen können mit Daten aus optischen Absorptionsmessungen verglichen werden. Für eine eindeutige Prüfung der Übereinstimmung von vorgeschlagener Elektronenstruktur (Abbildung 6) und Experiment werden Daten für Proben von makromolekularen PPVs mit ausgedehnten und orientierten Ketten benötigt. Bei hochmolekularen Proben spielen Randbedingungen für die Beschreibung der Kettenenden keine Rolle. An orientierten Proben kann die Polarisation der verschiedenen Absorptionen bezüglich der Kettenachse bestimmt werden. Kürzlich durchgeführte Absorptionsmessungen an hochorientiertem PPV und PPP zeigen, dass das Einelektronenmodell ein guter Ausgangspunkt ist.^[54, 55]

4.4. Solitonen, Polaronen und Polaron-Excitonen: die Elementaranregungen leitfähiger Polymere

Obwohl eine Bindungsrelaxation im angeregten Zustand durch das bindungslängenabhängige Transferintegral im SSH-Modell implizit erlaubt ist, wurden Bindungsrelaxationseffekte sowie die Bildung von Solitonen, Polaronen und Bipolaronen in Abschnitt 4.3 nicht ausdrücklich beschrieben. Diese wichtigen Konzepte sind in den folgenden Kapiteln zusammenfasst. Für die entsprechenden experimentellen Untersuchungen wurden *trans*-Polyacetylen und Polythiophen als Modellsysteme für Polymere mit entartetem Grundzustand bzw. nichtentartetem Grundzustand herangezogen.^[4]

4.4.1. Solitonen

Die Anhäufung von Ladung auf den Polymerketten führt zu einer Strukturrelaxation, was im Gegenzug wiederum zu einer Ladungslokalisierung führt. Das einfachste Beispiel für den dramatischen Effekt dieser Strukturrelaxation ist das Soliton in *trans*-Polyacetylen. Das Soliton ist eine Domänen-grenze zwischen den zwei möglichen Konfigurationen des entarteten Grundzustandes von *trans*- $(-\text{CH}=\text{CH}-)_n$, der „A“-Phase und der „B“-Phase. Der Einfachheit halber ist es üblich, die chemische Struktur des Solitons wie in Schema 3 e

in Form eines abrupten Übergangs von der A-Phase zur B-Phase zu skizzieren. In Übereinstimmung mit den Vorhersagen des SSH-Modells^[4] zeigen experimentelle Befunde allerdings an, dass sich die Strukturrelaxation in der Umgebung der Domänengrenze, wie in Schema 3 f gezeigt, über ungefähr sieben Kohlenstoffatome hinweg erstreckt. Die entsprechenden Spin- und Ladungsverteilungen sind ähnlich delokalisiert.

Der Wert der in Schema 3 e genutzten Darstellungsart wird schnell deutlich, sobald man versucht, die für das Polyacetylen-Soliton charakteristischen Quantenzahlen und den umgekehrten Zusammenhang von Ladung und Spin zu verstehen (Abbildung 7 c). Da der nichtbindende, durch

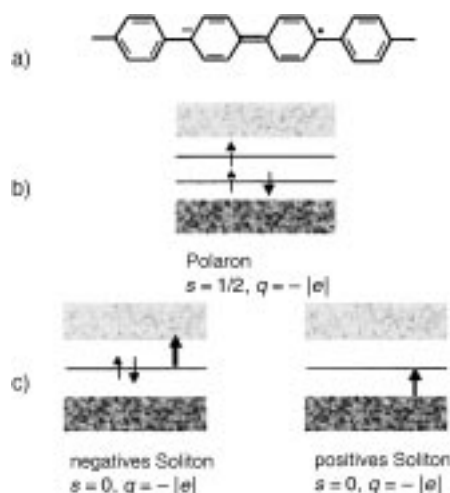


Abbildung 7. a) Schematische Darstellung eines Polarons in PPP. b) Bandschema für ein Elektron-Polaron; für ein Loch-Polaron ist der untere Mid-Gap-Zustand einfach besetzt und der obere Mid-Gap-Zustand leer. c) Bandschema für positive und negative Solitonen mit den entsprechenden elektronischen Übergängen.

Kettenrelaxation gebildete „Mid-Gap-Zustand“ bestimmten atomaren Positionen zugeordnet werden kann, lässt sich die resultierende Ladungs- und Spinverteilung leicht angeben. Falls der Zustand nicht besetzt (doppelt besetzt) ist, verbleibt am Kohlenstoffatom an der Domänengrenze eine positive (negative) Ladung. Ungepaarte Spins gibt es aber nicht, das geladene Soliton ist positiv (negativ) geladen und spinlos. Durch Einzelbesetzung des Solitonzustandes wird die elektrische Ladung am Kohlenstoffrumpf neutralisiert, wobei ein ungepaarter Spin in die Kette eingeführt wird. Der mit dem Soliton verbundene lokalisierte Elektronenzustand ist ein nichtbindender Zustand, dessen Energie in der Mitte der π - π^* -Lücke zwischen den bindenden und antibindenden Niveaus der ungestörten Kette liegt. Dieser Defekt ist aufgrund der Translationssymmetrie der Kette sowohl topologisch als auch mobil. Ein solcher topologischer und mobiler Defekt wird aus historischen Gründen als Soliton bezeichnet.^[4-6] Mit dem Begriff „Soliton“ (S) werden alle drei Soliton-Typen auf einmal bezeichnet. Die Spin- und Ladungsquantenzahlen werden nur bei Bezug auf einen bestimmten Typ eingeführt (zum Beispiel neutrale Solitonen, die von Defekten bei der Synthese des undotierten Materials herrühren, oder geladene, durch Photoanregung gebildete Solitonen), und selbst dann

ist der Spin lediglich mit enthalten. Eine weitere Eigentümlichkeit innerhalb der Solitonterminologie ist die naturgemäße Definition eines „Antisolitons“ (AS) als eine umgekehrt verlaufende Domänengrenze von der B-Phase zurück zur A-Phase (Schema 3 e und 3 f). Mit dem Antisoliton ist die Erhaltung der Solitonanzahl bei Dotierung oder Photoanregung berücksichtigt.

4.4.2. Polaronen und Bipolaronen

Bei Poly(thiophen), Poly(*para*-phenylvinyl), Poly(*para*-phenylen) und *cis*-Polyacetylen, bei denen die zwei möglichen Bindungsalternanzmuster energetisch nicht entartet sind, bilden fixierte Soliton/Antisoliton-Paare, Polaronen und Bipolaronen, die stabilen, nichtlinearen Anregungen und die stabilen, geladenen Zustände.^[56, 57] Ein Polaron kann man sich als einen bindenden Zustand vorstellen, der, unter Bildung von bindenden und antibindenden Niveaus, aus einem geladenen und einem neutralen Soliton entsteht, deren Energiezustände innerhalb der Bandlücke hybridisieren. Von dem neutralen Soliton wird ein einzelner Spin und keine Ladung beigesteuert, während das geladene Soliton eine Ladung von $\pm e$ und keinen Spin beiträgt. Das resultierende Polaron weist dann den für Fermionen üblichen Ladungs/Spin-Zusammenhang von $q = \pm e$ und $s = 1/2$ auf. In den Abbildungen 7 a und b ist das Polaron für Poly(*para*-phenylen) schematisch dargestellt. Das positive (negative) Polaron ist ein Radikalkation (-anion) – ein „Quasiteilchen“ mit einer einzelnen Elektronenladung, die mit einer lokalen Geometrierelaxation der Bindungslängen verknüpft ist. Ein Bipolaron ist in ähnlicher Weise ein Bindungszustand mit zwei gleichnamig geladenen Solitonen (oder zwei Polaronen, deren neutrale Solitonen sich gegenseitig auslöschen) mit zwei entsprechenden Energieniveaus innerhalb der Bandlücke (Abbildung 8 a und b). Da jedes geladene Soliton eine

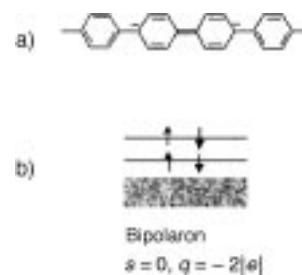


Abbildung 8. Bipolaronen in Polymeren mit nichtentartetem Grundzustand. a) Schematische Darstellung eines negativen Bipolarons in PPP; b) Bandschema eines negativen Bipolarons; bei positiven Bipolaronen sind beide Mid-Gap-Zustände unbesetzt.

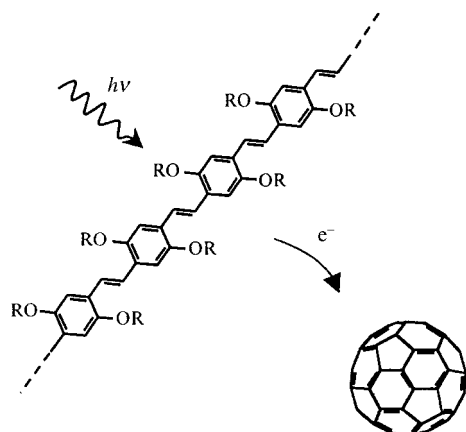
einzelne Elektronenladung und keinen Spin trägt, hat das Bipolaron eine Ladung von $\pm 2e$ bei einem Spin von null. Das positiv (negativ) geladene Bipolaron ist ein spinloses Dikation (Dianion): ein zweifach geladener Bindungszustand aus zwei Polaronen, die durch Überlappung einer gemeinsamen Gitterverzerrung (verstärkte geometrische Bindungslängenrelaxation) miteinander verbunden sind.

4.4.3. Solitonen und Polaronen in konjugierten Polymeren: experimentelle Ergebnisse

Die oben umrissenen Soliton-, Polaron- und Bipolaronmodelle liefern konkrete Vorhersagen für experimentell beobachtbare Phänomene. Tatsächlich wären die Fortschritte in der Theorie ohne gleichzeitige experimentelle Untersuchungen nicht möglich gewesen. Optische Untersuchungen der Elektronenzustände innerhalb der Bandlücke (Abbildung 7c) und magnetische Messungen der Spinkonzentration und Spinverteilung trugen enorm zur Verfeinerung und Verifizierung der theoretischen Vorhersagen bei. Für eine ausführliche Übersicht über die experimentellen Ergebnisse sei auf den Beitrag in der Zeitschrift *Review of Modern Physics* verwiesen.^[4]

5. Photoinduzierter Elektronentransfer

Die Entdeckung des photoinduzierten Elektronentrfers in Mischungen aus leitfähigen Polymeren (als Donoren, D) und C_{60} und seinen Derivaten (als Acceptoren, A) eröffnete eine Vielzahl neuer Möglichkeiten für die Anwendung halbleitender Polymere.^[58, 59] Eine schematische Beschreibung des photoinduzierten Elektronentransferprozesses ist in Schema 4 dargestellt.



Schema 4. Photoinduzierter Elektronentransfer von einem konjugierten halbleitenden Polymer zu C_{60} .

Zur vollständigen Charakterisierung des photoinduzierten Ladungstrfers wurde eine ganze Reihe von Experimenten durchgeführt, besonders interessant waren Untersuchungen der Dynamik des photoinduzierten Elektronentrfers vom halbleitenden Polymer zu C_{60} mit Femtosekunden-Zeitauflösung.^[60, 61] Diese Untersuchungen zeigten, dass der Ladungstrfer nach Photoanregung innerhalb von 50 Femtosekunden stattfindet. Da der Ladungstrfer mehr als tausendmal so schnell abläuft wie irgendein Konkurrenzprozess (die Lumineszenzlebensdauer ist größer als 300 Picosekunden), strebt die Quantenausbeute für die Ladungstrennung gegen den Wert EINS! Darüber hinaus ist der durch Ladungstrfer erreichte Zustand metastabil.^[62, 63]

Halbleitende Polymere treten bei der Photoanregung (Elektronen werden in das antibindende π^* -Band angeho-

ben) als Elektronendonoren auf. Der Grundgedanke, diese Eigenschaft zu nutzen, um in Verbindung mit einem molekularen Elektronenacceptor eine langlebige Ladungstrennung zu erzielen, beruht auf der Stabilität der photoinduzierten, nichtlinearen Anregungen (wie Polaronen) auf dem Rückgrat des konjugierten Polymers. C_{60} als hervorragender Elektronenacceptor ist in der Lage, bis zu sechs Elektronen aufzunehmen,^[64] weshalb es mit einer Reihe von starken Donoren Charge-Transfer-Salze bildet. Es hat daher durchaus Sinn, einen Elektronentrfer vom photoangeregten, halbleitenden Polymer zu C_{60} anzunehmen. Abbildung 9 zeigt schematisch ein Energieniveaudiagramm des photoinduzier-

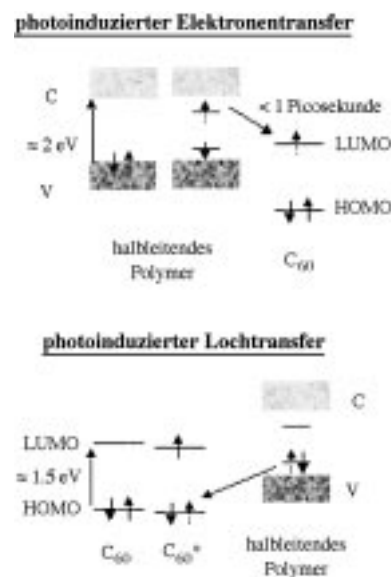


Abbildung 9. Photoinduzierter Elektronentransfer und photoinduzierter Lochtransfer zwischen halbleitenden Polymeren und C_{60} .

ten Elektronentrferprozesses (oder Lochtransferprozesses), der durch folgende Schritte beschrieben werden kann:

- Schritt 1: $D + A \rightarrow {}^1,3D^* + A$ (Anregung von D)
- Schritt 2: ${}^1,3D^* + A \rightarrow {}^1,3(D-A)^*$ (am D-A-Komplex delokalisierte Anregung)
- Schritt 3: ${}^1,3(D-A)^* \rightarrow {}^1,3(D^{\delta+} - A^{\delta-})^*$ (Initiierung des Ladungstrfers)
- Schritt 4: ${}^1,3(D^{\delta+} - A^{\delta-})^* \rightarrow {}^1,3(D^{\delta+} - A^{\delta-})$ (Bildung des Radikalienpaares)
- Schritt 5: ${}^1,3(D^{\delta+} - A^{\delta-}) \rightarrow D^{\delta+} + A^{\delta-}$ (Ladungstrennung)

Die Donor- (D) und Acceptoreinheiten (A) sind entweder kovalent verbunden (intramolekular) oder räumlich nah, aber nicht kovalent verbunden (intermolekular) (1 und 3 bezeichnen die Singulett- bzw. Triplettzustände).

Da der partielle Ladungstrfer in Schritt 3 stark vom umgebenden Medium abhängt, überstreicht der Transfergrad einen kontinuierlichen Bereich von $\delta = 0-1$. Bei Schritt 4 wird $\delta = 1$, d.h., die komplette Elektronenladung ist übertragen. In jedem Schritt kann das D-A-System entweder durch Energieübertragung auf das „Gitter“ (in Form von Wärme) oder durch Emission von Licht (einen erlaubten strahlenden Übergang vorausgesetzt) zurück zum Grundzu-

stand relaxieren. Der Elektronentransferschritt (Schritt 4) beschreibt die Bildung eines Radikationenpaares. Dieser Prozess findet nicht statt, solange die Beziehung $I_{D^*} - A_A - U_C < 0$ gilt; I_{D^*} ist das Ionisierungspotential für den angeregten Zustand D^* des Donors, A_A die Elektronenaffinität des Acceptors und U_C die Coulomb-Energie der voneinander getrennten Radikale (Polarisationseffekte eingeschlossen). Die Stabilisierung der Ladungstrennung (Schritt 5) wird ermöglicht durch Delokalisierung der Ladungen an den D^+ - (und/oder A^- -)Spezies oder durch Strukturrelaxation. Die Beschreibung des dazu symmetrischen Lochtransferprozesses vom photoangeregten Acceptor zum Donor ist analog. Der Lochtransfer wird durch Photoabsorption in dem spektralen Bereich vorangetrieben, in dem A, aber nicht D photoangeregt werden kann.

Wenn auch die photoinduzierte Elektronentransferreaktion energetisch begünstigt ist, so muss der Prozess auf jeden Fall unter Energieerhaltung ablaufen. In halbleitenden Polymeren wird die überschüssige Energie durch Anheben des Defektelektrons in einen höheren Energiezustand des π^* -Bandes aufgenommen. Die ultraschnelle Natur des photoinduzierten Elektronentransferprozesses resultiert aus der Delokalisierung der π -Elektronen. Sobald das photoangeregte Elektron auf einen Acceptor übertragen wurde, ist das auf dem Rückgrat des konjugierten Polymers entstandene Radikalkation (positives Polaron) verhältnismäßig stabil. Der photoinduzierte Elektronentransfer vom konjugierten Polymerdonor auf die Acceptoreinheit kann daher als „Photodotierung“ aufgefasst werden (Abbildung 2). Die Hin/Rück-Asymmetrie der photoinduzierten Ladungstrennung für das System leitfähiges Polymer/ C_{60} ist dennoch bemerkenswert, denn die Asymmetrie ist um Größenordnungen stärker ausgeprägt als bei der Photosynthese grüner Pflanzen.

Ein eindeutiger Beleg für den Ladungstransfer und die Ladungstrennung wurde durch lichtinduzierte ESR(LESR)-Experimente erhalten.^[58, 63, 65] Bei Bestrahlung der Polymer (leitfähig)/ C_{60} -Mischungen mit Licht der Energie $h\nu > E_{\pi-\pi^*}$ ($E_{\pi-\pi^*}$ ist die Energielücke des konjugierten Polymers) können zwei photoinduzierte ESR-Signale bei $g = 2.00$ und $g = 1.99$ beobachtet werden.^[58, 63] Der höhere g -Wert wird dem konjugierten Polykation (Polaron) zugeordnet, der niedrigere dem C_{60}^- -Ion. Die Zuordnung der niedriger liegenden g -Linie zu C_{60}^- ist aufgrund früherer Messungen eindeutig,^[64] und der höhere g -Wert ist typisch für konjugierte Polymere. Das LESR-Signal verschwindet oberhalb von 200 K. Dies schließt eine dauerhafte photochemisch erzeugte Umwandlung als Verursacher des ESR-Signals aus und belegt die reversible Natur des photoinduzierten Elektronentransfers. Die integrierte Intensität der beiden LESR-Signale ist gleich. Die Temperaturabhängigkeit der LESR-Signalintensitäten zeigt Arrhenius-Verhalten mit einer Aktivierungsenergie von ungefähr 15 meV. Diese Ergebnisse lassen für die Rückreaktion des photoinduzierten, ladungstrennten Zustandes auf einen Phonon-unterstützten Relaxationsmechanismus schließen.^[63]

Die starke Photolumineszenz von MEH-PPV (Schema 1) wird in MEH-PPV/ C_{60} -Mischungen um einen Faktor von mehr als 10^3 unterdrückt. Die Verringerung der Lumineszenz-Abklingzeit von $\tau_0 = 550$ ps auf $\tau_{rad} \ll 60$ ps (der Auflösung des Messinstruments) zeigt an, dass der Ladungstransfer den

strahlenden Zerfall unterdrückt.^[58, 62, 63] Ausgehend von der Photolumineszenzlöschung gelingt eine Abschätzung der Transfergeschwindigkeit $1/\tau_{ct}$ [Gl. (13)]. $1/\tau_0$ und $1/\tau_{rad}$ sind die

$$1/\tau_{ct} \approx (1/\tau_{rad})I_0/I_{comp} \quad (13)$$

Geschwindigkeiten für den strahlenden Zerfall, I_0 und I_{comp} sind die integrierten Photolumineszenzintensitäten für MEH-PPV bzw. für die MEH-PPV/ C_{60} -Mischungen. Aus den Daten ergibt sich für die Transfergeschwindigkeit ein Wert von $1/\tau_{ct} > 10^{12}$, d.h., der Elektronentransfer läuft im Subpicosekundenbereich ab. Nach und nach gelang die zeitliche Auflösung des ultraschnellen Ladungstransferprozesses,^[60, 61] und die Ergebnisse belegen unmittelbar, dass der Ladungstransfer innerhalb von wenigen hundert Femtosekunden abläuft.

Der photoinduzierte Elektronentransfer führt zu einer Sensibilisierung der Photoleitfähigkeit des halbleitenden Polymers.^[66] Zeitaufgelöste Messungen des transitorischen Photostroms zeigen an, dass der ursprüngliche Photostrom im halbleitenden Polymer bei nur 1-proz. C_{60} -Zusatz um eine Größenordnung ansteigt. Der Anstieg der Ladungsträgerbildungseffizienz bei C_{60} -Zusatz ist begleitet von einem Anstieg der Lebenszeit der Photocarrier. Der ultraschnelle photoinduzierte Elektronentransfer vom halbleitenden Polymer zu C_{60} führt daher nicht nur zu einer erhöhten Bildung von Ladungsträgern im Wirtpolymer, sondern unterdrückt darüber hinaus durch Ladungstrennung und Stabilisierung der ladungstrennten Zustände die Rekombination.

Konjugierte Polymere mit höheren Elektronenaffinitäten (z.B. Cyano-substituiertes PPV) fungieren in Verbindung mit dem Donor MEH-PPV als Acceptor.^[67, 68] Durch Steuerung der Morphologie der Phasenseparation gelang es, ein sich gegenseitig durchdringendes, bikontinuierliches Netzwerk der D- und A-Phase aufzubauen, mit einer großen inneren Grenzfläche im Bulkmaterial, einer „Bulk-D/A-Heterojunction“, die zu einer effizienten photoinduzierten Ladungstrennung führt.^[67–70] Diese All-Polymer-Blends wurden erfolgreich zur Fertigung von Solarzellen eingesetzt, deren Wirkungsgrade denen von Zellen aus amorphem Silicium nahe kommen.^[69]

6. Metallische Polymere und der Metall-Isolator-Übergang

6.1. Elektrische und mechanische Eigenschaften metallischer Hochleistungspolymere

Das anfängliche und auch heute noch verfolgte Ziel bei der Erforschung leitfähiger Polymere war die Entwicklung von Materialien mit hohen elektrischen Leitfähigkeiten und den ausgezeichneten mechanischen Eigenschaften von Polymeren. Dieses Ziel wurde erreicht, und, was noch wichtiger ist, die notwendigen Rahmenbedingungen zur Verwirklichung dieser Kombination von Eigenschaften sind verstanden und können bei der Entwicklung neuer Materialien genutzt werden.

Elektrische Leitfähigkeit resultiert aus der Existenz von Ladungsträgern und aus deren Fähigkeit, sich zu bewegen.

Grundsätzlich können die breiten π -Elektronenbänder (oft mehrere eV) zu verhältnismäßig hohen Ladungsträgerbeweglichkeiten führen.^[4] Als Folge der Intraketten- π -Bindung und der relativ starken Interketten-Elektronentransfer-Wechselwirkungen sind die mechanischen Eigenschaften konjugierter Polymere (Young-Modul und Zugfestigkeit) denen gesättigter Polymere potentiell überlegen. Hohe Leitfähigkeit plus überlegene mechanische Eigenschaften machen metallische Polymere daher zu aussichtsreichen Kandidaten für echte Hochleistungsmaterialien. Die Möglichkeit der Kombination von hoher elektrischer Leitfähigkeit und außergewöhnlichen mechanischen Eigenschaften konnte an dotiertem Polyacetylen beispielhaft gezeigt werden.^[70–75]

6.2. Der Metall-Isolator-Übergang in dotierten, leitfähigen Polymeren

6.2.1. Einfluss von Unordnung

Ioffe und Regel^[76] argumentierten, dass mit steigendem Grad der Unordnung in einem metallischen System eine Obergrenze für metallisches Verhalten auftritt. Sobald die mittlere freie Weglänge gleich dem interatomaren Abstand wird, ist ein kohärenter metallischer Transport nicht mehr möglich. Das Ioffe-Regel-Kriterium ist daher definiert als:

$$k_F l \approx 1 \quad (14)$$

k_F bezeichnet dabei die Fermi-Wellenzahl und l die mittlere freie Weglänge. Der metallische Bereich entspricht Werten von $k_F l \gg 1$. Basierend auf dem Ioffe-Regel-Kriterium kam der Vorschlag von Mott,^[77, 78] dass ein Metall-Isolator-Übergang (M-I-Übergang) dann stattfinden muss, wenn die Unordnung groß genug ist, damit die Beziehung $k_F l < 1$ gilt. In Anlehnung an Andersons frühe Arbeiten zur Unordnungs-induzierten Lokalisierung^[79] nannte Mott diesen M-I-Übergang „Anderson-Übergang“. Im Bereich von $k_F l \ll 1$ (d.h., die Stärke des Potentials der zufälligen Unordnung ist groß im Vergleich zur Bandbreite) sind alle Zustände lokalisiert; ein solches System wird als „Fermi-Glas“ bezeichnet.^[80] Ein Fermi-Glas ist ein Isolator mit einer kontinuierlichen Zustandsdichte lokalisierter, nach der Fermi-Statistik besetzter Zustände. Obwohl es keine Energielücke gibt, entspricht das Verhalten dem eines Isolators, da die Zustände nahe der Fermi-Energie im Raum lokalisiert sind.

Mit der Scaling-Theorie der Lokalisierung wurde gezeigt, dass der Unordnungs-induzierte M-I-Übergang ein echter Phasenübergang mit einem gut definierten kritischen Punkt ist.^[81] MacMillan^[82] sowie Larkin und Khmel'nitskii^[83] zeigten, dass man in unmittelbarer Umgebung des kritischen Bereichs der Anderson-Lokalisierung für die Beschreibung der Leitfähigkeit eine Temperaturabhängigkeit in Form eines Potenzgesetzes erwarten muss.

Der M-I-Übergang in leitfähigen Polymeren ist von besonderem Interesse. Eine Reihe von Systemen, einschließlich Polyacetylen, Polypyrrol, Poly(*p*-phenylenvinyl) und PANI, weisen in einem verhältnismäßig breiten Temperaturbereich kritisches Verhalten auf.^[33] In jedem dieser Fälle wurden die

metallischen, kritischen und isolierbaren Regime nahe am M-I-Übergang identifiziert. Der kritische Bereich lässt sich bei leitfähigen Polymeren durch Variieren des Unordnungsgrades oder durch Anwendung von äußerem Druck und/oder Magnetfeldern verschieben. Die Übergänge vom metallischen zum kritischen und vom kritischen zum isolierenden Verhalten wurden durch ein Magnetfeld induziert, die Übergänge vom isolierenden zum kritischen und dann zum metallischen Verhalten durch Erhöhung des äußeren Drucks.^[33]

Im metallischen Bereich bleibt die Leitfähigkeit bei $T=0$ endlich; die Größe hängt vom Grad der Unordnung ab. Es wurde gezeigt, dass sich leitfähige Polymere für T gegen null bei konstantem $\sigma(T)$ metallisch verhalten.^[33] Innerhalb des Metallbereichs, in dem sich die mittlere freie Weglänge über viele Repetiereinheiten erstreckt, wird der Restwiderstand – wie bei einem typischen Metall – klein werden. Allerdings hat man diesen „echten“ metallischen Bereich mit $k_F l \gg 1$ bislang noch nicht erreicht.

6.2.2. Untersuchungen des metallischen Zustands und des Metall-Isolator-Übergangs mit Infrarot-Reflexionsspektroskopie

Infrarot(IR)-Reflexionsmessungen haben eine wichtige Rolle bei der Aufklärung des metallischen Zustands leitfähiger Polymere gespielt. Dazu wurden über einen breiten Spektralbereich Hochpräzisions-Reflexionsmessungen an einer Reihe von PPy-PF₆-Proben im isolierenden, kritischen und metallischen Bereich nahe dem M-I-Übergang durchgeführt.^[84] Da das Reflexionsvermögen im Infraroten auf die Ladungsträgedynamik in der Nähe der Fermi-Energie (E_F) reagiert, liefern systematische Untersuchungen des Reflexionsvermögens Informationen über die Elektronenzustände nahe E_F und über die Entwicklung dieser Zustände, wenn das System den M-I-Übergang passiert. Die Ergebnisse zeigen, dass es sich beim metallischen PPy-PF₆ um ein „ungeordnetes Metall“ handelt und dass Unordnung die treibende Kraft beim M-I-Übergang ist; ähnliche Ergebnisse erhielt man für PANI.^[37, 85]

Abbildung 10 zeigt für eine Reihe von PPy-PF₆-Proben (A–F) die Leitfähigkeiten $\sigma(\omega)$ bei Raumtemperatur, die durch Kramers-Kronig-Transformation von $R(\omega)$ erhalten wurden. Bei den „metallischsten“ Proben weist $R(\omega)$ Metall-ähnliche Merkmale auf: Eine Plasmaresonanz freier Ladungsträger, gekennzeichnet durch ein Minimum für $R(\omega)$ nahe 1 eV, und hohe $R(\omega)$ im fernen IR-Bereich. $\sigma(\omega)$ wird beim Übergang vom metallischen über den kritischen in den isolierenden Bereich in PPy-PF₆ (Proben A bis F) allmählich reduziert. Im Isolatorbereich (F) liegt $\sigma(\omega)$ im gesamten IR-Bereich deutlich unterhalb der Leitfähigkeit der metallischen Probe (A). Die $\sigma(\omega)$ -Spektren korrespondieren ausgezeichnet mit den Transport-Messungen (besonders deutlich wird dies bei den niedrigen Frequenzen in Abbildung 10); je besser die aus den höheren σ -Werten bei Gleichstrom (300 K) hervorgehende Qualität der Probe, desto höher ist auch $R(\omega)$.^[84] Im fernen IR-Bereich (unterhalb 100 cm⁻¹) liefert die

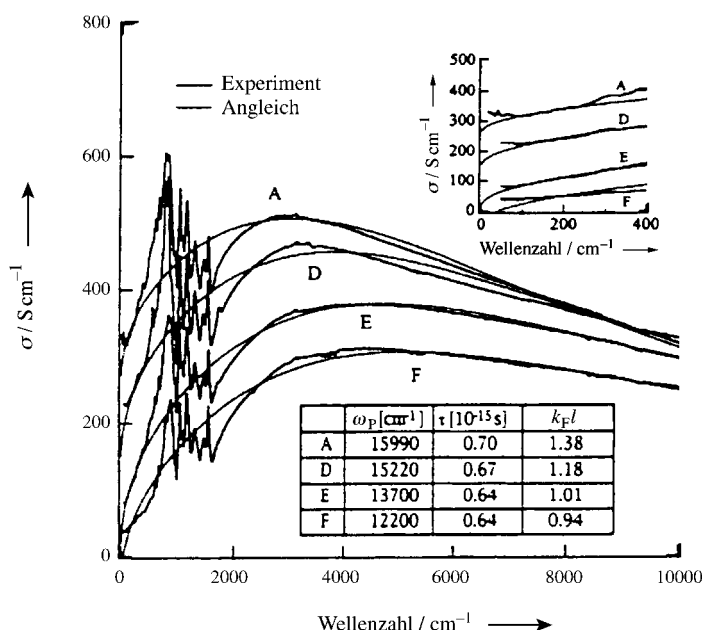


Abbildung 10. Frequenzabhängige Leitfähigkeit $\sigma(\omega)$ für PPy-PF₆; die eingeschobene Zeichnung zeigt vergrößert den fernen IR-Bereich.

Hagen-Rubens(H-R)-Näherung eine ausgezeichnete Beschreibung für $R(\omega)$ [Gl. (15)].^[36] σ_{H-R} ist dabei die ω -

$$R_{H-R}(\omega) = 1 - (2\omega/\pi\sigma_{H-R})^{1/2} \quad (15)$$

unabhängige Leitfähigkeit. Die mit der Hagen-Rubens-Beschreibung erhaltenen σ_{H-R} -Werte stimmen bemerkenswert gut mit den gemessenen σ -Werten (300 K) überein. Die ausgezeichnete Beschreibung und Übereinstimmung von σ_{H-R} mit σ_{dc} lassen für $\omega < 100$ cm⁻¹ auf eine schwache ω -Abhängigkeit der entsprechenden optischen Leitfähigkeit $\sigma(\omega)$ schließen.

Die $\sigma(\omega)$ -Werte sind mit dem „Lokalisierungs-modifizierten Drude-Modell“ (LMD) konsistent [Gl. (16)].^[86] k_F ist die

$$\sigma_{LD}(\omega) = \sigma_{Drude} \{1 - C[1 - (3\tau\omega)^{1/2}]/(k_F l)^2\} \quad (16)$$

Fermi-Wellenzahl und l die mittlere freie Weglänge. Innerhalb dieses Modells bestimmt das Nullfrequenz-Limit die Konstante C (genau am M-I-Übergang gilt $C=1$), und die Anpassung an $\sigma(\omega)$ liefert $k_F l$. Die Erniedrigung von $\sigma(\omega)$ bei ω gegen null rührt von schwachen, Unordnungs-induzierten Lokalisierungen her.^[84] Die aus dem LMD-Modell entwickelte Funktion wurde an die $\sigma(\omega)$ -Werte der verschiedenen Bereiche angepasst. Abbildung 10 zeigt die ausgezeichnete Anpassung an die Messwerte, und die daraus ermittelten Parameter sind in der Tabelle von Abbildung 10 wiedergegeben. Die Phononen-Strukturen im Bereich von 400–2000 cm⁻¹ sind im LMD-Modell natürlich nicht berücksichtigt. Für $\omega < 100$ cm⁻¹ findet man kleine Abweichungen, die in den weniger metallischen Proben stärker ausgeprägt sind. Das Phonon-gestützte Springen liefert hier einen messbaren Beitrag zu $\sigma(\omega)$ und zur Gleitstrom-Leitfähigkeit.

Die Parameter, die man aus den Simulationen erhält, sind erwartungsgemäß. Die Frequenz $\Omega_p = \omega_p/(\epsilon_\infty)^{1/2} = 1.5 \times$

10⁴ cm⁻¹ ist in guter Übereinstimmung mit der Frequenz des $R(\omega)$ -Minimums, und τ nimmt Werte an, die typisch für ungeordnete Metalle sind ($\tau \approx 10^{-14} - 10^{-15}$ s). Die Größe $k_F l$ ist von besonderem Interesse, da sie den Grad der Unordnung charakterisiert und in der Theorie lokalisierter Zustände oft als Ordnungsparameter betrachtet wird.^[87, 88] Der Wert von $k_F l \approx 1$ für alle vier Proben in Abbildung 10 lässt darauf schließen, dass sich die Systeme unmittelbar am M-I-Übergang befinden. Mit steigender Unordnung bewegt sich das System vom Metallbereich (Probe A mit $k_F l = 1.38$) in den kritischen Bereich (Probe E mit $k_F l = 1.01$), wobei sich $k_F l$, genau wie erwartet, dem Ioffe-Regel-Limit annähert.^[76] Der Wert von $k_F l = 0.94 < 1$ im Isolatorbereich (Probe F) ist konsistent mit der Lokalisierung der Elektronenzustände nahe E_F . Die IR-Reflexionsmessungen an metallischen Polymeren zeigen, dass es sich um ungeordnete Metalle in Zuständen nahe des Unordnungs-induzierten M-I-Übergangs handelt. Man findet eine bemerkenswerte Übereinstimmung zwischen den Ergebnissen aus Transportuntersuchungen und aus den IR-Reflexionsmessungen.

6.3. Das Ringen um perfekte Materialien – Kettenlänge, Kettenorientierung und Interkettenordnung

Es wurde festgestellt, dass sich sowohl die elektrischen als auch die mechanischen Eigenschaften leitfähiger Polymere mit zunehmender Kettenlänge und -orientierung wechselseitig verbessern lassen. Wir bleiben beim Polyacetylen als Prototypen.

Abbildung 11 zeigt die Korrelation zwischen der elektrischen Leitfähigkeit σ und dem Verstreckungsgrad λ für Iod-

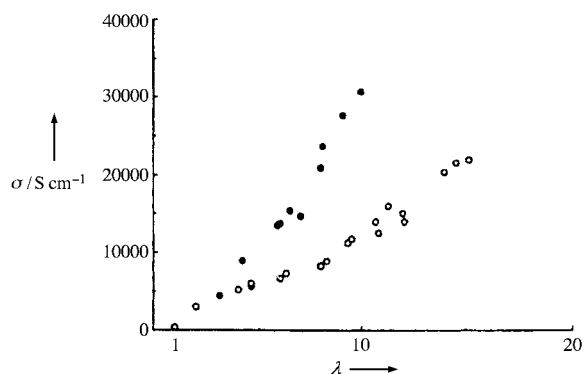


Abbildung 11. Elektrische Leitfähigkeit von Iod-dotiertem Polyacetylen (parallel zur Verstreckungsachse) als Funktion des Verstreckungsgrades; ●: dünne Filme von 3–5 µm Dicke; ○: Filme von 25–30 µm Dicke.

dotierte Polyacetylenfilme. Die Leitfähigkeit steigt annähernd linear mit dem Verstreckungsgrad an.^[73] Die Steigung der σ - λ -Kurve ist bei dünneren Filmen ca. um den Faktor zwei größer (bei dünneren Filmen führen Polymerisation und/oder Dotierung offenbar zu homogenen, qualitativ hochwertigeren Materialien). Röntgenbeugungsuntersuchungen an den gestreckten Filmen zeigen einen hohen Grad struktureller Ordnung, der sich mit dem Verstreckungsgrad erhöht. Die Kohärenzlänge senkrecht zur Verstreckungsrichtung vergrößert

Bert sich beim Verstrecken des Films von etwa 10 nm bei $\lambda = 4$ auf 20 nm bei $\lambda = 15$.^[73] Aufgrund der Orientierung der Ketten und der verbesserten strukturellen Ordnung bei steigendem Verstreckungsgrad erhöht sich folgerichtig die Anisotropie ($\sigma_{\parallel}/\sigma_{\perp}$) der elektrischen Leitfähigkeit auf Werte von etwa 250 für $\lambda \rightarrow 15$ (obwohl σ_{\parallel} mit λ drastisch ansteigt, bleibt σ_{\perp} im Wesentlichen konstant). Die Daten setzen eine Untergrenze für die intrinsische Anisotropie und zeigen, dass es sich bei hochdotiertem Polyacetylen um ein hochanisotropes Metall mit verhältnismäßig schwachen Interketten-Wechselwirkungen handelt.

Bringt die schwache Interketten-Kopplung ungünstige mechanische Eigenschaften mit sich? Die Antwort lautet Nein! Filme mit $\lambda = 15$ weisen einen Young-Modul von 50 GPa und eine Reißfestigkeit von annähernd 1 GPa auf und verfügen damit über charakteristische mechanische Eigenschaften von Hochleistungsmaterialien. Mehr noch: Die Daten zeigen eine direkte Korrelation zwischen der elektrischen Leitfähigkeit und den mechanischen Eigenschaften. Aufgrund der Linearität muss man den Schluss ziehen, dass der Anstieg von Leitfähigkeit und Modul (oder Reißfestigkeit) mit dem Verstreckungsgrad von a) erhöhter uniaxialer Orientierung, b) verbesserter lateraler Packung und c) stärkeren Interketten-Wechselwirkungen herrührt. Die am Beispiel des Polyacetylen beobachtete Korrelation zwischen der elektrischen Leitfähigkeit und den mechanischen Eigenschaften hat allgemeine Gültigkeit. Diese Korrelation ist für jedes untersuchte System bestätigt worden^[31] und kann als allgemeines Charakteristikum leitfähiger Polymere aufgefasst werden.

Obwohl die elektrische Leitfähigkeit durch die hohe Beweglichkeit beim Intrakettentransport erhöht wird, muss die Möglichkeit eines Interkettentransports gegeben sein, damit man die bei Systemen mit 1D-Elektronenstruktur auftretenden Lokalisierungen ausschließen kann.^[77] Die elektrische Leitfähigkeit wird nur dann dreidimensional (und damit wirklich metallisch), wenn eine hohe Wahrscheinlichkeit besteht, dass ein Elektron eher zu einer Nachbarkette wandert, als sich auf einer einzelnen Kette von Defekt zu Defekt zu bewegen. Für gut geordnete kristalline Materialien, in denen die Ketten eine präzise Phasenordnung aufweisen, ist die Interketten-Wanderung ein kohärenter Prozess. Für diesen Grenzfall lautet die Bedingung für einen ausgeprägten anisotropen Transport:^[89]

$$L/a \gg (t_0/t_{3d}) \quad (17)$$

L ist dabei die Kohärenzlänge, a die Länge der Repetiereinheit der Kette, t_0 das Intraketten- π -Elektronentransferintegral und t_{3d} das Interketten- π -Elektronentransferintegral. Mit einem vollständig analogen Argument kann ein Ansatz für die Berechnung der intrinsischen Festigkeit des polymeren Materials, d.h. der Stärke der kovalenten Bindungen in der Hauptkette, entwickelt werden. Wenn E_0 die Energie ist, die zum Aufbrechen der kovalenten Bindungen in der Hauptkette benötigt wird, und E_{3d} die schwächere Interketten-Bindungsenergie (Van-der-Waals-Kräfte und Wasserstoffbrückenbindungen), dann führt die Forderung nach Kohärenz entlang der Länge L zu:^[90]

$$L/a \gg E_0/E_{3d} \quad (18)$$

Für diesen Grenzfall addiert sich die große Zahl (L/a) von schwachen Interketten-Bindungen kohärent, sodass das Polymer durch Aufbrechen der kovalenten Bindung bricht. Die direkte Analogie zwischen den Gleichungen (17) und (18) leuchtet ein. Bei „nematischer“ Interkettenordnung (d.h. ohne genaue Phasenordnung) lauten die Bedingungen $L/a \gg (t_0/t_{3d})^2$ bzw. $L/a \gg (E_0/E_{3d})^2$.^[89] Für nematisch geordnete Hochleistungsmaterialien ist daher sogar eine Intraketten-Kohärenz noch viel größerer Reichweite erforderlich.

Für konjugierte Polymere resultiert E_0 aus einer Kombination von σ - und π -Bindungen, dagegen ist E_{3d} hauptsächlich durch das Interketten-Transferintegral t_{3d} bestimmt. Die Abweichungen lassen ganz allgemein darauf schließen, dass die Leitfähigkeit und die mechanischen Eigenschaften mit Erhöhung des Kettenorientierungsgrades auf korrelierende Weise verbessert werden. Diese Vorhersage stimmt ausgezeichnet mit Ergebnissen überein, die bei Untersuchungen an Poly(3-alkylthiophenen), Poly(phenylenvinyliden), Poly(thienylvinyliden) und Polyacetylen erhalten wurden.^[31]

Mit der Annahme, dass die lineare Korrelation auch bei höherer Dehnung erhalten bleibt, würde der für Polyacetylen extrapolierte Modul von 300 GPa bedeuten, dass die elektrische Leitfähigkeit von perfekt orientiertem Polyacetylen etwa $2 \times 10^5 \text{ Scm}^{-1}$ beträgt.^[91] Dieser extrapolierte Wert dürfte eher aufgrund von Strukturdefekten (z.B. sp^3 -Defekte usw.) als aufgrund intrinsischer Phononenstreuung eingeschränkt sein. Eine theoretische Abschätzung der intrinsischen, durch Phononenstreuung eingeschränkten Leitfähigkeit gelingt mit Gleichung (19).^[89] Hier ist σ_{\parallel} die Leitfähigkeit

$$\sigma_{\parallel} = (e^2/2\hbar a) n \alpha^3 (2\pi M \omega_0 t_0^2 / \alpha^2 \hbar) \exp(\hbar \partial_{\text{ph}} / k_B T) \quad (19)$$

parallel zur Kette, \hbar die Plancksche Konstante, α die Stärke der Elektron-Phonon-Wechselwirkung, M die Masse der Repetiereinheit der Länge a und t_0 das Transferintegral (2–3 eV). Durch Einsetzen von experimentellen Parametern in Gleichung (19) lässt sich ein σ_{\parallel} -Wert von $2 \times 10^6 \text{ Scm}^{-1}$ bei Raumtemperatur errechnen,^[89] der damit mehr als eine Größenordnung über dem bisher tatsächlich erreichten Wert liegt. Die Abhängigkeit von T in Form einer Exponentialfunktion liegt daran, dass bei der Rückstreuung ein energiereiches Phonon mit einer Wellenzahl nahe der Zonengrenze beteiligt sein muss. Die mit Gleichung (19) vorausgesagte hohe Leitfähigkeit und der exponentielle Anstieg der Leitfähigkeit mit sinkender Temperatur zeigen, dass die Herstellung metallischer Polymere aus kettenverlängerten und -orientierten Makromolekülen eine erstrebenswerte Herausforderung ist.

6.4. Supraleitfähigkeit in metallischen Polymeren?

Bei dotierten konjugierten Polymeren wurde bisher keine Supraleitfähigkeit beobachtet. Dürfen wir mit der Supraleitfähigkeit in metallischen Polymeren rechnen, und wenn ja, wie sehen die Materialanforderungen aus? Was die Entdeckung der Supraleitfähigkeit bei dotierten konjugierten Polymeren betrifft, darf man optimistisch sein; es gibt gute Gründe, die dafür sprechen:

a) Es sind Metalle.

b) Die Kopplung von Elektronenstruktur und Molekülstruktur ist gut erforscht. Beim Dotieren ändern sich die Bindungslängen, sodass Ladung in Form von Solitonen, Polaronen und Bipolaronen angehäuft wird. Die Elektron-Phonon-Wechselwirkung, die für die Supraleitfähigkeit bei gewöhnlichen Metallen verantwortlich ist, führt zu wichtigen Effekten in metallischen Polymeren. Zweifach geladene Bipolaronen kann man sich in diesem Zusammenhang als Analoga zu den Cooper-Paaren im Realraum vorstellen.

Wie oben gezeigt, sind derzeit verfügbare metallische Polymere allerdings kaum metallisch. Ihre elektronischen Eigenschaften sind Unordnungs-induziert, wobei sich die mittleren freien Weglängen in dem durch das Ioffe-Regel-Kriterium für Unordnungs-induzierte Lokalisierung vorgegebenen Bereich bewegen. Es ist durchaus interessant, die Transporteigenschaften von derzeit verfügbaren metallischen Polymeren mit denen der unterdotierten Hochtemperatur-Supraleiter mit Dotierungsgraden, die zu $k_F l \approx 1$ führen, zu vergleichen. Bei Unterdotierung von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ zu Werten von δ , bei denen der Widerstand bei Temperaturenniedrigung mit $\rho_r \equiv \rho(1.4 \text{ K})/\rho(300 \text{ K}) \approx 2$ zunimmt (d.h. eine Temperaturabhängigkeit zeigt, wie man sie bei den besten metallischen Polymeren findet), wird die Supraleitfähigkeit durch die störungsbedingte zufällige Besetzung der Sauerstoffpositionen unterdrückt.

Das Phasendiagramm von $\text{MBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (mit $M = \text{Y, Dy}$ usw.) ist gründlich untersucht worden.^[92] Für große Werte von δ sind Verbindungen vom Typ $\text{MBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ antiferromagnetische Isolatoren. Durch Erhöhung der Sauerstoffkonzentration werden Ladungsträger in die CuO_2 -Ebenen eingebaut, was zu einem Übergang von der antiferromagnetischen Isolatorphase in die metallische und supraleitfähige Phase führt. Die während des Übergangs vom Isolator zum Metall (und zum Supraleiter) auftretenden Widerstandsänderungen wurden mit einem kontinuierlichen Satz von Leitfähigkeitsmessungen an ultradünnen Filmen verfolgt.^[93, 94] Die prototypischen Hochtemperatur-Supraleiter weisen damit ein Verhalten auf, das für einen störungsinduzierten Metall-Isolator-Übergang charakteristisch ist. Nahe am Metall-Isolator-Übergang ähneln die ρ - T -Kurven denen von „metallischem“ Polyanilin, Polypyrrol und PPV sehr. Bei Dotierungsgraden nahe am Metall-Isolator-Übergang gibt es noch keinerlei Anzeichen dafür, dass es sich bei diesen Kupferoxidsystemen um mögliche Supraleiter mit hohen Übergangstemperaturen handelt.

Eines ist zumindest klar: Man kann keine entscheidenden Fortschritte auf dem Weg hin zur Supraleitfähigkeit in metallischen Polymeren erwarten, solange die Materialqualität nicht deutlich verbessert wird; Verbesserung bedeutet hier, dass die mittlere freie Weglänge wesentlich länger sein muss als die Repetiereinheit. Sobald man das erreicht hat, gilt $k_F l \gg 1$ und der Widerstand des Materials wird tatsächlich metallartig, d.h., er wird mit sinkender Temperatur sinken. Die offene Frage lautet, wie die erforderlichen Verbesserungen der strukturellen Ordnung zu realisieren sind. Dies bleibt die größte Herausforderung dieses Forschungsgebietes.

Obwohl derzeit verfügbare Materialien die erforderliche strukturelle Ordnung nicht aufweisen, gibt es Anzeichen, dass in metallischem Polyanilin die Elektronenzustände nahe der

Fermi-Energie stark miteinander und selektiv mit einer bestimmten optischen Phononschwingung wechselwirken.^[95] Die Raman-aktive Schwingung bei 1598 cm^{-1} (A_g -Symmetrie) weist eine ausgeprägte Resonanzverstärkung durch die Absorption von metallischem Polyanilin im mittleren IR-Bereich auf. Da die „Mid-IR“-Oszillatorstärke aus der Intraband-Drude-Absorption freier Ladungsträger herrührt, liegt es aufgrund der Resonanzverstärkung nahe, dass die Symmetrie der elektronischen Wellenfunktionen nahe E_F dem Schwingungsmuster der 1598-cm^{-1} -Normalschwingung entspricht. Quantenmechanische Berechnungen der elektronischen Wellenfunktionen und eine Analyse der Normalschwingung bestätigen, dass dies tatsächlich zutrifft.^[96] Da bekannt ist, dass bei Metallen die Kopplung der elektronischen Zustände nahe E_F mit den Gitterschwingungen zu Supraleitfähigkeit führt, gibt auch die Beobachtung resonanter Kopplung an einen bestimmten Schwingungsfreiheitsgrad Anlass zu einigem Optimismus. Zumindest ist es die Art von Merkmal, die man gerne sehen würde. Die Geschichte der Supraleitfähigkeit in metallischen Polymeren hat noch nicht einmal begonnen. Die Entdeckung von Supraleitfähigkeit an diesen Materialien würde einen neuen Forschungszweig erschließen, der gleichermaßen aufregend und wichtig sein dürfte.

7. Anwendungen

Photonische Festkörper-Bauelemente bilden eine Klasse von Bauelementen, bei denen das Lichtquant, das Photon, eine Rolle spielt. Sie arbeiten auf der Basis von elektrooptischen und/oder optoelektronischen Effekten in Festkörpern. Da photonische Phänomene mit optischen Interband-Übergängen (Absorption und/oder Emission) zu tun haben und Photonenenergien vom nahen Infrarot- zum nahen Ultraviolett-Bereich beteiligt sind, handelt es sich bei den relevanten Materialien um Halbleiter mit Bandlücken zwischen 1 und 3 eV. Typische anorganische Halbleiter für photonische Bauelemente sind Si, Ge, GaAs, GaP, GaN und SiC. Photonische Bauelemente werden oft in drei Kategorien unterteilt: Lichtquellen (Leuchtdioden, Diodenlaser usw.), Photodetektoren (Photoleiter, Photodioden usw.) und Bauelemente zur Energieumwandlung (photovoltaische Zellen). Alle drei sind gleichermaßen wichtig. Da photonische Bauelemente in einem breiten Anwendungsfeld genutzt werden, werden sie auch weiterhin im Fokus der weltweiten Forschungsaktivitäten stehen.

Die meisten photonischen Phänomene, die man von anorganischen Halbleitern her kennt, wurden auch bei halbleitenden Polymeren beobachtet.^[32] Der Traum, solche Materialien in photonischen Hochleistungsbauelementen aus Plastik einzusetzen, wird immer realer. Diverse aus konjugierten Polymeren gefertigte photonische Hochleistungsbauelemente aus allen drei Kategorien sind bekannt, z.B. Leuchtdioden, lichtemittierende elektrochemische Zellen, photovoltaische Zellen, Photodetektoren und optische Koppler. Diese Bauelemente auf Polymerbasis haben ein Leistungsniveau erreicht, das dem ihrer anorganischen Gegenstücke vergleichbar, wenn nicht gar überlegen ist.

Dieser Nobel-Vortrag ist vielleicht nicht der passende Rahmen, die vielen derzeitigen und noch zu erwartenden Anwendungen für halbleitende und metallische Polymere in allen Einzelheiten vorzustellen; um der Sache gerecht werden zu können, fehlt für die Präsentation einfach die Zeit und für den Abdruck der Platz. An dieser Stelle soll die Aussage genügen, dass ich überzeugt davon bin, dass wir am Anfang einer „Plastikelektronik“-Revolution stehen. Für diejenigen, die sich dafür interessieren, möchte ich auf kürzlich erschienene Übersichten verweisen, die sich mit diesen wichtigen Entwicklungen befassen.^[97] Es hat sich gezeigt, dass Fortschritte in der Drucktechnik – z.B. der hochauflösende Tintenstrahldruck zur Fertigung von Halbleiterbauelementen durch Verarbeitung der leitfähigen Polymere aus Lösungen – einen notwendigen Schritt bei der Entwicklung von elektronischen Bauelementen auf Kunststoffbasis wie Dioden, Photodioden, LEDs, LECs, Lichtkopplern und Dünnschichttransistoren bilden.^[32]

8. Abschließende Bemerkungen

Ich fühle mich zutiefst geehrt, für „die Entdeckung und Entwicklung leitfähiger Polymere“ den Chemie-Nobelpreis zu erhalten. Die Wissenschaft von den halbleitenden und metallischen Polymeren ist von Natur aus interdisziplinär und liegt an der Schnittstelle von Chemie und Physik. Mit der Erschaffung und Weiterentwicklung einer „vierten Polymer-Generation“ haben wir versucht, ein hinreichend gründliches Verständnis der Natur zu entwickeln, um Materialien mit neuartigen und einzigartigen Eigenschaften zugänglich zu machen – Eigenschaften, die sonst nicht erhältlich sind. Dies war (und ist) eine elegante und auch etwas gefährliche Übung; elegant deswegen, weil es die Synthese von Kenntnissen aus zwei Disziplinen erfordert, und gefährlich, weil man aufgrund seines wissenschaftlichen Hintergrundes ständig an die Grenzen seiner Kenntnisse und Erfahrungen stößt. Ich habe als Physiker angefangen; aber nun bin ich das, was aus mir wurde. Ich habe mich, mit der Unterstützung vieler Kollegen aus der internationalen wissenschaftlichen Gemeinschaft, zu einem interdisziplinären Wissenschaftler entwickelt. Dass meine Arbeit und die meiner Kollegen Alan MacDiarmid und Hideki Shirakawa eine hinreichende Bedeutung für die Chemie gehabt haben, um mit dem Nobelpreis anerkannt zu werden, freut mich deswegen ganz besonders.

Eingegangen am 13. Februar 2001 [A 451]
Übersetzt von Dr. Frank Maaß, Waldmichelbach

- [1] H. Shirakawa, E. J. Louis, A. G. MacDiarmid, C. K. Chiang, A. J. Heeger, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1977**, 578.
- [2] C. K. Chiang, C. R. Fincher, Jr., Y. W. Park, A. J. Heeger, H. Shirakawa, E. J. Louis, *Phys. Rev. Lett.* **1977**, 39, 1098.
- [3] B. Rånby in *Conjugated Polymers and Related Materials: The Interconnection of Chemical and Electronic Structures* (Hrsg.: W. R. Salaneck, I. Lundström, B. Rånby), Oxford University Press, Oxford, **1993**, Kap. 3.
- [4] A. J. Heeger, S. Kivelson, J. R. Schrieffer, W. P. Su, *Rev. Mod. Phys.* **1988**, 60, 781.
- [5] W. P. Su, J. R. Schrieffer, A. J. Heeger, *Phys. Rev. Lett.* **1979**, 42, 1698.
- [6] W. P. Su, J. R. Schrieffer, A. J. Heeger, *Phys. Rev. B* **1980**, 22, 2099.
- [7] C. K. Chiang, S. C. Gau, C. R. Fincher, Jr., Y. W. Park, A. G. MacDiarmid, *Appl. Phys. Lett.* **1978**, 33, 18.
- [8] P. J. Nigrey, A. G. MacDiarmid, A. J. Heeger, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1979**, 594; C. Jones, P. M. Jordan, A. G. Chaudhry, M. Akhtar, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1979**, 96; R. D. Bach, D. H. Lucast, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1979**, 593.
- [9] Q. Pei, G. Yu, C. Zhang, Y. Yang, A. J. Heeger, *Science* **1995**, 269, 1086.
- [10] W. R. Salaneck, I. Lundström, W. S. Haung, A. G. MacDiarmid, *Synth. Met.* **1986**, 13, 291.
- [11] Y. Cao, P. Smith, A. J. Heeger, *Synth. Met.* **1992**, 48, 91.
- [12] Y. Cao, P. Smith, A. J. Heeger, US-A 5232631.
- [13] C. Y. Yang, Y. Cao, P. Smith, A. J. Heeger, *Synth. Met.* **1992**, 53, 293.
- [14] M. Reghu, Y. Cao, D. Moses, A. J. Heeger, *Phys. Rev. B* **1993**, 497, 1758.
- [15] H. Tomozawa, D. Braun, S. Philips, A. J. Heeger, H. Kroemer, *Synth. Met.* **1987**, 22, 63; H. Tomozawa, D. Braun, S. D. Philips, R. Worland, A. J. Heeger, *Synth. Met.* **1989**, 28, C687.
- [16] 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.
- [17] A. G. MacDiarmid, A. J. Epstein in *Conjugated Polymeric Materials: Opportunities in Electronics, Optical Electronics, Molecular Electronics* (Hrsg.: J. L. Bredas, R. R. Chance), Kluwer, Dordrecht, **1990**, S. 53.
- [18] F. Wudl, R. O. Angus, F. L. Lu, P. M. Allemand, D. J. Vachon, M. Nowak, Z. X. Liu, A. J. Heeger, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 3677.
- [19] N. S. Sariciftci, *Primary Photoexcitations in Conjugated Polymers*, World Scientific, Singapore, **1998**.
- [20] S. A. Jenekhe, J. A. Osaheni, *Science* **1994**, 265, 765.
- [21] J. Cornil, D. A. do Santos, X. Crispin, R. Silbey, J. L. Bredas, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 1289.
- [22] L. J. Rothberg, M. Yan, F. Papadimitrakopoulos, M. E. Galvin, E. W. Kwock, T. M. Miller, *Synth. Met.* **1996**, 80, 41.
- [23] I. D. Parker, *J. Appl. Phys.* **1994**, 75, 1656.
- [24] E. S. Maniloff, D. Vacar, D. W. McBranch, H. Wang, B. R. Mattes, J. Gao, A. J. Heeger, *Opt. Commun.* **1997**, 141, 243.
- [25] L. Y. Chiang, A. F. Garito, D. J. Sandman, *Proceedings of the Materials Research Society, Vol. 247*, Materials Research Society, Pittsburgh, **1992**.
- [26] F. Garnier, R. Hajlaoui, A. Yasser, P. Srivastava, *Science* **1994**, 265, 1684.
- [27] J. H. Burroughes, C. A. Jones, R. H. Friend, *Nature* **1988**, 335, 137.
- [28] C. J. Drury, C. M. J. Mutsaers, C. M. Hart, M. Matters, D. M. de Leeuw, *Appl. Phys. Lett.* **1998**, 73, 108.
- [29] F. Hide, M. Diaz-Garcia, B. Schwartz, M. Andersson, Q. Pei, A. J. Heeger, *Science* **1996**, 73, 1833.
- [30] M. Kobayashi, N. Colaneri, M. Boysel, F. Wudl, A. J. Heeger, *J. Chem. Phys.* **1985**, 83, 5717.
- [31] A. J. Heeger, P. Smith in *Conjugated Polymers* (Hrsg.: J. L. Bredas, R. Silbey), Kluwer Academic, Dordrecht, **1991**.
- [32] G. Yu, A. J. Heeger in *The Physics of Semiconductors, Vol. 1* (Hrsg.: M. Schleffer, R. Zimmerman), World Scientific, Singapore, **1996**.
- [33] R. Menon, C. O. Yoon, D. Moses, A. J. Heeger in *Handbook of Conducting Polymers* (Hrsg.: T. A. Skotheim, R. L. Elsenbaumer, J. R. Reynolds), 2nd ed., Marcel Dekker, New York, **1998**, S. 85.
- [34] L. Sun, S. C. Yang, *Polym. Prepr. Am. Chem. Soc. Div. Polym. Chem.* **1992**, 33, 379; G. Heywang, F. Jonas, *Adv. Mater.* **1992**, 4, 116.
- [35] J. Friedrich, K. Werner, US-A 5300575.
- [36] C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, Wiley, New York, **1986**.
- [37] K. Lee, A. J. Heeger, Y. Cao, *Phys. Rev. B* **1993**, 48, 14884.
- [38] K. Lee, R. Menon, C. O. Yoon, A. J. Heeger, *Phys. Rev. B* **1995**, 52, 4779.
- [39] Y. Cao, G. M. Treacy, P. Smith, A. J. Heeger, *Appl. Phys. Lett.* **1992**, 60, 2711.
- [40] G. Gustafsson, Y. Cao, G. M. Treacy, F. Klavetter, N. Colaneri, A. J. Heeger, *Nature* **1992**, 357, 477.
- [41] J. Gao, A. J. Heeger, J. Y. Lee, C. Y. Kim, *Synth. Met.* **1996**, 82, 221.
- [42] Y. Cao, G. Yu, C. Zhang, R. Menon, A. J. Heeger, *Synth. Met.* **1997**, 87, 171.
- [43] I. H. Campbell, T. W. Hagler, D. L. Smith, J. P. Ferraris, *Phys. Rev. Lett.* **1996**, 76, 1900.

- [44] M. Pope, C. E. Swenberg, *Electronic Processes in Organic Crystals*, Clarendon, Oxford, **1982**.
- [45] T. W. Hagler, A. J. Heeger, *Chem. Phys. Lett.* **1992**, 189, 333.
- [46] T. W. Hagler, K. Pakbaz, K. Voss, A. J. Heeger, *Phys. Rev. B* **1991**, 44, 8652.
- [47] A. Streitwieser, *Molecular Orbital Theory for Organic Chemists*, Wiley, New York, **1961**.
- [48] P. Smith, P. J. Lemstra, J. P. L. Pijpers, A. M. Kile, *Colloid, Polym. Sci.* **1981**, 259, 1070.
- [49] R. E. Peierls, *Quantum Theory of Solids*, Clarendon, Oxford, **1955**.
- [50] C. R. Fincher, C. E. Chen, A. J. Heeger, A. G. MacDiarmid, J. B. Hastings, *Phys. Rev. Lett.* **1982**, 48, 100.
- [51] C. S. Yannoni, T. C. Clarke, *Phys. Rev. Lett.* **1983**, 52, 1191.
- [52] S. Brazovskii, N. Kirova, A. R. Bishop, *Opt. Mater.* **1998**, 9, 465.
- [53] N. Kirova, S. Brazovskii, A. R. Bishop, *Synth. Met.* **1999**, 100, 29.
- [54] E. K. Miller, D. Yoshida, C. Y. Yang, A. J. Heeger, *Phys. Rev. B* **1999**, 59, 4661.
- [55] E. K. Miller, C. Y. Yang, A. J. Heeger, *Phys. Rev. B* **2000**, 62, 6889.
- [56] K. Fesser, A. R. Bishop, D. Campbell, *Phys. Rev. B* **1983**, 27, 4804.
- [57] S. A. Brazovskii, N. Kirova, *Sov. Phys. JETP (Engl. Transl.)* **1981**, 33, 4.
- [58] N. S. Sariciftci, L. Smilowitz, A. J. Heeger, F. Wudl, *Science* **1992**, 258, 1474.
- [59] S. Morita, A. A. Zakhidov, Y. Yoshino, *Solid State Commun.* **1992**, 82, 249.
- [60] B. Kraabel, D. McBranch, N. S. Sariciftci, D. Moses, A. J. Heeger, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1994**, 256, 733; B. Kraabel, J. C. Hummelen, D. Vacar, D. Moses, N. S. Sariciftci, A. J. Heeger, *J. Chem. Phys.* **1996**, 104, 4267.
- [61] G. Lanzani, C. Zenz, G. Cerullo, W. Graupner, G. Leising, U. Scherf, S. De Silvestri, *Synth. Met.* **2000**, 111–112, 493.
- [62] L. Smilowitz, N. S. Sariciftci, R. Wu, C. Gettlinger, A. J. Heeger, F. Wudl, *Phys. Rev. B* **1993**, 47, 13835.
- [63] N. S. Sariciftci, A. J. Heeger, *Int. J. Mod. Phys. B* **1994**, 8, 237.
- [64] P. M. Allemand, G. Srdanov, A. Koch, F. Wudl, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 1050.
- [65] K. Lee, R. Jansson, N. S. Sariciftci, A. J. Heeger, *Phys. Rev. B* **1994**, 49, 5781.
- [66] C. H. Lee, G. Yu, D. Moses, K. Pakbaz, C. Zhang, N. S. Sariciftci, A. J. Heeger, F. Wudl, *Phys. Rev. B* **1993**, 48, 15425.
- [67] G. Yu, A. J. Heeger, *J. Appl. Phys.* **1995**, 78, 4510.
- [68] J. J. M. Halls, C. M. Walsh, N. C. Greenham, E. A. Marseglia, R. H. Friend, S. C. Moratti, A. B. Holmes, *Nature* **1995**, 376, 498.
- [69] G. Yu, J. Gao, J. C. Hummelen, F. Wudl, A. J. Heeger, *Science* **1995**, 270, 1789.
- [70] C. Y. Yang, A. J. Heeger, *Synth. Met.* **1996**, 83, 85.
- [71] K. Akagi, M. Suezaki, H. Shirakawa, H. Kyotani, M. Shimamura, Y. Tanabe, *Synth. Met.* **1989**, 28, D1.
- [72] J. Tsukamoto, *Jpn. J. Appl. Phys.* **1990**, 29, 1.
- [73] Y. Cao, P. Smith, A. J. Heeger, *Polymer* **1991**, 32, 1210.
- [74] T. Schimmel, W. Reiss, J. Gmeiner, M. Schworer, H. Naarmann, N. Theophilou, *Solid State Commun.* **1998**, 65, 1311.
- [75] S. Tokito, P. Smith, A. J. Heeger, *Polymer* **1991**, 32, 464.
- [76] A. F. Ioffe, A. R. Regel, *Prog. Semicond.* **1960**, 4, 237.
- [77] N. F. Mott, E. A. Davis, *Electronic Processes in Noncrystalline Materials*, Oxford University Press, Oxford, **1979**.
- [78] N. F. Mott, *Metal–Insulator Transition*, Taylor & Francis, London, **1990**.
- [79] P. W. Anderson, *Phys. Rev. B* **1958**, 109, 1492.
- [80] P. W. Anderson, *Comments Solid State Phys.* **1970**, 2, 193.
- [81] E. Abrahams, P. W. Anderson, D. C. Licciardello, T. V. Ramakrishnan, *Phys. Rev. Lett.* **1979**, 42, 695.
- [82] W. L. McMillan, *Phys. Rev. B* **1981**, 24, 2739.
- [83] A. I. Larkin, D. E. Khmel'nitskii, *Sov. Phys. JETP (Engl. Transl.)* **1982**, 56, 647.
- [84] K. Lee, E. K. Miller, A. N. Aleshin, R. Menon, A. J. Heeger, J. H. Kim, C. O. Yoon, H. Lee, *Adv. Mater.* **1998**, 10, 456.
- [85] K. Lee, A. J. Heeger, Y. Cao, *Synth. Met.* **1995**, 69, 261.
- [86] N. F. Mott, M. Kaveh, *Adv. Phys.* **1985**, 34, 329.
- [87] T. G. Castner in *Hopping Transport in Solids* (Hrsg.: M. Pollak, B. I. Shlovskii), Elsevier, Amsterdam, **1991**.
- [88] P. A. Lee, T. V. Ramakrishnan, *Rev. Mod. Phys.* **1985**, 57, 287.
- [89] S. Kivelson, A. J. Heeger, *Synth. Met.* **1987**, 22, 371.
- [90] A. J. Heeger, *Faraday Discuss. Chem. Soc.* **1989**, 88, 1.
- [91] S. Tokito, P. Smith, A. J. Heeger, *Polymer* **1991**, 32, 464.
- [92] J. M. Tranquada in *Earlier and Recent Aspects of Superconductivity* (Hrsg.: J. G. Bednorz, K. A. Müller), Springer, Berlin, **1990**.
- [93] T. Wang, K. M. Beauchamp, D. D. Berkley, B. R. Johnson, J. X. Liu, J. Zhang, A. M. Goldman, *Phys. Rev. B* **1991**, 43, 8623.
- [94] G. Yu, C. H. Lee, A. J. Heeger, N. Herron, E. M. McCarron, L. Cong, G. C. Spalding, C. A. Nordman, A. M. Goldman, *Phys. Rev. B* **1992**, 45, 4964.
- [95] N. S. Sariciftci, A. J. Heeger, V. Krasevec, P. Venturini, D. Mihailovic, Y. Cao, J. Libert, J. L. Bredas, *Synth. Met.* **1994**, 62, 107.
- [96] M. D. McGehee, E. K. Miller, D. Moses, A. J. Heeger in *Advances in Synthetic Metals: Twenty Years of Progress in Science and Technology* (Hrsg.: P. Bernier, S. Lefrant, G. Bidan), Elsevier, **1999**.
- [97] M. D. McGehee, A. J. Heeger, *Adv. Mater.*, im Druck.