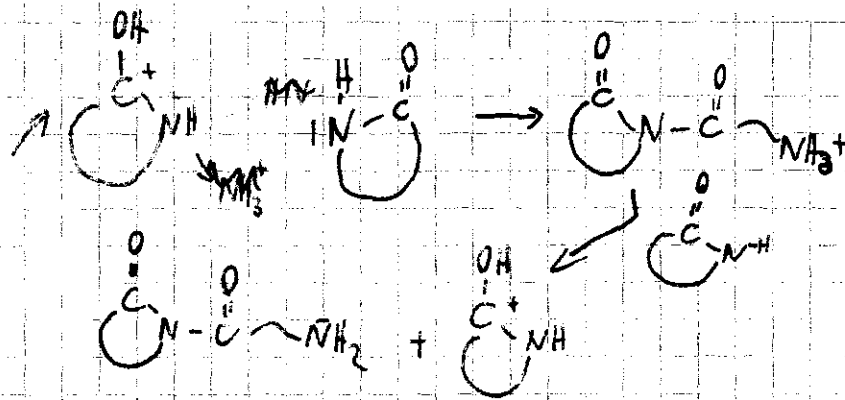


Kationen:

aktivierter
Monomerwech.



Goedel

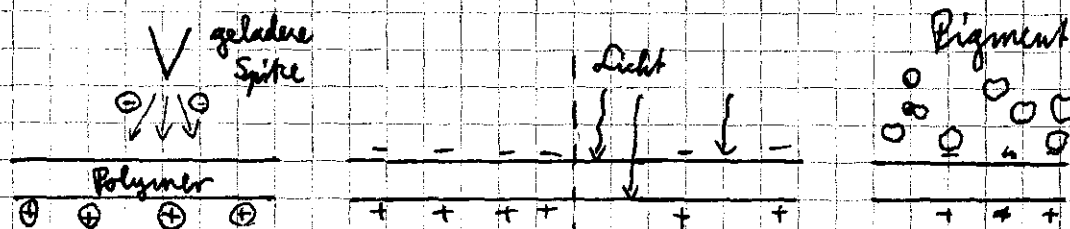
← Thema der
Doktorarbeit

Elektrisch leitfähige Polymere

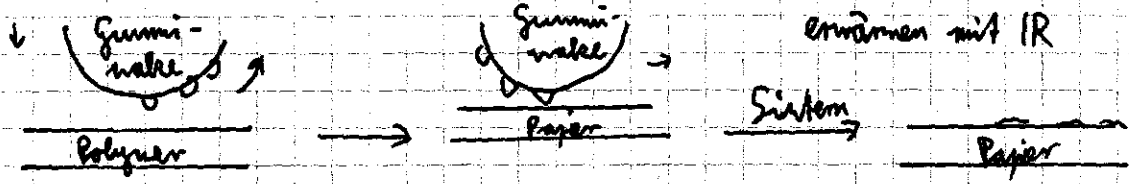
- elektrische Leitung bedeutet Transport von Ladungsträgern
 - Elektronen oder "Löcher" - Kationen oder Anionen
 - Transport nur einer Ladungsträgersorte oder sowohl neg. gel. als auch positiv geladen
 - Ladungsträger können in den Leiter injiziert werden, darin durch Paarbildung entstanden oder intrinsisch darin vorhanden sein
 - besonders von Interesse ist die Vernichtung bzw. Bildung von Ladungsträgerpaaren
- Anwendung: Leuchtdioden, Photovoltaikzellen, Photokopierer

Elektronen- bzw. Lochleitung

Photokopierprozess



"Plattenkondensator"
 würde sich schnell niederentladen durch Luftkontakt → sofort belichten
 Polymer zunächst ein Isolator
 Polymer wird unter Licht einfluss leitfähig & Ladungsausgleich
 Anhaften von Farbpigmenten (Ruß und Polymeranteile)



selbes Prinzip bei Laserdrucker, Unterschied ist Belichtung:
 Lichtquelle Laser Kopierer: reflektiertes Licht der Vorlage

wichtig: Polymer soll schnell statische Ladung abbauen
 der Klassiker für Lichtabh. Leitung: + muss Chromophor sein

Polyvinylcarbazol

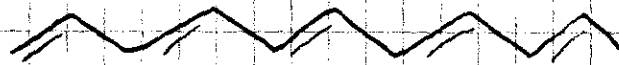
→ kleines aromatisches System
 ↳ leicht gelb gefärbt



Belichtung: CT^+ , e^- -Übertragung
 für einige Millisekunden leitfähig
 Paarbildung: e^- und Loch
 e^- + Sprünge von einem aromatischen System zum nächsten
 → Leitung parallel zur Kette

intrinsisch leitfähige Polymere

frühere Anwendung und heute noch:
 O_2 -Fänger zur Gasreinigung

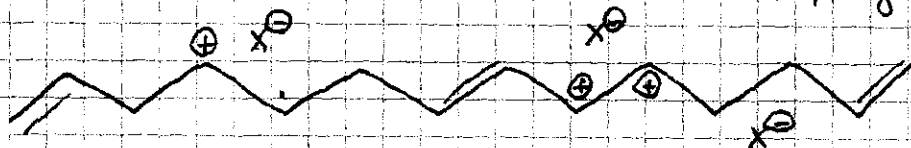


Polyacetylen

↑
 so ist es ein el. Isolator

(bei Entdeckung des leitfähigen zu viel Kat. → Ox. mittel)

wird in oxidiertem Zustand elektrisch leitfähig:



Polaron

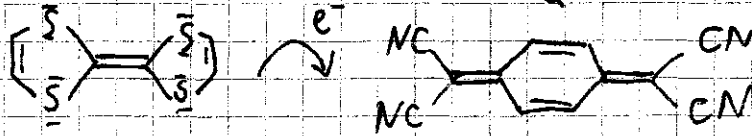
Bipolaron

Leitfähigkeit quer zur Kette größer als längs zur Kette
 ↳ überbrücken von Baufehlern möglich

Die intrinsische Leitfähigkeit von oxidiertem Polyacetylen

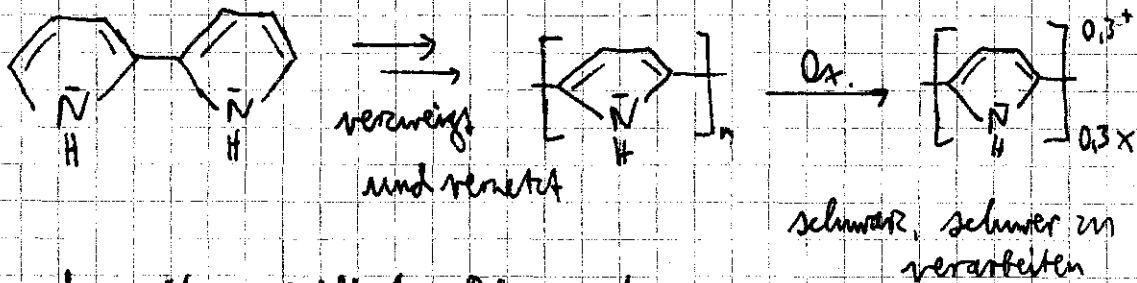
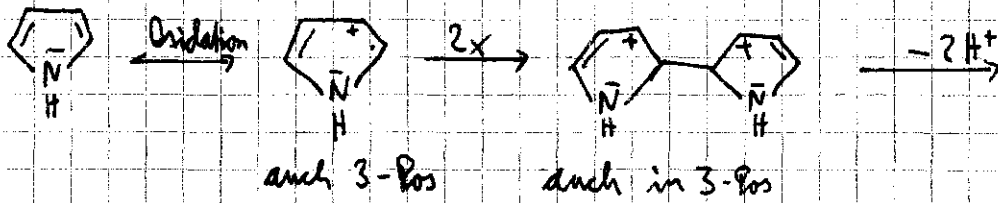
TTFi TCNQ

Tetrathiofulvalen / Tetraacyanoquinodimethan



gemeinsame Kristallstruktur → dadurch elektr. leitfähig

... und zur Leitf. von oxidiertem Polypyrrol

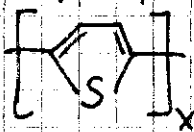


sehr schon länger bekannt als Polypyrrol

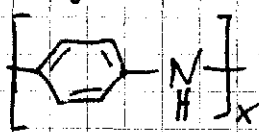
schwarz, schwer zu verarbeiten

und weiteren oxidierten Polyaromaten

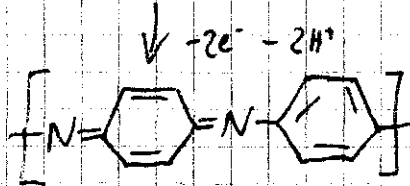
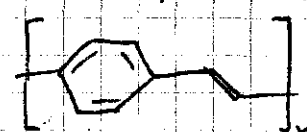
Polythiophen



Polyanilin



Polyphenylen-kinylene

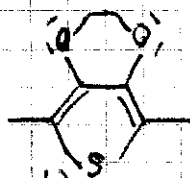


Forschung: Seitenketten: besser zu verarbeiten Teil aber Leitf. nimmt zu stark ab

Alle diese Polymere sind nur leitfähig im teiloxidierten Zustand (ca. 0,3 Ladungen pro Wdh. Einheit), so jedoch schwer prozessierbar und empfindlich gegenüber nucleophilen Angriffen und querverbindenden Nebenreaktionen.

Auch intensiver Forschung nur 2 intrinsisch leitende Polymere als Handelsprodukte etabliert:

substituiertes Polythiophen (C₁₀H₆S₂)



Baytron®

elementar Bayer

SiO₂-Matrix zur hohen Verarbeitbarkeit

Fleming

Grenzwahl und Reaktionen von Nitrobenzol 10.4

↓ Gummi-

Gummi-

Bayton: Leitlack in der Mikroelektronik

Polyanilin / Polystyren-sulfonat - Komplex

als wässrige Dispersion

→ eingesetzt als Leitlack

Zur antistatischen Ausrichtung von Folien und Fasern

(Verpackung für Elektronik) grün-blau-schimmernd

Photoemission

wenn man eines der o.g. Polymere im Vakuumzustand nimmt

und trotz seiner geringen Leitf. Strom durchwirft

so erhält man bei geeigneten Polymeren Lichtemission

↓ Forschung: Farbanpassung, löslich, druckbar → Monitor

Baytron: Leitlack in der Mikroelektronik

Polyanilin / Polystyren-sulfonat - Komplex
als wässrige Dispersion

→ eingesetzt als Leitlack

zur anfeuchtbarsten Auswirkung von Folien und Fasern
(Verpackung für Elektronik) grün-blau-schimmernd

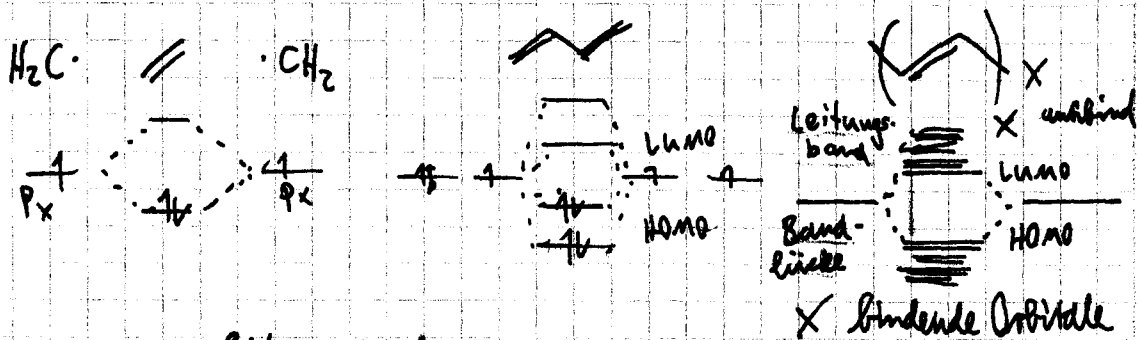
Photoemission

wenn man eines der o.g. Polymere im Neutralzustand nimmt
und trotz einer geringen Leitf. Strom durchschleift
so erhält man bei geeigneten Polymeren Lichtemission

↳ Forschung: Farbanpassung, löslich, druckbar → Monitore

(Polymere z. B. Polyacetylen nicht leitfähig, oxidieren
nicht vergleichbar mit Halbleitern: hier reicht dotieren aus)

Modell der elektronischen Leitfähigkeit



Leitungsband:

viele Zustände, alle unbesetzt

Valenzband: jeder

Zustand besetzt

(Energieunterschied der Bandlücke oft durch UV-Anregung zu überwinden (Meßpigmente, weiße Polymere), aber auch bei geringer Bandlücke Anregung durch VIS ausreichend → farbiges Polymer)

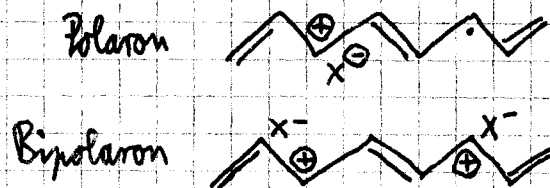
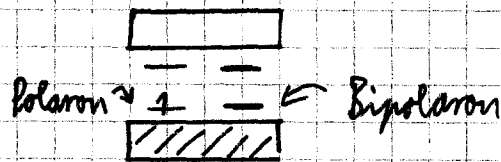
- solange der Leitungsband vollkommen leer und das

jeweils in die Verarmungszone getrieben und treffen sich dort \rightarrow elektrisch leitend

bei einer lichtemittierenden Diode wird die Energie, die der Kombination von Loch und Elektron frei wird, als Strahlung abgegeben

- Das Dotieren, d.h. Ersatz von Atomen durch andere ohne die Kristallstruktur zu ändern, ist nur bei "harten" Materialien möglich
- Bei "weichen" Materialien führt diese Störung zu einer Reorganisation des Materials und die neu eingeführten elektronischen Zustände sind auf einem relativ kleinen Bereich beschränkt, d.h. sie sind lokalisiert.
- Dies gilt in besonderem Maße für elektrisch leitende Polymere, die wir durch Oxidation in den leitfähigen Zustand überführen, da wir bei diesen noch die Gegenionen unterbringen müssen.

Das stellt man häufig graphisch dar in dem man im Bändermodell Interbandzustände einzeichnet.

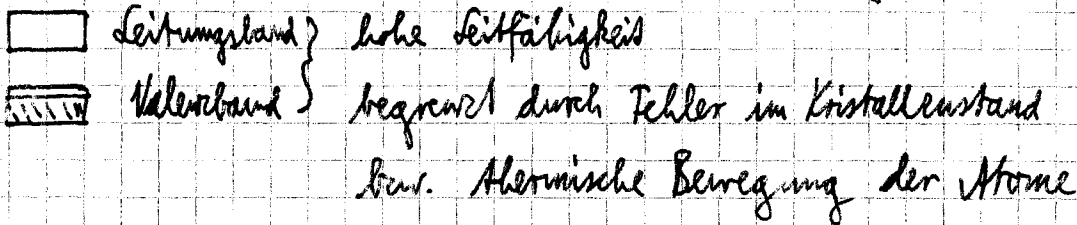


\Rightarrow el. leitf. in el. leitf. Polymeren ist Hüpflitung, d.h. Elektronen wechseln von lokalisiertem Zustand zu einem anderen, energetisch nicht gleichwertigen Zustand in thermisch aktivierten Tunnelprozessen. Hierbei ist es mehr oder minder egal, ob die Richtung dieses Hüpflitens von einem Ende der Kette zum anderen oder umgekehrt ist.

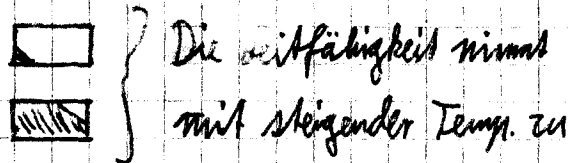
eine sehr hohe Anregungsenergie um von einem Zustand in den anderen zu gelangen und so ihre Position zu verändern \rightarrow Leitfähigkeit = 0

(Wechsel zw. stehenden Stellen mit gleichen Schwerpunkt)

- Metallische Leiter bringen von sich aus zu wenige Elektronen mit um das Valenzband vollständig zu füllen.



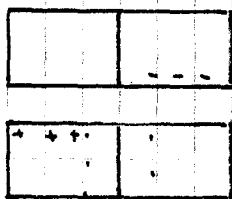
- Bei Halbleitern ist die Bandlücke klein genug, sodass Elektronen aufgrund von thermischer Anregung in das Leitungsband wechseln



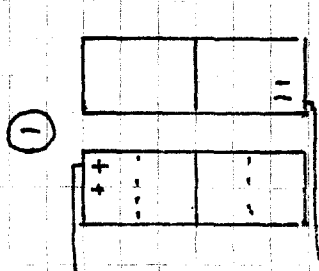
(Kohlefilament früherer Glühlampen zeigt gleiches Temp.-verhalten)

- Einen Halbleiter kann man "dotieren" indem man Fremdelemente in den Kristallverband einbaut, die entweder zu viele (n-Dotierung $\sim e^-$ im Leitungsband) oder zu wenige (p-Dotierung \rightarrow Lücken im Valenzband) Elektronen mitbringen.

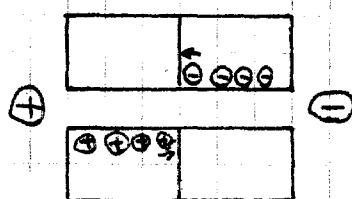
- Das Funktionsprinzip einer Diode besteht aus der Kombination von p- und n-dotiertem Halbleiter.



Verarmung an Ladungsträgern



in Sperrichtung vergrößert sich die Verarmungszone



in Durchflussrichtung werden Elektronen