

УДК 541.64:537.3

ПЕРЕНОС ЗАРЯДА В ПОИАНИЛИНЕ, ПРЕДЕЛЬНО ДОПИРОВАННОМ *n*-ТОЛУОЛСУЛЬФОКИСЛОТОЙ¹

© 2005 г. В. И. Криничный*, С. В. Токарев**

*Институт проблем химической физики Российской академии наук
142432 Черноголовка Московской обл., пр. Ак. Семенова, 1

**Казанский государственный университет
420008 Казань, ул. Кремлевская, 18

Поступила в редакцию 31.03.2004 г.

Принята в печать 25.10.2004 г.

Представлены первые результаты исследования методом ЭПР трехсантиметрового (9.7 ГГц) и двухмиллиметрового (140 ГГц) диапазонов в широком температурном интервале магнитных и электронно-транспортных свойств кристаллической фазы полианилина, предельно допированном *n*-толуолсульфокислотой. Проанализирована природа носителей заряда и установлен механизм переноса заряда. Методом непрерывного насыщения измерены времена спин-решеточной и спин-спиновой релаксации. При допировании в полианилине образуются квазитрехмерные (*Q3D*) домены с высокой проводимостью. Эффективная электропроводность полимера определяется моттовскими *Q3D* скачками в таких доменах и *Q1D* скачками с переменной длиной прыжка между этими доменами. Корреляция между процессами переноса заряда и спиновой релаксации отсутствует.

ВВЕДЕНИЕ

Электронные и магнитные свойства органических проводящих полимеров (ОПП) интенсивно изучаются в последние годы [1–3] ввиду перспективности их использования в молекулярной электронике. Недопированные ОПП являются изоляторами. При химическом или электрохимическом допировании проводимость ОПП существенно увеличивается, достигая, например, 10^6 См/см в *транс*-полиацетиле [4]. Специфические электропроводящие свойства этих соединений в основном определяются тем, что заряд в них переносится квазичастицами (топологическими возбуждениями) – солитонами в *транс*-полиацетиле [5] и поляронами в остальных ОПП [6].

Допированный полианилин (ПАНИ) и его производные обладают высокой проводимостью, отличаются стабильностью электронно-динамических свойств. Его синтез относительно прост [7, 8]. В отличие от других ОПП в цепь сопряжения ПАНИ включен атом азота, что обуславливает вращение бензольных колец около главной

x-оси полимера и вследствие этого уникальность свойств этого полимера [9]. В настоящее время существуют два представления о механизме переноса заряда в ПАНИ. Первое из них предполагает перенос заряда вдоль изолированных полимерных цепей и между полимерными цепями допированного ПАНИ квазичастицей – поляроном со спином $S = 1/2$ [10]. Согласно второй теории, допирование приводит к увеличению в аморфной непроводящей фазе ПАНИ количества и размеров металлоподобных доменов, в которых поляроны локализованы, а заряд переносится *3D* делокализованными электронами [11–13]. Подтверждением образования в полимере металлоподобных квазитрехмерных (*Q3D*) кристаллических доменов является увеличение при допировании ПАНИ его магнитной восприимчивости Паули. В рамках этой теории электронно-динамические свойства полимера определяются *Q3D* переносом электрона проводимости внутри таких доменов и *Q1D* переносом заряда между доменами. Как и в случае других ОПП, энергетические уровни поляронов в кристаллической фазе ПАНИ сливаются и образуют металлоподобную зонную структуру, так называемую поляронную решетку [14, 15].

В предельно допированном полимере также возможно образование диамагнитных биполяро-

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 03-03-04005).

E-mail: kivi@cat.icp.ac.ru (Криничный Виктор Иванович).

нов [16] и(или) антиферромагнитно взаимодействующих поляронных пар [17]. Вблизи границы металл–изолятор такой ПАНИ может рассматриваться как разупорядоченный металл, в котором перенос заряда осуществляется в рамках модифицированной модели Друдэ [15]. Такая система представляет собой Ферми-стекло с локализованными электронными состояниями вблизи уровня Ферми ϵ_F . Электронный транспорт осуществляется путем фонон-индуцированных моттовских скачков с переменной длиной прыжка (VRH) между экспоненциально локализованными состояниями вблизи энергии Ферми ϵ_F [18]. Согласно модифицированной модели Друдэ, электропроводность $Q3D$ -домена должна составлять $\sim 10^9$ См/м, однако экспериментально наблюдавшаяся величина не превышает 10^5 См/м [19]. Механизм и динамика переноса заряда в предельно допированном ПАНИ существенно зависит от метода синтеза и от природы допанта. В ПАНИ, допированном серной кислотой, ϵ_F лежит в области локализованных состояний, поэтому он представляет собой Ферми-стекло с локализованными электронными состояниями [20]. В ПАНИ, допированном камфорсульфоновой кислотой, ϵ_F располагается в области делокализованных состояний, в связи с чем этот полимер демонстрирует металлические свойства на границе перехода металл–изолятор [21, 22].

Полярны в ОПП характеризуются электронным спином $S = 1/2$, что позволяет исследовать такие соединения методом ЭПР [23–26]. Взаимодействие электромагнитного поля с носителями заряда в предельно допированных образцах ПАНИ приводит к появлению в их спектре ЭПР вклада Дайсона [27].

На магнитно-резонансные параметры ПАНИ также влияет присутствие в образце молекул кислорода. Обычно изменение ширины линии органических соединений объясняется диполь-дипольным взаимодействием между парамагнитными центрами с молекулами кислорода, которые несут суммарный спин $S = 1$. Обнаружено [28–32], что кислород может обратимо уширять ЭПР-спектр ПАНИ без заметного изменения его проводимости. Этот эффект становится более явным после предварительного вакуумирования образца и характеризуется временем релаксации [32–35]. Однако было обнаружено [36], что контакт ПАНИ– NCI с воздухом приводит к обратимому уменьше-

нию интенсивности и увеличению ширины линии ЭПР, что сопровождается уменьшением его электропроводности. Такие изменения свойств полимера были объяснены уменьшением подвижности поляронов при их взаимодействии с кислородом воздуха. Однако при исследовании полипиррола [37] и полианилина, допированного соляной кислотой [38], был обнаружен противоположный эффект действия кислорода. В последнем случае диффузия кислорода в полимер вызывает обратимое увеличение ширины линии и проводимости полимера, и этот эффект был интерпретирован ускорением движения полярона вдоль полимерной цепи.

Ранее методом многочастотной ЭПР-спектроскопии было показано [25, 26, 39, 40–43], что в аморфной фазе ПАНИ преобладают полярны, локализованные на коротких полимерных цепях. При допировании полимера серной, азотной, камфарно-серной и акриламидометилпропансерной кислотами существенно растет число подвижных поляронов, что повышает вероятность переноса заряда вдоль полимерных цепей и между полимерными цепями и, таким образом, увеличивает эффективную электропроводность полимера. При образовании металлоподобных доменов значительно возрастает взаимодействие носителей заряда с оптическими фононами решетки, а также диполь-дипольное взаимодействие между спинами. Это приводит к локализации большинства поляронов и обменному сужению их эффективной линии ЭПР.

В настоящей работе представлены первые результаты исследования магнитных и электронно-транспортных свойств ПАНИ, предельно допированного *n*-толуолсульфокислотой (**ПАНИ-ТСК**) [44, 45]. Методом ЭПР трехсантиметрового и двухмиллиметрового диапазонов в широком температурном интервале определены магнитные, релаксационные и электронно-динамические параметры кристаллической фазы полианилина. Из сопоставления полученных данных проанализирована природа носителей заряда, а также установлен механизм переноса заряда.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали порошкообразный полианилин компании “Ormeson®”, допированный *n*-толуолсульфокислотой (**ПАНИ-ТСК_y**) до уров-

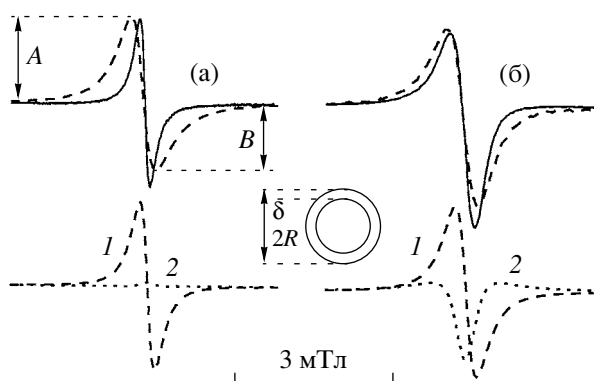


Рис. 1. Спектры ЭПР полианилина в отсутствие (сплошные линии) и в присутствии (штриховые линии) в образце кислорода воздуха, зарегистрированные в трехсантиметровом (а) и двухмиллиметровом (б) диапазонах ЭПР при комнатной температуре. В нижней части рисунка приведены соответствующие компоненты поглощения A (1) и дисперсии D (2) спектров, рассчитанные из уравнения (1). Схематически показано образование скин-слоя толщиной δ на поверхности проводящей сферы с радиусом R .

ня $y = 0.5$, с объемным содержанием кристаллической фазы 30% и с постоянными решетки $a = 0.44$ нм, $b = 0.60$ нм и $c = 1.10$ нм [44, 46].

ЭПР-исследования выполняли с использованием спектрометров двухмиллиметрового [47] и трехсантиметрового (ПС100Х) диапазонов с частотой модуляции поляризуемого поля 100 кГц. Образец представлял собой кварцевый капилляр с внешним диаметром 0.6 мм, заполненный смесью порошков полианилина и MgO в соотношении 1 : 3. Средний размер частиц ПАНИ составил 12.9 ± 0.014 мкм. Для анализа влияния содержащегося в атмосфере кислорода на магнитно-резонансные параметры полианилина проводили измерения вакуумированного и открытого на воздух образца. Эффективную концентрацию парамагнитных центров находили двойным интегрированием сигналов образца и эталона дифенилпикрилгидразина. Для определения g -фактора использовали порошок MgO с примесью Mn^{2+} и $g_{\text{eff}} = 2.00102$ и $a = 8.74$ мТл. Ошибки в оценке ширины линии спектра от пика до пика ΔB_{pp} и величины g -фактора составляли соответственно $\pm 2 \times 10^{-3}$ и $\pm 2 \times 10^{-4}$ мТл в трехсантиметровом диапазоне, $\pm 5 \times 10^{-3}$ и $\pm 3 \times 10^{-5}$ мТл в двухмиллиметровом диапазоне регистрации ЭПР.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Расчет формы линии. Магнитные параметры

В трехсантиметровом диапазоне регистрации ЭПР при комнатной температуре вакуумированный образец имеет лоренцевскую обменно-суженную линию с фактором асимметрии $A/B = 1.03$ (рис. 1). Экспозиция образца на воздух приводит к заметному уширению линии и увеличению фактора асимметрии до 1.27. Асимметрия линии ЭПР может быть вызвана либо неразрешенной анизотропией g -фактора, либо присутствием в спектре вклада Дайсона [27] из-за взаимодействия СВЧ-поля со скин-слоем, образующимся на поверхности проводящего образца. Для проверки этих предположений были зарегистрированы спектры ПАНИ высокого спектрального разрешения в двухмиллиметровом диапазоне ЭПР. Из рис. 1 видно, что в указанном диапазоне регистрации ЭПР полимер также демонстрирует одиночную асимметричную линию, фактор асимметрии которой изменяется от 1.68 в вакууме до 1.95 при контакте образца с воздухом. Этот факт свидетельствует о существенном взаимодействии парамагнитных центров даже в высоких полях, асимметрия линии которых возникает в результате взаимодействия СВЧ-поля с носителями заряда внутри скин-слоя. Появление вклада Дайсона регистрировали и ранее при исследовании других образцов ПАНИ методом ЭПР [25, 26, 39–43].

Линия Дайсона в общем случае содержит компоненты поглощения A и дисперсии D , поэтому для ее первой производной можно записать выражение

$$\frac{d\chi}{dB} = A \frac{2x}{(1+x^2)^2} + D \frac{1-x^2}{(1+x^2)^2}, \quad (1)$$

где $x = (B - B_0)/\Delta\omega_L$, B_0 – резонансное магнитное поле, $\Delta\omega = 1/T_2\gamma_e$ – ширина лоренцевской линии, T_2 – время спин-спиновой релаксации, γ_e – гиромагнитное отношение. Коэффициенты A и D уравнения (1) для скин-слоя толщиной δ на поверхности сферы радиусом R (рис. 1) могут быть рассчитаны из уравнений [48]

$$\frac{4A}{9} = \frac{8}{p^4} - \frac{8(\text{sh } p + \sin p)}{p^3(\text{ch } p - \cos p)} + \frac{8 \text{sh } p \sin p}{p^2(\text{ch } p - \cos p)^2} + \frac{(\text{sh } p - \sin p)}{p(\text{ch } p - \cos p)} - \frac{(\text{sh}^2 p - \sin^2 p)}{(\text{ch } p - \cos p)^2} + 1 \quad (2a)$$

Магнитные и электронно-динамические параметры ПАНИ–ТСК, определенные из его спектров ЭПР при комнатной температуре

Среда	$N_e, \text{кг}^{-1}$	n_e	C		$\chi_p,$ э.м.е./моль	$n(\epsilon_F),$ $\text{эВ}^{-1}/\text{мо-}$ номер	g	$\Delta B_{pp},$ мТл	$T_1, \text{с}$	$T_2, \text{с}$	D_{1D}	D_{3D}	σ_{1D}	σ_{3D}
			э.м.е./моль											
Вакуум	9.4×10^{21}	5.6×10^{-3}	5.9×10^{-3}	2.2×10^{-5}	0.69	2.00274	0.21 0.43	1.2×10^{-7}	3.1×10^{-8}	3.5×10^8	1.1×10^9	0.025	0.023	
Воздух	4.7×10^{23}	0.28	7.9×10^{-2}	1.1×10^{-3}	34.6	2.00280	0.48 0.52	1.1×10^{-7}	1.6×10^{-8}	8.1×10^{11}	2.3×10^8	2.9×10^3	0.24	

Примечание. В числителе – для трехсантиметрового диапазона ЭПР, в знаменателе – для двухмиллиметрового; э.м.е./моль – электромагнитные единицы на моль.

$$\frac{4D}{9} = \frac{8(\text{sh } p - \sin p)}{p^3(\text{ch } p - \cos p)} - \frac{4(\text{sh}^2 p - \sin^2 p)}{p^2(\text{ch } p - \cos p)^2} + \frac{(\text{sh } p + \sin p)}{p(\text{ch } p - \cos p)} - \frac{2 \text{sh } p \sin p}{(\text{ch } p - \cos p)^2} \quad (26)$$

Здесь $p = \frac{2R}{\delta}$ и $\delta = \sqrt{\frac{2}{\mu_0 \omega_e \sigma_{ac}}}$, μ_0 – магнитная проницаемость для вакуума, ω_e – круговая частоты прецессии электронного спина. Анализ показал, что параметры асимметрии линии A и B , приведенные на рис. 1, связаны с коэффициентами A и D уравнения (1) простым соотношением $A/B = 1 + 1.45 D/A$.

Приведенный расчет формы линии позволил более корректно и полно определить такие основные магнитно-резонансные параметры парамагнитных центров в ПАНИ, как g -фактор, расстояние между положительным и отрицательным пиками компоненты поглощения ΔB_{pp} и ее амплитуду A . Определенные таким образом магнитно-резонансные параметры ПАНИ, а также эффективная концентрация электронных спинов N_e представлены в таблице.

При контакте ПАНИ с воздухом его парамагнитная восприимчивость возрастает почти на два порядка. В общем случае этот параметр системы парамагнитных центров со спином S содержит температурно-зависимый вклад Кюри локализованных спинов χ_C и независимый от температуры вклад спинов Паули χ_P

$$\chi_{pm} = \chi_C + \chi_P = N_e \mu_0 \mu_{\text{eff}}^2 / 3k_B T + \mu_0 \mu_{\text{eff}}^2 n(\epsilon_F), \quad (3)$$

где $\mu_{\text{eff}} = \mu_B g \sqrt{S(S+1)}$ – эффективный магнетон (μ_B – магнетон Бора), k_B – постоянная Больцмана,

$n(\epsilon_F)$ – плотность состояний на уровне Ферми ϵ_F . В таблице приведены обе компоненты парамагнитной восприимчивости ПАНИ χ_{pm} .

На рис. 2 приведены температурные зависимости парамагнитной восприимчивости образца в отсутствие и в присутствии в нем кислорода воздуха. Анализ парамагнитной восприимчивости вакуумированного образца в трехсантиметровом диапазоне регистрации ЭПР показал, что основной вклад привносится вкладом Паули и отношение χ_C/χ_P составляет ~ 70 . Приведенные данные показывают, что при экспозиции полимера на воздух пропорционально увеличиваются все компоненты парамагнитной восприимчивости. Вос-

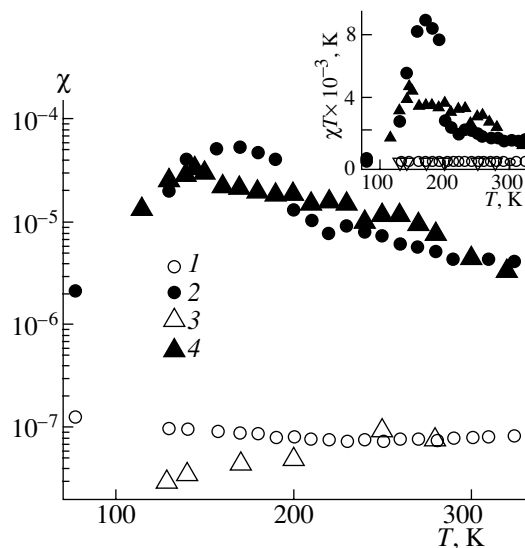


Рис. 2. Температурная зависимость парамагнитной восприимчивости полианилина в отсутствие (1, 3) и в присутствии (2, 4) кислорода воздуха в образце, определенная с учетом вклада Дайсона в трехсантиметровом (1, 2) и двухмиллиметровом (3, 4) спектрах ЭПР. На вставке показаны кривые 2 и 4, растянутые по вертикали.

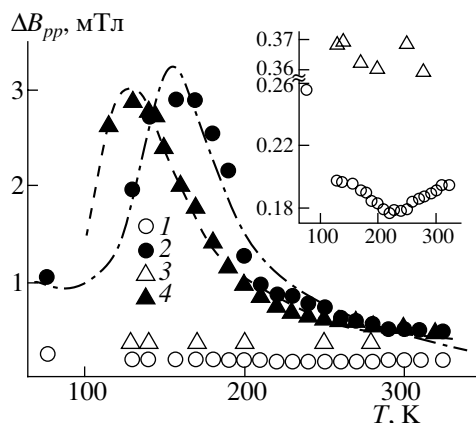


Рис. 3. Температурная зависимость ширины линии ЭПР полианилина, зарегистрированной в трехсантиметровом (1, 2) и двухмиллиметровом (3, 4) диапазонах ЭПР в отсутствие (1, 3) и в присутствии (2) кислорода воздуха в образце. Приведены зависимости, рассчитанные из уравнения (4) при $\omega_{\text{diff}} = 9.6 \times 10^{17} \exp(-9.37 \times 10^{-21} \text{ Дж}/k_B T)$, $J = 4.68 \times 10^{-20}$ (штриховая линия) и $\omega_{\text{diff}} = 1.3 \times 10^{18} \exp(-1.44 \times 10^{-20} \text{ Дж}/k_B T)$, $J = 3.4 \times 10^{-20}$ Дж (штрихпунктирная линия). На вставке показаны кривые 1 и 3, растянутые по вертикали.

приемчивость Паули образца, экспонированного на воздух, близка к таковой (3.7×10^{-18} Дж⁻¹ на мономер), определенной в работе [44]. Из рис. 2 видно, что эффективная восприимчивость вакуумированного образца, определенная из спектров ЭПР трехсантиметрового диапазона, слабо изменяется с температурой. Эта же величина, найденная в двухмиллиметровом диапазоне регистрации ЭПР, заметно уменьшается с понижением температуры. Величина χ_{pm} образца, экспонированного на воздух, существенно возрастает и демонстрирует экстремальную температурную зависимость с характеристической точкой около 170 и 150 К соответственно в трехсантиметровом и двухмиллиметровом диапазонах ЭПР. Природа этого эффекта будет обсуждена ниже.

Ширина линии

При увеличении частоты регистрации от 9.7 до 140 ГГц значение ΔB_{pp} парамагнитных центров в образце ПАНИ возрастает не более чем в 2 раза. Такое незначительное уширение линии с частотой регистрации ранее не встречалось при исследовании других ОПП, в том числе ПАНИ [25, 26, 39, 42, 43]. Это может служить свидетельством

более сильного обменного взаимодействия между парамагнитными центрами в изученном полимере, которое полностью не снимается в сильных магнитных полях. Температурные зависимости действительной ширины линии поглощения образца, определенные из спектров ЭПР трехсантиметрового и двухмиллиметрового диапазонов, приведены на рис. 2. Видно, что как и в случае с χ , величина ΔB_{pp} парамагнитных центров в вакуумированном ПАНИ слабо зависит от температуры. Отметим, однако, слабую экстремальную температурную зависимость ширины трехсантиметровой линии ЭПР вакуумированного образца с характерной точкой $T \approx 230$ К. Атомы азота и водорода обладают ядерным магнитным моментом, поэтому их сверхтонкое взаимодействие с электронами должно приводить к уширению линии ЭПР. В результате такого взаимодействия между электроном и протоном, расположенными на расстоянии r , ширина линии ПАНИ должна быть $\Delta B = \mu_p/r \approx 1.4$ мТл (μ_p – магнитный момент протона). Ширина линии вакуумированного образца почти на порядок меньше этой величины. Такое сужение линии может быть результатом подвижности носителя заряда, усредняющей сверхтонкое взаимодействие [49, 50].

Диффузия воздуха в образец приводит к обратимому уширению его линии ЭПР, а также к экстремальной температурной зависимости величины ΔB_{pp} (таблица, рис. 3) с характерной точкой $T_c \approx 160$ К (трехсантиметровый диапазон ЭПР) и ≈ 130 К (двухмиллиметровый диапазон ЭПР) (рис. 3). В приближении указанного выше диполь-дипольного взаимодействия поляронов с кислородом воздуха [38] уширение линии $\delta(\Delta\omega)$ парамагнитных центров должно следовать уравнению

$$\delta(\Delta\omega) = p\omega_{\text{hop}}c = \frac{16}{27}\omega_{\text{hop}}c \left(1 + \frac{\eta^2 \omega_{\text{hop}}^2}{144J^2} \right), \quad (4)$$

где p – вероятность столкновения двух спинов, ω_{hop} – частота диффузии полярона вдоль полимерной цепи, $c = 0.005$ [38] – концентрация молекул кислорода на одно кольцо анилина, η – постоянная Планка, J – константа диполь-дипольного взаимодействия спинов в образце. Если отношение J/η существенно превышает частоту столкновения парамагнитных центров обоих типов, то в системе реализуется условие сильного взаимо-

действия, приводящее к прямой зависимости частоты спин-спинового взаимодействия от частоты диффузии полярона, в пределе $\lim[\delta(\Delta\omega)] = 16/27c\omega_{\text{hop}}$. В противном случае преобладает слабое взаимодействие, результатом которого будет обратная зависимость этих частот, $\lim[\delta(\Delta\omega)] = 4/3(c/\omega_{\text{hop}})(J/\eta)^2$. Из общих положений о спиновом обмене [51] следует, что полученный экстремальный характер температурной зависимости $\delta(\Delta\omega)$ должен свидетельствовать о реализации обоих типов спин-спинового взаимодействия соответственно при $T \leq T_c$ и $T \geq T_c$.

На рис. 3 приведены температурные зависимости, рассчитанные из уравнения (4) в предположении реализации в системе активационной спиновой диффузии с частотой $\omega_{\text{hop}} = \omega_{\text{diff}} = \omega_{\text{diff}}^0 \exp(-E_a/k_B T)$ и энергией активации E_a при $E_a = 9.3 \times 10^{-21}$ Дж, $J = 4.6 \times 10^{-20}$ Дж, а также $E_a = 1.6 \times 10^{-20}$ Дж, $J = 5.7 \times 10^{-20}$ Дж. Видно, что полученные экспериментальные данные достаточно хорошо могут быть описаны в рамках указанной теории. Полученная величина J намного превышает соответствующую константу спинового обмена нитроксильных радикалов с парамагнитными ионами, $J \leq 1.6 \times 10^{-21}$ Дж [51].

Релаксация и подвижность поляронов

При увеличении магнитной компоненты СВЧ излучения B_1 от 1.7×10^{-3} до 5.3×10^{-2} мТл ширина линии ΔB_{pp} вакуумированного образца ПАНИ увеличивается на 1.6×10^{-2} мТл, а образца, содержащего кислород, – на 3.5×10^{-2} мТл. Такой эффект насыщения спиновых пакетов позволяет определить эффективные времена электронной спин-спиновой и спин-решеточной T_1 релаксации парамагнитных центров по формулам [52]

$$T_2^{-1} = \sqrt{3}/2 \gamma_e \Delta B_{pp} \quad (5a)$$

$$(\Delta B_{pp}/\Delta B_{pp}^{(0)})^2 = 1 + \frac{1}{4} \gamma_e^2 B_1^2 T_1 T_2 \quad (5b)$$

($\Delta B_{pp}^{(0)}$ – ширина линии при отсутствии насыщения, γ_e – гиромагнитное отношение). Времена релаксации, рассчитанные по этой методике, также приведены в таблице.

Если предположить, что в предельно допированном ПАНИ существуют поляроны, диффундирующие вдоль полимерных цепей и между полимерными цепями соответственно с коэффициентами диффузии D_{1D} и D_{3D} [10], то они должны индуцировать в месте локализации других спинов дополнительное магнитное поле, приводящее к ускорению электронной релаксации всего спинового ансамбля. В этом случае времена релаксации в основном определяются диполь-дипольным взаимодействием между спинами, поэтому можно записать следующие выражения для скоростей релаксации системы [53]:

$$T_1^{-1}(\omega_e) = \langle \omega^2 \rangle [2J(\omega_e) + 8J(2\omega_e)] \quad (6a)$$

$$T_2^{-1}(\omega_e) = \langle \omega^2 \rangle [3J(0) + 5J(\omega_e) + 2J(2\omega_e)] \quad (6b)$$

Здесь $\langle \omega^2 \rangle = 1/10 (\mu_0/4\pi)^2 \gamma_e^4 \eta^2 S(S+1)n \sum_{ij}$ – константа диполь-дипольного взаимодействия спинов в порошкообразном образце, n – число поляронов на мономер, \sum_{ij} – решеточная сумма порошкообразного образца, $J(\omega_e) = (2D_{1D}''\omega_e)^{-1/2}$ при $D_{1D}'' \gg \omega_e \gg D_{3D}$ или $J(0) = (2D_{1D}'D_{3D})^{-1/2}$ при $D_{3D} \gg \omega_e$ – функция спектральной плотности для квазиодномерного движения, $D_{1D}'' = 4D_{1D}/L^2$ и L – степень делокализации спина в пределах полярона. Аналогичную функцию спектральной плотности использовали ранее при изучении спиновой подвижности в ПАНИ и других проводящих полимерах [24–26, 54].

Проводимость полимера, обусловленная предполагаемой подвижностью поляронов, может быть рассчитана по формуле

$$\sigma_{1D,3D} = \frac{N_e e^2 D_{1D,3D} d_{1D,3D}^2}{k_B T}, \quad (7)$$

где e – заряд электрона, $d_{1D,3D}$ – соответствующие постоянные решетки.

В таблице приведены коэффициенты диффузии парамагнитных центров в ПАНИ, а также компоненты проводимости полимера за счет такой подвижности, рассчитанные соответственно из уравнения (6) при $L \approx 5$ [55] и из уравнения (7) при $d_{1D} = 1.10$ нм и $d_{3D} = 0.44$ нм [44]. Приведенные данные показывают, что в вакуумированном об-

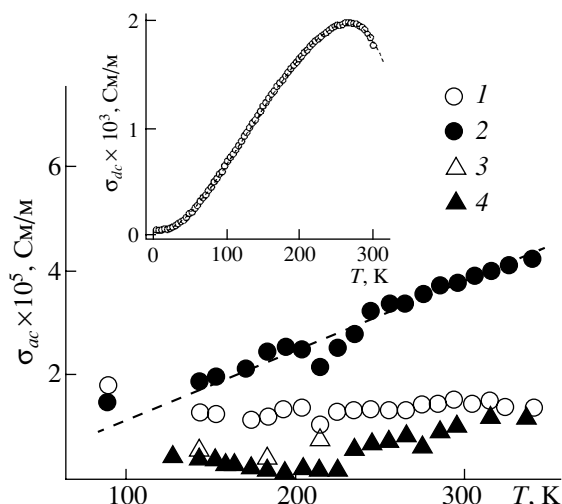


Рис. 4. Температурные зависимости СВЧ-проводимости σ_{ac} , рассчитанной из спектров ЭПР, зарегистрированных в трехсантиметровом (1, 2) и двухмиллиметровом (3, 4) диапазонах ЭПР в отсутствие (1, 3) и в присутствии (2, 4) в полимере кислорода воздуха при помощи уравнений (1) и (2). Штриховой линией показаны зависимости, рассчитанные из уравнения (10) с $k_1 = 0.51$ См/м, $k_2 = 91$ См/м К, $T_0 = 1214$ К и $\eta\omega_{ph} = 4.2 \times 10^{-21}$, а также из уравнения (8б) с $\sigma_0 = 1.32 \times 10^3$ См/м К. Для наглядности на вставке показана температурная зависимость σ_{dc} в присутствии воздуха [45].

разце $D_{1D} < D_{3D}$, однако при этом проводимость демонстрирует практически изотропный характер. Отношение D_{1D}/D_{3D} экспонированного на воздух образца увеличивается до $\sim 10^4$, что существенно превышает $D_{1D}/D_{3D} \approx 50$, полученное в работе [10] для ПАНИ, допированного молекулами соляной кислоты. Проводимость этого образца также становится анизотропной, $\sigma_{1D}/\sigma_{3D} \sim 10^4$ и определяется в основном диффузией парамагнитного центра вдоль полимерной цепи.

Перенос заряда в полианилине

Выше было показано, что форма линии спектра ЭПР с вкладом Дайсона явным образом определяется действительной электропроводностью образца на переменном токе σ_{ac} . Это позволяет вычислить величину σ_{ac} скин-слоя образца непосредственно из его спектра ЭПР. На рис. 4 представлена температурная зависимость величины σ_{ac} , рассчитанная для образцов ПАНИ с использованием уравнений (1) и (2) при различных частотах регистрации ЭПР и $2R = 12.9$ мкм. Заметим, что если скин-слой образуется внутри частиц ПАНИ на металлоподобных доменах с меньшим ра-

диусом, то действительная электропроводность будет больше, и мы вычисляем ее нижний предел [45]. Анализ низкотемпературной ветви зависимости позволяет предположить реализацию в изученном полимере квазиодномерного переноса заряда в рамках модели Мотта скачков с переменной длиной прыжка (1D VRH) [56], типичного для гранулированного металла. Согласно этой модели, обе компоненты электропроводности могут быть записаны в виде [57]

$$\sigma_{dc}(T) = \frac{2\pi e^2 \omega_0 n(\epsilon_F) b^2 t_0 \tau_i}{h^2 S} \exp\left[-\left(\frac{T_0}{T}\right)^{1/2}\right] = \sigma_0 \exp\left[-\left(\frac{T_0}{T}\right)^{1/2}\right] \quad (8a)$$

$$\sigma_{ac}(T) = \frac{e^2 n^2(\epsilon_F) \langle L \rangle^3 k_B T \omega_e}{96 S} \ln^4 \frac{\omega_0}{\omega_e} = \sigma_0 T \quad (8b)$$

Здесь $T_0 = 16/[k_B n(\epsilon_F) z \langle L \rangle]$ [58, 59] – характерная температура, выше которой проводимость в основном определяется энергией фононов решетки и ниже которой – разупорядочением электронных состояний в пространстве и разбросом по энергиям; ω_0 – предельная частота прыжка, примерно равная частоте оптического фонона решетки ω_{ph} ; z – число ближайших полимерных цепей, равное четырем для ПАНИ [57]; $\langle L \rangle$ – средняя длина волновой функции носителя заряда; b – расстояние между полимерными цепями; t_0 – интеграл межцепочечного переноса заряда; τ_i – время свободного пробега и S – усредненная площадь поперечного сечения полимерной цепи.

При $T \geq 270$ К величина σ_{dc} уменьшается с ростом температуры (рис. 4). Для объяснения такого поведения проводимости более удобной может оказаться модель рассеяния носителя заряда на оптических фононах решетки, предложенная для описания переноса заряда в металлоподобных доменах π -сопряженных полимеров [60, 61]. В рамках этой теории действительная электропроводность домена имеет следующую зависимость от температуры:

$$\sigma_{int} = \frac{N e^2 c_{1D}^2 M t_0^2 k_B T}{8 \pi \eta^3 \alpha^2} \left[\text{sh}\left(\frac{\eta \omega_{ph}}{k_B T}\right) - 1 \right] = \sigma_0 T \left[\text{sh}\left(\frac{\eta \omega_{ph}}{k_B T}\right) - 1 \right], \quad (9)$$

где M – масса NH-группы; t_0 – интеграл переноса, составляющий для π -электрона около $(3-5) \times 10^{-19}$ Дж; α – константа электрон-фононного взаимодействия, равная, например, для *транс*-полиацетилена 6.6×10^{-9} Дж/м [61].

Полная электропроводность σ_{dc} может быть описана уравнениями (8а) и (9) с соответствующими вкладками:

$$\sigma_{dc}^{-1}(T) = k_1 \exp\left[\left(\frac{T_0}{T}\right)^{1/2}\right] + k_2 T^{-1} \left[\operatorname{sh}\left(\frac{\eta\omega_{ph}}{k_B T}\right) - 1 \right]^{-1} \quad (10)$$

Из рис. 4 видно, что температурная зависимость величины σ_{dc} , полученная в работе [45], достаточно хорошо описывается уравнением (10) с $k_1 = 5.1 \times 10^{-5}$ См⁻¹ м, $k_2 = 9.1 \times 10^{-3}$ См⁻¹ м К, $T_0 = 1214$ К и $\eta\omega_{ph} = 4.2 \times 10^{-21}$ Дж. Полученные данные позволяют определить для полимера, экспонированного на воздух, $\langle L \rangle = 1.4$ нм, которая не превышает эффективный радиус металлического домена (4 нм), определенного для ПАНИ в работе [62]. Вид зависимости (10) свидетельствует о последовательном переносе заряда в ПАНИ через две области с меньшей и большей кристаллическостью. Наиболее вероятная длина прыжка носителя заряда $R = (T_0/T)^{1/2}\langle L \rangle/4$ составляет 0.56 нм при комнатной температуре. В рамках *1D VRH* энергия прыжка носителя заряда в металле $W = k_B(T_0 T)^{1/2}/2$ должна быть порядка $k_B T$ [56]. Для изученного образца ПАНИ эта величина составляет 4.2×10^{-21} Дж при комнатной температуре, что и соответствует $k_B T$. Заметим, что при реализации в металле *3D VRH* механизма проводимости должно выполняться соотношение $W = k_B(T_0 T^3)^{1/4}/2$, и величина T_0 будет превышать 10^5 К.

Отношение *1D VRH* подвижности носителей заряда, перпендикулярной полимерным цепям, к их подвижности, параллельной полимерным цепям, равно [57]

$$\frac{\sigma_{\perp}}{\sigma_{\parallel}} = \frac{L}{2k_B T z n(\epsilon_F) b^2} \quad (11)$$

Используя экспериментально полученные данные, можно рассчитать анизотропию проводимости $\sigma_{\perp}/\sigma_{\parallel} \approx 1.3$, которая близка к $\sigma_{3D}/\sigma_{1D} \approx 0.9$ (таблица). Полученные данные позволяют также рассчитать частоту носителя заряда в квазиодномерной системе с постоянной решетки c , равную $2c/\pi\eta n(\epsilon_F)$ [57] вблизи поверхности Ферми с энер-

гией $\epsilon_F = 3N_e/2n(\epsilon_F)$ [63]. Для изученного образца ПАНИ оказались равными соответственно $v_F = 3.1 \times 10^4$ м/с и $\epsilon_F = 2.56 \times 10^{-20}$ Дж. Рассчитанное значение энергии Ферми оказалось ниже ϵ_F , определенного ранее для ПАНИ, допированного камфаросульфоновой, 6.4×10^{-20} Дж [64] и серной, 8.0×10^{-20} Дж [40, 42] кислотами. Принимая длину свободного пробега l_i равной длине когерентности в ПАНИ 4.0 нм [14, 65], получаем $\tau_i = 1.3 \times 10^{-13}$ с.

Действительная электропроводность

Выше было показано, что форма линии спектра ЭПР с вкладом Дайсона явным образом определяется действительной электропроводностью образца на переменном токе σ_{ac} . Это позволяет найти величину σ_{ac} скин-слоя образца непосредственно из его спектра ЭПР. На рис. 4 представлена температурная зависимость величины σ_{ac} , рассчитанная для образцов ПАНИ с использованием уравнений (1) и (2) при различных частотах регистрации ЭПР и $2R = 12.9$ мкм. Заметим, что если скин-слой образуется внутри частиц ПАНИ на металлоподобных доменах с меньшим радиусом, то действительная электропроводность будет больше, и мы определяем ее нижний предел.

Действительная электропроводность вакуумированного образца ПАНИ при комнатной температуре составляет $\sim 1.8 \times 10^4$ См/м при частоте регистрации 140 ГГц и около 1.5×10^5 См/м при частоте регистрации 9.7 ГГц (рис. 4). Как и следовало ожидать, при контакте полимера с воздухом эти величины возрастают примерно до 1.2×10^5 и 4.0×10^5 См/м соответственно. Последние на несколько порядков больше σ_{1D} и σ_{3D} , рассчитанных выше в рамках теории квазиодномерной диффузии поляронов [10]. Более того, согласно указанной теории, должна выполняться корреляция температурных зависимостей ширины линии и электропроводности образца. Однако из полученных данных следует, что температурная зависимость ширины линии носит экстремальный характер, в то время как σ_{ac} изменяется монотонно во всем температурном диапазоне. Отсюда можно заключить, что электропроводность изученного полимера, как и в случае с другими ПАНИ [39, 41–43], в основном определяется подвижностью *3D* делокализованных электронов

в металлоподобных доменах, в которых парамагнитные поляроны локализованы на параллельных цепях ввиду их сильного взаимодействия. Тогда экстремальный характер температурной зависимости ширины линии может быть объяснен диполь-дипольным взаимодействием этих парамагнитных центров с молекулами кислорода, активационно диффундирующими в полимер с частотой $\omega_{\text{hop}} = \omega_{\text{diff}} = \omega_{\text{diff}}^0 \exp(-E_a/k_B T)$ и энергией активации E_a . Из рис. 3 видно, что температурная зависимость ширины линии ПАНИ хорошо описывается уравнением (4) при $E_a = 9.37 \times 10^{-21}$, $J = 4.68 \times 10^{-20}$ Дж в двухмиллиметровом диапазоне ЭПР и $E_a = 1.44 \times 10^{-20}$, $J = 3.4 \times 10^{-20}$ Дж в трехсантиметровом диапазоне ЭПР.

Уменьшение ω_{hop} при росте частоты регистрации может свидетельствовать, например, о влиянии внешнего магнитного поля на процесс спинового обмена в полимере. Подтверждением такого предположения служит смещение экстремума $\Delta B_{pp}(T)$ в область более низких температур при увеличении внешнего магнитного поля (рис. 3).

Принимая $S = 0.02$ нм², из уравнения (8б) можно рассчитать коэффициент σ_0 , который составил 1.8×10^3 См К⁻¹ м⁻¹. Эта величина оказалась близкой к $\sigma_0 = 1.3 \times 10^3$ См К⁻¹ м⁻¹, полученной из анализа спектров ЭПР (рис. 4).

ВЫВОДЫ

Многочастотным методом ЭПР выявлены и исследованы тонкие детали релаксационных, структурных и электронно-динамических процессов, происходящих в предельно допированном ПАНИ. Показано, что в аморфной фазе полимера образуются Q3D металлические домены с высокой кристаллическостью и проводимостью. Поляроны в таких доменах локализованы из-за значительного взаимодействия параллельных цепей кристаллической фазы полимера. В отличие от других ОПП межполярное взаимодействие не снимается в высоких магнитных полях, поэтому спиновый ансамбль демонстрирует лоренцевскую одиночную линию даже в двухмиллиметровом диапазоне ЭПР. Высокая проводимость доменов приводит к появлению вклада Дайсона в их спектрах ЭПР, что позволяет вычислить эффективную электропроводность на высокой частоте. Прово-

димость полимера определяется моттовскими Q3D внутримономерным и Q1D междономерным переносом заряда, причем последний осуществляется через области с разной кристаллическостью. Диполь-дипольное взаимодействие поляронов с молекулярным кислородом зависит от величины внешнего магнитного поля и вызывает обратимое изменение проводимости полимера.

Авторы выражают благодарность В. Wessling ("Ormescop", Германия) за любезное предоставление образца полианилина и Н.Н. Денисову за помощь в проведении эксперимента.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Handbook of Organic Conductive Molecules and Polymers / Ed. by Nalwa H.S. Chichester: Wiley, 1997.
2. Encyclopedia of Polymeric Materials / Ed. by Salamone J.C. Boca Raton: CRC Press, 1996.
3. Handbook of Conducting Polymers / Ed. by Skotheim T., Elsenbaumer R., Reynolds J. New York: Marcel Dekker, 1998.
4. Naarmann H. // Handbook of Organic Conductive Molecules and Polymers. V. 2. Ch. 3. P. 97 / Ed. by Nalwa H.S. Chichester: Wiley, 1997.
5. Su W.P., Schrieffer J.R., Heeger A.J. // Phys. Rev. B. 1980. V. 22. P. 2209.
6. Menon R. // Handbook of Organic Conductive Molecules and Polymers/Ed. by Nalwa H.S. Chichester: Wiley, 1997.
7. Syed A.A., Dinesan M.K. // Talanta. 1991. V. 38. P. 815 .
8. Trivedi D.C. // Handbook of Organic Conductive Molecules and Polymers / Ed. by Nalwa H.S. Chichester: Wiley, 1997. V. 2. P. 505.
9. McCall R.P., Ginder J.M., Roe M.G., Asturias G.E., Scherr E.M., MacDiarmid A.G., Epstein A.J. // Phys. Rev. B. 1989. V. 39. № 14. P. 10174.
10. Mizoguchi K., Nechtschein M., Travers J.-P., Menardo C. // Phys. Rev. Lett. 1989. V. 63. № 1. P. 66.
11. Epstein A.J., MacDiarmid A.G. // Makromolek. Chem., Macromolec. Symp. 1991. V. 51. P. 217.
12. Zuo F., Angelopoulos M., MacDiarmid A.G., Epstein A.J. // Phys. Rev. B. 1987. V. 36. № 6. P. 3475 .
13. MacDiarmid A.G., Epstein A.J. // Faraday Disc. 1989. V. 88. P. 317.

14. Pouget J.P., Jozefowicz M.E., Epstein A.J., Tang X., MacDiarmid A.G. // *Macromolecules*. 1991. V. 24. № 3. P. 779.
15. Lee K., Heeger A.J. // *Synth. Met.* 1997. V. 84. № 1–3. P. 715.
16. Stafstrom S., Bredas J.L., Epstein A.J., Woo H.S., Tanner D.B., Huang W.S., MacDiarmid A.G. // *Phys. Rev. Lett.* 1987. V. 59. № 13. P. 1464.
17. Saprigin A.V., Brennenman K.R., Lee W.P., Long S.M., Kohlman R.S., Epstein A.J. // *Synth. Met.* 1999. V. 100. № 1. P. 55.
18. Anderson P.W. // *Comments Solid State Phys.* 1970. V. 2. P. 193.
19. Joo J., Oh E.J., Min G., MacDiarmid A.G., Epstein A.J. // *Synth. Met.* 1995. V. 69. № 1–3. P. 251.
20. Lee K., Heeger A.J., Cao Y. // *Synth. Met.* 1995. V. 72. № 1. P. 25.
21. Reghu M., Cao Y., Moses D., Heeger A.J. // *Phys. Rev. B.* 1993. V. 47. № 4. P. 1758.
22. Yoon C.O., Reghu M., Moses D., Heeger A.J., Cao Y. // *Phys. Rev. B.* 1993. V. 48. № 19. P. 14080.
23. Krinichnyi V.I. 2-mm Wave Band EPR Spectroscopy of Condensed Systems. Boca Raton: CRC Press, 1995.
24. Mizoguchi K., Kuroda S. // *Handbook of Organic Conductive Molecules and Polymers* / Ed. by Nalwa H.S. Chichester: Wiley, 1997. V. 3. Ch. 6. P. 251.
25. Криничный В.И. // *Изв. РАН, Сер. хим.* 2000. V. 2. С. 205.
26. Krinichnyi V.I. // *Synth. Met.* 2000. V. 108. № 3. P. 173.
27. Dyson F.J. // *Phys. Rev. B.* 1955. V. 98. P. 349.
28. Inoue M., Inoue M.B., Castillo-Ortega M.M., Mizuno M., Asaji T., Nakamura D. // *Synth. Met.* 1989. V. 33. P. 355.
29. Iida M., Asaji T., Inoue M., Grijalva H., Inoue M.B., Nakamura D. // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 1991. V. 64. № 5. P. 1509.
30. Ohsawa T., Kimura O., Onoda M., Yoshino K. // *Synth. Met.* 1992. V. 47. № 2. P. 151.
31. Bartle A., Dunsch L., Naarmann H., Schmeisser D., Gopel W. // *Synth. Met.* 1993. V. 61. P. 167.
32. Nechtschein M., Genoud F. // *Solid State Commun.* 1994. V. 91. № 6. P. 471.
33. Aasmundtveit K., Genoud F., Houze E., Nechtschein M. // *Synth. Met.* 1995. V. 69. № 1–3. P. 193.
34. Kahol P.K., Dyakonov A.J., McCormick B.J. // *Synth. Met.* 1997. V. 89. № 1. P. 17.
35. Kahol P.K., Dyakonov A.J., McCormick B.J. // *Synth. Met.* 1997. V. 84. P. 691.
36. Kang Y.S., Lee H.J., Namgoong J., Jung B., Lee H. // *Polymer*. 1999. V. 40. № 9. P. 2209.
37. Mizoguchi K., Kachi N., Sakamoto H., Yoshioka K., Masubuchi S., Kazama S. // *Solid State Commun.* 1998. V. 105. № 2. P. 81.
38. Houze E., Nechtschein M. // *Phys. Rev. B.* 1996. V. 53. № 21. P. 14309.
39. Krinichnyi V.I., Chemerisov S.D., Lebedev Y.S. // *Phys. Rev. B.* 1997. V. 55. № 24. P. 16233.
40. Криничный В.И., Назарова И.Б., Гольденберг Л.М., Roth H.-K. // *Высокомолек. соед. А.* 1998. Т. 40. № 8. С. 1334.
41. Криничный В.И., Чемерисов С.Д., Лебедев Я.С. // *Высокомолек. соед. А.* 1998. Т. 40. № 8. С. 1324.
42. Krinichnyi V.I., Roth H.-K., Hinrichsen G., Lux F., Lueders K. // *Phys. Rev. B.* 2002. V. 65. № 15. P. 155205-1.
43. Kon'kin A.L., Shtyrlin V.G., Garipov R.R., Aganov A.V., Zakharov A.V., Krinichnyi V.I., Adams P.N., Monkman A.P. // *Phys. Rev. B.* 2002. V. 66. № 7. P. 075203-1.
44. Wessling B., Srinivasan D., Rangrajan G., Mietzner T., Lennartz W. // *Eur. Phys. J. E.* 2000. V. 2. № 3. P. 207.
45. Kaiser A.B., Subramaniam C.K., Gilbert P.W., Wessling B. // *Synth. Met.* 1995. V. 69. № 1–3. P. 197.
46. Zipperling Kessler. Pat. 5.567,355. Germany. 1987.
47. Галкин А.А., Гринберг О.Я., Дубинский А.А., Кабдин Н.Н., Крымов В.Н., Курочкин В.И., Лебедев Я.С., Оранский Л.Г., Шувалов В.Ф. // *Приборы и техника эксперимента.* 1977. Т. 4. С. 284.
48. Casimir H.B.G. // *Philips Res. Rep.* 1947. V. 2. № 42. P. 345.
49. Kubo R., Tomita K. // *J. Phys. Soc. Jpn.* 1954. V. 9. P. 888.
50. Atherton N.M. *Electron Spin Resonance.* New York: Wiley, 1973.
51. Замараев К.И., Салихов К.М., Молин Ю.Н. *Спиновый обмен.* Новосибирск: Наука, 1977.
52. Poole Ch.P. *Electron Spin Resonance: A Comprehensive Treatise on Experimental Techniques.* New York: Wiley, 1983.
53. Abragam A. *The Principles of Nuclear Magnetism.* Oxford: Clarendon Press, 1961.

54. *Nechtschein M.* // Handbook of Conducting Polymers / Ed. by Skotheim T.A., Elsenbaumer R.L., Reynolds J.R. New York: Marcel Dekker, 1997.
55. *Devreux F., Genoud F., Nechtschein M., Villeret B.* // Electronic Properties of Conjugated Polymers / Ed. by Kuzmany H., Mehring M., Roth S. Berlin: Springer-Verlag, 1987.
56. *Mott N.F., Davis E.A.* Electronic Processes in Non-Crystalline Materials. Oxford: Clarendon Press, 1979.
57. *Wang Z.H., Ray A., MacDiarmid A.G., Epstein A.J.* // Phys. Rev. B. 1991. V. 43. № 5. P. 4373.
58. *Нахмедов Е.П., Пригодин В.Н., Самухин А.Н.* // Физика твердого тела. 1989. Т. 31. № 3. С. 368.
59. *Shante V.K.S., Varma C.M., Bloch A.N.* // Phys. Rev. B. 1973. V. 6. P. 4373.
60. *Pietronero L.* // Synth. Met. 1983. V. 8. P. 225.
61. *Kivelson S., Heeger A.J.* // Synth. Met. 1988. V. 22. № 4. P. 371.
62. *Pestler R., Nimtz G., Wessling B.* // Phys. Rev. B. 1994. V. 49. № 18. P. 12718.
63. *Blakemore G.S.* Solid State Physics. Cambridge: Cambridge Univ. Press, 1985.
64. *Lee K.H., Heeger A.J., Cao Y.* // Phys. Rev. B. 1993. V. 48. № 20. P. 14884.
65. *Jozefowicz M.E., Laversanne R., Javadi H.H.S., Epstein A.J., Pouget J.P., Tang X., MacDiarmid A.G.* // Phys. Rev. B. 1989. V. 39. № 17. P. 12958.

Charge Transport in Polyaniline Heavily Doped with *p*-Toluenesulfonic Acid

V. I. Krinichnyi* and S. V. Tokarev**

*Institute of Problems of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences,
pr. Akademika Semenova 1, Chernogolovka, Moscow oblast, 142432 Russia

**Kazan State University,
Kremlevskaya ul. 18, Kazan, 420008 Tatarstan, Russia

Abstract—First results of a 3-cm (9.7 GHz) and 2-mm (140 GHz) waveband EPR study on the magnetic and electron-transport properties over a wide temperature range are reported for the crystalline phase of polyaniline highly doped with *p*-toluenesulfonic acid. The nature of charge carriers was analyzed and the mechanism of charge transport was established. The spin–lattice and spin–spin relaxation times were measured using the continuous saturation technique. Quasi-three-dimensional (*Q3D*) domains with a high conductivity are formed in polyaniline by doping. The effective electric conductivity of the polymer is determined by Mott *Q3D* hopping in domains of this type and *Q1D* variable-range hopping between these domains. There is no correlation between charge transport and spin relaxation processes.