

НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ  
СИСТЕМЫ И МАТЕРИАЛЫ

УДК 541(64+14);543.422.2

ЭПР-ИССЛЕДОВАНИЕ СПИНОВЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ  
В КОМПОЗИТЕ ПОЛИ(3-ДОДЕЦИЛТИОФЕН):  
ФУЛЛЕРЕН/ПОЛИАНИЛИН:*n*-ТОЛУОЛСУЛЬФОКИСЛОТА

© 2016 г. Е. И. Юданова, В. Р. Богатыренко, В. И. Криничный

Институт проблем химической физики РАН  
142432, Московская обл., Черноголовка, просп. Академика Семенова, 1  
E-mail: yudan@icp.ac.ru

Поступила в редакцию 02.02.2015 г.  
В окончательном виде 01.07.2015 г.

Методом ЭПР исследованы магнитные, релаксационные и динамические параметры поляронов  $P_1^+$ , стабилизированных в полианилине, допированном *para*-толуолсульфокислотой, поляронов  $P_2^{++}$  и анион-радикалов фуллеренов, фотоиндуцированных в композите поли(3-додецилтиофен)/метанофуллерен, а также в смесях этих композитов. Показано, что спиновые носители заряда  $P_2^{++}$  при диффузии вдоль цепей поли(3-додецилтиофена), взаимодействуют с  $P_1^+$ , стабилизированными на соседних полимерных цепочках полианилина. Обменное взаимодействие и спиновая релаксация в тройных композитах определяется активационной прыжковой подвижностью поляронов  $P_2^{++}$  и зависит от состава композита.

*Ключевые слова:* полианилин, политиофен, метанофуллерен, поляроны, обменные взаимодействия, спиновая релаксация, ФЭПР.

DOI: 10.7868/S0023119316010125

Органические полимерные полупроводники, обладающие уникальными электронными свойствами, привлекают большое внимание исследователей вследствие перспективности их использования в качестве активных матриц различных молекулярных устройств, например, полевых транзисторов, светодиодов и солнечных батарей [1]. В основном это обусловлено тем, что заряд в таких соединениях, в отличие от классических полимеров, переносится топологическими искажениями, а именно солитонами, поляронами и биполяронами, по локализованным состояниям. Наличие у поляронов спина  $S = 1/2$  определяет зависимость эффективной подвижности таких носителей заряда от взаимной ориентации их спинов, которую можно изменить воздействием внешних или внутренних магнитных полей. Спиновое состояние исходной полимерной матрицы может быть изменено путем добавления в нее одного или нескольких спиновых ансамблей. Так, введение в органическую фотовольтаическую систему полимер:фуллерен некоторого количества гальвиноксильного радикала позволило улучшить эффективность конверсии световой энергии в электрическую [2].

Для получения многоспиновой системы мы использовали две полимерные матрицы. В [3] показано, что в качестве основного спинового резервуара можно успешно использовать полианилин, предельно допированный *para*-толуолсульфокислотой (ПАНИ:*n*ТСК). Согласно общепринятым представлениям, при допировании в аморфной фазе этого полимера образуются кристаллические высокопроводя-

щие домены [4, 5], и в смесях ПАНИ с другими полимерами изменяется динамика переноса заряда. Так, в [5] показано, что эффективность переноса заряда в ПАНИ:*n*ТСК существенно увеличивается при его диспергировании в полиметилметакрилате (ПММК) при оптимальном содержании ПАНИ:*n*ТСК (7% и 17%) в результирующем композите ПАНИ:*n*ТСК/ПММК. Детальное исследование ПАНИ многочастотным методом ЭПР [6] позволило нам сделать вывод о существенной зависимости релаксационных и динамических параметров спиновых носителей от кристалличности и упорядоченности их микроокружения, морфологии композитов, а также от структуры введенного в полимер молекул допанта. Поляроны, образующиеся в процессе допирования ПАНИ, отличаются высокой стабильностью основных параметров благодаря конформационной устойчивости спинового состояния большинства ПАНИ. При исследовании ПАНИ:*n*ТСК была обнаружена повышенная доступность полярона сторонним спинам, в частности, бирадикалам молекулярного кислорода [7, 8]. Возникающее при этом обменное взаимодействие обоих спиновых ансамблей определялось свойствами полимерной матрицы ПАНИ и частотой прецессии спинов поляронов. Поэтому допированный полимер ПАНИ:*n*ТСК был выбран нами в качестве основной полимерной матрицы. В качестве второго компонента в смеси с ПАНИ был использован фотовольтаический композит полимер:фуллерен на основе поли(3-додецилтиофена) (ПЗДТ) и производного фуллерена МЭФБК (метилвый эфир 6,6-

фенил-С<sub>61</sub>-бутановой кислоты) – ПЗДТ:МЭФБК. Ранее нами было показано [9–11], что облучение объемных гетеропереходов ПЗДТ:МЭФБК фотонами света оптического диапазона приводит к образованию в них поляронов, как свободно диффундирующих вдоль полимерной матрицы, так и захваченных в кристаллической или аморфной фазах полимера, а также анион-радикалов метанофуллерена, псевдо-вращающихся между полимерными цепями. В настоящей работе представлены результаты исследования методом ЭПР магнитных, релаксационных и динамических параметров спиновых носителей заряда, стабилизированных в композитах ПАНИ: *n*ТСК/ПЗДТ:МЭФБК, с различным соотношением полимеров в широком температурном диапазоне. Результаты проанализированы в рамках обменного взаимодействия спиновых ансамблей, стабилизированных и фотоиницированных в указанных системах.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

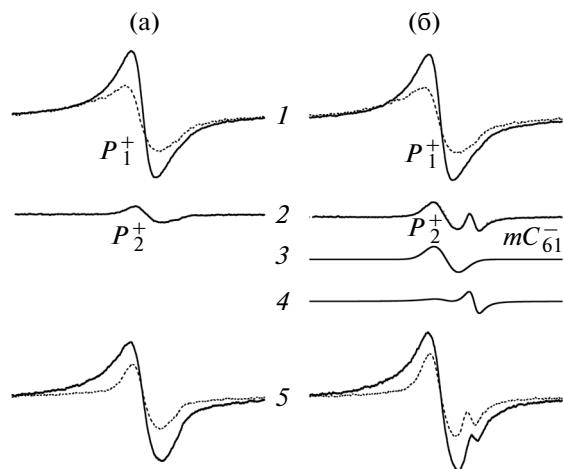
Исследовался допированный полианилин ПАНИ:*n*ТСК фирмы “Orgeson”, с уровнем допирования  $y = [S]/[M] = 0.5$ , синтезированный с использованием методики [12]. Коммерческий растворимый региорегулярный ПЗДТ фирмы “Aldrich” и МЭФБК фирмы “Solenne BV” использовались для получения соответствующих объемных фотовольтаических гетеропереходов ПЗДТ:МЭФБК. ПЗДТ и МЭФБК растворяли в хлороформе в соотношении 1 : 1 и концентрации 1 мас. %, затем послойно наливали на керамическую подложку и высушивали. Последовательно наносилось по два слоя с каждой стороны подложки. В результате образовывалась пленка композита ПЗДТ:МЭФБК размерами 4 × 8 мм<sup>2</sup> и толщиной ~0.1 мм. Такой полимер:фуллереновый композит исследовался в качестве исходной фотовольтаической системы при его освещении белым светом в атмосфере азота. Затем порошки ПАНИ:*n*ТСК смешивались с раствором ПЗДТ и МЭФБК в хлороформе таким образом, чтобы содержание ПАНИ в смеси достигало значения 7 вес. % (ПАНИ-07/ПЗДТ) и 17 вес. % (ПАНИ-17/ПЗДТ) по отношению к общему содержанию полимеров. Полученные растворы каплями объемом  $V = 5$  мкл наносили на керамическую подложку, причем с каждой стороны керамической подложки наносилось по 2 капли, постепенно по мере высыхания. Для сравнительного исследования взаимного влияния спинов друг на друга в различных спиновых резервуарах были приготовлены следующие образцы: композит ПЗДТ:МЭФБК, допированный полимер ПАНИ:*n*ТСК, смесь ПАНИ/МЭФБК (П1), двойные композиты ПАНИ-07/ПЗДТ (ПП1) и ПАНИ-17/ПЗДТ (ПП2), а также тройные композиты ПАНИ-07/ПЗДТ/МЭФБК (ППП1) и ПАНИ-17/ПЗДТ/МЭФБК (ППП2), с содержанием 7 и 17% ПАНИ соответственно.

ЭПР-измерения проводили на радиоспектрометре РС100Х (3-см, 9.7 ГГц) с частотой модуляции поляризующего поля 100 кГц, оснащенного температурной приставкой ВРТ СКВ ИОХ (производство

Россия). ЭПР-измерения проводили в атмосфере азота. Спектры ЭПР полимер:фуллереновых композитов при 77 К регистрировали путем их погружения в кварцевую ячейку, наполненную жидким азотом. Освещение образцов проводилось непосредственно в резонаторе спектрометра источником белого света LP5W-80F320CW (5 Вт, 320 Люм, 5500 К). Отношение сигнал/шум спектров ЭПР увеличивали путем накопления сигнала при их многократном сканировании. Парамагнитную восприимчивость определяли путем двойного интегрирования индивидуальных линий спектров ЭПР, зарегистрированных вдали от условий их насыщения. Все релаксационные параметры носителей зарядов были отдельно определены с использованием метода непрерывного насыщения спектров ЭПР [8]. Обработка и моделирование спектров ЭПР выполняли с использованием программы OriginLab.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены спектры ЭПР парамагнитных центров  $P_1^+$ ,  $P_2^+$  и  $mC_{61}^-$ , стабилизированных и фотоиницированных в композитах ПАНИ:*n*ТСК/ПЗДТ, ПЗДТ:МЭФБК, ППП1 и ППП2, при  $T = 77$  К. Из рис. 1 видно, что спектр ЭПР ПАНИ:*n*ТСК представляет собой синглетную линию, обусловленную положительно заряженными поляронами  $P_1^+$ , стабилизированными на цепях полимерной матрицы. Концентрация поляронов  $P_1^+$  в композитах ПАНИ:*n*ТСК/ПЗДТ повышается с увеличением относительного содержания ПАНИ и не зависит от освещения. В то же время концентрация и состав парамагнитных центров  $P_2^+$  и  $mC_{61}^-$  в композите ПЗДТ:МЭФБК изменяются при освещении. Представленный на рис. 1б спектр (2) этого композита состоит в основном из Лоренцевых вкладов (3) поляронов  $P_2^+$ , захваченных спиновыми ловушками, а также дублетов (4) подвижных радикальных пар  $P_2^+ - mC_{61}^-$  положительно заряженных поляронов  $P_2^+$ , свободно диффундирующих вдоль цепей полимерной матрицы, и отрицательно заряженных ион-радикалов метанофуллерена  $mC_{61}^-$ , вращающихся между полимерными цепочками. Анализ изменений в спектрах ЭПР композитов под действием света и их разложение на отдельные составляющие позволили рассчитать отдельные вклады в спектр ЭПР от всех спиновых носителей заряда, аналогично тому, как это было сделано при изучении других полимерных композитов [11, 13–15]. Значения эффективных  $g$ -факторов всех спиновых носителей заряда, полученных при  $T = 77$  К, приведены в табл. 1. Анализ показал, что положение по полю спектров полярона  $P_1^+$  слабо зависит от температуры во всем температурном диапазоне, что является типичным для парамагнитных центров в кристаллических высокопроводящих соединениях [16, 17]. Это характерно и для изо-

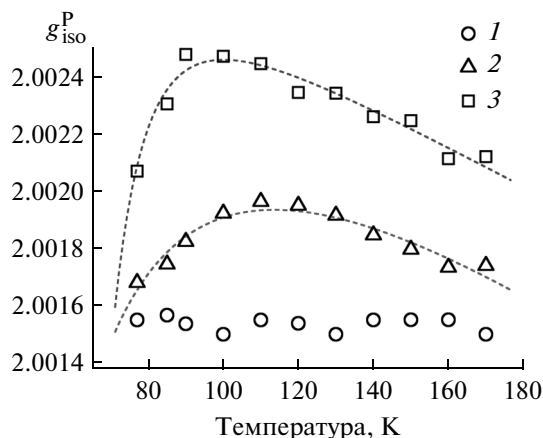


**Рис. 1.** Спектры ЭПР композита ПАНИ:nTСК/ПЗДДТ (1), пунктиром обозначен спектр от полярона  $P_1^+$ , композита ПЗДДТ:МЭФБК (2), содержащего вклады полярона  $P_2^+$  (3) и  $mC_{61}^-$  (4), а также композитов ППП (5), состава ППП1 (пунктирная линия) и ППП2 (сплошная линия), зарегистрированные в темноте (а) и при освещении (б) при  $T = 77$  К. Точечной линией на (2) показан спектр, рассчитанный при ширинах линии полярона и анион-радикалов фуллере-на, равных  $\Delta B_{pp}^P = 2.93$  Гс,  $\Delta B_{pp}^{mF} = 1.23$  Гс соответственно, при  $g$ -факторах, равных  $g_{iso}^P = 2.001552$  и  $g_{iso}^{mF} = 1.99988$  соответственно, и отношении концентраций  $[P_2^+]/[mC_{61}^-] = 6.56$ .

тропного  $g$ -фактора анион-радикала  $mC_{61}^-$ . Из рис. 2 видно, что  $g$ -фактор полярона  $P_2^+$ , стабилизированного на цепях ПЗДДТ, начинает проявлять зависимость от температуры в тройных композитах ППП1 и ППП2. Принимая во внимание прямую зависимость  $g$ -фактора от величины спин-орбитального взаимодействия (характеризующегося константой  $\lambda$ ) и его обратную зависимость от энергий возбуждения спина  $n \rightarrow \pi^*$  ( $\Delta E_{n\pi^*}$ ) и  $\sigma \rightarrow \pi^*$  ( $\Delta E_{\sigma\pi^*}$ ), можно сделать вывод о заметном изменении спин-орбитального взаимодействия и спинового состояния в конечных композитах ППП, что проявляется в наибольшей степени для композита ППП1. Как и в других поли(3-алкилтиофен)ах [18, 19], это может быть объ-

**Таблица 1.** Эффективные значения  $g$ -факторов  $g_{iso}$  парамагнитных центров  $P_1^+$ ,  $P_2^+$  и  $mC_{61}^-$ , стабилизированных в исходном композите ПЗДДТ:МЭФБК и в композитах с ППП1 и ППП2 при  $T = 77$  К

$g$ -фактор	ПЗДДТ:МЭФБК	ППП1	ППП2
$g_{iso}^{P1}$	—	2.002 <sub>63</sub>	2.002 <sub>90</sub>
$g_{iso}^{P2}$	2.001 <sub>55</sub>	2.001 <sub>68</sub>	2.002 <sub>07</sub>
$g_{iso}^{C61}$	1.999 <sub>88</sub>	2.000 <sub>43</sub>	2.000 <sub>37</sub>



**Рис. 2.** Температурная зависимость  $g_{iso}^P$  полярона  $P_2^+$  в композитах ПЗДДТ:МЭФБК (1), ППП1 (2), ППП2 (3).

яснено проявлением совместных гармонических либрационных колебаний цепей полимерной матрицы со стабилизированными на них поляронами, которые модулируют интеграл переноса заряда. Такая макромолекулярная динамика должна приводить к следующей температурной зависимости эффективного  $g$ -фактора:

$$g_{iso}(T) = g_0 + \frac{A}{\omega_1} \coth\left(\frac{\hbar\omega_1}{2k_B T}\right), \quad (1)$$

где  $g_0$  и  $A$  — константы,  $\hbar = h/2\pi$  — постоянная Планка,  $\omega_1 = \omega_0 \exp(-E_1/k_B T)$  — частота либрационных колебаний,  $E_1$  — энергия, требуемая для активации либрационной подвижности и  $k_B$  — постоянная Больцмана. На рис. 2 приведены зависимости, рассчитанные из уравнения (1) с  $g_0 = 2.00331$ ,  $E_1 = 0.0268$  эВ и  $g_0 = 2.00532$ ,  $E_1 = 0.0046$  эВ соответственно для ППП2 и ППП1. Эти величины существенно меньше энергии активации либрационных колебаний в ион-радикальных солях, которая составляет  $\sim 0.1$  эВ [20], что свидетельствует о меньшей кристалличности полимерных матриц композитов ПАНИ:nTСК/ПЗДДТ:МЭФБК.

### ШИРИНЫ ЛИНИИ ЭПР ПОЛЯРОНОВ

На рис. 3а и 3б показаны температурные зависимости эффективных ширин линии поглощения  $\Delta B_{pp}$  и спиновой восприимчивости  $\chi_1$  для полярона  $P_1^+$ , стабилизированного в исходном ПАНИ:nTСК, в образце П1, в смеси полимеров ПП1 и ПП2 и в тройных композитах ППП1 и ППП2. В двух последних случаях регистрировали сигналы в темноте и при освещении. Из рис. 3а видно, что при повышении температуры в исходных образцах ПАНИ:nTСК происходит монотонное уменьшение ширины линии  $\Delta B_{pp}$  полярона  $P_1^+$ . В образце состава П1 и в композитах ПП1 и ПП2, состоящих из смеси полимеров, наблюдает-

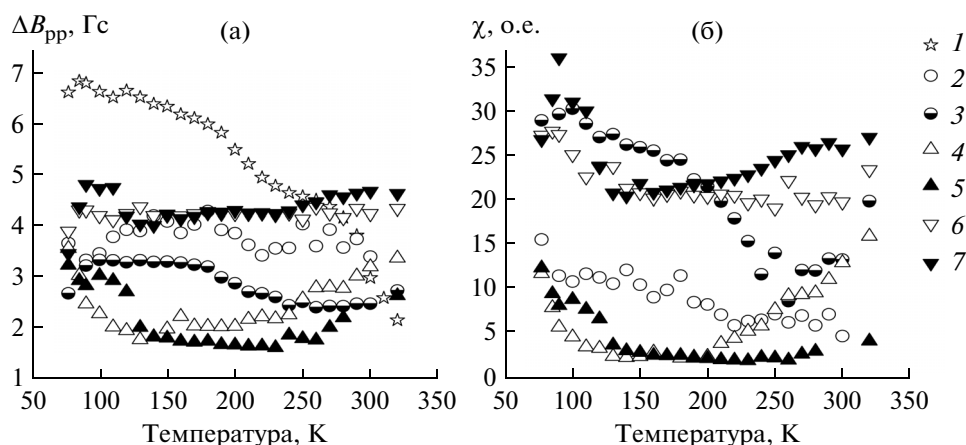


Рис. 3. Температурная зависимость  $\Delta B_{pp}$  (а) и  $\chi_1$  (б) поляронов  $P_1^+$ , стабилизированных в исходном ПАНИ: *n*ТСК (1), в композитах ПП1 (2), ПП2 (3), и в композитах ППП1 (4, 5) и ППП2 (6, 7) в темноте (4, 6) и при освещении (5, 7).

ся более слабое по сравнению с исходным образцом ПАНИ: *n*ТСК изменение ширины линии ЭПР  $P_1^+$  с температурой. Следует отметить, что для композита ПП1 ширина линии изменяется в диапазоне  $\Delta B_{pp} = (3.2-4.0)$  Гс, а для ПП2 – в пределах  $\Delta B_{pp} = (2.5-3.2)$  Гс. Для образца П1 ширина линии зависит от температуры аналогичным образом, и изменяется в диапазоне  $\Delta B_{pp} = (1.9-3.0)$  Гс. Очевидно, что ширина линии ЭПР различных образцов зависит от состава композитов. Влияние МЭФБК на полярон  $P_1^+$  в композите П1 аналогично влиянию второго полимера в смесях ПП1 и ПП2, причем при температуре в области 150 К во всех образцах наблюдается ступенчатое изменение ширины линии, что, возможно, связано с конформационными перестройками в ПАНИ при этой температуре. Существенные различия в температурных зависимостях  $\Delta B_{pp}$  наблюдаются в тройных системах ППП, что особенно заметно для образца ППП1. По сравнению с двойным композитом ПП1 в тройном композите ППП1 значение  $\Delta B_{pp}$  уменьшается с 4.0 до 1.8 Гс соответственно, а в композитах ПП2 и ППП2  $\Delta B_{pp}$  увеличивается с 3.3 до 4.3 Гс соответственно. Температурная зависимость  $\Delta B_{pp}$  для ППП1 приобретает U-образный вид, и при освещении дополнительно проявляется небольшой максимум при  $T = 100$  К. Для композита ППП2 ширина линии полярона  $P_1^+$  практически не изменяется с температурой, однако при освещении образцов наблюдается небольшой максимум при  $T = 100$  К. Очевидно, что появившийся экстремум в зависимости  $\Delta B_{pp}$  при  $T = 100$  К связан с образованием новых спиновых состояний в ПЗДТ:МЭФБК под действием света. Таким образом, имеет место существенное влияние состава полимерных композитов на ширину линии  $\Delta B_{pp}$  и ее температурную зависимость для  $P_1^+$ , стабилизированных на цепях ПАНИ.

На рис. 4а и 4б представлены температурные зависимости  $\Delta B_{pp}$  и спиновой восприимчивости  $\chi_2$  для поляронов  $P_2^+$ , фотоиндуцированных в объемных гетеропереходах ПЗДТ:МЭФБК в изучаемых композитах. Ширина линии ЭПР поляронов  $P_2^+$  в композите ПЗДТ:МЭФБК практически не изменяется с температурой, в отличие от поляронов  $P_1^+$  в исходном ПАНИ: *n*ТСК. При добавлении в такую подсистему проводящего ПАНИ изменяется наклон в температурной зависимости  $\Delta B_{pp}$  для  $P_2^+$ , причем зависимости для композитов ППП1 и ППП2 практически совпадают. Однако при освещении в температурной зависимости  $\Delta B_{pp}$  поляронов  $P_2^+$  появляется экстремум с критической точкой  $T_c \approx 110$  К, связанный с фотоинициацией подвижных поляронов  $P_2^+$  и анион-радикалов фуллерена  $mC_{61}^-$ . Аналогичный температурный экстремум  $\Delta B_{pp}$  наблюдался при ЭПР исследовании обменных взаимодействий поляронов с бирадикалами кислорода, диффундирующими в ПАНИ, предельно допированном соляной кислотой [21] и *n*ТСК [22]. В этих работах такой эффект приписывался обменному взаимодействию между кислородом и поляронами. Оно характеризуется обменным интегралом или константой спинового обмена  $J_{ex}$ . Поляроны движутся прыжками по полимерной цепи со скоростью  $\omega_{hop}$  через энергетический барьер  $E_b$ . В наших композитах ушоряющим реагентом для поляронов  $P_1^+$  и  $P_2^+$  можно считать мобильные радикальные пары, возникающие в тройных системах под действием света. Из-за соударений спинов ширина линии ЭПР должна уширяться на величину [23]:

$$\delta(\Delta\omega) = p\omega_{hop}n_P = \frac{1}{2}\omega_{hop}n_P\left(\frac{\alpha^2}{1+\alpha^2}\right), \quad (2)$$

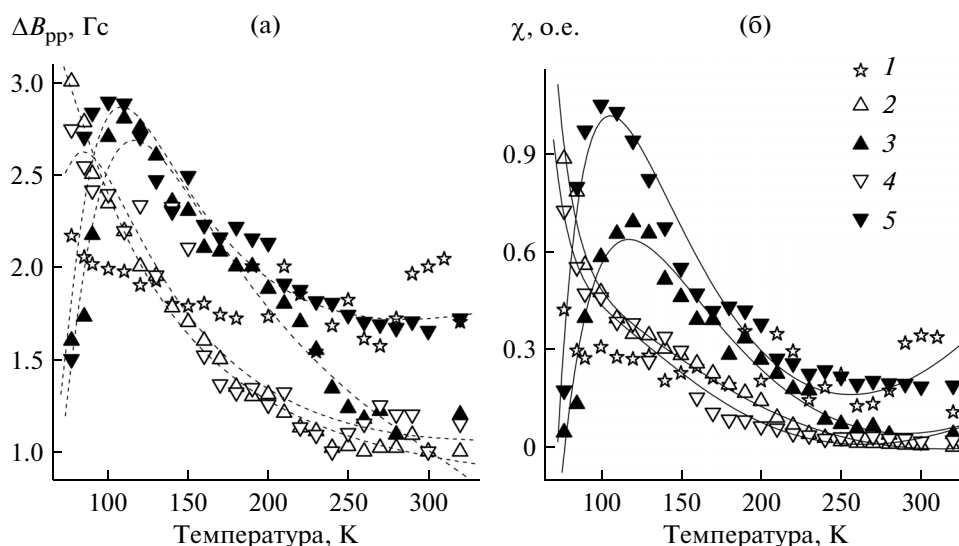


Рис. 4. Температурная зависимость  $\Delta B_{pp}$  (а) и  $\chi_2$  (б) поляронов  $P_2^{++}$ , в исходном ПЗДТ:МЭФБК (1), в композитах ППП1 (2, 3) и ППП2 (4, 5) в темноте (2, 4) и при освещении (3, 5). Пунктирными линиями показаны теоретические зависимости, рассчитанные из уравнений (3) (а) и (2) (б) с соответствующими величинами  $E_b$  и  $J_{af}$ .

где  $p$  – вероятность переворотов во время соударения обоих спинов,  $\omega_{hop} = \omega_{hop}^0 \exp(-E_b/k_B T)$ ,  $E_b$  – энергия активации подвижности поляронов при движении вдоль полимерной цепи,  $n_p$  – число поляронов  $P_2^{++}$ , приходящихся на мономер ПАНИ,  $\alpha = (3/2)2\pi J_{ex}/\hbar\omega_{hop}$ . Известно [23], что при сильном обмене изменение ширины линии описывается выражением:  $(\delta\Delta\omega) \sim 1/2n_p\omega_{hop}$ , тогда как в случае слабого обмена зависимость становится обратной:  $(\delta\Delta\omega) \sim n_p/\omega_{hop}(J_{ex}/\hbar)^2$ . Если эти условия реализуются в спиновой системе при  $T \leq T_c$  и  $T \geq T_c$  соответственно, то температурная зависимость ширины линии должна быть экстремальной с характерной точкой  $T_c$ . Именно такие экстремумы с  $T_c = 100$ – $110$  К наблюдаются для поляронов  $P_1^+$  и  $P_2^+$ , фотоиницированных в композитах ППП1 и ППП2 под действием света. На рис. 4а приведены зависимости, рассчитанные из уравнения (2) с энергиями активации  $E_b$ , представленными в табл. 2. Энергия активации подвижности поляронов  $P_2^+$  вдоль цепи ПЗДТ определяется содержанием ПАНИ в композитах ППП1 и ППП2, а также воздействием на них фотонов света. Полученные данные позволяют сделать вывод о заметном росте  $E_b$  при увеличении относительного содержания ПАНИ в композите и под действием света.

#### ПАРАМАГНИТНАЯ ВОСПРИИМЧИВОСТЬ ПОЛЯРОНОВ

На рис. 3б представлены температурные зависимости спиновой восприимчивости  $\chi_1$  для поляронов  $P_1^+$ , стабилизированных в изучаемых ком-

позитах. При повышении температуры наблюдается монотонное уменьшение  $\chi_1$  в смеси двух подсистем ПП1, ПП2 и П1. Для тройного композита ППП2 температурные зависимости  $\chi_1$  в темноте и при освещении близки к зависимостям, полученными для двойного композита ПП2. Однако для тройного композита ППП1 температурные зависимости  $\chi_1$  приобретают U-образный вид с минимумом при  $T = 150$  К. Следует отметить, что аналогичные изменения при температуре в области 150 К происходили с температурными зависимостями ширины линии для  $P_1^+$ , что возможно связано со структурными перестройками в ПАНИ при этой температуре. Температурные зависимости  $\chi_2$  для поляронов  $P_2^{++}$ , представленные на рис. 4б, в исходном композите ПЗДТ:МЭФБК и в тройных композитах близки друг другу, при этом  $\chi_2$  монотонно уменьшается при повышении температуры. Под действием света в температурных зависимостях  $\chi_2$  поляронов  $P_2^{++}$  в композитах ППП1 и ППП2 при  $T = 110$  К появляются экстремумы, аналогичные изменениям в ширине линии  $\Delta B_{pp}$  для  $P_2^{++}$ , что мы связываем прежде всего с появлением мобильных пар поляронов  $P_2^{++}$  и анион-радикалов фуллерена  $mC_{61}^-$ . Как уже отмечалось, увеличение числа спиновых носителей в тройных системах приводит к возникновению обменных взаимодействий между ними. Характер температурной зависимости восприимчивости  $\chi$  дает важную информацию о подвижных и локализованных спинах в системе, а также об их возможном взаимодействии. Для невзаимодействующих электронов в разупорядо-

**Таблица 2.** Величины  $J_{af}$ , определенные из уравнения (3) для поляронов  $P_2^{*+}$ ,  $E_b$ , определенные из уравнения (2) для поляронов  $P_2^{*+}$  и анион-радикалов метанофуллерена  $mC_{61}^{*-}$ , а также  $E_b^{\perp}$ , определенные из уравнения (4) для анион-радикалов метанофуллерена  $mC_{61}^{*-}$

Параметр	ПЗДДТ	ППП1 б/с	ППП1 свет	ППП2 б/с	ППП2 свет
$E_b(P_2^{*+}), \text{эВ}$	—	0.0080	0.0158	0.0122	0.0177
$J_{af}(P_2^{*+}), \text{эВ}$	—	0.0072	0.0041	0.0063	0.0012
$E_b(mC_{61}^{*-}), \text{эВ}$	0.0003	—	0.0015	—	0.0005
$E_b^{\perp}(mC_{61}^{*-}), \text{эВ}$	0.0011	—	0.0075	—	0.0111

ченных областях восприимчивость подчиняется закону Кюри  $\chi_C \propto 1/T$ , в то время как поляроны, делокализованные в проводящих упорядоченных кристаллитах проявляют температурно-независимое поведение по закону Паули  $\chi_P$ . Однако в полианилине и других проводящих полимерах большинство спинов локализованы и между ними возникают обменные и дипольные взаимодействия. Это приводит к появлению в общем уравнении парамагнитной восприимчивости соответствующего члена  $\chi_{ST}$  за счет антиферромагнитного взаимодействия спинов в синглетном и триплетном состояниях [24]:

$$\chi(T) = \chi_P + \chi_C + \chi_{ST} = N_A \mu_{\text{eff}}^2 n(\varepsilon_F) + \frac{N \mu_{\text{eff}}^2}{3k_B T} + \frac{k_1}{T} \left[ \frac{\exp(-J_{af}/k_B T)}{1 + 3 \exp(-J_{af}/k_B T)} \right]^2, \quad (3)$$

где  $N_A$  — число Авогадро,  $\mu_{\text{eff}} = \mu_B g \sqrt{S(S+1)}$  — эффективный магнетон,  $\mu_B$  — магнетон Бора,  $n(\varepsilon_F)$  — плотность состояний для обеих ориентаций спина на уровне Ферми  $\varepsilon_F$ ,  $N \mu_{\text{eff}}^2 / 3k_B = C$  — постоянная Кюри,  $k_1$  — константа и  $J_{af}$  — интеграл антиферромагнитного взаимодействия. На рис. 4б представлены теоретические зависимости, рассчитанные из уравнения (3) с соответствующими значениями  $J_{af}$ , приведенными в табл. 2. Экспериментальные и теоретические зависимости, рассчитанные в рамках указанной модели, хорошо соответствуют друг другу. Значения константы  $J_{af}$ , полученные для поляронов  $P_2^{*+}$  в неосвещенных композитах ППП1 и ППП2, близки по порядку величины. Однако  $J_{af}$  существенно уменьшается при освещении этих композитов белым светом. Это указывает на усиление обменного взаимодействия между носителями заряда обоих спиновых ансамблей. Причем наиболее существенное изменение происходит в композите ППП2. Необходимо отметить, что указанный механизм спин-спинового взаимодействия отличается от такового в аналогичном композите с микрокристаллическим ПАНИ [3], что может быть связано с разницей в морфологии этих соединений.

## ПАРАМЕТРЫ ЭПР ДЛЯ АНИОН-РАДИКАЛОВ ФУЛЛЕРЕНОВ

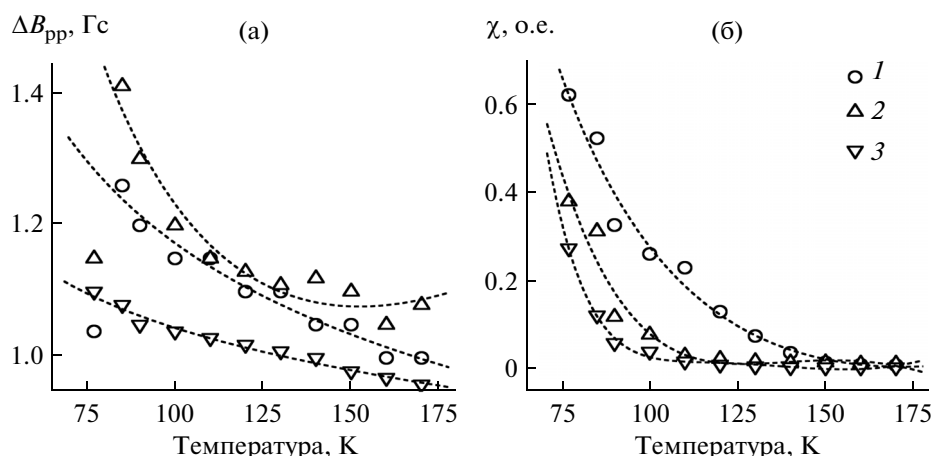
На рис. 5 представлены температурные зависимости  $\Delta B_{pp}$  и восприимчивости  $\chi$  для анион-радикалов фуллерена  $mC_{61}^{*-}$ , образующихся в комплексах ПЗДДТ:МЭФБК, ППП1 и ППП2 под действием света. Из рисунка следует, что при нагреве образца ПЗДДТ:МЭФБК ширина линии анион-радикала  $mC_{61}^{*-}$  сначала увеличивается, а затем уменьшается, аналогично описанному в [7, 10]. Характер температурной зависимости  $\Delta B_{pp}$  изменяется в композите ППП1 аналогичным образом и немного видоизменяется в случае композита ППП2. Спиновая восприимчивость  $\chi$  анион-радикалов  $mC_{61}^{*-}$  в обоих композитах уменьшается с повышением температуры (рис. 5б), что связано с увеличением рекомбинации поляронов и анион-радикалов фуллерена радикальной пары  $P_2^{*+} - mC_{61}^{*-}$ . В процессах образования и рекомбинации  $P_2^{*+}$  и  $mC_{61}^{*-}$  методом ЭПР регистрируются результирующие спиновые восприимчивости обоих носителей заряда, характеризующиеся обратной зависимостью от вероятности  $p$  такой рекомбинации [25]. В этом случае эффективная спиновая восприимчивость квазипары может быть записана в виде:

$$\chi = \chi_0 \frac{2(1 + \alpha^2)}{\alpha^2} \exp\left(\frac{E_b^{\perp}}{k_B T}\right), \quad (4)$$

где  $E_b^{\perp}$  — энергия температурной активации движения носителей зарядов вдоль цепи полимера. На рис. 5б представлены также теоретические зависимости, рассчитанные из уравнения (4) с  $E_b^{\perp}$ , приведенными в табл. 2, из которой следует, что величина  $E_b^{\perp}$ , определенная для полярона  $P_2^{*+}$ , существенно превышает  $E_b^{\perp}$  для анион-радикалов метанофуллерена  $mC_{61}^{*-}$ .

## ВЫВОДЫ

В многоспиновом полимерном композите ПАНИ:*n*ТСК/ПЗДДТ:РСВМ происходит перекрывание волновых функций поляронов, стабилизированных на соседних цепях полимерных матриц ПАНИ и ПЗДДТ, приводящее к их обменному взаимодействию. Сравнение температурных зависимостей параметров ЭПР для поляронов  $P_1^{*+}$  и  $P_2^{*+}$  в изучаемых



**Рис. 5.** Температурная зависимость  $\Delta B_{pp}$  (а) и  $\chi$  (б) анион-радикала метанофуллерена МЭФБК  $mC_{61}^{\cdot-}$ , фотоиницированных в композитах ПЗДДТ:МЭФБК (1), ППП1 (2) и ППП2 (3). Пунктирными линиями на (а) и (б) показаны зависимости, рассчитанные из уравнений (2) и (4) соответственно, с величинами  $E_b^{\downarrow}$  и  $E_b^{\uparrow}$ , приведенными в табл. 2.

композитах позволяет сделать вывод о существенном влиянии спин-спиновых взаимодействий между носителями зарядов в тройных композитах ППП на релаксационные характеристики поляронов  $P_1^+$  и  $P_2^+$ . Показано, что это взаимодействие определяется структурой, составом и морфологией обоих полимерных матриц, а также релаксационными и динамическими параметрами всех спиновых ансамблей. Фотоиницирование спиновых пар создает дополнительный канал управления электронными свойствами композита, состоящего из различных полимерных спиновых подсистем. Установленные в работе корреляции между электронными и структурными параметрами этих систем могут быть использованы в целях оптимизации электронных свойств и управления органическими электронными устройствами нового поколения.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект 12-03-00148а) и Программы фундаментальных исследований Президиума РАН № 1 (грант 15-039).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Heeger A.J., Sariciftci N.S., Nanddas E.B. // *Semiconducting and Metallic Polymers*. London: Oxford University Press, 2010.
2. Zhang Y., Gautam B.R., Basel T.P., Mascaro D.J., Vardeny Z.V. // *Synth. Met.* 2013. V. 173. № 1. P. 2.
3. Krinichnyi V.I., Yudanov E.I., Wessling B. // *Synth. Met.* 2013. V. 179. P. 67.
4. Wang Z.H., Scherr E.M., MacDiarmid A.G., Epstein A.J. // *Phys. Rev. B.* 1992. V. 45. № 8. P. 4190.
5. Wessling B., Srinivasan D., Rangarajan G., Mietzner T., Lennartz W. // *Eur. Phys. J. E.* 2000. V. 2. № 3. P. 207.
6. Krinichnyi V.I. // *Appl. Phys. Rev.* 2014. V. 1. № 2. P. 021305.
7. Krinichnyi V.I., Tokarev S.V., Roth H.K., Schrödner M., Wessling B. // *Synth. Met.* 2006. V. 156. № 21–24. P. 1368.
8. Krinichnyi V.I., Roth H.K., Schrödner M., Wessling B. // *Polymer.* 2006. V. 47. № 21. P. 7460.
9. Krinichnyi V.I. // *Acta Mater.* 2008. V. 56. № 7. P. 1427.
10. Krinichnyi V.I., Balakai A.A. // *Appl. Magn. Reson.* 2010. V. 39. № 3. P. 319.
11. Krinichnyi V.I., Yudanov E.I., Spitsina N.G. // *J. Phys. Chem. C.* 2010. V. 114. № 39. P. 16756.
12. Lux F., Hinrichsen G., Krinichnyi V.I., Nazarova I.B., Chemerisov S.D., Pohl M.M. // *Synth. Met.* 1993. V. 55. № 1. P. 347.
13. Takeda K., Hikita H., Kimura Y., Yokomichi H., Morigaki K. // *Jpn. J. Appl. Phys. Part 1.* 1998. V. 37. № 12A. P. 1730.
14. Янилкин В.В., Настанова Н.В., Морозов В.И., Губская В.П., Сибгатуллина Ф.Г., Бережная Л.С., Нуретдинов И.А. // *Электрохимия*. 2007. Т. 43. № 2. С. 195.
15. Poluektov O.G., Filippone S., Martín N., Sperlich A., Deibel C., Dyakonov V. // *J. Phys. Chem. B.* 2010. V. 114. № 45. P. 14426.
16. Криничный В.И. // *Изв. АН. Сер. хим.* 2000. Т. 2. С. 205.
17. Krinichnyi V.I. // *Synth. Met.* 2000. V. 108. № 3. P. 173.
18. Krinichnyi V.I., Roth H.K. // *Appl. Magn. Reson.* 2004. V. 26. P. 395.
19. Krinichnyi V.I., Yudanov E.I. // *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 2011. V. 95. P. 2302.
20. Williams J.M., Ferraro J.R., Thorn R.J., Carlson K.D., Geiser U., Wang H.H., Kini A.M., Whangbo M.-H. // *Organic Superconductors (Including Fullerenes): Synthesis, Structure, Properties, and Theory* / Ed. By R.N. Grimes, Prentice-Hall: Upper Saddle River, NJ, USA, 1992.
21. Houze E., Nechtschein M. // *Phys. Rev. B.* 1996. V. 53. № 21. P. 14309.
22. Krinichnyi V.I., Tokarev S.V., Roth H.K., Schrödner M., Wessling B. // *Synth. Met.* 2005. V. 152. № 1–3. P. 165.
23. Molin Y.N., Salikhov K.M., Zamaraev K.I. *Spin Exchange*. Berlin: Springer-Verlag, 1980.
24. Вонсовский С.В. *Магнетизм, Магнитные свойства диа-, пара-, ферро-, антиферро- и ферримагнетиков*. М.: Наука, 1971.
25. Nelson J. // *Phys. Rev. B.* 2003. V. 67. № 15. P. 155209.