

МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА ДОПИРОВАННОГО ПОЛИАНИЛИНА

© Е.И.Аксиментьева, М.Баран*, В.П.Дьяконов**,
Э.Е.Зубов**, Р.Шимчак*

Львовский государственный университет, 290000 Львов, Украина

*Институт физики Польской академии наук, 02-668 Варшава, Польша

**Донецкий физико-технический институт Академии наук Украины,
340114 Донецк, Украина

(Поступила в Редакцию 28 декабря 1995 г.)

С использованием СКВИД-магнетометра изучены магнитные свойства полианилина, базового и допированного H_2SO_4 и I_2 , в интервале температур $T = 300-5$ К и полей 0-5 Т. Найдены значения парамагнитной температуры, указывающие на антиферромагнитный характер взаимодействий. Установлено, что полианилин, допированный иодом, может проявлять свойства паулиевского парамагнетика. Указанное обстоятельство связано с существованием наибольшей концентрации неспаренных спинов для данного образца. С ростом величины магнитного поля диамагнетизм становится преобладающим. При низких температурах в режиме андерсоновской локализации наблюдаются термодинамические свойства, присущие системе локализованных спинов.

В традиционных магнетиках парамагнетизм и магнитоупорядоченное состояние определяются энергетическим спектром основного состояния магнитного иона и межйонными взаимодействиями. Полимерные материалы, допированные ионами переходных металлов, становятся органическими парамагнетиками и, как правило, проявляют тенденцию к магнитному упорядочению $[1-4]$. В ряде теоретических и экспериментальных работ $[5-9]$ показано, что возникновение «молекулярного» магнетизма возможно и в органических соединениях, не содержащих магнитных ионов, благодаря присутствию собственных неспаренных электронов, взаимодействие которых способно обеспечить формирование ближнего и дальнего магнитного порядков. Такие системы, обладающие спиновым магнетизмом, могут служить модельными объектами при изучении магнетизма низкоразмерных магнетиков.

Проблема получения органических магнетиков связана в первую очередь с формированием полимерных структур с разорванными химическими связями молекул, на которых локализованы неспаренные электроны, ответственные за магнетизм полимеров. Для получения полимерных структур с дефектами химических связей используются разнообразные методы облучения, окисления и допирования (кислоты, иод, неорганические соли). Эти методы вызывают деструкцию молекулярной структуры полимеров, способствующую образованию

свободных радикалов и полиарадикалов. Важно при этом, чтобы полимер имел высокую плотность неспаренных спинов, обеспечивающую большую вероятность возникновения магнитоупорядоченного состояния в органическом магнетике. Обеспечение макроскопического магнетизма в таких соединениях — задача достаточно трудная, но чрезвычайно перспективная. Решение ее осложняется тем, что механизмы формирования подобных магнитных систем изучены недостаточно. Поэтому исследования полимеров, не содержащих магнитных ионов, должны способствовать установлению природы элементарных носителей магнетизма и закономерностей формирования магнитных свойств и магнитоупорядоченного состояния.

Одним из наиболее подходящих объектов для изучения молекулярного магнетизма являются полимеры, базирующиеся на полиароматических соединениях, таких как полианилин (ПАН) и родственные ему соединения. Они имеют сравнительно простое химическое строение, характеризуются высокой стабильностью полирадикалов, возникающих в результате деструкции молекулярной структуры, и плотной упаковкой макромолекул. К настоящему моменту разработаны методы получения полиароматических соединений, исследованы механизмы реакций, определены параметры переноса заряда и коэффициенты диффузии в органических проводниках данного типа [10]. В большинстве современных исследований основное внимание уделяется электрохимическим и электрофизическим свойствам этих перспективных полимеров, тогда как магнитные свойства их изучены недостаточно [11–14].

В связи с этим в настоящей работе исследованы магнитные свойства одного из представителей полиароматических соединений — допированного полианилина в широком интервале температур ($T = 300\text{--}5\text{ K}$) и магнитных полей ($H = 0\text{--}5\text{ T}$).

1. Экспериментальная техника

Полианилин был получен методом окислительной полимеризации анилина, взятого в виде сульфатной соли, в присутствии пероксодисульфата аммония в 0.5 М водном растворе серной кислоты при мольном соотношении мономер:окислитель 1:1. Синтез проводили при температуре 293 К в течение 24 ч. Полученный остаток отфильтровывали, промывали раствором серной кислоты, водой и ацетоном для удаления низкомолекулярных продуктов. Для получения основной формы ПАН (эмералдинового основания) осадок обрабатывали 5%-м раствором гидроксида аммония, многократно промывая на фильтре до получения бесцветного фильтрата. Полученный порошок сушили при температуре 393 К в течение 24 ч под вакуумом.

Допирование основной формы ПАН осуществлялось двумя путями: обработкой раствором сильной протонной кислоты и методом иодного легирования. В первом случае порошок эмералдинового основания выдерживали в растворе 0.5 М серной кислоты ($pH = 0$) в течение часа. Полученный продукт промывали водой и сушили в вакууме при температуре 393 К. Допирование ПАН иодом проводили из жидкой фазы, выдерживая эмералдиновое основание в насыщенном растворе иода в хлороформе в течение 15 min. Сушка образцов осуществлялась в условиях динамического вакуума при 393 К.

Синтезированные порошки были идентифицированы с помощью ИК-спектроскопии спрессованных с КВг образцов (спектрометр «Спектрод М-80»), рентгеноструктурного анализа (установка ДРОН-2, FeK_{α} -излучение), рентгеновского элементного микроанализа (микроанализатор «Комебакс») и термогравиметрии (дериватограф Q-1500 Д). Магнитные измерения выполнялись на базовом и допированном образцах ПАН. Для этого из синтезированного порошка были спрессованы под давлением 0.6 GPa образцы цилиндрической формы (диаметр 2 mm, длина 6 mm).

Измерения намагниченности и статической магнитной восприимчивости выполнены на СКВИД-магнетометре (Quantum Design, MPM5-5) при направлении магнитного поля вдоль оси образца. Образцы закреплялись на держателе из кварцевой нити.

2. Результаты и обсуждение

Измерения намагниченности были выполнены для следующих трех образцов: 1) недопированный ПАН (эмералдиновое основание); 2) ПАН, легированный серной кислотой (ПАН + H_2SO_4); 3) ПАН, легированный иодом (ПАН + I_2). Молекулярная структура полимеров, установленная согласно данным спектрального и элементарного анализа, приведена на рис. 1.

Как следует из полученных данных, кислотное допирование приводит к образованию сульфатной соли эмералдина и не сопровождается изменением числа электронов в сопряженной цепи полимера.

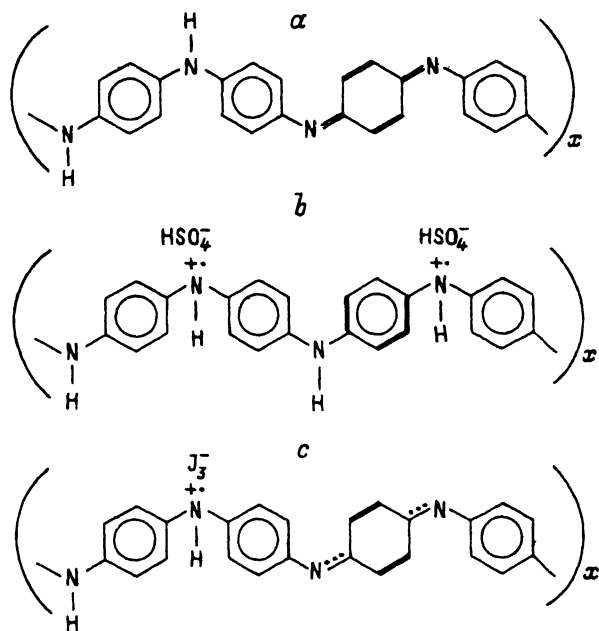


Рис. 1. Молекулярная структура полимеров ПАН (а), ПАН + H_2SO_4 (b) и ПАН + I_2 (с).

x — число звеньев в молекулярной цепочке.

Образование катион-радикальных дефектов (*p*-допирование) происходит вследствие протонирования кислотой иминного атома азота (иминный атом азота — это атом азота, образующий двойную связь) и уравновешивания возникшего заряда легирующими противоионами (в данном случае HSO_4^-). Концентрация замещающих ионов, или уровень допирования, составляет 50 mol.%. В случае акцепторного *p*-допирования иодом число электронов в полимерной цепи уменьшается за счет их акцептирования молекулами иода. Процесс сопровождается генерированием положительного заряда (дырки), компенсация которого осуществляется ионами иода, присутствующими в виде ассоциатов I_3^- . Уровень допирования иодом, по данным элементного анализа, составляет 2.6 mol.%.

Согласно данным рентгеновской дифракции, степень кристалличности ПАН с процессе кислотного допирования возрастает от 25 до 40–44% [14]. В то же время обработка раствором иода не приводит к росту структурного упорядочения материала.

В эксперименте измерялись полевая зависимость намагниченности $M(H)$ при различных температурах и температурная зависимость намагниченности $M(T)$ в полях $H = 100$ Ое и 5 кОе (только для образцов № 1 и 2).

На рис. 2 представлена экспериментальная зависимость $M(H)$ для образца № 1 в интервале температур $T = 300$ –5 К и в магнитном поле до 5 Т. Зависимости $M(H)$ для образцов № 2 и 3 в том же интервале температур имеют аналогичный характер и не приведены. Как видно из рис. 2, намагниченность при температурах $T \geq 80$ К отрицательна, что указывает на диамагнетизм. С понижением температуры парамагнетизм исследуемых полимеров возрастает. Характер поведения $M(H)$ при изменении температуры от 300 до 5 К указывает на суперпозицию диамагнитного и парамагнитного вкладов в намагниченность ПАН. Предполагая, что зависимость $M(H)$ при $T = 300$ К определяется главным образом изменением диамагнитной восприимчивости полимерной матрицы в магнитном поле, мы попытались разделить диа-

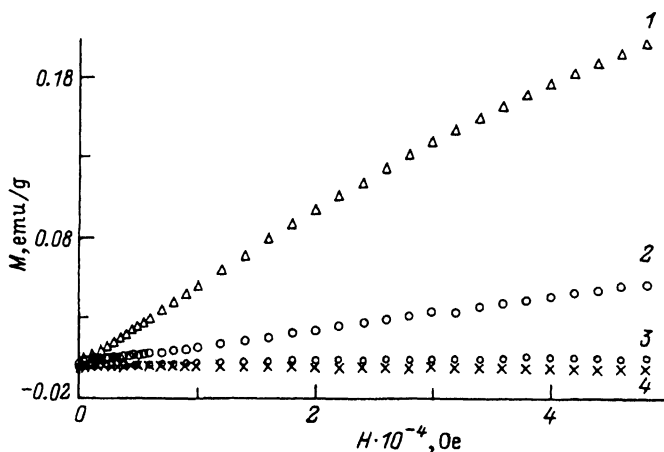


Рис. 2. Полевая зависимость намагниченности ПАН при различных температурах.

T (К): 1 — 5, 2 — 20, 3 — 80, 4 — 300.

магнитную и парамагнитную части намагниченности. Из зависимости $M(H)$, полученной для образцов № 1–3 при $T = 300$ К, диамагнетизм матрицы оценивался по наклону линейной части $M(H)$ в интервале полей 5–50 кОе.

В сильных магнитных полях диамагнитный вклад лучше всего аппроксимируется зависимостью

$$M_{\text{diam}} = M_0 + \chi_{\text{diam}}H,$$

где χ_{diam} — диамагнитная восприимчивость. Наличие постоянной M_0 , которая в сильных магнитных полях не существенна, может быть связано с аппаратурными погрешностями. При $T = 300$ К для образцов № 1–3 при минимальном среднеквадратичном отклонении получены следующие значения: 1) ПАН: $M_0 = 1.98 \cdot 10^{-4}$ emu/g, $\chi_{\text{diam}} = -2.54 \cdot 10^{-7}$ emu/gOe; 2) ПАН + H_2SO_4 : $M_0 = 1.79 \cdot 10^{-3}$ emu/g, $\chi_{\text{diam}} = -2.01 \cdot 10^{-7}$ emu/gOe; 3) ПАН + I_2 : $M_0 = 2.63 \cdot 10^{-3}$ emu/g, $\chi_{\text{diam}} = -1.73 \cdot 10^{-7}$ emu/gOe. Полученные значения χ_{diam} необходимо дополнить парамагнитным вкладом $-C/T$ при $T = 300$ К, где C — константа Кюри (см. далее). Это дает реальный диамагнитный вклад с учетом поправки на парамагнетизм.

Учитывая, что диамагнетизм матрицы не зависит от температуры, подобную процедуру разделения диа- и парамагнитных вкладов проводили при всех температурах. Для всех исследованных образцов зависимости $M(H)$ были скорректированы на величину диамагнетизма матрицы.

На рис. 3 представлены скорректированные зависимости $M(H)$ при температурах 300 и 5 К. Сравнение $M(H)$ трех указанных полимеров показывает, что намагниченность ПАН, допированного иодом, превышает намагниченность других полимеров в исследованном интервале полей и температур. Согласно рис. 2, намагниченность изученных полимерных образцов, достигая наибольшего значения, никаких признаков не только магнитоупорядоченного состояния, но и парамагнитного

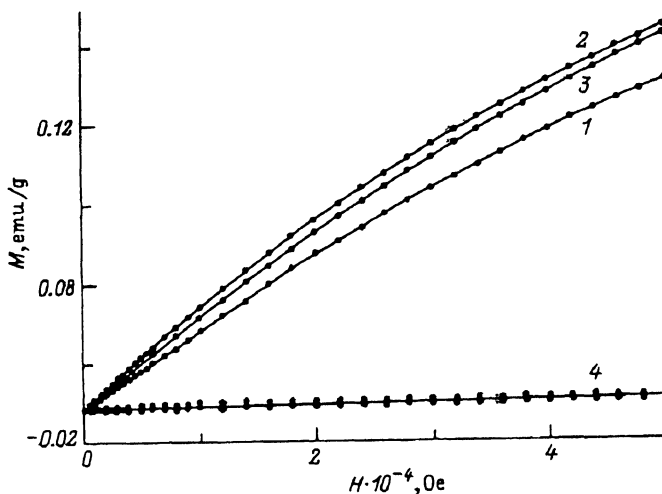


Рис. 3. Зависимость намагниченности $M(H)$ без вклада диамагнетизма матрицы для ПАН (1), ПАН + I_2 (2) и ПАН + H_2SO_4 (3) при $T = 5$ К. 4 — то же при температуре 300 К для всех образцов.

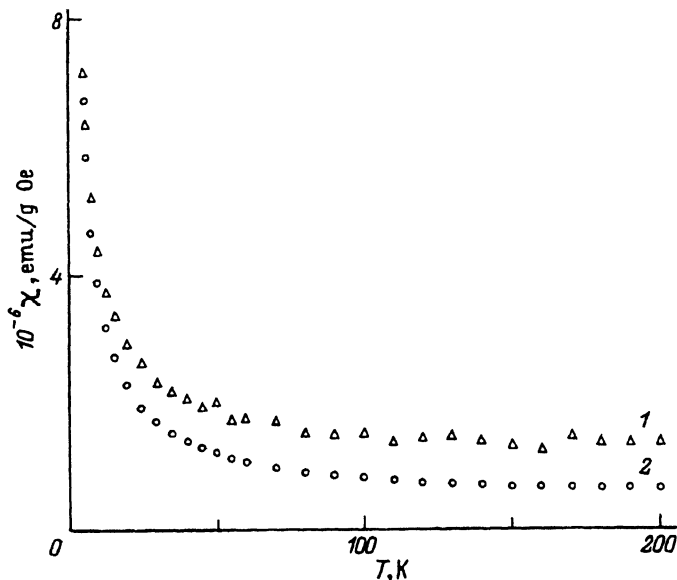


Рис. 4. Температурная зависимость восприимчивости ПАН + I₂ в магнитных полях 0.01 (1) и 0.5 Т (2).

насыщения не проявляет вплоть до $H = 5$ Т и $T = 5$ К (для ПАН, допированного H₂SO₄, даже до 3 К).

На рис. 4 показана температурная зависимость восприимчивости ПАН, допированного иодом, в магнитных полях $H = 0.01$ и 0.5 Т. Если в эмералдиновой форме ПАН влияние магнитного поля на изменение $\chi(T)$ слабо проявляется, то в образцах ПАН + I₂ восприимчивость уменьшается почти в 2 раза при $T = 200$ К. Причина уменьшения парамагнитной восприимчивости исследуемого полимера в магнитном поле H , вероятно, обусловлена усилением диамагнитных свойств с ростом H .

При описании магнитных свойств ПАН использовалась модель андерсоновской локализации в критической области перехода металл-диэлектрик [15,16], когда порог подвижности E_c электронов находится вблизи уровня Ферми E_F . Параметр E_c определяет границу, отделяющую локализованные состояния от зонных. Если параметр кулоновского отталкивания U ($U > 0$) двух электронов на узле значительно превышает их тепловую энергию T , т.е. температура $T \ll U$, то каждый узел является односпиновым. В этом случае реализуется парамагнетизм локализованных спинов, а восприимчивость подчиняется закону Кюри. Если $T \gg U$ и $E_c \cong E_F$, $E_c \gg U$, кинетическая энергия электронов велика и состояния имеют зонный характер (полная делокализация спинов) с независимой от температуры паулиевской восприимчивостью.

В общем случае восприимчивость в слабых полях имеет вид

$$\chi = \chi_0 + \frac{C}{T - \Theta}. \quad (1)$$

Параметр	$C \cdot 10^{-5}, \text{emuK/gOe}$	$\chi_0 \cdot 10^{-7}, \text{emu/gOe}$	Θ, K
ПАН	2.9	-3.5	-0.89
ПАН + H ₂ SO ₄	3.4	-0.7	-0.94
ПАН + I ₂	3.9	+1.3	-1.19

По зависимости (1) из условия минимума среднеквадратичного отклонения от экспериментальных данных по восприимчивости для $H = 5 \text{ kOe}$ получены значения парамагнитной температуры Θ , константы Кюри и постоянной χ_0 , представленные в таблице для трех образцов.

Из экспериментальных данных следует, что при $T > 200 \text{ K}$ восприимчивость практически не зависит от температуры. Для ПАН + I₂ обнаружен парамагнетизм Паули ($\chi_0 > 0$). Для ПАН + H₂SO₄ $\chi_0 < \chi_{\text{diam}}$, что указывает на присутствие парамагнитного вклада. В чистом ПАН парамагнитный вклад не наблюдается. Разница между χ_0 и χ_{diam} обусловлена наличием в χ_{diam} положительного температурного вклада Кюри C/T при $T = 300 \text{ K}$, в чем легко убедиться, используя значение константы C для ПАН из таблицы. Отметим также, что для всех трех образцов парамагнитные температуры отрицательны, т. е. обменные взаимодействия спинов являются антиферромагнитными. Для ПАН + I₂ обменное взаимодействие максимально.

Зная константы Кюри, легко определить число N_S парамагнитных спинов в единицах $1/g$ для трех образцов: ПАН — $4.7 \cdot 10^{19}$, ПАН + I₂ — $6.2 \cdot 10^{19}$, ПАН + H₂SO₄ — $5.5 \cdot 10^{19}$. Таким образом, с ростом степени допирования растет число спинов, которое является наибольшим для ПАН + I₂.

Отметим также, что по максимальному паулиевскому вкладу χ_0 для ПАН + I₂ легко оценить плотность состояний на уровне Ферми. Действительно, $\chi_0 = \frac{1}{2} \mu_B g^2 N(E_F)$, где $N(E_F)$ — плотность состояний на уровне Ферми. Подставляя χ_0 из таблицы, получаем для ПАН + I₂ значение $N(E_F) \approx 0.73 \text{ states/two rings} \cdot \text{eV}$, что соответствует числу состояний на два бензольных кольца молекулы в единицах $1/\text{eV}$. Это согласуется с результатом работы [15] и указывает на присутствие металлической фазы.

С учетом полученных параметров C , χ_0 и Θ построены теоретические полевые зависимости намагниченности $M(H)$ при различных температурах для образцов № 1–3 и проведено сравнение с экспериментом. Первоначально использовалась бриллюэновская функция для $M(H)$

$$M(H) = N_S g S \mu_B \left[\frac{2S+1}{2S} \text{cth} \left(\frac{2S+1}{2S} a \right) - \frac{1}{2S} \text{cth} \left(\frac{1}{2S} a \right) \right], \quad (2)$$

где $a = g S H \mu_B / k_B T$. При этом g -фактор равен двум, а спин $S = 1/2$.

На рис. 5 показаны зависимости $M(H) + M_{\text{diam}}$ при $T = 5 \text{ K}$ для ПАН + I₂ (вертикальный масштаб слева). Видно достаточно существенное различие эксперимента и теории. Аналогичная картина наблюдается для ПАН и ПАН + H₂SO₄.

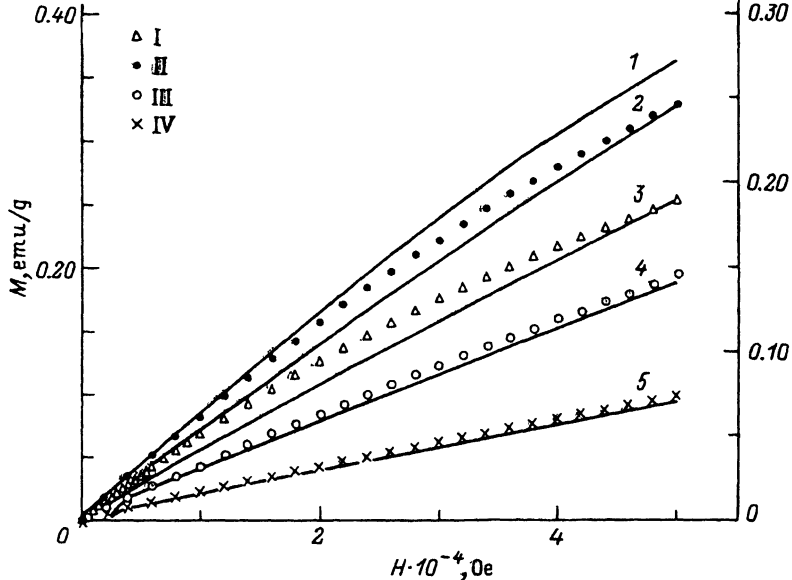


Рис. 5. Экспериментальная (I) и теоретическая (сплошные линии) зависимости $M(H)$.

При $T = 5$ К для ПАН + I_2 без учета (1) и с учетом (2) эффективного обменного поля (вертикальный масштаб — слева). Сравнение экспериментальной (II, III, IV) и теоретической (сплошные линии) полевых зависимостей намагниченности для ПАН + H_2SO_4 при температурах $T = 5$ (3), 10 (4) и 20 К (5) соответственно (вертикальный масштаб — справа).

Далее принималось во внимание наличие эффективного обменного взаимодействия, так как для всех соединений парамагнитные температуры не равны нулю. С учетом сказанного перенормируем внешнее магнитное поле \vec{H} в (2) на величину

$$\vec{H} = H + 2J(O)M(H). \quad (3)$$

Учитывая связь парамагнитной температуры Θ с параметром обмена $J(O)$, имеем $\Theta = \frac{2}{3}S(S+1)J(O)$. Для $S = 1/2$ $4\Theta = 2J(O)$. Подставляя в (3) параметр Θ и в (2) вместо H эффективное поле \vec{H} , на основе данных таблицы можно получить теоретические полевые зависимости намагниченности для всех образцов.

В качестве примера на рис. 5 приведены результаты численного расчета $M(H) + M_{\text{diam}}$ для ПАН + H_2SO_4 при $T = 5, 10$ и 20 К соответственно. Наблюдается достаточно хорошее соответствие эксперимента и теории. Некоторое отличие обусловлено, по-видимому, пренебрежением при низких температурах даулиевским вкладом. При высоких температурах наиболее существенным вкладом в сильных магнитных полях является диамагнетизм, связанный с деформацией синглетных локализованных состояний электронных оболочек. Аналогичные результаты получены для всех исследованных ПАН.

Таким образом, в результате проведенных исследований допированного полианилина определены температурные области, в которых

доминируют парамагнитный и диамагнитный вклады в намагниченность. В полианилине, допированном иодом, обнаружена максимальная концентрация неспаренных спинов. Поэтому свойства указанного образца в слабых магнитных полях и при высоких температурах наиболее характерны для паулиевского парамагнетика. Диамагнетизм становится преобладающим в достаточно сильных магнитных полях. Парамагнетизм локализованных спинов наблюдается при низких температурах, когда реализуется режим андерсоновской локализации. Определены величины парамагнитных температур исследуемых образцов. В данных парамагнетиках установлен антиферромагнитный характер обменных взаимодействий.

Список литературы

- [1] Miller J.S. *Adv. Mater.* **4**, 4, 298 (1992).
- [2] Miller J.S. *Adv. Mater.* **4**, 6, 435 (1992).
- [3] Wan M., Wang H., Zhao J. *J. Magn. Magn. Mater.* **104**, 2096 (1992).
- [4] Wan M., Zhang C., Li C. *Solid State Commun.* **87**, 379 (1993).
- [5] Овчинников А.А. *ДАН СССР* **236**, 928 (1977).
- [6] Бучаченко А.Л. *ДАН СССР* **244**, 1146 (1979).
- [7] Бучаченко А.Л., Кожухарь А.Ю., Прохоров А.Д. *ФНТ* **4**, 808 (1978).
- [8] Тейтельбаум Г.Б., Харакшьян Э.Г., Хлебников С.Я., Зенин А.Г. *Письма в ЖЭТФ* **34**, 11, 579 (1991).
- [9] Dulog L., Wang W. *Adv. Mater.* **4**, 5, 349 (1992).
- [10] Ковальчук Е.П., Аксиментьева Е.И., Томилов А.П. *МФ* (1991). 222 с.
- [11] Ginger J.M., Richer A.F., MacDiarmid A.G., Epstein A.J. *Solid State Commun.* **63**, 97 (1987).
- [12] Tinaka J., Mashita N., Mizoguchi K., Kume K. *Synth. Met.* **29**, E175 (1989).
- [13] Langer S.I. *J. Mol. Electron.* **5**, 103 (1989).
- [14] Aksyumentyeva O.I., Artym V.T., Melnik O.I., Plushnina T.A. *Acta Phys. Pol. A* **85**, 1, 237 (1994).
- [15] Sariciftci N.S., Heeger A.J. *Phys. Rev.* **B49**, 9, 5988 (1994).
- [16] Kamimura H. *Phil. Mag.* **B 42**, 6, 763 (1980).