

Спиновый обмен в допированном йодом полидиацетилене

© М.К. Керимов

Сектор радиационных исследований Академии наук Азербайджана,
370143 Баку, Азербайджан

E-mail: rad@dcacs.ab.az

(Поступила в Редакцию 18 января 1999 г.)

Показано, что наблюдаемая трансформация спектра ЭПР в пленках полидиацетилена при допировании йодом согласуется с механизмом обменного взаимодействия между спиновыми системами локализованных парамагнитных центров (S) и поляронных состояний (P), посредством которых осуществляется перенос носителей тока. Полученные при этом данные указывают на транспорт носителей в виде некоррелированных прыжков с вероятностью, определяемой временем жизни обменно-связанной (S - P) пары.

Одной из характерных особенностей органических полупроводников на основе полимеров с сопряженными кратными связями является отчетливая взаимосвязь между электропроводностью и их парамагнетизмом [1]. При этом механизмы такой взаимосвязи и взаимного влияния между системами носителей тока и парамагнитных центров (ПЦ) остаются до конца не выясненными. Так, если существующие механизмы на основе солитонных или полярон-биполяронных представлений позволяют качественно интерпретировать коррелированные изменения концентрации ПЦ и электрической проводимости, например при допировании полимера донорными или акцепторными примесями, то они оказываются несостоятельными в объяснении наблюдаемых при этом изменений в спектрах ЭПР исследуемого материала.

Для выяснения механизма этих изменений нами исследовались спектры ЭПР и электропроводность пленок растворимого полидиацетилена-полидифенилдиацилена (ПДФДА) в процессе допирования *in situ* молекулами йода. Допирование осуществлялось непосредственно в резонаторе спектрометра ЭПР РЭ-1306 с одновременной регистрацией сигнала ЭПР и электрического сопротивления образца. Кроме того, исследовалась зависимость сопротивления полимера от напряженности постоянного магнитного поля, используемого в ЭПР.

На рис. 1 приведены зависимости амплитуды сигнала ЭПР и электропроводности ПДФДА от продолжительности йодирования при комнатной температуре. Видно, что концентрация ПЦ монотонно возрастает, тогда как электропроводность стабилизируется после шестичасового допирования. Причем если проводимость увеличивается на 7 порядков величины, то концентрация ПЦ возрастает всего в 5 раз, достигая значения $3.5 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$. Одновременно наблюдается трансформация сигнала ЭПР от исходной линии смешанной формы с $g = 2.0035$ и шириной $\Delta H_{pp} = 0.8 \text{ mT}$ до более узкой линии в форме лоренциана с $g = 2.0027$ и $\Delta H_{pp} = 0.4 \text{ mT}$ (рис. 2). При этом образцы проявляют зависимость электрического сопротивления от величины внешнего магнитного поля, как показано на рис. 3. Такая зависимость является характерной для процесса с участием пар парамагнитных частиц, скорость которого зависит от взаимной ориента-

ции спинов этих частиц [2]. В работах [3,4] показано, что эффект магнитного поля в проводимости обусловлен спинзависимым переносом носителей тока по системе локализованных ПЦ и характером синглет-триплетной эволюции спинов в парах под действием магнитного поля.

Наблюдаемые изменения положения, ширины и формы линии ЭПР в процессе допирования ПДФДА молекулами йода, а также магниточувствительность электрического сопротивления полимера свидетельствуют о наличии взаимного влияния между ПЦ и носителями тока, которое находит объяснение, если рассматривать спины ПЦ и носителей тока как динамически связанную спиновую систему. Причем такая связь осуществляется путем обменных взаимодействий спинов ПЦ и носителей тока.

Известно, что в полисопряженных полимерах при захвате электрона акцепторной примесью (I_2) образуются положительно заряженные поляронные состояния (P), обладающие спином $1/2$, посредством которых осуществляется транспорт носителей заряда [5]. При движении

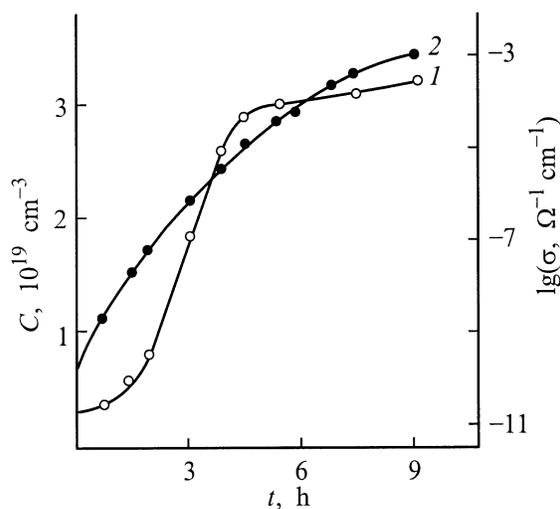


Рис. 1. Зависимости электропроводности (1) и концентрации спинов (2) от продолжительности допирования ПДФДА молекулами йода.

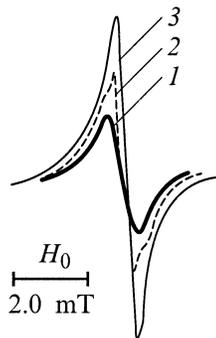


Рис. 2. Спектры ЭПР исходного (1) и допированного в течение 2 (2) и 8 (3) часов образцов ПДФДА.

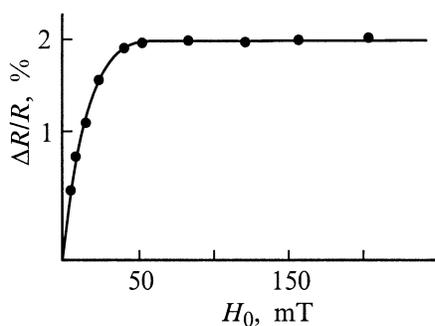


Рис. 3. Зависимость относительного изменения электрического сопротивления ПДФДА от напряженности магнитного поля.

по локализованным состояниям, в том числе по системе ПЦ (S), поляроны вступают с последними в бимолекулярные процессы спинового обмена ($S + P$). При этом в зависимости от соотношения между скоростью обмена и разностью резонансных частот спинов взаимодействующих партнеров спиновый обмен вызывает качественно различные изменения в спектрах ЭПР частицы, за которой ведется наблюдение [6].

Так, если частота обмена превышает среднеквадратичное отклонение частоты ЭПР от среднего значения ω_0 : $\omega_e > \sqrt{\langle \Delta\omega^2 \rangle}$ (быстрый обмен), то наблюдается эффект обменного сужения линии ЭПР, и спектр поглощения приобретает лоренцевую форму [7]

$$g(\omega) = \frac{T_2^{-1} + \langle \Delta\omega^2 \rangle / \omega_e}{(\omega - \omega_0)^2 + (T_2^{-1} + \langle \Delta\omega^2 \rangle / \omega_e)^2}, \quad (1)$$

где T_2^{-1} — скорость поперечной релаксации спинов.

Из выражения (1) следует, что с ростом частоты обмена ширина линии ЭПР должна уменьшаться. Поскольку в соответствии с теорией парных столкновений частота обмена пропорциональна концентрации сталкивающихся спинов C : $\omega_e = kC$, то выражение (1) описывает также зависимость ширины линии от концентрации парамагнитных частиц. А именно ширина линии ЭПР должна

уменьшаться с ростом концентрации спинов как

$$\Delta\omega_e = \frac{\langle \Delta\omega^2 \rangle}{kC}. \quad (2)$$

Замечательно, что обменное взаимодействие спинов обуславливает также сдвиг резонансной частоты ПЦ, что следует из решения кинетических уравнений процесса спинового обмена между парамагнитными системами с различными зеемановскими частотами. С использованием спин-гамильтонианов зеемановского взаимодействия с магнитным полем спинов s_S и s_P , а также спин-гамильтониана обменного взаимодействия в [6] показано, что в результате обменного взаимодействия резонансная частота исследуемых спинов s_S будет не ω_S , а

$$\omega_S - \frac{1}{2}\tau_c kC(\omega_P - \omega_S), \quad (3)$$

где τ_c — средняя продолжительность столкновения спинов s_S и s_P . Следовательно, сдвиг частоты резонанса, как и в случае с обменным сужением, происходит линейно по концентрации спинов.

Таким образом, наблюдаемые изменения в спектре ЭПР ПДФДА при допировании молекулами йода находят качественное объяснение на основе механизма обменного взаимодействия между спиновыми системами локализованных поляронов и ПЦ полимера. Кроме того, предлагаемый механизм позволяет определить ряд важных параметров, характеризующих это взаимодействие, сравнение которых с теоретическими оценками может свидетельствовать о справедливости данного подхода.

В частности, из соотношения (2) по концентрационной зависимости ширины линии ЭПР можно найти значения константы скорости спинового обмена и радиуса обменного взаимодействия. Так, переходя от измерения ширины линии в единицах частоты к измерению в единицах магнитной индукции и учитывая, что $\langle \Delta\omega^2 \rangle = \sum_i I_i(I_i + 1)a_i^2/3$, где a_i — константа СТС от i -го ядра, I_i — спин этого ядра, выражение (2) можно переписать как [7]

$$\delta(\Delta H_{pp}) = 3.39 \cdot 10^6 g \sum_i I_i(I_i + 1) \frac{a_i^2}{kC}. \quad (4)$$

Исходя из структуры ПДФДА, в которой неспаренный электрон одинаково распределен по протонам фенильного кольца, константа СТС с которыми $a_i = 0.38mT$, по величине сужения линии ЭПР $\delta(\Delta H_{pp}) = 0.4mT$ находим для константы спинового обмена

$$k = 2.6 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}.$$

Согласно механизму парных столкновений, в модели непрерывной диффузии эффективная константа скорости обмена связана с обменным радиусом r_{ex} соотношением

$$k = 4\pi r_{ex} D, \quad (5)$$

где D — сумма коэффициентов диффузии партнеров по столкновению $D = D_P + D_S$. Поскольку $D_P \gg D_S$, то

константа k практически будет определяться подвижностью носителей тока, которая связана с коэффициентом диффузии D_p соотношением

$$D_p = \mu \frac{kT}{e}. \quad (6)$$

Следовательно, из (5) и (6) находим

$$r_{ex} = \frac{ke}{4\pi\mu kT}. \quad (7)$$

Для ПДФДА величина подвижности носителей $\mu = 3 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{Vs}$. Отсюда для радиуса обменного взаимодействия между ПЦ и носителями находим $r_{ex} = 2.7 \cdot 10^{-7} \text{ cm}$.

Поскольку именно спиновый обмен является механизмом, обеспечивающим синглет-триплетную эволюцию спинов в парах ($S \dots P$) под действием внешних или внутренних магнитных полей, то совершенно очевидно, что эффективность эволюции будет определяться величиной времени жизни обменно-связанной пары τ : оно должно быть достаточным, чтобы эволюция успела произойти, но должно быть при этом меньше времени релаксации спинов T_1 , чтобы спиновые состояния не достигли равновероятного заселения. Для полимеров с сопряженными кратными связями это условие сводится к временному интервалу $10^{-9} < \tau < 10^{-7} \text{ s}$.

В соответствии с теорией броуновского движения

$$\tau = \frac{r_{ex}^2 e}{6\mu kT}.$$

Откуда после подстановки значений r_{ex} , μ при $T = 300 \text{ K}$ получаем $\tau = 1.6 \cdot 10^{-8} \text{ s}$, что находится в пределах указанного интервала, обеспечивая наблюдаемый магнитный спиновый эффект в электрической проводимости ПДФДА.

Интересно отметить, что величина средней продолжительности контакта спинов τ_c , рассчитанная по сдвигу сигнала ЭПР согласно (3), составляет $2 \cdot 10^{-8} \text{ s}$, что очень близко к значению τ . По-видимому, столь близкие значения τ_c и τ свидетельствуют о том, что продолжительность контакта спинов фактически определяется временем диффузионного прохождение носителя области обменного взаимодействия. С другой стороны, совпадение этого времени с временем жизни ($S-P$)-пар может быть связано с тем, что диффузия поляронов происходит крупными скачками, так что они попадают в область взаимодействия или покидают ее в результате одного скачка. Данное предположение находится в соответствии с установленным механизмом переноса носителей тока в полидиацетиленах в виде последовательности некоррелированных перескоков полярона по локализованным состояниям [5], если считать вероятность прыжка $\sim \tau_c^{-1}$.

Таким образом, рассмотрение взаимодействия локализованных ПЦ с носителями тока в йодированных образцах ПДФДА с позиций механизма спинового обмена позволяет не только качественно интерпретировать

наблюдаемые изменения в спектрах ЭПР, но и определить ряд кинетических параметров, которые согласуются с экспериментальными предпосылками, описывающими перенос носителей тока в полимере.

Очевидно, дополнительным аргументом в пользу рассмотренного механизма могли бы послужить исследования влияния температуры и напряженности электрического поля на характер взаимодействия между ПЦ и носителями тока в полимере. Мы надеемся, что этим вопросам будет посвящено наше следующее сообщение.

Автор выражает благодарность И.Д. Ахмедову за предоставленные образцы ПДФДА и Э.З. Алиеву за проведение некоторых измерений ЭПР.

Список литературы

- [1] Н.А. Бах, А.В. Ванников, А.Д. Гришина. Электропроводность и парамагнетизм полимерных полупроводников. Наука, М. (1971). 136 с.
- [2] Я.Б. Зельдович, А.Л. Бучаченко, Е.Л. Франкевич. УФН **155**, 1, 3 (1988).
- [3] Е.Л. Франкевич, А.И. Приступа, В.М. Кобрянский. Письма в ЖЭТФ **40**, 1, 13 (1984).
- [4] E.L. Frankevich, D.I. Kadyrov, I.A. Sokolik, A.I. Pristupa, V.M. Kobryanskii, N.Y. Zurabyan. Phys. Stat. Sol. **132**, 1, 283 (1985).
- [5] N.A. Cade, B. Movaghar, J. Phys. C. Solid State Phys. **16**, 3, 539 (1983).
- [6] К.И. Замаараев, Ю.Н. Молин, К.М. Салихов. Спиновый обмен. Наука, Новосибирск (1977). 320 с.
- [7] P.W. Anderson, P.R. Weiss. Rev. Mod. Phys. **25**, 1, 269 (1953).