

05.2;06

Сверхтонкая структура магниторезонансной электрической проводимости легированного полидиацетилена

© М.К. Керимов, Э.З. Алиев

Отдел радиационных исследований АН Азербайджана, Баку

*Поступило в Редакцию 17 марта 1997 г.**В окончательной редакции 10 апреля 1999 г.*

Обнаружен магнитный резонанс со сверхтонкой структурой, детектируемый по электрической проводимости в легированных йодом пленках полидиацетилена, который обусловлен переходами между зеемановскими уровнями в спин-зависимом переносе носителей заряда по системе локализованных парамагнитных центров.

Характерный для большинства органических полупроводников парамагнетизм вместе с электрической проводимостью, которую путем легирования можно изменять в пределах до 12 порядков величины, создают благоприятные условия для выявления взаимосвязи между системами парамагнитных центров и носителей заряда.

Такая взаимосвязь осуществляется, в частности, в результате прыжкового переноса носителей по локализованным состояниям, в том числе и по парамагнитным, и проявляется в виде уменьшения электропроводности под действием постоянного магнитного поля [1–3]. В [4] впервые наблюдался магнитный резонанс, регистрируемый в полиацетиленах по изменению электрической проводимости, который был интерпретирован как изменение вероятности прыжка носителя в полярон-солитонной паре при совместном действии постоянного и переменного магнитных полей.

В настоящем сообщении представлены данные о впервые обнаруженной сверхтонкой структуре магнитного резонанса, детектируемого по проводимости легированного йодом полидиацетилена. Показано, что эффект имеет общий характер без привлечения солитон-поляронных

представлений и позволяет определить некоторые количественные характеристики транспорта носителей заряда.

Исследовались пленки полидифенилдиацетилена (ПДА), полученные поливом из раствора в хлороформе на кварцевые пластинки с медными электродами высотой 10 мм и с зазором 0.1 мм. После вакуумной просушки производилось легирование пленок йодом при комнатной температуре путем диффузии из паров до концентрации $2.0 \cdot 10^{19} \text{ g}^{-1}$. В результате легирования проводимость образцов увеличивалась от $1.4 \cdot 10^{-11}$ до $6.0 \cdot 10^{-4} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$, а концентрация спинов после легирования составляла $1.5 \cdot 10^{19} \text{ g}^{-1}$.

В режиме регистрации ЭПР производилось измерение проводимости пленок по детектированию на частоте модуляции 100 кГц падения напряжения на нагрузочном сопротивлении, находящемся вне магнитных полей. Напряжение, подаваемое на образец составляло $1 \div 100 \text{ V}$.

Зависимость относительного изменения проводимости пленки ПДА от напряженности магнитного поля имеет вид кривой с насыщением, подробно описанной ранее [1–3], отличаясь от известных лишь тем, что с ростом магнитного поля участок, соответствующий насыщению, обнаруживает слабое увеличение до достижения предельной величины в области $H_b \simeq 4 \text{ kOe}$. Кроме того, в области $H = 3.3 \text{ kOe}$ наблюдалось резонансное увеличение проводимости образца в виде максимума с шириной на полувысоте $\Delta H_{1/2} = 12 \text{ Oe}$.

На рис. 1 приведены спектры резонансного изменения проводимости ПДА, полученные при амплитуде микроволнового магнитного поля 0.3 Oe и при различных значениях электрического поля на образце. Видно, что резонансное повышение проводимости имеет отчетливую сверхтонкую структуру в виде трехкомпонентного спектра, который может быть представлен как суперпозиция синглета с g -фактором $g_1 = 2.0027$ и дублета с $g_2 = 2.0035$ и константой сверхтонкого расщепления $a = 12 \text{ Oe}$.

Для объяснения влияния магнитных полей на электропроводность легированного ПДА примем предложенную в [1–4] схему прыжкового транспорта носителей заряда по системе спинов

$${}^{1,3}[\dot{h}^+ + \dot{R}] \rightarrow '[h^0 + R^+], \quad (1)$$

где \dot{R} и R^+ — нейтральный парамагнитный и соответствующий ему заряженный бесспиновый дефект структуры; \dot{h}^+ — дырка, образующаяся

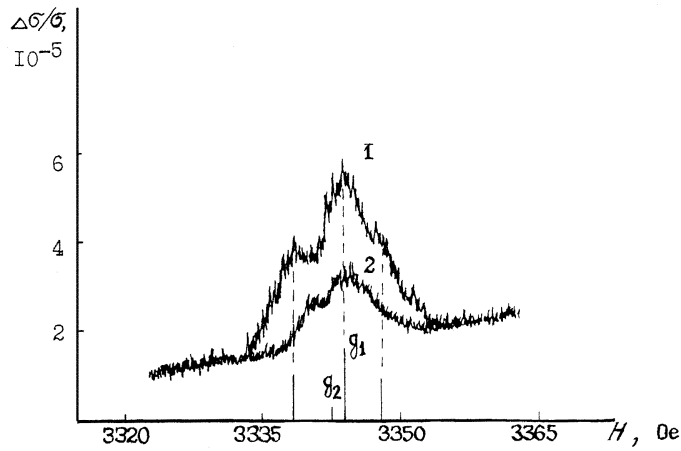


Рис. 1. Спектры резонансного изменения электрической проводимости легированного ПДА при различных напряженностях электрического поля: 1 — $E = 1 \cdot 10^2$ V/cm; 2 — $E = 6 \cdot 10^3$ V/cm.

при захвате электрона акцептором (йодом); h^0 — нейтральный диамагнитный узел полимерной цепи. Магниточувствительность процесса (1) обусловлена различием спиновых состояний реагирующих частиц в правой и левой частях реакции, при котором частота прыжков заряда будет зависеть от эффективности смешивания магнитным полем синглетных S и триплетных $T_{0,\pm}$ состояний в парах ($\dot{h}^+ \dots \dot{R}$).

Действие СВЧ магнитного поля вызывает резонансные переходы между смешанным $S - T_0$ -уровнем и T_{\pm} -уровнями, что приводит к связыванию всех уровней спиновой системы и обеспечивает эффективный выход на синглетный канал для прыжка носителя. Таким образом, под действием СВЧ поля происходит уменьшение времени жизни пар ($\dot{h}^+ \dots \dot{R}$) и, как следствие — резонансное повышение проводимости полимера.

Наблюдаемый спектр проводимости соответствует разрешенным переходам между магнитными спиновыми уровнями парамагнитных партнеров в парах при наличии магнитного ядра со спином $1/2$ в структуре одного из партнеров.

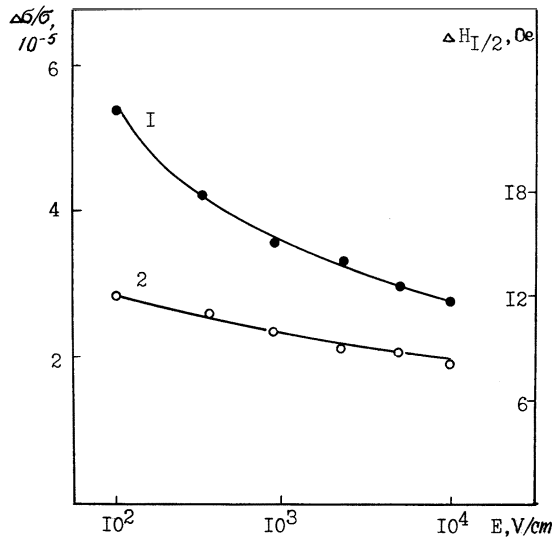


Рис. 2. Зависимость амплитуды (1) и ширины (2) спектра резонансного изменения проводимости ПДА от напряженности электрического поля.

Нерезонансное повышение проводимости с ростом H , по-видимому, обусловлено так называемым Δg -механизмом, при котором из-за разности зеемановских частот прецессии спинов \hbar^+ и \dot{R} магнитное поле смешивает S и T_0 состояния с частотой $\omega_{ST_0} = |g_2 - g_1|\beta H/2\hbar$ и тем самым увеличивает частоту прыжков носителя τ^{-1} с ростом H . Для эффективного $S - T_0$ смешивания должно соблюдаться условие $T_1^{-1} < \tau^{-1} < \omega_{ST_0}$ (T_1^{-1} — скорость спиновой релаксации), определяющее величину магнитного поля, при котором достигается насыщение эффекта $H_B \gtrsim 2\hbar/\Delta g\beta T$, [5]. Подставив найденные для ПДА значения $\Delta g = 8 \cdot 10^{-4}$ и $T_1 = 0.8 \cdot 10^{-7}$ s находим $H_B \gtrsim 4.6 \cdot 10^3$ Oe, что близко к наблюдаемой экспериментально величине H_B . При этом, максимальная величина эффекта не превышала $3 \cdot 10^{-4}$.

По ширине индивидуальной спектральной линии δH можно оценить время оседлой жизни носителя заряда $\tau_0 \simeq \hbar/g\beta\delta H \simeq 2 \cdot 10^{-8}$ s. Полученная величина τ_0 позволяет произвести оценку подвижности носителей $\mu \simeq e\bar{l}^2/6kT\tau_0$, где \bar{l}^2 — среднеквадратичная длина прыжка.

Приняв характерное для полимеров значение $\bar{l} \simeq 30\text{\AA}$, найдем, что $\mu \simeq 3 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ достаточно близко к величине подвижности, полученному из независимых экспериментов.

Интересно, что увеличение напряженности электрического поля на образце приводило к сужению резонансной линии и уменьшению ее интенсивности, свидетельствующими о сокращении длительности контакта носителя с парамагнитным центром (рис. 2), что может быть связано с увеличением частоты прыжков носителей с ростом электрического поля.

Список литературы

- [1] Франкевич Е.Л. и др. // Письма в ЖЭТФ. 1982. Т. 36. В. 11. С. 401–404.
- [2] Франкевич Е.Л. и др. // Хим. физика. 1983. Т. 2. № 12. С. 1642–1651.
- [3] Frankevich E.L. et al. // Phys. Stat. Sol. 1985. V. 132. N 1. P. 283–287.
- [4] Франкевич Е.Л., Приступа А.И., Кобрянский В.М. // Письма в ЖЭТФ. 1984. Т. 40. В. 1. С. 13–15.
- [5] Зельдович Я.Б., Бучаченко А.Л., Франкевич Е.Л. // УФН. 1988. Т. 155. В. 1. С. 3–45.