

УДК 678.01:53+678.76

**РАЗЛИЧНЫЕ ТИПЫ ПАРАМАГНИТНЫХ ЦЕНТРОВ
В ПОЛИМЕРАХ С СОПРЯЖЕННЫМИ СВЯЗЯМИ**

В. А. Бендерский, Л. А. Блюменфельд, А. И. Приступа

Сигналы ЭПР в органических полупроводниках с низкой проводимостью обусловлены примесными центрами [1]. С ростом проводимости, когда ширина запрещенной зоны уменьшается до 0,1—0,3 эв, появляется возможность наблюдать сигналы ЭПР свободных носителей. Эти изменения природы неспаренных электронов проявляются в спектрах ЭПР. Примесные парамагнитные центры дают одиночные линии шириной 5—15 э с неразрешенной сверхтонкой структурой, для которых характерен эффект насыщения. Узкие линии свободных носителей (0,5—2 э) имеют лоренцовую форму и, как правило, их интенсивность уменьшается под действием кислорода [2, 3]. Естественно, что с уменьшением ширины запрещенной зоны изменяются свойства примесных центров и относительные концентрации центров различной природы. Эти центры, однако, дают накладывающиеся линии ЭПР, и их не удается разделить обычными методами, что необходимо в первую очередь, чтобы выяснить их роль в процессе проводимости.

В данной работе на примере полифенилацетиленов, исследованных в двух предыдущих публикациях [4, 5], и продуктов их термообработки показано, что сигналы ЭПР различных примесных центров могут быть разделены, пользуясь различием их факторов насыщения. В первом разделе кратко изложена теория эффекта насыщения при высокочастотной магнитной модуляции. Более подробно этот вопрос рассмотрен в [6—8].

Насыщение в спектрах ЭПР при высокочастотной модуляции. Условия наблюдения сигнала ЭПР в условиях насыщения определяются соотношением между временем прохождения через резонанс (t_1)

$$t_1 = \frac{\Delta H_{\frac{1}{2}}}{dH/dt}, \quad (1)$$

временем перехода между зеемановскими уровнями (t_2), определяемым шириной линии

$$t_2 = \frac{1}{\gamma \Delta H_{\frac{1}{2}}} \quad (2)$$

и средним временем релаксации $(T_1 T_2)^{\frac{1}{2}}$. При модуляции магнитного поля

$$H = \left(\frac{dH}{dt} \right)_0 t + H_m \sin \omega_m t, \quad (3)$$

где — $\omega_m H_m \gg (dH/dt)_0$; t_1 определяется параметрами модуляции

$$t_1 = \frac{\Delta H_{\frac{1}{2}}}{\omega_m H_m}. \quad (1')$$

При $t_1 \gg t_2$ имеет место адиабатическое прохождение, когда магнитное поле уменьшается настолько медленно, что вектор намагниченности адиабатически следует за ним. Соотношение между t_1 и $(T_1 T_2)^{1/2}$ характеризует скорость прохождения. При $t_1 \ll (T_1 T_2)^{1/2}$ за время прохождения спин-система не успевает передать энергию в решетку (быстрое прохождение). В противоположном случае спин-система в любой момент времени находится в равновесии с решеткой (медленное прохождение). Условия медленного прохождения имеют вид:

$$\frac{\Delta H_{1/2}}{H_m \omega_m} \gg \frac{1}{\gamma \Delta H_{1/2}}, \quad \frac{\Delta H_{1/2}}{H_m \omega_m} \gg (T_1 T_2)^{1/2}. \quad (4)$$

Для линий лоренцовой формы стационарное решение уравнений Блоха:

$$\chi'' = \frac{1}{2} \chi_0 \omega_0 T_2 [1 + \gamma^2 H_1^2 T_1 T_2 + (H - H_0)^2 T_2^2]^{-1} \quad (5)$$

и насыщение наблюдается при

$$(T_1 T_2)^{1/2} \geq (\gamma H_1)^{-1}. \quad (6)$$

Уравнения (4) выполняются только при низких частотах модуляции. Повышение частоты приводит к тому, что быстро сужается область значений T_1 , в которой насыщение происходит в условиях медленного прохождения. При значениях параметров, характеризующих стандартные спектрометры ($\omega_m = 6 \cdot 10^6$ рад/сек, $P = 10^{-5} - 10^{-2}$ ет, $Q = 10^4$, $H_m = 0 - 5$ э, $H_1 \leq 1$ э), условия (4) и (6) вообще не реализуются одновременно для линий с шириной больше 1–2 э, т. е. насыщение однородно уширенных линий в этом случае не должно наблюдаться. Для узких линий, например индивидуальных спин-пакетов, согласно уравнению (5) при $(\gamma H_1)^{-1} < T_1 T_2^{1/2}$ их ширина определяется не взаимодействием спинов, а амплитудой микроволнового поля H_1 . При этом уравнение (4) заменяется соотношением

$$1 / \gamma H_1 \ll (T_1 T_2)^{1/2} \ll H_1 / H_m \omega_m, \quad (4')$$

которое также не выполняется при указанных условиях наблюдения. При адиабатическом быстром прохождении

$$\gamma H_1^2 \gg \omega_m H_m, \quad H_1 / H_m \omega_m \ll (T_1 T_2)^{1/2} \quad (7)$$

потеря намагниченности за счет релаксации мала, и сигнал поглощения равен нулю. С ростом H_m адиабатичность нарушается, и появляется сигнал поглощения, отвечающий быстрому неадиабатическому прохождению,

$$H_m \omega_m \geq \gamma H_1^2, \quad (8)$$

когда вектор намагниченности не успевает переворачиваться за время прохождения, а совершают лишь колебательное движение относительно равновесного положения в поле H_0 с частотой ω_m . При быстром адиабатическом прохождении сигнал дисперсии (χ') максимален, так что наблюдаемый сигнал на выходе спектрометра при неточной настройке клистрона на частоту резонатора представляет наложение колоколообразного сигнала дисперсии и сигнала поглощения. Это приводит к искажению формы линий насыщающихся образцов при малых амплитудах модуляции. При нарушении адиабатичности сигнал поглощения растет, а сигнал дисперсии уменьшается, и форма линии принимает обычный вид. Такие искажения формы описаны в нашем предыдущем сообщении [4]. Таким образом, при высокочастотной модуляции насыщение однородно уширенных линий ($\Delta H_{1/2} > H_1$) не может наблюдаться, и обнаружение эффекта насыщения указывает на наличие неоднородного уширения. Наиболее частым случаем прохождения является быстрое неадиабатическое.

При быстром прохождении и фазовом детектировании фактор насыщения неоднородно уширенной линии, как и при медленном прохождении равен:

$$Z = \left(1 + \frac{1}{4} \pi \gamma^2 H_1^2 T_1 T_2^* \right)^{-1/2} \omega_m T_1 \geqslant 1. \quad (9)$$

Методика измерений

В соответствии с поставленной задачей был сконструирован спектрометр ЭПР с магнитной модуляцией (1 мГц), позволяющий работать в диапазоне мощностей от $5 \cdot 10^{-8}$ до $2 \cdot 10^{-2}$ вт. Остальная аппаратура описана в [4]. Термообработка полимеров проводилась в вакууме $5 \cdot 10^{-6}$ тор.

Результаты измерений

Наряду с линиями ЭПР, обнаруженными ранее в полифенилацетилене (сигнал I), при уровнях мощности ниже $5 \cdot 10^{-5}$ вт отчетливо проявляется новая линия (II) с шириной между точками максимального наклона около 16 э. Относительная амплитуда этого сигнала, по сравнению

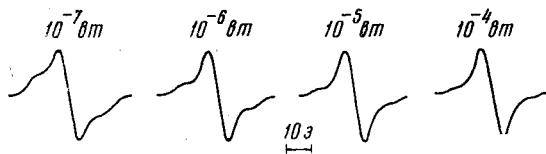


Рис. 1. Сигналы ЭПР двух различных типов парамагнитных центров в полифенилацетилене в зависимости от уровня падающей СВЧ мощности

с сигналом I, увеличивается с уменьшением уровня мощности, показывая тем самым, что фактор насыщения для сигнала II значительно ниже, чем для сигнала I (рис. 1). Кривые насыщения, как и для сигнала I, описываются соотношением (9). Значения $T_1 T_2^*$, найденные тем же методом, что и в [4], для сигналов I и II в полифенилацетилене с молекулярным весом $M = 1700$, равны соответственно $6 \cdot 10^{-11}$ и $3 \cdot 10^{-9}$ сек². При $M \leq 1700$ $T_1 T_2^*$ сравнительно слабо зависит от молекулярного веса фракции. Для $M = 1870$ факторы насыщения уменьшаются в 2—2,5 раза. В отличие от сигнала I, для которого насыщение полностью снимается при давлениях кислорода выше 5 тор, сигнал II при напуске кислорода не меняется. По этой причине определение абсолютных концентраций парамагнитных центров этого типа (N_2) требует экстраполяции в область малых мощностей, при которых падает чувствительность спектрометра, так что приводимые значения N_2 могут быть занижены в 2—3 раза. Относительные значения, вследствие слабой зависимости $T_1 T_2^*$ от M определены более точно и показывают, что, как и в случае центров первого типа, N_2 линейно увеличивается с ростом M фракции (рис. 2).

Температура прогрева (250°) была выбрана близкой к температуре текучести полифенилацетиленов. Изменение параметров сигнала I для фракции $M = 1420$ дано на рис. 3. На начальной стадии прогрева наблюдается медленное увеличение концентрации парамагнитных центров, и фактор насыщения увеличивается симбатно с N_1 . Ширина линии остается постоянной. В результате этого параметры образца $M = 1420$ после 40 мин. прогрева близки к данным для непрогретого образца $M = 1870$. Сигнал II на этой стадии прогрева сохраняется. В дальнейшем линия начинает сужаться (ΔH_{\max} уменьшается от 10 до 6 э), однако ее гаус-

сова ширина меняется незначительно (от 9,5 до 8 э). При времени прогрева больше 1 часа происходит резкое изменение спектра. Сигнал II исчезает, насыщение сигнала I полностью снимается, наблюдается более быстрое увеличение концентрации парамагнитных центров во времени и сужение линии. На этой стадии прогрева полностью исчезает флуоресценция [5] и полимеры становятся частично нерастворимыми.

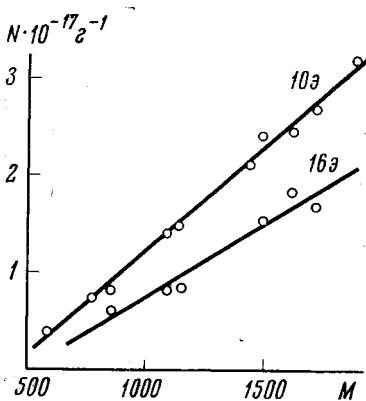


Рис. 2. Зависимость концентрации парамагнитных центров N от молекулярного веса M , $\Delta H_{\text{макс}}$ равно 10 и 16 э

рация неспаренных электронов в образце $M = 1700$ достигает $5 \cdot 10^{18} \text{ г}^{-1}$. Ширина линии уменьшается до 5 э, и под действием кислорода наблюдается обратимое уменьшение интенсивности.

При добавке к полифенилацетиленам хлоранила или йода рост концентрации неспаренных электронов происходит при более низких температурах. Кривые, сходные с кривыми на рис. 3, получены при температурах прогрева 150–170°. На первой стадии процесса вновь увеличивается интенсивность и снимается насыщение сигнала I при ее неизменной ширине и форме. Однако в отличие от чистых полимеров интенсивность сигнала II быстро уменьшается уже на этой стадии прогрева.

Обсуждение результатов

Уже было отмечено [1], что наиболее вероятными примесными центрами в органических полупроводниках являются заряженные центры, связанные с разделением зарядов. Можно представить себе два типа таких дефектов. В низкомолекулярных полупроводниках, по-видимому, такие центры представляют собой комплексы с переносом заряда, в котором один из неспаренных электронов локализован на одной из молекул структурного нарушения, второй — делокализован по центрам ближайших координационных сфер. В сильно дефектных структурах, к которым

При малой начальной концентрации неспаренных электронов, последняя более медленно растет со временем прогрева. Чтобы увеличить вдвое число парамагнитных центров во фракции $M = 1700$, необходимо нагревать 20–25 мин., а для фракции $M = 560$ соответствующее увеличение концентрации ($2,8 \cdot 10^{17} \text{ г}^{-1}$) происходит только после 1,5 часов прогрева. Влияние исходного числа парамагнитных центров на скорость их образования согласуется с эффектом «локальной активации», обнаруженным Берлиным с сотр. [9]. Кислородный эффект на прогретых образцах уменьшается в соответствии с уменьшением степени насыщения (Z^{-1}).

При прогреве полимеров при 350° уже после 20 мин. экспозиции концентрация неспаренных электронов в образце $M = 1700$ достигает $5 \cdot 10^{18} \text{ г}^{-1}$.

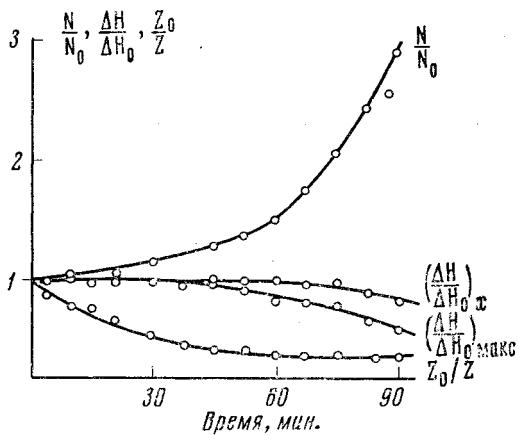


Рис. 3. Изменение параметров сигнала ЭПР при прогреве (250°, $M = 1420$)

относятся полимеры с сопряженными связями, оба заряда могут быть локализованы на различных, удаленных друг от друга структурных нарушениях. Во всяком случае, для низкомолекулярных и высокомолекулярных полупроводников следовало бы ожидать наличия по меньшей мере двух различных сигналов, поскольку трудно предположить полную идентичность линий ЭПР парамагнитных центров разного знака. Тем не менее до настоящего времени во всех случаях, в том числе и в низкомолекулярных системах, был обнаружен только один тип сигнала. В настоящей работе показано, что, по крайней мере, в случае полифенилацетиленов, отсутствие второго сигнала при обычных условиях эксперимента объясняется наличием сильного насыщения. Можно предположить, что наблюдавшиеся нами при низких уровнях мощности два типа сигнала ЭПР обусловлены парамагнитными центрами разных знаков. В пользу этого предположения говорит пропорциональное изменение их интенсивностей в зависимости от \dot{M} и при других воздействиях, не изменяющих природу начальных парамагнитных центров. В принципе, количество парамагнитных центров обоих знаков должно быть одинаково. Однако измеренная интегральная интенсивность легко насыщающегося сигнала II примерно в 1,5–2 раза меньше, чем сигнала I. Это может быть, связано как с отмеченной выше ошибкой при измерении интенсивности широкого сигнала (крылья линии пропадают в шумах, неточность экстраполяции к нулевой мощности), так и с наличием других сигналов с еще большей степенью насыщения: важна пропорциональность изменений N_1 и N_2 . Различное влияние кислорода на сигналы I и II указывает на пространственное разделение соответствующих центров.

Рассмотрим с этой точки зрения влияние акцепторов. Прогрев в присутствии акцепторов должен приводить к росту концентрации положительно заряженных центров полимера и уменьшить относительную концентрацию отрицательно заряженных центров. Образующиеся отрицательные ионы хлоранила дают узкую ненасыщающуюся линию, которая накладывается на узкий сигнал I [10]. На основании приведенных данных ясно, что сигнал II связан с отрицательно заряженными парамагнитными центрами, а сигнал I — с положительными.

При длительном прогреве сигналы обоих типов исчезают, заменяясь узким ненасыщающимся сигналом с меньшей гауссовой шириной. Последнее, по-видимому, связано с увеличением размеров парамагнитных центров. Образование этих центров сопровождает изменение свойств полимера. Повышение абсолютной концентрации парамагнитных центров и увеличение их размеров уменьшают степени насыщения и различие центров обоих знаков. По этой причине примененный в этой работе метод не позволяет разделить их сигналы.

Сигналы ЭПР, возникающие при высокотемпературном прогреве, вероятно, связаны с электронами проводимости, о возможности наблюдения которых в органических полупроводниках уже сообщалось [1–3].

Выводы

1. В полифенилацетиленах с низкой проводимостью существуют по меньшей мере два типа парамагнитных центров (ширины линий 16 и 10 э) с различным временем спин-решеточной релаксации. Концентрации центров обоих типов линейно зависят от молекулярного веса полимерной фракции. Кислород снижает насыщение для узкого сигнала и не влияет на широкий.

2. На первой стадии термообработки при 250° увеличиваются концентрации центров обоих типов. В дальнейшем, однако, в связи с изменением свойств полимера возникают центры больших размеров, дающие непонасыщающиеся линии ЭПР. Прогрев при 350° приводит к возникно-

вению сигналов ЭПР свободных носителей, интенсивность которых уменьшается под действием кислорода.

З. Сделан вывод, что два наблюдаемых сигнала в исходных полифенилацетиленах связаны с параметрическими заряженными центрами разных знаков. Легко насыщающийся сигнал (16 э) принадлежит отрицательно заряженным центрам.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
1 XII 1965

ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Бендерский, Л. А. Блюменфельд, Ж. структ. химии, 7, 370, 1966.
2. А. С. Гришина, Диссертация, Москва, 1965.
3. В. А. Бендерский, Б. Я. Коган, Ю. Ю. Абрамов, Л. Е. Капранова, Докл. АН СССР, 156, 897, 1964.
4. В. А. Бендерский, Б. Я. Коган, В. Ф. Гачковский, И. А. Шляпникова, Сб. Карбоцепные высокомолекулярные соединения, Изд. АН СССР, 1963, стр. 253.
5. В. А. Бендерский, П. А. Стужас, Высокомолек. соед., 6, 1104, 1964.
6. M. Wegener, Bell System Techn. J., 39, 1013, 1960.
7. A. M. Portis, Phys. Rev., 100, 1219, 1955.
8. А. А. Бугай, Физика твердого тела, 4, 3027, 1962.
9. А. А. Берлин, Изв. АН СССР, серия химич., 1965, 59.
10. Г. В. Фомин, Л. А. Блюменфельд, Б. А. Сухоруков, Докл. АН СССР, 157, 1199, 1964.

DIFFERENT TYPES OF PARAMAGNETIC CENTERS IN POLYMERS WITH CONUGGETED DOUBLE BONDS

V. A. Benderskii, L. A. Blumenfeld, A. I. Pristupa

Summary

ESR spectra of polyphenylacetylenes of molecular weight from 590 to 1870 have been studied in wide range of microwave power. It has been discovered new type of paramagnetic centers with easily saturated ESR lines of 16 oe width. The average relaxation times $(T_1 T_2)^{1/2}$ for these centers (I) are 5.5×10^{-5} sec. that is an order higher than for that of earlier observed narrower (10 oe lines II (7×10^{-6} sec.). Concentration of the both centers is linearly increased with the polymer molecular weights. Oxygen does not effect the saturation factor of the signal I and removes saturation of the signal II. On the first stage of thermal treatment at 250°C the concentration of both centers is increased. Then due to change of polymer properties the centers of bigger size are risen which do not saturate. Heating at 350°C brings about ESR signals of free carriers decreasing their intensity at oxygen action. Basing on the changes of intensities of I and II signals at thermotreatment in presence of acceptors it is concluded that they are connected with local centers of opposite signs.