

УДК 541.64:537.3

ДИНАМИКА СПИНОВЫХ НОСИТЕЛЕЙ ЗАРЯДА В ПОЛИТЕТРАТИАФУЛЬВАЛЕНЕ¹

© 1998 г. В. И. Криничный*, Н. Н. Денисов*, Н.-К. Roth**, Е. Fanghänel***, K. Lüders****

* Институт проблем химической физики Российской академии наук
142432 Московская обл., п/о Черноголовка

** Thuringisches Institut für Textil- und Kunststoff-Forschung e. V. (TITK)
Breitscheidstraße 97, Rudolstadt-Schwasza, D-07407, Deutschland

*** Martin-Luther-Universität Halle
Geusaer Strasse, Merseburg, D-06217, Deutschland

**** Hochschule für Technik, Wirtschaft und Kultur
PF 66, Leipzig, D-04251, Deutschland

Поступила в редакцию 16.03.98 г.

Принята в печать 08.07.98 г.

Методом ЭПР двухмиллиметрового диапазона изучены магнитно-релаксационные параметры парамагнитных центров в политетратиафульвалене с разной степенью допирования. Методом непрерывного СВЧ-насыщения раздельно определены времена электронной релаксации, а также скорости внутри- и межцепочечной диффузии спинов. Методом переноса СВЧ-насыщения зарегистрированы анизотропные сверхмедленные либрации полимерных цепей, интенсивность и энергия активации которых зависят от уровня допирования образца. В исходном полимере осуществляется изоэнергетический перенос заряда малыми поляронами в рамках теории Кивельсона. В допированном образце межцепочечная подвижность молекулярно-решеточных поляронов коррелирует с либрационными движениями и хорошо описывается в рамках механизма прыжкового переноса заряда с переменной длиной скачка.

ВВЕДЕНИЕ

В последнее время уделяется большое внимание механизмам переноса заряда в квазидономерных органических полимерных полупроводниках [1–3]. Допирование этих соединений различными противоионами приводит к увеличению их электропроводности на несколько порядков. Это сопровождается повышением размерности органических полупроводников и изменением механизма переноса заряда в нем. Так, допирование транс-полиакрилена йодом увеличивает его удельную проводимость на ~10–12 порядков [4]. Механизм переноса заряда в указанном полупроводнике изменяется от изоэнергетического туннелирования в рамках теории Кивельсона к активационному

переносу и затем к скачкам с переменной длиной прыжка в рамках теории Мотта [5].

Принято считать [6], что заряд в большинстве π-сопряженных полимеров переносится нелинейными возбуждениями, поляронами, характеризующимися двумя собственными уровнями энергии в запрещенной зоне. Кроме единичного заряда полярон обладает также неспаренным электроном, поэтому ЭПР-спектроскопия традиционно является одним из наиболее эффективных методов изучения релаксационных и электронно-динамических свойств органических полимерных полупроводников [7, 8]. Такие исследования, как правило, осуществляются в сантиметровых и метровых диапазонах регистрации ЭПР-сигнала при относительно низких магнитных полях ($B_0 \leq 0.33$ Тл), при которых спектральные компоненты органических свободных радикалов слабо разрешены. Кроме того в этих диапазонах регистрации скорость кросс-релаксации между

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов 97-03-33707 и 96-03-33755).

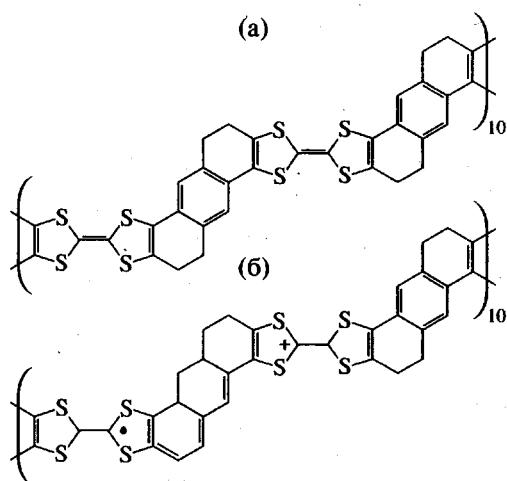


Рис. 1. Молекулярная структура исходного образца ПТТФ (а) и полярон, образующийся на цепи при допировании йодом (б). Действительная протяженность полярона больше показанной на рисунке.

индивидуальными спиновыми пакетами может превышать эффективную ширину линии образца, что снижает чувствительность метода к спиновой и зарядовой динамике.

Политетратиафульвален (ПТТФ), мономерные ТТФ-единицы которого соединены фенильными или тетрагидроантраценовыми (рис. 1а) мостиками, представляет собой удобную систему для изучения спиновой и зарядовой динамики в органических полимерных полупроводниках. Исследование некоторых образцов ПТТФ в трехсантиметровом диапазоне ЭПР показало [9, 10], что их спектры являются суперпозицией асимметричной и симметричной линий, отнесенных соответственно к локализованным и подвижным парамагнитным центрам. Было обнаружено, что отношение концентраций этих центров зависит от уровня допирования и структуры образца.

Ранее мы показали, что ЭПР-спектроскопия двухмиллиметрового диапазона позволяет получать более полную и корректную информацию о природе и динамике парамагнитных центров в различных сопряженных полимерах [11–13], в том числе в ПТТФ, мономерные единицы которого соединены фенильными мостиками [14, 15]. Высокое спектральное разрешение, достигаемое в указанном диапазоне, а также проявление в высоких полях ($B_0 \approx 5$ Тл) некоторых эффектов дают возможность раздельно определить времена спин-решеточной T_1 и спин-спиновой T_2 релаксации, а также подвижность полярных носителей

заряда вдоль полимерной цепи и между цепями. Кроме этого, использование в этом диапазоне так называемого метода переноса СВЧ-насыщения позволяет изучать сверхмедленные маломасштабные колебания полимерных цепей с локализованными на них поляронами.

В настоящем сообщении приводятся результаты исследования в основном в двухмиллиметровом диапазоне ЭПР спиновой и молекулярной динамики в исходном и допированных образцах ПТТФ, мономерные единицы которого соединены тетрагидроантраценовыми мостиками.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Порошкообразные образцы ПТТФ с уровнем допирования $y = [J]/[TTF] = 0$ (ПТТФ-1), 0.08 (ПТТФ-2) и 0.12 (ПТТФ-3) синтезировали по методу [16]. Степень полимеризации и допирования определяли методом элементного анализа. ЭПР-исследования проводили с использованием спектрометров трехсантиметрового (ПС100.Х) и двухмиллиметрового диапазонов, последний из которых описан в работах [11, 17, 18]. Точную установку фазы СВЧ и модуляционных ВЧ-колебаний производили с использованием монокристаллического бокового эталона (дibenзотетратиафульвален) $^+PtBr_6$ по методу, описанному в работах [11, 18]. Этот эталон использовали также для определения относительной концентрации парамагнитных центров. Другой эталон (Mn^{2+} с $g_{eff} = 2.00102$ и $a_{eff} = 8.74$ мТл) применяли для калибровки в двухмиллиметровом диапазоне ЭПР компонент g -тензора и масштаба развертки постоянного магнитного поля. Для определения релаксационных параметров в двухмиллиметровом диапазоне ЭПР регистрировали мнимую и действительную части парамагнитной восприимчивости.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В трехсантиметровом диапазоне образцы ПТТФ демонстрируют почти симметричный сигнал с $g_{iso} = 2.0065$ и шириной между его пиками $\Delta B_{pp} = 0.27$ мТл (ПТТФ-1) и 0.63 мТл (ПТТФ-2, ПТТФ-3). В исходном образце преобладают локализованные парамагнитные центры, поэтому можно оценить минимальное число протонов H ,

на которых делокализован неспаренный электрон, из уравнения [19]

$$\Delta B_{pp} = \frac{Q}{\sqrt{2N}}, \quad (1)$$

где Q – постоянная Мак-Коннела. Принимая для бензольного анион-радикала $Q = 2.25$ мТл [20], получаем $N \approx 35$. Поскольку каждая мономерная единица содержит шесть протонов, можно сделать заключение, что длина делокализации paramagnитных центров в полимере составляет около шести мономерных единиц. Эта величина близка к степени полимеризации, определенной методом элементного анализа [10].

При допировании ПТТФ концентрация paramagnитных центров в полимере изменяется на несколько процентов в температурном интервале 90–300 К, увеличиваясь от 3.1×10^{18} спин/г (ПТТФ-1) до 3.9×10^{18} спин/г (ПТТФ-2) и затем до 4.1×10^{18} спин/г (ПТТФ-3). Таким образом, уширение линии при допировании вызывается увеличением спин-спинового или спин-решеточного взаимодействия вследствие роста подвижности части спинов.

Спектры поглощения образцов, зарегистрированные в двухмиллиметровом диапазоне, приведены на рис. 2в. Компьютерное моделирование показало, что в ПТТФ присутствуют два типа paramagnитных центров с не зависящими от температуры компонентами g -тензора, R_1 с $g_{xx} = 2.01292$, $g_{yy} = 2.00620$, $g_{zz} = 2.00251$ (рис. 2а) и R_2 с $g_{||} = 0.00961$ и $g_{\perp} = 2.00585$ (рис. 2б). Величины компонент g -тензора радикала R_1 близки к таким катион-радикала ТТФ [21], поэтому можно сделать заключение, что x -, y - и z -оси спиновой делокализации в пределах молекул направлены соответственно вдоль кристаллографических c -, b - и a -осей полимера. Изотропные g -факторы радикалов R_1 и R_2 примерно равны, т.е. $\frac{1}{3}(g_{xx} + g_{yy} + g_{zz}) \equiv \frac{1}{3}(g_{||} + 2g_{\perp})$. Это означает, что полимер содержит поляроны (R_1), локализованные вблизи структурных дефектов, на кислородных ловушках или коротких полимерных цепях, а также подвижные поляроны (R_2), диффундирующие вдоль полимерных цепей с минимальной скоростью [22].

$$v_{1D}^0 \geq (g_{xx} - g_e)\mu_B \hbar^{-1} B_0, \quad (2)$$

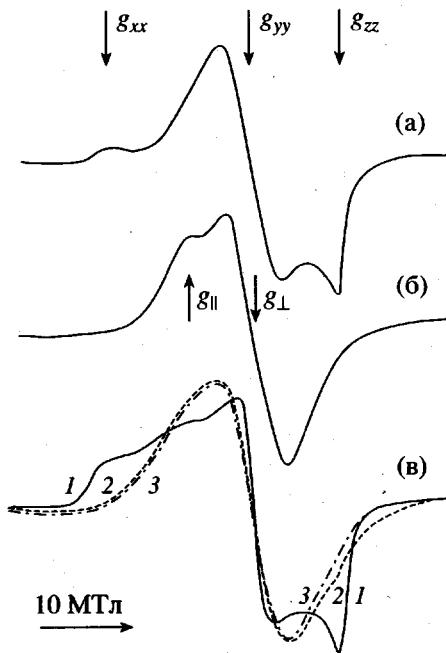


Рис. 2. Рассчитанные синфазные компоненты двухмиллиметровых спектров поглощения paramagnитных центров R_1 (а), R_2 (б) и экспериментальные спектры образцов ПТТФ-1 (1), ПТТФ-2 (2) и ПТТФ-3 (3), зарегистрированные при комнатной температуре (в).

где g – фактор свободного электрона $g_e = 2.00232$, μ_B – магнетон Бора, \hbar – постоянная Планка и B_0 – напряженность внешнего магнитного поля. Для образцов ПТТФ $v_{1D}^0 \geq 2 \times 10^9$ с $^{-1}$.

Высокое спектральное разрешение ЭПР-спектроскопии двухмиллиметрового диапазона позволило определить соотношение концентраций радикалов R_1 и R_2 ($n_1 : n_2$), составившее для образцов ПТТФ-1–ПТТФ-3 соответственно $1.3 \times 10^{-3} : 4.3 \times 10^{-4}$, $1.1 \times 10^{-4} : 2.1 \times 10^{-3}$ и $4.5 \times 10^{-5} : 2.3 \times 10^{-3}$ спина на мономер и практически не менявшееся в интервале 90–300 К.

Линия ЭПР исходного образца сужается в указанном температурном диапазоне от 4.7 до 3.4 мТл. С другой стороны, ширина линии допированных образцов практически не зависит от температуры и составляет около 9.2 мТл. Уширение линии ЭПР при допировании может быть объяснено ростом числа подвижных поляронов в ПТТФ и, следовательно, увеличением их взаимодействия с другими нелинейными возбуждениями и с решеткой.

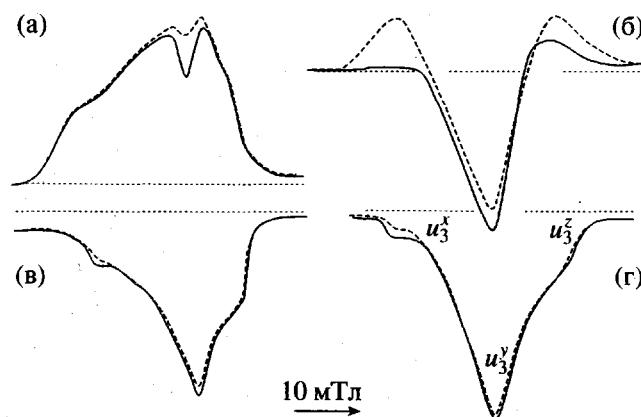


Рис. 3. Синфазные (а, б) и квадратурные (в, г) компоненты первой производной двухмиллиметровых спектров дисперсии исходного (а, в) и допированных (б, г) образцов ПТГФ, зарегистрированные при комнатной температуре (сплошные линии) и 160 К (штриховые).

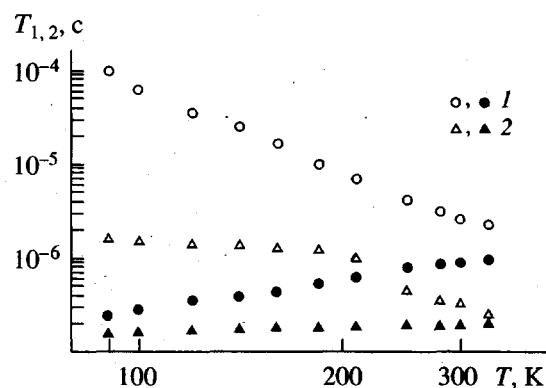


Рис. 4. Логарифмические зависимости электронной спин-решеточной T_1 (светлые точки) и спин-спиновой T_2 (темные) релаксации парамагнитных центров в исходном (1) и в допированных (2) образцах ПТГФ.

При повышении напряженности магнитного поля скорость обмена между индивидуальными спиновыми пакетами v_{ex} существенно уменьшается [23]. Это приводит к тому, что при $B_0 \approx 5$ Тл линии изученных образцов, как и в случае ПТГФ, мономерные единицы которого соединены фенильными мостиками [14], начинают уширяться по закону $\delta(\Delta B_{pp}) \sim \Delta \omega_{ij}^2 / v_{ex}$ [24], где $\Delta \omega_{ij}$ – расстояние между спин-пакетами в единицах частоты. В сильных полях величина v_{ex} уменьшается и увеличивается вероятность насыщения спин-пакетов ($\gamma_e^2 B_1^2 T_1 T_2 > 1$, здесь γ_e – гиromагнитное отношение для электрона, B_1 – магнитная составляющая

поляризующего СВЧ-поля), вследствие чего в ЭПР-спектрах ПТГФ проявляются эффекты быстрого прохождения (рис. 3). Форма спектров образцов ПТГФ-2 и ПТГФ-3 мало отличается, поэтому ниже приведено обсуждение только спектра последнего образца.

В общем случае уравнение для первой производной сигнала дисперсии U может быть записано в виде [25]:

$$U = u_1 \sin(\omega_m t) + u_2 \sin(\omega_m t \pm \pi) + \\ + u_3 \sin(\omega_m t - \pi/2), \quad (3)$$

где ω_m – угловая частота высокочастотной модуляции. Поскольку для исходного и допированных образцов ПТГФ выполняются условия $\omega_m T_1 > 1$ и $\omega_m T_1 < 1$ соответственно, суммарный сигнал дисперсии для этих образцов U будет в основном определяться членами u_2 , u_3 и u_1 , u_3 уравнения (3) (рис. 3). Отметим, что главные компоненты квадратурной составляющей сигнала дисперсии регистрируются при несколько больших магнитных полях, $g_{xx}^d = 2.01188$, $g_{yy}^d = 2.00571$ и $g_{zz}^d = 2.00231$ (рис. 3в, 3г), чем соответствующие компоненты синфазных составляющих сигналов поглощения и дисперсии.

Времена релаксации обоих типов парамагнитных центров могут быть определены из анализа компонент u_i сигнала дисперсии, зарегистрированных при соответствующей настройке фазового детектора по методу [26]. На рис. 4 приведены температурные зависимости параметров T_1 и T_2 изученных образцов. Видно, что величина T_1 образца ПТГФ-1 изменяется с температурой по закону $T \propto T^{-3.0}$. Это не соответствует рамановскому релаксационному взаимодействию спина с гармоническими колебаниями решетки, при котором поглощается два фонона и выполняется зависимость $T \propto T^{-2}$ при $T > 20$ К [27]. Вместе с тем величина T_2 этого образца характеризуется почти линейной температурной зависимостью. Время спин-спиновой релаксации допированных образцов зависит от температуры существенно меньше (рис. 4). Слабая температурная зависимость характерна также для времени спин-решеточной релаксации в диапазоне 90–200 К, однако, при более высоких температурах эта величина изменяется по закону $T_1 \propto T^{-2.1}$.

Из рис. 3в, 3г видно, что форма квадратурной составляющей сигналов дисперсии изученных образцов изменяется с температурой. Ранее мы показали [11, 18], что такое изменение формы спектра вызывается эффектами переноса СВЧ-насыщения (ПН-ЭПР) [28] вследствие сверхмедленных либрационных (торсионных), с временами корреляции более 0.1 мкс, колебаний полимерных цепей с локализованными на них парамагнитными центрами.

Отношение u_3^x/u_3^y , которое является наиболее чувствительным к таким движениям параметром, увеличивается с температурой (рис. 3в, 3г). Это связано со сверхмедленной анизотропной переориентацией полимерных цепей около кристаллографической *c*-оси с локализованными на них парамагнитными центрами, выполняющими роль чувствительных естественных меток. По методу, описанному в работе [11], из спектров ПН-ЭПР двухмиллиметрового диапазона были определены времена корреляции τ_c^x таких либраций, оказавшиеся равными $5.2 \times 10^{-6} \exp(0.019 \text{ эВ}/k_B T)$ для исходного и $2.4 \times 10^{-6} \exp(0.04 \text{ эВ}/k_B T)$ (здесь k_B – постоянная Больцмана) для дипированных образцов ПТТФ (рис. 5). Полученные данные свидетельствуют о том, что сверхмедленные анизотропные движения в дипированных образцах возникают при более высоких температурах и характеризуются большей энергией активации, что, вероятно, обусловлено большей жесткостью дипированного ПТТФ. Анализ спектров ПН-ЭПР показал, что квадратурные компоненты сигнала дисперсии исходного и дипированных образцов ПТТФ чувствительны к либрационным колебаниям, начиная соответственно со 100 и 130 К. Это позволяет определить максимальное регистрируемое в двухмиллиметровом диапазоне ЭПР время корреляции $\tau_c^{\max} \approx 10^{-4}$ с для изученных образцов, близкое к τ_c^{\max} для ПТТФ, мономерные единицы которого соединены фенильными мостиками [14].

Для интерпретации релаксационных параметров парамагнитных центров мы, как и в случае других полимерных полупроводников [11–13], предположили, что поляроны в ПТТФ могут диффундировать вдоль полимерных цепей и перескакивать между цепями со скоростями соответственно $v_{1D} > v_{1D}^0$ и v_{3D} . Такая подвижность характеризуется функцией спектральной плотности [29]

$$J(\omega) = n\phi(\omega)\Sigma_{ij}, \quad (4)$$

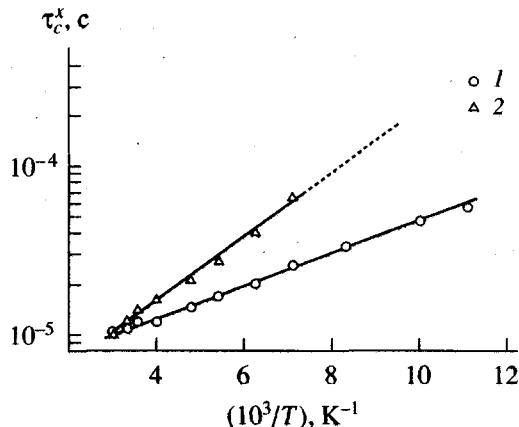


Рис. 5. Аррениусовские зависимости времени корреляции τ_c^x анизотропных либраций полимерных цепей исходного (1) и дипированных образцов ПТТФ (2).

где $n = (n_1 + n_2)/\sqrt{2}$ – эффективная концентрация локализованных n_1 и делокализованных n_2 парамагнитных центров на мономерную единицу ПТТФ, Σ_{ij} – решеточная сумма для порошкообразного образца, ω – частота регистрации и

$$J_{1D}(\omega) = \frac{1}{\sqrt{4\pi v_{1D} v_{3D}} \sqrt{\frac{1 + \sqrt{1 + (\omega/v_{3D})^2}}{1 + (\omega/v_{3D})^2}}} =$$

$$= \begin{cases} (2v_{1D}\omega)^{-1/2} & \text{при } v_{1D} \gg \omega \gg v_{3D} \\ (4\pi v_{1D} v_{3D})^{-1/2} & \text{при } \omega \ll v_{3D} \end{cases}$$

Электронная релаксация определяется в основном диполь-дипольным взаимодействием локализованных и делокализованных спинов, поэтому можно записать следующие уравнения для скоростей электронной релаксации [30]:

$$T_1^{-1} = \langle \omega^2 \rangle [2J(\omega) + 8J(2\omega)] \quad (5a)$$

$$T_2^{-1} = \langle \omega^2 \rangle [3J(0) + 5J(\omega) + 2J(2\omega)], \quad (5b)$$

где $\langle \omega^2 \rangle = 0.1(\mu_0/4\pi)^2 \gamma_e^4 \hbar^2 S(S+1)n\Sigma_{ij}$ – усредненная константа спинового взаимодействия для порошка, μ_0 – проницаемость вакуума, S – спин парамагнитного центра.

Температурные зависимости частот v_{1D} и v_{3D} , рассчитанных при помощи уравнений (5) из данных рис. 4, при средней длине полярона, равной пяти мономерным единицам [31], приведены на рис. 6. Из рисунка следует $v_{1D} = 1.4 \times 10^{12} \text{ с}^{-1}$ для

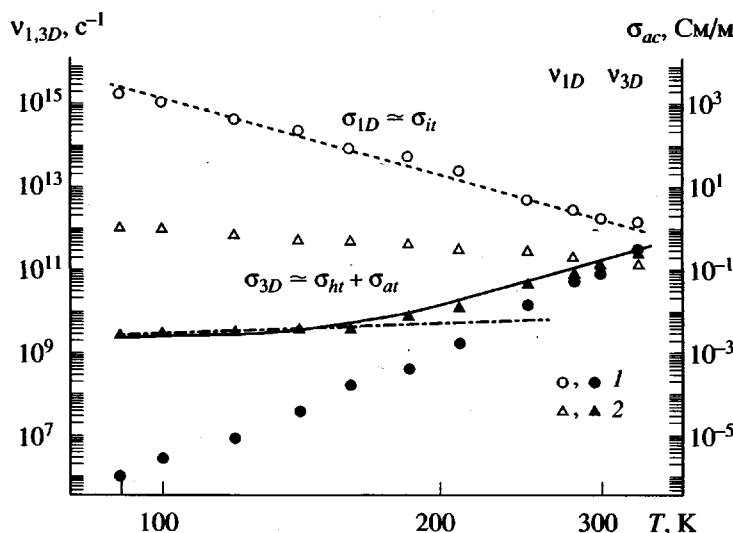


Рис. 6. Логарифмические температурные зависимости скоростей внутрицепочечной v_{1D} (светлые точки) и межцепочечной v_{3D} (темные) диффузии поляронов в исходном (1) и допированных (2) образцах ПТТФ. Приведены высокочастотные проводимости, рассчитанные из уравнений $\sigma_{1D} = 4.2 \times 10^{-13} v_e T^{-1} [\ln(1.9 \times 10^{28} v_e T^{14.2})]^4$ (уравнение (86), штриховая линия), $\sigma_{3D} = 4.2 \times 10^{-19} v_e T [\ln(4 \times 10^{12} v_e^{-1})]^4$ (уравнение (106), штрихпунктирная линия) и $\sigma_{3D} = 4.2 \times 10^{-19} v_e T [\ln(4 \times 10^{12} v_e^{-1})]^4 + 2.3 \times 10^{-12} v_e^{0.8} T \exp(-0.045 \text{ эВ}/k_B T)$ (уравнение (106) и (116), сплошная линия).

исходного образца и $v_{1D} = 1.3 \times 10^{11} \text{ см}^{-1}$ для допированных образцов при комнатной температуре. Эти величины существенно превышают скорость 1D диффузии поляронов в ПТТФ, мономерные единицы которого соединены фенильными мостиками [14], вероятно, из-за более планарной конформации цепей изученных образцов. Действительно, при переходе от ПТТФ, мономерные единицы которого соединены фенильными мостиками, к ПТТФ, мономерные единицы которого соединены тетрагидроантраценовыми мостиками, величина g_{xx} , наиболее чувствительная к изменению макромолекулярной конформации, уменьшается от 2.01424 [14] до 2.01292, т.е. на $\Delta g = -1.32 \times 10^{-3}$. Интеграл I_{ij} перекрывания π -орбиталей соседних ТТФ-групп, как и в случае других сопряженных полимеров и углеводородов [32], имеет зависимость от диэдриального угла θ (угол между плоскостями ТТФ-групп) вида $I_{ij} \propto \cos\theta$ [33]. Поэтому изменение диэдриального угла может быть определено из модифицированного уравнения [34]

$$\Delta g_{xx} = \frac{2\lambda_s \rho_s^0 (1 + k_1 \sin\theta)}{\Delta E_{ex} (1 - k_2 \cos\theta)} \quad (6)$$

Здесь λ_s – константа спин-орбитального взаимодействия спина с атомом серы, ρ_s^0 – спиновая плотность на атоме серы, ΔE_{ex} – минимальная энергия возбуждения электрона, k_1 и k_2 – константы. Определенное таким образом изменение диэдриального угла при переходе от ПТТФ, мономерные единицы которого соединены фенильными мостиками, к более планарному ПТТФ, мономерные единицы которого соединены тетрагидроантраценовыми мостиками, составило $\Delta\theta = 22^\circ$. Последняя величина близка, например, к $\Delta\theta = 23^\circ$, полученному при переходе от бензоидной к хиноидной форме полифенилена [6], а также при переходе от исходной к окисленной форме полианилина [33, 35].

При рассмотрении проводящих свойств изученных органических полупроводников могут быть использованы различные теоретические модели. Уравнение для проводимости ПТТФ следует записать в общем виде

$$\sigma = \sigma_{it} + \sigma_{at} + \sigma_{ht}, \quad (7)$$

где члены σ_{it} , σ_{at} и σ_{ht} – вклады соответственно изоэнергетического, активационного и скачкового тунNELьного переноса заряда.

В нейтральном полимере преобладает квазиодномерный перенос заряда нелинейными возбуждениями вдоль отдельных полимерных цепей. Для этого случая более применима феноменологическая модель Кивельсона [36] модуляции резонансной димеризации *транс*-полиацетилена взаимодействием носителей заряда с оптическими фононами решетки, которая была использована для интерпретации электронного транспорта в *транс*-полиацетилене с низкой проводимостью [5]. Кивельсон предположил также [37], что такая модуляция возможна при бензоин-хиноидном переходе в других проводящих полимерах при переносе заряда между солитоноподобными полярон-биполярными парами. Эта гипотеза была подтверждена при изучении слабо допированных полифенилена [38] и полианилина [35, 39]. Согласно модифицированной модели Кивельсона, при локализации одного из носителей вблизи противоиона заряд может туннелировать между нелинейными носителями со скоростью $\gamma(T) \propto \infty T^{m+1}$ ($m = 10$ при взаимодействии спина с оптическими фононами решетки) при достаточно малой энергии активации. В отличие от *транс*-полиацетилена в ПТГФ поляроны и биполяроны заряжены, поэтому уравнения Кивельсона для электропроводности на постоянном (*dc*) и переменном (*ac*) токах [36] могут быть записаны так [38]:

$$\sigma_{dc}(T) = \frac{k_1 e^2 \gamma(T) \xi \langle y \rangle}{k_B T N_i R_0^2} \exp\left(\frac{2k_2 R_0}{\xi}\right) = \sigma_0 T^m \quad (8a)$$

$$\begin{aligned} \sigma_{ac}(T) &= \frac{N_i^2 e^2 \langle y \rangle \xi_{||}^3 \xi_{\perp}^2 v_e}{384 k_B T} \left[\ln \frac{2v_e}{\langle y \rangle \gamma(T)} \right]^4 = \\ &= \frac{\sigma_0 v_e}{T} \left[\ln \frac{k_3 v_e}{T^{m+1}} \right]^4, \end{aligned} \quad (8b)$$

где $k_1 = 0.45$; $k_2 = 1.39$ и k_3 – константы; $\gamma(T) = \gamma_0 (T/300 \text{ K})^{m+1}$ – скорость перехода заряда между поляроном и биполяроном; $\langle y \rangle = y_p y_{bp} (y_p + y_{bp})^{-2}$, y_p и y_{bp} – соответственно число поляронов и биполярнов на мономерное звено; $R_0 = (4\pi N_i/3)^{-1/3}$ – среднее расстояние между молекулами донанта с концентрацией N_i ; $\xi = (\xi_{||} \xi_{\perp}^2)^{1/3}$, $\xi_{||}$ и ξ_{\perp} – соответственно пространственно усредненная, параллельная и перпендикулярная составляющие волновых функций носителей заряда и $v_e = \omega_e/2\pi$.

Принимая $k_3 = 90.8$, из наклона зависимости $v_{1D}(T)$ и уравнения (8b) можно вычислить $m = 13.2$ и $y_{bp} = 7.5 \times 10^{-5}$ для исходного образца ПТГФ. Проводимость полимера может быть рассчитана из уравнения

$$\sigma_{1,3D} = Ne^2 v_{1,3D} c_{1,3D}^2 / k_B T \quad (9)$$

(N – объемная концентрация носителей заряда и c – постоянная решетки). Принимая $N = 2 \times 10^{23} \text{ м}^{-3}$ и $c_{1D} = 1.2 \text{ нм}$, из данных рис. 6 получаем $\sigma_{1D} = 1.8 \text{ См}/\text{м}$ при комнатной температуре. Используя затем $\xi_{||} = 6 \text{ нм}$, $\xi_{\perp} = 0.6 \text{ нм}$, $y_p = 4.3 \times 10^{-4}$, $\langle y \rangle = 0.11$, $\sigma_{dc} = 4.5 \times 10^{-5} \text{ См}/\text{м}$ при $T = 300 \text{ К}$ [10], из уравнений (8) можно определить $\gamma(T) = 1.3 \times 10^{-25} T^{14.2} \text{ с}^{-1}$, $N_i = 3.3 \times 10^{24} \text{ м}^{-3}$ и $R_0 = 4.2 \text{ нм}$.

Рассчитанная для исходного образца из уравнения (8b) зависимость $\sigma_{1D}(T)$, которая хорошо аппроксимирует функцию $v_{1D}(T)$, приведена на рис. 6. Отношение $\sigma_{ac}/\sigma_{dc} = 4 \times 10^4$, полученное для этого образца из уравнений (8), близко к соответствующей величине для *транс*-полиацетилена [5].

Из рис. 6 видно, что в допированном образце ПТГФ скорости диффузии полярона изменяются приблизительно линейно с температурой в низкотемпературной области и характеризуются большей зависимостью при температурах выше 150 К. Это является свидетельством слабой спин-фононной связи в допированных образцах при низких температурах, что характерно для полупроводниковых систем повышенной размерности и соответствует данным, полученным ранее [10, 40] для проводимости ПТГФ. Следовательно, можно сделать заключение, что в этих системах преобладающим является скачковый 3D перенос заряда с переменной длиной прыжка в рамках механизма Мотта [41]. Член σ_h уравнения (7) также содержит две составляющие:

$$\sigma_{dc} = 0.39 v_0 e^2 \sqrt{\frac{n(\epsilon_F)L}{k_B T}} \exp[-(T_0/T)^{1/4}] \quad (10a)$$

$$\sigma_{ac} = \frac{2}{3} \pi^2 e^2 k_B T n^2(\epsilon_F) L^5 v_e (\ln v_0 / 2\pi v_e)^4, \quad (10b)$$

где v_0 – граничная частота скачков; $T_0^{-1} = 6.3 \times 10^{-2} k_B n(\epsilon_F) L^3$ – перколоационный параметр данного соединения; $n(\epsilon_F)$ – плотность состояний вблизи уровня Ферми ϵ_F ; L – средняя протяженность электронной волновой функции. Экстраполяция зависимости $v_{3D}(T)$ из низкотемпературной

области в высокотемпературную дает $v_{3D}(T) = 4.8 \times 10^9 \text{ с}^{-1}$ и $\sigma_{dc} = 7.2 \times 10^{-6} \text{ См/м}$ при 300 К. Принимая $\xi = L$ и $v_0 = 2.5 \times 10^{13} \text{ с}^{-1}$ для ПТТФ, мономерные единицы которого соединены фенильными мостиками [14], из уравнений (10) получаем $n(\varepsilon_F) = 1.1 \times 10^{24} \text{ эВ}^{-1} \text{ м}^{-3}$ и $T_0 = 7.8 \times 10^7 \text{ К}$.

Из анализа высокотемпературного участка зависимости $v_{3D}(T)$ следует, что при $T > 160$ К межцепочечная проводимость в основном определяется членами σ_{ht} и σ_{at} уравнения (7). Из рис. 6 видно, что активационный процесс увеличивает проводимость образца более чем на порядок при 300 К. Проводимость σ_{ht} , вычисленная из уравнения (10б), оказалась равной 0.018 См/м. Это позволяет из уравнения (9) оценить общую концентрацию нелинейных носителей заряда $N = N_p + N_{bp} = 4.5 \times 10^{23} \text{ м}^{-3}$, которая близка к суммарной концентрации спиновых носителей заряда в ПТТФ-2 и ПТТФ-3. Отношение $\sigma_{ac}(v_e \rightarrow \infty)/\sigma_{dc} = 108(T/T_0)^{1.5} \exp[(T/T_0)^{0.25}]$ (см. уравнения (10)), равно 5220 для ПТТФ-3. Отсюда $\sigma_{ht} + \sigma_{at} = 4.4 \times 10^{-5} \text{ См/м}$, которое близко к $\sigma_{dc} = 1.5 \times 10^{-4} \text{ См/м}$, полученной для ПТТФ-3 при 300 К [10].

Член σ_{at} уравнения (7) определяется для ПТТФ в основном активацией с энергией E_a носителей заряда с локализованных в запрещенной зоне уровняй [42]

$$\sigma_{dc} = \sigma_0 \exp(-E_a/k_B T) \quad (11a)$$

$$\sigma_{ac} = \sigma_0 v_e^s T \exp(-E_a/k_B T), \quad (11b)$$

где s – характеристический параметр. Из рис. 6 видно, что высокотемпературная ветвь зависимости $v_{3D}(T)$ достаточно хорошо аппроксимируется суперпозицией функций (10б) и (11б) при $E_a = 0.045 \text{ эВ}$. Это свидетельствует о тесной взаимосвязи зарядовой и макромолекулярной динамики в ПТТФ. Необходимо отметить, что полученная энергия активации близка к энергии активации сверхмедленной либрации полимерных цепей ПТТФ, мономерные единицы которого соединены фенильными мостиками [14] изученных образцов ПТТФ-2, ПТТФ-3 (см. выше) и полиацинов [43], однако меньше $E_a = 0.045 \text{ эВ}$, полученной для полианилина [35, 39].

Ранее было показано [44], что в системах пониженной размерности флуктуации решеточных осцилляций, например либрационных, могут модулировать энергию заряда, локализованного в узлах решетки, а также интеграл I_{ij} переноса заряда между цепями. По-видимому, аналогичная связь реализуется и в случае ПТТФ, в которых

либронные осцилляции макромолекулярных сегментов могут модулировать интеграл I_{ij} и, таким образом, индуцировать некогерентный межцепочечный перенос заряда с $E_a \approx 0.04 \text{ эВ}$, соответствующей энергии оптических фононов. По сравнению с ПТТФ-2 и ПТТФ-3, полимерные цепи в ПТТФ, мономерные единицы которого соединены фенильными мостиками, обладают большей степенью свободы, поэтому указанная модуляция эффективна для данного полимера при более низких температурах [14], что ведет к преобладанию члена σ_{at} уравнения (7) в общей проводимости.

В рамках модели перенос заряда через непрозрачный межцепочечный энергетический барьер подвижность носителей заряда должна существенно зависеть от высоты барьера, которая быстро растет с E_a . Длина сопряжения и, следовательно, число π -электронов в изученных образцах несколько меньше, чем в ПТТФ, мономерные единицы которого соединены фенильными мостиками. Это может приводить к росту энергии активации переноса и подвижности носителей заряда в ПТТФ-2 и ПТТФ-3, как это происходит в случае других π -сопряженных систем [45, 46]. Замещение фенильных мостиков на тетрагидроантраценовые приводит к увеличению подвижности носителей заряда, однако без заметного изменения энергии активации, вероятно, благодаря компенсационному эффекту. Такой эффект может быть вызван совместным увеличением планарности цепей ПТТФ, мономерные единицы которого соединены тетрагидроантраценовыми мостиками, уменьшением эффективной E_a и увеличением интеграла переноса между π -орбитальными мономерными единицами и, следовательно, повышением скоростей внутри- и межцепочечного переноса заряда.

Либрон-экзитонные взаимодействия, возникающие в дипированном ПТТФ, свидетельствуют об образовании в нем сложной квазичастицы, молекулярно-решеточного полярона. В рамках такой феноменологической модели можно предположить, что молекулярный полярон, обладающий подвижностью типа $\mu_m \propto T$, дополнительно обволакивается решеточной поляризацией. Подвижность решеточного полярона носит активационный характер, поэтому результирующая подвижность такой квазичастицы будет состоять из

вкладов подвижностей молекулярного (μ_m) и решеточного (μ_l) поляронов

$$\begin{aligned}\mu_{ml}(T) &= \mu_m(T) + \mu_l(T) = \\ &= aT + b \exp(-E_a/k_B T),\end{aligned}\quad (12)$$

где a и b – постоянные. Энергия связывания решеточного полярона в ПТТФ $E_{pl} = 2E_a = 0.07\text{--}0.08$ эВ и по порядку величины близка к энергии образования этой квазичастицы в кристаллическом нафталине [47].

Из рис. 6 следует, что времена скачков носителей заряда между узлами цепи и соседними цепями ПТТФ-1 равны соответственно $\tau_h^{\parallel} = v_{1D}^{-1} = 4 \times 10^{-13}$ с и $\tau_h^{\perp} = v_{3D}^{-1} = 7.7 \times 10^{-12}$ с при комнатной температуре. Вследствие допирования и повышения размерности ПТТФ эти времена приблизительно равны и составляют при комнатной температуре $\tau_h = \tau_h^{\parallel} \approx \tau_h^{\perp} = 8 \times 10^{-12}$ с. Следовательно, соответствующие интегралы переноса, определенные из соотношения Гейзенберга в виде $I_{ij} = \hbar/\tau_h$, составляют $I_{ij}^{\parallel} = 1.6 \times 10^{-3}$ эВ и $I_{ij}^{\perp} = 8.6 \times 10^{-5}$ эВ для ПТТФ-1 и $I_{ij}^{\parallel} \approx I_{ij}^{\perp} = 1 \times 10^{-4}$ эВ для образцов ПТТФ-2 и ПТТФ-3. Если принять, что энергии образования полярона в ПТТФ и в полиациновых кристаллах близки и равны $E_{pm} = 0.15$ эВ [48], то энергия образования молекулярно-решеточного полярона в ПТТФ $E_{pml} = E_{pm} + E_{pl} \approx 0.19$ эВ. Таким образом, минимальное время, необходимое для поляризации атомных и молекулярных орбиталей электрона в полимере, $\tau_e = \hbar/E_{pml} = 3.5 \times 10^{-15}$ с. Из этого следует, что продолжительность скачков носителя заряда в ПТТФ, мономерные единицы которого соединены тетрагидроантраценовыми мостиками, по крайней мере на 2–3 порядка больше времени, необходимого для поляризации электронной подсистемы макромолекул, окружающих делокализованный носитель заряда, т.е. $\tau_h \gg \tau_e$. Это неравенство является необходимым и достаточным условием электронной поляризации полимерных цепей носителем заряда, а также критерием необходимости учета электронной поляризации при изучении динамики носителей заряда и определении энергетической структуры полимера.

При неупругом рассеянии электрона с массой m_e и скоростью Ферми v_F он будет обладать избыточной энергией $E_k = m_e v_F^2/2$. Принимая во внимание двухфононный механизм этого процесса, и учитывая, что энергия оптических фононов равна $2\hbar v_{ph} = E_k = 0.21$ эВ при $v_{ph} = 2.5 \times 10^{13}$ с⁻¹ [14], можно вычислить величину $v_F = 1.9 \times 10^5$ м/с. Отсюда можно определить длину свободного пробега носителя заряда $l^* = v_{1D} c_{1D}^2 v_F^{-1}$, равную $l^* = 2 \times 10^{-2}$ нм для ПТТФ-1 и 2×10^{-3} нм для ПТТФ-2 и ПТТФ-3. Эти величины слишком малы, чтобы считать ПТТФ, мономерные единицы которого соединены тетрагидроантраценовыми мостиками.

Таким образом, полученные данные свидетельствуют о преобладании в исходном образце ПТТФ изоэнергетического анизотропного туннелирования носителей заряда в рамках формализма Кивельсона. Вероятность этого процесса определяется квазидимерной динамикой поляронов, которая зависит от структуры и конформации полимерных цепей. При допировании проводимость полимера увеличивается на ~2 порядка без существенного повышения концентрации парамагнитных центров. Это может быть объяснено размножением 1D подвижности поляронов с последующим коллапсом их части в диамагнитные биполяроны.

Зарядовый транспорт в допированном ПТТФ, мономерные единицы которого соединены тетрагидроантраценовыми мостиками, обладающим более планарной конформацией, при низких температурах реализуется в межцепочечных скачках носителей с переменной длиной прыжка. При нагревании выше критической температуры (около 160 К) общее число решеточных фононов резко увеличивается, в решеточные осцилляции вовлекается большее число мод, что приводит к более сильному взаимодействию части экситонов с фоновым полем. Интеграл переноса I_{ij} экспоненциально зависит от расстояния между полимерными цепями, поэтому повышение энергии решеточных осцилляций приводит к увеличению его эффективного значения. В результате “статические” потенциальные барьеры, с которыми оперирует классическая модель Мотта, замещаются “динамическими”, вероятность проникновения через которые модулируется макромолекулярными осцилляциями.

Авторы выражают искреннюю благодарность С.Д. Чемерисову и И.Б. Назаровой за помощь в проведении эксперимента.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Electronic Properties of Polymer /Ed. by Kuzmany H., Mehring M., Roth S. Berlin: Springer-Verlag, 1992.
2. Polyconjugated Materials / Ed. by Zerbi G. Amsterdam: Norht-Holland, 1992.
3. Proc. Int. Conf. Science and Technology of Synthetic Metals (ICSM'96). Snowbird, USA, Synth. Met. 1997. V. 84.
4. Chien J.C.W. Polyacetylene: Chemistry, Physics and Material Science. Orlando: Acad. Press, 1984.
5. Epstein A.J. // Handbook of Conducting Polymers / Ed. by Skotheim T.A. New York: Marcel Dekker, 1986. V. 2. P. 1041.
6. Brédas J.-L. // Handbook of Conducting Polymers / Ed. by Skotheim T.A. New York: Marcel Dekker, 1986. V. 2. P. 859.
7. Bernier F. // Handbook of Conducting Polymers / Ed. by Skotheim T.A. New York: Marcel Dekker, 1986. V. 2. P. 1099.
8. Mizoguchi K. // Makromol. Chem., Macromol. Symp. 1990. V. 37. P. 53.
9. Roth H.-K., Gruber H., Fanghänel E., Trinh vu Quang // Progr. Colloid Polym. Sci. 1988. V. 78. P. 75.
10. Roth H.-K., Brunner W., Volkel G., Schrödner M., Gruber H. // Makromol. Chem., Macromol. Symp. 1990. V. 34. P. 293.
11. Krinichnyi V.I. 2-mm Wave Band EPR Spectroscopy of Condensed Systems. Boca Raton: CRC Press, 1995.
12. Криничный В.И. // Успехи химии. 1996. Т. 65. № 1. С. 84.
13. Криничный В.И. // Успехи химии. 1996. Т. 65. № 6. С. 564.
14. Krinichnyi V.I., Pelekh A.E., Roth H.-K., Lüders K. // Appl. Magn. Reson. 1993. V. 4. P. 345.
15. Roth H.-K., Krinichnyi V.I. // Makromol. Chem., Macromol. Symp. 1993. V. 72. P. 143.
16. Le van Hinh, Schukat G., Fanghänel E. // J. Prakt. Chem. 1979. V. 321. P. 299.
17. Галкин А.А., Гринберг О. Я., Дубинский А.А., Кабдин Н.И., Крымов В.Н., Курочкин В.И., Лебедев Я.С., Оранский Л.Г., Шувалов В.Ф. // Приборы и техника эксперимента. 1977. Т. 4. С. 284.
18. Krinichnyi V.I. // Appl. Magn. Reson. 1991. V. 2. P. 29.
19. Блюменфельд Л.А., Воеводский В.В., Семенов А.Г. Применение электронного парамагнитного резонанса в химии. Новосибирск: Изд-во СО АН СССР, 1962.
20. Bolton J.R. // Mol. Phys. 1963. V. 6. P. 219.
21. Fitzky H.G., Hocker J. // Synth. Met. 1986. V. 13. P. 335.
22. Pool Ch.P. Electron Spin Resonance: A Comprehensive Treasure on Experimental Techniques. New York: Wiley, 1983. P. 440.
23. Альтшулер С.А., Козырев Б.М. Электронный парамагнитный резонанс соединений элементов промежуточных групп. М.: Наука, 1972.
24. Кэррингтон А., Мак-Лечлан Э. Магнитный резонанс и его применение в химии. М.: Мир, 1970.
25. Gullis P.R. // J. Magn. Res. 1976. V. 21. P. 397.
26. Пелех А.Е., Криничный В.И., Брезгунов А.Ю., Ткаченко Л.И., Козуб Г.И. // Высокомолек. соед. А. 1991. Т. 33. № 8. С. 1731.
27. Курзин С.П., Тарасов Б.Г., Фаткулин Н.Ф., Асеева Р. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 1. С. 117.
28. Hyde J.S., Dalton L. Spin Labeling. Theory and Application. / Ed. by Berliner L. New York: Acad. Press, 1979. V. 2. P. 1.
29. Butler M.A., Walker L.R., Soos Z.G. // J. Chem. Phys. 1976. V. 64. P. 3592.
30. Абрагам А. Ядерный магнетизм. М.: Изд-во иностр. лит., 1963.
31. Devreux F., Genoud F., Nechtschein M., Villeret B. // Electronic Properties of Conjugated Polymers / Ed. by Kuzmany H., Mehring M., Roth S. Berlin: Springer-Verlag, 1987.
32. Травень В.Ф. Электронная структура и свойства органических молекул. М.: Химия, 1989.
33. Masters J.G., Ginder J.M., MacDiarmid A.G., Epstein A.J. // J. Chem. Phys. 1992. V. 96. P. 4768.
34. Бучаченко А.Л., Вассерман А.М. Стабильные радикалы. М.: Химия, 1973.
35. Krinichnyi V.I., Chemerisov S.D., Lebedev Ya. S. // Phys. Rev. B. 1997. V. 55. P. 16233.
36. Kivelson S. // Phys. Rev. B. 1982. V. 25. P. 3798.
37. Kivelson S. // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1981. V. 77. P. 65.
38. Kuivalainen P., Stubb H., Isotalo H., Yli-Lahti P., Holmström C. // Phys. Rev. B. 1985. V. 31. P. 7900.
39. Krinichnyi V.I., Chemerisov S.D., Lebedev Ya.S. // Synth. Met. 1997. V. 84. P. 819.
40. Gruber H., Roth H.-K., Patzsch J., Fanghänel E. // Makromol. Chem., Macromol. Symp. 1990. V. 37. P. 99.

41. *Mott H., Дэвис Э.* Электронные процессы в не-кристаллических веществах. М.: Мир, 1982.
42. *Patzsch J., Gruber H.* // Electronic Properties of Polymers / Ed. by Kuzmany H., Mehring M., Roth S. Berlin: Springer-Verlag, 1992. V. 107. P. 121.
43. *Silinsh E.A.* Organic Molecular Crystals. Their Electronic States. Heidelberg: Springer-Verlag, 1980. V. 16.
44. *Madhukar A., Post W.* // Phys. Rev. Lett. 1977. V. 39. P. 1424.
45. *Eley D.D., Parfitt G.D.* // Trans. Faraday Soc. 1955. V. 51. P. 1529.
46. *Many A., Harnik E., Gerlick D.* // J. Chem. Phys. 1955. V. 23. P. 1733.
47. *Carl N.* // Proc. of XI Symp. on Molecular Crystals. Lugano, Switzerland, 1985. P. 135.
48. *Силинш Э.А., Курик М.В., Чапек В.* Электронные процессы в органических молекулярных кристаллах: явления локализации и поляризации. Рига: Зиннатне, 1988.

Dynamics of Paramagnetic Charge Carriers in Poly(tetrathiafulvalene)

V. I. Krinichnyii*, N. N. Denisov*, H.-K. Roth**, E. Fanghänel***, and K. Lüders****

*Institute of Chemical Physics Research, Russian Academy of Sciences,
p/o Chernogolovka, Moscow oblast, 142432 Russia

**Thuringisches Institut für Textil- and Kunststoff-Forschung e.V. (TITK),
Breitscheidstraße 97, Rudolstadt-Schwasza, D-07407 Deutschland

***Martin-Luther-Universität Halle, Geusaer Strasse,
Merseburg, D-06217 Deutschland

****Hochschule für Technik, Wirtschaft und Kultur,
PF 66 Leipzig, D-04251 Deutschland

Abstract—Magnetic-relaxation parameters of the paramagnetic centers in poly(tetrathiafulvalene) samples with different doping levels were studied by 2-mm-band EPR spectrometry. Electron relaxation time and the rates of intra- and interchain spin diffusion rates were separately determined by the steady-state saturation technique. Anisotropic superslow librations of polymer chains were measured by the saturation transfer technique. The intensity and the activation energy of these librations were found to depend on the sample doping level. The initial polymer features isoenergetic charge transfer by small polarons in agreement with the Kivelson theory. The interchain mobility of the molecular-lattice polarons in doped samples is correlated with the libration motions and is described with good precision within the framework of the variable-range hopping charge transfer mechanism.