

УДК 541.64:537.3

## ПЕРЕНОС ЗАРЯДА В ПОЛИАНИЛИНЕ, ПРЕДЕЛЬНО ДОПИРОВАННОМ *n*-ТОЛУОЛСУЛЬФОКИСЛОТОЙ<sup>1</sup>

© 2005 г. В. И. Криничный\*, С. В. Токарев\*\*

\*Институт проблем химической физики Российской академии наук  
142432 Черноголовка Московской обл., пр. Ак. Семёнова, 1

\*\*Казанский государственный университет  
420008 Казань, ул. Кремлевская, 18

Поступила в редакцию 31.03.2004 г.

Принята в печать 25.10.2004 г.

Представлены первые результаты исследования методом ЭПР трехсантиметрового (9.7 ГГц) и двухмиллиметрового (140 ГГц) диапазонов в широком температурном интервале магнитных и электронно-транспортных свойств кристаллической фазы полианилина, предельно допированном *n*-толуолсульфокислотой. Проанализирована природа носителей заряда и установлен механизм переноса заряда. Методом непрерывного насыщения измерены времена спин-решеточной и спин-спиновой релаксации. При допировании в полианилине образуются квазитрехмерные (*Q3D*) домены с высокой проводимостью. Эффективная электропроводность полимера определяется моттовскими *Q3D* скачками в таких доменах и *Q1D* скачками с переменной длиной прыжка между этими доменами. Корреляция между процессами переноса заряда и спиновой релаксации отсутствует.

### ВВЕДЕНИЕ

Электронные и магнитные свойства органических проводящих полимеров (ОПП) интенсивно изучаются в последние годы [1–3] ввиду перспективности их использования в молекулярной электронике. Недопированные ОПП являются изоляторами. При химическом или электрохимическом допировании проводимость ОПП существенно увеличивается, достигая, например,  $10^6$  См/см в *транс*-полиацетилене [4]. Специфические электропроводящие свойства этих соединений в основном определяются тем, что заряд в них переносится квазичастицами (топологическими возбуждениями) – солитонами в *транс*-полиацетилене [5] и поляронами в остальных ОПП [6].

Допированный полианилин (**ПАНИ**) и его производные обладают высокой проводимостью, отличаются стабильностью электронно-динамических свойств. Его синтез относительно прост [7, 8]. В отличие от других ОПП в цепь сопряжения ПАНИ включен атом азота, что обусловливает вращение бензольных колец около главной

х-оси полимера и вследствие этого уникальность свойств этого полимера [9]. В настоящее время существуют два представления о механизме переноса заряда в ПАНИ. Первое из них предполагает перенос заряда вдоль изолированных полимерных цепей и между полимерными цепями допированного ПАНИ квазичастицей – поляроном со спином  $S = 1/2$  [10]. Согласно второй теории, допирование приводит к увеличению в аморфной непроводящей фазе ПАНИ количества и размеров металлоподобных доменов, в которых поляроны локализованы, а заряд переносится 3D делокализованными электронами [11–13]. Подтверждением образования в полимере металлоподобных квазитрехмерных (*Q3D*) кристаллических доменов является увеличение при допировании ПАНИ его магнитной восприимчивости Паули. В рамках этой теории электронно-динамические свойства полимера определяются *Q3D* переносом электрона проводимости внутри таких доменов и *Q1D* переносом заряда между доменами. Как и в случае других ОПП, энергетические уровни поляронов в кристаллической фазе ПАНИ сливаются и образуют металлоподобную зонную структуру, так называемую поляронную решетку [14, 15].

В предельно допированном полимере также возможно образование диамагнитных биполяро-

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 03-03-04005).

E-mail: kivi@cat.icp.ac.ru (Криничный Виктор Иванович).

нов [16] и(или) антиферромагнитно взаимодействующих поляронных пар [17]. Вблизи границы металл–изолятор такой ПАНИ может рассматриваться как разупорядоченный металл, в котором перенос заряда осуществляется в рамках модифицированной модели Друдэ [15]. Такая система представляет собой Ферми-стекло с локализованными электронными состояниями вблизи уровня Ферми  $\epsilon_F$ . Электронный транспорт осуществляется путем фонон-индуцированных моттовских скачков с переменной длиной прыжка ( $VRH$ ) между экспоненциально локализованными состояниями вблизи энергии Ферми  $\epsilon_F$  [18]. Согласно модифицированной модели Друдэ, электропроводность  $Q3D$ -домена должна составлять  $\sim 10^9$  См/м, однако экспериментально наблюдавшаяся величина не превышает  $10^5$  См/м [19]. Механизм и динамика переноса заряда в предельно допированном ПАНИ существенно зависит от метода синтеза и от природы донанта. В ПАНИ, допированном серной кислотой,  $\epsilon_F$  лежит в области локализованных состояний, поэтому он представляет собой Ферми-стекло с локализованными электронными состояниями [20]. В ПАНИ, допированном камфорсульфоновой кислотой,  $\epsilon_F$  располагается в области делокализованных состояний, в связи с чем этот полимер демонстрирует металлические свойства на границе перехода металл–изолятор [21, 22].

Поляроны в ОПП характеризуются электронным спином  $S = 1/2$ , что позволяет исследовать такие соединения методом ЭПР [23–26]. Взаимодействие электромагнитного поля с носителями заряда в предельно допированных образцах ПАНИ приводит к появлению в их спектре ЭПР вклада Дайсона [27].

На магнитно-резонансные параметры ПАНИ также влияет присутствие в образце молекул кислорода. Обычно изменение ширины линии органических соединений объясняется диполь-дипольным взаимодействием между парамагнитными центрами с молекулами кислорода, которые несут суммарный спин  $S = 1$ . Обнаружено [28–32], что кислород может обратимо уширять ЭПР-спектр ПАНИ без заметного изменения его проводимости. Этот эффект становится более явным после предварительного вакуумирования образца и характеризуется временем релаксации [32–35]. Однако было обнаружено [36], что контакт ПАНИ–HCl с воздухом приводит к обратимому уменьше-

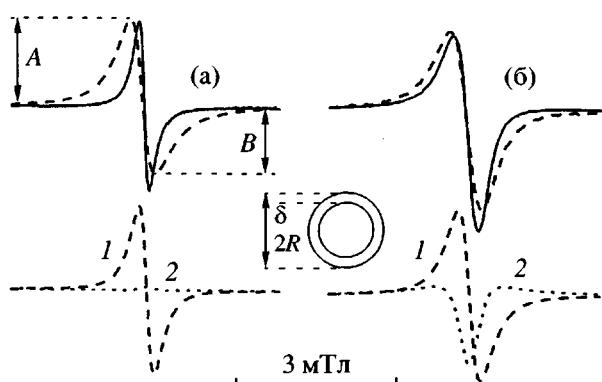
нию интенсивности и увеличению ширине линии ЭПР, что сопровождается уменьшением его электропроводности. Такие изменения свойств полимера были объяснены уменьшением подвижности поляронов при их взаимодействии с кислородом воздуха. Однако при исследовании полипиррола [37] и полианилина, допированного соляной кислотой [38], был обнаружен противоположный эффект действия кислорода. В последнем случае диффузия кислорода в полимер вызывает обратимое увеличение ширины линии и проводимости полимера, и этот эффект был интерпретирован ускорением движения полярона вдоль полимерной цепи.

Ранее методом многочастотной ЭПР-спектроскопии было показано [25, 26, 39, 40–43], что в аморфной фазе ПАНИ преобладают поляроны, локализованные на коротких полимерных цепях. При допировании полимера серной, азотной, камфорно-серной и акриламидометилпропансерной кислотами существенно растет число подвижных поляронов, что повышает вероятность переноса заряда вдоль полимерных цепей и между полимерными цепями и, таким образом, увеличивает эффективную электропроводность полимера. При образовании металлоподобных доменов значительно возрастает взаимодействие носителей заряда с оптическими фононами решетки, а также диполь-дипольное взаимодействие между спинами. Это приводит к локализации большинства поляронов и обменному сужению их эффективной линии ЭПР.

В настоящей работе представлены первые результаты исследования магнитных и электронно-транспортных свойств ПАНИ, предельно допированного *n*-толуолсульфокислотой (ПАНИ-ТСК) [44, 45]. Методом ЭПР трехсантиметрового и двухмиллиметрового диапазонов в широком температурном интервале определены магнитные, релаксационные и электронно-динамические параметры кристаллической фазы полианилина. Из сопоставления полученных данных проанализирована природа носителей заряда, а также установлен механизм переноса заряда.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали порошкообразный полианилин компании “Ormecon®”, допированный *n*-толуолсульфокислотой (ПАНИ-ТСК<sub>y</sub>) до уров-



**Рис. 1.** Спектры ЭПР полианилина в отсутствие (сплошные линии) и в присутствии (штриховые линии) в образце кислорода воздуха, зарегистрированные в трехсантиметровом (а) и двухмиллиметровом (б) диапазонах ЭПР при комнатной температуре. В нижней части рисунка приведены соответствующие компоненты поглощения A (1) и дисперсии D (2) спектров, рассчитанные из уравнения (1). Схематически показано образование скин-слоя толщиной  $\delta$  на поверхности проводящей сферы с радиусом  $R$ .

ня  $y = 0.5$ , с объемным содержанием кристаллической фазы 30% и с постоянными решетки  $a = 0.44$  нм,  $b = 0.60$  нм и  $c = 1.10$  нм [44, 46].

ЭПР-исследования выполняли с использованием спектрометров двухмиллиметрового [47] и трехсантиметрового (ПС100Х) диапазонов с частотой модуляции поляризующего поля 100 кГц. Образец представлял собой кварцевый капилляр с внешним диаметром 0.6 мм, заполненный смесью порошков полианилина и MgO в соотношении 1 : 3. Средний размер частиц ПАНИ составил  $12.9 \pm 0.014$  мкм. Для анализа влияния содержащегося в атмосфере кислорода на магнитно-резонансные параметры полианилина проводили измерения вакуумированного и открытого на воздух образца. Эффективную концентрацию парамагнитных центров находили двойным интегрированием сигналов образца и эталона дифенилпикрилгидразина. Для определения  $g$ -фактора использовали порошок MgO с примесью Mn<sup>2+</sup> и  $g_{\text{eff}} = 2.00102$  и  $a = 8.74$  мТл. Ошибки в оценке ширины линии спектра от пика до пика  $\Delta B_{pp}$  и величины  $g$ -фактора составляли соответственно  $\pm 2 \times 10^{-3}$  и  $\pm 2 \times 10^{-4}$  мТл в трехсантиметровом диапазоне,  $\pm 5 \times 10^{-3}$  и  $\pm 3 \times 10^{-5}$  мТл в двухмиллиметровом диапазоне регистрации ЭПР.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

### Расчет формы линии. Магнитные параметры

В трехсантиметровом диапазоне регистрации ЭПР при комнатной температуре вакуумированный образец имеет лоренцевскую обменно-суженную линию с фактором асимметрии  $A/B = 1.03$  (рис. 1). Экспозиция образца на воздухе приводит к заметному уширению линии и увеличению фактора асимметрии до 1.27. Асимметрия линии ЭПР может быть вызвана либо неразрешенной анизотропией  $g$ -фактора, либо присутствием в спектре вклада Дайсона [27] из-за взаимодействия СВЧ-поля со скин-слоем, образующимся на поверхности проводящего образца. Для проверки этих предположений были зарегистрированы спектры ПАНИ высокого спектрального разрешения в двухмиллиметровом диапазоне ЭПР. Из рис. 1 видно, что в указанном диапазоне регистрации ЭПР полимер также демонстрирует одиночную асимметричную линию, фактор асимметрии которой изменяется от 1.68 в вакууме до 1.95 при контакте образца с воздухом. Этот факт свидетельствует о существенном взаимодействии парамагнитных центров даже в высоких полях, асимметрия линии которых возникает в результате взаимодействия СВЧ-поля с носителями заряда внутри скин-слоя. Появление вклада Дайсона регистрировали и ранее при исследовании других образцов ПАНИ методом ЭПР [25, 26, 39–43].

Линия Дайсона в общем случае содержит компоненты поглощения  $A$  и дисперсии  $D$ , поэтому для ее первой производной можно записать выражение

$$\frac{d\chi}{dB} = A \frac{2x}{(1+x^2)^2} + D \frac{1-x^2}{(1+x^2)^2}, \quad (1)$$

где  $x = (B - B_0)/\Delta\omega_L$ ,  $B_0$  – резонансное магнитное поле,  $\Delta\omega = 1/T_2\gamma_e$  – ширина лоренцевской линии,  $T_2$  – время спин-спиновой релаксации,  $\gamma_e$  – гиромагнитное отношение. Коэффициенты  $A$  и  $D$  уравнения (1) для скин-слоя толщиной  $\delta$  на поверхности сферы радиусом  $R$  (рис. 1) могут быть рассчитаны из уравнений [48]

$$\begin{aligned} \frac{4A}{9} &= \frac{8}{p^4} - \frac{8(\text{sh } p + \text{sin } p)}{p^3(\text{ch } p - \text{cos } p)} + \frac{8\text{sh } p \text{sin } p}{p^2(\text{ch } p - \text{cos } p)^2} + \\ &+ \frac{(\text{sh } p - \text{sin } p)}{p(\text{ch } p - \text{cos } p)} - \frac{(\text{sh}^2 p - \text{sin}^2 p)}{(\text{ch } p - \text{cos } p)^2} + 1 \end{aligned} \quad (2a)$$

Магнитные и электронно-динамические параметры ПАНИ-ТСК, определенные из его спектров ЭПР при комнатной температуре

Среда	$N_e$ , кг $^{-1}$	$n_e$	$C$	$\chi_P$ ,	$n(\varepsilon_F)$ , эВ $^{-1}$ /мо- номер	$g$	$\Delta B_{pp}$ , мТл	$T_1$ , с	$T_2$ , с	$D_{1D}$	$D_{3D}$	$\sigma_{1D}$	$\sigma_{3D}$
			э.м.е./моль							рад/с	См/м		
Вакуум	$9.4 \times 10^{21}$	$5.6 \times 10^{-3}$	$5.9 \times 10^{-3}$	$2.2 \times 10^{-5}$	0.69	2.00274	0.21 0.43	$1.2 \times 10^{-7}$	$3.1 \times 10^{-8}$	$3.5 \times 10^8$	$1.1 \times 10^9$	0.025	0.023
Воздух	$4.7 \times 10^{23}$	0.28	$7.9 \times 10^{-2}$	$1.1 \times 10^{-3}$	34.6	2.00280	0.48 0.52	$1.1 \times 10^{-7}$	$1.6 \times 10^{-8}$	$8.1 \times 10^{11}$	$2.3 \times 10^8$	$2.9 \times 10^3$	0.24

Примечание. В числителе – для трехсантиметрового диапазона ЭПР, в знаменателе – для двухмиллиметрового; э.м.е./моль – электромагнитные единицы на моль.

$$\frac{4D}{9} = \frac{8(\operatorname{sh} p - \sin p)}{p^3(\operatorname{ch} p - \cos p)} - \frac{4(\operatorname{sh}^2 p - \sin^2 p)}{p^2(\operatorname{ch} p - \cos p)^2} + \frac{(\operatorname{sh} p + \sin p)}{p(\operatorname{ch} p - \cos p)} - \frac{2\operatorname{sh} p \sin p}{(\operatorname{ch} p - \cos p)^2} \quad (26)$$

Здесь  $p = \frac{2R}{\delta}$  и  $\delta = \sqrt{\frac{2}{\mu_0 \omega_e \sigma_{ac}}}$ ,  $\mu_0$  – магнитная про-

ниаемость для вакуума,  $\omega_e$  – круговая частоты прецессии электронного спина. Анализ показал, что параметры асимметрии линии  $A$  и  $B$ , приведенные на рис. 1, связаны с коэффициентами  $A$  и  $D$  уравнения (1) простым соотношением  $A/B = 1 + 1.45 D/A$ .

Приведенный расчет формы линии позволил более корректно и полно определить такие основные магнитно-резонансные параметры парамагнитных центров в ПАНИ, как  $g$ -фактор, расстояние между положительным и отрицательным пиками компоненты поглощения  $\Delta B_{pp}$  и ее амплитуду  $A$ . Определенные таким образом магнитно-резонансные параметры ПАНИ, а также эффективная концентрация электронных спинов  $N_e$  представлены в таблице.

При контакте ПАНИ с воздухом его парамагнитная восприимчивость возрастает почти на два порядка. В общем случае этот параметр системы парамагнитных центров со спином  $S$  содержит температурно-зависимый вклад Кюри локализованных спинов  $\chi_C$  и независимый от температуры вклад спинов Паули  $\chi_P$

$$\chi_{pm} = \chi_C + \chi_P = N_e \mu_0 \mu_{eff}^2 / 3k_B T + \mu_0 \mu_{eff}^2 n(\varepsilon_F), \quad (3)$$

где  $\mu_{eff} = \mu_B g \sqrt{S(S+1)}$  – эффективный магнетон ( $\mu_B$  – магнетон Бора),  $k_B$  – постоянная Больцмана,

$n(\varepsilon_F)$  – плотность состояний на уровне Ферми  $\varepsilon_F$ . В таблице приведены обе компоненты парамагнитной восприимчивости ПАНИ  $\chi_{pm}$ .

На рис. 2 приведены температурные зависимости парамагнитной восприимчивости образца в отсутствие и в присутствии в нем кислорода воздуха. Анализ парамагнитной восприимчивости вакуумированного образца в трехсантиметровом диапазоне регистрации ЭПР показал, что основной вклад привносится вкладом Паули и отношение  $\chi_C/\chi_P$  составляет ~70. Приведенные данные показывают, что при экспозиции полимера на воздух пропорционально увеличиваются все компоненты парамагнитной восприимчивости. Вос-

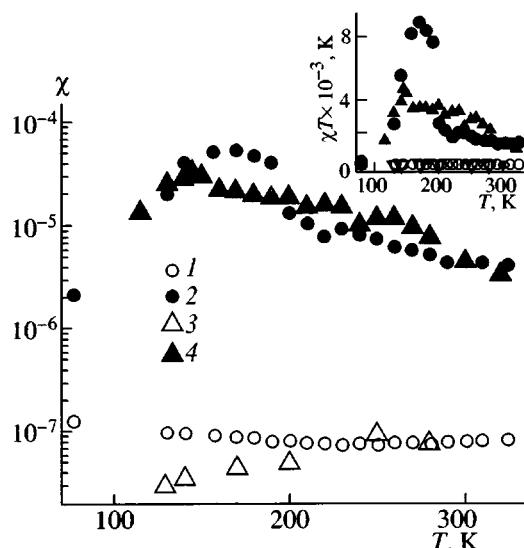
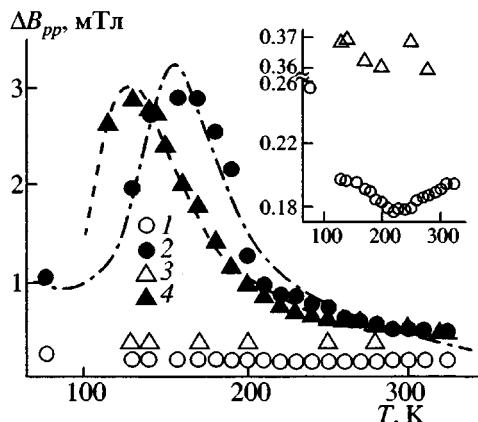


Рис. 2. Температурная зависимость парамагнитной восприимчивости полианилина в отсутствие (1, 3) и в присутствии (2, 4) кислорода воздуха в образце, определенная с учетом вклада Дайсона в трехсантиметровом (1, 2) и двухмиллиметровом (3, 4) спектрах ЭПР. На вставке показаны кривые 2 и 4, растянутые по вертикали.



**Рис. 3.** Температурная зависимость ширины линии ЭПР полианилина, зарегистрированной в трехсантиметровом (1, 2) и двухмиллиметровом (3, 4) диапазонах ЭПР в отсутствие (1, 3) и в присутствии (2) кислорода воздуха в образце. Приведены зависимости, рассчитанные из уравнения (4) при  $\omega_{\text{diff}} = 9.6 \times 10^{17} \exp(-9.37 \times 10^{-21} \text{ Дж}/k_B T)$ ,  $J = 4.68 \times 10^{-20}$  (штриховая линия) и  $\omega_{\text{diff}} = 1.3 \times 10^{18} \exp(-1.44 \times 10^{-20} \text{ Дж}/k_B T)$ ,  $J = 3.4 \times 10^{-20}$  Дж (штрихпунктирная линия). На вставке показаны кривые 1 и 3, растянутые по вертикали.

приимчивость Паули образца, экспонированного на воздух, близка к таковой ( $3.7 \times 10^{-18}$  Дж $^{-1}$  на мономер), определенной в работе [44]. Из рис. 2 видно, что эффективная восприимчивость вакуумированного образца, определенная из спектров ЭПР трехсантиметрового диапазона, слабо изменяется с температурой. Эта же величина, найденная в двухмиллиметровом диапазоне регистрации ЭПР, заметно уменьшается с понижением температуры. Величина  $\chi_{pm}$  образца, экспонированного на воздух, существенно возрастает и демонстрирует экстремальную температурную зависимость с характеристической точкой около 170 и 150 К соответственно в трехсантиметровом и двухмиллиметровом диапазонах ЭПР. Природа этого эффекта будет обсуждена ниже.

#### Ширина линии

При увеличении частоты регистрации от 9.7 до 140 ГГц значение  $\Delta B_{pp}$  парамагнитных центров в образце ПАНИ возрастает не более чем в 2 раза. Такое незначительное уширение линии с частотой регистрации ранее не встречалось при исследовании других ОПП, в том числе ПАНИ [25, 26, 39, 42, 43]. Это может служить свидетельством

более сильного обменного взаимодействия между парамагнитными центрами в изученном полимере, которое полностью не снимается в сильных магнитных полях. Температурные зависимости действительной ширины линии поглощения образца, определенные из спектров ЭПР трехсантиметрового и двухмиллиметрового диапазонов, приведены на рис. 2. Видно, что как и в случае с  $\chi$ , величина  $\Delta B_{pp}$  парамагнитных центров в вакуумированном ПАНИ слабо зависит от температуры. Отметим, однако, слабую экстремальную температурную зависимость ширины трехсантиметровой линии ЭПР вакуумированного образца с характерной точкой  $T \approx 230$  К. Атомы азота и водорода обладают ядерным магнитным моментом, поэтому их сверхтонкое взаимодействие с электронами должно приводить к уширению линии ЭПР. В результате такого взаимодействия между электроном и протоном, расположенными на расстоянии  $r$ , ширина линии ПАНИ должна быть  $\Delta B = \mu_p/r \approx 1.4$  мТл ( $\mu_p$  – магнитный момент протона). Ширина линии вакуумированного образца почти на порядок меньше этой величины. Такое сужение линии может быть результатом подвижности носителя заряда, усредняющей сверхтонкое взаимодействие [49, 50].

Диффузия воздуха в образец приводит к обратному уширению его линии ЭПР, а также к экстремальной температурной зависимости величины  $\Delta B_{pp}$  (таблица, рис. 3) с характерной точкой  $T_c \approx 160$  К (трехсантиметровый диапазон ЭПР) и  $\approx 130$  К (двухмиллиметровый диапазон ЭПР) (рис. 3). В приближении указанного выше диполь-дипольного взаимодействия поляронов с кислородом воздуха [38] уширение линии  $\delta(\Delta\omega)$  парамагнитных центров должно следовать уравнению

$$\delta(\Delta\omega) = p\omega_{\text{hop}}c = \frac{16}{27}\omega_{\text{hop}}c \left(1 + \frac{\eta^2\omega_{\text{hop}}^2}{144J^2}\right), \quad (4)$$

где  $p$  – вероятность столкновения двух спинов,  $\omega_{\text{hop}}$  – частота диффузии полярона вдоль полимерной цепи,  $c = 0.005$  [38] – концентрация молекул кислорода на одно кольцо анилина,  $\eta$  – постоянная Планка,  $J$  – константа диполь-дипольного взаимодействия спинов в образце. Если отношение  $J/\eta$  существенно превышает частоту столкновения парамагнитных центров обоих типов, то в системе реализуется условие сильного взаимо-

действия, приводящее к прямой зависимости частоты спин-спинового взаимодействия от частоты диффузии полярона, в пределе  $\lim[\delta(\Delta\omega)] = 16/27c\omega_{\text{hop}}^2$ . В противном случае преобладает слабое взаимодействие, результатом которого будет обратная зависимость этих частот,  $\lim[\delta(\Delta\omega)] = 4/3(c/\omega_{\text{hop}})(J/\eta)^2$ . Из общих положений о спиновом обмене [51] следует, что полученный экстремальный характер температурной зависимости  $\delta(\Delta\omega)$  должен свидетельствовать о реализации обоих типов спин-спинового взаимодействия соответственно при  $T \leq T_c$  и  $T \geq T_c$ .

На рис. 3 приведены температурные зависимости, рассчитанные из уравнения (4) в предположении реализации в системе активационной спиновой диффузии с частотой  $\omega_{\text{hop}} = \omega_{\text{diff}} = \omega_{\text{diff}}^0 \exp(-E_a/k_B T)$  и энергией активации  $E_a$  при  $E_a = 9.3 \times 10^{-21}$  Дж,  $J = 4.6 \times 10^{-20}$  Дж, а также  $E_a = 1.6 \times 10^{-20}$  Дж,  $J = 5.7 \times 10^{-20}$  Дж. Видно, что полученные экспериментальные данные достаточно хорошо могут быть описаны в рамках указанной теории. Полученная величина  $J$  намного превышает соответствующую константу спинового обмена нитроксильных радикалов с парамагнитными ионами,  $J \leq 1.6 \times 10^{-21}$  Дж [51].

#### *Релаксация и подвижность поляронов*

При увеличении магнитной компоненты СВЧ излучения  $B_1$  от  $1.7 \times 10^{-3}$  до  $5.3 \times 10^{-2}$  мТл ширина линии  $\Delta B_{pp}$  вакуумированного образца ПАНИ увеличивается на  $1.6 \times 10^{-2}$  мТл, а образца, содержащего кислород, – на  $3.5 \times 10^{-2}$  мТл. Такой эффект насыщения спиновых пакетов позволяет определить эффективные времена электронной спин-спиновой и спин-решеточной  $T_1$  релаксации парамагнитных центров по формулам [52]

$$T_2^{-1} = \sqrt{3}/2\gamma_e \Delta B_{pp} \quad (5a)$$

$$(\Delta B_{pp}/\Delta B_{pp}^{(0)})^2 = 1 + \frac{1}{4}\gamma_e^2 B_1^2 T_1 T_2 \quad (5b)$$

( $\Delta B_{pp}^{(0)}$  – ширина линии при отсутствии насыщения,  $\gamma_e$  – гиromагнитное отношение). Времена релаксации, рассчитанные по этой методике, также приведены в таблице.

Если предположить, что в предельно дипированном ПАНИ существуют поляроны, диффундирующие вдоль полимерных цепей и между полимерными цепями соответственно с коэффициентами диффузии  $D_{1D}$  и  $D_{3D}$  [10], то они должны индуцировать в месте локализации других спинов дополнительное магнитное поле, приводящее к ускорению электронной релаксации всего спинового ансамбля. В этом случае времена релаксации в основном определяются диполь-дипольным взаимодействием между спинами, поэтому можно записать следующие выражения для скоростей релаксации системы [53]:

$$T_1^{-1}(\omega_e) = \langle \omega^2 \rangle [2J(\omega_e) + 8J(2\omega_e)] \quad (6a)$$

$$T_2^{-1}(\omega_e) = \langle \omega^2 \rangle [3J(0) + 5J(\omega_e) + 2J(2\omega_e)] \quad (6b)$$

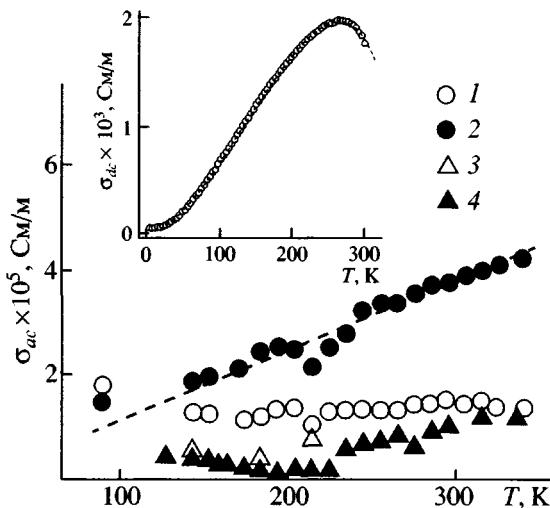
Здесь  $\langle \omega^2 \rangle = 1/10 (\mu_0/4\pi)^2 \gamma_e^4 \eta^2 S(S+1)n \sum_{ij}$  – константа диполь-дипольного взаимодействия спинов в порошкообразном образце,  $n$  – число поляронов на мономер,  $\sum_{ij}$  – решеточная сумма порошкообразного образца,  $J(\omega_e) = (2D''_{1D}\omega_e)^{-1/2}$  при  $D''_{1D} \gg \omega_e \gg D_{3D}$  или  $J(0) = (2D'_{1D}D_{3D})^{-1/2}$  при  $D_{3D} \gg \omega_e$  – функция спектральной плотности для квазиодномерного движения,  $D''_{1D} = 4D_{1D}/L^2$  и  $L$  – степень делокализации спина в пределах полярона. Аналогичную функцию спектральной плотности использовали ранее при изучении спиновой подвижности в ПАНИ и других проводящих полимерах [24–26, 54].

Проводимость полимера, обусловленная предполагаемой подвижностью поляронов, может быть рассчитана по формуле

$$\sigma_{1D, 3D} = \frac{N_e e^2 D_{1D, 3D} d_{1D, 3D}^2}{k_B T}, \quad (7)$$

где  $e$  – заряд электрона,  $d_{1D, 3D}$  – соответствующие постоянные решетки.

В таблице приведены коэффициенты диффузии парамагнитных центров в ПАНИ, а также компоненты проводимости полимера за счет такой подвижности, рассчитанные соответственно из уравнения (6) при  $L \approx 5$  [55] и из уравнения (7) при  $d_{1D} = 1.10$  нм и  $d_{3D} = 0.44$  нм [44]. Приведенные данные показывают, что в вакуумированном об-



**Рис. 4.** Температурные зависимости СВЧ-проводимости  $\sigma_{ac}$ , рассчитанной из спектров ЭПР, зарегистрированных в трехсантиметровом (1, 2) и двухмиллиметровом (3, 4) диапазонах ЭПР в отсутствие (1, 3) и в присутствии (2, 4) в полимере кислорода воздуха при помощи уравнений (1) и (2). Штриховой линией показаны зависимости, рассчитанные из уравнения (10) с  $k_1 = 0.51 \text{ См}/\text{м}$ ,  $k_2 = 91 \text{ См}/\text{м К}$ ,  $T_0 = 1214 \text{ К}$  и  $\eta\omega_{ph} = 4.2 \times 10^{-21}$ , а также из уравнения (8б) с  $\sigma_0 = 1.32 \times 10^3 \text{ См}/\text{м К}$ . Для наглядности на вставке показана температурная зависимость  $\sigma_{dc}$  в присутствии воздуха [45].

разце  $D_{1D} < D_{3D}$ , однако при этом проводимость демонстрирует практически изотропный характер. Отношение  $D_{1D}/D_{3D}$  экспонированного на воздух образца увеличивается до  $\sim 10^4$ , что существенно превышает  $D_{1D}/D_{3D} \approx 50$ , полученное в работе [10] для ПАНИ, допированного молекулами соляной кислоты. Проводимость этого образца также становится анизотропной,  $\sigma_{1D}/\sigma_{3D} \approx 10^4$  и определяется в основном диффузией парамагнитного центра вдоль полимерной цепи.

#### Перенос заряда в полианилине

Выше было показано, что форма линии спектра ЭПР с вкладом Дайсона явным образом определяется действительной электропроводностью образца на переменном токе  $\sigma_{ac}$ . Это позволяет вычислить величину  $\sigma_{ac}$  скин-слоя образца непосредственно из его спектра ЭПР. На рис. 4 представлена температурная зависимость величины  $\sigma_{ac}$ , рассчитанная для образцов ПАНИ с использованием уравнений (1) и (2) при различных частотах регистрации ЭПР и  $2R = 12.9 \text{ мкм}$ . Заметим, что если скин-слой образуется внутри частиц ПАНИ на металлоподобных доменах с меньшим ра-

диусом, то действительная электропроводность будет больше, и мы вычисляем ее нижний предел [45]. Анализ низкотемпературной ветви зависимости позволяет предположить реализацию в изученном полимере квазиодномерного переноса заряда в рамках модели Мотта скачков с переменной длиной прыжка ( $1D$  VRH) [56], типичного для гранулированного металла. Согласно этой модели, обе компоненты электропроводности могут быть записаны в виде [57]

$$\sigma_{dc}(T) = \frac{2\pi e^2 \omega_0 n(\epsilon_F) b^2 t_0 \tau_i}{h^2 S} \exp\left[-\left(\frac{T_0}{T}\right)^{1/2}\right] = \sigma_0 \exp\left[-\left(\frac{T_0}{T}\right)^{1/2}\right] \quad (8a)$$

$$\sigma_{ac}(T) = \frac{e^2 n^2 (\epsilon_F) \langle L \rangle^3 k_B T \omega_e}{96 S} \ln^4 \frac{\omega_0}{\omega_e} = \sigma_0 T \quad (8b)$$

Здесь  $T_0 = 16/[k_B n(\epsilon_F) z \langle L \rangle]$  [58, 59] – характерная температура, выше которой проводимость в основном определяется энергией фононов решетки и ниже которой – разупорядочением электронных состояний в пространстве и разбросом по энергиям;  $\omega_0$  – предельная частота прыжка, примерно равная частоте оптического фонона решетки  $\omega_{ph}$ ;  $z$  – число ближайших полимерных цепей, равное четырем для ПАНИ [57];  $\langle L \rangle$  – средняя длина волновой функции носителя заряда;  $b$  – расстояние между полимерными цепями;  $t_0$  – интеграл межцепочечного переноса заряда;  $\tau_i$  – время свободного пробега и  $S$  – усредненная площадь поперечного сечения полимерной цепи.

При  $T \geq 270 \text{ К}$  величина  $\sigma_{dc}$  уменьшается с ростом температуры (рис. 4). Для объяснения такого поведения проводимости более удобной может оказаться модель рассеяния носителя заряда на оптических фононах решетки, предложенная для описания переноса заряда в металлоподобных доменах  $\pi$ -сопряженных полимеров [60, 61]. В рамках этой теории действительная электропроводность домена имеет следующую зависимость от температуры:

$$\sigma_{int} = \frac{Ne^2 c_{1D}^2 M t_0^2 k_B T}{8\pi\eta^3 \alpha^2} \left[ \operatorname{sh}\left(\frac{\eta\omega_{ph}}{k_B T}\right) - 1 \right] = \sigma_0 T \left[ \operatorname{sh}\left(\frac{\eta\omega_{ph}}{k_B T}\right) - 1 \right], \quad (9)$$

где  $M$  – масса NH-группы;  $t_0$  – интеграл переноса, составляющий для  $\pi$ -электрона около  $(3-5) \times 10^{-19}$  Дж;  $\alpha$  – константа электрон-фононного взаимодействия, равная, например, для транс-полиакрилена  $6.6 \times 10^{-9}$  Дж/м [61].

Полная электропроводность  $\sigma_{dc}$  может быть описана уравнениями (8а) и (9) с соответствующими вкладами:

$$\sigma_{dc}^{-1}(T) = k_1 \exp\left[\left(\frac{T_0}{T}\right)^{1/2}\right] + k_2 T^{-1} \left[ \operatorname{sh}\left(\frac{\eta\omega_{ph}}{k_B T}\right) - 1 \right]^{-1} \quad (10)$$

Из рис. 4 видно, что температурная зависимость величины  $\sigma_{dc}$ , полученная в работе [45], достаточно хорошо описывается уравнением (10) с  $k_1 = 5.1 \times 10^{-5}$  См<sup>-1</sup> м,  $k_2 = 9.1 \times 10^{-3}$  См<sup>-1</sup> м К,  $T_0 = 1214$  К и  $\eta\omega_{ph} = 4.2 \times 10^{-21}$  Дж. Полученные данные позволяют определить для полимера, экспонированного на воздухе,  $\langle L \rangle = 1.4$  нм, которая не превышает эффективный радиус металлического домена (4 нм), определенного для ПАНИ в работе [62]. Вид зависимости (10) свидетельствует о последовательном переносе заряда в ПАНИ через две области с меньшей и большей кристалличностью. Наиболее вероятная длина прыжка носителя заряда  $R = (T_0/T)^{1/2}\langle L \rangle/4$  составляет 0.56 нм при комнатной температуре. В рамках 1D VRH энергия прыжка носителя заряда в металле  $W = k_B(T_0 T)^{1/2}/2$  должна быть порядка  $k_B T$  [56]. Для изученного образца ПАНИ эта величина составляет  $4.2 \times 10^{-21}$  Дж при комнатной температуре, что и соответствует  $k_B T$ . Заметим, что при реализации в металле 3D VRH механизма проводимости должно выполняться соотношение  $W = k_B(T_0 T^3)^{1/4}/2$ , и величина  $T_0$  будет превышать  $10^5$  К.

Отношение 1D VRH подвижности носителей заряда, перпендикулярной полимерным цепям, к их подвижности, параллельной полимерным цепям, равно [57]

$$\frac{\sigma_{\perp}}{\sigma_{\parallel}} = \frac{L}{2k_B T z n(\epsilon_F) b^2} \quad (11)$$

Используя экспериментально полученные данные, можно рассчитать анизотропию проводимости  $\sigma_{\perp}/\sigma_{\parallel} \approx 1.3$ , которая близка к  $\sigma_{3D}/\sigma_{1D} \approx 0.9$  (таблица). Полученные данные позволяют также рассчитать частоту носителя заряда в квазиодномерной системе с постоянной решетки  $c$ , равную  $2c/\pi\eta n(\epsilon_F)$  [57] вблизи поверхности Ферми с энергией  $\epsilon_F = 3N_e/2n(\epsilon_F)$  [63]. Для изученного образца ПАНИ оказались равными соответственно  $v_F = 3.1 \times 10^4$  м/с и  $\epsilon_F = 2.56 \times 10^{-20}$  Дж. Рассчитанное значение энергии Ферми оказалось ниже  $\epsilon_F$ , определенного ранее для ПАНИ, дипированного камфоросульфоновой,  $6.4 \times 10^{-20}$  Дж [64] и серной,  $8.0 \times 10^{-20}$  Дж [40, 42] кислотами. Принимая длину свободного пробега  $l_i$  равной длине когерентности в ПАНИ 4.0 нм [14, 65], получаем  $\tau_i = 1.3 \times 10^{-13}$  с.

### Действительная электропроводность

Выше было показано, что форма линий спектра ЭПР с вкладом Дайсона явным образом определяется действительной электропроводностью образца на переменном токе  $\sigma_{ac}$ . Это позволяет найти величину  $\sigma_{ac}$  скин-слоя образца непосредственно из его спектра ЭПР. На рис. 4 представлена температурная зависимость величины  $\sigma_{ac}$ , рассчитанная для образцов ПАНИ с использованием уравнений (1) и (2) при различных частотах регистрации ЭПР и  $2R = 12.9$  мкм. Заметим, что если скин-слой образуется внутри частиц ПАНИ на металлоподобных доменах с меньшим радиусом, то действительная электропроводность будет больше, и мы определяем ее нижний предел.

Действительная электропроводность вакуумированного образца ПАНИ при комнатной температуре составляет  $\sim 1.8 \times 10^4$  См/м при частоте регистрации 140 ГГц и около  $1.5 \times 10^5$  См/м при частоте регистрации 9.7 ГГц (рис. 4). Как и следовало ожидать, при контакте полимера с воздухом эти величины возрастают примерно до  $1.2 \times 10^5$  и  $4.0 \times 10^5$  См/м соответственно. Последние на несколько порядков больше  $\sigma_{1D}$  и  $\sigma_{3D}$ , рассчитанных выше в рамках теории квазиодномерной диффузии поляронов [10]. Более того, согласно указанной теории, должна выполняться корреляция температурных зависимостей ширины линии и электропроводности образца. Однако из полученных данных следует, что температурная зависимость ширины линии носит экстремальный характер, в то время как  $\sigma_{ac}$  изменяется монотонно во всем температурном диапазоне. Отсюда можно заключить, что электропроводность изученного полимера, как и в случае с другими ПАНИ [39, 41–43], в основном определяется подвижностью 3D делокализованных электронов

в металлоподобных доменах, в которых парамагнитные поляроны локализованы на параллельных цепях ввиду их сильного взаимодействия. Тогда экстремальный характер температурной зависимости ширины линии может быть объяснен диполь-дипольным взаимодействием этих парамагнитных центров с молекулами кислорода, активационно диффундирующими в полимер с частотой  $\omega_{\text{hop}} = \omega_{\text{diff}} = \omega_{\text{diff}}^0 \exp(-E_a/k_B T)$  и энергией активации  $E_a$ . Из рис. 3 видно, что температурная зависимость ширины линии ПАНИ хорошо описывается уравнением (4) при  $E_a = 9.37 \times 10^{-21}$ ,  $J = 4.68 \times 10^{-20}$  Дж в двухмиллиметровом диапазоне ЭПР и  $E_a = 1.44 \times 10^{-20}$ ,  $J = 3.4 \times 10^{-20}$  Дж в трехсантиметровом диапазоне ЭПР.

Уменьшение  $\omega_{\text{hop}}$  при росте частоты регистрации может свидетельствовать, например, о влиянии внешнего магнитного поля на процесс спинового обмена в полимере. Подтверждением такого предположения служит смещение экстремума  $\Delta B_{pp}(T)$  в область более низких температур при увеличении внешнего магнитного поля (рис. 3).

Принимая  $S = 0.02$  нм<sup>2</sup>, из уравнения (8б) можно рассчитать коэффициент  $\sigma_0$ , который составил  $1.8 \times 10^3$  См К<sup>-1</sup> м<sup>-1</sup>. Эта величина оказалась близкой к  $\sigma_0 = 1.3 \times 10^3$  См К<sup>-1</sup> м<sup>-1</sup>, полученной из анализа спектров ЭПР (рис. 4).

## ВЫВОДЫ

Многочастотным методом ЭПР выявлены и исследованы тонкие детали релаксационных, структурных и электронно-динамических процессов, происходящих в предельно допированном ПАНИ. Показано, что в аморфной фазе полимера образуются *Q3D* металлические домены с высокой кристалличностью и проводимостью. Поляроны в таких доменах локализованы из-за значительного взаимодействия параллельных цепей кристаллической фазы полимера. В отличие от других ОПП межполяронное взаимодействие не снимается в высоких магнитных полях, поэтому спиновый ансамбль демонстрирует лоренцевскую одиночную линию даже в двухмиллиметровом диапазоне ЭПР. Высокая проводимость доменов приводит к появлению вклада Дайсона в их спектрах ЭПР, что позволяет вычислить эффективную электропроводность на высокой частоте. Прово-

димость полимера определяется моттовскими *Q3D* внутридоменным и *Q1D* междоменным переносом заряда, причем последний осуществляется через области с разной кристалличностью. Диполь-дипольное взаимодействие поляронов с молекулярным кислородом зависит от величины внешнего магнитного поля и вызывает обратимое изменение проводимости полимера.

Авторы выражают благодарность В. Wessling ("Ormecon®, Германия) за любезное предоставление образца полианилина и Н.Н. Денисову за помощь в проведении эксперимента.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Handbook of Organic Conductive Molecules and Polymers / Ed. by Nalwa H.S. Chichester: Wiley, 1997.
2. Encyclopedia of Polymeric Materials / Ed. by Salamone J.C. Boca Raton: CRC Press, 1996.
3. Handbook of Conducting Polymers / Ed. by Skotheim T., Elsenbaumer R., Reynolds J. New York: Marcel Dekker, 1998.
4. Naarmann H. // Handbook of Organic Conductive Molecules and Polymers. V. 2. Ch. 3. P. 97 / Ed. by Nalwa H.S. Chichester: Wiley, 1997.
5. Su W.P., Schrieffer J.R., Heeger A.J. // Phys. Rev. B. 1980. V. 22. P. 2209.
6. Menon R. // Handbook of Organic Conductive Molecules and Polymers/Ed. by Nalwa H.S. Chichester: Wiley, 1997.
7. Syed A.A., Dinesan M.K. // Talanta. 1991. V. 38. P. 815 .
8. Trivedi D.C. // Handbook of Organic Conductive Molecules and Polymers / Ed. by Nalwa H.S. Chichester: Wiley, 1997. V. 2. P. 505.
9. McCall R.P., Ginder J.M., Roe M.G., Asturias G.E., Scherr E.M., MacDiarmid A.G., Epstein A.J. // Phys. Rev. B. 1989. V. 39. № 14. P. 10174.
10. Mizoguchi K., Nechtschein M., Travers J.-P., Menardo C. // Phys. Rev. Lett. 1989. V. 63. № 1. P. 66.
11. Epstein A.J., MacDiarmid A.G. // Makromolek. Chem., Macromolec. Symp. 1991. V. 51. P. 217.
12. Zuo F., Angelopoulos M., MacDiarmid A.G., Epstein A.J. // Phys. Rev. B. 1987. V. 36. № 6. P. 3475 .
13. MacDiarmid A.G., Epstein A.J. // Faraday Disc. 1989. V. 88. P. 317.

14. Pouget J.P., Jozefowicz M.E., Epstein A.J., Tang X., MacDiarmid A.G. // *Macromolecules*. 1991. V. 24. № 3. P. 779.
15. Lee K., Heeger A.J. // *Synth. Met.* 1997. V. 84. № 1–3. P. 715.
16. Stafstrom S., Bredas J.L., Epstein A.J., Woo H.S., Tanner D.B., Huang W.S., MacDiarmid A.G. // *Phys. Rev. Lett.* 1987. V. 59. № 13. P. 1464.
17. Saprin A.V., Brenneman K.R., Lee W.P., Long S.M., Kohlman R.S., Epstein A.J. // *Synth. Met.* 1999. V. 100. № 1. P. 55.
18. Anderson P.W. // *Comments Solid State Phys.* 1970. V. 2. P. 193.
19. Joo J., Oh E.J., Min G., MacDiarmid A.G., Epstein A.J. // *Synth. Met.* 1995. V. 69. № 1–3. P. 251.
20. Lee K., Heeger A.J., Cao Y. // *Synth. Met.* 1995. V. 72. № 1. P. 25.
21. Reghu M., Cao Y., Moses D., Heeger A.J. // *Phys. Rev. B*. 1993. V. 47. № 4. P. 1758.
22. Yoon C.O., Reghu M., Moses D., Heeger A.J., Cao Y. // *Phys. Rev. B*. 1993. V. 48. № 19. P. 14080.
23. Krinichnyi V.I. 2-mm Wave Band EPR Spectroscopy of Condensed Systems. Boca Raton: CRC Press, 1995.
24. Mizoguchi K., Kuroda S. // Handbook of Organic Conductive Molecules and Polymers / Ed. by Nalwa H.S. Chichester: Wiley, 1997. V. 3. Ch. 6. P. 251.
25. Криничный В.И. // Изв. РАН, Сер. хим. 2000. V. 2. С. 205.
26. Krinichnyi V.I. // *Synth. Met.* 2000. V. 108. № 3. P. 173.
27. Dyson F.J. // *Phys. Rev. B*. 1955. V. 98. P. 349.
28. Inoue M., Inoue M.B., Castillo-Ortega M.M., Mizuno M., Asaji T., Nakamura D. // *Synth. Met.* 1989. V. 33. P. 355.
29. Iida M., Asaji T., Inoue M., Grijalva H., Inoue M.B., Nakamura D. // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 1991. V. 64. № 5. P. 1509.
30. Ohsawa T., Kimura O., Onoda M., Yoshino K. // *Synth. Met.* 1992. V. 47. № 2. P. 151.
31. Bartle A., Dunsch L., Naarmann H., Schmeisser D., Gopel W. // *Synth. Met.* 1993. V. 61. P. 167.
32. Nechtschein M., Genoud F. // *Solid State Commun.* 1994. V. 91. № 6. P. 471.
33. Aasmundtveit K., Genoud F., Houze E., Nechtschein M. // *Synth. Met.* 1995. V. 69. № 1–3. P. 193.
34. Kahol P.K., Dyakonov A.J., McCormick B.J. // *Synth. Met.* 1997. V. 89. № 1. P. 17.
35. Kahol P.K., Dyakonov A.J., McCormick B.J. // *Synth. Met.* 1997. V. 84. P. 691.
36. Kang Y.S., Lee H.J., Namgoong J., Jung B., Lee H. // *Polymer*. 1999. V. 40. № 9. P. 2209.
37. Mizoguchi K., Kachi N., Sakamoto H., Yoshioka K., Masubuchi S., Kazama S. // *Solid State Commun.* 1998. V. 105. № 2. P. 81.
38. Houze E., Nechtschein M. // *Phys. Rev. B*. 1996. V. 53. № 21. P. 14309.
39. Krinichnyi V.I., Chemerisov S.D., Lebedev Y.S. // *Phys. Rev. B*. 1997. V. 55. № 24. P. 16233.
40. Криничный В.И., Назарова И.Б., Гольденберг Л.М., Roth H.-K. // Высокомолек. соед. А. 1998. Т. 40. № 8. С. 1334.
41. Криничный В.И., Чемерисов С.Д., Лебедев Я.С. // Высокомолек. соед. А. 1998. Т. 40. № 8. С. 1324.
42. Krinichnyi V.I., Roth H.-K., Hinrichsen G., Lux F., Lueders K. // *Phys. Rev. B*. 2002. V. 65. № 15. P. 155205-1.
43. Kon'kin A.L., Shtyrlin V.G., Garipov R.R., Aganov A.V., Zakharov A.V., Krinichnyi V.I., Adams P.N., Monkman A.P. // *Phys. Rev. B*. 2002. V. 66. № 7. P. 075203-1.
44. Wessling B., Srinivasan D., Rangrajan G., Mietzner T., Lennartz W. // *Eur. Phys. J. E*. 2000. V. 2. № 3. P. 207.
45. Kaiser A.B., Subramaniam C.K., Gilberd P.W., Wessling B. // *Synth. Met.* 1995. V. 69. № 1–3. P. 197.
46. Zipperling Kessler. Pat. 5.567,355. Germany. 1987.
47. Галкин А.А., Гринберг О.Я., Дубинский А.А., Кабдин Н.Н., Крымов В.Н., Курочкин В.И., Лебедев Я.С., Оранский Л.Г., Шувалов В.Ф. // Приборы и техника эксперимента. 1977. Т. 4. С. 284.
48. Casimir H.B.G. // *Philips Res. Rep.* 1947. V. 2. № 42. P. 345.
49. Kubo R., Tomita K. // *J. Phys. Soc. Jpn.* 1954. V. 9. P. 888.
50. Atherton N.M. Electron Spin Resonance. New York: Wiley, 1973.
51. Замараев К.И., Салихов К.М., Молин Ю.Н. Спиновый обмен. Новосибирск: Наука, 1977.
52. Poole Ch.P. Electron Spin Resonance: A Comprehensive Treatise on Experimental Techniques. New York: Wiley, 1983.
53. Abragam A. The Principles of Nuclear Magnetism. Oxford: Clarendon Press, 1961.

54. Nechtschein M. // *Handbook of Conducting Polymers* / Ed. by Skotheim T.A., Elsenbaumer R.L., Reynolds J.R. New York: Marcel Dekker, 1997.
55. 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.
56. Mott N.F., Davis E.A. *Electronic Processes in Non-Crystalline Materials*. Oxford: Clarendon Press, 1979.
57. Wang Z.H., Ray A., MacDiarmid A.G., Epstein A.J. // *Phys. Rev. B*. 1991. V. 43. № 5. P. 4373.
58. Нахмедов Е.П., Пригодин В.Н., Самухин А.Н. // *Физика твердого тела*. 1989. Т. 31. № 3. С. 368.
59. Shante V.K.S., Varma C.M., Bloch A.N. // *Phys. Rev. B*. 1973. V. 6. P. 4373.
60. Pietronero L. // *Synth. Met.* 1983. V. 8. P. 225.
61. Kivelson S., Heeger A.J. // *Synth. Met.* 1988. V. 22. № 4. P. 371.
62. Pestler R., Nimtz G., Wessling B. // *Phys. Rev. B*. 1994. V. 49. № 18. P. 12718.
63. Blakemore G.S. *Solid State Physics*. Cambridge: Cambridge Univ. Press, 1985.
64. Lee K.H., Heeger A.J., Cao Y. // *Phys. Rev. B*. 1993. V. 48. № 20. P. 14884.
65. Jozefowicz M.E., Laversanne R., Javadi H.H.S., Epstein A.J., Pouget J.P., Tang X., MacDiarmid A.G. // *Phys. Rev. B*. 1989. V. 39. № 17. P. 12958.

## Charge Transport in Polyaniline Heavily Doped with *p*-Toluenesulfonic Acid

V. I. Krinichnyi\* and S. V. Tokarev\*\*

\**Institute of Problems of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences,  
pr. Akademika Semenova 1, Chernogolovka, Moscow oblast, 142432 Russia*

\*\**Kazan State University,  
Kremlevskaya ul. 18, Kazan, 420008 Tatarstan, Russia*

**Abstract**—First results of a 3-cm (9.7 GHz) and 2-mm (140 GHz) waveband EPR study on the magnetic and electron-transport properties over a wide temperature range are reported for the crystalline phase of polyaniline highly doped with *p*-toluenesulfonic acid. The nature of charge carriers was analyzed and the mechanism of charge transport was established. The spin-lattice and spin-spin relaxation times were measured using the continuous saturation technique. Quasi-three-dimensional (*Q3D*) domains with a high conductivity are formed in polyaniline by doping. The effective electric conductivity of the polymer is determined by Mott *Q3D* hopping in domains of this type and *Q1D* variable-range hopping between these domains. There is no correlation between charge transport and spin relaxation processes.