

## НОВЫЙ ЭФФЕКТ МАГНИТНО-РЕЗОНАНСНОГО ИЗМЕНЕНИЯ СОПРОТИВЛЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКОГО ПОЛУПРОВОДНИКА: СЛАБО ЛЕГИРОВАННЫЙ ПОЛИАЦЕТИЛЕН

Е.Л.Франкевич, А.И.Приступа, В.М.Кобрянский

Обнаружено уменьшение сопротивления полимерного полупроводника – слабо легированного полиацетилена под действием СВЧ магнитного поля в условиях электронного парамагнитного резонанса. Эффект связывается с изменением вероятности прыжка электрона в короткоживущей паре, состоящей из двух парамагнитных центров при запрете на прыжок в триплетном состоянии пары.

Полиацетилен является полимерным полупроводником, в котором обнаружена сильная зависимость электропроводности от наличия акцепторных или донорных примесей. Это позволяет путем легирования изменять удельное сопротивление образцов от  $\rho = 10^{10}$  до  $10^{-3}$  Ом·см<sup>1,2</sup>. При слабом легировании, т. е. при малом числе ионов лиганда (например,  $I_3^-$ ), приходящихся на одну группу –СН–, в результате переноса заряда между лигандом и цепью полимера образуются носители заряда  $h^{+\bullet}$ , так называемые поляроны –СН =  $\dot{C}H - \dot{C}H - \dot{C}H =$ . Известно, что кроме того в полимере присутствуют в большом количестве (до  $2 \cdot 10^{19}$  1/г) нейтральные парамагнитные центры  $\dot{S}$ , которые считаются дефектами электронной структуры цепи (СН)<sub>х</sub> и описываются как солитоны в димеризованной цепи –СН =  $\dot{C}H - \dot{C}H - \dot{C}H = \dot{C}H -$ <sup>3</sup>. Обратимый переход заряда между  $h^{+\bullet}$  и  $\dot{S}$  должен проявиться в электропроводности образца, поскольку  $\rho \sim \nu^{-1}$ , где  $\nu$  – частота прыжков заряда. Это важно продемонстрировать экспериментально, поскольку с состояниями  $\dot{S}$  – бесспиновыми заряженными солитонами связывается проводимость полиацетилена при сильном легировании. Поскольку прыжок заряда в процессе  $h^{+\bullet} + \dot{S} \rightarrow h^0 + \dot{S}$  разрешен по правилу сохранения спина только для синглетных пар  $^1(h^{+\bullet} \dot{S})$ , то можно надеяться повлиять на частоту прыжков заряда, изменяя спиновое состояние пары ( $h^{+\bullet} \dot{S}$ ) в результате осуществления за время, меньшее времени спин-решеточной релаксации  $T_1$ , резонансных зеемановских переходов в триплетном состоянии этой пары, как это делается в известном методе детектирования магнитного резонанса по изменению выхода продуктов реакции (методом РИДМР<sup>4</sup>).

Плоские образцы цис- или транс–(СН)<sub>х</sub>, полученные по методике<sup>5</sup>, толщиной около 10 мкм с двумя Al электродами на одной поверхности образца помещались в кварцевой ампуле в резонатор спектрометра РИДМР, работающего в X диапазоне, при комнатной температуре. Легирование образцов производилось в ампуле при напуске в нее паров йода. Сопротивление образцов изменялось в результате легирования в диапазоне  $R$  от  $10^9$  до  $10^4$  Ом ( $R$  примерно равно величине  $\rho$ ). Образец включался в цепь, содержащую последовательно соединенные источник постоянного напряжения ( $0 \div 300$  В), нагрузочное сопротивление ( $R_0 = 10^5$  Ом) и сопротивление образца  $R$ . Производилась амплитудная модуляция СВЧ мощности на частоте  $1300$  Гц<sup>1</sup>). Сигнал с нагрузки  $R_0$  подавался на узкополосный усилитель и синхронный детектор с выходом на самописец. Поиск переменной составляющей тока через образец осуществлялся на частоте модуляции СВЧ мощности в условиях электронного парамагнитного резонанса при медленной развертке постоянного магнитного поля  $H_0$ . Магнитная составляющая СВЧ поля в резонаторе  $H_1 \approx 1$  Э. В этих условиях мы наблюдали изменение темнового сопротивления образца при резонансе. Величина относительного изменения тока через образец при резонансе составляла  $\gtrsim 10^{-5}$ . Типичные спектры, зарегистрированные по резонансному изменению темнового тока через образец, для

<sup>1</sup>) Было обнаружено, что глубина магнитной модуляции сопротивления образцов возрастает с ростом частоты внешнего магнитного поля до 2 кГц.

разных образцов приведены на рис. 1. Знак обнаруженного эффекта на токе — положительный, т. е. в условиях резонанса электропроводность образцов увеличивается. Доказательством того, что наблюдаемый эффект не связан с возможным разогревом образца при резонансном поглощении СВЧ мощности парамагнитными центрами в образце служат следующие наблюдения. а) Специальное повышение уровня модулированной СВЧ мощности действительно вызывало увеличение тока через образец при любом  $H_0$  из-за разогрева образца. При этом наблюдалось инерционное изменение сигнала на нагрузке  $R_0$ , связанное с тепловой постоянной времени образца  $\tau \approx 3$  с. Если, однако, при повышенном уровне СВЧ мощности производилось быстрое установление условий резонанса с помощью поля  $H_0$ , то наблюдалось безынерционное изменение тока, что свидетельствует о нетепловой природе наблюдаемого резонансного изменения электропроводности. В нормальном режиме измерений при низком уровне СВЧ мощности нерезонансное поглощение не вызывало заметных по току изменений температуры образца ( $\Delta T < 1^\circ$ ). Ширина линии в спектре обнаруженного эффекта превышает ширину линии обычного спектра ЭПР, регистрируемого по поглощению СВЧ мощности, на тех же образцах на 8 — 10 Э.

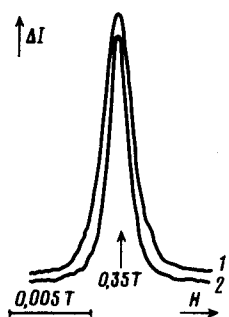


Рис. 1. Спектры резонансного изменения темного тока через образец полиацетилена при комнатной температуре: 1 — не легированный  $(\text{CH})_X$ , хранившийся на воздухе в течение месяца  $R = 3 \cdot 10^6$  Ом; 2 — слабо легированный йодом транс- $(\text{CH})_X$ ,  $R = 10^6$  Ом

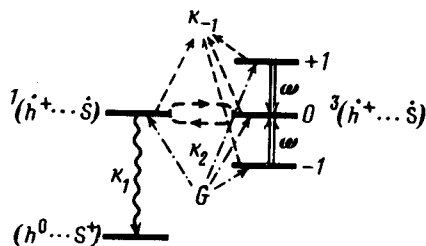


Рис. 2

Рис. 2. Схема резонансных переходов в паре парамагнитных частиц  $(\dot{h} + \dot{S})$ , находящейся во внешнем магнитном поле  $H_0$ . Штрих-пунктирные стрелки  $G$  указывают равновероятное заселение синглетных  $^1(\dot{h} + \dot{S})$  и триплетных  $^3(\dot{h} + \dot{S})$  состояний пары в результате случайной встречи  $\dot{h} + \dot{S}$ ;  $k_1$  — переход в чисто синглетное состояние  $^1(\dot{h} + \dot{S})$ ,  $k_2$  — интеркомбинационный переход;  $k_{-1}$  — распад пар на некоординированные состояния  $\dot{h} + \dot{S}$ , не зависящий от спина пары

На рис. 2 приведена схема уровней энергии пары  $(\dot{h} + \dot{S})$  в магнитном поле, объясняющая наблюдаемый эффект в рамках теории магнитных спиновых эффектов<sup>4, 6</sup>. Действие СВЧ поля сводится в конечном счете к изменению времени жизни пары  $(\dot{h} + \dot{S})$ , что проявляется в изменении подвижности (и коэффициента диффузии) заряда при его прыжковом перемещении. Магниточувствительные прыжки зарядов, которые происходят в парах  $(\dot{h} + \dot{S})$ , не являются единственным типом прыжков. Наряду с ними, по-видимому, происходят немагниточувствительные прыжки заряда в парах  $\dot{h} + \dot{h}^0$  и  $\dot{S} + \dot{S}$ . Таким образом, наблюдаемые спектры впервые демонстрируют возможность магнитно-резонансного изменения темного сопротивления полупроводника, которую мы связываем с изменением частоты прыжков заряда в парах парамагнитных частиц. Наблюдение резонансного сигнала подтверждает интерпретацию, данную влиянию внешнего постоянного магнитного поля на сопротивление полиацетилена<sup>6 — 8</sup>. Оно доказывает, что 1) перенос заряда может происходить в результате прыжков на парамагнитные центры, 2) одно из состояний пары, участвующей в переносе заряда, является бесспиновым, 3) поляроны — частицы, несущие заряд и спин, участвуют в токе через образец при низких степенях легирования (при  $10^9 > \rho > 10^5$  Ом·см). При больших степенях легирования магниточувствительность исчезает, что связано, по-видимому, с конкуренцией переноса заряда по другим, немагниточувствительным путям.

Авторы благодарят И.А.Соколика, Д.И.Кадырова и Н.Ж.Зурабяна за помощь в работе и участие в обсуждении результатов.

## Литература

1. *Chiang C.K., Fincher C.R., Jr., Park Y.W., Heeger A.J., Shirakawa H., Louis E.J., Gau S.C., Mac Diarmid A.G.* Phys. Rev. Lett., 1977, **39**, 1098.
2. *Shirakawa H., Louis E.J., Mac Diarmid A.G., Chiang C.K., Heeger A.J.* J. Chem. Soc. Comm., 1977, 578.
3. *Su W.P., Schrieffer J.R., Heeger A.J.* Phys. Rev., 1980, **B22**, 2099.
4. *Франкевич Е.Л., Лесин В.И., Приступа А.И.* ЖЭТФ, 1978, **75**, 415.
5. *Enkelman V., Müller W., Wegner G.* Synt. Metals, 1979, №1, 185.
6. *Кубарев С.И., Франкевич Е.Л.* Химическая физика, 1984, **3**, №7.
7. *Франкевич Е.Л., Соколик И.А., Кадыров Д.И., Кобрянский В.М.* Письма в ЖЭТФ, 1982, **36**, 401.
8. *Франкевич Е.Л., Кадыров Д.И., Соколик И.А., Кобрянский В.М.* Химическая физика, 1983, **2**, 1642.

Институт химической физики  
Академии наук СССР

Поступила в редакцию  
15 мая 1984 г.