

碘掺杂聚乙炔电子自旋共振 及导电性的研究

崔云龙 林森浩 张家骅

中国科学院上海原子核研究所, 上海 201800

1992年1月9日收到

用四探针法测量掺碘聚乙炔薄膜 $[\text{CH}(\text{I}_x)]_n$, 当 $x = 1.0\%$, 4.2% 和 8.3% 时面电阻随温度的变化, 发现它们可用变程跳跃 (VRH) 模型很好的描述. 用电子自旋共振 (ESR) 谱仪研究了不同温度下低浓度碘掺杂聚乙炔的自旋磁化率、峰峰宽等. 并给出相应的理论解释.

PACC: 7630; 7280L

一、引 言

聚乙炔 (CH)_n 是具有巨大应用潜力的有机半导体. 化学掺杂可使其电导率提高到金属铜的数量级. 通过离子注入, 我们已得到性能良好的聚乙炔二极管^[1]. (CH)_n 链的一维结构特征, 也引起理论和实验工作者的浓厚兴趣^[2]. 碘掺杂聚乙炔与其它类型的掺杂聚乙炔相比, 制备操作简单, 性能相对稳定, 是颇有希望的导电新材料. 另一方面, 碘掺杂 (CH)_n 自旋磁化率和线宽随温度变化的测量也为聚乙炔导电、二极管机制研究^[3] 和聚乙炔半导体-金属相变机制的探讨^[4,5] 提供理论依据. Epstein 等人^[6] 研究了当 x 在 4% 左右时 $[\text{CH}(\text{I}_x)]_n$ 的光学、电学和磁学性质. Basescu 等人^[7] 给出了碘掺杂聚乙炔的电导率随温度和压强的变化, 在常温时得到电导率 σ 大于 20000s/cm . 本文用四探针法测量碘掺杂 (CH)_n 电导率随温度的变化, 用 ESR 谱仪研究不同温度下聚乙炔的自旋磁化率 χ , 峰峰宽 ΔH_{pp} , 并给出相应结果的理论解释.

二、实 验

1. 样品的制备

聚乙炔膜用 Naarmann^[8] 法在室温下合成. 新合成的膜平整光亮, 呈银灰色金属光泽. 膜厚度约为 $50\mu\text{m}$, 密度为 0.5g/cm^3 , 电导率约为 10^{-3}s/cm ; 其顺式异构体占 60% 左右. 真空条件下 200°C 退火 20min 后, 反式占 93% 以上. 用于面电阻测量的薄膜都切成直径为 14mm 的薄片. 而用于 ESR 研究的薄膜都剪成宽度约为 15mm 的长条.

聚乙炔在掺杂前质量为 M_1 , 掺杂是将其在四氯化碳的碘溶液中浸泡, 掺杂量决定于浸泡时间和溶液浓度. 掺杂后质量为 M_2 , 于是掺杂浓度

$$y = \frac{M_2 - M_1}{M_1} \frac{13}{381} \quad (1)$$

掺碘的 $(\text{CH})_x$ 低温下在氮气氛中保存。样品 $[\text{CH}(\text{I}_3)_{0.18\%}]_x$ 中的碘用气相法掺入。

2. 测量

聚乙炔膜的面电阻用四探针法测量。考虑到薄膜机械强度低, 将四探针的针尖改装为压脚板状。相邻探针间隙约为 1.5mm。低温恒温源由电子工业部第 16 研究所设计制造, 可变温区为 $-195 \sim +30^\circ\text{C}$, 控温精度为 $\pm 1^\circ\text{C}$ 。

ESR 谱仪系美国 Varian E-112 型, 得到的谱线是吸收谱的一次微分曲线。实验中采用 DPPH (α, α -二苯基 β 苦基-苯肼) 作标准测量聚乙炔的 g 因子; 用强 Pitch 作标准样品测定 $[\text{CH}(\text{I}_3)_x]_x$ 的自旋浓度和自旋磁化率; 谱线的峰峰宽度用高斯计测量。对样品 $[\text{CH}(\text{I}_3)_{0.18\%}]_x$, ESR 腔的微波功率取为 1mW; 对其它待测样品, 腔的微波功率均取为 0.2mW。未退火高顺式 $(\text{CH})_x$, 用纯液氮作冷却剂, 测量范围为 77—293K; 其它样品则用液体空气作冷却剂, 测量范围为 93—293K。

三、结果与讨论

1. 面电阻的测量

图 1 给出未退火 $[\text{CH}(\text{I}_3)_x]_x$, 当 $y = 1.0\%$, 4.2% 和 8.3% 时面电阻 $R_\square$ 随温度的变化。当 $T = 300\text{K}$ 时, 三者的 $R_\square$ 依次为 2.8×10^3 , 2 和 0.25Ω ; 相应的电导率 σ , 分别为 0.07, 100 和 800S/cm 。经线性拟合后, 电阻 $R_\square$ 与温度 T 的关系分别很好地满足于

$$\log \left[\frac{T^{\frac{1}{2}} R_\square(83)}{83^{\frac{1}{2}} R_\square(T)} \right] = -\frac{33.89}{T^{\frac{1}{2}}} + 11.18, \quad (2)$$

$$\log \left[\frac{T^{\frac{1}{2}} R_\square(83)}{83^{\frac{1}{2}} R_\square(T)} \right] = -\frac{12.92}{T^{\frac{1}{2}}} + 4.28, \quad (3)$$

$$\log \left[\frac{T^{\frac{1}{2}} R_\square(83)}{83^{\frac{1}{2}} R_\square(T)} \right] = -\frac{9.01}{T^{\frac{1}{2}}} + 2.98. \quad (4)$$

根据 Mott 等人^[9]的变程跳跃(VRH)模型, 电导率 σ 与温度 T 应该满足如下关系式:

$$\sigma(T) = \{0.39[N(E_F)/\alpha k_B T]^{\frac{1}{2}} \nu_0 e^2\} \exp \left[-\left(\frac{T_0}{T} \right)^{\frac{1}{2}} \right], \quad (5)$$

式中 $T_0 = 16\alpha^3/k_B N(E_F)$, k_B 为玻耳兹曼常数, $N(E_F)$ 为费密能级处的态密度, α 为定域态衰减长度的倒数, ν_0 为跳跃频率。显然由(5)式可得

$$\log \left[\frac{T^{\frac{1}{2}} R_\square(83)}{83^{\frac{1}{2}} R_\square(T)} \right] = \log e \cdot \left[-\left(\frac{T_0}{T} \right)^{\frac{1}{2}} + \left(\frac{T_0}{83} \right)^{\frac{1}{2}} \right]. \quad (6)$$

将(6)式与(2), (3)和(4)式比较, 得到相应的 T_0 分别为 3.7×10^7 , 7.8×10^5 和 $1.9 \times 10^5\text{K}$ 。

本实验的膜未经过拉伸处理, 因此链的分布是无序的, 测得 $R_\square$ 是各向同性的, 所得结果与 VRH 模型很好地符合。Abd-Lefdil 等人^[10]研究了经过拉伸取向的 $(\text{CHI}_2)_x$ 。

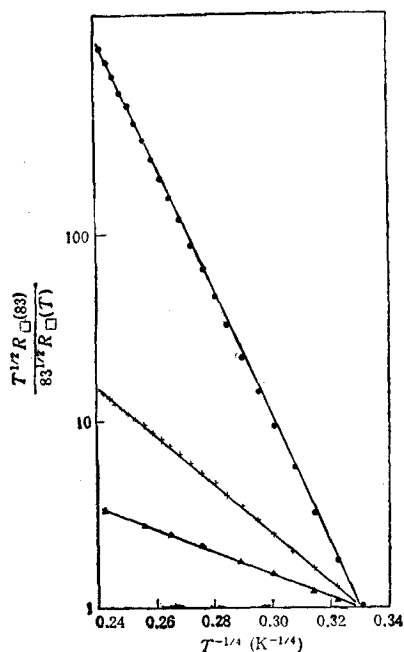


图1 掺杂聚乙炔的 R_D 与温度 T 的关系
● 为 $[\text{CH}(\text{I}_2)_{0.17\%}]_x$; + 为 $[\text{CH}(\text{I}_2)_{0.17\%}]_x$;
▲ 为 $[\text{CH}(\text{I}_2)_{0.17\%}]_x$

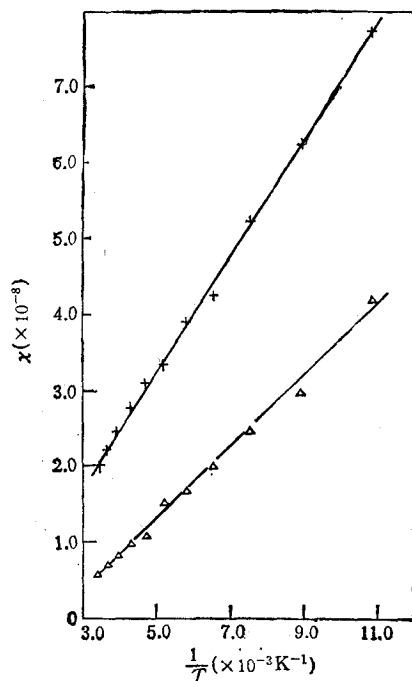


图2 反式聚乙炔的自旋磁化率 χ 随温度 T^{-1} 的变化
+ 为 $(\text{CH})_x$; ▲ 为 $[\text{CH}(\text{I}_2)_{0.17\%}]_x$

膜,虽然沿链方向的电导率 $\sigma_{\parallel}$ 远大于垂直于链方向的电导率 $\sigma_{\perp}$,但膜的电导率与温度的关系也可用(5)式拟合得很好。

传导电子的自旋磁化率 $\chi_p = 2\mu_B^2 N(E_F)$, 其中 μ_B 为玻尔磁子数。因此只要测出此时 χ_p 和 σ ,便可给出 $N(E_F)$ 和 α 等值。

2. 自旋磁化率的测量

对于未掺杂的 $(\text{CH})_x$,其自旋信号来源于聚乙炔链中自旋为 $1/2$ 的中性孤子。碘掺杂后,碘从聚乙炔链中俘获电子,形成 I_2^- 和少量的 I_2^+ 离子,通过与相应链的库仑引力,这些离子游离于该链周围。聚乙炔链受到激发失去电子后,产生自旋为零、各带一个正电荷的孤子对,或带一个正电荷的极化子($S = 1/2$)^[11],甚至空穴^[12]。图2给出反式 $(\text{CH})_x$ 和掺杂 0.17% mol 的反式 $(\text{CH})_x$,亦即 $[\text{CH}(\text{I}_2)_{0.17\%}]_x$ 的自旋磁化率随温度的变化。从图2中可看出二者都很好服从居里定律

$$\chi = A + \frac{B}{T}, \quad (7)$$

式中 $B = N\mu_B^2/k_B$, N 为单位体积自旋为 $1/2$ 的自旋载体数, $\mu_B^2 = 5.367 \times 10^4 \text{ MeV} \cdot \text{fm}^3$ 。 $(\text{CH})_x$ 和 $[\text{CH}(\text{I}_2)_{0.17\%}]_x$ 的自旋信号依次为 $2.5 \times 10^{19}/\text{g}$ 和 $1.5 \times 10^{19}/\text{g}$ 。中性孤子即使在反式 $(\text{CH})_x$ 中,数目也是很少的。以每条聚乙炔链含 100 个 CH 单元估计,18 条聚乙炔链平均只有一个中性孤子。由 $[\text{CH}(\text{I}_2)_{0.17\%}]_x$ 的自旋数目较 $(\text{CH})_x$ 的明显降低及其自旋磁化率依然满足居里定律,可以推断 I_2^- 在 $(\text{CH})_x$ 链中主要激发零自旋的孤

子对。这是掺杂过程中碘在膜中分布不均匀的必然结果。

聚乙炔电导率随碘掺杂浓度的增加而很快增加, 由于微波对样品的趋肤深度反比于微波频率和样品电导率乘积的平方根, 因此相应趋肤效应愈来愈严重。当掺杂浓度较高时, 自旋磁化率的测量需将此时的微波信号代之以射频信号, 亦即用 Schumacher-Slichter 方法^[13]。

3. 线宽和 g 因子的测量

实验中测得的 $(\text{CH})_x$ 和 $[\text{CH}(\text{I}_3)_y]_x$ 的 g 因子都在 2.0026 到 2.0028 之间, 表明掺杂没有改变信号载体的类型, 这与上述结论(自旋信号主要来源于中性孤子)一致。ESR 给出的 $[\text{CH}(\text{I}_3)_y]_x$ 和 $(\text{CH})_x$ 的谱线都是良好的 Lorentz 线型, 其峰峰宽度正比于相应自旋-自旋弛豫时间的倒数。Nechtschein 等人^[14]从反式 $(\text{CH})_x$ 线宽随温度的变化中给出中性孤子沿聚乙炔链的迁移率。Jeyadev 等人^[15]从理论上很好地给予解释。然而掺杂物离子和 $(\text{CH})_x$ 自身结构如何影响孤子的迁移依然是有待回答的问题。图 3 给出各种聚乙炔薄膜的谱线峰峰宽 ΔH_{pp} 随温度的变化。对反式 $(\text{CH})_x$, 室温下 ΔH_{pp} 为 1.2G, 与 Goldberg 等人^[16]和 Nechtschein 等人^[17]的结果一致, 比文献 [14] 的结果略大。由于本实验的 $(\text{CH})_x$ 膜是在空气中制备的, 因此有少量的氧附着在膜表面。氧的存在不仅减少了膜的电导率^[18], 而且增加了谱线的峰峰宽度^[14]。然而反式 $(\text{CH})_x$ 线宽随温度变化的趋势与文献 [14] 一致。高顺式 $(\text{CH})_x$ 与反式 $(\text{CH})_x$ 的性质有很大差异, 这可由图 3 中顺式 $(\text{CH})_x$ 的线宽比反式 $(\text{CH})_x$ 的线宽大得多得知。从图 3 中顺式 $(\text{CH})_x$ 与反式 $(\text{CH})_x$ 掺杂后的线宽接近, 可知化学掺杂促使聚乙炔膜向反式异构体转化。

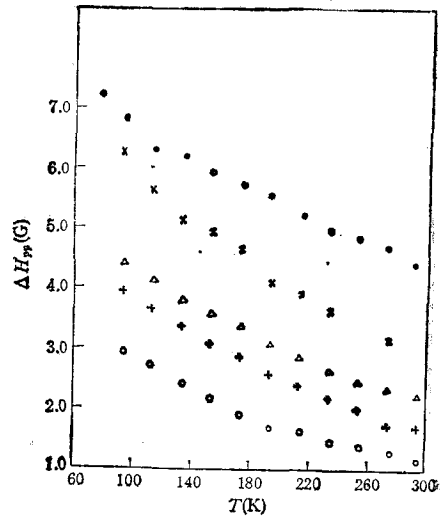


图3 各种聚乙炔的 ESR 的 ΔH_{pp} 与温度 T 的关系 ● 为 $(\text{CH})_x$, 顺式; × 为 $[\text{CH}(\text{I}_3)_{0.18\%}]_x$, 顺式; △ 为 $[\text{CH}(\text{I}_3)_{0.17\%}]_x$, 反式; + 为 $[\text{CH}(\text{I}_3)_{0.15\%}]_x$, 反式; ○ 为 $(\text{CH})_x$, 反式

本研究中荣廷文和万洪和提供了聚乙炔薄膜, 屠铁城和董继荣进行了 ESR 测试, 谨此致谢。

- [1] 林森浩等, 中国科学, (B 辑), (5)(1991), 458.
- [2] A. J. Heeger, S. Kivelson, J. R. Schrieffer and W. P. Su, *Rev. Mod. Phys.*, 60(1988), 781.
- [3] 崔云龙、林森浩、张家骅, 物理学报, 41(1992), 511.
- [4] E. M. Conwell, H. A. Mizes and S. Jeyadev, *Phys. Rev.*, B40(1989), 1630.
- [5] CUI Yunlong, LIN Senhao, ZHANG Jiahua, *Chin. Phys. Lett.*, 9(1992), 90.
- [6] A. J. Epstein *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, 50(1983), 1866.
- [7] Basescu *et al.*, *Nature*, 327(1987), 403.
- [8] H. Naarmann, *Synth. Met.*, 17(1987), 223.
- [9] N. F. Mott and E. A. Davis, *Electronic Processes in Non-crystalline Materials* (Clarendon, Oxford, 1979).

- [10] M. Abd-Lefdil, D. Laplaze and M. Cadene, *Solid State Commun.*, **73**(1990), 81.
- [11] 孙鑫, 物理学进展, **6**(1986), 1.
- [12] E. M. Conwell, *Phys. Rev.*, **B33**(1986), 2465.
- [13] R. T. Schumacher and C. P. Slichter, *Phys. Rev.*, **101**(1956), 58.
- [14] M. Nechtschein *et al.*, *Phys. Rev.*, **B27**(1983), 61.
- [15] S. Jeyadev and E. M. Conwell, *Phys. Rev. Lett.*, **58**(1987), 258.
- [16] I. B. Goldberg *et al.*, *J. Chem. Phys.*, **70**(1979), 1132.
- [17] M. Nechtschein *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, **44**(1980), 356.
- [18] H. A. Mizes and E. M. Conwell, *Synth. Met.*, **41—43**(1991), 73.

STUDIES ON ELECTRIC CONDUCTIVITY AND ELECTRON SPIN RESONANCE FOR IODINE DOPED POLYACETYLENE

CUI YUN-LONG LIN SEN-HAO ZHANG JIA-HUA

Shanghai Institute of Nuclear Research, Academic Sinica, Shanghai 201800

(Received 9 January 1992)

ABSTRACT

The four-probe technique is used to measure the electric conductivity of polyacetylene doped with iodine. For dopant concentration ranging from 1.0 to 8.3 mol% in *cis*-(CH)_n, the obtained conductivity values for different temperatures are consistent with the variable-range hopping model. The mechanisms of the temperature dependence of the ESR spin magnetic susceptibility and line width for low iodine concentrations are studied.

PACC: 7630; 7280L