

PACS numbers: 68.37.Lp, 71.38.-k, 71.38.Mx, 72.80.Le, 76.30.-v, 77.22.Gm, 81.07.Pr

Синтез и исследование гибридных наноматериалов со структурой ядро–оболочка (SiC/полимер) методом ЭПР

Д. Савченко, А. Кассиба*, Н. Огурцов**, Н. Эрриен*,
М. Маковска-Янусик***, А. Пуд**, С. Коджикян*, А. Оуериagli****

*Институт физики полупроводников НАН Украины,
просп. Науки, 45,
03028 Киев, Украина*

**Исследовательский институт IRIM2F–FR-CNRS,
факультет наук,
Университет Ле-Мана,
просп. Оливье Мессаиана,
72085, Ле-Ман Cedex 09, Франция*

***Институт биоорганической и нефтехимии НАН Украины,
Харьковское шоссе, 50,
03160 Киев, Украина*

****Институт физики,
Университет Яна Длугоша,
ал. Армии Крайовой, 13/15,
42-200 Ченстохова, Польша*

*****Лаборатория физики твердых и многослойных пленок,
Семлалия-Университет Марракеша,
40000 Марракеш, Марокко*

Методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) проведено исследование гибридных наноматериалов со структурой «ядро–оболочка», состоящих из наночастиц карбида кремния и проводящего полианилина. Изучены парамагнитные центры (ПЦ) и транспортные явления в исходном полимере и нанокompозитах, а также эффекты, возникающие на границе раздела «ядро–оболочка». Наблюдающиеся в спектрах ЭПР полимеров эффекты насыщения свидетельствует о высоком уровне их легирования. При исследовании температурного поведения спектров ЭПР легированных полимеров были обнаружены эффекты спиновой памяти, в то время как в гибридных нанокompозитах «ядро–оболочка» не было обнаружено ни эффектов насыщения, ни эффектов памяти, несмотря на то, что в них наблюдались идентичные ПЦ. Это объясняется различной термической стабильностью и различным уровнем легирования полимеров и нанокompозитов. С помощью измерений методами ЭПР и ДРС (диэлек-

трической релаксационной спектроскопии) установлен оптимальный уровень легирования полимеров и нанокompозитов. Проведено сравнение транспортных свойств полимеров и нанокompозитов. Обнаружено, что носителями зарядов в нанокompозитах являются поляроны, в то время как основной вклад в проводимость исходных легированных полимеров вносят биполярны.

Методом электронного парамагнетного резонансу (ЭПР) виконано дослідження гібридних наноматеріалів зі структурою «ядро–оболонка», що складаються з наночастинок карбиду кремнію й провідного поліаніліну. Вивчено парамагнетні центри (ПЦ) і транспортні явища у вихідному полімері й нанокompозитах, а також ефекти, що виникають на межі поділу «ядро–оболонка». Ефекти насичення, що спостерігаються в спектрах ЭПР полімерів, свідчать про високий рівень їх легування. При дослідженні температурної поведінки спектрів ЭПР легуваних полімерів було виявлено ефекти спінової пам'яті. У той же час у гібридних нанокompозитах «ядро–оболонка» не було виявлено ні ефектів насичення, ні ефектів пам'яті, незважаючи на те, що в них спостерігалися ідентичні ПЦ. Це пояснюється різною термічною стабільністю й різним рівнем легування полімерів і нанокompозитів. За допомогою міряння методами ЭПР і ДРС (діелектричної релаксаційної спектроскопії) встановлено оптимальний рівень легування полімерів і нанокompозитів. Виконано порівняння транспортних властивостей полімерів і нанокompозитів. Виявлено, що носіями зарядів у нанокompозитах є полярони, у той час як основний внесок у провідність вихідних легуваних полімерів роблять биполярони.

The method of electron paramagnetic resonance (EPR) is used to study hybrid nanomaterials with 'kernel-shell' structure consisting of nanoparticles of silicon carbide and conducting polyaniline. The paramagnetic centres (PC) and the transport phenomena in initial polymer and nanocomposite are studied with the effects arising on interface 'kernel-shell'. Effects of saturation observed in EPR spectra of polymers testify to their high-level doping. At investigation of temperature behaviour of EPR spectra of the alloyed polymers, effects of spin memory are detected, while in hybrid 'kernel-shell' nanocomposites, neither effects of saturation, nor effects of memory are not revealed in spite of the fact that identical PC are observed in them. It is explained by different thermal stability and different level of doping in polymers and nanocomposites. The optimal level of polymers and nanocomposites doping is revealed using EPR and dielectric relaxation spectroscopy (DRS) methods. Comparison of transport properties of polymers and nanocomposites is performed. As revealed, the polarons are charge carriers in nanocomposites, while the bipolarons contribute significantly to conductivity of the initial alloyed polymers.

Ключевые слова: наночастицы карбида кремния, полианилин, нанокompозиты, ЭПР, ДРС.

(Получено 15 апреля 2010 г.)

1. ВВЕДЕНИЕ

Функциональные гибридные нанокомпозиты, состоящие из нанокристаллов и матрицы, служащей для них оболочкой, привлекают к себе все больший интерес, благодаря потенциальным возможностям использования их в оптике, электронике, фотовольтаике и оптоэлектронике [1–4]. При этом особое внимание уделяется структурам, создающимся на основе неорганических полупроводниковых нанокристаллов и, в зависимости от целей их применения, органической или неорганической матрицы.

Так как наночастицы имеют большую удельную поверхность, физические свойства гибридных нанокомпозитов сильно зависят от интерфейса между их органической и неорганической составляющей. Поверхностные состояния наночастиц могут быть модифицированы за счет изменения условий синтеза, которые влияют на стехиометрию, кристаллический порядок и концентрацию электрически активных центров [5, 6]. При этом особую важность представляет собой эффективный контроль поверхностных состояний нанокристаллов, позволяющий проводить тонкую настройку их физических свойств. В этом смысле карбид кремния (SiC) является перспективным материалом, способным, благодаря политипизму, изменять ширину запрещенной зоны, а также свои электрические и оптические свойства [5–8]. Более того, модификация поверхности наночастиц карбида кремния (SiC) с помощью нанесения на них тонкого слоя проводящего полимера наноразмерной толщины [7] представляет интерес с точки зрения возможности синтеза систем с новыми функциональными возможностями.

В данной работе представлены результаты исследования процесса синтеза наночастиц SiC, поверхность которых покрывается полианилином (PANI), легированным кислотой. Архитектура «ядро–оболочка» предполагает наличие взаимодействия на интерфейсе между неорганическими наночастицами и тонким слоем (< ~ 2 нм) легированного кислотой полимера. Легирование полимера проводилось камфор-сульфоновой кислотой (CSA). Изменение степени легирования полианилина кислотой позволяет плавно изменять электронные свойства полимера (PANI–CSA) и композитов «ядро–оболочка» (PANI–CSA–SiC) на его основе. Поскольку носителями заряда в полимере и в гибридных материалах являются поляроны, имеющие спин 1/2, и биполярны, имеющие нулевое спиновое состояние, метод электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) может быть эффективно использован для оценки концентрации поляронов, изучения их динамических и термических характеристик.

Даже если легирование кислотой исходного полимера и полимера, который наносится на поверхность наночастиц, проводится в одинаковых условиях, свойства полимера могут быть различны. Так, например, концентрация носителей заряда в исходном полимере мо-

жет быть больше, чем в нанокompозите «ядро–оболочка», сформированном на основе этого полимера. Соответственно это приводит к различным свойствам спектров ЭПР, которые проявляются в наблюдении в исходном полимере PANI–CSA эффектов насыщения спектров ЭПР и эффектов памяти. В то время как эти эффекты могут отсутствовать в нанокompозитах PANI–CSA–SiC. Поэтому можно ожидать, что механизм электронного транспорта должен зависеть от локальной структуры исходного полимера и его структуры в нанокompозите. Для определения роли поляронов и биполяронов в процессе проводимости существенным является сравнение термической эволюции ЭПР активных центров и проводимости материала.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1. Синтез материала и морфология

Исходный PANI, легированный CSA, а также композит «ядро–оболочка» (PANI–CSA–SiC), были синтезированы в соответствии с процедурой, описанной в [7]. Изображение наночастиц SiC (ядро), покрытых тонким слоем PANI (оболочка), полученное методом трансмиссионной электронной микроскопии (ТЕМ), показано на рис. 1, *а*. Как видно из рис. 1, синтез композитов «ядро–оболочка» легко достигается за счет однородного нанесения полимера толщиной ~ 2 нм на поверхности наночастиц. Структура легированного полимера, окружающего наночастицы, показана на рис. 1, *б*, *в*. При этом катионы радикала локализованы в узлах замещения ионов кислоты (A^-).

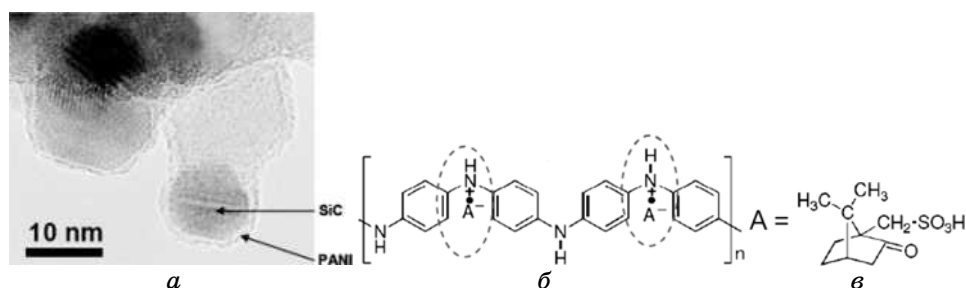


Рис. 1. Изображение нанокompозитов «ядро–оболочка» (*а*), полученное с помощью ТЕМ; нанокompозиты состоят из ядра (нанокристаллы SiC) и оболочки, в качестве которой служит тонкий слой полианилина, нанесенный на поверхность ядра; как видно из рис. 1, наночастицы имеют неправильную форму, в тоже время на ТЕМ-изображении хорошо виден тонкий слой (с толщиной ~ 2 нм) полимерного покрытия наночастиц. Цепочка PANI (*б*), легированного CSA (*в*).

2.2. Рамановские исследования PANI–CSA И PANI–CSA–SIC

Измерения Рамановских спектров проводились на конфокальном микрорамановском спектрометре при комнатной температуре. Для возбуждения спектров использовалось излучение Ar^+ -лазера с длиной волны 514 нм и 632 нм, мощность которого изменялась от 5 до 40 мВт для получения необходимого разрешения Рамановских спектров.

Для сравнения Рамановские спектры были измерены при одних и тех же условиях эксперимента для PANI и композитов «ядро–оболочка», имеющих одинаковый уровень легирования (рис. 2, слева). Наблюдаемая полоса с максимумом на частоте 1351 см^{-1} связанная с эффектами легирования, была отнесена к $(\text{C}-\dot{\text{N}}^+)$ связи. Наличие этой полосы указывает на присутствие зарядового дисбаланса, приводящего к локализации поляронов в исходной полимерной матрице. Таким образом, эти квазичастицы определяют транспортные свойства исходного полимера и гибридных нанокомпозитов.

В легированном PANI, имеющем большую концентрацию носителей заряда, Рамановские спектры, из-за сдвига колебательных полос, имели слабое разрешение. В то время как при низком уровне легирования полимера, в Рамановских спектрах наблюдались хорошо разрешенные полосы, аналогичные тем, которые наблюдались в нанокомпозите (рис. 2, справа). Это указывает на то, что синтез был проведен корректно и тонкий слой PANI на поверхности наночастиц имеет такую же структуру, что и исходный PANI. Наблюдение полосы в Рамановских спектрах с максимумом 585 см^{-1} отвечает за присутствие поперечных биполяронов со структурой подобной феназину.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

3.1. Сильнолегированные образцы PANI–CSA

3.1.1. Свойства спектров ЭПР

Исследования методом ЭПР проводились на спектрометре Bruker EMX CW X-диапазона частот в температурном диапазоне 4–400 К с температурной стабилизацией $\pm 0,5 \text{ К}$. В образцах PANI–CSA были обнаружены сигналы ЭПР, которые изучались в зависимости от температуры и условий их регистрации, включающие в себя уровень мощности и величину модуляции магнитного поля. Эти зависимости измерялись с целью изучения процессов насыщения спектров ЭПР, которые наблюдались в высоколегированных полимерах. Проводилось сравнение поведения парамагнитных центров (ПЦ) в легированном исходном полимере и в нанокомпозитах.

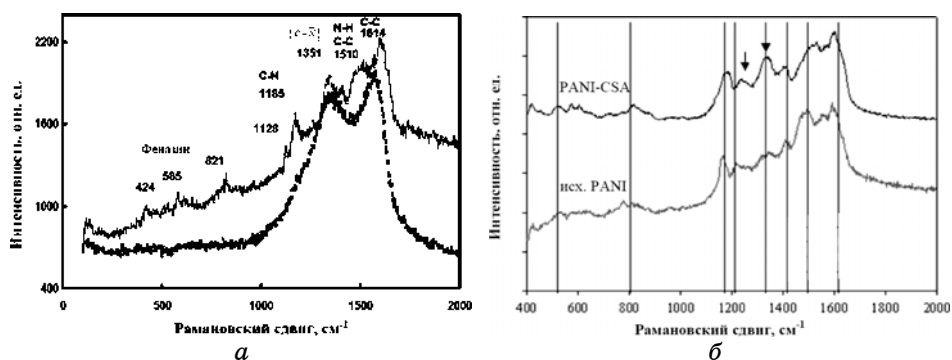


Рис. 2. Слева: Рамановские спектры, наблюдаемые в сильнолегированных PANI-CSA (жирная линия) и PANI-CSA-SiC (тонкая линия). Полоса с максимумом при 1351 см^{-1} соответствует поляронам, а полоса с максимумом при 585 см^{-1} соответствует поперечным биполяронам, имеющим структуру феназина. Справа: Рамановские спектры, наблюдаемые в слаболегированных полимерах (PANI), имеющих полосу с максимумом при 1351 см^{-1} , соответствующую поляронам.

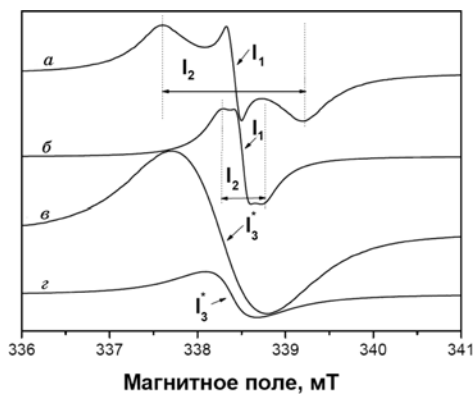


Рис. 3.1. Температурное поведение спектров ЭПР, наблюдаемое в сильнолегированном образце PANI-CSA, демонстрирующее наличие эффекта термической памяти в образце. Спектр ЭПР, зарегистрированный в PANI-CSA после его постепенного охлаждения от комнатной температуры (RT) до 6 К (*а*); спектр ЭПР, зарегистрированный в PANI-CSA после нагрева образца от 6 К до 40 К (*б*); спектр ЭПР, зарегистрированный в PANI-CSA после цикла охладений и нагревов образца: $RT \rightarrow 6 \text{ К} \rightarrow 40 \text{ К} \rightarrow 6 \text{ К}$ (*в*) и спектр ЭПР, зарегистрированный в PANI-CSA после нагрева образца от 6 К до 40 К (*г*).

В этом случае регистрация спектров ЭПР проводилась при таком уровне мощности и величине магнитного поля, чтобы форма линий ЭПР не искажалась и не проявлялись эффекты насыщения.

На рисунке 3.1, *а* приведен спектр ЭПР, который наблюдается в PANI–CSA в X-диапазоне частот, при постепенном охлаждении образца от комнатной температуры до $T = 6$ К. Спектр ЭПР состоит из узкой линии, обозначенной как I_1 , и широкой линии ЭПР, обозначенной как I_2 , имеющих $g = 2,0030(2)$. Оказалось, что в зависимости от хода изменения температуры образца в течение эксперимента, свойства спектров ЭПР сильно меняются. Как показано на рис. 3.1, *б*, если образец нагреть от 6 К до 40 К и затем охладить до 6 К, то в спектре ЭПР вместо сигналов I_1 и I_2 появляется другой сигнал ЭПР, обозначенный как I_3^* . Такое поведение спектров ЭПР свидетельствует о присутствии в PANI–CSA эффектов памяти.

Основной причиной возникновения эффектов памяти может быть большая концентрация ПЦ в образце, при которой возникают сильные диполь-дипольные обменные взаимодействия, влияющие на релаксационные явления, а именно на время спин-решеточной релаксации. С другой стороны хорошо известно, что подвижность зарядов в легированных полимерах может быть термически активированной и степень взаимодействия между электрически активными центрами зависит от температуры. В работе проведен анализ и обсуждение термической эволюции сигнала ЭПР I_3^* .

3.1.2 Температурное поведение сигналов ЭПР

Температурное поведение спектра ЭПР, наблюдающегося в образце PANI–CSA, показано на рис. 3.2, *а*. Два сигнала ЭПР (I_1 и I_2) наблюдались в температурном интервале 6–45 К. При температуре выше 45 К они трансформируются в одну линию ЭПР, обозначенную как I_3 . Сигнал ЭПР I_3 имеет две характерные температурные области. В температурном интервале 45–180 К интенсивность сигнала ЭПР I_3 уменьшается, а в температурной области 195–300 К интенсивность сигнала ЭПР возрастает.

Во второй серии экспериментов был проведен нагрев образцов от 6 К до 40 К, а затем охлаждение до 6 К. Как видно из рис. 3.2, *б*, такое изменение температуры привело к наблюдению в спектре ЭПР только одного сигнала ЭПР I_3^* . Оказалось, что температурное поведение сигнала ЭПР I_3^* аналогично тому, которое наблюдалось для сигнала I_3 в первой серии экспериментов. Это означает, что сигналы ЭПР I_3 и I_3^* относятся к одному и тому же ПЦ, характеризующемуся $g = 2,0023(2)$ при $T = 300$ К.

Из температурной эволюции спектров ЭПР, представленной на рис. 3, видно, что в спектрах ЭПР при низких температурах (< 45 К) наблюдаются эффекты насыщения. Причиной эффектов насыщения, может быть локализация ПЦ при низких температурах, которые начинают затем взаимодействовать между собой при повышении температуры. Как видно из рис. 3.1, *а*, при высокой температуре,

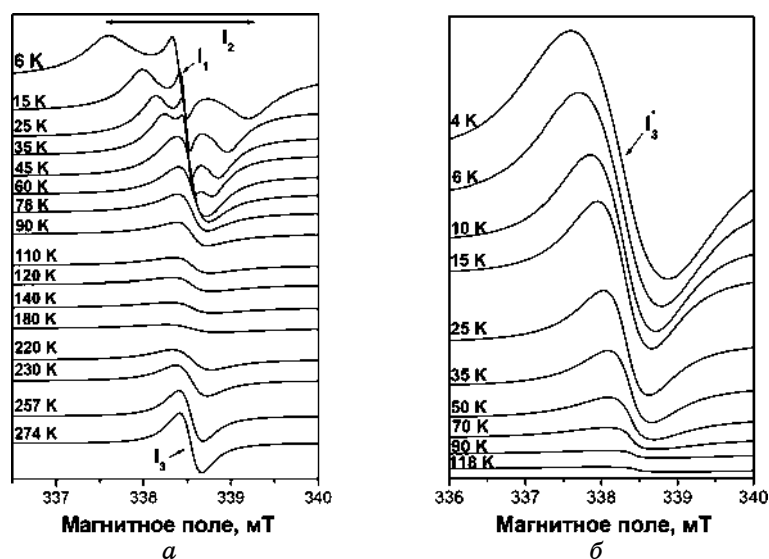


Рис. 3.2. Температурное поведение сигналов ЭПР, наблюдающихся в образце PANI-CSA при разных уровнях мощности СВЧ (P) и амплитуды магнитного поля (H_m). Спектр ЭПР (а), наблюдающийся в PANI-CSA при нагреве образца от 6 К до комнатной температуры, $P = 132$ мВт, $H_m = 0,1$ мТ. Спектр ЭПР (б), наблюдающийся в PANI-CSA после его нагрева от 6 К до 40 К с последующим охлаждением до 6 К и нагревом до 118 К. $P = 21,10$ мВт и $H_m = 0,05$ мТ.

даже при высоких уровнях мощности СВЧ из-за делокализации парамагнитных центров, эффекты насыщения проявляются меньше.

3.1.3. Эффекты насыщения

Известно, что микроволновая (СВЧ) мощность (P) и амплитуда модуляции магнитного поля (H_m), оказывают влияние на поведение сигналов ЭПР. Эффекты насыщения могут быть обнаружены по изменению интенсивности сигнала ЭПР от уровня подаваемой мощности СВЧ. В работе было проведено исследование влияния уровня мощности СВЧ и амплитуды модуляции магнитного поля (H_m) на интенсивность и ширину линии сигналов ЭПР I_1 , I_2 и I_3^* в образце PANI-CSA при низкой температуре (6 К). Оказалось, что влияние мощности СВЧ и амплитуды модуляции магнитного поля на поведение сигналов ЭПР I_1 , I_2 и I_3^* проявляется по-разному. Это указывает на то, что три центра имеют различные времена релаксации, что может быть связано с различным локальным окружением центров, или с различными динамическими их свойствами.

В частности, как видно из рис. 3, а, 4, а, 5, ширина линии ЭПР I_2

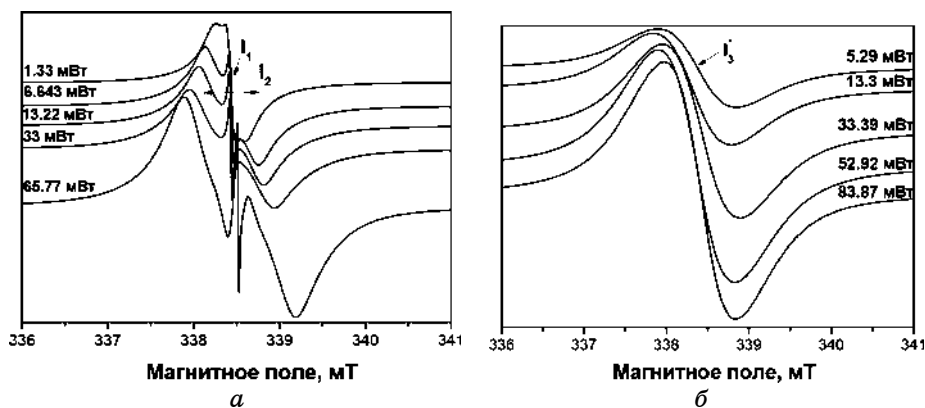


Рис. 4. Спектры ЭПР, наблюдаемые в PANI-CSA, при разных уровнях мощности СВЧ. Сигналы ЭПР (а) I_1 и I_2 , наблюдаемые в спектре ЭПР PANI-CSA при $T=6$ К. $H_m=0,05$ мТ. Сигнал ЭПР (б) I_3^* , наблюдаемый в спектре ЭПР PANI-CSA при $T=8$ К после того, как образец был предварительно нагрет от 6 К до 40 К и затем охлажден до 6 К. $H_m=0,08$ мТ.

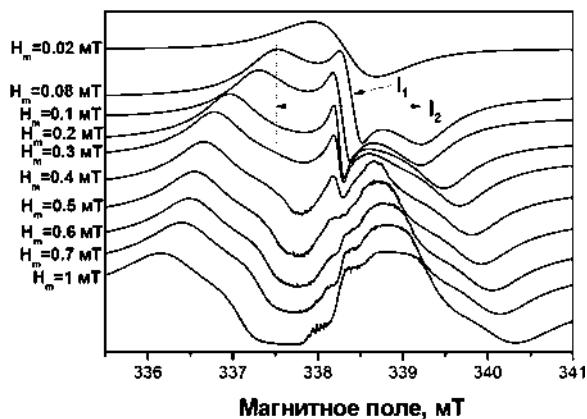


Рис. 5. Искажения сигналов ЭПР, возникающие в спектре ЭПР PANI-CSA из-за большой амплитуды модуляции магнитного поля. $P=132$ мВт, $T=4$ К.

сильно зависит от мощности СВЧ, температуры и амплитуды модуляции магнитного поля. Ширина линии I_2 возрастает с увеличением мощности СВЧ, в то время как ширина линии ЭПР I_1 практически не изменяется. Интенсивность линии ЭПР I_3^* монотонно растет с возрастанием мощности СВЧ, в то время как ширина линии слабо уменьшается.

Изменение формы линии сигналов ЭПР с возрастанием уровня СВЧ мощности и амплитуды модуляции магнитного поля свидетельствует о присутствии эффектов насыщения. Из проведенного

анализа можно сделать заключение, что эффекты насыщения сказываются по-разному на поведении, по крайней мере двух ПЦ.

Кроме того, температурные условия регистрации изменяют свойства спектров ЭПР. Большая концентрация ПЦ приводит к температурным эффектам памяти, что указывает на высокий уровень легирования полимера, при котором происходит сильное взаимодействие между поляронами, из-за их высокой концентрации. Существует также большая вероятность трансформации между поляронами и биполяронами [10], которая может в значительной степени влиять на релаксацию спинов (поляронов) и их окружение.

3.2. Наноконпозиты «ядро–оболочка» PANI–CSA–SiC

3.2.1. Свойства спектров ЭПР

На рисунке 6 показано температурное поведение спектра ЭПР, наблюдающееся в X-диапазоне частот в образце PANI–CSA–SiC в температурном интервале 6–250 К. Наблюдаемые в PANI–CSA–SiC два сигнала ЭПР, с очень близкими резонансными значениями магнитных полей, могут быть разделены за счет их разного температурного поведения в интервале 77–130 К. Действительно, спектр ЭПР PANI–CSA–SiC состоит из суперпозиции сигналов ЭПР, один из которых обозначен как «SiC», а второй сигнал ЭПР имеет свойства

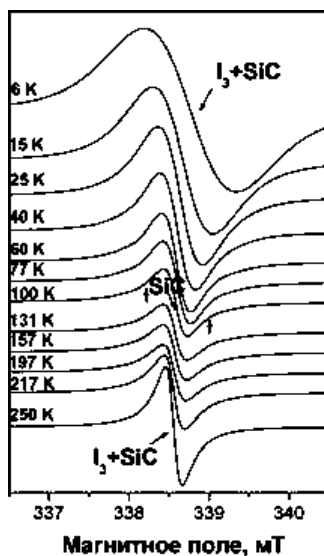


Рис. 6. Температурное поведение спектра ЭПР, наблюдаемого в образце PANI–CSA–SiC. $P = 21,04$ мВт и $H_m = 0,05$ мТ.

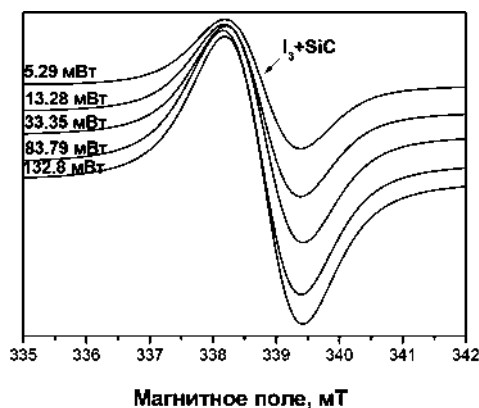


Рис. 7. Спектр ЭПР, наблюдаемый в образце PANI–CSA–SiC при разных уровнях мощности СВЧ и фиксированной амплитуде модуляции магнитного поля $H_m = 0,04$ мТ. $T = 6$ К.

сигнала ЭПР I_3 , наблюдавшегося в образцах PANI–CSA. В соответствии с [9], сигнал ЭПР «SiC» бы отнесен к углеродной вакансии, локализованной в нанокристаллической фазе «ядра» SiC. Центральная линия ЭПР от «SiC» центра сопровождается двумя, слабыми по интенсивности спутниками ($\Delta \sim 12$ Гс), возникающими благодаря суперсверхтонкому взаимодействию неспаренного электрона центра с ядрами ^{29}Si , находящимися в ближайшем окружении углеродной вакансии [11]. На рисунке 7 приведен спектр ЭПР в образце PANI–CSA–SiC, измеренный при 6 К при разных уровнях мощности СВЧ. Интенсивность сигнала ЭПР (I_3 и «SiC» линии) возрастает с увеличением мощности СВЧ, в то время как ширина линии остается неизменной, что указывает на отсутствие эффектов насыщения в спектре ЭПР.

Из проведенных экспериментов можно сделать заключение, что высокий уровень легирования приводит к различным эффектам в спектрах ЭПР, наблюдающихся в образцах PANI–CSA и PANI–CSA–SiC. В исходном легированном полимере при исследовании спектров ЭПР в зависимости от мощности СВЧ и амплитуды модуляции магнитного поля были обнаружены эффекты насыщения и термической памяти. Наличие эффектов насыщения свидетельствует, о том, что в PANI–CSA существует, по крайней мере, два ПЦ имеющих различную ширину линий ЭПР. С другой стороны, в нанокompозитах «ядро–оболочка», в спектрах ЭПР не проявляются эффекты насыщения или памяти. Широкая одиночная линия, которая наблюдается в PANI–CSA, является суперпозицией двух линий, имеющих Лоренцеву форму.

Таким образом, проведенное сравнительное исследование спектров ЭПР в PANI–CSA и в нанокompозитах «ядро–оболочка» пока-

зало, что необходимо выбирать оптимальный уровень легирования полимеров и проявлять осторожность при выборе таких параметров регистрации спектров ЭПР, как уровень мощности СВЧ и амплитуда модуляции магнитного поля.

3.3. ОПТИМАЛЬНЫЙ УРОВЕНЬ ЛЕГИРОВАНИЯ

Легирование полимера и нанокompозита кислотой CSA проводилось при одинаковых условиях, при которых достигался оптимальный уровень их легирования. Спектры ЭПР, представленные на рис. 8, регистрировались при таких уровнях мощности СВЧ и амплитуде модуляции магнитного поля, чтобы не наблюдались искажения в спектрах ЭПР. В обоих образцах форма сигнала ЭПР была такой же, как и у сигналов ЭПР I_3 и I_3^* , наблюдавшихся в сильнолегированных образцах (рис. 8).

Во всех рассматриваемых образцах сигнал ЭПР описывался двумя линиями ЭПР, имеющих Лоренцеву форму, но разную ширину. Ответственным за эти ПЦ являются так называемые поляроны, то есть катионы радикалов, которые образуются при легировании кислотой. Различная ширина линий у двух центров связана с различным строением цепочек PANI в различных областях образца [5, 6].

В областях полимера, где есть упорядочение, подвижность поляронов выше, что способствует их делокализации, даже при низкой энергии термической активации. Для этих ПЦ наблюдаются эффекты двигательного сужения. С другой стороны, в разупорядоченных

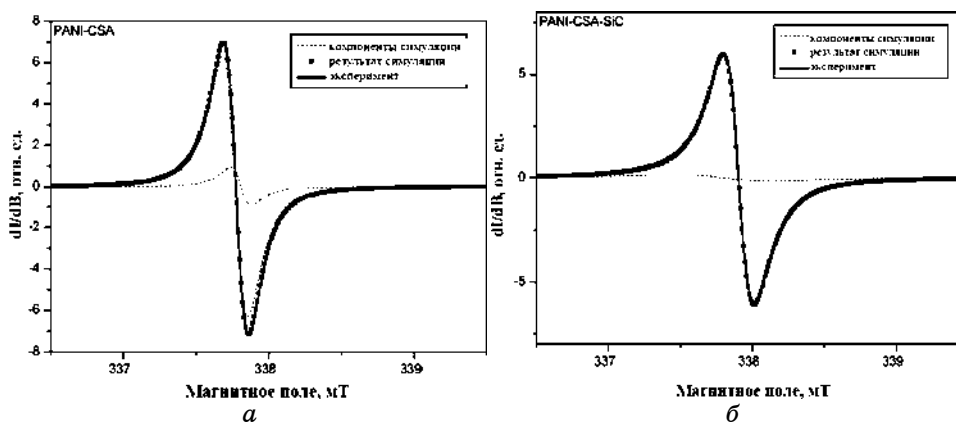


Рис. 8. Спектры ЭПР, наблюдаемые в легированных PANI–CSA и PANI–CSA–SiC образцах с высоким, но оптимальным уровнем легирования. Спектр записан в условиях, далеких от эффектов насыщения. Спектр ЭПР для обоих образцов описывается двумя сигналами ЭПР, имеющих Лоренцеву форму.

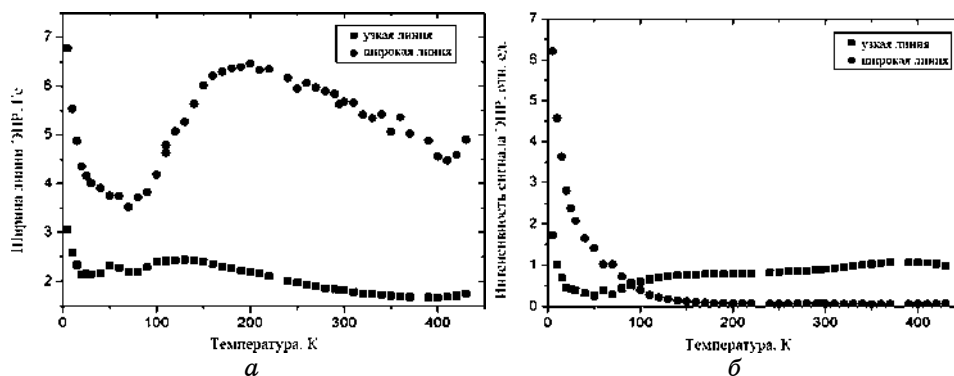


Рис. 9. Зависимость ширины (а) и интенсивности (б) линий ЭПР от температуры, наблюдаемых в нанокompозите «ядро–оболочка».

областях полимера происходит локализация поляронов, и, как результат, сигнал ЭПР имеет значительно большую ширину, из-за возникающих диполь-дипольных взаимодействий.

Температурное поведение спектров ЭПР, приведенных на рис. 9, свидетельствует о динамическом характере поведения поляронов в нанокompозитах «ядро–оболочка». При исследовании температурной эволюции спектров ЭПР было обнаружено несколько температурных областей, в которых спектры ЭПР имеют разные параметры. Так, при температуре ниже 100 К, в полимере, который служит оболочкой нанокompозита, поляроны находятся в локализованном состоянии, независимо от того локализованы они в упорядоченной или в неупорядоченной области полимера. Делокализация поляронов происходит выше температуры 100 К. При этом, сигнал ЭПР в основном определяется поляронами, которые находятся в упорядоченной области полимера, о чем свидетельствует наблюдаемое сужение линии ЭПР и увеличение ее интенсивности. Такое поведение сигнала ЭПР свидетельствует о нарушении закона Кюри, которому должны подчиняться локализованные центры. Как будет показано ниже, если считать, что в образцах присутствует электрическая проводимость, то можно ожидать, что она будет обусловлена поляронами делокализованными в упорядоченной области нанокompозитов.

3.4. Электронный транспорт в легированных PANI и PANI–SiC

Для выяснения роли поляронов в процессе проводимости ключевым вопросом является сравнение температурного поведения проводимости (макроскопической) в PANI–CSA и в PANI–CSA–SiC с температурным поведением концентрации поляронов.

Информацию о макроскопической проводимости можно полу-

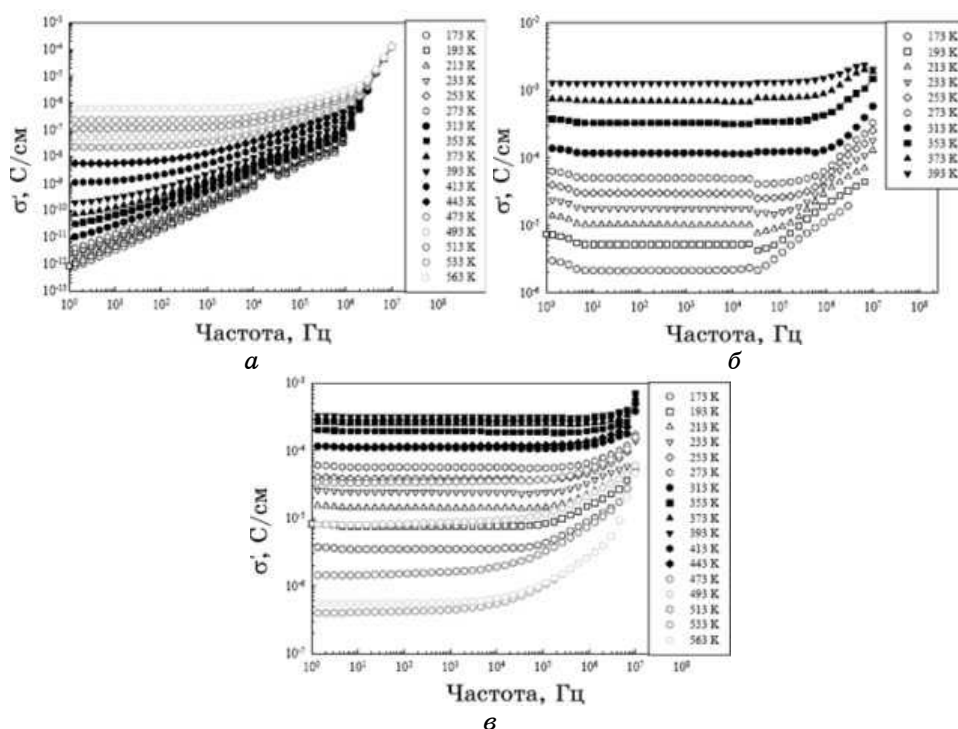


Рис. 10. Результаты измерений электропроводности в зависимости от частоты и температуры, проведенные на таблетках, изготовленных из нанопорошков SiC (а), PANI-CSA (б) и PANI-CSA-SiC (в), методом диэлектрической релаксационной спектроскопии.

чить с помощью диэлектрической релаксационной спектроскопии, для измерения которой, используются спрессованные таблетки, изготовленные из исходного SiC, легированного полимера и легированного нанокompозита «ядро-оболочка» (рис. 10).

Оказалось, что проводимость нанопорошков SiC ниже, чем легированных PANI и легированных нанокompозитов. Однако во всех образцах наблюдалась термическая активация, которая проявлялась в эффекте увеличения проводимости с температурой. Кривые проводимости в PANI и в нанокompозите «ядро-оболочка» показаны на рис. 11, а. Для сравнения, на рис. 11, б, показана температурная зависимость концентрации поляронов, определенная из экспериментов по ЭПР.

При сравнении макроскопической проводимости, оказалось, что ее температурное поведение одинаковое в полимере и в нанокompозите «ядро-оболочка». Температурные зависимости проводимости, имеют одинаковый спад. Однако, микроскопическая информация о носите-

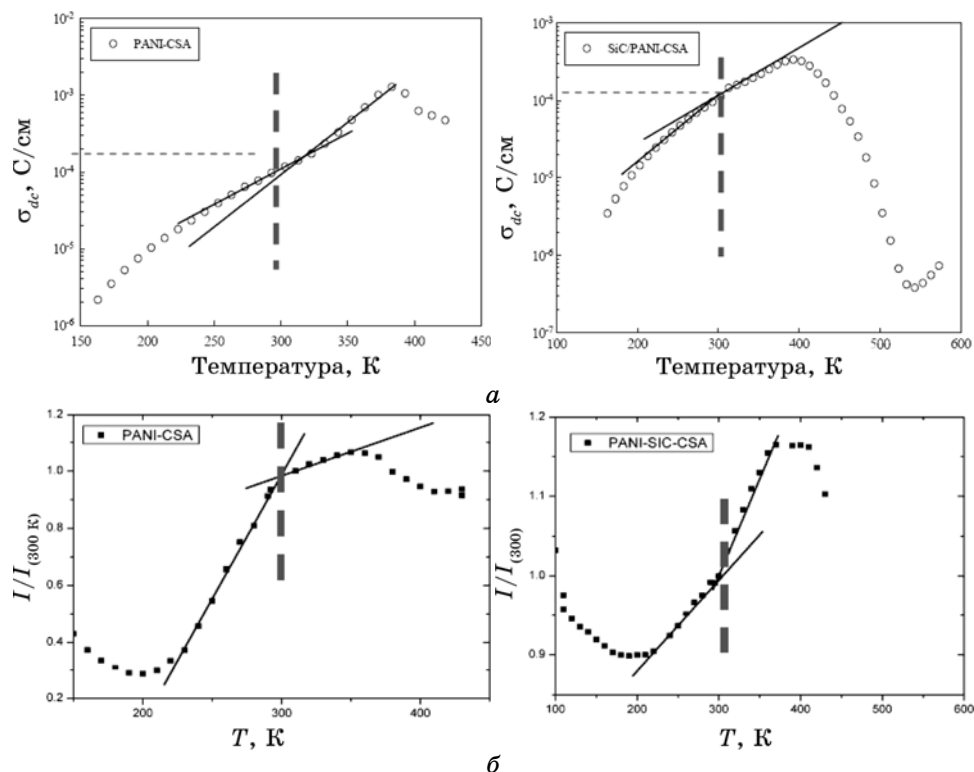


Рис. 11. Температурная зависимость электропроводности (а) в легированном полимере PANI–CSA и в нанокompозите PANI–CSA–SiC. Штриховая линия разделяет области температурного поведения проводимости, имеющие различный характер. Температурные зависимости концентрации поляронов (б) в легированном полимере (PANI–CSA) и в нанокompозите «ядро–оболочка» (PANI–CSA–SiC), полученные методом ЭПР. Штриховая линия разделяет области, соответствующие температурным зависимостям концентрации поляронов, имеющих различную крутизну.

лях заряда, полученная из данных ЭПР, показала, что они имеют совершенно разные температурные зависимости. Так, если в образцах PANI–CSA температурная зависимость концентрации поляронов имеет плавный характер, то в нанокompозитах «ядро–оболочка» она имеет крутой спад.

Известно, что спиновое состояние поляронов равно $1/2$ и они находятся в парамагнитном состоянии, в то время как биполяроны, которые имеют нулевое спиновое состояние, не могут быть обнаружены методом ЭПР. Поэтому мы можем сделать заключение, что проводимость в PANI является термически активированной и в основном контролируется биполяронами при температуре выше комнатной.

С другой стороны, термически активированные поляроны являются ответственными за проводимость в нанокompозитах «ядро–оболочка». Таким образом, проведенное сравнение температурного поведения проводимости в PANI–CSA и в PANI–CSA–SiC с температурным поведением концентрации поляронов позволило выяснить механизм электронного транспорта в полимере и нанокompозите.

4. ВЫВОДЫ

Изучены условия синтеза нанокompозитов, состоящих из проводящего полимера (полианилина), легированного камфор-сульфоновой кислотой (CSA), и наночастиц карбида кремния, на которые тонким слоем наносится проводящий легированный полимер. В результате формируется нанокompозит со структурой «ядро–оболочка».

Сравнение динамических свойств поляронов в полимерах и нанокompозитах было проведено с помощью метода ЭПР. Целью этих исследований было проанализировать поведение ПЦ в зависимости от уровня легирования полимера кислотой.

В спектрах ЭПР высоколегированного полимера наблюдались эффекты насыщения и термической памяти. Этот вывод был сделан на основании сравнения поведения спектров ЭПР в исходном полимере и в нанокompозитах в зависимости от уровня микроволновой мощности и амплитуды модуляции магнитного поля, при которых регистрировался спектр ЭПР. Наблюдаемые эффекты насыщения и термической памяти связаны с высоким уровнем легирования полимера кислотой и взаимодействием между поляронами, которые при низкой температуре превращаются в биполяроны. Кинетика превращения и диссоциации биполяронов/поляронов связана с процессами термической активации. Эффекты термической памяти могут быть индуцированы в полимерах с высоким уровнем легирования. Однако при оптимальном уровне легирования в спектрах ЭПР проявляются динамические свойства поляронов.

В работе показано, что методом релаксационной диэлектрической спектроскопии можно идентифицировать носители зарядов, ответственных за электрическую проводимость, наблюдаемую в исследованных материалах.

Установлено, что термически активированные поляроны вносят вклад в высокотемпературную проводимость нанокompозитов. В то время как биполяроны ответственны за электрическую проводимость легированных полимеров при температуре выше комнатной.

Авторы благодарны научно-техническому центру Французского посольства в Киеве за финансовую поддержку визита Д. Савченко в качестве приглашенного ученого в Исследовательский институт IR2F–Университет Ле-Мана. Часть работы также была выполнена в

рамках французско-марокканской программы сотрудничества Volubilis.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. J. Boucle, A. Kassiba, M. Makowska-Janusik, N. Herlin-Boime, C. Reynaud, A. Desert et al., *Phys. Rev. B*, **74**, No. 20: 205417 (2006).
2. A. H. Yuwono, J. Xue, J. Wang, H. I. Elim, W. Ji, Y. Li, and T. J. White, *J. Mater. Chem.*, **13**: 1475 (2003).
3. K. R. Choudhury, J. G. Winiarz, M. Samoc, and P. N. Prasad, *Appl. Phys. Lett.*, **82**, No. 3: 406 (2003).
4. M. M. Erwin, A. V. Kadavanich, J. McBride, T. Kippeny, S. Pennycook, and S. J. Rosenthal, *Eur. Phys. J. D*, **16**, No. 1: 275 (2001).
5. A. Kassiba, M. Makowska-Janusik, J. Boucle, J. F. Bardeau, A. Bulou, N. Herlin et al, *Diamond and Related Materials*, **11**, No. 3: 1243 (2002).
6. A. Kassiba, W. Bednarski, A. Pud, N. Errien, M. Makowska-Janusik, L. Laskowski et al., *J. Phys. Chem. C*, **111**, No. 31: 11544 (2007).
7. A. A. Pud, Yu. V. Noskov, A. Kassiba, K. Yu. Fatyeyeva, N. A. Ogurtsov, and M. Makowska-Janusik, *J. Phys. Chem. B*, **111**, No. 9: 2174 (2007).
8. A. Kassiba, M. Makowska-Janusik, J. Bouclé, J. F. Bardeau, A. Bulou, and N. Herlin-Boime, *Phys. Rev. B*, **66**, No. 15: 155317 (2002).
9. A. Kassiba and S. Charpentier, *Nanostructured Silicon Based Powders and Composites* (Eds A. P. Legrand and C. Sénémaud) (London: Francis & Taylor: 2002).
10. R. Cabala, J. Skarda, and K. Potje-Kamloth, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2**, No. 14: 3283 (2000).
11. S. Charpentier, A. Kassiba, J. Emery, and M. Cauchetier. *J. Phys. Cond. Mat.*, **11**, No. 25: 4887 (1999).