

# Transportna i magnetska svojstva PANI-HCl organskog vodiča

---

**Novak, Mario**

**Doctoral thesis / Disertacija**

**2010**

*Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj:* **University of Zagreb, Faculty of Science / Sveučilište u Zagrebu, Prirodoslovno-matematički fakultet**

*Permanent link / Trajna poveznica:* <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:217:242493>

*Rights / Prava:* [In copyright](#) / [Zaštićeno autorskim pravom.](#)

*Download date / Datum preuzimanja:* **2024-07-03**



*Repository / Repozitorij:*

[Repository of the Faculty of Science - University of Zagreb](#)



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET  
FIZIČKI ODSJEK

Mario Novak

TRANSPORTNA I MAGNETSKA  
SVOJSTVA PANI-HCl ORGANSKOG  
VODIČA

Doktorska disertacija  
predložena Fizičkom odsjeku  
Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu  
radi stjecanja akademskog stupnja  
doktora prirodnih znanosti (fizika)

Zagreb, 2010.



## TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

Sveučilište u Zagrebu  
 Prirodoslovno-matematički fakultet  
 Fizički odsjek

Doktorska disertacija

## Transportna i magnetska svojstva PANI-HCl organskog vodiča

Mario Novak

Fizički odsjek, Sveučilište u Zagrebu, Bijenička 32, Zagreb

## Sažetak

Proučavan je utjecaj stupnja dopiranja i nereda na temperaturno ovisna električna transportna te statička magnetska svojstva hidrokloriranog polianilina (PANI-HCl). Promatrani PANI-HCl sintetiziran je u vlastitom laboratoriju pomoću reakcije oksidacijske polimerizacije. Uzorci su istraživani nizom različitih eksperimentalnih metoda. Električna transportna mjerenja su pokazala da se ovisno o stupnju dopiranja električna vodljivost, a time i provodnost na sobnoj temperaturi promjeni preko deset redova veličine. Također je pronađeno da temperaturna ovisnost električne provodnosti  $\sigma(T)$  slijedi oblik  $\ln \sigma \propto -(T_0/T)^\alpha$ , gdje parametar  $\alpha$  poprima vrijednosti 1, 1/4, 2/5 i 1/2, ovisno o vrsti uzorka (odnosno, stupnju dopiranja i količini nereda) te temperaturi ( $T$ ). Za sve uzorke eksperimentalno određena  $\sigma(T)$  daje vrlo visok stupanj slaganja s Fogler-Teber-Shklovskii (FTS) modelom transporta naboja preskocima promjenjivog dosega. Dobro slaganje s FTS modelom transporta sugerira da u elektronskom podsistemu postoji nezasjenjena Coulombova interakcija koja snažno utječe na niskotemperaturnu  $\sigma(T)$ . Niskotemperaturna  $\sigma(T)$  pokazuje vrijednosti  $\alpha = 1/2$  i  $2/5$  što je posljedica pojave mekog Coulombovog procjepa. Na višim temperaturama  $\alpha$  prelazi u  $1/4$ , odnosno 1 zbog toga što termalna energija nadvlada efekte Coulombove interakcije. Magnetska mjerenja su pokazala da se temperaturna ovisnost magnetske susceptibilnosti može opisati kao suma Curievog i Paulijevog tipa susceptibilnosti. Također je pronađeno da na  $T$  na kojima se mijenja vrijednost parametra  $\alpha$  dolazi do promjena u magnetskoj susceptibilnosti uzoraka, što upućuje na povezanost nosioca naboja i spina u promatranim uzorcima PANI-HCl.

Pomoću nuklearne spektroskopske metode raspršenja protona određen je stupanj dopiranja uzoraka. Rentgenskom difrakcijom dobiven je uvid u morfologiju uzoraka i kako se ona mijenja s promjenom stupnja dopiranja.

Disertacija sadrži:	146 stranica, 57 slika, 6 tablica i 117 bibliografskih podataka
Izvorni jezik:	hrvatski
Disertacija pohranjena:	središnja knjižnica fizike, Bijenička 32, Zagreb
Ključne riječi:	polianilin / sinteza / električna provodnost / magnetska susceptibilnost
Mentor rada:	Prof. dr. sc. Ivan Kokanović, PMF
Povjerenstvo za ocjenu:	Prof. dr. sc. Antun Tonejc, PMF Prof. dr. sc. Ivan Kokanović, PMF Dr.sc. Silvia Tomić, zn. savj., Institut za fiziku Prof. dr. sc. Emil Babić, PMF Prof. dr. sc. Ivo Batistić, PMF
Rad prihvaćen:	6. srpnja 2010.



## BASIC DOCUMENTATION CARD

University of Zagreb  
 Faculty of Science  
 Department of Physics

Doctor of Science Thesis

## Transport and magnetic properties of PANI-HCl organic conductor

Mario Novak

Faculty of Science, University of Zagreb, Bijenička 32, Zagreb

### Abstract

We investigated the influence of the doping level ( $Y = [\text{Cl}]/[\text{N}]$ ) on the electrical transport and static magnetic properties of the conducting polymer polyaniline (PANI). PANI was synthesized by an oxidative polymerization, and doped with hydrochloric acid (HCl). The investigated samples differ by the level of doping (from the fully doped ( $Y = 0.5$ ) to the undoped one ( $Y = 0$ )), and were produced by pressing the PANI-HCl powder into pellets. The transport measurements show that the electrical conductivity follows the relation  $\ln \sigma(T) \propto -(T_0/T)^\alpha$ , for all samples. The exponent  $\alpha$  changes its value depending on  $Y$  and temperature ( $T$ ). More precisely,  $\alpha = 1/2$  for the samples with  $Y < 0.3$ , and  $2/5$  for the samples with  $Y > 0.3$ , at low  $T$ . At high  $T$  the exponent  $\alpha$  changes to  $1/4$  for the samples with  $Y < 0.4$ , and to  $\sim 1$  for all other samples. One of the samples (the most conductive one) also shows a transition  $\alpha = 2/5 \rightarrow 1/4 \rightarrow 1$ , with increasing of  $T$ . All obtained values of  $\alpha$  and the temperature induced transitions between them can be well described by the Fogler, Teber and Shklovskii variable-range-hopping model (FTS-VRH). According to the FTS-VRH model the low- $T$  conductivity is governed by the Coulomb interaction which opens a "soft" Coulomb gap at the Fermi energy, therefore,  $\alpha = 2/5$  and  $1/2$ . At the high  $T$  the influence of the Coulomb gap is weakened due to the increase in temperature, and  $\alpha$  goes to  $1/4$  and  $1$ . Exponent  $\alpha = 1$  indicates transition from the VRH to the nearest- neighbour hopping. Static magnetic measurements give that the magnetic susceptibility  $\chi(T)$  can be described as the sum of the Curie-like and the Pauli-like susceptibility. Furthermore, a correspondence between  $\sigma(T)$  and  $\chi(T)$  was found. Namely, the parameters of  $\sigma(T)$  and  $\chi(T)$  change values around the same temperatures, which indicates the connection between the charge and spin carriers. The samples were also subjected to the elemental analysis and the X-ray diffraction.

Thesis consists of:	146 pages, 57 figures, 6 tables and 117 references
Original language:	Croatian
Thesis deposited in:	Central Library for Physics, Bijenička 32, Zagreb
Keywords:	polyaniline / synthesis / electrical conductivity / magnetic susceptibility
Supervisor:	Prof. dr. sc. Ivan Kokanović, PMF
Reviewers:	Prof. dr. sc. Antun Tonejc, PMF Prof. dr. sc. Ivan Kokanović, PMF Dr.sc. Silvia Tomić, zn. savj., Institut za fiziku Prof. dr. sc. Emil Babić, PMF Prof. dr. sc. Ivo Batistić, PMF
Thesis accepted:	July 6 <sup>th</sup> , 2010.



Ova disertacija je izrađena na Fizičkom odsjeku Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu pod vodstvom Prof. dr. sc. Ivana Koka-  
novića u sklopu Sveučilišnoga poslijediplomskog studija pri Fizičkom odsjeku  
Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu.





# Zahvaljujem...

Svome mentoru Prof. dr. sc. Ivanu Kokanoviću na vođenju kroz proteklih šest godina, na prenesenom znanju, iskustvu, idejama te načinu razmišljanja. Također mu zahvaljujem na ohrabrivanju prilikom pisanja ovog rada.

Istom mjerom zahvaljujem i doc. dr. sc. Dinku Babiću na prenesenom znanju, savjetima i bez čije pomoći ovo sve ne bi bilo moguće ostvariti.

Također zahvaljujem suradniku i prijatelju Mirku Baćaniju na prenesenom znanju, posebice iz područja kemije.

Zahvaljujem Prof. dr. sc. A. Tonejcu na snimljenim rentgenskim difraktogramima te dr. sc. M. Jakšiću na provedenoj elementnoj analizi uzoraka, također zahvaljujem svim djelatnicima Fizičkog odsjeka PMF-a na raznim vrstama suradnje.

Zahvaljujem Ministarstvu znanosti, obrazovanja i sporta Republike Hrvatske za financijsku potporu u okviru znanstvenog projekta br. 119-1191458-1008.

Posebno zahvaljujem mojoj Veri na ljubavi i razumjevanju, ohrabrivanju te strpljenju prilikom pisanja ovog rada. Zahvaljujem svojim roditeljima Mirjani i Zdravku na podršci i svemu što su mi pružili.



# Sadržaj

<b>1</b>	<b>Uvod</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Vodljivi polimeri</b>	<b>5</b>
2.1	Razvoj fizike polimera . . . . .	5
2.2	Organski vodiči . . . . .	6
2.2.1	Razvoj i svojstva vodljivih polimera . . . . .	7
2.2.2	Dopiranje konjugiranih vodljivih polimera . . . . .	9
2.2.3	Poliaceten . . . . .	12
2.2.4	Polianilin . . . . .	14
2.2.5	Primjena vodljivih polimera . . . . .	15
<b>3</b>	<b>Teorijski modeli</b>	<b>17</b>
3.1	Su-Schrieffer-Heeger model vodljivosti . . . . .	17
3.2	Transport u neuređenim sustavima . . . . .	23
3.2.1	Model Andersonove lokalizacije . . . . .	23
3.2.2	Mottov model preskoka promjenjivog dosega . . . . .	26
3.2.3	Efros-Shklovskii model preskoka promjenjivog dosega . . . . .	28
3.2.4	Magnetoprovodnost u modelu preskoka promjenjivog dosega . . . . .	30
3.2.5	Kvazi-1D model preskoka promjenjivog dosega . . . . .	31
3.2.6	FTS model preskoka promjenjivog dosega . . . . .	32
3.3	Model transporta naboja između metalnih zrna . . . . .	36
3.4	Magnetizam vodljivih polimera . . . . .	38
3.4.1	Teorija atomskog magnetizma . . . . .	38
3.4.2	Magnetizam itinerantnih elektrona . . . . .	40
3.4.3	Magnetizam u vodljivim polimerima . . . . .	42
<b>4</b>	<b>Sinteza materijala</b>	<b>47</b>
4.1	Sinteza hidrokloriranog polianilina . . . . .	47

4.1.1	Dedopiranje i kontrolirano dopiranje PANI-HCl . . . . .	49
<b>5</b>	<b>Eksperimentalne tehnike</b>	<b>51</b>
5.1	Priprema uzoraka . . . . .	51
5.2	Elementna analiza . . . . .	53
5.3	Analiza rentgenskom difrakcijom . . . . .	55
5.4	Temperaturno ovisna transportna mjerjenja . . . . .	56
5.5	SQUID magnetometar . . . . .	58
<b>6</b>	<b>Rezultati mjerenja i njihova analiza</b>	<b>59</b>
6.1	Elementna analiza . . . . .	59
6.2	Rentgenska difrakcija . . . . .	60
6.3	Električna provodnost . . . . .	65
6.3.1	Električna provodnost na sobnoj temperaturi . . . . .	65
6.3.2	Temperaturna ovisnost električne provodnosti . . . . .	68
6.4	Magnetoprovodnost . . . . .	85
6.5	Magnetska svojstva . . . . .	89
6.5.1	Statička magnetizacija . . . . .	89
6.5.2	Susceptibilnost na sobnoj temperaturi . . . . .	92
6.5.3	Temperaturna ovisnost susceptibilnosti . . . . .	94
6.5.4	Analiza parametara $C$ i $\chi_0$ . . . . .	100
<b>7</b>	<b>Rasprava</b>	<b>105</b>
<b>8</b>	<b>Zaključak</b>	<b>123</b>
<b>A</b>	<b>Određivanje <math>\chi_{dija}</math> uzoraka PANI-HCl</b>	<b>125</b>
<b>B</b>	<b>Paulijeva susceptibilnost u FTS-VRH gustoći stanja</b>	<b>127</b>

# Poglavlje 1

## Uvod

U ovome radu prikazani su eksperimentalni rezultati temperaturno ovisnih mjerenja električne provodnosti, magnetoprovodnosti te statičke magnetske susceptibilnosti uzoraka hidrokloriranog polianilina (PANI-HCl) različitog stupnja dopiranja. Uz navedene rezultate bit će prikazani i rezultati elementne analize te rentgenske difrakcije istih uzoraka. Dobiveni eksperimentalni rezultati podvrgnuti su kvantitativnoj analizi te uspoređeni s postojećim teorijskim modelima. Svi istraživani uzorci PANI-HCl su u cijelosti sintetizirani i pripremljeni u vlastitom laboratoriju.

Istraživani uzorci razlikuju se u načinu pripreme i stupnju dopiranja, posljedica čega su njihova različita fizikalna svojstva. Promatrani uzorci PANI-HCl čine sustav sa snažnim neredom u kojem su nosioci naboja jako lokalizirani. Stupanj dopiranja osim na električnu provodnost utječe i na stupanj nereda u sustavu. Općenito u fizici vodljivih polimera primarni je cilj proizvesti materijal što veće električne (metalne) provodnosti. Da bi se postigla visoka električna provodnost potrebno je proizvesti materijal sa što nižim stupnjem nereda. Naš cilj je, naprotiv, istražiti sustav sa snažnim neredom (jakom lokalizacijom nosioca naboja) te kako promjene u stupnju nereda utječu na transportna i magnetska svojstva uzoraka.

Ovisno o stupnju dopiranja i načinu pripreme, provodnost promatranih uzoraka kreće se od  $\sim 10^{-8}$  S/m do  $\approx 300$  S/m. Temperaturna ovisnost električne provodnosti svih istraživanih uzoraka PANI-HCl pada snižavanjem temperature, stoga je izolatorskog oblika. Dobiveno temperaturno ponašanje električne provodnosti posljedica je jake lokalizacije. Statička magnetska susceptibilnost promatranih uzoraka također ovisi o načinu pripreme uzoraka, stupnju dopiranja i temperaturi. Usporedbom rezultata transportnih i magnetskih mjerenja utvrđeno je da na istim temperaturama dolazi do promjene u parametrima koji opisuju električnu provodnost i parametrima magnetske susceptibilnosti, što ukazuje na povezanost nosioca naboja i nosioca spina.

Ova doktorska disertacija organizirana je na sljedeći način: U drugom poglavlju ukratko je opisan povijesni razvoj fizike polimera i organskih vodiča. Nadalje, opisan je razvoj konjugiranih, odnosno vodljivih polimera. Također je opisan i postupak dopiranja vodljivih polimera, a detaljnije su opisana dva najznačajnija vodljiva polimera: poliacetilen i polianilin. Na kraju poglavlja navedene su neke tehnološke primjene vodljivih polimera.

U trećem poglavlju obrađeni su teorijski modeli transporta naboja i magnetske susceptibilnosti. Prvi obrađeni model je SSH (*Su-Schriffer-Heeger*) model. Model opisuje pobuđenja i transport naboja za konjugirane polimere s degeneriranim osnovnim stanjem (primjerice poliacetilen). Nakon SSH modela obrađena je Andersonova lokalizacija i modeli transporta temeljeni na jakoj lokalizaciji nosioca naboja. Obrađen je izotropan Mottov i Efros-Shklovskii model transporta naboja fononski potpomognutim preskocima promjenjivog dosega između lokaliziranih stanja. Također su obrađeni modeli transporta u kvazi-jednodimenzionalnim sustavima s jakom lokalizacijom, pri čemu je detaljno obrađen Fogler-Teber-Shklovskii model transporta u kvazi-jednodimenzionalnim sustavima s Coulombovom interakcijom. Na kraju transportnog dijela poglavlja ukratko je opisan i model transporta naboja u modelu metalnih zrna, jer se transport naboja u vodljivim polimerima često opisuje njime. U drugom dijelu poglavlja opisan je atomski magnetizam, magnetizam itinerantnih elektrona te modeli magnetizma razvijeni za neuređene sustave i vodljive polimere.

U četvrtom i petom poglavlju detaljno je opisan postupak sinteze PANI-HCl, način pripreme i izrade uzoraka te korištene eksperimentalne tehnike.

U šestom su poglavlju prikazani i obrađeni dobiveni eksperimentalni rezultati. Prvo su ukratko prikazani i obrađeni rezultati elementne analize te rentgenske difrakcije. Iz dobivenih rezultata elementne analize određen je važan parametar za karakterizaciju uzoraka, stupanj dopiranja. Rezultati rentgenske difrakcije dali su uvid u morfologiju uzoraka. Kako je naglasak istraživanja stavljen na temperaturno ovisna električna transportna i statička magnetska svojstva uzoraka PANI-HCl, ti su rezultati detaljno prikazani i analizirani.

U sedmom poglavlju dobiveni eksperimentalni rezultati transportnih i magnetskih mjerenja diskutirani su u sklopu postojećih teorijskih modela. Naglasak rasprave stavljen je na razumijevanje dobivene vrijednosti parametra<sup>1</sup>  $\alpha = 2/5$  koji je i prije u nekoliko navrata bio uočen u sličnim sistemima, ali nikada sistematski istražen i zadovoljavajuće objašnjen. Stoga su dobiveni električni transportni rezultati (između ostalih) raspravljeni u okviru

---

<sup>1</sup>Temperaturna ovisnost električne provodnosti slijedi ovisnost  $\ln \sigma \propto -(T_0/T)^\alpha$ . Parametar  $\alpha$  određuje oblik temperaturne ovisnosti električne provodnosti.

Fogler-Teber-Shklovskii modela koji predviđa spomenutu vrijednost parametra. Model predviđa i druge vrijednosti navedenog parametra  $\alpha$  i temperaturne prijelaze među njima, koji su u slaganju s dobivenim eksperimentalnim rezultatima.

Osmo poglavlje čini zaključak, nakon čega slijede dva dodatka u kojima je prikazano određivanje dijamagnetskog doprinosa za PANI-HCl te račun Paulijeve susceptibilnosti za gustoću stanja s “mekim” Coulombovim procjepom na Fermijevoj energiji.





# Poglavlje 2

## Vodljivi polimeri

### 2.1 Razvoj fizike polimera

Koncept polimera, odnosno makromolekula, prvi je predložio Hermann Staudinger 1920-ih godina da bi objasnio strukturu gume, celuloze i proteina, za što mu je dodijeljena Nobelova nagrada iz kemije 1953. godine. Isprva koncept ne nailazi na prihvaćanje znanstvene zajednice jer se smatra da su navedene tvari koloidne nakupine malih molekula, ali eksperimentalna istraživanja su potvrdila da su polimeri dugačke molekule čiji su elementi međusobno povezani kovalentnim kemijskim vezama. Prvi korišteni polimeri bili su, naravno, prirodni polimeri kao što su drvo, koža, kosti itd.. Već potkraj devetnaestog i početkom dvadesetog stoljeća pojavljuju se prvi sintetski polimeri kao što su sintetska guma, najlon, bakelit, poliamid i poliester. Značajan tehnološki razvoj polimernih materijala, odnosno razvoj industrije "plastike", započinje tek 1950-ih godina kada su K. Ziegler i G. Natta otkrili da korištenje određenih katalizatora prilikom reakcije polimerizacije omogućava dobivanje polimernih lanaca vrlo velikih i kontroliranih duljina (molarnih masa i do 1 000 000 g/mol). Za navedeno otkriće dodijeljena im je Nobelova nagrada iz kemije 1963. godine.[1, 2]

Razvoj fizike polimera započinje radovima Debyea, Khuna, Kramersa i Florya upotrebom matematičke statistike za opisivanje dugačkih fleksibilnih lanaca. Sljedeći korak u razvoju fizike polimera dolazi nakon pojave eksperimentalnih tehnika kao što su neutronska raspršenje, laserska spektroskopija, NMR itd. koje su omogućile promatranje konformacije i dinamike polimernih lanaca. Važni teorijski radovi za opisivanje fizike polimera došli su od S. Edwarda, I. M. Lifshitzza i P.-G. de Gennesa. S. Edward je primijenio formalizam razvijen u fizici elementarnih čestica na polimere i pronašao analogiju između Feynmanovog integrala po putovima i konformacije dugačkih

polimernih lanaca. Lifshitz uvodi statističku fiziku u fiziku polimera te pronalazi kvantno mehaničku analogiju polimerne statistike preko Schrödingerove jednadžbe, dok je de Gennes korištenjem osnovnih koncepata teorije faznih prijelaza objasnio složene efekte uređenja i dinamike polimernih lanaca.[3, 4]

Polimeri se mogu klasificirati na mnoge načine, prema porijeklu (sintetski i biopolimeri), prema fizikalnim, termalnim (termoplastike), morfološkim (amorfni i kristalinični), strukturim (linearni, razgranati polimeri) karakteristikama itd.. Prema elektronskoj strukturi polimeri se mogu podijeliti na zasićene (saturirane) i nezasićene (konjugirane)<sup>1</sup>. Općenito kada se govori o polimerima gotovo uvijek se misli na zasićene polimere. Oni posjeduju vrlo stabilnu kemijsku strukturu i vrlo veliki energijski procjep između valentne i vodljive vrpce, stoga su “tvrđi” izolatori. Nasuprot njima konjugirani polimeri se mnogo rjeđe susreću i čine mnogo manju i mlađu grupu polimera. Značajka konjugiranih polimera je manji energijski procjep (reda veličine 1 eV), stoga pokazuju zanimljiva nelinearna optička svojstva. Nadalje, valentni elektroni su slabije vezani te omogućuju dopiranje. Dopiranjem konjugirani polimeri prelaze u vodljivo stanje te se stoga nazivaju i vodljivi polimeri. Provodnost koje mogu postići dosežu vrijednosti do  $10^5$  S/cm, što je usporedivo s provodnosti metala. U nedopiranom stanju konjugirani polimeri nalaze se u izolatorskom, odnosno poluvodičkom području, ovisno o vrsti polimera.

Interes za konjugirane molekule pobuđen je već u prvoj polovici prošlog stoljeća.[5] Kako konjugirane molekule imaju energijski procjep od oko 1 do 3 eV, što odgovara energiji vidljive svjetlosti, koriste se primjerice u organskim bojama, dok je interes za konjugirane polimere pobuđen tek krajem 1970-ih godina i to otkrićem visoke električne provodnosti u poliacetilenu.[6]

## 2.2 Organski vodiči

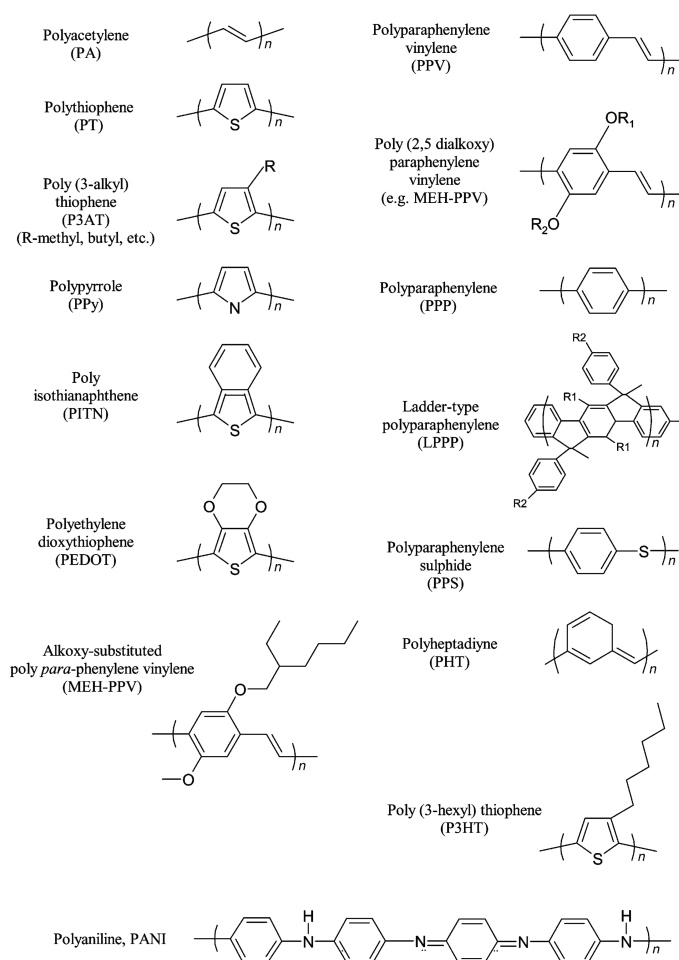
Prije no što se krene na opisivanje generalnih karakteristika vodljivih polimera, ukratko će biti napravljen osvrt na razvoj i svojstva šire grupe organskih vodiča u koju spadaju organski poluvodiči, organski metali, organski supravodiči i, naravno, vodljivi polimeri. Razvoj organskih vodiča započinje 1960-ih godina. Prvi veliki korak u razvoju organskih vodiča bilo je otkriće organskog metala TCNQ (*tetracyanoquinodimethane*) 1960. godine, provodnosti oko 100 S/cm uzduž kristalne osi najveće vodljivosti.[7] Naravno, i prije toga vremena postojale su organske tvari koje su pokazivale električnu vodljivost, ali vrlo slabu, odnosno postojali su organski poluvodiči provodnosti  $< 1$  S/cm. Sljedeći važan korak u razvoju organskih vodiča bilo je

<sup>1</sup>U daljnjem tekstu će se koristiti termin konjugirani.

sintetiziranje spojeva TTF (*tetrathiofulvalene*) i TTF-TCNQ, ranih 1970-ih. Navedeni organski vodič pokazuje metalno ponašanje do oko 60 K i maksimalnu električnu provodnost od oko 8000 S/cm.[8] Nadalje, početkom 1980-ih pojavljuju se dvije nove skupine organskih vodiča. Prvu skupinu čine organski supravodiči, odnosno spojevi (soli) na bazi molekula TMTST (*tetrametiltetraselenfulvalen*) i TTTF (*tetrametiltetrathiafulvalen*). Spojevi bazirani na navedenim molekulama nazivaju se još i Bechgaardove soli, odnosno Fabreove soli. Drugu skupinu čine konjugirani, odnosno vodljivi polimeri čiji će razvoj i svojstva biti detaljno opisani u sljedećim poglavljima. Najnoviju skupinu organskih vodiča čine spojevi na bazi čistog ugljika, odnosno fulereni, ugljikove nanocijevi te grafen.[9] Zajedničko svojstvo navedenih skupina vodiča je u tome što sadrže ugljik kao osnovni građevni element koji zbog četvero-valentnosti omogućava  $sp^2p_z$  hibridizaciju, odnosno postojanje  $\pi$ -elektronskih (molekulskih) orbitala. Sljedeće zajedničko svojstvo je reducirana dimenzionalnost sustava. Pod navedenim pojmom se smatra da je preklapanje elektronskih valnih funkcija ( $\pi$ -elektrona, budući da su jedino oni relevantni za transport) mnogo snažnije unutar molekule nego između molekula. Organski metali zbog reducirane dimenzionalnosti (kvazijednodimenzionalnosti) i kristalne strukture posjeduju raznoliki fazni dijagram fizikalnih stanja, kao što su valovi gustoće naboja, valovi gustoće spina, supravodljivost, Peierlsova nestabilnost, antiferomagnetsko uređenje itd.. S druge strane konjugirani vodljivi polimeri (građeni od vrlo dugačkih lanaca, a ne malih molekula kao organski metali) zbog složene morfologije lanaca i nepostojanja dugodosežnog uređenja ne pokazuju ista fizikalna stanja. U vodljivim polimerima, za razliku od organskih metala, moguća su pobuđenja u obliku solitona, polarona i bipolarona. Kako vodljivi polimeri posjeduju veliki stupanj nereda, lanci su isprepleteni i postoje nečistoće u obliku stranih atoma,  $sp^3$  veza itd.. Stoga nosioci naboja u velikoj većini slučajeva pokazuju zanimljivo svojstvo lokalizacije, a transport naboja se odvija fononski potpomognutim preskocima između lokaliziranih stanja.

### 2.2.1 Razvoj i svojstva vodljivih polimera

Potruga za “vodljivim plastikama” započela je već 1950-ih godina proučavanjem poluvodičkih polimera koji su pokazivali najveću električnu provodnost od oko  $10^{-5}$  S/cm.[10] Tek otkrićem A. MacDiarmida, A.J. Heegera i H. Shirakawe 1976. godine da izlaganjem (do tada poluvodičkog) konjugiranog polimera *trans*-poliacetilena (*trans*-PA) parama  $I_2$  ili  $AsF_5$  dolazi do iznimno velikog porasta u električnoj vodljivosti započinje razvoj vodljivih polimera. Prije izlaganja parama provodnost je iznosila oko  $10^{-5}$  S/cm, dok je nakon izlaganja provodnost porasla na oko  $10^2$  S/cm, što je porast od



Slika 2.1: Kemijske strukturne formule merova odabranih vodljivih polimera.[11]

oko sedam redova veličine.[6] Spomenutom trojcu 2000. godine dodijeljena je Nobelova nagrada iz kemije za otkriće i razvoj vodljivih polimera. Najveća postignuta provodnost u *trans*-PA je oko  $10^5$  S/cm, [12] što je i najveća provodnost općenito među vodljivim polimerima. Nakon otkrića električne vodljivosti u *trans*-PA, otkriven je niz novih konjugiranih polimera koji se mogu prevesti u vodljivo stanje. Među njima mogu se izdvojiti polipirol, poli(*p*-fenilen), politiofen i naravno, polianilin koji je i tema ovoga rada.

Vodljivi polimeri mogu se podijeliti u nekoliko generacija. Vodljivi polimeri prve generacije karakterizirani su velikim stupnjem nereda koji upravlja transportnim svojstvima, stoga iako neki polimeri pokazuju vrlo visoku provodnost čak i u mK temperaturnom području, kao što su poliacetilen

i polipirol, [13] niti jedan ne pokazuje pravo metalno ponašanje,[14] nego, električna provodnost ( $\sigma(T)$ ) uvijek pada s padom temperature. Vodljivi polimeri druge generacije zahvaljujući naprednijim tehnikama sintetiziranja i post-procesiranja posjeduju manji broj strukturnih defekata, a lanci su uređeniji. U takvim sustavima  $\sigma(T)$  pokazuje slabu temperaturnu ovisnost, [15, 16] a određeni polimeri pokazuju i “pravo” metalno ponašanje ( $\sigma(T)$  raste padom temperature).[17] Ugradnjom funkcionalnih elemenata u polimerni lanac postiže se slijedeće važno svojstvo vodljivih polimera nove generacije-procesibilnost, odnosno sposobnost da se otapaju u organskim otapalima. To svojstvo omogućuje izradu tankih filmova i miješanje s drugim polimerima. Funkcijski elementi mogu se ugrađivati u polimerni lanac naknadnim kemijskim tretmanom kao u slučaju polianilina [18] i polipirola, ili prilikom sinteze kao u slučaju politiofena.[19] Posljednju (treću) generaciju čine nanostrukturirani vodljivi polimeri. To su klasični vodljivi polimeri, samo što se specijalnim kemijskim tehnikama sinteze postiglo da tvore žice, cjevčice i vlakna na mikro i nanoskopskoj skali.

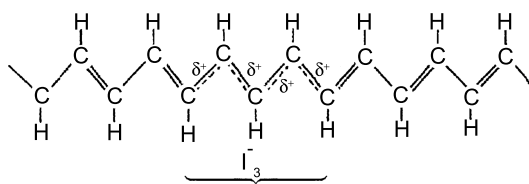
Slika 2.1 prikazuje niz konjugiranih vodljivih polimera. Glavna zajednička karakteristika prikazanih polimera je  $sp^2p_z$  hibridizacija. Tri  $sp^2$  orbitale formiraju  $\sigma$ -kovalentne veze, dok je  $p_z$ , odnosno  $\pi$ -orbitala, polupopunjena u slučaju ugljika (posjeduje jedan nespareni  $\pi$ -elektron). Polupopunjena  $p_z$  orbitala omogućava formiranje sustava alternirajućih jednostrukih ( $\sigma$ -veza) i dvostrukih kovalentnih veza ( $\sigma$ -veza i  $\pi$ -veze), što čini polimer konjugiranim.

Glavna uloga  $\pi$ -elektrona u vodljivim polimerima je omogućavanje procesa dopiranja. U slučaju vodljivih polimera, kemijski postupak (oksidacije ili redukcije) kojim se mijenja broj elektrona u kralježnici polimera naziva se dopiranje. Stoga  $\pi$ -elektroni osiguravaju mogućnost nisko-energijskih pobuđenja (u usporedbi sa zasićenim polimerima), a time i male energijske procjepe i dovoljno visoki elektronski afinitet te male energije ionizacije.[9]

### 2.2.2 Dopiranje konjugiranih vodljivih polimera

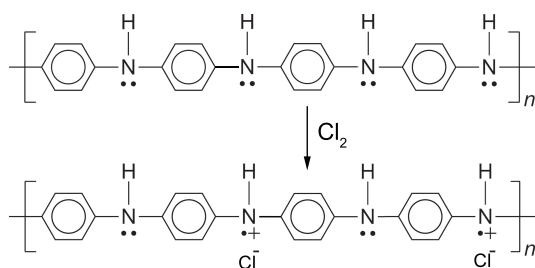
Dopiranje se kod vodljivih polimera odvija putem kemijskih reakcija koje promjene elektronsku strukturu polimerne kralježnice. Prije procesa dopiranja električna provodnost na sobnoj temperaturi vodljivih polimera kreće se u rasponu od  $10^{-10}$  S/cm do  $10^{-5}$  S/cm, dok se nakon potpunog dopiranja provodnost kreće od 1 S/cm do  $10^5$  S/cm.[20] Prilikom dopiranja obično se dodaju male množinske količine atoma dopanda (nekoliko postotaka) i tako male količine dopanda uzrokuju vrlo dramatičnu promjenu u vodljivosti. Promjene u vodljivosti (provodnosti) od deset i više redova veličine nisu ništa neobično u slučaju vodljivih polimera. Kao primjer se može navesti *trans*-PA, čija je provodnost na sobnoj temperaturi oko  $10^{-5}$  S/cm prije dopiranja

te oko  $10^5$  S/cm nakon dopiranja i polianilin čija se provodnost prije dopiranja kreće oko  $10^{-10}$  S/cm dok se nakon dopiranja kreće u rasponu od 1 S/cm do  $10^3$  S/cm.[16, 20] Svi vodljivi polimeri mogu se dopirati putem kemijskih redoks reakcija i to kemijskim ili elektrokemijskim putem, dok se polianilin može dopirati i neredoks kemijskom reakcijom, što ga čini jedinstvenim među vodljivim polimerima. Dopiranjem putem redoks reakcije dolazi do promjene broja elektrona u kralježnici polimera i može se izvršiti *p*-tip i *n*-tip dopiranja. U slučaju *p*-tipa dopiranja dolazi do djelomične oksidacije kralježnice polimera (oduzimanje elektrona). Protu-ion koji sudjeluje u dopiranju (sigurava nabojnu neutralnost polimernog lanca) zbog svoje elektronegativnosti ima sposobnost da privuče elektrone iz polimerne kralježnice. U slučaju *n*-tipa dopiranja dolazi do djelomične redukcije kralježnice polimera i povećanja broja elektrona u njoj. Kod redoks dopiranja kemijskim putem reakcija dopiranja se događa spontano jer je (primjerice za *p*-tip dopiranja) redoks potencijal dopanda viši od oksidacijskog potencijala polimera. Ukoliko taj odnos nije ispunjen dopiranje se može izvršiti elektrokemijskim putem u kojem se oksidacijski potencijal kontrolira potencijalom elektrode. *p*-tip i *n*-tip dopiranja nisu ekvivalentni. *p*-tipu dopiranja mogu se podvrgnuti svi konjugirani polimeri i takvi su spojevi stabilni. U slučaju *n*-tipa dopiranja (dopand je obično alkalijski metal) spoj je nestabilan na zraku, a prisustvo kisika (zbog njegove elektronegativnosti) izaziva neutralizaciju dopiranja. Na slici 2.2 prikazan je *p*-tip redoks dopiranja poliacetilena ionom  $I_2^-$ . Na mjestu dopiranja nastaje pozitivno nabijeni topološki soliton koji omogućava električnu vodljivost poliacetilena. Slika 2.3 prikazuje *p*-tip dopiranja polianilina (leukoemeraldinske baze) koji se nakon reakcije s  $Cl_2$  pretvara u emeraldinsku sol.

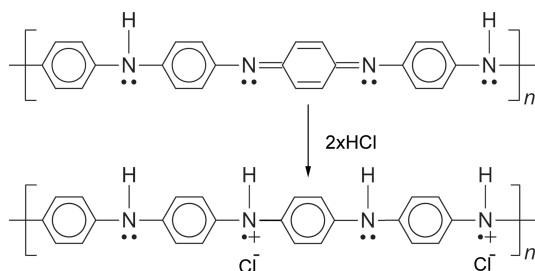


Slika 2.2: Prikaz *p*-tipa redoks dopiranja poliacetilena s  $I_2^-$ . Dopiranjem dolazi do redukcije broja elektrona u kralježnici polimera, odnosno nastaje pozitivno nabijeni topološki soliton koji omogućava električnu vodljivost poliacetilena. Prikazani nabijeni soliton se prostire na oko 14 CH jedinica.[20]

Neredoks dopiranje je karakterističan put koji se može primijeniti samo na dopiranje emeraldinske baze polianilina. Kod promatranog procesa dopiranja ne dolazi do promjene broja elektrona u kralježnici polimera, nego samo



Slika 2.3: Strukturni prikaz *p*-tipa redoks dopiranja leukoemeraldinske baze koja nakon izlaganja  $\text{Cl}_2$  prelazi u emeraldinsku sol. Oksidacija uzrokuje promjene u  $\sigma/\pi$  elektronskom sustavu jer nastaje slobodni radikal na atomu dušika (promjena  $sp^3$  u  $sp^2$  hibridizaciju).[20]



Slika 2.4: Prikaz neredoks dopiranja emeraldinske baze polianilina s  $\text{HCl}$ . Dopiranjem dolazi do strukturnih promjena u kralježnici polimera te stvaranja emeraldinske soli. Protu-ion  $\text{Cl}^-$  je ionski vezan na aminski kation dušika i osigurava nabojnu neutralnost.[20]

do promjene u elektronskim stanjima u molekuli polimera. Navedeni postupak dopiranja je korišten u slučaju dopiranja istraživanih uzoraka PANI-HCl. Slika 2.4 prikazuje neredoks dopiranje emeraldinske baze pomoću HCl. Dopiranjem dolazi do cijepanja  $\pi$ -grane dvostruke kovalentne veze ( $\sigma$ -veze ostanu nepromijenjene) na iminskom dušikovom atomu i pretvaranje kinonskog prstena u benzenski prsten. Nadalje, na bivšem iminskom dušikovom atomu stvara se radikal kationa i dodaje se proton (ion vodika). Drugim riječima, iminski dušikov atom se pretvara u aminski kation s jednim nesparenim elektronom te zbog nesparenosti elektrona nosi spin. Protu-ion  $\text{Cl}^-$  ionski je vezan na tako stvoreni aminski kation atoma dušika te osigurava nabojnu neutralnost kralježnice polimera. Sam proces dopiranja u polianilinu nije dovoljno razjašnjen, ali se može ilustrativno opisati na sljedeći način. Iako se dopiranjem ne promjeni ukupan broj elektrona u kralježnici polimera, doda-



vanjem protona na iminski dušikov atom ( $-\ddot{N} =$ ) stvara se potencijalna jama koja može uhvati jedan od dva elektrona iz nepodijeljenog elektronskog para iminskog dušika i time efektivno smanjiti broj elektrona u  $\pi$ -molekulskim orbitalama. To pomiče Fermijevu energiju i omogućava električnu vodljivost.[9] Stoga se može reći da je neredoks dopiranje, koje se često naziva i protonacija, efektivno *p*-tip dopiranja.

Gore nevedeni tipovi dopiranja (redoks i neredoks dopiranje, odnosno protonacija) spadaju u grupu stalnih (permanentnih) dopiranja. Drugu skupinu dopiranja čine fotodopiranje i dopiranje injekcijom naboja, to nisu stalna dopiranja jer nema protu-iona ugrađenog u polimerni lanac. U slučaju fotodopiranja apsorpcijom fotona dolazi do stvaranja para elektron-šupljina, odnosno lokalne oksidacije i redukcije konjugiranog (poluvodičkog) polimera.[11] Rekombinacijom para elektron-šupljina dolazi do fotoluminiscencije koja daje informacije o strukturi elektronske vrpce. U slučaju dopiranja injekcijom naboja dolazi do injektiranja naboja (elektrona ili šupljine) iz metalne elektrode u konjugirani polimer, što također oksidira ili reducira polimerni lanac. Dopiranje injekcijom naboja je efekt koji se koristi u organskim svjetlećim diodama (*eng. light-emitting diode*),[21] ispravljačkim diodama i tranzistorima s efektom polja (*eng. field-effect transistors*) načinjenim od konjugiranih polimera.[11]

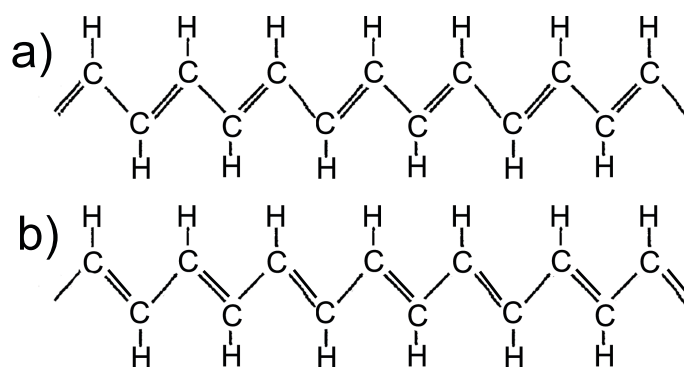
### 2.2.3 Poliacetilen

Poliacetilen (PA) je postao model polimer za konjugirane vodljive polimere zbog svoje jednostavne linearne kemijske strukture. Svi atomi u lancu povezani su  $sp^2p_z$  elektronskom hibridizacijom, što znači da su tri valentna elektrona ugljika iskorištena za formiranje  $\sigma$ -kovalentnih veza, a četvrti valentni elektron je nespareni i nalazi se u  $p_z$ -orbitali ( $\pi$ -elektron). Zbog nesparenog  $\pi$ -elektrona, elektronska svojstva poliacetilena (i drugih nezasićenih (konjugiranih) polimera) se značajno razlikuju od elektronskih svojstava zasićenih polimera. Tuneliranjem  $\pi$ -elektrona između ugljikovih atoma trebala bi nastati polupopunjena  $\pi$ -elektronska valentna (vodljiva) vrpca te bi  $\pi$ -elektroni trebali biti delokalizirani duž kralježnice PA. Zbog Peierlsovog prijelaza [22] PA nije metal, nego dolazi do dimerizacije cijepanja  $\pi$ -vrpce na novu, užu popunjenu  $\pi$ -vrpcu i praznu  $\pi^*$ -vrpcu. Stoga je PA poluvodič s energijskom procjepom čija širina ovisi o tipu konformacije (za *trans*-PA energijski procjep je širine oko 1.7 eV). Dimerizacija zapravo predstavlja nestajanje rezonantne strukture PA i stvaranje alternirajuće dvostruke kovalentne veze između C-C atoma (građene od  $\sigma$ -veza i  $\pi$ -veze).

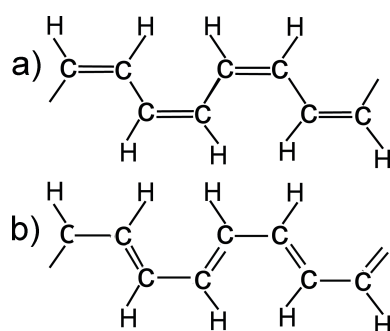
PA dolazi u dvije izomerne konformacijske strukture: *trans*-PA (slika 2.5) i *cis*-PA (slika 2.6). *trans*-PA posjeduje degenerirano osnovno stanje jer sustav

može biti u jednom od svoja dva ekvivalentna energijska stanja (slika 2.5a i slika 2.5b), što omogućuje postojanje nelinearnih pobuđenja u obliku domenskih zidova (topoloških solitona).[23, 24] *cis*-PA ne posjeduje degenerirano osnovno stanje (strukture a i b na slici 2.6 nisu jednakih energija).

Obje izomerne konformacije PA dopiranjem (*p*-tipa ili *n*-tipa) se mogu prevesti u vodljivo stanje,[25] s time da je *cis*-PA nestabilan i termalnom izomerizacijom prelazi u *trans*-PA. Električna provodnost *trans*-PA na sobnoj temperaturi je oko  $10^{-5}$  S/cm, dok za *cis*-PA oko  $10^{-9}$  S/cm.[25] Dopiranjem provodnost *trans*-PA doseže vrijednosti od  $10^5$  S/cm, što je usporedivo s provodnošću metala.[20]



Slika 2.5: Strukturalna kemijska formula konformacijskog izomera *trans*-PA. Strukture a) i b) su ekvivalentne (jednakih energija), stoga je osnovno stanje degenerirano.

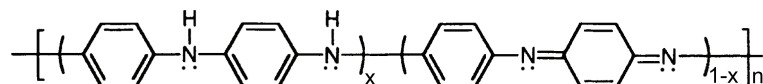


Slika 2.6: Strukturalna kemijska formula konformacijskog izomera *cis*-PA. Strukture a) i b) nisu više ekvivalentne i nemaju istu energiju.

### 2.2.4 Polianilin

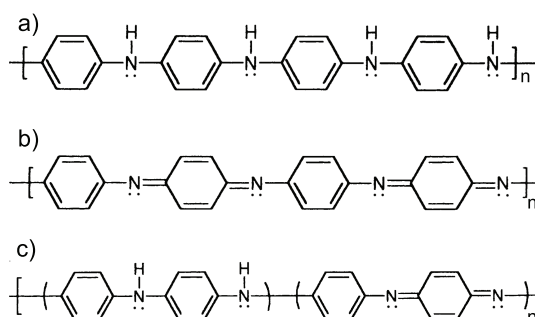
Polianilin spada u grupu najstarijih sintetskih polimera. Prvi puta je sintetiziran 1862. godine [26] i bio je već pomalo zaboravljen jer nije pronašao bitnu tehnološku primjenu. Ponovno pobuđuje zanimanje otkrićem MacDiarmida i suradnika 1986. godine da se relativno jednostavnim kemijskim postupkom može prevesti u vodljivo stanje.[27] Opća strukturna formula polianilina prikazana je na slici 2.7 (parametar  $x$  predstavlja prosječno oksidacijsko stanje). Načelno, parametar  $x$  se može kontinuirano mijenjati od  $x=1$ , što daje potpuno reducirani polimer (leukoemeraldinska baza, slika 2.8a) do  $x=0$ , što daje potpuno oksidirani polimer (pernigranilinska baza, slika 2.8b). Istraživanja su pokazala da polianilin u nedopiranoj fazi postoji u samo tri stabilna oksidacijska stanja. To je uz gore navedena dva i emeraldinska baza  $x=0.5$ , slika 2.8c. Tako se za  $x$  između 0 i 0.5 sustav sastoji od mješavine leukoemeraldinske baze i emeraldinske baze, dok se za  $x$  između 0.5 i 1 sastoji od mješavine emeraldinske baze i pernigranilinske baze.

Polianilin nije konjugirani polimer u svim svojim nedopiranim oksidacijskim stanjima. U slučaju leukoemeraldinske baze i emeraldinske baze polimer nije konjugiran, ali nakon dopiranja (redoks dopiranje za leukoemeraldinsku bazu i neredoks dopiranje za emeraldinsku bazu) postaje pravi konjugirani polimer.[20] Pernigranilinska baza je konjugirani polimer i posjeduje degenerirano osnovno stanje (kao i poliacetilen), ali se ne može dopiranjem prevesti u vodljivo stanje. Provodnost emeraldinske baze na sobnoj temperaturi je oko  $10^{-10}$  S/cm, a dopiranjem poraste na 1 S/cm do 1000 S/cm, ovisno o vrsti dopanda i načinu pripreme uzoraka.[19]



Slika 2.7: Strukturni prikaz kemijske formule mera polianilina (PANI). Označava  $x$  označava prosječno oksidacijsko stanje i može poprimiti vrijednosti između  $[0,1]$ . [20]

Polianilin se odlikuje vrlo visokim stupnjem kemijske stabilnosti što ga čini interesantnim za tehnološku primjenu. Dopiranjem polianilina s funkcijskim protonskim kiselinama kao što su dodecilbenzensulfonska kiselina (DBSA), kamforsulfonska kiselina (CSA) itd. postiže se njegova procesibilnost, odnosno tako dopiran polianilin može se otapati u standardnim organskim otapalima kao što su kloroform ili *m*-Krezol.[18] Polianilin dopiran kiselinama kao što su HCl, H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> nije topiv ni u jednom organskom otapalu, dok je nedopirani polianilin (emeraldinska baza) vrlo dobro topiv



Slika 2.8: a) Strukturna formula potpuno reducirane ( $x=1$ ) polianilinske baze (leukoemeraldinska baza). b) Potpuno oksidirana ( $x=0$ ) polianilinska baza (pernigranilinska baza). c) Poluoksidirana ( $x=0.5$ ) baza polianilina (emeraldinska baza).[20]

u *N*-metilpirolidinonu. Topivost je važno tehnološko svojstvo polianilina jer omogućuje proizvodnju tankih polimernih filmova. Polianilin se također jednostavnim postupcima sinteze može izraditi u obliku nanovlakana i nanotuba, što najnovije područje istraživanja polianilina i ima veliku potencijalnu tehnološku primjenu.[28]

### 2.2.5 Primjena vodljivih polimera

Vodljivi polimeri su tehnološki vrlo interesantni materijali jer u sebi objedinjuju vodljive karakteristike metala, poluvodiča te mehanička i kemijska svojstva zasićenih polimera. Odlikuju se niskom cijenom proizvodnje, kemijskom stabilnošću i mehaničkom fleksibilnošću. Mogu se otapati u organskim otapalima, što omogućuje izradu tankih filmova te se mogu izraditi u obliku nanostrukturnog materijala (nanocjevčice i nanovlakna).[29, 30, 31, 32] Vodljivi polimeri posjeduju vrlo široki spektar mogućih (i ostvarenih) primjena u dopiranom i nedopiranom obliku, kao što su primjena u izradi antistatičke zaštite, umjetnih mišića, zamjene ionskih vodiča vodljivim polimerima u baterijama, zaštiti od korozije, raznih vrsta kemijskih senzora, u litografskoj industriji, izradi kapacitora i superkapacitora itd..[9, 19, 29] Od cijelog niza gore nabrojanih mogućih primjena vodljivih polimera, najatraktivnije primjene su u izradi organskih *light-emitting* dioda (OLED),[21] *field-effect* tranzistora (FET) i *all-polymer* integriranih krugova,[33] organskih solarnih ćelija i memorijskih elemenata (organskih bistabila).[29]

Vodljivi polimeri zakoračili su i u svijet nanotuba, nanožica i nanovlakana.[29, 31] Da bi se neki materijal zvao nanostrukturirani jedna nje-

gova dimenzija (na primjer promjer vlakna) mora biti manja od 100 nm. Nanostrukturni vodljivi polimeri mogu se proizvesti na nekoliko načina. Na primjer, nanocjevčice polianilina mogu se proizvesti pomoću elektrokemijske sinteze, gdje nanotuba polianilina izrasta između dvije elektrode, što omogućuje da se unaprijed definira gdje će nanotuba izrasti.[31] Nanocjevčice vodljivih polimera mogu se proizvesti i korištenjem poroznih matrica u kojima mogu izrastati. Veličina pora matrice definira promjer nanotuba.[29] Nanovlakna se mogu dobiti izravno iz kemijske sinteze ili korištenjem *electrospinning* tehnike.[29] Dobivene nanocjevčice i nanovlakna vodljivih polimera mogu se upotrijebiti kao elementi za izradu mikroelektroničkih elemenata (primjerice FET baziranih na nanovlaknima polianilina [34]) ili kemijskih senzora.[28]

## Poglavlje 3

# Teorijski modeli transporta naboja i magnetizam u vodljivim polimerima

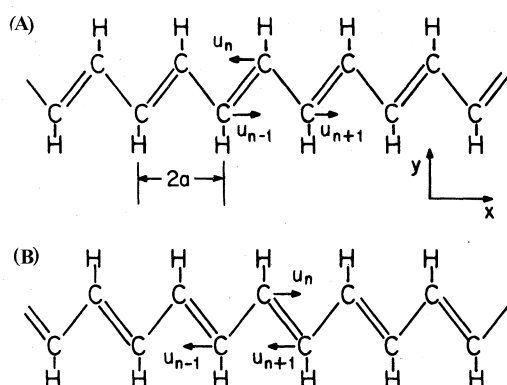
Vodljivi polimeri pokazuju vrlo slična električna-transportna svojstva iako se međusobno znatno razlikuju po kemijskoj strukturi. U nedopiranom stanju svi vodljivi polimeri su poluvodiči ili izolatori.[11] Dopiranjem dolazi do promjene broja  $\pi$ -elektrona u kralježnici polimera, što uzrokuje promjene u njegovoj elektronskoj strukturi te izolator-vodič<sup>1</sup> prijelaz. Porast u vodljivosti vrlo je velik, obično oko deset redova veličine.[19] Nadalje, visoki stupanj strukturalnog nereda i defekata zajednička je karakteristika svih vodljivih polimera. Polimerni lanci ne tvore kristalne strukture kao neki drugi organski vodiči (primjerice organski metali i organski supravodiči), nego sustav isprepletenih lanaca.[9] Zbog snažnog nereda nosioci naboja su lokalizirani te je temperaturna ovisnost provodnosti u pravilu izolatorskog oblika, odnosno  $d\sigma/dT > 0$ . Stoga se najčešće korišteni modeli za opisivanje transportnih i magnetskih svojstava vodljivih polimera temelje na modelu Andersonove lokalizacije.[35] Tek u nekim rijetkim slučajevima električna provodnost vodljivih polimera, koji su sintetizirani postupcima koji rezultiraju malom količinom strukturalnih i kemijskih defekata, pokazuje pravi metalni karakter ( $d\sigma/dT < 0$ ).[15, 17]

### 3.1 Su-Schrieffer-Heeger model vodljivosti

Su-Schrieffer-Heeger (SSH) model opisuje elektronsku strukturu te električna-transportna, magnetska i optička svojstva konjugiranih polimera s de-

---

<sup>1</sup>U literaturi se učestalo koristi naziv izolator-metal prijelaz.



Slika 3.1: Idealno dimerizirani *trans*-PA. Slike (A) i (B) predstavljaju dvije mogućnosti degeneriranog osnovnog stanja. Oznaka  $u_n$  predstavlja pomak od nedimeriziranog položaja atoma ( $u_n=0$  u nedimeriziranom slučaju).[36]

generiranim osnovnim stanjem (primjerice *trans*-PA) i konjugiranih polimera čija je degeneracija osnovnog stanja samo “lagano” podignuta (primjerice politiofen).[23] *trans*-PA je strukturno najjednostavniji konjugirani polimer. Zbog  $sp_2p_z$  elektronske hibridizacije između susjednih ugljikovih atoma nastaje jedan nesporeni elektron u  $p_z$  orbitali ( $\pi$ -orbitala), što pak vodi stvaranju metalne elektronske strukture s polupopunjenom valentnom vrpcom. Kako se ovdje nakon hibridizacije radi o metalnom kvazi-jednodimenzionalnom sustavu, podložan je Peierlsovom prijelazu.[22] Peierlsov prijelaz je strukturna distorzija valnog vektora  $k_F$  koja za posljedicu ima dimerizaciju *trans*-PA. Prilikom dimerizacije dolazi do stvaranja alternirajućih duljih jednostrukih i kraćih dvostrukih kovalentnih veza između susjednih ugljikovih atoma. Posljedica toga je cijepanje polupopunjene valentne vrpce na potpuno popunjenu valentnu vrpcu i potpuno praznu vodljivu vrpcu. Dimerizacijom se stvara energijski procjep i sustav prelazi iz metalne elektronske strukture u poluvodičku, odnosno izolatorsku elektronsku strukturu. Degeneracija osnovnog stanja *trans*-PA posljedica je postojanja dviju ekvivalentnih (jednakih energija) stabilnih elektronskih struktura opisanih s (A) 1=2-3=4-5= i (B) 1-2=3-4=5-, gdje brojevi (1,2,3,4,5 ...) opisuju ugljikove atome (= predstavlja jednostruku kovalentnu vezu, dok = predstavlja kraću dvostruku kovalentnu vezu). Strukturna kemijska formula *trans*-PA s fazom (A) i fazom (B) prikazana je na slici 3.1.

Zbog degeneracije u *trans*-PA, uz jednočestična elektron-šupljina pobuđenja postoje i nelinearna pobuđenja u obliku topoloških solitona, odnosno domenskih zidova koji odvajaju fazu (A) i fazu (B). Topološki soli-

toni, odnosno domenski zidovi, mogu se slobodno gibati duž lanca ukoliko nema nečistoća koje djeluju kao centri zapinjanja. Prilikom gibanja solitoni zadržavaju svoj oblik, ali ne mogu proći jedan kroz drugog bez distorzije (kao pravi solitoni). Model Hamiltonijan koji opisuje sustav prikazan na slici 3.1 uključuje samo elektrone u  $\pi$ -orbitalama, u aproksimaciji čvrste veze. Ostali elektroni ( $\sigma$ -elektroni) nisu uzeti u obzir jer njihove energije pobuđenja ( $\sim 10$  eV) daleko premašuju energije na kojima se promatraju solitonska pobuđenja ( $< 0.5$  eV).[24]

Model Hamiltonijan je oblika:

$$H = H_\pi + H_{\pi-ph} + H_{ph}, \quad (3.1)$$

gdje prvi član opisuje tuneliranje  $\pi$ -elektrona između susjednih ugljikovih atoma i oblika je:

$$H_\pi = -t_0 \sum_{n,s} (a_{n+1,s}^\dagger a_{n,s} + a_{n,s}^\dagger a_{n+1,s}). \quad (3.2)$$

Član  $t_0$  predstavlja matični element tuneliranja za nedimerizirani *trans*-PA. U nedimeriziranom slučaju udaljenost između susjednih ugljikovih atoma je jednaka. Kada ne bi postojala dimerizacija, prostorna alternacija jednostrukih i dvostrukih veza bila bi zamijenjena vremenskim alternacijama tih istih veza, što bi davalo prosječnu (vremenski usrednjenu) duljinu veze između duljine jednostruke i dvostruke kovalentne veze. Oznake  $n$  i  $s$  predstavljaju sumaciju po ugljikovim atomima (čvorovima rešetke) i spinu.

Drugi član Hamiltonijana prikazanog u izrazu 3.1 opisuje elektron-fonon vezanje i oblika je:

$$H_{\pi-ph} = \alpha \sum_{n,s} (u_{n+1} - u_n) (a_{n+1,s}^\dagger a_{n,s} + a_{n,s}^\dagger a_{n+1,s}). \quad (3.3)$$

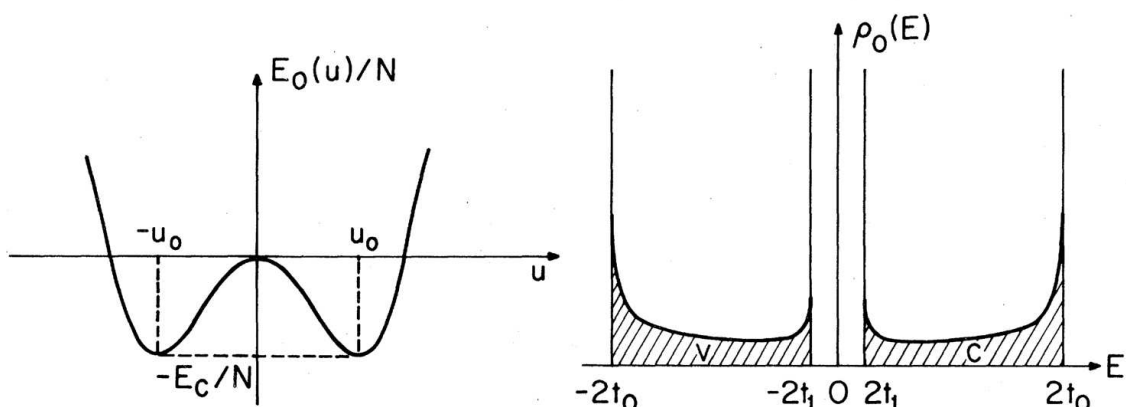
Parametar  $\alpha$  je konstanta elektron-fonon vezanja, dok  $u_n$  predstavlja pomak od nedimeriziranog položaja ravnoteže ( $u_n = 0, \forall n$  u nedimeriziranom slučaju).

Treći član je čisto fononski Hamiltonijan oblika:

$$H_{ph} = \sum_n p_n^2 / 2M + K/2 \sum_n (u_{n+1} - u_n)^2, \quad (3.4)$$

gdje je  $M$  masa CH jedinice. Kao što je vidljivo, SSH model nema eksplicitno uključenu Coulombovu interakciju između  $\pi$ -elektrona, ali je posredno uključena preko parametara  $t_0$  i  $\alpha$ . [24] U slučaju kad smo daleko od domenskog zida pomak je opisan s  $u_n = \pm (-1)^n u_0$ , gdje (+) odgovara fazi (A) a (-)





Slika 3.2: Lijeva slika prikazuje ovisnost energije trans-PA prema SSH modelu po CH jedinici. Vidljiva su dva minimuma na položajima  $+u_0$  i  $-u_0$ , što odgovara fazi (A) i fazi (B). Desna slika prikazuje jednoelektronsku gustoću stanja za  $\pi$ -elektrone u (A) odnosno (B) fazi. Između valentne (V) i vodljive vrpce (C) postoji energijski procjep koji je posljedica dimerizacije, odnosno Pierelsovog prijelaza u trans-PA.[23]

fazi (B). Parametar  $u_0$  dobije se iz uvjeta da je ukupna energija minimalna, što daje  $u_0 = 0.004$  nm uz fizikalno razumne vrijednosti parametara  $t_0$ ,  $\alpha$ ,  $K$  i širine energijskog procjepa.

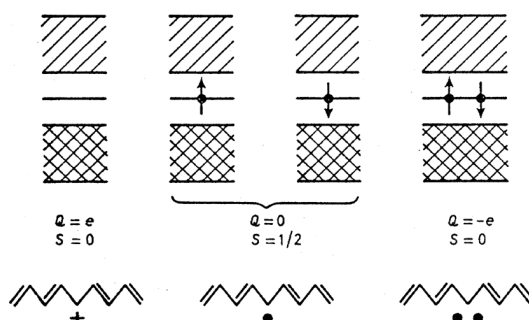
Na slici 3.2 prikazani su rezultati SSH modela za *trans*-PA. Lijevo je prikazana ukupna energija sustava (elektronska + distorzija rešetke) po CH jedinici u ovisnosti o parametru distorzije  $u$ . Energija ima dva simetrična minimuma na  $+u_0$  i  $-u_0$ , što odgovara fazi (A), odnosno fazi (B). Desno je prikazana jednoelektronska gustoća stanja za  $\pi$ -elektrone u (A), odnosno u (B) fazi. Između valentne (V) i vodljive (C) vrpce postoji energijski procjep koji je posljedica dimerizacije *trans*-PA.

Kao što je već spomenuto, domenski zid između (A) i (B) faze naziva se topološki soliton. SSH model je pokazao da se domenski zid između faze (A) i faze (B) proteže se na oko 14 ugljikovih atoma (slika 3.3). Stvaranjem neutralnog solitona nastaje jedno lokalizirano stanje u centru energijskog procjepa u kojem leži jedan nesparesni elektron (slobodni radikal). Kako je neutralni soliton posljedica distorzije *trans*-PA lanca, elektron koji se nalazi u energijskom procjepu došao je iz valentne i vodljive vrpce. Zbog toga su navedene vrpce osiromašene, svaka za  $1/2$  stanja. Neutralni soliton ne nosi naboj jer se ukupna količina naboja u lancu nije promijenila, ali nosi spin  $1/2$  zbog nastalog slobodnog radikala.

Kako neutralni solitoni ne nose naboj, ne mogu sudjelovati u transportu



Slika 3.3: Shematski prikaz domenskog zida (neutralni soliton) koji dijeli fazu (A) i fazu (B). Domenski zid proteže se preko  $\sim 14$  atoma ugljika i može se slobodno gibati.[23]



Slika 3.4: Elektronska struktura za neutralne solitone i nabijene solitone. Nabijeni solitoni nose naboj, ali ne i spin.[23]

naboja i ne mogu se detektirati na taj način, ali se mogu detektirati magnetskim [36] i optičkim mjeranjima.[9] Dopiranjem *trans*-PA dolazi do promjene broja elektrona u lancu (reakcijom oksidacije ili redukcije), a time i do stvaranja nabijenih solitona (vidi sliku 3.4). Reakcijom oksidacije gubi se jedan elektron iz lanca i time nastaje pozitivno nabijeni soliton spina nula, dok reakcijom redukcije nastaje negativno nabijeni soliton, spin kojeg je isto jednak nuli. Nabijeni solitoni ne nose spin jer u tom slučaju lokalizirano stanje u sredini procjepa nosi dva elektrona (negativni soliton), odnosno stanje je prazno (pozitivni soliton). Hoće li prilikom dopiranja nastati nabijeni soliton ili elektron (šupljina) u vodljivoj (valentnoj) vrpici ovisi o tome koji je mehanizam energijski isplativiji. Prema SSH modelu za *trans*-PA prilikom dopiranja energijski je najpovoljnije stvaranje nabijenog solitona.[24]

Kod niskog stupnja dopiranja nabijeni solitoni nisu značajno mobilni jer su vezani Coulombovom interakcijom s ionom koji je izvršio dopiranje (ioni dopanda su vrlo slabo mobilni). Transport naboja je moguć termalnim aktivacijskim procesom u kojem se nabijeni soliton otrgne od iona dopanda. Takav proces je energijski vrlo skup, jer je potrebno savladati privlačnu Coulombovu interakciju. Sljedeći mogući mehanizam transporta je fononski

potpomognuto skakanje elektrona s (vezanog) nabijenog solitona na neutralni (slobodni) soliton na susjednom lancu. Takav proces omogućava međulančani transport, ali on nije energijski ništa isplativiji od prije navedenog procesa termalne aktivacije. No, ukoliko se neutralni soliton nalazi blizu iona dopanda na susjednom lancu (što osigurava energijsku ekvivalenciju stanja), tada je za fononski potpomognut preskok elektrona potrebna bitno manja energija.[37]

SSH model predviđa i pobuđenja drugačija od solitona. Ukoliko sustav nema degenerirano osnovno stanje, neutralni solitoni više nisu stabilna pobuđenja, nego dolazi do stvaranja polarona (spina  $1/2$ ) i bipolarona (spina  $0$ ). U tom slučaju polaron se može promatrati kao vezani par nabijenog i neutralnog solitona, a bipolaron kao vezani par nabijenih solitona.[23]

## 3.2 Modeli električnog transporta jako neuređenih sustava

Transportna svojstva vodljivih sustava ovise o vrsti i učestalosti raspršenja nosioca naboja, odnosno o karakterističnim duljinama kao što su valna duljina elektrona ( $\lambda_F \propto 1/k_F$ ), srednji slobodni put elektrona ( $l$ ), neelastična duljina raspršenja ( $l_{in}$ ) itd..[38] Ukoliko vrijedi  $k_F l \gg 1$  elektroni se gibaju balistički između dva sukcesivna raspršenja (kvaziklasičan model) te je električni transport naboja opisana Drudeovim modelom. U drugoj granici  $k_F l \sim 1$ , raspršenje elektrona je toliko jako da dolazi do jake lokalizacije elektrona, o čemu će biti više riječi u daljnjem tekstu. Između dva navedena režima postoji i takozvani režim slabe lokalizacije koji je zapravo kvantna korekcija Drudeovog modela jer i dalje vrijedi  $k_F l \gg 1$ . [39] Do slabe lokalizacije dolazi ukoliko je ispunjen uvjet  $\tau < \tau_{in}$ , odnosno  $l < l_{in}$ , gdje je  $\tau$  vrijeme između dva elastična raspršenja (čuvaju faznu koherenciju),  $\tau_{in}$  vrijeme između dva neelastična raspršenja (vrijeme dekoherencije faze), a  $l$  i  $l_{in}$  su pripadni srednji slobodni putevi. Kod slabe lokalizacije dolazi do kvantno mehaničkog interferencijskog efekata koji smanjuje električnu provodnost. Efekt interferencije je moguć jer se elektron može više puta raspršiti elastično prije nego što doživi neelastično raspršenje koje uništi faznu koherenciju ( $\tau < \tau_{in}$ ). Stoga se kod slabe lokalizacije javlja zanimljiv (neintuitivan) efekt da smanjenje  $\tau_{in}$  može povećati električnu provodnost.

Kao što je već spomenuto, ukoliko su raspršenja toliko snažna da vrijedi  $k_F l \sim 1$  (Ioffe-Regel uvjet [40]), dolazi do Andersonove lokalizacije te sustav postaje Fermijevo staklo. Elektronske valne funkcije oko Fermijeve energije su lokalizirane te sustav prelazi u izolator. Ovdje se ne radi o poluvodičkoj vrsti izolatora (gdje postoji energijski procjep). U slučaju Fermijeve stakla postoji neiščezavajuća gustoća stanja na Fermijevoj energiji, ali su valne funkcije lokalizirane što dovodi do izostanka difuzije, odnosno  $\sigma_{DC} \rightarrow 0$  kako  $T \rightarrow 0$ . Tipične vrijednosti koje proizlaze iz Ioffe-Regel uvjeta za slučaj vodljivog polimera polianilina (duljine monomerne jedinice oko 0.1 nm [41]) su  $l \sim 1/k_F \sim [2(0.1 \text{ nm})/\pi] \sim 0.1 \text{ nm}$ , što implicira vrlo kratka vremena raspršenja  $\tau = l/v_F \sim 10^{-15} \text{ s}$ .

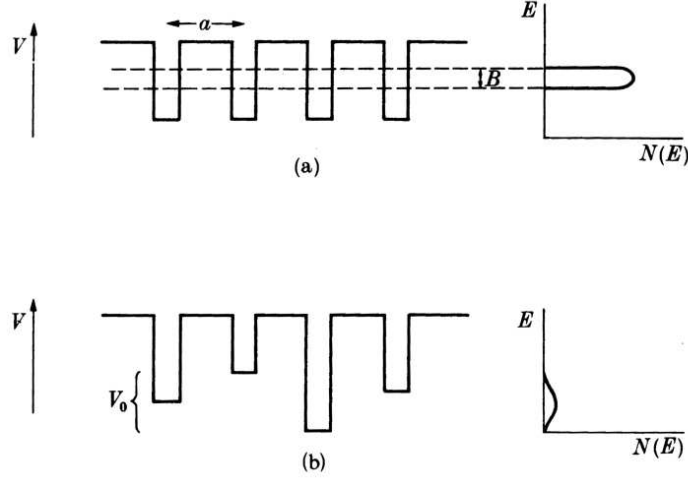
### 3.2.1 Model Andersonove lokalizacije

P. W. Anderson je pokazao da ukoliko je nered u sustavu dovoljno velik, može doći do prostorne lokalizacije valnih funkcija nosioca naboja.[35] Kada kažemo da je nered dovoljno velik, misli se da je srednji slobodni put  $l$  usporediv s parametrom rešetke  $a$ . Nered je uveden pomoću periodične rešetke

(parametar rešetke  $a$ ) pri čemu na svakom čvoru rešetke dubina potencijalne jame ima stohastičku vrijednost iz intervala<sup>2</sup>  $\pm\frac{1}{2}V_0$  (vidi sliku 3.5). Hamiltonijan sustava prikazanog na slici 3.5b je oblika:

$$H = \sum_i \epsilon_i a_i^\dagger a_i + \sum_{i \neq j} t_{ij} a_i^\dagger a_j, \quad (3.5)$$

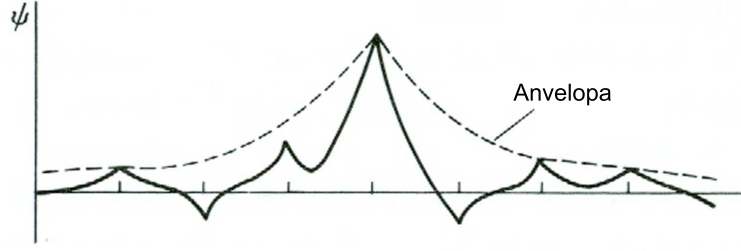
gdje su  $\epsilon_i$  jednočestična energija lokaliziranog stanja u  $i$ -toj jami, a  $t_{ij}$  matični element tuneliranja između  $i$ -te i  $j$ -te potencijalne jame. Vrijednosti  $\epsilon_i$  su stohastične i nekorelirane unutar zadanog energijskog intervala  $\pm\frac{1}{2}V_0$ . Sustav opisan izrazom (3.5) rješava se aproksimacijom čvrste veze, stoga je pretpostavljeno da je udaljenost između čvorova rešetke dovoljno velika da je prekrivanje jednočestičnih valnih funkcija malo.



Slika 3.5: a) Potencijal kristalne rešetke. b) Potencijal koji dovodi do Andersonove lokalizacije.  $B$  označava širinu vrpce u kristalnoj rešetki te iznosi  $B = 2zt$ , gdje je  $z$  koordinacijski broj, a  $t$  opisuje prekrivanje valnih funkcija na susjednim čvorovima rešetke (matični element tuneliranja).  $V_0$  je širina energijskog intervala unutar kojeg su stohastičko raspoređene dubine potencijalnih jama.[39]

Za opisivanje promatranog sustava bitno je uvesti parametar  $B$ , odnosno širinu vrpce koja bi nastala tuneliranjem između potencijalnih jama u pravilnom kristalu jednakih dubina (slika 3.5a). Širina takve vrpce dana je s  $B = 2zt$ , gdje je  $t$  matični element tuneliranja, sada između prvih susjeda, a  $z$  koordinacijski broj. Ukoliko je parametar  $V_0$  mali u usporedbi s

<sup>2</sup>Sve dubine potencijala imaju jednaku statističku težinu unutar intervala  $\pm\frac{1}{2}V_0$ . Izvan tog intervala težine je jednaka nuli.



Slika 3.6: Slika lokalizirane valne funkcije. Anvelopa trne kao  $e^{-r/\xi}$ , gdje je  $\xi$  duljina lokalizacije.[39]

širinom vrpce  $B$ , srednji slobodni put (Bornova aproksimacija) opisan je izrazom:[39]

$$\frac{l}{a} = \frac{4\pi}{z^2} \left( \frac{B}{V_0} \right)^2 \quad (3.6)$$

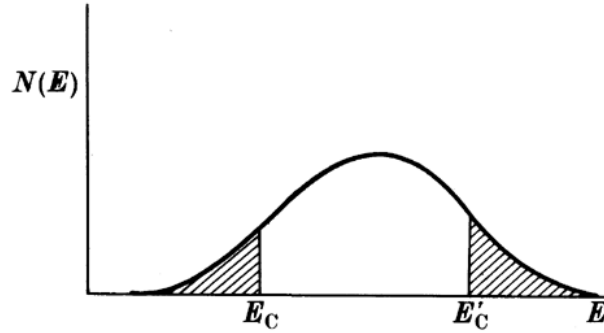
Anderson je istaknuo da postoji kritičan odnos parametara  $V_0$  i  $B$  (kada je  $V_0$  dovoljno velik u usporedbi s  $B$ ) koji dovodi do lokalizacije nosioca naboja, odnosno izostanka difuzije na  $T = 0$  (Andersonova lokalizacija). U takvom slučaju transport naboja je moguć samo na  $T \neq 0$  i to pomoću fononski potpomognutih preskoka između lokaliziranih stanja.

Valna funkcija takvog sustava je i dalje Blochovog oblika, ali sadrži eksponencijalno trnući član (slika 3.6)

$$\psi(r) = e^{-r/\xi} \sum_n c_n \phi(r - a_n), \quad (3.7)$$

gdje je  $\xi$  duljina lokalizacije,  $\phi$  atomska valna funkcija i  $c_n$  koeficijent (amplituda) sa stohastičnim iznosom faze.

N. F. Mott je pokazao da ukoliko i nije ispunjen Andersonov uvjet ( $V_0$  dovoljno velik spram  $B$ ), svejedno može doći do pojave Andersonove lokalizacije valnih funkcija.[39, 42] Naime, tuneliranjem elektrona u gore opisanom modelu nastaje vrpca prikazana na slici 3.7. Na rubovima, tj. repovima te vrpce stanja su lokalizirana, dok su u centru delokalizirana, odnosno ukoliko se Fermijeva energija nalazi unutar repova vrpce vodljivost će iščezavati na  $T = 0$ . Stoga postoji energija  $E_C$  (prag mobilnosti) koja odjeljuje lokalizirana i delokalizirana stanja i pomicanjem Fermijevog nivoa preko  $E_C$  sustav prelazi iz vodiča u izolator i obrnuto, sustav prolazi kroz metal-izolator prijelaz (M-I). Fermijev nivo može se pomicati promjenom vanjskog tlaka, promjenom u elektronskoj strukturi (dopiranjem) itd..[43]



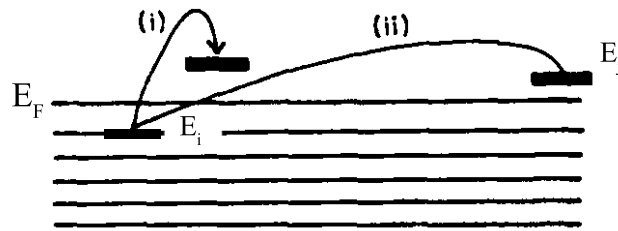
Slika 3.7: Gustoća stanja u Andersonovom modelu lokalizacije. Stanja su delokalizirana u centru vrpce, a lokalizirana na rubovima, tj. repovima vrpce. Energija  $E_C$  je prag mobilnosti i dijeli lokalizirana od delokaliziranih stanja.[39]

### 3.2.2 Mottov model preskoka promjenjivog dosega

Promatramo izotropan 3D Andersonov model gdje  $E_F$  leži ispod  $E_C$  te su stanja oko  $E_F$  lokalizirana. Kao što je spomenuto u gornjem tekstu takav sustav je izolator na  $T=0$ . Prvi mogući mehanizam transporta nosioca naboja je pobuđenje naboja s  $E_F$  na  $E_C$ , stoga je provodnost aktivacijskog oblika:

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\frac{E_C - E_F}{k_B T}\right). \quad (3.8)$$

Ovaj oblik provodnosti trebao bi postati dominantan na visokim temperaturama,  $k_B T > |E_C - E_F|$ .



Slika 3.8: Mehanizam preskoka promjenjivog dosega.  $E_i$  je zaposjednuto stanje,  $E_j$  je prazno stanje.  $E_F$  se nalazi u području lokaliziranih stanja.[39]

Drugi mogući mehanizam transporta naboja je preskakanje nosioca naboja s promjenjivim dosegom između lokaliziranih stanja (*eng. variable-range hopping* (VRH)). U promatranom modelu (Mott-VRH) elektron skače

s lokaliziranog stanja  $i$  ispod  $E_F$  na prazno lokalizirano stanje  $j$  iznad  $E_F$  (slika 3.8). Energija potrebna za preskok dobije se apsorpcijom fonona, odnosno  $e-ph$  interakcijom. Vjerojatnost preskoka između stanja  $i$  i  $j$  u jedinici vremena ovisi o energijskoj udaljenosti stanja  $\exp(-\Delta E_{ij}/k_B T)$ , fononskoj frekvenciji  $\nu_{ph}$  te prekrivanju elektronskih valnih funkcija  $\exp(-2r_{ij}/\xi)$ ,  $\xi$  je lokalizacijska duljina. Napisano zajedno:

$$v_{ij} = v_{ph} \exp(-2r_{ij}/\xi - \Delta E_{ij}/k_B T), \quad (3.9)$$

$r_{ij}$  je duljina preskoka elektrona (udaljenost  $i$ -tog i  $j$ -tog lokaliziranog stanja). Prvi član izraza (3.9) favorizira što kraće preskoke jer elektron tunelira iz stanja  $i$  u stanje  $j$ , dok drugi član favorizira preskoke između stanja što bližih energija (favorizira i daleke preskoke). Iz toga vidimo da u slučaju električnog transporta naboja imamo nadjačavanje dva suprotstavljena mehanizma te će transport naboja biti posljedica njihove optimizacije, iz čega slijedi da elektroni neće skakati samo do najbližeg susjeda nego i do daljnjih susjeda. Električnu vodljivost ( $G$ ), a time i električnu provodnost ( $\sigma$ ) možemo dobiti promatranjem razlike broja elektrona koji se gibaju u smjeru polja i suprotno smjeru polja. Da bi se to odredilo potrebno je procijeniti broj elektrona koji sudjeluju u transportu naboja te vjerojatnost preskoka između dva lokalizirana stanja kada je prisutno vanjsko električno polje. Broj elektrona po jedinici volumena koji sudjeluje u transportu naboja na nekoj temperaturi dan je s  $g_0 k_B T$ , gdje je  $g_0$  gustoća stanja na  $E_F$ .

Vjerojatnost preskoka u vanjskom električnom polju dana je s:

$$v_{ij} = v_{ph} \exp\left(-\frac{2r_{ij}}{\xi} - \frac{\Delta E_{ij} \pm er_{ij}F}{k_B T}\right), \quad (3.10)$$

gdje je  $F$  vanjsko električno polje,  $\xi$  lokalizacijska duljina,  $e$  naboj elektrona,  $k_B$  Boltzmannova konstanta. Električna struja  $J$  je posljedica razlike u broju elektrona koji se gibaju u smjeru i suprotno smjeru električnog polja,

$$J_{ij} = eg_0 k_B T r_{ij} v_{ph} \exp(-2r_{ij}/\xi - \Delta E_{ij}/k_B T) \sinh(er_{ij}F/k_B T). \quad (3.11)$$

Za mala električna polja  $er_{ij}F \ll k_B T$  vodljivost, odnosno provodnost je oblika:

$$G_{ij} \propto \sigma_{ij} = J_{ij}/F = e^2 r_{ij}^2 g_0 v_{ph} \exp(-2r_{ij}/\xi - \Delta E_{ij}/k_B T). \quad (3.12)$$

Izraz (3.12) predstavlja transport između dva lokalizirana stanja udaljena  $r_{ij}$  i  $\Delta E_{ij}$ . Da se dobije električna provodnost potrebno je izraz koji se nalazi u eksponencijalnom djelu minimizirati te pronaći ovisnost između  $r_{ij}$  i  $\Delta E_{ij}$ . Mott je pretpostavio najjednostavniju vezu:

$$r_{ij}^3 g_0 \Delta E_{ij} \sim 1 \quad (3.13)$$



Uvrštavanjem (3.13) u eksponencijalni član izraza (3.12) te njegovom minimizacijom (primjerice po  $r_{ij}$ ) dobiva se temperaturna ovisnost električne provodnosti:

$$\sigma \propto \exp[-(T_0^{Mott}/T)^{1/4}], \quad (3.14)$$

gdje je  $T_0^{Mott} \propto 1/g_0\xi^3$ . Prikazani postupak daje samo kvalitativan uvid u temperaturno ponašanje električne provodnosti. Za kvantitativan opis potrebno je koristiti Miller-Abrahams perkolacijski model čime se dobivaju vrijednosti konstanti proporcionalnosti u izrazu (3.14).[44] Procesom minimizacije izraza (3.12) dobiva se širina energijskog intervala lokaliziranih stanja oko Fermijeve energije koja sudjeluju u Mott-VRH transportu naboja:

$$|\epsilon|^{Mott} \sim k_B T (T_0^{Mott}/T)^{1/4}, \quad (3.15)$$

te srednja duljina preskoka nosioca naboja:

$$R_{\text{hop}}^{Mott} \sim \xi (T_0^{Mott}/T)^{1/4}. \quad (3.16)$$

Temperature na kojima Mott-VRH model vrijedi moraju zadovoljavati uvjet  $T \ll T_0^{Mott}$ .

### 3.2.3 Efros-Shklovskii model preskoka promjenjivog dosega

Ukoliko se u gore promatrani model uvede dugodosežna elektron-elektron (e-e) interakcija između lokaliziranih stanja, dobivamo sustav koji se naziva Coulombovo staklo. Potencijal u kojemu se nalaze nosioci naboja je Andersonovog oblika te su valne funkcije nosioca naboja lokalizirane, a njihovo prekrivanje slabo. Transport naboja se i dalje odvija preko VRH mehanizma, ali zbog interakcije dolazi do promjene u gustoći stanja oko Fermijeve energije. Dugodosežna interakcija dovodi do stvaranja “mekog” Coulombovog procjepa, što su prvi predložili A. L. Efros i B. I. Shklovskii.[45] Hamiltonijan koji opisuje promatrani sustav je oblika:

$$H = \sum_i \epsilon_i n_i + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{\kappa r_{ij}} n_i n_j, \quad (3.17)$$

gdje  $i$  i  $j$  označavaju lokalizirana stanja,  $\epsilon_i$  najnižu jednočestičnu energiju (stohastičkog karaktera)  $i$ -tog lokaliziranog nivoa,  $r_{ij}$  prostornu udaljenost između  $i$ -tog i  $j$ -tog lokaliziranog stanja te  $\kappa$  izotropnu dielektričnu konstantu sustava. Jednočestična energija  $i$ -tog stanja u Hatreejevoj aproksimaciji zbog e-e interakcije se može pisati kao:

$$E_i = \epsilon_i + \sum_j \frac{e^2}{\kappa r_{ij}} n_j, \quad (3.18)$$

gdje drugi član izraza predstavlja interakciju  $i$ -tog stanja sa svim ostalim stanjima. Sustav se promatra na  $T=0$ , stoga su sva stanja ispod Fermijeve energije popunjena ( $n_i=1$ ), a iznad prazna ( $n_j = 0$ ). Budući da se promatrani sustav nalazi u osnovnom stanju, za sva dopuštena pobuđenja mora vrijediti:

$$\Delta E_{ij} = E_j - E_i - \frac{e^2}{\kappa r_{ij}} > 0, \quad (3.19)$$

odnosno pobuđenje iz  $i$ -tog u  $j$ -to lokalizirano stanje mora povećati energiju sustava. Izraz (3.19) možemo razjasniti ako ga promatramo kao proces od dva koraka. U prvom koraku elektron iz stanja  $i$  odlazi u beskonačnost čime se energija sustava promjeni za  $-E_i$  ( $E_i < 0$ ). U drugom koraku elektron iz beskonačnosti dolazi u stanje  $j$  čime se energija sustava promjeni za  $E_j$  ( $E_j < 0$ ) ako je stanje  $i$  zaposjednuto elektronom, a ako je prazno, energija se promjeni za  $E_j - e^2/\kappa r_{ij}$  zbog privlačne interakcije elektrona i zaostale šupljine na mjestu  $i$ . Za određivanje gustoće stanja oko Fermijeve energije promatrajmo energijski interval širine  $E$  oko Fermijeve energije. Prijelazi između lokaliziranih stanja unutar intervala širine  $E$  zadovoljavaju uvjet:

$$E_j - E_i < E. \quad (3.20)$$

Korištenjem uvjeta (3.19) minimalna udaljenost između dostupnih lokaliziranih stanja iznosi  $r_{ij}^{min} \sim e^2/\kappa E$ . Stoga koncentracija dostupnih stanja  $N(E)$  ne može prijeći vrijednost  $E^3 \kappa^3 / e^6$  (dobije se iz uvjeta ( $(r_{ij}^{min})^3 N(E) \sim 1$ )), a gustoća stanja  $g(E) = dN(E)/dE$  ne može rasti brže od  $g(E) \propto E^2$ . Iz toga se vidi da gustoća stanja jednočestičnih pobuđenja iščezava na  $E_F$  te dolazi do stvaranja takozvanog “mekog” Coulombovog procjepa. Širina procjepa ( $2\Delta_C$ ) može se procijeniti iz uvjeta  $g(E = \Delta_C) = g_0$ , gdje je  $g_0$  gola gustoća stanja, odnosno gustoća stanja na Fermijevom nivou u slučaju kada nema interakcije. Prikazanim razmatranjem dobivena je na jednostavan način kvalitativna informacija o gustoći stanja oko Fermijeve energije. Kvantitativne informacije dobivaju se numeričkim modeliranjem sustava.[46]

Temperaturna ovisnost istosmjernje električne provodnosti izvodi se na jednak način kao i u Mottovom slučaju te je oblika:

$$\sigma(T) = \sigma_0 \exp \left[ - \left( \frac{T_0^{ES}}{T} \right)^{1/2} \right] \quad (3.21)$$

gdje je  $\sigma_0$  slabo temperaturno ovisan predfaktor,  $T_{1/2}^{ES} \propto 1/(\kappa\xi)$  ovisi o lokalizacijskoj duljini  $\xi$  i dielektričnoj konstanti  $\kappa$ . Širina energijskog intervala lokaliziranih stanja oko Fermijeve energije koja sudjeluju u ES-VRH transportu naboja je:

$$|\epsilon|^{ES} \sim k_B T (T_0^{ES}/T)^{1/2}, \quad (3.22)$$

dok je srednja duljina preskoka nosioca naboja:

$$R_{\text{hop}}^{ES} \sim \xi (T_0^{ES}/T)^{1/2}. \quad (3.23)$$

Da bi se ES-VRH model transporta naboja mogao primijeniti mora vrijediti  $T \ll T_0^{ES}$  te  $|\epsilon|^{ES} < 2\Delta_C$ . Ukoliko je  $|\epsilon|^{ES} > 2\Delta_C$ , ES-VRH transport naboja prelazi u Mott-VRH transport naboja jer je energijski procjep ( $2\Delta_C$ ) uži od širine energijskog intervala unutar kojeg stanja sudjeluju u VRH transportu. Dugodosežna e-e interakcija stvara “meki” Coulombov procjep za 2D i 3D sustave, dok u 1D sustavima nema promjene gustoće stanja<sup>3</sup>. [44] Izraz 3.21 je identičan za 2D i 3D sustave.

### 3.2.4 Magnetoprovodnost u modelu preskoka promjenjivog doseg

Efros i Shklovskii [44] su predvidjeli da u VRH modelu transporta naboja vanjsko magnetsko polje uzrokuje slabije prekrivanje valnih funkcija, što dovodi do smanjenja električne vodljivosti te do negativne magnetoprovodnosti (MP), odnosno pozitivne magnetootpornosti. U slučaju slabog magnetskog polja ( $\lambda_B \gg \xi$ ) prekrivanje valnih funkcija opisano je izrazom: [44]

$$I_{ij} \propto \exp\left[-\frac{2r_{ij}}{\xi} - \frac{R_{ij}\xi \sin^2 \theta}{12\lambda_B^4}\right], \quad (3.24)$$

gdje je  $\lambda_B = (\hbar/eB)^{1/2}$  magnetska duljina, a  $\theta$  kut između magnetskog polja i vektora  $\mathbf{r}_{ij}$  koji povezuje dva lokalizirana stanja. Pod pretpostavkom da srednja duljina preskoka  $R_{\text{hop}}^{Mott}$  nije promijenjena djelovanjem magnetskog polja te aproksimacijom parametra  $r_{ij}$  s izrazom (3.16) i uvrštavanjem u izraz (3.24), proizlazi izraz za MP u Mott-VRH modelu:

$$\ln \frac{\sigma(T, B)}{\sigma(T)} = -t_{1/4} \frac{\xi^4}{\lambda_B^4} \left(\frac{T_0^{Mott}}{T}\right)^{3/4} = -t_{1/4} \frac{e^2 \xi^4 B^2}{\hbar^2} \left(\frac{T_0^{Mott}}{T}\right)^{3/4} \quad (3.25)$$

U slučaju ES-VRH mehanizma postupak je jednak, samo što se koristi  $R_{\text{hop}}^{ES}$  (izraz 3.23), čime se dobiva:

$$\ln \frac{\sigma(T, B)}{\sigma(T)} = -t_{1/2} \frac{\xi^4}{\lambda_B^4} \left(\frac{T_0^{ES}}{T}\right)^{3/2}. \quad (3.26)$$

---

<sup>3</sup>Precizniji teorijski računi daju slabu logaritamsku ovisnost.

Izrazi (3.25) i (3.26) daju informaciju o lokalizacijskoj duljini  $\xi$ , ali za točno određivanje vrijednosti potrebno je poznavanje koeficijenata  $t_i$  ( $i = 1/4, 1/2$ ) koji su za 3D izotropan sustav reda veličine  $\sim 10^{-3}$ . [44]

Uz efekt slabljenja prekrivanja valnih funkcija postoji i efekt kvantne interferencije prilikom preskakanja između lokaliziranih stanja koji utječe na MP. Teorijski modeli koji promatraju MP u VRH sustavu preko efekata kvantne interferencije daju pozitivnu MP [47] te pozitivnu i negativnu MP (ovisno o fizikalnim uvjetima) [48]. Svi navedeni modeli (model jačanja lokalizacije i model kvantne interferencije) za mala polja daju kvadratnu ovisnost MP o magnetskom polju. [44, 47, 48]

### 3.2.5 Kvazi-1D model preskoka promjenjivog dosega

U izoliranom jednodimenzionalnom (1D) lancu nosioci naboja (elektroni) uvijek će biti lokalizirani ako postoji nered. Do lokalizacije dolazi zbog unatražnog raspršenja, odnosno kvantne interferencije elektronskih valnih funkcija te stvaranja stojnog vala. [49] Transport naboja u takvom sustavu je aktivacijskog oblika: [50]

$$\sigma \propto \exp[-T_0/T], \quad (3.27)$$

gdje je parametar  $T_0$  određen najvećom potencijalnom barijerom u lancu.

Prelaskom s modela jednog vodljivog lanca na model međusobno paralelnih vodljivih lanaca između kojih je omogućeno slabo tuneliranje ( $t_{\perp}$  je matrični element tuneliranja između dva susjedna lanca), dobiva se kvazi-jednodimenzionalni (kvazi-1D) sustav vodiča. [51] Iako postoji nered, u takvom sustavu može doći do izbjegavanja lokalizacije nosioca naboja. Lokalizaciju je moguće izbjeći zbog međulančanog tuneliranja, pod uvjetom da je nered mali. [9] Kao mjera nereda uvede se parametar  $\Delta E \approx V_0$  koji je mjera srednjeg odstupanja "on-site" energije nivoa unutar jame. Stoga, ukoliko vrijedi  $\Delta E \ll (t_{\perp} t_{\parallel})^{1/2}$ , nosioci naboja izbjegavaju lokalizaciju ( $t_{\parallel}$  je matrični element tuneliranja uzduž lanca). Ukoliko je ispunjen uvjet:

$$\frac{t_{\parallel}}{t_{\perp}} < \frac{l}{a}, \quad \text{odnosno} \quad t_{\perp} \tau > \hbar, \quad (3.28)$$

gdje je  $a$  parametar jedinične ćelije,  $l$  srednji slobodni put i  $\tau$  srednje vrijeme koje elektron provede na lancu prije nego protunelira na drugi lanac, dolazi do pojave koherentnog transporta, što znači da će nosioc naboja prijeći na susjedni lanac prije nego što se rasprši unutar lanca te time izbjeći lokalizaciju. Samo fononi valnog vektora  $2k_F$  mogu raspršiti nosioce naboja unutar lanca i time limitirati srednji slobodni put  $l$ . Zbog malog broja  $2k_F$  fonona intrinzična provodnost takvog sustava vrlo je visoka i usporediva s provodnošću metala ( $\sim 2 \times 10^6$  S/cm za *trans*-PA na sobnoj temperaturi). [52]

U slučaju da nered nije slab:

$$t_{\parallel}/t_{\perp} \gg l/a, \quad \text{odnosno} \quad t_{\perp}\tau \ll \hbar, \quad (3.29)$$

gdje je  $\tau$  vrijeme između dva unatražna raspršenja, nosioci naboja će biti lokalizirani, a međulančana provodnost je oblika:[53, 54]

$$\sigma \propto \exp\left[-\left(\frac{T_0^{k1D}}{T}\right)^{1/2}\right], \quad (3.30)$$

gdje je  $T_0^{k1D} \propto 1/\xi g_0$ ,  $\xi$  je duljina lokalizacije uzduž lanca, a  $g_0$  gustoća stanja.

U 1D sustavu vrijedi  $g_0 \propto (E_F)^{-1/2} \propto v_F$ , iz čega proizlazi  $T_0^{k1D} \propto 1/\tau$ , iz čega pak proizlazi uvjet primjenjivosti kvazi-1D VRH modela,  $k_B T \ll \hbar/\tau$ . [55] Temperaturna ovisnost električne provodnosti za kvazi-1D model se razlikuje od  $\sigma(T)$  za “čisti” 1D model (izolirani lanci). U kvazi-1D modelu elektron može protunelirati između dva lokalizirana stanja koja se nalaze na susjednom lancu i time izbjeći najviše potencijalne barijere koje određuju  $T_0$  u izrazu (3.27). [56] Izraz (3.30) je dobiven pod pretpostavkom da nosioci naboja mogu protunelirati samo do prvog (najbližeg) susjeda, što daje temperaturnu provodnost oblika  $\ln \sigma \propto -T^{-1/2}$ . Ukoliko se uzme u obzir tuneliranje do svih susjednih lanaca (ne samo najbližih) provodnost postaje oblika  $\ln \sigma \propto -T^{-1/4}$ , što odgovara Mott-VRH transportu naboja. [57] Unutarlančani transport je aktivacijskog oblika  $\sigma_{\parallel} \propto \exp[-T_0/T]$ . Kako vrijedi  $\sigma_{\perp} \ll \sigma_{\parallel}$  u temperaturno ovisnim mjerenjima uvijek će se vidjeti samo međulančana komponenta transporta. [58]

### 3.2.6 Fogler-Teber-Shklovskii model preskoka promjenljivog dosega

Fogler, Teber i Shklovskii (FTS) [55, 59] razvili su proširenje modela VRH transporta u kvazi-1D vodičima. FTS-VRH model sastoji se od 1D [59], 2D [55] ili 3D [59] sustava povezanih paralelnih lanaca, pri čemu dugodosežna Coulombova interakcija nije zasjenjena (za razliku od gore razmatranog kvazi-1D modela). U obzir je uzet i nered koji narušava periodičnost sustava te vodljive lance dijeli u vodljive segmente. Nered, a time i lokalizacija nosioca naboja uvedeni su u sustav pomoću nečistoća i defekata, odnosno centra zapinjanja (*eng. pinning centers*) koji, kao što je već spomenuto, lance dijele na vodljive (metalne) segmente. Da bi VRH transport bio moguć nosioci naboja moraju tunelirati između segmenata unutar lanca i između lanaca. Gustoća elektrona u sistemu je mala<sup>4</sup> ( $r_s = U_C/E_F = a/a_B \gg 1$ , gdje

<sup>4</sup>U metalima gdje je dugodosežna Coulombova interakcija zasjenjena vrijedi  $r_s = 2 - 5$

je  $U_C = e^2/\kappa a$  Coulombova odbojna interakcija,  $E_F$  Fermijeva energija,  $a$  prosječna udaljenost između elektrona te  $a_B = \hbar^2\kappa/m_e e^2$  efektivni Bohrov radijus). Zbog male gustoće elektrona Coulombova interakcija je nezasjenjena te elektroni formiraju Wignerov kristal [60] da minimiziraju energiju u osnovnom stanju. Zbog kvazi-1D naravi sistema Coulombova interakcija više nije izotropna, drugačije je ovisnosti duž lanca i okomito na lanac te ovisi o količini nereda u sustavu. Nadalje, korištena je pretpostavka da komenzurabilnost između gustoće elektrona i kristalne rešetke nije bitna te je cijeli sustav promatran u aproksimaciji *jellium* modela (elektronski plin + homogena pozitivna pozadina). Da bi se kvantitativno opisao nered uvedeni su parametri:  $L$  -prosječna duljina segmenata, odnosno prosječna udaljenost između nečistoća (defekata) duž lanca i  $L_s$ - parametar karakteristične duljine distorzije (Wignerove rešetke) oko nečistoće (defekta). Temperature na kojima se promatra VRH transport zadovoljavaju uvjet:  $T \ll T_0 \propto 1/\tau_{el}$ , gdje je  $\tau_{el}$  srednje vrijeme elastičnog raspršenja između statičkih nečistoća (defekata)<sup>5</sup>. Električni transport naboja promatra se u području linearnog odziva na vanjsko električno polje (Ohmov zakon). U sustavu su također prisutni 3D fononi koji omogućavaju nosiocima naboja da skaču između lokaliziranih stanja.

Ovisno o efektivnoj dimenzionalnosti (1D, 2D ili 3D) i količini nereda u sustavu te temperaturi, FTS model predviđa različite slučajeve (režime) VRH transporta. U ovom razmatranju naglasak će biti stavljen na 3D sustav paralelnih lanaca, dok će tek na kraju poglavlja ukratko biti opisani 1D i 2D slučajeve.

Kao prvi režim 3D FTS-VRH transporta izdvojimo područje niskih temperatura i snažanog nereda (vodljivi segmenti su kratki  $L < L_s$ ). U takvom režimu Coulombova interakcija je anizotropna i nije zasjenjena, što uzrokuje osiromašenje u gustoći stanja jednočestičnih pobuđenja oko Fermijeve energije ( $E_F$ ). Gustoća stanja pokazuje kvadratnu ovisnost oblika  $g(E) \propto (E - E_F)^2$  kao kod izotropnog ES-VRH modela transporta. Provodnost  $\sigma(T)$  je ES-VRH oblika:

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left[-(T_{0,1/2}/T)^{1/2}\right] \quad (3.31)$$

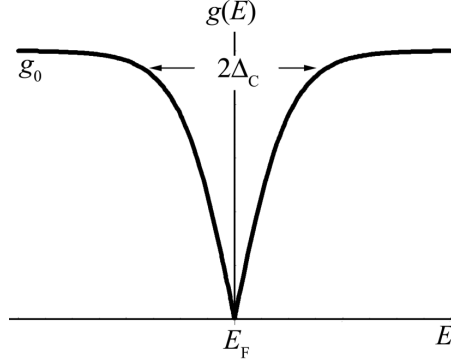
uz

$$T_{0,1/2} \propto \frac{e^2}{(\kappa_{\perp}^2 \kappa_{\parallel})^{1/3}} \frac{1}{(\xi_{\perp}^2 \xi_{\parallel})^{1/3}}, \text{ odnosno} \quad (3.32)$$

$$T_{0,1/2} \propto \frac{1}{L}, \quad (3.33)$$

---

<sup>5</sup>Navedeni uvjet vrijedi za 1D, 2D i 3D transport u kvazi-1D sustavima.[55]



Slika 3.9: Shematski prikaz linearne gustoće stanja za jednočestična pobuđenja,  $g(E) \propto \frac{g_0}{\Delta_C} |E - E_F|$ . Na slici je s označena  $g_0$  gola gustoća stanja te s  $2\Delta_C$  širina mekog Coulombovog procjepa.

$\kappa_{\perp}$ ,  $\kappa_{\parallel}$  i  $\xi_{\perp}$ ,  $\xi_{\parallel}$  su transverzalna i longitudinalna dielektrična konstanta i pripadne duljine lokalizacije. U promatranome režimu transporta parametar  $T_{0,1/2}$  ovisi o količini nereda i raste s povećanjem nereda u sustavu (parametar  $L$  se smanjuje). Prefaktor  $\sigma_0$  općenito ima potencijalnu temperaturnu ovisnost ( $\sigma_0(T) \propto T^{\gamma}$ ), a posljedica je elektron-fonon vezanja.[44] Na temperaturama  $T \ll T_0$  temperaturna ovisnost prefaktora  $\sigma_0$  može se zanemariti, tek na temperaturama  $T \sim T_0$ ,  $\sigma_0(T)$  postaje dominantan doprinos u izrazu (3.31).

Kao drugi režim transporta izdvojimo područje niskih temperatura i slabog nereda ( $L > L_s$ ). U takvome režimu i dalje dolazi do anizotropne ovisnosti Coulombovog potencijala. Uzduž lanca interakcija nije zasjenjena, ali je snažno (eksponencijalno) zasjenjena okomito na lanac. Drugim riječima, dva testna naboja udaljena za  $\mathbf{r}_{i,j}$  će osjećati međusobno Coulombovo međudjelovanje samo ukoliko je vektor  $\mathbf{r}_{i,j}$  usmjeren približno u smjeru lanca. Takva interakcija dovodi do linearne gustoće stanja  $g(E) \propto \frac{g_0}{\Delta_C} |E - E_F|$  za jednočestična pobuđenja u blizini  $E_F$  (slika 3.9), što rezultira električnom provodnošću oblika:

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left[-\left(T_{0,2/5}/T\right)^{2/5}\right], \quad (3.34)$$

gdje vrijedi:

$$T_{0,2/5} \propto e^2 \frac{r_s^{1/4} a_{\perp}}{\kappa_{\perp} L_s \xi_{\perp}}, \quad (3.35)$$

$g_0$  je gola gustoća stanja koja odgovara gustoći stanja kada je dugodosežna Coulombova interakcija zasjenjena,  $a_{\perp}$  je srednja udaljenost između lanaca i u gruboj aproksimaciji vrijedi  $\xi_{\perp} \sim a_{\perp}$ . Navedeni izraz ne ovisi o razini



nereda u sustavu jer su svi parametri neovisni ili slabo ovisni o količini nereda u sustavu.

Utjecaj Coulombovog procjepa na transport naboja važan je samo za temperature na kojima energijski interval stanja koje sudjeluju u VRH transportu  $|\epsilon|$  leži unutar procjepa  $2\Delta_C$ . Prema tome prvi režim transporta naboja (opisan s  $\ln \sigma \propto -(T_{0,1/2}/T)^{1/2}$ ) vrijedi na temperaturama  $|\epsilon| \sim k_B T (T_{0,1/2} T)^{1/2} \ll 2\Delta_C$ , dok drugi režim transporta naboja (opisan s  $\ln \sigma \propto -(T_{0,2/5} T)^{2/5}$ ) vrijedi ako je ispunjeno  $|\epsilon| \sim k_B T (T_{0,2/5} T)^{2/5} \ll 2\Delta_C$ . Ukoliko gornji uvjeti nisu ispunjeni (odnosno  $|\epsilon| \gtrsim 2\Delta_C$ ), provodnost poprima Mott-VRH oblik (za slučaj slabog nereda)

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left[-(T_{0,1/4}/T)^{1/4}\right], \quad (3.36)$$

gdje je

$$T_{0,1/4} \propto 1/g_0 \xi_{\perp}^2 \xi_{\parallel}. \quad (3.37)$$

Na visokim temperaturama (neovisno o količini nereda u sustavu) FTS model predviđa prelazak s VRH modela transporta na transport preskocima između prvih susjeda (*eng. nearest-neighbor hopping*) (NNH). Nosioći naboja su i dalje lokalizirani. Provodnost u NNH modelu je aktivacijskog oblika

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left[-(E_A/T)\right], \quad (3.38)$$

gdje je  $E_A$  aktivacijska energija preskoka.

Kako FTS-VRH model predviđa prijelaz  $\alpha = 2/5 \rightarrow 1/4$  porastom temperature za fiksirani  $L$ , korištenjem izraza (3.35) i (3.37) zajedno s izrazima za gustoću stanja  $g_0$  opisanih preko mikroskopskih parametara navedenih u radu [59] i uvjet  $g(\Delta_C) = g_0$  dobiva se izraz za širinu mekog Coulombovog procjepa:

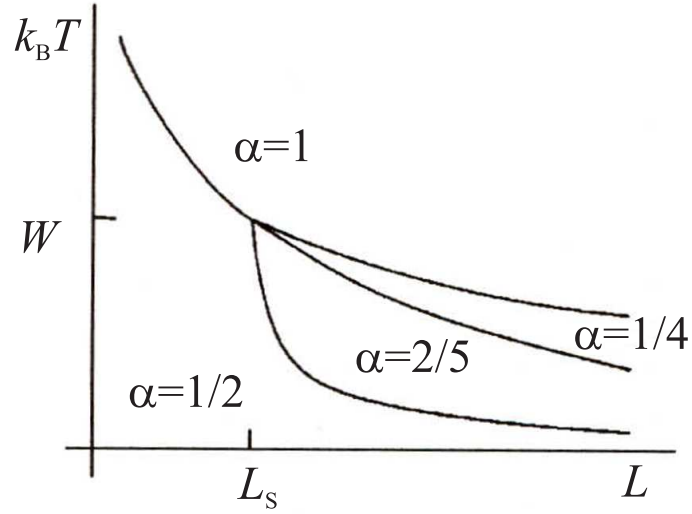
$$\Delta_C \sim \frac{k_B T_{0,2/5}^2}{e T_{0,1/4}}. \quad (3.39)$$

Gore navedeni izrazi za električnu provodnost u FTS-VRH modelu poopćeni na  $d=1$  i  $2$  dimenzije mogu se napisati u obliku:

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left[-(T_{0,\alpha}/T)^\alpha\right], \quad \alpha = \frac{\mu + 1}{\mu + d + 1}, \quad (3.40)$$

gdje je  $d$  efektivna dimenzionalnost sistema,  $\mu = 0, 1, 2$  potencija u gustoći stanja,  $g(E) \propto |E - E_F|^\mu$ . Izraz (3.40) za  $d = 3$  i  $\mu = 0$  postaje 3D Mott-VRH oblika, dok za  $d = 3$  i  $\mu = 2$  postaje ES-VRH oblika.





Slika 3.10: Fazni dijagram predviđenih transportnih režima za 3D FTS sustav. U svim režimima provodnost je oblika  $\ln \sigma(T) \propto -(T_{0,\alpha}/T)^\alpha$ . Oznake:  $L$  parametar koji opisuje srednju udaljenost između nečistoća (defekata),  $L_s$  parametar koji opisuje duljinu elastične distorzije lanca oko nečistoće (defekta),  $W$  karakteristična aktivacijska energija  $W \sim e^2/\kappa L_s$ . Vrijednost parametra  $\alpha=1/2$  daje provodnost ES-VRH oblika,  $\alpha=1/4$  daje provodnost Mott-VRH oblika, dok  $\alpha=1$  daje provodnost aktivacijskog oblika.[59]

Slika 3.10 prikazuje fazni dijagram transportnih režima za 3D FTS model. Sa slike se mogu vidjeti prijelazi između režima kao funkcija nereda i temperature koje predviđa 3D FTS-VRH model. Neovisno o stupnju nereda za dovoljno visoke temperature VRH režim će zamijeniti transport preskocima između prvih susjeda (NNH) te će temperaturna ovisnost provodnosti biti aktivacijskog oblika.

### 3.3 Model transporta naboja između metalnih zrna

Model metalnih zrna predstavlja alternativni model transporta naboja u vodljivim polimerima. Promatrani model je načinjen od vodljivih zrna (metalnih otoka) okruženih izolatorom. Transport naboja odvija se tuneliranjem između susjednih metalnih zrna pri čemu naboj osim izolatorske barijere mora savladati i Coulombovu interakciju ( $\sim e^2/\kappa l$ ,  $l$  dimenzija metalnog

### 3.3. MODEL TRANSPORTA NABOJA IZMEĐU METALNIH ZRNA 37

zrna) jer iza sebe ostavlja nabijeno zrno.[61] Da bi model bio primjenjiv na polimerne sustave nužno je nehomogeno dopiranje, odnosno postojanje segregacije na područja unutar polimera koja su dopirana i područja koja su nedopirana (izolatorska).[62, 63] Temperaturna ovisnost električne provodnosti koju daje model je oblika  $\ln \sigma \propto -(T_0/T)^\alpha$ , gdje vrijednost parametra  $T_0$  i  $\alpha$  ovisi o odnosu dimenzije zrna i udaljenosti vodljivih zrna. Neće se ulaziti u detalje modela jer se pokazalo da model ne odgovara stvarnoj situaciju u uzorcima PANI-HCl istraživanih u ovom radu.

## 3.4 Magnetizam vodljivih polimera

### 3.4.1 Teorija atomskog magnetizma

Magnetizacija (makroskopski odgovor sistema na vanjsko magnetsko polje) je čisto kvantnomehanička pojava. Prema klasičnoj teoriji magnetizacija je uvijek nula (Bohr-von Leeuwen teorem) jer magnetsko polje ne može izvršiti rad na naboj (Lorentzova sila je uvijek okomita na smjer gibanja naboja), [64] stoga je magnetizacija čisto kvantnomehanički efekt. Hamiltonijan nekog elektronskog sustava (primjerice atoma) se modificira ako je u sustavu prisutno vanjsko magnetsko polje. Magnetsko polje  $\mathbf{B}$ , odnosno vektorski potencijal  $\mathbf{A}$  modificira impuls elektrona na način  $\mathbf{p}_i \rightarrow \mathbf{p}_i + \frac{e}{c}\mathbf{A}(\mathbf{r})$ , čime kinetički član hamiltonijana postaje oblika: [65]

$$T = \frac{1}{2m_e} \sum_i \left[ \mathbf{p}_i + \frac{e}{c}\mathbf{A}(\mathbf{r}) \right]^2. \quad (3.41)$$

Ukoliko se odabere da je vektorski potencijal ( $\mathbf{A}$ ) oblika:

$$\mathbf{A}(\mathbf{r}) = \frac{1}{2}\mathbf{r} \times \mathbf{B}, \quad (3.42)$$

uz magnetsko polje u  $z$ -smjeru,  $\mathbf{B} = (0, 0, B)$  dobiva se:

$$T = \frac{1}{2m_e} \sum_i \mathbf{p}_i^2 + \mu_B \mathbf{L} \mathbf{B} + \frac{e^2}{8m_e c^2} B^2 \sum_i (x_i^2 + y_i^2), \quad (3.43)$$

gdje je  $\mathbf{L} = \frac{1}{\hbar} \sum_i \mathbf{r}_i \times \mathbf{p}_i$  ukupna orbitalna kutna količina gibanja.

Izraz (3.43) promatra samo orbitalni elektronski doprinos, a ne uključuje spinski doprinos koji je oblika:

$$H_{\text{spin}} = -\mu_B g \mathbf{S} \mathbf{B}, \quad (3.44)$$

gdje su  $\mathbf{S} = \sum_j \mathbf{s}_j$ ,  $\mu_B$  je Bohrov magneton,  $g$  je giromagnetski faktor (za elektrone  $g = 2.0023$ ). Sada je ukupni Hamiltonijan sustava oblika:

$$H = H_0 + H_{\text{mag}}, \quad (3.45)$$

$$H_{\text{mag}} = -\mathbf{M} \mathbf{B} + \frac{e^2}{8m_e c^2} B^2 \sum_i (x_i^2 + y_i^2), \quad (3.46)$$

gdje je  $\mathbf{M} = -\mu_B(\mathbf{L} + g\mathbf{S})$ . Ukoliko je vanjsko magnetsko polje slabo, na izraz (3.45) se može primijeniti perturbacijski račun smetnje. U drugom redu računa smetnje dobivaju se sljedeće korekcije na energiju:

$$\epsilon_n = \epsilon_n^0 + \Delta\epsilon_n = \epsilon_n^0 + A_n B - \frac{1}{2}(D_n + E_n)B^2, \quad (3.47)$$

gdje su uvedene pokrate:

$$A_n = \langle n | M_z | n \rangle, \quad (3.48)$$

$$D_n = 2 \sum_{m \neq n} \frac{|\langle n | M_z | m \rangle|^2}{\epsilon_m^0 - \epsilon_n^0}, \quad (3.49)$$

$$E_n = -\frac{e^2}{4m_e c^2} \sum_i \langle n | x_i^2 + y_i^2 | n \rangle. \quad (3.50)$$

Kanonska particijska funkcija za promatrani sustav je oblika:

$$\begin{aligned} Z &= \sum_i e^{-\frac{\epsilon_n}{k_B T}} = \sum_i e^{-\frac{\epsilon_n^0}{k_B T}} \left[ 1 + \frac{A_n}{k_B T} B + \frac{A_n^2}{2(k_B T)^2} B^2 + \frac{(D_n + E_n)}{2k_B T} B^2 \right] \\ &= Z_0 \left[ 1 + \frac{B^2}{2k_B T} \left( \frac{\langle A^2 \rangle}{k_B T} + \langle D \rangle + \langle E \rangle \right) \right], \end{aligned} \quad (3.51)$$

gdje  $\langle \rangle$  predstavlja termodinamičko usrednjavanje.  $\langle A \rangle$  iščezava ukoliko nema magnetskog uređenja. Kako sustav promatramo u kanonskom ansamblu, particiona funkcija je povezana s Helmholtzovom slobodnom energijom ( $F$ )

$$F = -k_B T \ln Z. \quad (3.52)$$

Magnetizacija je povezana s termodinamičkim potencijalom na sljedeći način:

$$M = -\left( \frac{\partial F}{\partial B} \right)_{T,V} \equiv \chi(T) B. \quad (3.53)$$

Uvrštavanjem (3.51) i (3.52) u (3.53) dobiva se izraz za atomsku magnetsku susceptibilnost:

$$\chi(T) \approx \frac{\langle A^2 \rangle}{k_B T} + \langle D \rangle + \langle E \rangle. \quad (3.54)$$

Prvi član je paramagnetska Curieva susceptibilnost  $\chi_C(T)$  koja potječe od lokaliziranih momenata na atomima. Atom će posjedovati magnetski moment ako njegove elektronske ljuske nisu potpuno popunjene (postoje nespareni spinovi). Član  $\langle A^2 \rangle$  obično se označava s  $C$  i naziva Curieova konstanta te je jednak:[66]

$$C = N \frac{p^2 \mu_B}{3}, \quad (3.55)$$

gdje je  $N$  broj lokaliziranih magnetskih momenata po jedinici volumena,  $p$  je efektivni broj Bohrovih magnetona i dan je izrazom:

$$p = g(J(J+1))^{1/2}, \quad (3.56)$$

gdje je  $J = L + S$  ukupna kutna količina gibanja i poprima diskretne vrijednosti:  $j, j - 1, \dots, -j + 1, -j$ .

Drugi član predstavlja Van Vleckov temperaturno neovisan paramagnetski doprinos susceptibilnosti. Van Vleckov doprinos magnetizaciji potječe od prijelaza (pobuđenja) između stanja za koje matični element magnetskog dipolnog momenta ( $|\langle n|M_z|m \rangle|^2$ ) ne iščezava. Navedeni doprinos postaje značajan kada je razlika u energijama pobuđenja mala, na primjer u poluvodičima ili dijamantu.[65]

Posljednji član daje atomsku dijamagnetsku susceptibilnost  $\chi_{\text{dija}}$ . Atomski dijamagnetski doprinos susceptibilnosti postoji iako su sve ljuske zatvorene (svi spinovi sparni), a energije pobuđenja su velike.  $\chi_{\text{dija}}$  nastaje jer čitav elektronski oblak daje odziv na vanjsko magnetsko polje. Dijamagnetska susceptibilnost je opisana izrazom:

$$\chi_{\text{dija}} = -\frac{e^2}{6m_e c^2} \sum_i \langle r_i^2 \rangle = -Z \frac{e^2}{6m_e c^2} \langle r^2 \rangle, \quad (3.57)$$

gdje je  $\langle r_i^2 \rangle$  srednji radijus elektronskog oblaka oko jezgre atoma,  $Z$  broj elektrona u atomu,  $e$  naboj elektrona,  $m_e$  masa elektrona i  $c$  brzina svjetlosti.

### 3.4.2 Magnetizam itinerantnih elektrona

Magnetizam itinerantnih (vodljivih) elektrona u metalima je izrazito složen te još i danas nije uspješno riješen.[65, 67] Razlog leži u tome što prilikom rješavanja problema treba poći od Schrödingerove jednadžbe koja u sebi sadrži magnetsko polje i potencijal kristalne rešetke, a rješavanje takve jednadžbe nije jednostavno i problem se ne može rješavati računom smetnje.[67] Niz autora pokušalo je naći rješenje problema različitim pristupima [68], među kojima je prvi bio R. Peierls (1933) [69]. Peierls je sustav elektrona u periodičnim potencijalu s magnetskim poljem pretvorio u ekvivalentni problem elektrona koji se nalazi samo u kristalnom potencijalu.[67] Rezultat koji je dobio Peierls ne razlikuje se od rezultata za idealni elektronski plin, ali su masa elektrona i Bohrov magneton zamijenjeni s njihovim efektivnim vrijednostima zbog periodičnog potencijala rešetke.

U nastavku će biti prikazan magnetski odziv slobodnog elektronskog plina na vanjsko magnetsko polje. Za opisivanje susceptibilnosti slobodnog elektronskog plina korisno je sustav gledati u veleanonskom ansamblu. Termodinamički potencijal  $\Omega$  za koji vrijedi  $\Omega = -k_B T \ln Z_G$ , gdje je  $Z_G$  veleanonska particiona funkcija, je u slučaju slobodnog elektronskog plina dan izrazom:

$$\Omega = -k_B T \sum_{s,n,k_z} \ln \left[ 1 + \exp \left[ \frac{1}{k_B T} (\mu - \epsilon(n, k_z)) \right] \right], \quad (3.58)$$

gdje je  $\epsilon(n, k_z) = (2n + 1)\mu_B B + \frac{\hbar^2 k_z^2}{2m_e}$  energija slobodnog elektrona u magnetskom polju  $B$ . Energija je suma kinetičke (translacijske) energije duž smjera magnetskog polja i kvantizirane energije u smjeru okomito na magnetsko polje. Izraz (3.58) se sumira po spinu  $s$ , kvantnom broju  $n \in [0, \infty)$  te valnom vektoru  $k_z$  koji se može pretvoriti u kontinuiranu varijablu. Nakon vrlo složenog računa [65, 67] dobiva se izraz za termodinamički potencijal:

$$\Omega(\mu) = \Omega_0(\mu) - \frac{1}{6}\mu_B B \frac{\partial^2 \Omega_0(\mu)}{\partial \mu^2}, \quad (3.59)$$

gdje je  $\Omega_0(\mu) = -2 \frac{(2m_e)^{3/2}}{15\pi^2 \hbar^3} \mu^{5/2}$  termodinamički potencijal bez magnetskog polja, a  $\mu$  kemijski potencijal. Magnetska susceptibilnost prema definiciji je:

$$\chi = - \left( \frac{\partial^2 \Omega(\mu)}{\partial B^2} \right) = \frac{\mu_B^2}{3} \frac{\partial^2 \Omega_0(\mu)}{\partial \mu^2}, \quad (3.60)$$

uz jednakost  $\frac{\partial \Omega_0(\mu)}{\partial \mu} = -N$ , gdje je  $N$  broj čestica u sustavu, dobiva se:

$$\chi = \chi_{\text{Landau}} = - \frac{\mu_B^2}{3} \left( \frac{\partial N}{\partial \mu} \right)_T < 0. \quad (3.61)$$

Izraz (3.61) naziva se Landauov dijamagnetizam i posljedica je kvantizacije elektronskih nivoa u slobodnom elektronskom plinu okomito na smjer magnetskog polja. Landauova susceptibilnost je negativna, odnosno dijamagnetska jer kvantizacijom elektronskih nivoa dolazi do povećanja ukupne energije sustava. Član s desne strane u izrazu (3.61)  $(\partial N / \partial \mu)_T$  predstavlja termodinamičku gustoću stanja i opisuje za koliko se promjeni broj čestica u sustavu ako se kemijski potencijal  $\mu$  poveća ili smanji za neki mali iznos.

Da bi se u potpunosti opisala magnetizacija slobodnog elektronskog plina potrebno je uzeti u obzir i spin elektrona. Spin se ubacuje preko energije interakcije  $U = -g\mu_B s_z B$ , gdje je  $s_z = \mp 1/2$ . Stanje sa spinom u smjeru polja ima nižu energiju nego stanje sa smjerom suprotno polju. Uključivanjem tog doprinosa u termodinamički potencijal (izostavi se doprinos koji daje Landaov dijamagnetizam zbog jednostavnosti) dobiva se:

$$\Omega(\mu) = \frac{1}{2}\Omega_0(\mu + \mu_B B) + \frac{1}{2}\Omega_0(\mu - \mu_B B). \quad (3.62)$$

Nakon razvoja u red

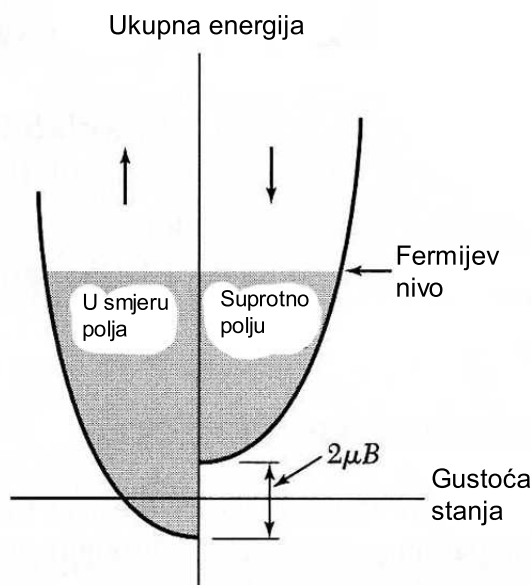
$$\Omega(\mu) \approx \Omega_0 + \frac{1}{2}\mu_B^2 B^2 \frac{\partial^2 \Omega_0(\mu)}{\partial \mu^2}, \quad (3.63)$$

i uvrštavanja u izraz (3.60) dobiva se:

$$\chi = \chi_P = \mu_B^2 \left( \frac{\partial N}{\partial \mu} \right)_T > 0. \quad (3.64)$$

I Paulijeva paramagnetska susceptibilnost ovisi o termodinamičkoj gustoći stanja  $(\partial N/\partial \mu)_T$ . Za slobodni elektronski plin termodinamička gustoća stanja može se zamijeniti s konstantnom jednočestičnom gustoćom stanja na Fermijevom nivou  $g_0$ .

Slika 3.11 shematski prikazuje nastanak Paulijeve susceptibilnosti. Kako je Fermijeva energija u sustavu konstantna, dolazi do “prelijevanja” elektrona te postoji više elektrona čiji su spinovi usmjereni u smjeru polja nego obratno.



Slika 3.11: Shematski prikaz nastanka Paulijeve paramagnetske susceptibilnosti. Magnetsko polje je u smjeru osi ordinata.[66]

### 3.4.3 Magnetizam u vodljivim polimerima

Magnetska svojstva vodljivih polimera posljedica su nesparenih spinova u  $\pi$ -elektronskom sustavu te su izravno povezana sa stupnjem dopiranja.[9] Vodljivi polimeri s nedegeneriranim osnovnim stanjem kao što su emeraldinska

baza polianilina, politiofen, polipirol itd., u nedopiranom stanju pokazivat će samo dijamagnetsko ponašanje (do na utjecaj spinskih nečistoća). Ukoliko je osnovno stanje degenerirano, kao u slučaju *trans*-PA, može doći do stvaranja pobuđenja u obliku neutralnih solitona koji nemaju naboj, ali posjeduju spin  $1/2$  i stoga pokazuju paramagnetsko ponašanje.[37]

Vrsta nosioca	Naboj (broj elektrona)	Spin
Neutralni soliton	0	$1/2$
Nabijeni soliton	1	0
Polaron	1	$1/2$
Bipolaron	2	0

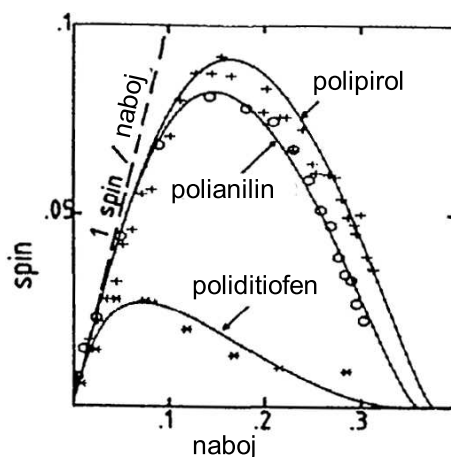
Tablica 3.1: *Nabojno-spinska ovisnost za neka od mogućih pobuđenja u vodljivim polimerima.*

Dopiranjem vodljivih polimera može doći do stvaranja nabijenih solitona, polarona i bipolarona.[9] Iz tablice 3.1 je vidljivo da će nabojno-spinska veza, odnosno veza između broja dodanih nabojnih i promjene u broju spinova vrijediti jedino ukoliko dopiranjem nastaju polaroni. Ukoliko dopiranjem nastaju nabijeni solitoni ili bipolaroni dolazi do pojave inverzne nabojno-spinske veze, odnosno broj spinova se ne mijenja ili pada prilikom dodavanja nabojnih (dopiranja). Do pojave smanjenja broja spinova dopiranjem može doći u slučaju da neutralni solitoni prelaze u nabijene solitone ili da polaroni prelaze u bipolarone. Potonji proces je predviđen za slučajeve jakog dopiranja.[9]

Nadalje, vrsta strukture koja će dominirati sistemom u nedegeneriranom i degeneriranom slučaju ovisi o stupnju dopiranja. Tako u slučaju *trans*-PA za niska dopiranja naboj je spremljen u nabijene solitone, što dovodi do pada susceptibilnosti jer su neutralni solitoni (spina  $1/2$ ) prešli u nabijene solitone (spina 0), dok je za jaka dopiranja naboj spremljen u polarone (spina  $1/2$ ), što dovodi do povećanja broja spinova, a time i porasta magnetske susceptibilnosti.[70]

U slučaju da se dopiraju vodljivi polimeri s nedegeneriranim osnovnim stanjem, dolazi do stvaranja polarona i bipolarona. Ukoliko se zanemari Coulombova repulzija između elektrona i nered, može se pokazati da će bipolaroni imati nižu energiju i time će biti favorizirana struktura spram polarona. Naime, kod stvaranja polarona i bipolarona dolazi do distorzije polimernog lanca što povećava energiju sistema. U slučaju bipolarona za svaku distorziju vezana su dva elektrona za razliku od polarona te su time i energijski povoljniji. U stvarnosti struktura koja će dominirati (polaronska ili bipolaronska) ovisit će o mnogim parametrima, kao što su vrsta polimera, vrsta dopiranja, stupanj dopiranja, količina nerada u sistemu, temperatura itd..[9] Primjer





Slika 3.12: Nabojno-spinska veza za tri vrste konjugiranih polimera s nede-generiranim osnovnim stanjem: politiofen, polianilin i polipirol. Na niskim stupnjevima dopiranja prevladavaju polaroni, dok za visoke stupnjeve dopiranja dominira bipolaronska struktura.[71]

nabojno-spinske veze prikazan je na slici 3.12 za tri vrste vodljivih polimera (politiofen, polianilin te polipirol). Vidljivo je da u promatranome slučaju za niske stupnjeve dopiranja dominiraju polaronske strukture jer broj spinova raste s dopiranjem, dok za visoke stupnjeve dopiranja dolazi do efektivnog pada broja spinova, što sugerira sparivanje spinova, odnosno stvaranja bipolarona.

Temperaturna ovisnost magnetske susceptibilnosti  $\chi(T)$  u vodljivim polimerima najčešće se interpretira kao suma:

$$\chi(T) = \chi_C(T) + \chi_P \quad (3.65)$$

gdje je  $\chi_C$  temperaturno neovisan doprinos, odnosno Curiev tip susceptibilnosti ( $\chi_C = C/T$ ) i  $\chi_P$  temperaturno neovisan član, odnosno Paulijev tip susceptibilnosti. Curiev tip susceptibilnosti posljedica je postojanja lokaliziranih spinova i dominantan je na niskim temperaturama. Uzrok temperaturno neovisnog člana  $\chi_P$  nije toliko jasan, ali može se povezati s konačnom gustoćom stanja oko Fermijeve energije. Neki autori konačnu gustoću stanja povezuju s pojavom izoliranih metalnih područja u kojima su lanci uređeni, a nosioci naboja delokalizirani. Takva slika potakla je korištenje modela metalnih zrna za opisivanje transportnih rezultata.[63] Paulijev tip susceptibilnosti ne mora nužno biti povezan s delokaliziranim stanjima. Primjer su spinska stakla gdje nered stvara lokalizirana stanja unutar energijskog pro-

cjepa, a time i stanja oko Fermijeve energije koja daju temperaturno neovisan doprinos susceptibilnosti.[72] Model kojeg su razvili Bussac i Zuppiroli [73] također predviđa temperaturno neovisan član u susceptibilnosti. U navedenom modelu promatra se utjecaj potencijala protu-iona koji su vezani na polimernim lancima i stvaraju polaronske i bipolaronske strukture. Model predviđa da protu-ioni stabiliziraju bipolaronsku strukturu, stoga je promatran utjecaj singletnih ( $s=0$ ) i tripletnih ( $s=1$ ) bipolaronskih struktura na magnetsku susceptibilnost. Kao rezultat se dobiva  $\chi(T)$  koja se vrlo dobro može opisati izrazom (3.65), pri čemu vrijednosti parametara koje ulaze u model (primjerice srednja udaljenost bipolarona) imaju fizikalno smislene vrijednosti.

Kamimura je razvio model magnetske susceptibilnosti u sustavu s Andersonovom lokalizacijom, pri čemu postoji kratkodosežno Coulombovo (on-site) međudjelovanje ( $U > 0$ ).[74] Općenito, takav će sustav favorizirati jednostruko okupirana lokalizirana stanja energije  $E_i$  zbog toga što stavljanje dodatnog elektrona (suprotnog spina) u stanje gdje već postoji elektron povećava energiju za  $E_i + U$ , ali će ključnu ulogu imati temperatura. Za temperature  $k_B T < U$  dominiraju jednostruko popunjena stanja te  $\chi(T)$  pokazuje snažan Curijev tip ovisnost. U slučaju  $k_B T \sim U$  dolazi do koegzistencije jednostruko i dvostruko popunjenih stanja te je  $\chi(T)$  dana izrazom:

$$\chi(T) = \frac{2\mu_B^2}{k_B T} \sum_i \left( 2 + \exp[\beta(E_F - E_i - U)] + \exp[\beta(E_F - E_i)] \right)^{-1}, \quad (3.66)$$

gdje je  $\beta = k_B T$ ,  $\mu_B$  Bohrov magneton,  $i$  suma po lokaliziranim stanjima,  $E_i$  energija lokaliziranog stanja te  $U$  on-site odbojno međudjelovanje. Za dovoljno široke vrpce spram  $U$ , izraz (3.66) se može aproksimativno napisati kao izraz (3.65).

Na kraju bih spomenuo kako vodljivi polimeri u pravilu ne pokazuju efekte magnetskog uređenja (feromagnetizam i antiferomagnetizam), ali postoje iznimke. Efekt magnetskog uređenja je bio teorijski predviđen, a eksperimentalno je potvrđen tek nedavno. Feromagnetizam je otkriven u vodljivom polimeru poli(3-metiltiofen)-u sintetiziranom elektrokemijskim putem. Feromagnetno uređenje nastaje interakcijom superizmjene dva polarona preko anionskog protu-iona. Zanimljivo je da je međudjelovanje toliko jako da magnetsko uređenje postoji i na sobnoj temperaturi.[75]



# Poglavlje 4

## Sinteza materijala

### 4.1 Sinteza hidrokloriranog polianilina

Kao osnova za sintezu hidrokloriranog polianilina (PANI-HCl) korišten je postupak opisan u radu [76]. Stvaran postupak sintetiziranja razlikuje se od postupka opisanog u radu [76] jer se tijekom mnogobrojnih vlastitih sinteza došlo do saznanja kako unaprijediti i prilagoditi postupak sinteze našim potrebama. Za sintezu je korišteno čisto stakleno posuđe i deionizirana voda. Cijeli se proces sinteze odvijao na oko 0 °C i kiselosti otopine oko pH=0. Množinski omjer anilina i oksidacijskog sredstva (amonij-peroksidsulfat) je iznosio 2:1. Redoslijed postupaka sinteze je sljedeći:

- U veliku staklenu posudu (posuda A, volumena 1000 mL) stavljeno je oko 800 ml deionizirane vode te 96.1 ml koncentrirane kloridne kiseline (HCl W= 36%). Time je dobivena 1.25 M (mol/L) otopina kloridne kiseline stupnja kiselosti oko pH=0.
- Posuda A se stavlja u ledenu kupelj da se ohladi na oko 0 °C. Posuda A je tijekom cijelog postupka sinteze držana u ledenoj kupelji, što je omogućilo održavanje stabilne temperature tijekom cijelog postupka sinteze.
- U drugu staklenu posudu (posuda B, volumena 300 mL) stavljeno je oko 200 ml otopine iz posude A i u njoj otopljeno 40.3 g oksidacijskog sredstva amonijperoksidsulfata (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>. Korišteno oksidacijsko sredstvo omogućuje povezivanje molekula anilina u polimerni lanac. Nakon što se sav oksidans otopio, posuda B je također stavljena u ledenu kupelj.
- U posudu A se dodaje 32 ml anilina C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NH<sub>2</sub> i miješa dok se sav anilin ne otopi. Proces otapanja traje od 30 do 45 min.

- Ohlađeni sadržaj posude B se vrlo polagano, uz neprekidno ručno miješanje staklenim štapićem ulijeva u posudu A.
- Nakon ulijevanja cijelog sadržaja posude B u posudu A, reakcijska smjesa se nastavlja miješati.
- Nakon nekoliko minuta ( $< 10$  min) dolazi do vidljive reakcije polimerizacije, boja reakcijske smjese se mijenja od plave preko ljubičaste u smaragdno zelenu.
- Smjesa se nastavlja miješati ručno pomoću staklenog štapića još oko 60 min, nakon toga se nastavlja miješati električnom miješalicom (male brzine), dodatnih 20 do 24 sata.
- Nakon 20 do 24 sata na dnu posude A dolazi do taloženja smaragdno zelenog precipitata PANI-HCl.
- Da bi se precipitat odvojio od neželjenih produkata polimerizacije i tvari koje nisu polimerizirale, potrebno je izvršiti dekantaciju i ispiranje precipitata metanolom. Postupci ispiranja i dekantacije vrše se sve dok se na dnu posude A ne dobije čist smaragdno zeleni precipitat, a iznad njega čista tekućina boje metanola.
- Nakon niza ispiranja metanolom precipitat se filtrira pomoću filterpapira, Buchnerovog lijevka i vodene vakuuma sisaljke. Precipitat se na filter-papiru suši oko 24 sata te se nakon toga stavlja na dodatno sušenje u eksikator pod sniženim tlakom zbog uklanjanja vode i metanola iz materijala.
- Kao produkt polimerizacije dobije se 15 g PANI-HCl. Dobiveni materijal je krut, smaragdno zelene boje i električne provodnosti na sobnoj temperaturi oko  $\sigma_{RT}=550$  S/m.

Napomena: Kod sinteze polimerizacije PANI-HCl važno je da između svakog procesa protekne dovoljno vremena da se sustav uravnoteži. Navedeni proces sinteze se koristi i ukoliko želimo proizvesti polianilin dopiran nekom drugom kiselinom. Naime, dobiveni materijal se dedopira u amonijevoj lužini te dopira (nekom drugom) željenom kiselinom. Gore navedeni postupak polimerizacije u vodenoj otopini HCl se koristi iz razloga što daje veliku iskoristivost polimerizacije. Ukoliko bi se koristila neka slabija kiselina od HCl, do reakcije polimerizacije ne mora ni doći jer reakcijska smjesa nije dovoljno kisela.

### 4.1.1 Dedopiranje i kontrolirano dopiranje PANI-HCl

Dobiveni materijal je potpuno dopiran, a naša je želja vidjeti kako stupanj dopiranja<sup>1</sup>  $Y = [\text{Cl}]/[\text{N}]$  utječe na fizikalna svojstva PANI-HCl. Zbog toga je potrebno dobiveni materijal dedopirati<sup>2</sup> u 1 M otopini amonijske lužine  $\text{NH}_4\text{OH}$  i ponovo kontrolirano dopirati, sada u otopini HCl željene vrijednosti pH, odnosno kiselosti. Dopiranje PANI-HCl je izvršeno na sljedeći način:

- U staklenoj čaši (volumena 200 ml) napravljena je 1 M otopina amonijske lužine  $\text{NH}_4\text{OH}$  ( $w = 25\%$ ,  $c = 13.3 \text{ M}$ ).
- Zatim je PANI-HCl uronjen u pripremljenu otopinu i pušten na oko 24 sata da se dedopira. Prije procesa dedopiranja materijal je lagano usitnjen.
- Nakon 24 sata materijal je nekoliko puta ispiran deioniziranom vodom da se uklone svi tragovi neizreagiranog amonijaka i amonij-klorida.
- Sušen je u digestoru i eksikatoru pod sniženim tlakom da se uklone tragovi vode. Dobiveni dedopirani materijal je svijetlo smeđe boje.

Napomena: Prilikom procesa dedopiranja važno je paziti da je broj amonijskih iona u otopini u suvišku spram broja iona klora u polianilinu, kako bi se dobilo potpuno dedopiranje.

Proces kontroliranog dopiranja je izvršen na sljedeći način:

- U staklenoj čaši (volumena 200 ml) pripremljena je otopina HCl željene pH vrijednosti.
- Određena količina dedopiranog polianilina (u obliku praha) stavljena je u otopinu željene kiselosti. Vrijeme dopiranja je fiksirano na 24 sata.
- Nakon dopiranja materijal je ispran vodom (samo jednom) da se ukloni sav HCl koji bi mogao ostati zatočen između lanaca.

Napomena: Dopiranje je vršeno na sobnoj temperaturi. Otopina HCl u kojoj se odvija dopiranje mora sadržavati ione Cl u dovoljnom suvišku spram iminskih N atoma u polianilinu, kako se prilikom dopiranja pH otopine ne bi značajno promjenila. Vrijeme trajanja dopiranja mora biti isto prilikom svakog procesa dopiranja. Prilikom procesa dopiranja je važno da se dobiveni

---

<sup>1</sup>Stupanj dopiranja  $Y$  je definiran kao omjer prosječnog broja atoma klora i atoma dušika u meru PANI-HCl.

<sup>2</sup>Dedopiranjem se naziva kemijski proces u kojem se iz polimerne kralježnice PANI-HCl uklanja klor.

materijal (nakon dopiranja) lagano ispere vodom i time ukloni HCl koji bi mogao ostati zatočen između lanaca.

Uočeno je da za materijal dobiven izravno iz sinteze temperaturno ovisna mjerenja nisu reproducibilna ukoliko se materijal lagano ne ispere vodom. Naime, držanjem u visokom vakuumu dolazi do izlaženja nevezanog HCl, što pak ima za posljedicu promjenu vodljivosti uzorka prilikom svakog mjerenja. Laganim ispiranjem materijala destiliranom vodom postiže se stabilnost električne vodljivosti.

Postupkom kontroliranog dopiranja napravljeno je oko dvadesetak uzoraka različitih stupnjeva dopiranja, od nedopiranog (otopina  $\text{pH}=7$ ) do maksimalno dopiranog (kiselost otopine  $\text{pH}=-1$ ). Najveći broj uzoraka napravljen je od materijala dopiranog s  $\text{pH}$  vrijednostima između 3 i 2 jer za te vrijednosti dolazi do značajnije promjene u električnoj provodnosti.

# Poglavlje 5

## Eksperimentalne tehnike

### 5.1 Priprema uzoraka

Nakon što je materijal kontrolirano dopiran i dobro osušen dugim držanjem u eksikatoru pod sniženim tlakom, kreće se u izradu uzoraka. Uzorci se izrađuju od praškastog materijala željenog stupnja dopiranja prešanjem u “tablete”. Prešanje je izvršeno ručnom prešom te korištenjem kalupa koji su izrađeni od čelika (za transportna i strukturna mjerenja) i aluminijska (za magnetska mjerenja). Oblik i dimenzije uzoraka određene su vrstom kalupa. Za transportna mjerenja korišteni su uzorci dimenzija  $(8 \times 5 \times \sim 1) \text{ mm}^3$  (duljina  $\times$  širina  $\times$  debljina). Prve dvije dimenzije su u svim uzorcima jednake, dok se debljina uzorka mijenjala ovisno o količini materijala koji je korišten za prešanje. Prosječna debljina uzoraka se kretala oko 1 mm. Uzorci koji su bili namijenjeni magnetskim mjerenjima u supravodljivom magnetometru prešani su u kalup od aluminijska da se otkloni mogućnost unosa željeza s kalupa prilikom prešanja. Unos željeza iz kalupa bi onemogućio magnetska mjerenja jer bi njegov signal zasjenio magnetski odziv uzorka. Uzorci za magnetska mjerenja su prešani u oblik valjka dijametra  $\sim 4.5 \text{ mm}$  i visine  $\sim 5 \text{ mm}$ .

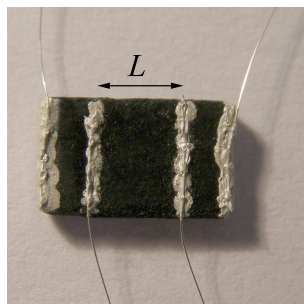
Prilikom pripreme uzoraka za transportna mjerenja potrebno je načiniti strujne i naponske kontakte. Zbog velikih dimenzija uzoraka nije bilo problema s geometrijom i veličinom strujnih i naponskih kontakata. Strujni i naponski kontakti rađeni su pomoću srebrne paste koja se nanosi na uzorak. Prije nego što se nanese srebrna pasta stavlja se tanak sloj grafita (pomoću grafitne olovke), što je značajno smanjilo kontaktni otpor uzoraka. Ukoliko nije stavljen sloj grafita, kontaktni otpori su bili usporedivi s otporom uzorka, dok su u slučaju upotrebe grafitnog sloja kontaktni otpori pali (za faktor 2 - 3) ispod vrijednosti otpora uzorka. Na slici 5.1 prikazan je tipičan izgled uzorka s naponskim i strujnim kontaktima namijenjen niskotemperaturnom



	Oznaka uzorka	Opis Uzorka	Korištene eksperimentalne tehnike
1	A	D.S.	ele.ana., XRD, $\sigma_{DC}(T)$ , $\sigma_{DC}(B, T)$ , $\chi(T)$
2	B	dedopiran	ele.ana., XRD, $\sigma_{RT}$ , $\chi(T)$
3	C	K.D.	$\sigma_{DC}(T)$ , $\sigma_{DC}(B, T)$
4	D	K.D.	XRD, $\sigma_{DC}(T)$ , $\sigma_{DC}(B, T)$ , $\chi(T)$
5	E	K.D.	ele.ana., $\sigma_{DC}(T)$ , $\sigma_{DC}(B, T)$
6	F	K.D.	XRD, $\sigma_{DC}(T)$
7	G	K.D.	XRD, $\sigma_{DC}(T)$
8	H	K.D.	$\sigma_{DC}(T)$
9	I	K.D.	ele.ana., XRD, $\sigma_{DC}(T)$ , $\chi(T)$
10	J	K.D.	$\sigma_{DC}(T)$
11	K	K.D.	ele.ana., $\sigma_{DC}(T)$
12	L	K.D.	XRD, $\sigma_{DC}(T)$
13	M	K.D.	ele.ana., XRD, $\sigma_{DC}(T)$ ,
14	N	K.D.	$\sigma_{DC}(T)$
15	O	K.D.	XRD, $\sigma_{DC}(T)$ , $\chi(T)$
16	P	K.D.	$\sigma_{DC}(T)$
17	R	K.D.	$\sigma_{DC}(T)$ , $\chi(T)$
18	S	K.D.	XRD, $\sigma_{DC}(T)$

Tablica 5.1: *Tablica svih promatranih uzoraka i popis eksperimentalnih tehnika kojima su podvrgnuti. Kratice: D.S. - uzorak dobiven izravno iz sinteze, K.D. uzorak je dobiven kontroliranim dopiranjem, ele.ana. - elementna analiza, XRD - Rentgenska difrakcija,  $\sigma_{DC}(T)$  - mjerenje istosmjerne električne provodnosti,  $\sigma_{DC}(B, T)$  - mjerenje magnetoprovodnosti,  $\chi(T)$  - mjerenje statičke magnetizacije,  $\sigma_{RT}$  - mjerenje električne provodnosti na sobnoj temperaturi.*

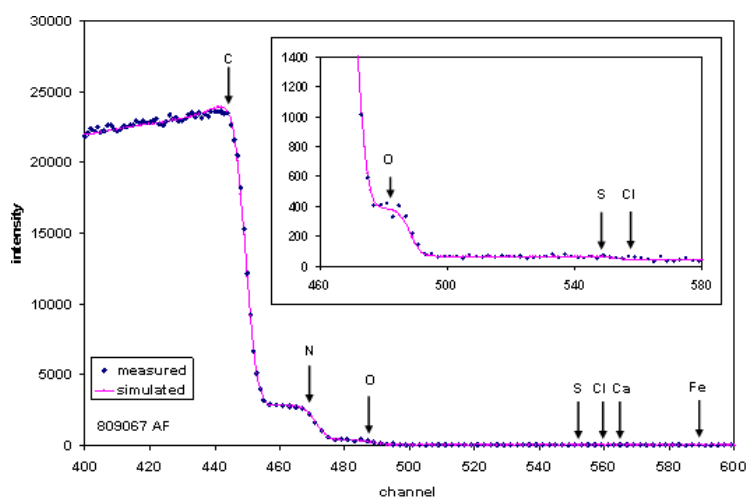
mjerenju električne vodljivosti. U tablici 5.1 prikazani su svi mjereni uzorci



Slika 5.1: Slika uzorka PANI-HCl s strujnim i naponskim kontaktima izrađenim pomoću srebrne paste. Oznaka  $L$  označava udaljenost između naponskih kontakata. Dimenzija uzoraka je  $8 \times 5 \times 1 \text{ mm}^3$ .

s napomenom kojim su eksperimentalnim tehnikama podvrgnuti.

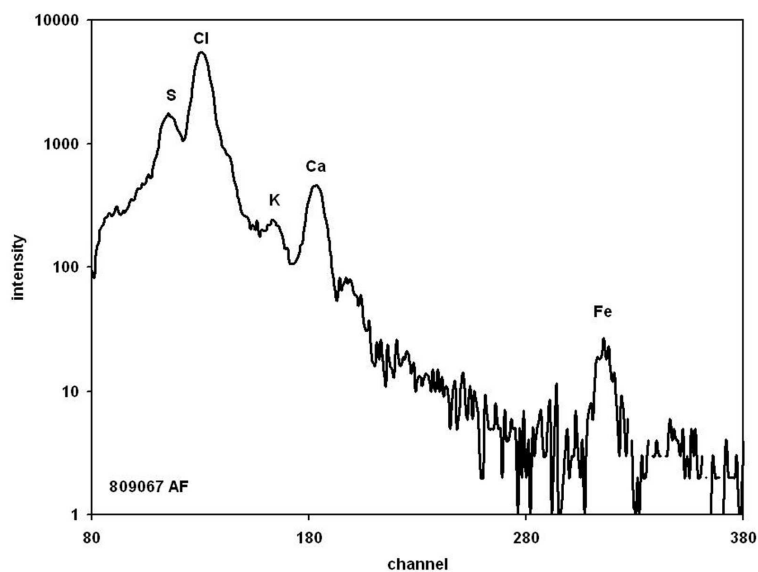
## 5.2 Elementna analiza



Slika 5.2: EBS spektar uzorka B ( $Y=0.0$ , dedopirani uzorak). Iz spektra se jasno mogu odrediti koncentracije ugljika, dušika i kisika, dok se koncentracije ostalih naznačenih elemenata ne mogu točno odrediti.

Elementna analiza uzoraka PANI-HCl napravljena je u *Laboratoriju za interakciju ionskih snopova* na Institutu Ruđer Bošković. Za analizu su

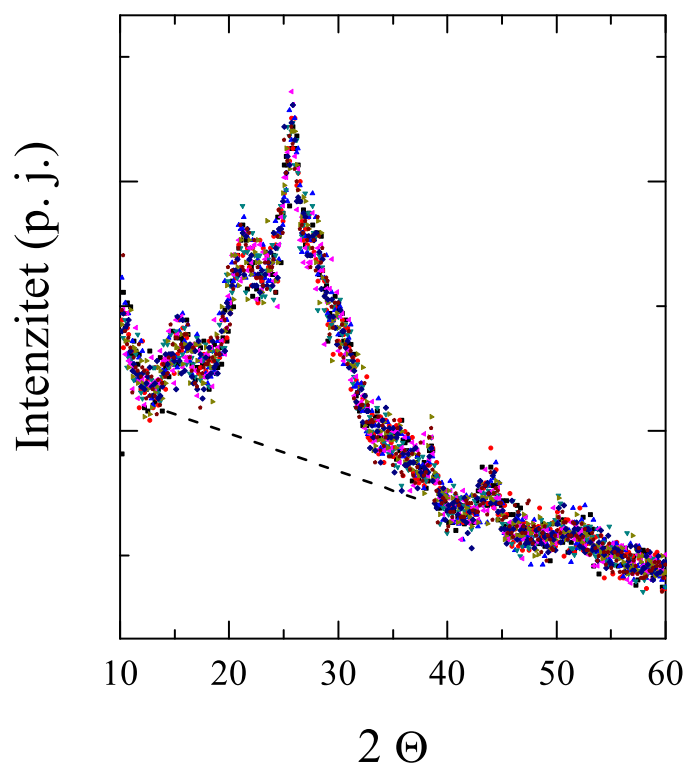
korištene dvije nuklearne spektroskopske eksperimentalne metode, metoda unatražnog elastičnog raspršenja (eng. *Elastic Backscattering Spectroscopy* (EBS)) koja koristi protone energije MeV kao probe za detekciju vrsta nuklearnih jezgara te metoda čestično inducirane emisije rentgenskog zračenja (*Particle Induced X-Ray Emission* (PIXE)). EBS metodom određena je koncentracija dominantnih elemenata: ugljika, dušika, kisika i klora, dok je PIXE metodom određena koncentracija elemenata u tragovima (koncentracije koje se mjere ppm) kao što su željezo, kalcij, kalij, sumpor i klor (u slučaju dedopiranog uzorka). Ni jedna od korištenih metoda ne može odrediti izravno koncentraciju vodika, stoga je ona određena posredno preko razlike ukupnog izmjenjenog intenziteta i zbroja intenziteta svih detektiranih atoma. Na slici 5.2 prikazan je EBS spektar uzorka B (dedopirani uzorak,  $Y=0.0$ ). Uz ugljik i dušik spektar pokazuje prisutnost atoma kisika koji nije sastavni element mera PANI-HCl te drugih elementa kao što su sumpor, klor, željezo, kalij i kalcij. Navedeni elementi koji nisu sastavni dio mera PANI-HCl vjerojatno su dospjeli u materijal prilikom sinteze. Slika 5.3 prikazuje PIXE spektar, također za uzorak B (dedopirani uzorak,  $Y=0.0$ ). Iz spektra se mogu točnije odrediti koncentracije elemenata koji nisu sastavni dio molekule PANI-HCl.



Slika 5.3: PIXE spektar uzorka B ( $Y=0.0$ , dedopirani uzorak). Spektar prikazuje prisutnost nečistoće u obliku atoma sumпора, klora, kalija, kalcija i željeza u koncentracijama koje se mjere u ppm.

### 5.3 Analiza rentgenskom difrakcijom

Strukturna analiza pripremljenih uzoraka izvršena je raspršenjem rentgenskih zraka pomoću uređaja *Philips – PW1710* u Bragg-Brentano geometriji na sobnoj temperaturi. Tipičan kutni pomak detektora iznosio je  $0.02^\circ$  uz  $1.3$  s zadržavanja na svakom položaju te kutom snimanja  $2\Theta$  od  $10^\circ$  do  $60^\circ$ . Korišten je napon anode od  $40$  kV, struja  $30$  mA i zračenje  $\text{CuK}\alpha$  (valne duljine  $0.154$  nm). Tipičan izgled dobivenog difraktograma prikazan je na slici 5.4. Prije analize difraktograma oduzet je pozadinski signal.



Slika 5.4: Izgled difraktograma za uzorak A ( $Y=0.5$ , dobiven izravno iz sinteze) bez korekcije pozadinskog signala. Na difraktogramu se jasno vidi pozadinski signal kojeg treba oduzeti prilikom analize. Isprekidana linija pokazuje kako se pozadinski signal može po dijelovima aproksimirati pravcem.

## 5.4 Temperaturno ovisna transportna mjerenja

Temperaturno ovisna transportna mjerenja izvršena su na dva sustava koji omogućavaju mjerenja na niskim temperaturama, hladnjaku sa zatvorenim ciklusom (eng. *Closed Cycle Refrigerator*, (CCR)) i na  $^4\text{He}$  kriostatu opremljenim supravodljivim magnetom koji može postizati magnetska polja do 8 T te s *Variable Temperature Insert* (VTI) dodatkom koji omogućuje postizanje temperatura do 1.2 K. Temperatura je mjerena i kontrolirana pomoću *RMC Cryosystems* termokontrolera sa silicijskom diodom (u slučaju CCR) te pomoću *LakeShore 340* termokontrolera s *Cernox* termometrima (u slučaju  $^4\text{He}$  kriostata). Kao izvor struje prilikom otpornih mjerenja korištena je Yokogawa 7651. Nanovoltmetar Agilent 34420A služio je za mjerenje pada napona. Korištena su dva para uređaja što je omogućilo istovremeno mjerenje dva uzorka. Navedeni uređaji odlikuju se velikim unutaršnjim otporom (Agilent 34420A  $> 100 \text{ G}\Omega$ ) i mogućnošću puštanja malih struja kroz uzorak  $I_{\min} = 10 \text{ nA}$ . Veliki unutarnji otpor nanovoltmetra je bitna karakteristika jer otpor uzoraka raste padom temperature, stoga je bitno da on bude što veći da se može mjeriti do što nižih temperatura.

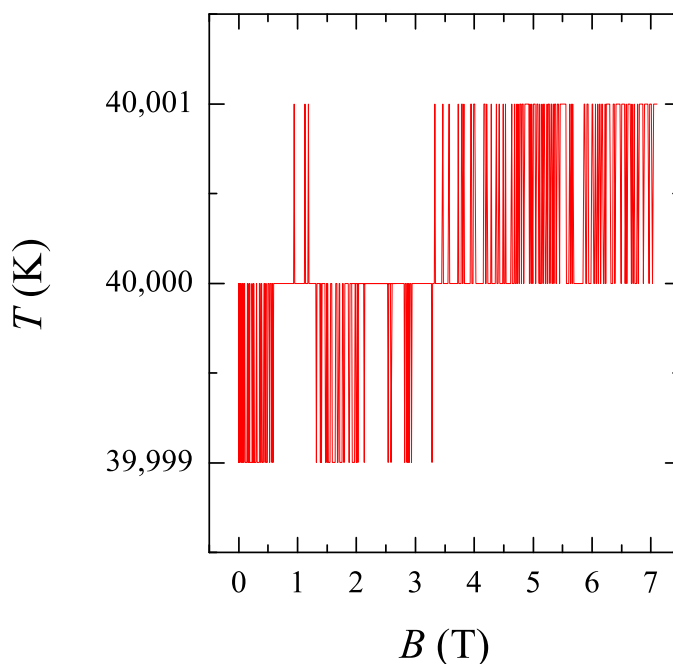
CCR sustav omogućava postizanje temperatura do 10 K. U našem slučaju nismo mjerili ispod 30 K (osim za najvodljivije uzorke) jer je u pravilu na nižim temperaturama otpor uzorka postao usporediv s unutaršnjim otporom nanovoltmetra. Mjerenje električnog otpora kao funkcija temperature na CCR sustavu je uvijek bio prvi korak u karakterizaciji pripremljenih uzoraka. Uzorci koji su se pokazali dovoljno dobro vodljivi na niskim temperaturama bili su podvrgnuti dodatnim mjerenjima na  $^4\text{He}$  kriostatu. Električna provodnost uzoraka je određena iz geometrije uzorka i njihovog otpora prema izrazu:

$$\sigma = \frac{L}{A} \frac{1}{R}, \quad (5.1)$$

gdje je  $L$  udaljenost između naponskih kontakata, a  $A$  površina uzorka okomito na smjer struje te  $R$  otpor uzorka. Otpor uzorka je mjeran standardnom metodom četiri točke gdje se naponske točke nalaze između strujnih točaka. Nepouzdanost određene električne provodljivosti uzoraka kreće se oko 10% zbog konačnih dimenzija naponskih kontakata. Da se ukloni uzrok termoelektričnih napona, mjerena je razlika potencijala između naponskih točaka za pozitivan  $V(+I)$  i negativan  $V(-I)$  smjer struje. Kako termoelektrični napon ne ovisi o smjeru struje, može se eliminirati usrednjavanjem:

$$V(I) = \frac{V(+I) - V(-I)}{2} \quad (5.2)$$

Prilikom transportnih mjerenja radile su se provjere linearnosti I-V krivulja da se uvjerimo jesmo li smo u Ohmovom režimu transporta. Struje koje su puštane kroz uzorak uvijek su odabrane tako da Joulova disipacija, odnosno grijanje uzorka bude manje od  $1 \mu\text{W}$ .



Slika 5.5: Slika prikazuje stabilnost temperature na 40 K. Vidljiva je stabilnost temperature unutar  $\pm 1 \text{ mK}$  za magnetska polja od 0 T do 7 T.

Za mjerenje magnetootpora korišteni su isti uzorci koji su bili podvrgnuti električnim otpornim mjerenjima bez vanjskog magnetskog polja. Prilikom mjerenja magnetootpora temperatura je stabilizirana do na milikelvinsku stabilnost, magnetsko polje je podizano/spuštano brzinom oko  $0.3 \text{ T/min}$ , a maksimalno korišteno polje je iznosilo 7 T. Korištena je geometrija u kojoj je magnetsko polje okomito na smjer struje ( $B \perp I$ ). Slika 5.5 prikazuje stabilnost temperature na 40 K s promjenom magnetskog polja. Temperatura je izrazito stabilna, unutar  $\pm 1 \text{ mK}$ . Uzorci koji su podvrgnuti mjerenju magnetootpora bili su podvrgnuti i mjerenju Hallovog efekta u geometriji u kojoj se Hallov napon mjerio okomito na smjer struje. Magnetsko polje je i dalje bilo okomito na smjer transportne struje kao i kod mjerenja magnetootpora. Iz mjerenih rezultata nije se mogao uočiti nikakav napon koji bi odgovarao Hallovom efektu. Napon između dvije točke koje su služile za mjerenje Hallovog efekta se mijenjao s magnetskim poljem, ali zbog magnetootpora.

Naime, kako dvije navedene probe nisu savršeno ležale na pravcu koji je okomit na smjer struje, postojala je određena komponenta pada napona koja se mijenjala zbog magnetootpora uzorka.

Prikupljanje podataka prilikom otpornih i magnetootpornih mjerena upravljano je pomoću računala, korištenjem *IEEE 488* sučelja.

## 5.5 SQUID magnetometar

Pomoću supravodljivog kvantnog interferometra (eng. *Superconducting Quantum Interferometer Device*, (SQUID)) mjerena je ovisnost statičke (DC) magnetizacije uzoraka kao funkcija magnetskog polja  $B$  i temperature  $T$ . Mjerenje je vršeno na magnetskim poljima do 2 (odnosno 5) T i temperaturama od 10 K do 300 K. Prvi korak u određivanju magnetskih svojstava uzoraka bilo je mjerenje magnetizacije kao funkcije magnetskog polja za određene temperature (obično za 10 K, 110 K i 300 K). Za određene uzorke, kao na primjer za uzorak D, magnetizacija kao funkcija magnetskog polja je mjerena na mnogo više temperatura. Kada je utvrđeno da je magnetizacija linearna za polja veća od 0.5 T, mjerenje je pojednostavljeno tako što je mjerena magnetizacija uzoraka za konstantno magnetsko polje od 2 T, a temperatura je mijenjana u diskretnim koracima. Prilikom mjerenja uzorci su prvo ohlađeni na 10 K, tada je primjenjeno polje od 2 T te su tek tada grijani. Osjetljivost uređaja je  $10^{-10}$  J/T, dok je mjereni signal uzoraka bio  $\sim 10^{-7}$  J/T. Za potrebe mjerenja uzorak je stavljen u spremnik (ampulu) koji daje dijamagnetski doprinos sa slabim paramagnetskim doprinosom magnetizaciji, stoga je za analizu magnetizacije potrebno oduzeti doprinos spremnika. Mjerene magnetizacije je obavljeno u *Cavendish Laboratory, Cambridge University, UK*.

# Poglavlje 6

## Rezultati mjerenja i njihova analiza

Pripremljeni uzorci PANI-HCl različitog stupnja dopiranja podvrgnuti su istraživanju nizom različitih eksperimentalnih tehnika zbog dobivanja informacija o sastavu, morfologiji, transportnim i magnetskim svojstvima uzoraka. Naglasak istraživanja stavljen je na razumijevanje transportnih i magnetskih svojstva i veze među njima, dok rezultati elementne analize te rentgenske difrakcije služe za upotpunjavanje razumijevanja. Kao glavna eksperimentalna metoda korištena je metoda mjerenja temperaturno ovisne istosmjerne električne provodnosti i toj metodi bili su podvrgnuti svi uzorci. Ostalim metodama bili su podvrgnuti samo odabrani uzorci. Prilikom prezentacije podataka uzorak A ( $Y=0.5$ ) bit će izdvojen od ostalih uzoraka (B ( $Y=0.0$ ), C ( $Y=0.5$ ) do S ( $Y=0.1$ )), jer se od njih razlikuje u pripremi. Navedeni uzorak (uzorak A) je dobiven izravno iz sinteze, dok su ostali uzorci dobiveni postupkom kontroliranog dopiranja.

### 6.1 Elementna analiza

Pomoću nuklearne spektroskopske metode elastičnog unatražnog raspršenja protona izvršena je elementna analiza na nizu od sedam uzoraka PANI-HCl. Elementna analiza služi za dobivanje krivulje dopiranja, odnosno krivulje koja opisuje ovisnost stupnja dopiranja  $Y$  o provodnosti na sobnoj temperaturi. Zbog toga što je općeniti oblik takve krivulje dobro poznat u literaturi, analizi su bili podvrgnuti samo neki, odabrani uzorci. Dobivene vrijednosti služe kao “sidrene točke” za konstruiranje krivulje dopiranja. Osim primarnih elemenata za određivanje stupnja dopiranja (klora i dušika), analizom su određene i koncentracije ugljika, vodika te kisika. Dobiveni rezultati prik-



zani su u tablici 6.1.

Uzorak	Cl	N	C	H	O	Y
A	0.03720	0.07065	0.46838	0.40190	0.02087	0.5(3)
B	0.00050	0.08700	0.51600	0.38300	0.01330	0.00(5)
E	0.02961	0.07042	0.47265	0.40602	0.02130	0.42
F	0.02839	0.07249	0.47102	0.40704	0.02107	0.38
I	0.02656	0.07981	0.47352	0.40300	0.01711	0.31
K	0.02439	0.07940	0.47687	0.40804	0.01130	0.28
M	0.02349	0.08305	0.47422	0.40368	0.01556	0.25

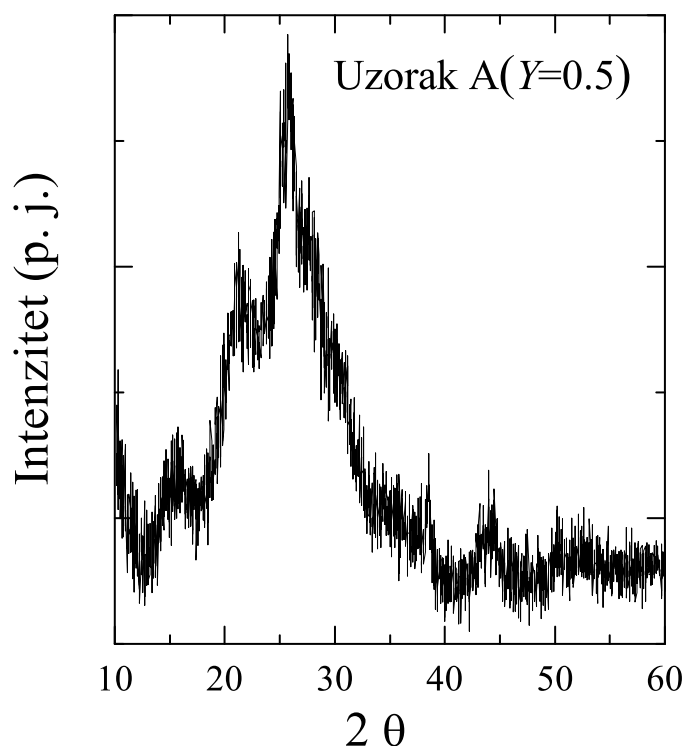
Tablica 6.1: Rezultati elementne analize s parametrom dopiranja ( $Y$ ). Numeričke vrijednosti predstavljaju koncentracije pojedinih elemenata i normirane su tako da je zbroj udjela svih elemenata ( $Cl$ ,  $N$ ,  $C$ ,  $H$ ,  $O$ ) jednak jedinici. Uzorak  $A(Y=0.5)$  dobiven je izravno iz sinteze, dok su drugi uzorci dobiveni postupkom kontroliranog dopiranja.

Vrijednosti u tablici 6.1 imaju nepouzdanost oko 10%, a normirane su tako da je zbroj udjela svih prikazanih elemenata jednak jedinici, odnosno 100%. Analizom podataka u tablici vidljivo je da eksperimentalni rezultati slijede teorijski stehiometrijski odnos elemenata za polianilin  $C:N:H=6:1:5$ <sup>1</sup> do na nepouzdanost, što je posredna potvrda točnosti i primjenjivosti korištene metode elementne analize. U tablici 6.1 je također prikazan i udio kisika, čiji je udio između 1% i 2%. Relativno visoki udio kisika upućuje na postojanje neželjene oksidacije polimernih lanaca, što može smanjiti električnu provodnost uzoraka. Uz gore navedene elemente, elementnom analizom utvrđeno je i prisustvo elemenata kao što su željezo, sumpor, kalij, kalcij itd., ali koncentracije tih elemenata su zanemarive pa ih nećemo ni spominjati u analizi.

## 6.2 Rentgenska difrakcija

Difrakcija rentgenskih zraka u slučaju polimera nije snažna eksperimentalna tehnika u usporedbi s difrakcijom na kristaliničnim tvarima. Naime, broj neovisnih parametara koji određuju strukturu polimera je velik. Da bi se točno definirala struktura potreban je velik broj Braggovih maksimuma na difraktogramu, oko deset puta više od broja neovisnih parametara, što općenito za

<sup>1</sup>Navedeni omjer  $C:N:H=6:1:5$  vrijedi ukoliko je svaki iminski dušikov atom dopiran s  $HCl$ , odnosno sustav je potpuno dopiran. Za dedopirani oblik polianilina (PANI baza) vrijedi omjer  $C:N:H=6:1:4.5$ , jer iminski dušikovi atomi nisu dopirani. Za sustav između potpuno dopiranog i nedopiranog promatrani parametar će se kretati između 4.5 i 5. Za jasniju predodžbu vidjeti sliku strukturne formule polianilina, slika 2.7.

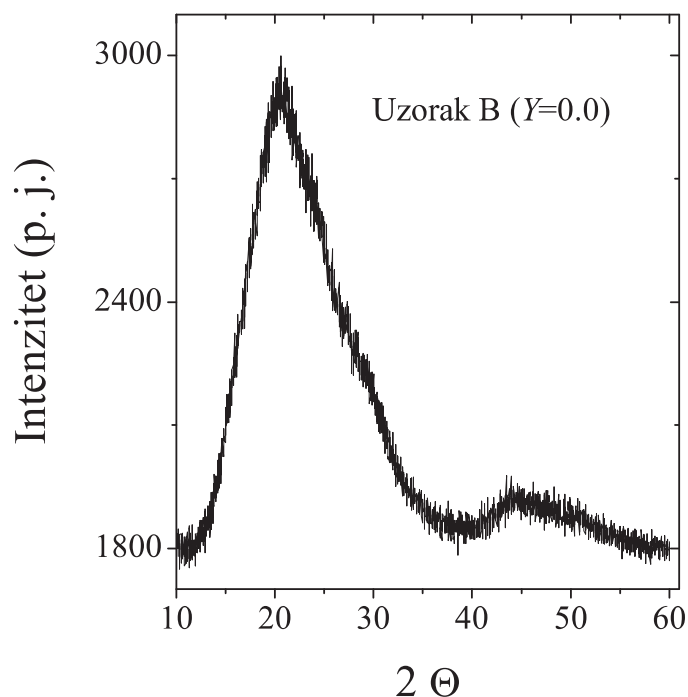


Slika 6.1: Difraktogram uzorka PANI-HCl dobivenog izravno iz sinteze (uzorak A,  $Y=0.5$ ). Na difraktogramu je vidljiv centralni široki signal koji je posljedica amorfности te široki Braggovi maksimumi koji su superponirani na amorfni signal. Pojava Braggovih maksimuma sugerira uređivanje polimernih lanaca.

polimere nije ispunjeno. Stoga će rentgenska difrakcija u našem slučaju služiti za kvalitativno promatranje promjena u strukturi i morfologiji uzorka nastalih dopiranjem na dimenzijskim skalama koje ova metoda omogućava (od oko 0.1 nm do oko 1 nm). Analizi rentgenske difrakcije podvrgnut je reprezentativan skup od deset uzoraka. Uzorci su različitog stupnja dopiranja, a mjerenje je izvršeno na sobnoj temperaturi u rasponu kutova  $10^\circ < 2\Theta < 60^\circ$ .

Za početak prezentacije strukturnih rezultata prikazan je difraktogram uzorka napravljenog od PANI-HCl dobivenog izravno iz sinteze (uzorak A, maksimalno dopiran,  $Y=0.5$ ), slika 6.1. Dobiveni difraktogram se sastoji od širokog amornog signala na koji su superponirani opet vrlo široki Braggovi maksimumi. Braggovi maksimumi sugeriraju postojanje uređenja polimernih lanaca.

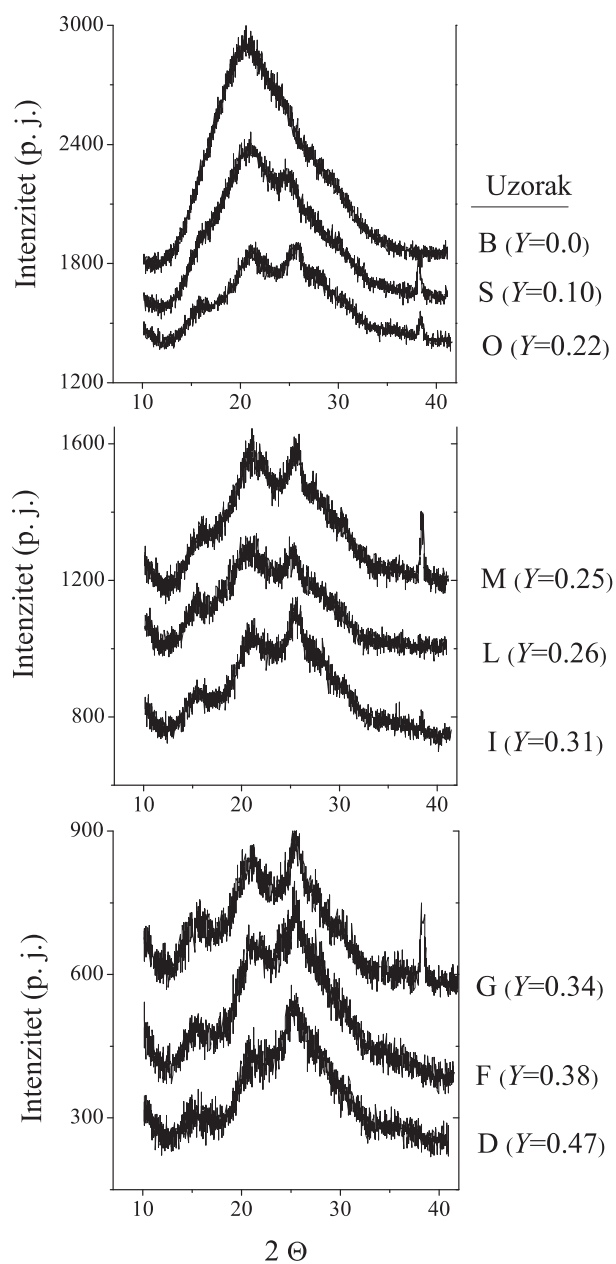
Dedopiranjem PANI-HCl dobivenog izravno iz sinteze u amonijevoj lužini



Slika 6.2: Difraktogram nedopiranog uzorka (uzorak B,  $Y=0.0$ ). Difraktogram se sastoji od dva nesimetrična vrlo široka maksimuma, što upućuje da ne postoji dugodosežno uređenje, odnosno da je uzorak B u potpunosti amorfan.

dobiva se nevodljivi oblik polianilina, odnosno PANI baza. Na slici 6.2 prikazan je difraktogram takvog dedopiranog uzorka (uzorak B,  $Y=0.0$ ). Difraktogram ne pokazuje Braggove maksimume nego samo izražajan, vrlo širok maksimum centriran na  $2\theta = 20.5^\circ$ . Iz toga se može zaključiti da u uzorku ne postoji dugodosežno uređenje, odnosno da je u potpunosti amorfan. Transformacijom amornog signala sa slike 6.2 načelno se može dobiti informacija o prostornoj distribuciji atoma, odnosno srednja udaljenost prvih, drugih itd. susjeda. U promatranome slučaju takva informacija je vrlo teško dostupna zbog složene strukture polimera. Usporedbom difraktograma na slikama 6.1 i 6.2 vidljivo je da proces dedopiranja, odnosno uklanjanje iona klora s iminskih dušikovih atoma u polimernom lancu dovodi do nestanka Braggovih maksimuma i pojačavanja amornog signala.

Kao što je već spomenuto u poglavlju četiri, kao polazni materijal za pripremu uzorka s kontroliranim stupnjem dopiranja korištena je PANI baza dobivena dedopiranjem polaznog PANI-HCl. Evolucija difraktograma uzorka PANI-HCl sa stupnjem dopiranja ( $Y$ ) prikazana je na slici 6.3. Vidljivo



Slika 6.3: Difraktogrami uzoraka PANI-HCl različitih stupnjeva dopiranja. Pomoću difraktograma se može pratiti evolucija rasta Braggovih maksimuma i smanjenja amorfnog signala povećanjem stupnja dopiranja,  $Y$ . Braggov maksimum koji se pojavljuje na oko  $2\Theta=40^\circ$  dolazi od srebrne paste koja je korištena za izradu kontakata kod transportnih mjerenja.

je da povećanjem  $Y$  dolazi do pojave Braggovih maksimuma i slabljenja amorfnog signala. Braggovi maksimumi vjerojatno nastaju kao posljedica raspršenja na uređenim ionima klora. Ion klora predstavlja veliku lokalnu gustoću elektrona u usporedbi s ostalim elementima u lancu H, C, N, stoga snažnije raspršuje ulazno zračenje. Prilikom uređivanja iona klora dolazi do djelomičnog izravnavanja polimernih lanaca, posljedica čega je slabljenje intenziteta amorfnog signala. Analizom Braggovih maksimuma te korištenjem istoimene formule:

$$d = \frac{\lambda}{2 \sin(\Theta)}, \quad (6.1)$$

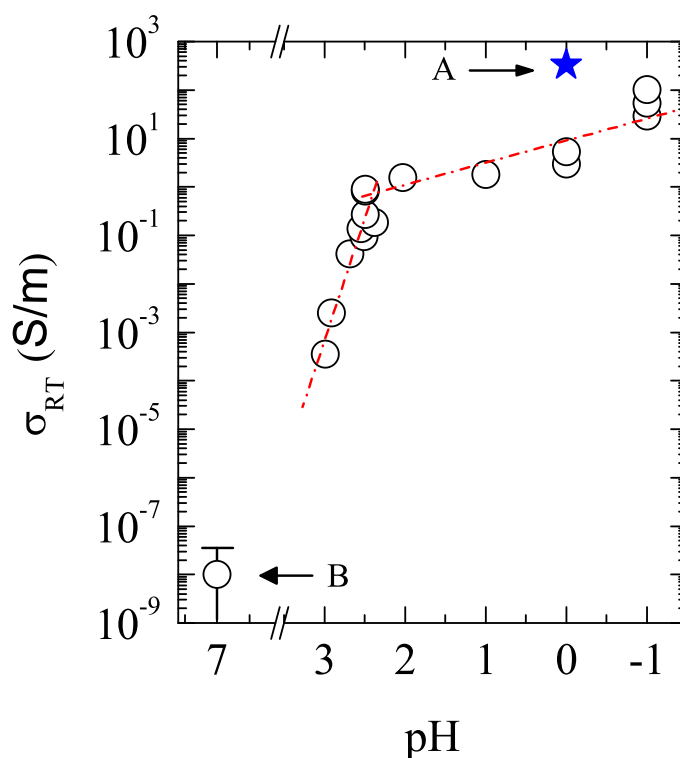
gdje je  $\lambda = 0.154$  nm valna duljina rentgenskog zračenja, dobivaju se vrijednosti od 0.3 nm do 0.57 nm. Poznavanjem duljina C-C i C-N kovalentnih veza može se procijeniti duljina monomerne jedinice PANI-HCl na temelju strukturne formule. Procijenjena duljina iznosi oko 1 nm. Prema tome udaljenost Cl<sup>-</sup> iona u  $z$ -smjeru (duž lanca) treba iznositi oko 1 nm. Dobivene vrijednosti su manje, stoga one vjerojatno predstavljaju udaljenosti iona klora u smjeru okomitom na  $z$ -smjer, odnosno vrijednosti daju informaciju o međusobnoj udaljenosti polimernih lanaca. Rentgenskom difrakcijom nije uočen Braggov maksimum koji odgovara udaljenosti Cl<sup>-</sup> iona od oko 1 nm jer se maksimum za tu udaljenost nalazi na kutu ispod  $2\Theta = 10^\circ$ . [41]

## 6.3 Električna provodnost

Električna provodnost uzoraka mjerena je na sobnoj temperaturi te od sobne temperature do oko 20 K. Za mjerenje je korištena metoda četiri točke. Svi uzorci su u prvome koraku mjereni na hladnjaku sa zatvorenim ciklusom, a uzorci koji su pokazali dovoljno visoku provodnost na niskim temperaturama dodatno su mjereni na  $^4\text{He}$  kriostatu.

### 6.3.1 Električna provodnost na sobnoj temperaturi

Prvi korak u proučavanju električnih transportnih svojstava bilo je mjerenje električne provodnosti na sobnoj temperaturi ( $\sigma_{\text{RT}}$ ). Provodnost uzorka proizvedenog od materijala dobivenog izravno iz sinteze (uzorak A,  $Y=0.5$ ) iznosi  $\cong 330$  S/m, dok se provodnost uzoraka koji su dobiveni procesom dedopiranja i ponovnog kontroliranog dopiranja ovisno o stupnju dopiranja ( $Y$ ) kreće od  $< 10^{-8}$  S/m (B,  $Y=0.0$ ) do 102 S/m (C,  $Y=0.5$ ). Iz ovih se podataka može vidjeti izuzetna osjetljivost  $\sigma_{\text{RT}}$  o stupnju dopiranja  $Y$ . Sam postupak pripreme materijala za izradu uzoraka može značajno utjecati na njihovu električnu provodnost, što je vidljivo iz pada provodnosti s 330 S/m na 102 S/m (odnosno 54 S/m) prilikom procesa dedopiranja u amonijevoj lužini i ponovnog maksimalnog dopiranja. Na slici 6.4 prikazana je ovisnost električne provodnosti ( $\sigma_{\text{RT}}$ ) o parametru kiselosti (pH) vodene otopine HCl kojom je izvršeno dopiranje. Sa slike je vidljivo da padom vrijednosti pH provodnost raste, što je razumljivo jer se povećava broj dopiranih iminskih dušikovih atoma. Nadalje, iskustvo je pokazalo da je problematično dobiti uzorak točno željene vrijednosti  $\sigma_{\text{RT}}$  namještanjem parametra pH, iako se svi parametri dopiranja, osim naravno pH, drže konstantnim. Stoga vrijednost parametra pH nosi samo okvirnu informaciju o stupnju dopiranja, a točna informacija dobije se iz elementne analize. Na slici 6.5 prikazana je  $\sigma_{\text{RT}}$  kao funkcija stupnja dopiranja  $Y$  (lista analiziranih uzoraka navedena je u tablici 6.1). S ★ označeni su kontrolirano dopirani uzorci, dok je s ★ označen uzorak A ( $Y=0.5$ ) dobiven izravno iz sinteze. Iz dobivenih podataka i njihovim uspoređivanjem s rezultatima drugih autora [27, 77] konstruirana je krivulja dopiranja. Krivulja dopiranja služi za određivanje stupnja dopiranja uzoraka koji nisu podvrgnuti elementnoj analizi. Dobivene vrijednosti stupnja dopiranja su prikazane u tablici 6.2. Za visoke stupnjeve dopiranja ( $Y > 0.45$ ) krivulja dopiranja je konstruirana tako da pokazuje zasićenje (saturaciju), što je u skladu s radom [27] i radom [77] i vlastitom analizom. Naime, uzorak C je provodnosti  $\sigma_{\text{RT}} = 102$  S/m. Navedeni uzorak dopiran je s otopinom kiselosti pH=-1, stoga mora biti maksimalno dopiran, odnosno  $Y=0.5$ . Sa slika 6.4 i 6.5 je vidljivo da dopiranjem dolazi do izolator-vodič pri-



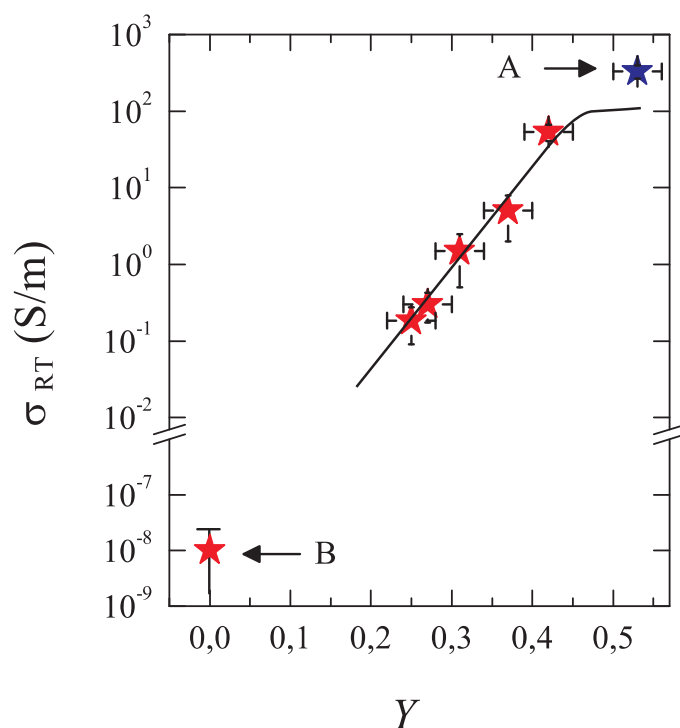
Slika 6.4: Električna provodnost uzoraka na sobnoj temperaturi za različite ravnotežne vrijednosti pH otopine HCl kojom je vršeno dopiranje. Prazni simboli označavaju električnu provodnost uzoraka na sobnoj temperaturi za različite ravnotežne vrijednosti pH otopine HCl kojom je vršeno dopiranje. Električna provodnost se smanjuje smanjenjem kiselosti otopine HCl. Dedopirani uzorak (uzorak B,  $Y=0.0$ ) prikazan je na položaju  $\text{pH}=7$  budući da nije dopiran. Uzorak je izolator otpora usporedivog s unutaršnjim otporom korištenih mjernih uređaja, stoga je stavljen prikaz pogreške koji označava nepouzdanost u određivanju električne provodnosti. Pogreške u određivanju provodnosti ostalih uzoraka manje su od dimenzija korištenih simbola. Simbol ★ označava uzorak A ( $Y=0.5$ ). Simbol je postavljen na  $\text{pH}=0$  jer je sinteza rađena na toj vrijednosti. Pravci (— · — · —) su dobiveni linearnom prilagodbom na mjerne podatke.

jelaza, odnosno da  $\sigma_{RT}$  između dedopiranog i potpuno dopiranog uzorka poraste za deset redova veličine. Navedeni porast može biti još i veći korištenjem funkcijskih protonskih kiselina kao što su 4-dodecilbensensulfonska kiselina ili kamforsulfonska kiselina.[78]

	Oznaka uzorka	$\sigma_{RT}$ S/m	$Y$ [Cl]/[N]	Napomena
1	A	330	0.5(3)	ele.ana.
2	B	$<10^{-8}$	0.0	ele.ana.
3	C	102	0.5	
4	D	54	0.47	
5	E	29.5	0.42	ele.ana.
6	F	5.3	0.38	
7	G	2.9	0.34	
8	H	1.8	0.32	ele.ana.
9	I	1.55	0.31	
10	J	0.89	0.30	
11	K	0.83	0.29	ele.ana.
12	L	0.27	0.26	
13	M	0.18	0.25	ele.ana.
14	N	0.14	0.23	
15	O	0.09	0.22	
16	P	0.04	0.20	
17	R	$2.5 \cdot 10^{-3}$	0.12	*
18	S	$3.5 \cdot 10^{-4}$	0.10	*

Tablica 6.2: Vrijednosti stupnja dopiranja ( $Y$ ) za sve mjerene uzorke. Vrijednosti  $Y$  koje stoje uz uzorke označene s *ele.ana.* dobivene su elementnom analizom, dok su vrijednosti za uzorke označene zvjezdicom (\*) procijenjene iz rada [27] i rada [77]. Ostale su vrijednosti  $Y$  dobivene korištenjem vlastite krivulje dopiranja.

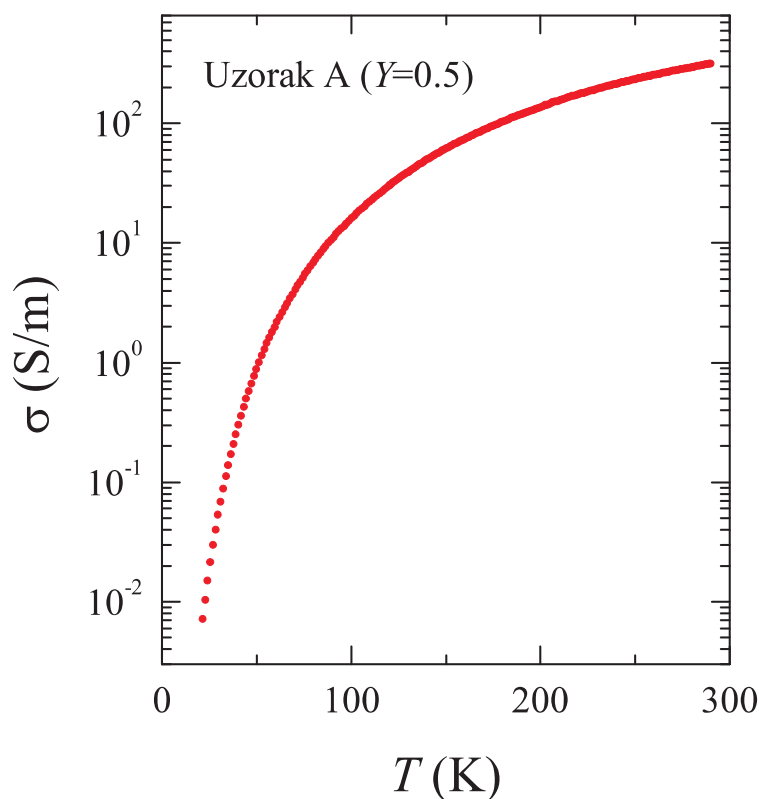




Slika 6.5: Eksperimentalno utvrđena ovisnost  $\sigma_{RT}$  o stupnju dopiranja  $Y$ . Simboli  $\star$  i  $\star$  predstavljaju uzorke podvrgnute elementnoj analizi.  $\star$  označava uzorak A ( $Y=0.5$ ), a  $\star$  uzorke dobivene procesom kontroliranog dopiranja. Puna linija predstavlja konstruiranu krivulju dopiranja (za njezin opis vidjeti tekst).

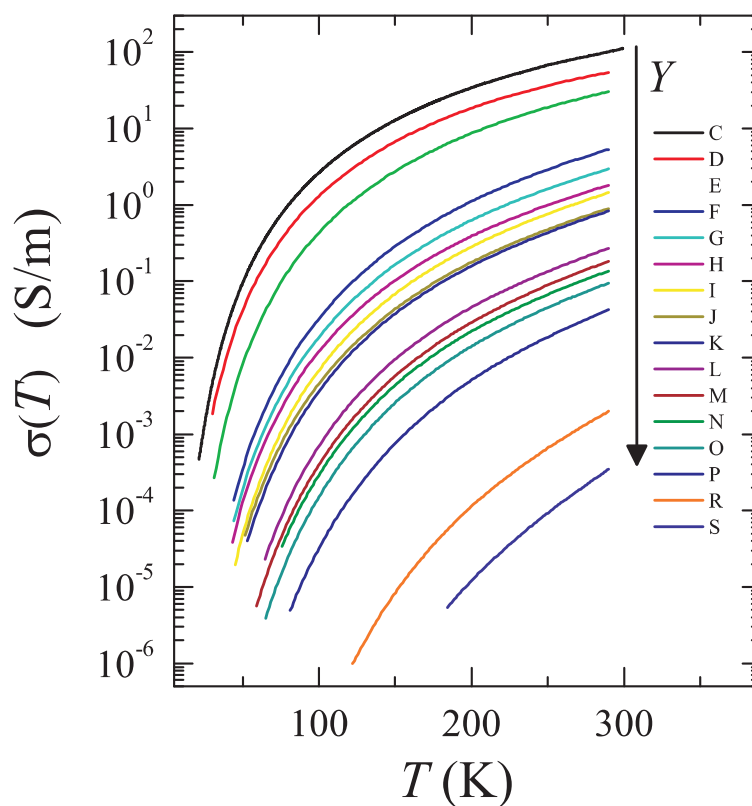
### 6.3.2 Temperaturna ovisnost električne provodnosti

Svi pripravljeni uzorci, osim uzorka B ( $Y=0.0$ ) koji je imao prevelik otpor, bili su podvrgnuti mjerenju temperaturne ovisnosti električnog otpora. Naime, uzorak B je i na sobnoj temperaturi imao otpor koji je usporediv s unutarnjim otporom nanovoltmetra. Električni otpor uzoraka mjeren je u temperaturnom području od sobne temperature ( $T_{RT} \approx 290$  K) do temperature kada je otpor uzorka prerastao unaprijed zadan kriterij definiran unutarnjim otporom nanovoltmetra. Unutarnji otpor korištenog nanovoltmetra je iznosio  $10$  G $\Omega$ , stoga je postavljen kriterij od  $\sim 10$  M $\Omega$ . Prema tom kriteriju najbolje vodljivi uzorci (primjerice uzorak A ( $Y=0.5$ ), C ( $Y=0.5$ ) i D ( $Y=0.47$ )) mjereni su u temperaturnom području od sobne temperature do oko  $20$  K, dok najslabije vodljiv uzorak (uzorak S ( $Y=0.1$ )) do oko  $180$  K. Poznavanjem geometrije uzoraka te otpor uzorka određena je njihova električna provodnost.



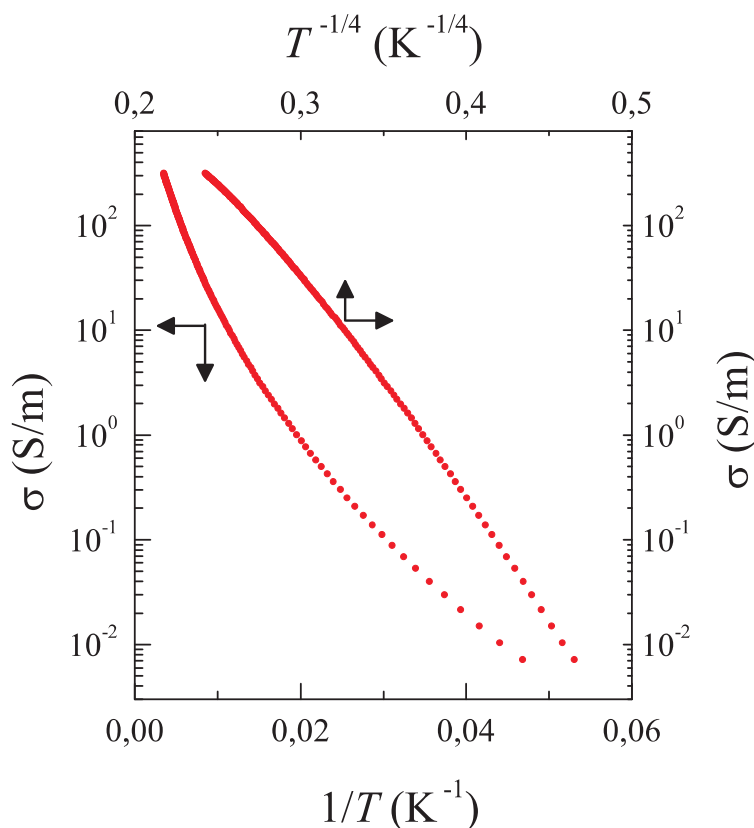
Slika 6.6: Temperaturna ovisnost električne provodnosti za uzorak A ( $Y=0.5$ ) koji je dobiven izravno iz sinteze. Provodnost je izolatorskog oblika ( $d\sigma/dT > 0$ ) u cijelom mjernom temperaturnom području, odnosno monotonno se smanjuje snižavanjem temperature.

Na slici 6.6 prikazana je temperaturna ovisnost električne provodnosti  $\sigma(T)$  uzorka A ( $Y=0.5$ ), najbolje vodljivog uzorka na  $T_{RT}$ . Sa slike 6.6 je vidljivo da se provodnost uzorka A kontinuirano smanjuje padom temperature te je izolatorskog oblika,  $d\sigma/dT > 0$ . U temperaturnom području od  $T_{RT}$  do 20 K provodnost padne za gotovo pet redova veličine, iz čega se vidi da uz dopiranjem inducirano izolator-vodič prijelaza (prikazano u prijašnjem odjeljku) postoji i druga vrsta prijelaza, temperaturno ovisan vodič-izolator prijelaz. Navedeni kontinuirani prijelaz u izolator padom temperature sugerira da u transportu naboja sudjeluju fononi, odnosno elektron-fonon interakcija. Temperaturna ovisnost električne provodnosti svih ostalih mjerenih uzoraka prikazana je na slici 6.7. Pripadne  $\sigma(T)$  krivulje su izolatorskog oblika kao i u slučaju uzorka A te pokazuju pad u električnoj provodnosti padom temperature od nekoliko (oko pet) redova veličine u mjerenoj tem-



Slika 6.7: Temperaturna ovisnost električne provodnosti svih uzoraka koji su prošli proces dedopiranja te ponovnog kontroliranog dopiranja. Uzroci su različitog stupnja dopiranja, a kreću se od maksimalno dopiranog (uzorak C,  $Y=0.5$ ), do najslabije dopiranog uzorka (uzorak S,  $Y=0.1$ ). Strelica označava smjer smanjivanja parametra  $Y$ .

peraturnom području. Uzorci nižeg stupnja dopiranja (uzorci R ( $Y=0.12$ ) i S ( $Y=0.1$ )) zbog njihove niske provodnosti na sobnoj temperaturi mjereni su preko manjeg temperaturnog područja u usporedbi s ostali uzorcima, stoga izmjerena provodnost pokriva samo tri, odnosno dva reda veličine. Slike 6.6 i 6.7 prikazuju općenitu  $\sigma(T)$  ovisnost. Da bi se analizirala te pronašla funkcijska ovisnost  $\sigma(T)$  traženo je takvo skaliranje koordinatnih osi u kojoj eksperimentalni podaci pokazuju linearnost preko što većeg temperaturnog područja, a time i područja provodnosti. Zbog relativno velikog broja uzoraka različitog stupnja dopiranja  $Y$ , radi preglednosti u daljnjem tekstu bit će prikazani samo izabrani uzorci. Također, analiza  $\sigma(T)$  bit će podijeljena na niskotemperaturnu analizu i visokotemperaturnu analizu s prijelazom na oko 200 K. Prvo će biti analizirana niskotemperaturna provodnost, a zatim



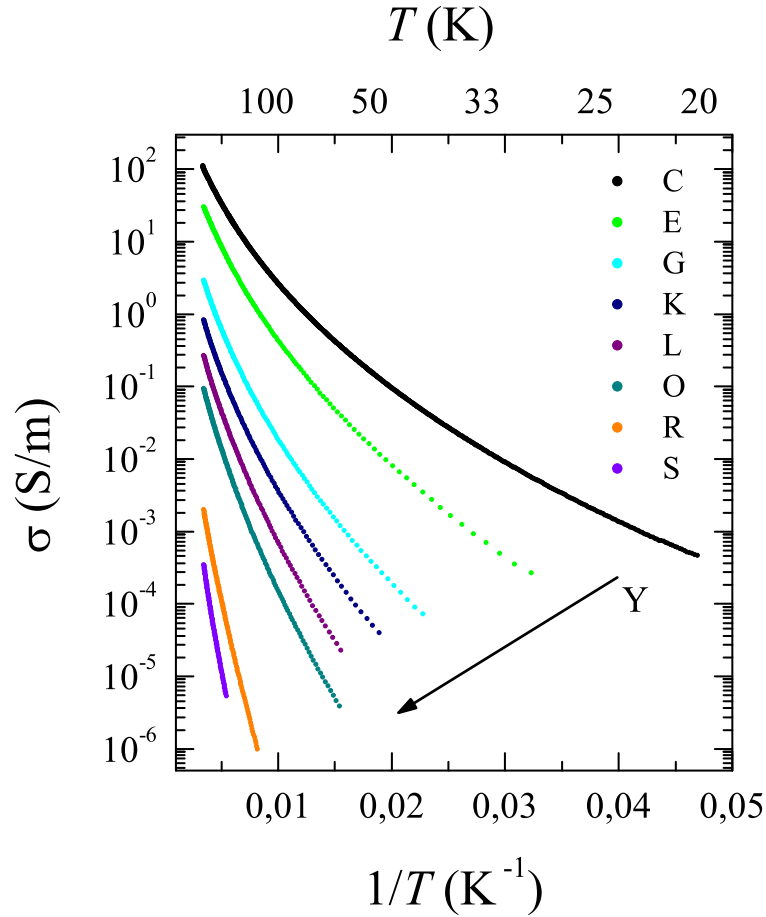
Slika 6.8: Električna provodnost uzorka A ( $Y=0.5$ ) prikazana u ovisnostima  $\log \sigma(T)$  o  $T^{-1}$  (lijevo i dolje) i  $\log \sigma(T)$  o  $T^{-1/4}$  (desno i gore). Vidljivo je da ni u jednoj prikazanoj ovisnosti eksperimentalni podaci ne pokazuju linearnost preko cijelog temperaturnog područja.

visokotemperaturna provodnost.

Teorijski modeli transporta naboja kao što su VRH model, NNH model i model metalnih zrna (opisani u trećem poglavlju) predviđaju da električna provodnost slijedi oblik:

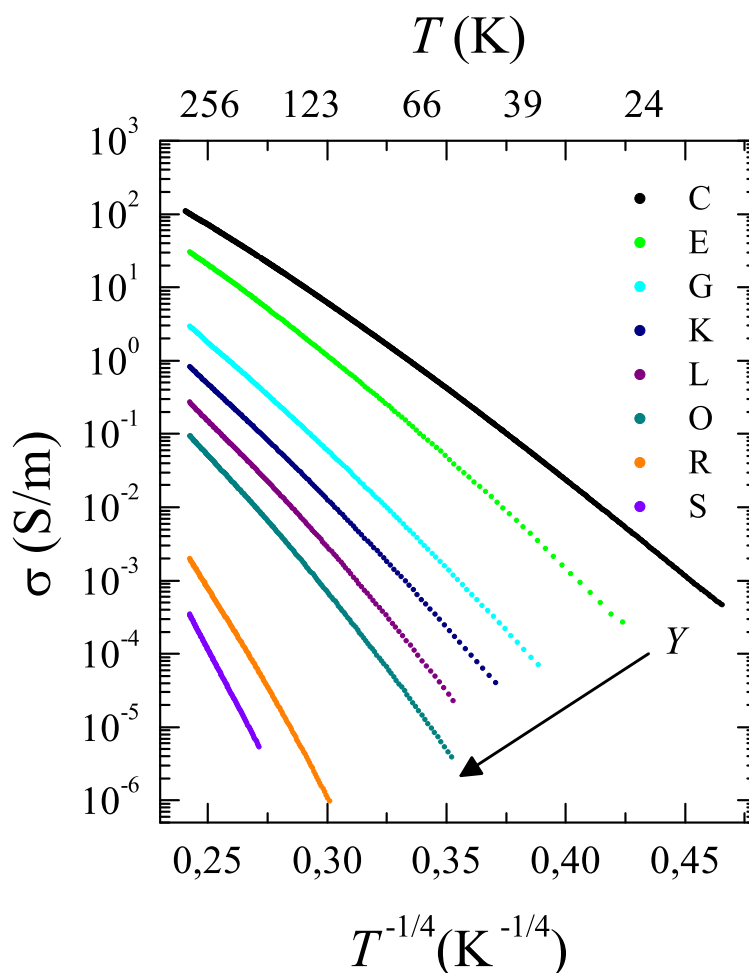
$$\sigma(T) = \sigma_0 \exp \left[ - \left( \frac{T_0}{T} \right)^\alpha \right], \quad (6.2)$$

pri čemu su makroskopski parametri  $\sigma_0$ ,  $T_0$  i  $\alpha$  funkcije mikroskopskih parametara određene specifičnostima korištenih teorijskih modela. Da bi se odredilo teorijski model koji najbolje opisuje eksperimentalne podatke ili barem eliminirali neprikladni modeli, podaci su prikazani u ovisnostima  $\log \sigma(T)$  o  $T^{-\alpha}$ , gdje je  $\alpha = 1, 1/4, 2/5$  i  $1/2$ .



Slika 6.9: Električna provodnost uzoraka koji su prošli proces dedopiranja te ponovnog kontroliranog dopiranja (zbog preglednosti prikazani su samo odabrani uzorci). Provodnost je prikazana u ovisnosti  $\log \sigma(T)$  o  $T^{-1}$ . Ni jedan od prikazanih uzoraka ne pokazuje linearnost u cijelom temperaturnom području. Strelica označava smjer smanjivanja parametra  $Y$ . Provodnost je prikazana od sobne temperature.

Na slici 6.8 prikazana je provodnost uzorka A ( $Y=0.5$ ) u ovisnosti  $\log \sigma(T)$  o  $T^{-1}$  i ovisnosti  $\log \sigma(T)$  o  $T^{-1/4}$ . Prva ovisnost opisuje aktivacijsko ponašanje električne provodnosti, dok druga ovisnost opisuje 3D Mott-VRH model transporta naboja. Sa slike 6.8 je vidljivo da eksperimentalni podaci ne pokazuju linearnost na niskim temperaturama ni u jednoj od skala, stoga se oba modela mogu isključiti kao prikladni modeli za opisivanje niskotemperaturne provodnosti. Iako je na slici 6.8 provodnost prikazana od  $T_{RT}$ , zbog specifičnosti temperaturnih skala sa slike se ne može ništa pouzdano reći o visokotempera-

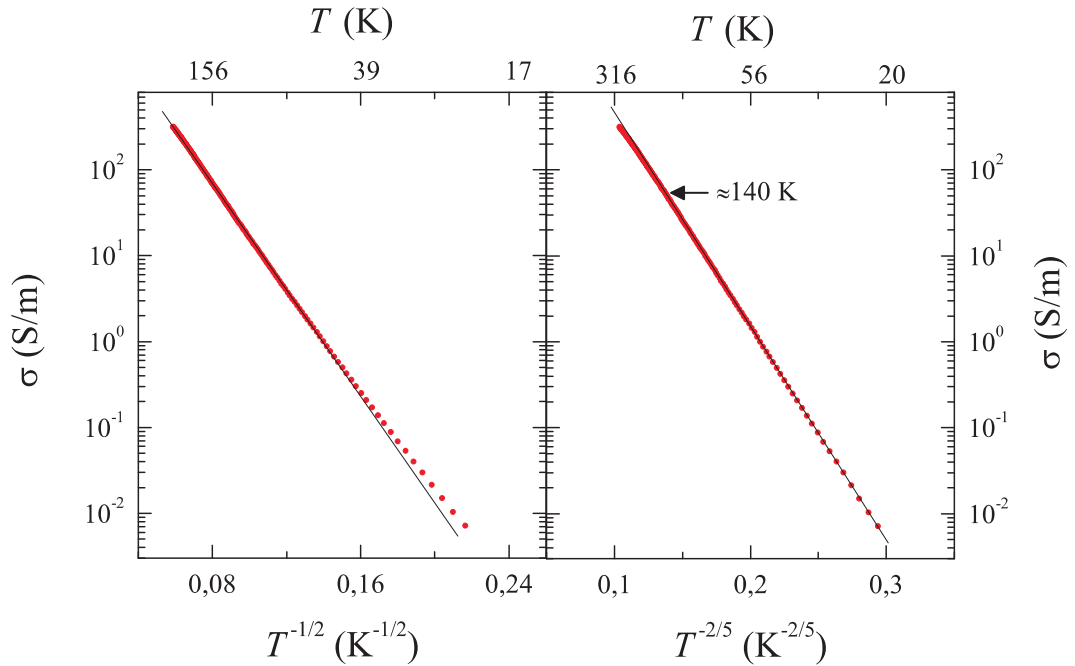


Slika 6.10: Električna provodnost uzoraka koji su prošli proces dedopiranja te ponovnog kontroliranog dopiranja (zbog preglednosti prikazani su samo odabrani uzorci). Provodnost je prikazana u ovisnosti  $\log \sigma(T)$  o  $T^{-1/4}$ . Uzorci također ne pokazuju linearnost. Strelica označava smjer smanjivanja parametra  $Y$ . Provodnost je prikazana od sobne temperature.

turnom dijelu (od  $\sim 200$  do  $T_{RT}$ ) provodnosti. Stoga će visokotemperaturni dio provodnosti biti analiziran kasnije u tekstu.

Isti postupak je proveden i na ostalim uzorcima, a odabrani uzorci su prikazani na slikama 6.9 i 6.10. Sa slika je vidljivo da niskotemperaturni dio provodnosti ne slijedi ni aktivacijski, ni 3D Mott-VRH model transporta naboja.

Sljedeći korak u analizi krivulja provodnosti je korištenje temperaturne

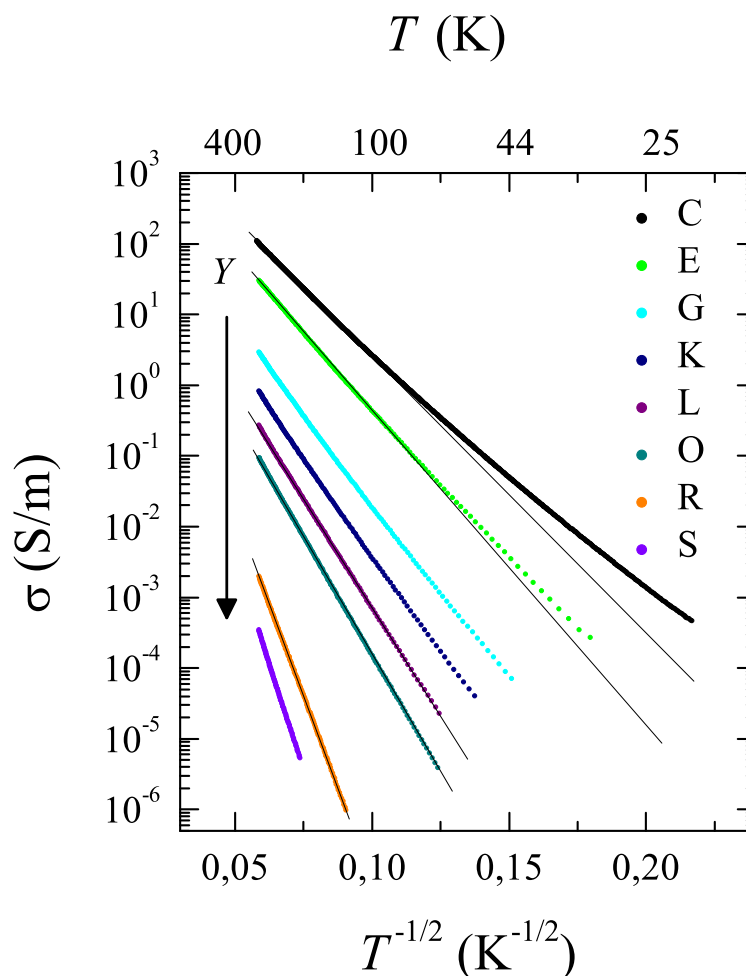


Slika 6.11: Električna provodnost uzorka A ( $Y=0.5$ ) u ovisnosti  $\log \sigma(T)$  o  $T^{-1/2}$  (lijevo) i  $\log \sigma(T)$  o  $T^{-2/5}$  (desno). Slika lijevo: provodnost odstupa od linearnosti na niskim temperaturama u prikazanoj skali. Slika desno: provodnost je linearna na niskim temperaturama. Pravci su prikazani da indiciraju linearnost, odnosno odstupanje od linearnosti. Strelica (slika desno) označava temperaturu gdje linearnost prestaje.

ovisnosti  $\log \sigma(T)$  o  $T^{-\alpha}$ , gdje su  $\alpha = 1/2$  i  $2/5$ . Prvu ovisnost ( $\alpha = 1/2$ ) daje niz teorijskih modela kao što su kvazi-1D-VRH, 3D ES-VRH, 3D FTS-VRH i model metalnih zrna. Da bi se odredio koji je od navedenih fizikalnih modela primjeren za opisivanje provodnosti potrebno je postići slaganje s pretpostavkama i predviđanjima specifičnog modela. Detaljnija diskusija bit će prikazana u sedmom poglavlju. Drugu korištenu temperaturnu ovisnost ( $\alpha = 2/5$ ) predviđa samo 3D FTS-VRH model, stoga u tom slučaju nema problema s nejednoznačnošću provedene analize.

Na slici 6.11(lijevo) prikazana je ovisnost  $\log \sigma(T)$  o  $T^{-1/2}$  za uzorak A ( $Y=0.5$ ).  $\sigma(T)$  pokazuje odstupanje od linearnosti na niskim temperaturama. Na slici 6.11(desno) prikazana je ovisnost  $\log \sigma(T)$  o  $T^{-2/5}$  za isti uzorak. U ovom slučaju  $\sigma(T)$  pokazuje vrlo dobru linearnost u temperaturnom području  $T \lesssim 140$  K (označeno strelicom na slici).

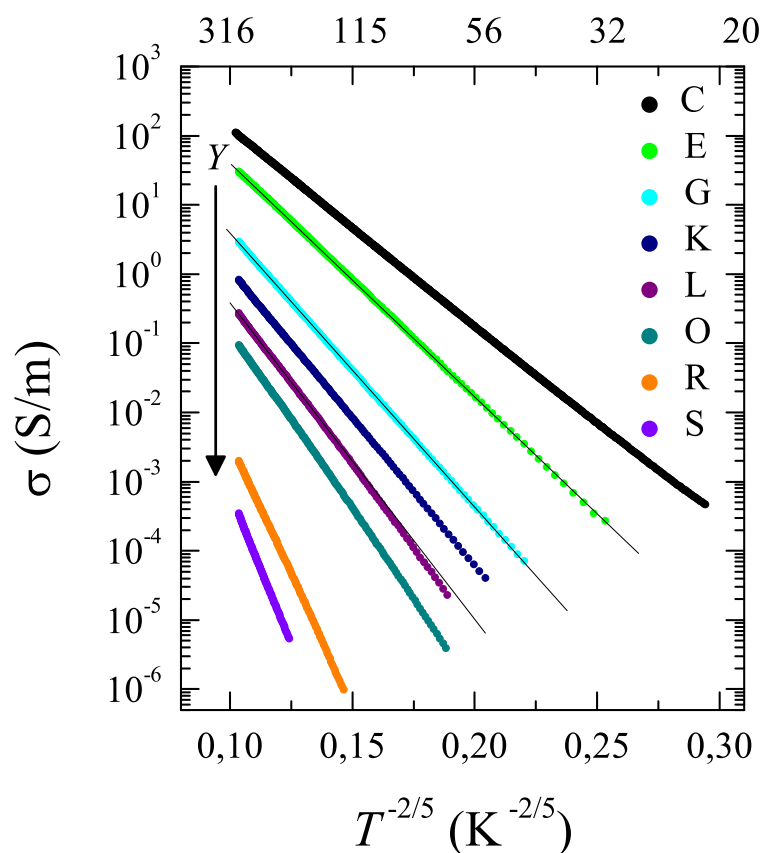
Slika 6.12 prikazuje ovisnost  $\log \sigma(T)$  o  $T^{-1/2}$  za skupinu odabranih uzo-



Slika 6.12: Ovisnost  $\log \sigma(T)$  o  $T^{-1/2}$  uzoraka različitog stupnja dopiranja. Uzorci C, E, G, K pokazuju odstupanje od linearnosti što je posebice vidljivo na niskim temperaturama. To vrijedi i za uzorke koji se nalaze između navedenih uzoraka, a zbog preglednosti nisu prikazani. Uzorci L do S pokazuju linearnost u promatranoj temperaturnoj skali. Pravci su prikazani da indiciraju linearnost, odnosno odstupanje od linearnosti ovisno o vrsti uzoraka. Strelica označava smjer smanjivanja parametra Y. Provodnost je prikazana od sobne temperature.

raka različitog parametra Y. Niskotemperaturni dio provodnosti je linearan za uzorke L ( $Y=0.26$ ) do S ( $0.10$ ), dok visokotemperaturni dio ( $\gtrsim 200$  K) istih uzoraka ne slijedi navedenu ovisnost, što će biti pokazano kasnije. Nadalje, provodnosti uzoraka C ( $Y=0.5$ ) do K ( $Y=0.29$ ) jasno pokazuju da ne slijede





Slika 6.13: Ovisnost  $\log \sigma(T)$  o  $T^{-2/5}$  uzoraka različitog stupnja dopiranja  $Y$ . Uzorci C, E, G, K i uzorci koji se nalaze između njih pokazuju linearnost, dok ostali uzorci pokazuju odstupanje od linearnosti. Pravci su prikazani da indiciraju linearnost, odnosno odstupanje od linearnosti ovisno o vrsti uzoraka. Strelica označava smjer smanjivanja parametra  $Y$ . Provodnost je prikazana od sobne temperature.

linearnosti. Slika 6.13 prikazuje ovisnost  $\log \sigma(T)$  o  $T^{-2/5}$  za istu skupinu uzoraka. U ovome slučaju uzorci C do K pokazuju linearnost, dok uzorci L do S pokazuju odstupanje od linearnosti na niskim temperaturama. Odstupanje od linearnosti potonjih uzoraka (L do S) na slici 6.13 je manje izraženo nego odstupanje uzoraka C do K na slici 6.12, jer je mjerenje bilo moguće preko manjeg temperaturnog područja. Rezultati prikazani na slikama 6.12 i 6.13 pokazuju da u ispravno odabranoj skali ( $\alpha = 2/5$  ili  $1/2$ ) provodnost pokazuje linearnost preko nekoliko dekada (četiri do pet, za jače vodljive uzorke) i sugeriraju da postoji promjena u režimu transporta naboja inducirana pro-

mjenom stupnja dopiranja  $Y$ . Uzorak S ( $Y=0.1$ ) zbog vrlo niske provodnosti na sobnoj temperaturi mjereno je samo preko dvije dekade provodnosti, stoga na svim korištenim temperaturnim skalama pokazuje dobru linearnost te se ne može pouzdano odrediti njegova funkcijska ovisnost  $\sigma(T)$ . Stoga smo pretpostavili da on slijedi istu ovisnost kao i uzorci L ( $Y=0.26$ ), O ( $Y=0.22$ ) i R ( $Y=0.12$ ), odnosno  $\alpha = 1/2$ . Vrijednosti eksponenta  $\alpha = 2/5$ , odnosno 0.4 već su i prije uočene u vodljivim polimerima. Navedena vrijednost je pronađena u PANI-BF<sub>3</sub>[79] i poli(3,4-etilendioksitiofen).[80, 81]

Cilj gore prikazane analize bio je pronaći funkcijsku ovisnost električne provodnosti koja dobro opisuje eksperimentalne podatke u što većem temperaturnom području, a da je pri tome u skladu postojećim teorijskim modelima. Pronađeno je da niskotemperaturna provodnost slijedi funkcijsku ovisnost opisanu izrazom  $\ln \sigma(T) \propto T^{-\alpha}$  (izraz 6.2) (preko četiri do pet dekada) s vrijednostima  $\alpha = 1/2$  i  $2/5$ . Vrijednost parametra  $\alpha$  se mijenja sa stupnjem dopiranja  $Y$ . Za uzorke A ( $Y=0.5$ ), C ( $Y=0.5$ ) do K ( $Y=0.29$ )  $\alpha = 2/5$ , dok za uzorke L ( $Y=0.26$ ) do S ( $Y=0.1$ )  $\alpha = 1/2$ .

Da se potvrdi gore provedena analiza, u sljedećem koraku koristi se metoda logaritamske derivacije provodnosti ( $W$ ) pomoću koje se izravno može odrediti vrijednost parametra  $\alpha$  u izrazu (6.2).[82] Logaritamska derivacija provodnosti definirana je kao:

$$W = \frac{\partial \ln \sigma(T)}{\partial \ln T}. \quad (6.3)$$

Uvrštavanjem izraza (6.2) u (6.3) te njegovim sređivanjem dobiva se:

$$W = \alpha T_0^\alpha T^{-\alpha}. \quad (6.4)$$

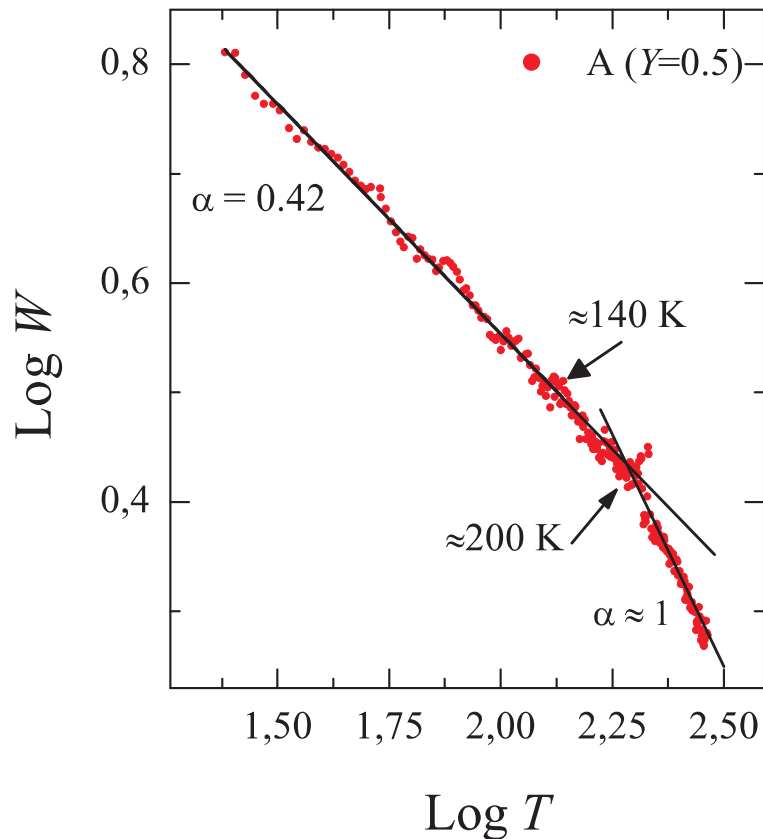
Logaritmiranjem izraza (6.4) dobiva se:

$$\log W = \log \alpha + \alpha \log T_0 - \alpha \log T. \quad (6.5)$$

Iz relacije (6.5) je vidljivo da se parametar  $\alpha$  dobiva izravno iz nagiba pravca ovisnosti  $\log W$  o  $\log T$ , stoga je nepouzdanost u određivanju spomenutog parametra mala. Informacija o parametru  $T_0$  dana je u iznosu odsječka na osi ordinata. Budući da je  $T_0$  pod dekadskim logaritmom, ova metoda nije prikladna za određivanje njegove vrijednosti zbog velike nepouzdanosti koja nastaje kao posljedica antilogaritmiranja.

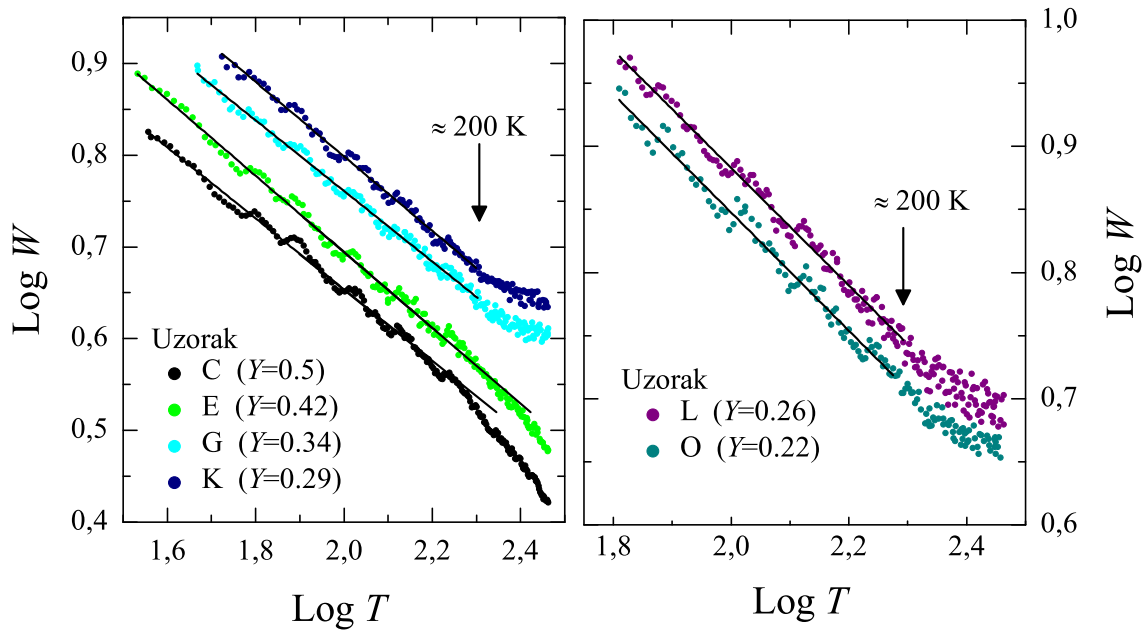
Na slici 6.14 prikazana je logaritamska derivacija provodnosti ( $W$ ) kao funkcija temperature ( $T$ ) za uzorak A ( $Y=0.5$ ). Za niske temperature ovisnost je linearna s nagibom  $\alpha = (0.42 \pm 0.02)$ , što je u skladu s linearnošću koju su isti podaci pokazivali u ovisnosti  $\log \sigma(T)$  o  $T^{-2/5}$  (slika 6.11). Nadalje, iz rezultata analize se vidi da na višim temperaturama ( $\gtrsim 200$  K)  $\alpha$  poprima

vrijednost  $\cong 1$ , što govori da dolazi do promjene u režimu transporta naboja. Primjetno rasipanje točaka na slici posljedica je deriviranja eksperimentalno dobivenih rezultata (broj prikazanih točaka dodatno je smanjen zbog preglednosti). Pravac označen punom linijom predstavlja linearnu prilagodbu na rezultate analize.



Slika 6.14: Ovisnost  $\log W$  o  $\log T$  za uzorak A ( $Y = 0.5$ ). Na niskim temperaturama ovisnost je linearna s vrijednošću parametra  $\alpha = (0.42 \pm 0.02)$ , dok je na višim temperaturama  $\alpha \approx 1$ . Oznaka  $\approx 140$  K predstavlja temperaturu do koje je postignuta linearnost na slici 6.11 (desno). Pune linije dobivene su linearnom prilagodbom na podatke analize. Temperatura je izražena u K.

Na slici 6.15 prikazana je logaritamska derivacija provodnosti za ostale promatrane uzorke, od C ( $Y=0.5$ ) do K ( $Y=0.29$ ) (slika lijevo) te L ( $Y=0.26$ ) i O ( $Y=0.22$ ) (slika desno). Uzorci C i E ( $Y=0.42$ ) pokazuju linearnost do  $\sim 200$  K s vrijednostima  $\alpha = 0.38$ , odnosno  $0.41$ . Za temperature iznad navedene  $\alpha$  se otklanja prema većim vrijednostima. Uzorci G ( $Y=0.34$ ) i

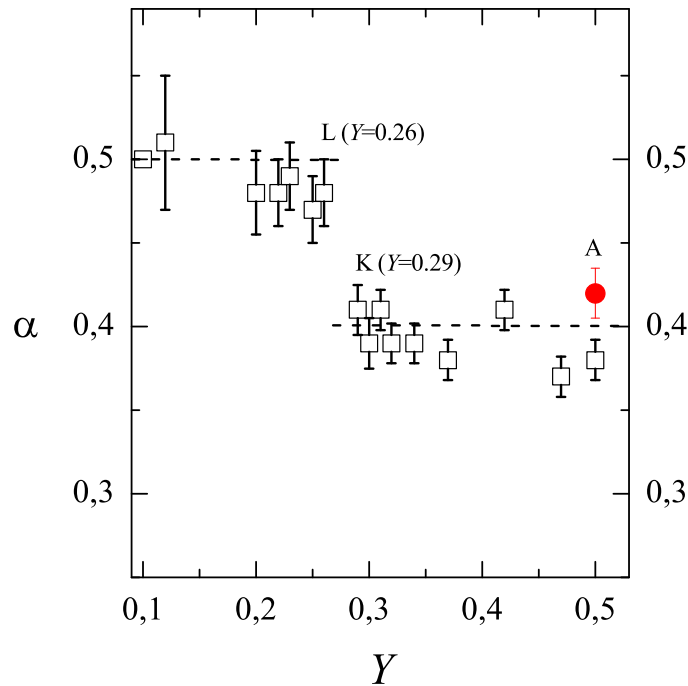


Slika 6.15: Ovisnost  $\log W$  o  $\log T$  za ostale odabrane uzorke, od C ( $Y=0.5$ ) do K ( $Y=0.29$ ) (lijevo) te L ( $Y=0.26$ ) i O ( $Y=0.22$ ) (desno). Pune linije dobivene su linearnom prilagodbom na podatke analize. Niskotemperaturni dio pokazuje linearnost s vrijednostima parametra  $\alpha$  oko 0.4 (lijevo), odnosno 0.5 (desno). Na oko 200 K (označeno strelicom)  $\alpha$  pokazuje otklon od prije navedenih vrijednosti. Točne vrijednosti niskotemperaturnih parametra  $\alpha$  (za sve uzorke) zajedno s nepouzdanostima prikazane su u tablici 6.3. Temperatura je izražena u K.

K također pokazuju linearnost na temperaturi ispod  $\sim 200 \text{ K}$  s nagibom  $\alpha = 0.39$ , odnosno 0.40, dok na višim temperaturama  $\alpha$  poprima vrijednosti oko 0.25. Niskotemperaturni dio ovisnosti  $\log W$  o  $\log T$  za uzorke L i O pokazuje linearnost s nagibom oko 0.5, točnije  $\alpha = 0.47$ , odnosno 0.48, dok se visokotemperaturni dio također otklanja prema nižim vrijednostima koje se kreću oko 0.25.

Analizom prikazanom na slikama 6.14 i 6.15 potvrđeno je postojanje eksponenta  $\alpha = 2/5$  te postojanje prijelaza između  $\alpha = 2/5$  i  $1/2$  koji je induciran promjenom stupnja dopiranja  $Y$ . Nadalje, prikazani podaci pokazuju da na višim temperaturama  $\gtrsim 200 \text{ K}$  dolazi do promjene vrijednosti parametra  $\alpha$ . Za uzorke A do E parametar  $\alpha$  raste prema većim vrijednostima, dok za uzorke F do O pada na manju vrijednost (uzorak F ( $Y=0.38$ ) nije prikazan na slici 6.15).

Na slici 6.16 i u tablici 6.3 prikazane su niskotemperaturne vrijednosti parametra  $\alpha$  za sve uzorke. Sa slike je vidljivo da su vrijednosti  $\alpha$  za uzorke A do K grupirane oko 0.4, dok su vrijednosti istog parametra za uzorke L do O grupirane oko 0.5. Do prijelaza dolazi između uzorka K i L, to jest u okolini  $Y=0.3$ . Važno je naglasiti da su standardne devijacije (nepouzdanosti) za niskotemperaturne vrijednosti  $\alpha$  mnogo manje nego je udaljenost dviju promatranih vrijednosti.

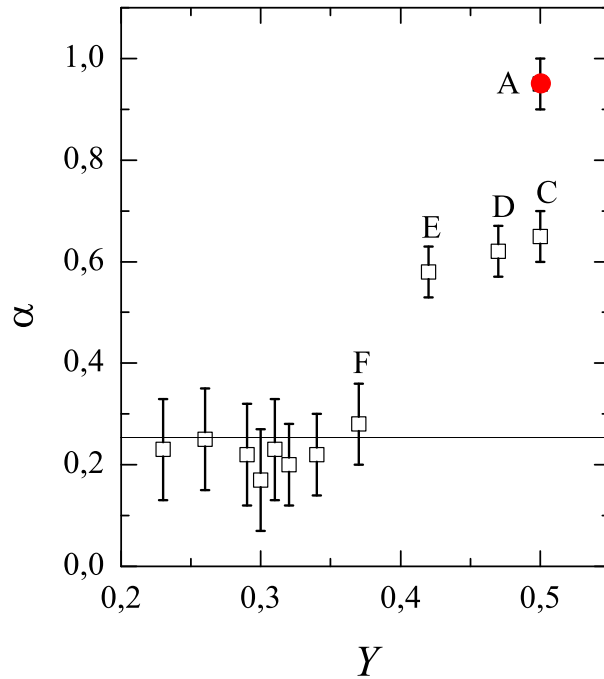


Slika 6.16: Vrijednosti parametra  $\alpha$  dobivenih korištenjem logaritamske derivacije provodnosti ( $W$ ) za sve uzorke. Ispunjenim krugom označen je uzorak A ( $Y=0.5$ ). Nepouzdanosti su prikazane kao tri standardne devijacije. I uz tako precijenjene vrijednosti nepouzdanosti nema prekrivanja između  $\alpha = 0.4$  i  $0.5$ . Do prijelaza u  $\alpha$  dolazi između uzorka K ( $Y=0.29$ ) i uzorka L ( $Y=0.26$ .)

Sljedeći korak u analizi eksperimentalno dobivenih podataka električne provodnosti je određivanje niskotemperaturnih vrijednosti parametara  $T_0$  i  $\sigma_0$  iz izraza (6.2). Vrijednosti su određene linearnom prilagodbom na eksperimentalne podatke u temperaturnom području gdje  $\log \sigma(T)$  pokazuje linearnu ovisnost o  $T^{-\alpha}$  (ovisno o uzorku  $\alpha = 2/5$ , odnosno  $1/2$ ). Dobiveni podaci prikazani su u tablici 6.3, njihova detaljnija diskusija i usporedba s vrijednostima koje predviđaju teorijski modeli bit će prikazana u sljedećem

	Oznaka uzorka	Y	$\alpha$	$T_0$ K	$\ln \sigma_0$ S/m
1	A	0.5	0.42	25000	11.8
2	B	0.0	—	-	-
3	C	0.5	0.38	37000	11.2
4	D	0.47	0.37	38000	11.0
5	E	0.42	0.41	53000	11.5
6	F	0.38	0.38	81000	10.7
7	G	0.34	0.39	81000	10.4
8	H	0.32	0.39	94000	10.4
9	I	0.31	0.41	94000	10.4
10	J	0.30	0.39	93000	10.4
11	K	0.29	0.41	95000	10
12	L	0.26	0.47	19000	7.0
13	M	0.25	0.48	20000	6.9
14	N	0.23	0.49	21000	6.6
15	O	0.22	0.48	24000	6.6
16	P	0.20	0.48	30000	6.9
17	R	0.12	0.51	56000	7.7
18	S	0.10	0.5	70000	7.9

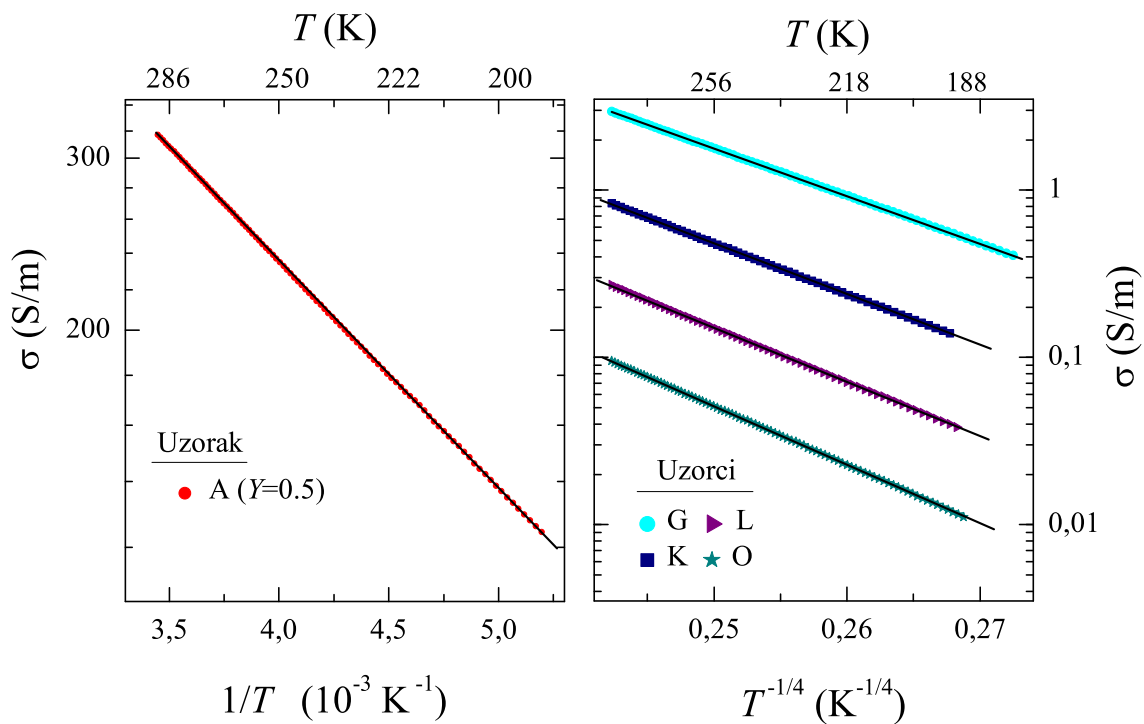
Tablica 6.3: Tablica s niskotemperaturnim vrijednostima parametara  $\alpha$ ,  $T_0$  i  $\ln \sigma_0$  za sve promatrane uzorke. Vrijednost parametra  $\alpha$  za uzorak S ( $Y=0.1$ ) je procijenjena zbog toga što se nije mogla odrediti metodom logaritamske derivacije provodnosti. Odabrana vrijednost iznosi 0.5, što je u skladu s vrijednostima  $\alpha$  za ostale niskodopirane uzorke.



Slika 6.17: Visokotemperaturne ( $T \gtrsim 200$  K) vrijednosti parametra  $\alpha$  određene primjenom metode logaritamske derivacije provodnosti u ovisnosti o  $Y$ . Za uzorak A (puni simbol) parametar  $\alpha$  ima vrijednost oko 1. Za uzorke C ( $Y=0.5$ ) i E ( $Y=0.42$ ) vrijednost se kreće oko 0.6, dok za uzorak F ( $Y=0.38$ ) i slabije dopirane uzorke  $\alpha$  pada na oko 0.25. Horizontalni pravac predstavlja  $\alpha=1/4$ .

poglavljju. Vrijednosti parametra  $T_0$  mnogo su veće nego temperature na kojima je izvršeno mjerenje, što je nužan uvjet primjenjivosti VRH mehanizma transporta naboja.[44]

Metoda logaritamske derivacije provodnosti, slike 6.14 i 6.15, pokazuje da  $\sigma(T)$  mijenja svoju temperaturnu ovisnost na oko  $\sim 200$  K za sve uzorke, stoga će ti podaci biti detaljnije analizirani u nastavku teksta. Temperatura na kojoj dolazi do prijelaza nije dobro definirana temperatura, kao primjerice kod faznih prijelaza, nego je prijelaz “razmazan” u temperaturnom području od oko 180 K do oko 210 K. Slika 6.17 prikazuje ovisnost visokotemperaturnog parametra  $\alpha$  o stupnju dopiranja  $Y$ . Vrijednost  $\alpha$  za uzorak A ( $Y=0.5$ ) (označeno punim simbolom na slici 6.17) je oko 1, dok za uzorke od C do E iznosi oko 0.6. Za uzorak F te uzorke slabijeg stupnja dopiranja  $\alpha$  ima vrijednosti oko 0.25. Vrijednost  $\alpha = 1$  sugerira da provodnost postaje aktivacijskog oblika  $\ln \sigma(T) \propto T^{-1}$ . 3D Mott-VRH mehanizam transporta naboja



Slika 6.18: Kako bi se provjerile vrijednosti  $\alpha$  dobivene logaritamskom derivacijom provodnosti, uzorak A (slika desno) je prikazan u ovisnosti  $\ln \sigma(T)$  o  $1/T$ , a uzorci G, K, L i O (slika lijevo) u ovisnosti  $\ln \sigma(T)$  o  $T^{-1/4}$ . U oba slučaja podaci pokazuju linearnost. Pune linije povučene su kao vodilja oku u praćenju linearnosti.



predviđa  $\alpha = 1/4$ , stoga dobiven rezultat za uzorke F ( $Y=0.38$ ) i slabije dopirane uzorke sugerira prelazak u navedeni mehanizam. Dobivenu vrijednost  $\alpha \approx 0,6$  ne predviđa ni jedan od teorijskih modela, stoga će biti diskutiran u sljedećem poglavlju. Temperaturno ponašanje  $\sigma(T)$  na visokim temperaturama ( $T \gtrsim 200$  K) u našem slučaju može se odrediti s manjom sigurnošću nego niskotemperaturno ponašanje. Razlog leži u tome što je promatrano temperaturno područje usko, oko 100 K. Promjena u provodnosti manja je od jedne dekade što čini metodu traženja skale u kojoj podaci pokazuju linearnost nepouzdanom. Nepouzdanost leži u tome što će podaci pokazivati zadovoljavajuću linearnost za niz različitih skala, stoga je u promatranome slučaju logaritamska derivacija provodnosti pouzdanija metoda. Slika 6.18 služi kao potvrda dobivenih visokotemperaturnih vrijednosti  $\alpha$ . Na slici je prikazana visokotemperaturna ovisnost  $\ln \sigma(T)$  o  $1/T$  za uzorak A te ovisnost  $\ln \sigma(T)$  o  $T^{-1/4}$  za uzorke G, K, L i O. U oba slučaja uzorci pokazuju linearnost.

## 6.4 Magnetoprovodnost

Eksperimentalni rezultati magnetotransportnih mjerenja (magnetoprovodnosti) daju informacije o karakterističnim vremenima (duljinama) koje opisuju sustav, kao što su  $\tau$  relaksacijsko vrijeme ( $l$  srednji slobodni put) i  $\tau_\phi$  vrijeme fazne koherencije ( $l_\phi$  duljina fazne koherencije)). Nadalje daju informacije o topologiji Fermijeve plohe te o vrsti i koncentraciji nosioca naboja.

Opća veza magnetskog polja i električne provodnosti vrlo je složena. Za slučaj metala magnetoprovodnost (MP) je negativna, stoga se provodnost smanjuje povećanjem magnetskog polja te u limesu slabog magnetskog polja vrijedi ( $\omega_c\tau \ll 1$ ):

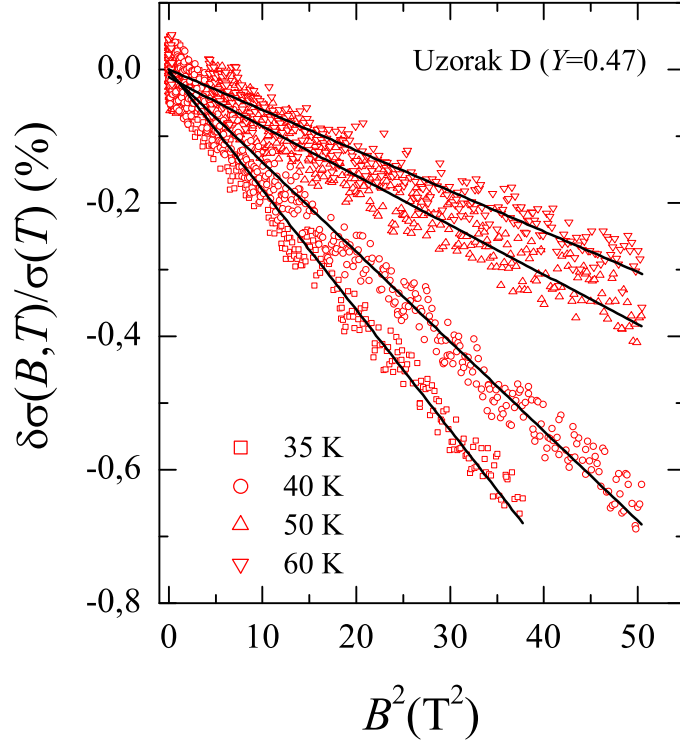
$$\frac{\delta\sigma(T, B)}{\sigma(T, 0)} \propto -(\omega_c\tau)^2 \propto -B^2, \quad (6.6)$$

gdje je  $\delta\sigma(T, B) = \sigma(T, B) - \sigma(T, 0)$ ,  $\sigma(T, B)$  provodnost pri magnetskom polju  $B$ ,  $\sigma(T, 0)$  električna provodnost bez vanjskog magnetskog polja,  $\omega_c = eB/m_e$  ciklotronska frekvencija i  $\tau$  relaksacijsko vrijeme. Kvadratna ovisnost MP je očekivana s obzirom na simetriju problema, jer promjenom polariteta magnetskog polja MP i dalje mora biti negativna. Za jaka magnetska polja MP ( $\omega_c\tau \gg 1$ ) može pokazivati dva različita ponašanja. U prvom slučaju MP se zasićuje s porastom polja, što je posljedica zatvorene Fermijeve plohe. Drugi slučaj nastupa ako je Fermijeva ploha otvorena (postoje otvorene orbite), tada MP i dalje ovisi o magnetskom polju. U slučaju otvorenih Fermijevih ploha javlja se efekt anizotropije MP, stoga se dobiveni rezultati mogu povezati s topologijom iste plohe.[83]

U neuređenim vodičima (u kojima vrijedi model slabe lokalizacije) dolazi do pojave anomalne MP. U takvim sistemima MP ne ovisi o orijentaciji smjera električne struje prema magnetskom polju. Nadalje, mjerene vrijednosti mnogo su veće od normalnih vrijednosti za MP. Magnetsko polje može razoriti kvantne interferencijske efekte, posljedica čega je pozitivna MP.[84, 85] U slučaju slabe lokalizacije MP općenito nosi informaciju o relaksacijskom vremenu  $\tau$  i vremenu fazne koherencije  $\tau_\phi$ . Ukoliko je spin-orbit vezanje slabo (što je slučaj za organske vodiče), MP u modelu slabe lokalizacije proporcionalna je s  $B^2$  i pozitivna za slaba magnetska polja.[86]

U modelu jake lokalizacije (Andersonova lokalizacija) MP nosi informaciju o duljini lokalizacije  $\xi$ . Ukoliko magnetsko polje smanjuje prekrivanje valnih funkcija lokaliziranih stanja, VRH model transporta daje MP koja je opisana izrazima 3.25 (Mott-VRH) i 3.26 (ES-VRH). Oba izraza daju eksponencijalnu ovisnost MP o magnetskom polju:

$$\ln \frac{\sigma(T, B)}{\sigma(T)} \propto -B^2. \quad (6.7)$$



Slika 6.19: Ovisnosti MP  $\delta\sigma(T, B)/\sigma(T)$  o kvadratu magnetskog polja za uzorak D ( $Y=0.47$ ). Mjerenje je izvršeno na 35 K, 40 K i 60 K. MP pokazuje linearnost u prikazanom skaliranju osi. Pravci su dobiveni linearnom prilagodbom na eksperimentalne podatke. MP je izrazito slaba,  $< 1\%$  na 6 T i 35 K.

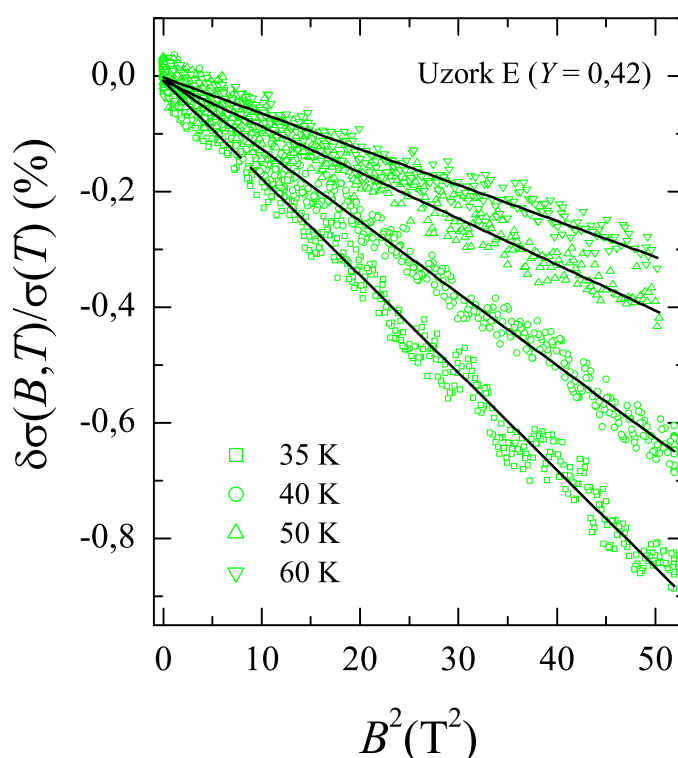
U slučaju da magnetsko polje izaziva slabu promjenu u električnoj vodnosti, odnosno ako vrijedi  $\delta\sigma(T, B) \ll \sigma(T); \sigma(B, T)$ , izrazi 3.25 i 3.26 mogu se napisati u sljedećem obliku:

$$\frac{\delta\sigma(T, B)}{\sigma(T)} \approx \ln \frac{\sigma(T, B)}{\sigma(T)} = -t_i \frac{\xi^4}{\lambda_B^4} \left(\frac{T_0^i}{T}\right)^{3i}, \quad (6.8)$$

odnosno:

$$\frac{\delta\sigma(T, B)}{\sigma(T, B)} \approx -t_i \frac{\xi^4}{\hbar^2/e^2} \left(\frac{T_0^i}{T}\right)^{3i} B^2 = -\beta(T)B^2 \quad (6.9)$$

gdje su  $i = 1/4, 1/2$  i  $T_0^i$  oznake i parametri za 3D Mott-VRH, odnosno ES-VRH model transporta,  $\lambda_B = (\hbar/eB)^{1/2}$  magnetska duljina te  $\beta(T)$  temperaturna ovisnost MP. Stoga, ako je utjecaj magnetskog polja slab, MP će



Slika 6.20: Ovisnosti MP  $\delta\sigma(T, B)/\sigma(T)$  o kvadratu magnetskog polja za uzorak E ( $Y=0.42$ ). Mjerenje je izvršeno na 35 K, 40 K, 50 K i 60 K. MP pokazuje linearnost u prikazanom skaliranju osi. Pravci su dobiveni linearnom prilagodbom na eksperimentalne podatke. MP je izrazito slaba, < 1% na 7 T i 35 K.

pokazivati kvadratnu ovisnost o magnetskom polju. Gornji izrazi izvedeni su za 3D izotropni sustav.

Najbolje vodljivi uzorci (uzorci A ( $Y=0.5$ ), C ( $Y=0.5$ ), D ( $Y=0.47$ ) i E ( $Y=0.42$ )) bili su podvrgnuti mjerenju MP s ciljem određivanja duljine lokalizacije. Navedeni uzorci pokazivali su dovoljno visoku provodnost na niskim temperaturama, stoga su bili dodatno mjereni na  $^4\text{He}$  kriostatu sa supravodljivim magnetom od 8 T. Od četiri mjerena uzorka, samo uzorci D i E su dali zadovoljavajuće rezultate. Razlog leži u tome što je signal koji se treba mjeriti bio vrlo malen. Uzorci D i E su nažalost bliskih provodnosti pa dobiveni rezultati mogu dati samo ograničenu informaciju o duljini lokalizacije. Na slikama 6.19 i 6.20 prikazana je MP za uzorak D i E na temperaturama 35 K, 40 K, 50 K i 60 K i magnetskim poljem do 7 T. MP je negativna jer je provodnost na nekoj temperaturi  $T$  i polju  $B$  manja nego

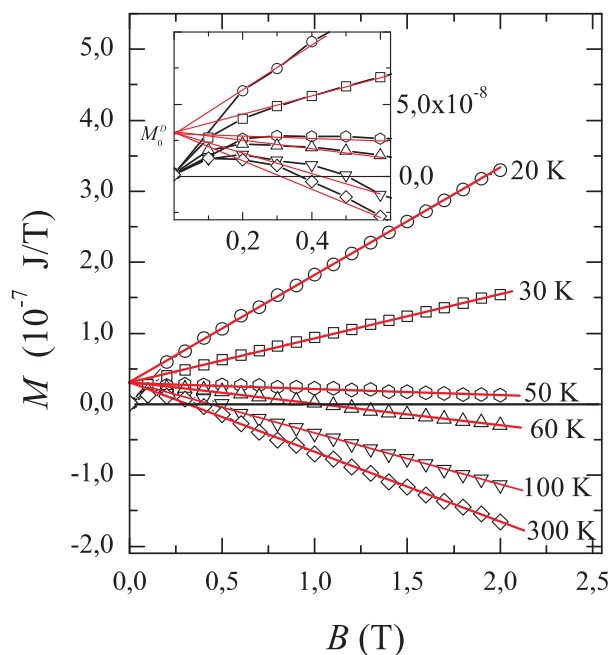
provodnost na istoj temperaturi, ali bez vanjskog magnetskog polja. Nadalje, linearna je s  $B^2$  za sva mjerena polja i vrlo mala, primjerice  $< 1\%$  na 35 K i 7 T za uzorak E te se smanjuje porastom temperature.

VRH mehanizam transporta predviđa veliku MP, ali na niskim temperaturama, što je i eksperimentalno potvrđeno u polianilinu dopiranom s kamforsulfonskom kiselinom[87] ili u PANI-HCl drugih autora.[76, 88] U navedenim slučajevima MP se kreće u rasponu  $\delta\sigma(T, B)/\sigma(T) = 0.6 - 1.5$  na 7 T i  $\sim 2$  K. U našem slučaju MP je izrazito mala zbog toga što je mjerena na relativno visokim temperaturama (35 K do 60 K). Mjerenje na temperaturama nižim od 35 K nije bilo moguće jer je provodnost uzoraka D i E postajala premala (uzorak postaje izolator), dok s druge strane mjerenje na temperaturama višim od 60 K također nije bilo moguće jer je promatrani efekt postao premali. U gore navedenim primjerima [76, 87, 88] bilo je moguće mjerenje na temperaturama i ispod 2 K jer su uzorci pokazivali dobru električnu provodnost.

Daljnja analiza MP u smislu određivanja duljine lokalizacije bit će prikazana u sedmom poglavlju.

## 6.5 Magnetska svojstva

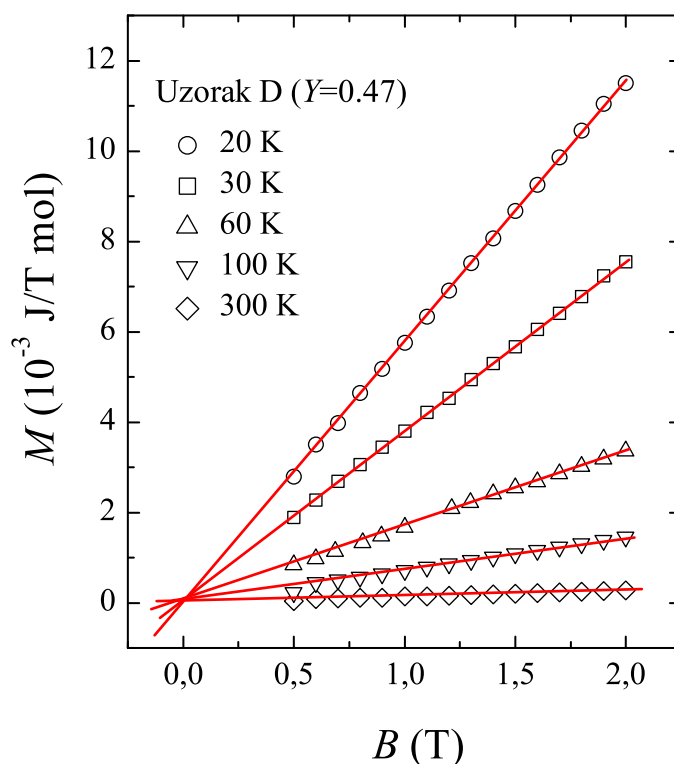
### 6.5.1 Statička magnetizacija



Slika 6.21: Ovisnost magnetizacije uzorka  $D$  ( $Y=0.47$ ) zajedno sa spremnikom s kojim je uzorak montiran na magnetometar o magnetskom polju za temperature 20 K, 30 K, 50 K, 60 K, 100 K i 300 K te magnetska polja do 2 T. Magnetizacija pokazuje linearnost za polja veća od 0.5 T na svim prikazanim temperaturama. Mjerenje je izvršeno za mnogo više temperatura, ali su zbog preglednosti izostavljene. Na niskim poljima dolazi do odstupanja od linearnosti, što je vjerojatno posljedica postojanja magnetskih nečistoća u obliku atoma željeza, koji su pronađeni prilikom elementne analize. Pune linije su dobivene linearnom prilagodbom na eksperimentalne podatke u području od 0.5 T do 2 T. Sve pune linije sijeku se u jednoj točki označenoj s  $M_0^D$  (vidi umetak) što sugerira da magnetizacija koja uzrokuje nelinearnost ne utječe na nagib ovisnosti na višim poljima. Detaljniji opis odstupanja od linearnosti dani je u tekstu.

Statička magnetizacija je odziv sustava na statičko vanjsko magnetsko polje. Funkcija koja opisuje odziv naziva se magnetska susceptibilnost ( $\chi$ ). Cilj ovog istraživanja je upravo pronaći kako se magnetska susceptibilnost promatranih uzoraka PANI-HCl mijenja s temperaturom i stupnjem dopira-

nja. Supravodljivim kvantnim interferometrom (SQUID)<sup>2</sup> mjerena je statička magnetizacija ( $M$ ) odabranih uzoraka (uzorci A, B, D, I, O i R) u temperaturnom području od 10 K do 300 K i magnetskom polju do 2 T (odnosno 5 T)<sup>3</sup>. Prilikom mjerenja temperature ovisnosti magnetizacije, temperatura je podizana u ekvidistantnim razmacima od 5 K za temperature  $10 < T < 110$  K i u razmacima od 10 K za temperature  $120 < T < 300$  K. Magnetsko polje je mijenjano u intervalima od 0.1 T.



Slika 6.22: Magnetizacija uzorka D ( $Y=0.47$ ) nakon što je korigirana za doprinos magnetizacije spremnika i oduzet doprinos  $M_0^D$ . Magnetizacija uzorka pokazuje paramagnetsko ponašanje za sve mjerene temperature. Vidljivo je da su magnetizacije linearne za sve temperature u području od 0.5 T do 2 T. Podaci za polja  $< 0.5$  T su izostavljeni. Pune linije dobivene su linearnom prilagodbom na eksperimentalne podatke.

Prvi korak u određivanju magnetske susceptibilnosti (njezine temperature ovisnosti) je određivanje ovisnosti  $M$  o magnetskom polju za različite

<sup>2</sup>Superconducting Quantum Interferenc Device.

<sup>3</sup>Mjeren je samo uzorak D na 10 K.

temperature. Slika 6.21 prikazuje izravno dobiveni eksperimentalni rezultat ovisnosti magnetizacije o magnetskom polju za polja do 2 T i temperature 20 K, 30 K, 50 K, 60 K, 100 K i 300 K. Mjerenje magnetizacije vršeno je na mnogo više temperatura nego što je to prikazano na slici 6.21, ali su zbog preglednosti izostavljene. Promatrana slika prikazuje magnetizaciju uzorka D ( $Y=0.47$ ) zajedno s magnetizacijom spremnika u kojem je uzorak montiran na supravodljivi magnetometar (SQUID). Sa slike 6.21 je vidljivo da magnetizacija pokazuje linearnu ovisnost o polju za sve prikazane (i sve mjerene) temperature i magnetska polja iznad 0.5 T, dok se za manja polja pojavljuje odstupanje od linearnosti. Odstupanje od linearnosti uzrokuje dodatni pozitivni nelinearni doprinos magnetizaciji. Pozitivan doprinos se jasno vidi promatranjem krivulje magnetizacije za temperaturu od 300 K, koja pokazuje dijamagnetsko ponašanje na poljima  $> 0.5$  T, ali zbog spomenutog doprinosa na niskim poljima magnetizacija pokazuje paramagnetsko ponašanje. Analizom krivulja magnetizacije za ostale temperature vidi se da je promatrani doprinos mali i teži stalnoj vrijednosti porastom polja. Nadalje, korištenjem linearne prilagodbe u području gdje magnetizacija pokazuje linearnost dobivaju se pravci koji se svi sijeku u istoj točki (vidi umetak slike 6.21), odnosno svi dobiveni pravci imaju jednak odsječak na osi-ordinata. Stoga se dobivene krivulje magnetizacije za polja veća do 0.5T mogu se efektivno opisati s izrazom:

$$M(T) = M_0^D + \chi(T)B, \quad (6.10)$$

gdje je  $M_0^D = 3.0 \times 10^{-8}$  J/T,  $\chi(T)$  nenormirana magnetska susceptibilnost i  $B$  magnetsko polje. Uzrok nelinearnog ponašanja na niskim poljima ne leži u odzivu spremnika u koji je stavljen uzorak na magnetsko polje jer je mjerenjem utvrđeno da je njegova magnetizacija linearna. Stoga je navedeno ponašanje svojstvo uzorka, ali ne nužno i sustava kojeg želimo istraživati (paramagnetizam  $\pi$ -elektrona nastalih dopiranjem). Porijeklo magnetskog doprinosa koji uzrokuje nelinearnost vjerojatno leži u postojanju magnetskih nečistoća. Naime, vrlo mala količina atoma željeza (nekoliko desetaka ppm-a) pronađena je u uzorcima prilikom elementne analize, stoga smo ograničili proučavanje magnetizacije na polja veća od 0.5 T, tj. na područje gdje je magnetizacija linearna.

Spremnik u koji je montiran uzorak na SQUID načinjen je od zasićenog polimera i njegova je magnetizacija dobivena naknadnim mjerenjem (mjerenjem praznog spremnika). Oduzimanjem doprinosa magnetizaciji od spremnika i doprinosa  $M_0^D$  dobivaju se "čiste" krivulje magnetizacije uzorka D ( $Y=0.47$ ). Dobiveni rezultati prikazani su na slici 6.22, a magnetizacija je prikazana po jedinice množine tvari (mol). Sa slike je vidljiva linearnost



magnetizacije do 2 T te jačanje odziva na magnetsko polje padom temperature. Na temperaturi 10 K magnetizacija je mjerena do 5 T i tom je cijelom području pokazala linearnost (nije prikazano na slici). Ukoliko magnetizacija pokazuje linearnu ovisnost o magnetskom polju, tada diferencijalni oblik magnetske susceptibilnosti:

$$\chi(H, T) = \left. \frac{\partial M}{\partial B} \right|_T \quad (6.11)$$

postaje oblika:

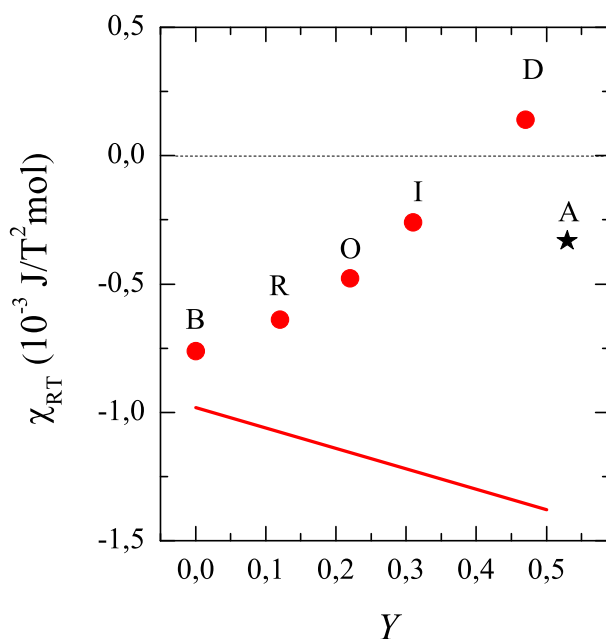
$$\chi(T) = \left. \frac{M}{B} \right|_T, \quad (6.12)$$

što pojednostavljuje postupak određivanja temperaturne ovisnosti susceptibilnosti,  $\chi(T)$ . Naime, umjesto da se za svaku temperaturu mjere krivulje magnetizacije  $M(B)$ , dovoljno je izmjeriti ovisnost magnetizacije o temperaturi na nekom stalnom magnetskom polju (u našem slučaju to je bilo 2 T). Oduzimanjem doprinosa spremnika i doprinosa  $M_0$  (izraz 6.10) te dijeljenjem dobivene magnetizacije s iznosom magnetskog polja dobiva se temperaturna ovisnost magnetske susceptibilnosti  $\chi(T)$ . Navedenim postupkom određena je temperaturna ovisnost susceptibilnosti za sve ostale uzorke. Naravno, za svaki je uzorak provjereno je li magnetizacija linearna s porastom polja i sijeku li se pravci u istoj točki. Provjera je izvršena na tri temperature, 10 K, 110 K i 300 K.

### 6.5.2 Susceptibilnost na sobnoj temperaturi

Prije no što se krene analizu temperaturne ovisnosti magnetske susceptibilnosti, analizirat će se ovisnost magnetske susceptibilnosti na sobnoj temperaturi ( $\chi_{RT}$ ) kao funkcija stupnja dopiranja  $Y$ . Na slici 6.23 prikazana je ovisnost  $\chi_{RT}$  o  $Y$  za sve mjerene uzorke. Sa slike je vidljivo da za uzorke koji su podvrgnuti procesu kontroliranog dopiranja povećanjem stupnja dopiranja dolazi do monotonog povećanja  $\chi_{RT}$ , stoga bi navedene točke mogle služiti kao sidrene točke za konstrukciju krivulje dopiranja, kao što je konstruirano za ovisnost  $\sigma_{RT}$  o  $Y$  (vidi sliku 6.5). Prilikom procesa dopiranja dolazi do povećanja dijamagnetskog doprinosa (označeno punom linijom na slici) jer se u monomer “ugradi” dodatni ion klora. U isto vrijeme dolazi i do rasta paramagnetskog doprinosa zbog promjene broja elektrona u  $\pi$ -elektronskom sustavu, odnosno stvaranja slobodnog radikala. Iz monotonog rasta  $\chi_{RT}$  je vidljivo da je paramagnetski doprinos koji je posljedica dopiranja jači od dijamagnetskog doprinosa dopiranja. Punom linijom na slici, kao što je već spomenuto, označen je računski dobiven dijamagnetski doprinos<sup>4</sup> PANI-HCl

<sup>4</sup>Postupak određivanja dijamagnetske susceptibilnosti bit će prikazan kasnije u tekstu.



Slika 6.23: Ovisnost  $\chi_{RT}$  o  $Y$  za sve mjerene uzorke. Sa zvijezdom je označen uzorak A ( $Y=0.5$ ) koji je dobiven izravno iz sinteze. Puni krugovi predstavljaju uzorke koji su podvrgnuti procesu kontroliranog dopiranja. Povećavanjem stupnja dopiranja  $Y$  povećava se paramagnetski doprinos susceptibilnosti. Za uzorak D ( $Y=0.47$ ) paramagnetski doprinos je dovoljno velik, stoga pokazuje paramagnetsku susceptibilnost. Susceptibilnost uzorka D je znatno viša od susceptibilnosti uzorka A, iako su sličnog stupnja dopiranja, što je komentirano u tekstu. Puna linija predstavlja dijamagnetsku susceptibilnost izračunatu prema stehiometrijskoj formuli monomera PANI-HCl. Isprekidana linija dijeli dijamagnetsko (ispod) od paramagnetskog (iznad) područja.

prema teorijskoj stehiometrijskoj formuli monomera  $\text{C}_{12}\text{N}_2\text{H}_{9+1/2+Y}\text{Cl}_{1/2+Y}$ , gdje je  $Y$  stupanj dopiranja s vrijednostima između 0 i 0.5. Uzorak B ( $\chi_{RT}^B = -7.6 \times 10^{-4} \text{ JK/T}^2\text{mol}$ ) nije dopiran, stoga bi trebao pokazivati samo dijamagnetski doprinos (do na prisustvo magnetskih nečistoća), odnosno trebao bi pokazivati slaganje s izračunatom vrijednošću dijamagnetske susceptibilnosti ( $\chi_{\text{core}}^B = -9.82 \times 10^{-4} \text{ JK/T}^2\text{mol}$ ), ali uzorak pokazuje znatno odstupanje od izračunate vrijednosti. Odstupanje se ne može opisati postojanjem Curievog paramagnetskog doprinosoa lokaliziranih spinova, koji su ili posljedica prisustva ekstrinzičnih spinskih nečistoća ili posljedica efekta samodopiranja [89], zbog malog broja takvih lokaliziranih spinova (vidi ta-

blicu 6.4). Prilikom pojave samodopiranja dolazi do djelomičnog ili potpunog prelaska protona s aaminskog dušikovog atoma jednog lanca na iminski dušikov atom drugog lanca, što dovodi do pojave lokaliziranih (zbog jakog nereda) nesparenih spinova na imimskom dušikovom atomu kao u slučaju “pravog” dopiranja.[89] Kahol [90] je predložio postojanje nesparenih spinova koji se vežu u spinske parova interakcijom  $J > 0$  kako bi objasnio navedeno neslaganje u susceptibilnosti. Prema njegovom modelu nespareni spinovi nastaju kao posljedica reduciranog prekrivanja  $p_z$  dušikovitih iminskih i  $p_z$  (susjednih) ugljikovitih orbitala. U ovome radu nećemo se više baviti uzrocima navedene razlike, samo ćemo je prihvatiti kao eksperimentalnu činjenicu. Sa slike 6.23 se nadalje može vidjeti da jedino uzorak D ( $Y=0.47$ ) pokazuje paramagnetsko ponašanje na sobnoj temperaturi. Uzorak A je jače dopirani stoga bi trebao pokazivati još snažnije paramagnetsko ponašanje, no to nije slučaj (uzorak A pokazuje dijamagnetsko ponašanje). Razlog zašto uzorak D ( $Y=0.47$ ) pokazuje veću susceptibilnost može se pronaći u sljedećem. Startni materijal (uzorak B ( $Y=0.0$ )) od kojeg se počinje prilikom kontroliranog dopiranja pokazuje manje negativnu susceptibilnost nego što daje račun prema stehiometrijskoj formuli monomera. Dopiranjem se dodaje paramagnetski doprinos (uz dijamagnetski zbog dodavanja iona klora) na vrijednost  $\chi_{RT}^B$  koja je veća od  $\chi_{dija}^B$  (vidljivo iz slike 6.23), što je mogući razlog zašto uzorak D pokazuje veću  $\chi_{RT}$  od uzorka A.

### 6.5.3 Temperaturna ovisnost susceptibilnosti

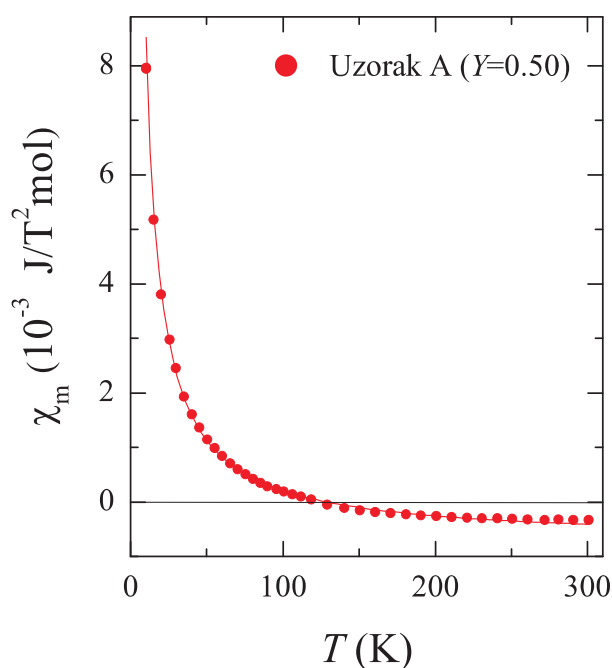
Kao i u slučaju transportnih mjerenja, prvo će biti prikazana temperaturna ovisnost magnetske susceptibilnosti za uzorak A ( $Y=0.5$ ), a nakon toga temperaturna ovisnost susceptibilnosti ostalih uzorka. Susceptibilnost je određena za vanjsko magnetsko polje od 2 T. Zbog linearnog odziva magnetizacije na vanjsko magnetsko polje, susceptibilnost je jednaka i za ostala magnetska polja veća od 0.5 T. Cilj provedenih temperaturno ovisnih magnetskih mjerenja je pronaći jesu li promjene koje su uočene u električnoj provodnosti (promjene u parametru  $\alpha$  inducirane promjenom  $Y$  i  $T$ ) ostavile “svoj potpis” i u magnetskoj susceptibilnosti. Stoga je naglasak analize magnetskih mjerenja stavljen na doprinos susceptibilnosti od  $\pi$ -elektrona jer su povezani s električnim transportom.

Na slici 6.24 prikazana je eksperimentalno određena temperaturna ovisnost magnetske susceptibilnosti  $\chi_m(T)$  za uzorak A. Na visokim temperaturama susceptibilnost je dijamagnetska i gotovo temperaturno neovisna, dok na niskim temperaturama susceptibilnost pokazuje karakterističan Curiev tip ponašanja i postaje paramagnetska. Prijelaz iz dijamagnetskog režima u paramagnetski nastaje oko 120 K. Dobivena susceptibilnost može se prikazati

kao suma dva doprinosa:

$$\chi(T) = \chi_0 + C/T, \quad (6.13)$$

gdje prvi doprinos ( $\chi_0$ ) predstavlja temperaturno neovisan doprinos, dok drugi doprinos predstavlja temperaturno ovisan Curiev tip susceptibilnosti. Na slici 6.24 punom linijom je prikazana numerička prilagodba izraza (6.13) mjerenim podacima.



Slika 6.24: *Temperaturna ovisnost magnetske susceptibilnosti za uzorak A mjerena na 2 T. Padom temperature susceptibilnost monotono prelazi iz dijamagnetske u paramagnetsku. Puni krugovi predstavljaju mjerene rezultate, dok je puna linija dobivena prilagodbom izraza  $\chi(T) = \chi_0 + C/T$  na mjerene podatke. Isprekidana linija odvaja dijamagnetsko od paramagnetskog područja.*

Na slici 6.25 prikazana je ovisnost  $\chi(T)$  o  $T$  za uzorke D ( $Y=0.47$ ), I ( $Y=0.31$ ), O ( $Y=0.22$ ), R ( $Y=0.12$ ) i B ( $Y=0.0$ ), odnosno uzorke koji su podvrgnuti kontroliranom dopiranju. Navedeni uzorci pokazuju jednako temperaturno ponašanje kao i uzorak A, stoga se mogu opisati izrazom (6.13). Uzorak D je paramagnetik na svim mjerenim temperaturama, dok ostali uzorci prelaze u paramagnetsko područje snižavanjem temperature. Temperatura na kojoj uzorak postaje paramagnetik se spušta prema nižim vrijed-

nostima smanjenjem parametra  $Y$ , tako da uzorak B postaje paramagnetik tek na 10 K. U uzorcima koji su podvrgnuti kontroliranom dopiranju pojavljuje se anomalija u magnetskoj susceptibilnosti na niskim temperaturama (vidi sliku 6.25). Uzorci B, O i R pokazuju pozitivnu anomaliju (pozitivan doprinos susceptibilnosti) na temperaturama između 50 K i 100 K. U slučaju uzorka I ( $Y=0.31$ ) anomalija nestaje te se kod uzorka D ( $Y=0.47$ ) anomalija ponovo pojavljuje, ali sada s blago negativnim doprinosom susceptibilnosti. Slične anomalije pronađene su u PANI- $\text{BCl}_3$  [79], PANI-SSA<sup>5</sup> i PANI-PTSA<sup>6</sup> [91] te u polipirolu i politiofenu dopiranim s  $\text{BF}_4$  [92]. Anomalija se pojavljuje u istom temperaturnom području, a autori u navedenim slučajevima nisu dali tumačenje anomalije. U uzorcima PANI-HCl drugih autora [90, 93] anomalija nije pronađena, pa čak ni u vlastitim uzorcima koji su dopirani s dodecilbensensulfonskom kiselinom (PANI-DBSA). Naime, u slučaju pripreme PANI-DBSA početni materijal je pokazivao istu  $\chi(T)$  kao i uzorak B (polianilinska baza), ali već za vrlo mala dopiranja anomalija nestaje.[94] Kako na navedenim temperaturama nema nikakvih promjena u temperaturnoj ovisnosti električne provodnosti, možemo zaključiti da magnetski momenti koji sudjeluju u stvaranju anomalije nisu povezani s magnetskim momentima nosioca naboja koji sudjeluju u električnoj vodljivosti.

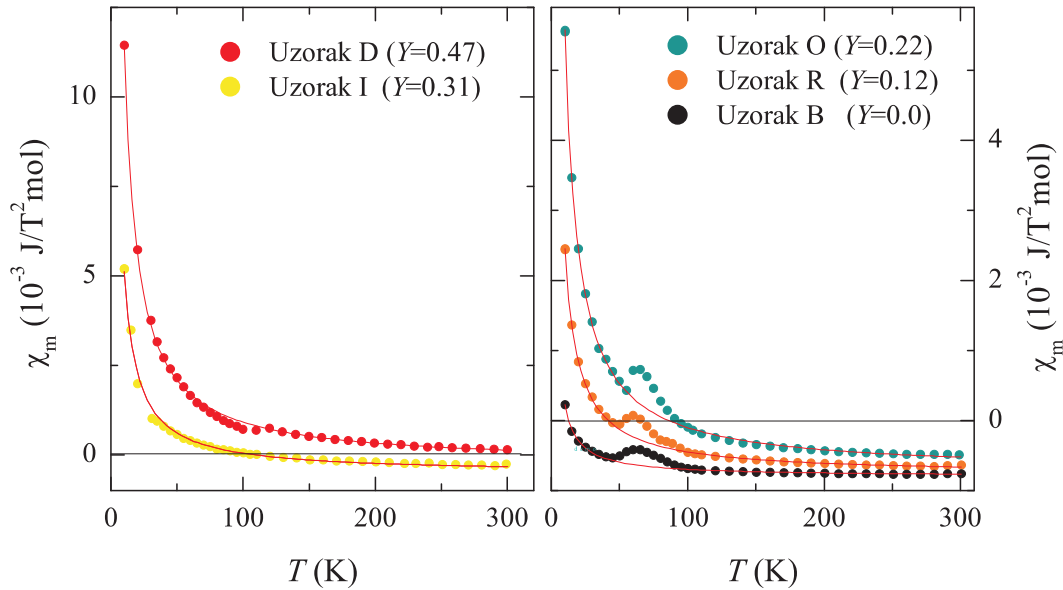
Također, uzrok anomalije može se tražiti u paramagnetsko-antiferomagnetskom prijelazu kisika. Naime, mala količina kisika u prostoru u kojem se nalazi uzorak u temperaturnom području od oko 100 K do oko 40 K može izazvati anomalno ponašanje mjerene magnetizacije. Do anomalije dolazi zbog antiferomagnetskog (AF) prijelaza smrznutog kisika (primjerice na površini uzorka). Navedena pojava dobro je poznata te na nju upozoravaju i sami proizvođači SQUID magnetometara. Njezin utjecaj može se lagano poništiti dodatnim ispumpavanjem prostora u kojem se nalazi uzorak na temperaturi većoj od 100 K. U našem slučaju svi su uzorci mjereni na isti način, stoga je za očekivati da bi utjecaj kisika morao biti vidljiv u svim uzorcima. Kako to nije ispunjeno, štoviše uzorak D ( $Y = 0.47$ ) pokazuje negativnu anomaliju, u ovom trenutku ne može se sa sigurnošću tvrditi da je anomalija posljedica AF prijelaza kisika, ali ni da nije posljedica interakcije spinova vezanih uz uzorak.

U svrhu daljnje analize temperaturne ovisnosti magnetske susceptibilnosti, na slikama 6.26 i 6.27 susceptibilnost je prikazana u ovisnosti  $T\chi_m$  o  $T$ . Iz gornje je analize dobiveno da se  $\chi_m(T)$  može opisati izrazom (6.13), koji je zbroj temperaturno neovisnog doprinosa susceptibilnosti ( $\chi_0$ ) i Curiev tipa susceptibilnosti. U promatranoj skali izraz (6.13) postaje pravac čiji nagib

---

<sup>5</sup>SSA skr. za sulfosalicijska kiselina.

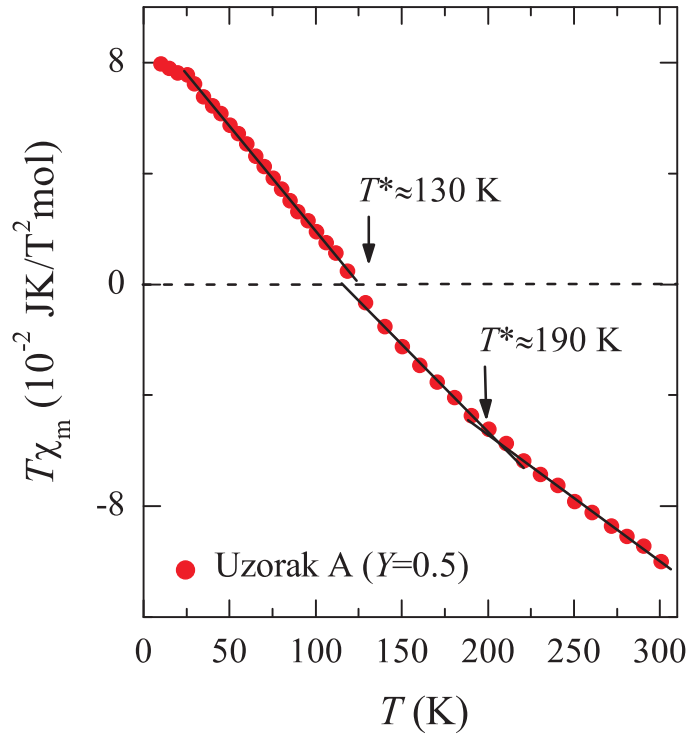
<sup>6</sup>PTSA skr. za paratoluensulfonska kiselina.



Slika 6.25: Temperaturna ovisnost magnetske susceptibilnosti za uzorke D i I (slika lijevo) i O, R i B (slika desno). Uzorci su podijeljeni u dvije slike zbog preglednosti, da nema preklapanja točaka. Na uzorcima O, R i B uočava se anomalija koja daje pozitivan doprinos susceptibilnosti, za uzorak I ona nestaje, dok se za uzorak D opet pojavljuje, ali s negativnim doprinosom. Anomalija je lokalizirana na temperature između 50 K i 100 K. Puni kružnici predstavljaju mjerene rezultate, a puna linija je dobivena prilagodbom izraza (6.13) na mjerene podatke. Isprekidana linija odvaja dijamagnetsko od paramagnetskog područja.

daje  $\chi_0$ , dok odsječak na osi ordinata daje informaciju o broju lokaliziranih spinova.

Slika 6.26 prikazuje magnetsku susceptibilnost uzorka A ( $Y=0.5$ ) u spomenutoj ovisnosti  $T\chi_m$  o  $T$ . Dobivena ovisnost ne može se opisati jedinstvenim pravcem kroz cijelo mjereno temperaturno područje, ali može po područjima. Temperaturna područja u kojima je ovisnost linearna su od 30K do 130K, zatim od 140 K do 200 K te od 210 K do 300 K. Dobiveni numerički podaci su prikazani u tablici 6.4. Iz podataka je vidljivo da vrijednost parametra  $\chi_0$  raste s  $-8.15 \times 10^{-4} \text{ J/T}^2\text{mol}$  preko  $-6.15 \times 10^{-4} \text{ J/T}^2\text{mol}$  do  $-4.73 \times 10^{-4} \text{ J/T}^2\text{mol}$  porastom temperature, odnosno prema gore navedenim područjima. U isto vrijeme vrijednost parametra  $C$  se smanji s vrijednosti  $0.1 \text{ JK/T}^2\text{mol}$  preko  $0.07 \text{ JK/T}^2\text{mol}$  na vrijednost  $0.04 \text{ JK/T}^2\text{mol}$ , također porastom temperature. Navedene vrijednosti upućuju na povezanost pro-

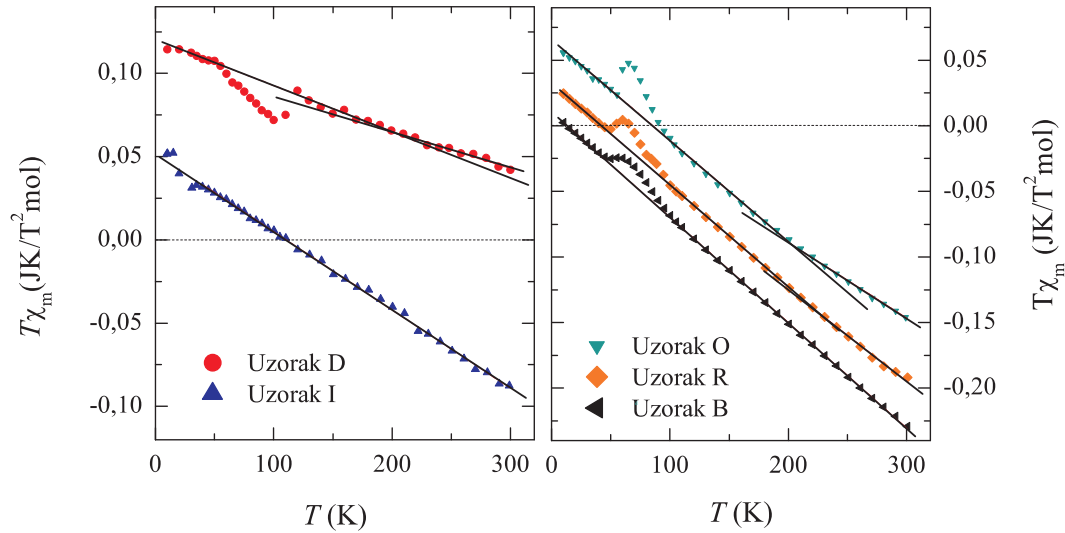


Slika 6.26: Slika ovisnosti  $T\chi_m$  o  $T$  za uzorak A ( $Y=0.5$ ) u temperaturnom području od 10 K do 300 K i magnetskom polju od 2 T.  $\chi_m(T)$  je podijeljena na tri područja koja pokazuju linearnost u danoj skali (označeno s  $T^*$ ). Vrijednosti parametara koji opisuju pravce dati su u tablici 6.4. Područja u susceptibilnosti podudaraju se s područjima koja su određena u transportnim mjerenjima. Isprekidana linija odvaja dijamagnetsko od paramagnetskog područja.

matranih parametara, odnosno da se porastom temperature smanjuje broj lokaliziranih magnetskih momenata dok se u isto vrijeme povećava temperaturno neovisan doprinos susceptibilnosti. Valja naglasiti i da se dobivena temperaturna područja linearnosti podudaraju s određenim temperaturnim područjima u električnoj provodnosti ( $\sigma(T)$ ).

Na slici 6.27 prikazana je magnetska susceptibilnost u ovisnosti  $T\chi_m$  o  $T$  za uzorke D ( $Y=0.47$ ) i I ( $Y=0.31$ ) (slika lijevo) te O ( $Y=0.22$ ), R ( $Y=0.12$ ) i B ( $Y=0.0$ ) (slika desno). Navedeni uzorci prikazani su u dvije slike zbog jasnoće, odnosno da se izbjegne prekrivanje mjerenih podataka. Sa slike 6.27 je moguće vidjeti malu promjenu u nagibu za više temperature spram nižih temperatura za određene uzorke, stoga su krivulje analizirane tako da se vidi

(kvantizira) razlika u  $\chi_m(T)$  na niskim ( $< 200$  K) i visokim temperaturama ( $> 200$  K). Iz analize uzoraka koji pokazuju anomaliju također je vidljivo da je nagib pravaca prije početka i nakon završetka anomalije jednak, što dodatno potvrđuje temperaturno lokaliziran utjecaj anomalije.

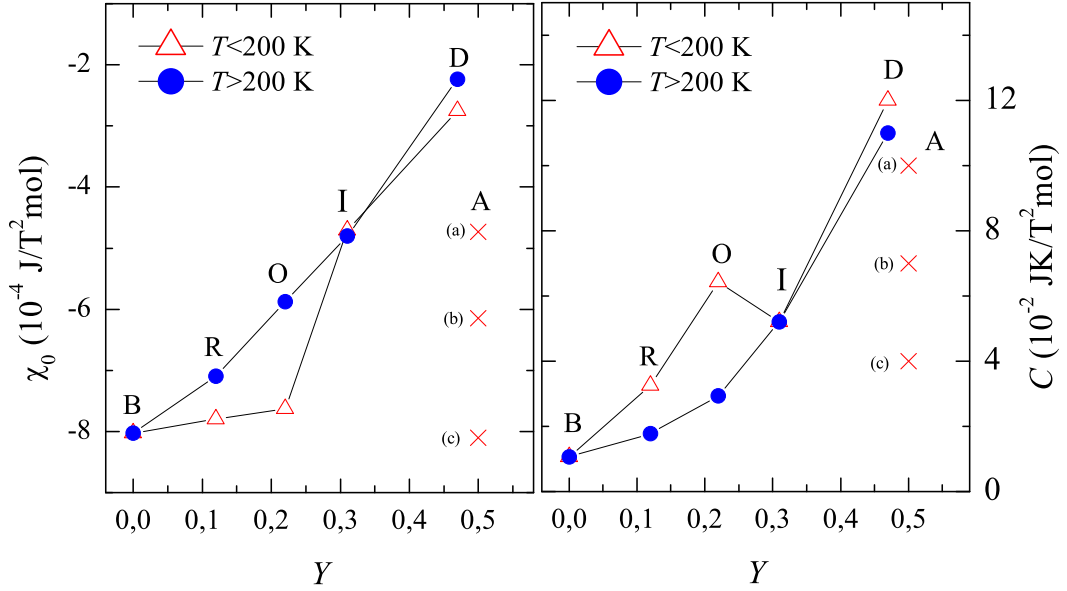


Slika 6.27: Slika ovisnosti  $T\chi_m$  o  $T$ , za uzorake D, I, O, R i B u temperaturnom području od 10 K do 300 K i magnetskom polju od 2 T. Krivulje su odvojene na dvije slike zbog jasnoće prikaza. Pune linije dobivene su linearnom prilagodbom na mjerene podatke. Uzorci D, O i R pokazuju drugačije nagibe na visokim i niskim temperaturama, što je označeno pravcima. Isprekidana linija odvaja dijamagnetsko od paramagnetskog područja.

Odnosi vrijednosti parametara  $\chi_0$  i  $C$  za dva razmatrana temperaturna područja prikazani su na slici 6.28. Punim simbolima prikazane su vrijednosti parametara za temperature  $T < 200$  K, dok prazni simboli prikazuju vrijednosti za temperature  $T > 200$  K. Visokotemperaturne vrijednosti parametara  $\chi_0$  i  $C$  pokazuju monotoni rast s  $Y$ , dok niskotemperaturne ne pokazuju. Naime, u slučaju niskih temperatura uzorak I ( $Y=0.31$ ) pokazuje nagli porast parametra  $\chi_0$  te u isto vrijeme pad vrijednosti parametra  $C$ , što se ne primjećuje u visokotemperaturnom području. U slučaju transportnih mjerenja, kod stupnja dopiranja  $Y \approx 0.3$ , također je pronađena (kao što je već spomenuto) promjena u niskotemperaturnoj vrijednosti parametra  $\alpha$ . U sedmom poglavlju pokušat će se povezati promjene u transportnim mjerenjima i magnetskim mjerenjima koje se događaju na istim stupnjevima dopiranja (uzorak I), odnosno temperaturama (slučaj uzorka A). Na slici 6.28 su dodatno prikazane (oznake  $\times$ ) i vrijednosti za uzorak A dobivene prema



temperaturnim područjima naznačenih na slici 6.26. Vrijednosti su prikazane zbog usporedbe s ostalim uzorcima.



Slika 6.28: Vrijednosti parametara  $\chi_0$  (lijevo) i  $C$  (desno) za temperaturna područja  $T < 200 \text{ K}$  (prazni simboli) i  $T > 200 \text{ K}$  (puni simboli). Oznakama  $\times$  naznačene su i vrijednosti promatranih parametara za uzorak A prema temperaturnim područjima: (a) 30-130 K, (b) 130-190 K te (c) 190-300 K. Uzorak I za niskotemperaturne vrijednosti pokazuje nagli porast u  $\chi_0$  te istodobni pad vrijednosti parametra  $C$ .

#### 6.5.4 Analiza parametara $C$ i $\chi_0$

Sljedeći korak u prezentaciji  $\chi_m(T)$  je analiza parametara  $C$  i  $\chi_0$ . Kao što je spomenuto u teorijskom uvodu, parametar  $C$  nosi informaciju o broju lokaliziranih magnetskih momenata u slučaju Curieove susceptibilnosti. Ukoliko pretpostavimo da svi lokalizirani magnetski momenti potječu samo od lokaliziranih spinova s  $J=S=1/2$ , konstanta  $C$  je oblika:

$$C = N_C \mu_B^2 / k_B, \quad (6.14)$$

gdje je  $N_C$  efektivni broj lokaliziranih magnetskih momenata (odnosno spinova  $S=1/2$ ),  $k_B$  je Boltzmannova konstanta i  $\mu_B$  je Bohrov magneton. Pretpostavka da svi lokalizirani momenti potječu od spina  $1/2$  je plauzibilna jer

dopiranjem na iminskom N atomu nastaje jedan nespareni elektron (slobodni radikal). Ukoliko postoje ioni s većim efektivnim magnetskim momentom (nečistoće), njihov broj je vrlo mali, a stoga i zanemariv. Dobivene vrijednosti za  $N_C$  prikazane su u tablici 6.4. U slučaju uzorka A ( $Y=0.5$ ) je vidljivo da na niskim temperaturama (područje 30-140 K) jedan lokalizirani moment dolazi na 40 parova benzenskih prstenova, odnosno da efektivno svaki četrdeseti monomer sadrži jedan lokalizirani magnetski moment. Porastom temperature taj broj pada na svaki 55. monomer (područje 140-200 K), dok u području visokih temperatura (200-300 K) efektivno svaki stoti monomer sadrži lokalizirani magnetski moment. Kao što je već spomenuto u tekstu, dopiranjem se na svaki monomer (dva benzenska prstena) dodaje jedan nespareni spin, iz čega je vidljivo da samo mali dio nesparenih spinova koji se dopiranjem dodaju na iminske N atome doprinose susceptibilnosti kao lokalizirani magnetski momenti. Usporedimo li uzorke A ( $Y=0.5$ ) i D ( $Y=0.47$ ) (vidi tablicu 6.4), vidimo da su uzorci sličnog stupnja dopiranja, ali uzorak D pokazuje znatno veće vrijednosti parametra  $C$ , odnosno  $N_C$ , pogotovo u području visokih temperatura. U navedenom području u slučaju uzorka D svaki 35. monomer sadrži lokalizirani magnetski moment, dok u slučaju uzorka A, kao što je već spomenuto, svaki stoti. Razlika se može pripisati različitom stupnju nereda u uzorcima. Prema tome uzorak D posjeduje jači nered, posljedica čega je više lokaliziranih magnetskih momenata nego u slučaju uzorka A. Jednaki zaključak je dobiven i iz transportnih mjerenja jer uzorak A pokazuje znatno veću provodnost od uzorka D, a razlika je pripisana većem stupnju nereda u uzorku D. Važno je još izdvojiti uzorak B stupnja dopiranja  $Y=0.0$ . Navedeni uzorak pokazuje vrijednost  $N_C = 0.003$ , što se može pripisati magnetskim nečistoćama ili rezidualnom kloru koji se nije uspio maknuti korištenim postupkom pripreme uzorka. Za ostale uzorke  $N_C$  se smanjuje s padom  $Y$  kao što je i očekivano.

Parametar  $\chi_0$  opisuje temperaturno neovisan doprinos  $\chi_m(T)$  i konstantan je unutar gore navedenih temperaturnih područja.  $\chi_0$  se sastoji od atomskog/ionskog dijamagnetskog doprinosa, kojeg ćemo označavati s  $\chi_{\text{dija}}$  i temperaturno neovisnog paramagnetskog doprinosa, kojeg ćemo označavati s  $\chi_P$ . Iz analize  $\chi_0$  želimo proučiti kako se  $\chi_P$  mijenja s  $Y$  i temperaturnim područjima, stoga se od njega mora oduzeti  $\chi_{\text{dija}}$  doprinos.

Kao i u tekstu gore, prvo će biti analiziran uzorak A. Atomske dijamagnetske doprinose za uzorak A izračunat je na temelju elementne analize, čime je uključen i atomski dijamagnetski doprinos kisika, korištenjem Pascalovih konstanti i korekcija za konstitutivne kemijske veze.[95] Dobivena vrijednost iznosi  $\chi_{\text{dija}}^A = -1.43 \times 10^{-3} \text{ J/T}^2\text{mol}$ . Ukoliko se atomski dijamagnetski doprinos odredi prema teorijskoj stehiometrijskoj kemijskoj formuli, dobiva se vrijednost od  $-1.38 \times 10^{-3} \text{ J/T}^2\text{mol}$ , što je jednak rezultat do na nekoliko

postotaka. Oduzimanjem atomskog dij magnetskog doprinosa od eksperimentalno dobivene vrijednosti  $\chi_0^A$  dobiva se da paramagnetski doprinos čiji se iznos po temperaturnim područjima kreće od  $\chi_P^A = 6.15 \times 10^{-4}$  J/T<sup>2</sup>mol, preko  $8.16 \times 10^{-4}$  J/T<sup>2</sup>mol, do  $9.57 \times 10^{-4}$  J/T<sup>2</sup>mol porastom temperature. Dobivene vrijednosti su dodatno prikazane u tablici 6.4.

Prije nego što se krene na analizu ostalih uzoraka, potrebno je analizirati uzorak B ( $Y=0.0$ ). Za uzorak B dobiveno je  $\chi_0^B = -8.03 \times 10^{-4}$  J/T<sup>2</sup>mol u cijelom mjerenom temperaturnom području. Atomski dij magnetski doprinos uzorka B određen na temelju elementne analize uz korištenje Pascalovih konstanti iznosi  $\chi_{\text{dija}}^B = -9.82 \times 10^{-4}$  J/T<sup>2</sup>mol. Usporedbom eksperimentalno dobivene vrijednosti  $\chi_0^B$  i teorijski izračunate vrijednosti za dij magnetski doprinos vidi se neslaganje, odnosno susceptibilnost uzorka B pokazuje temperaturno neovisan paramagnetski doprinos koji ne bi trebao postojati jer uzorak nije dopiran. Navedeno neslaganje je već komentirana u dijelu izlaganja gdje se promatrala  $\chi_{RT}$  i pripisana je posljedici interakcije spinskih parova.[90] U našem nas istraživanju zanima samo doprinos susceptibilnosti koji dolazi dopiranjem, odnosno doprinos susceptinilnosti od nesparenih spinova na iminskom N atomu. Stoga ćemo od vrijednosti  $\chi_0$  za uzorke D, I, O i R oduzimati  $\chi_0^B$  korigiranu za dij magnetski doprinos Cl iona kako bismo dobili temperaturno neovisan paramagnetski doprinos koji je posljedica dopiranja. Drugim riječima  $\chi_0^B$  je uzeta kao bazna dij magnetska susceptibilnost od koje su izračunate vrijednosti  $\chi_{\text{dija}}$  za ostale uzorke D do O. Dobivene vrijednosti dij magnetskih susceptibilnosti za promatrane uzorke zajedno s pripadnim  $\chi_P$  prikazane su u tablici 6.4. Parametar  $\chi_P$  ima jednaku ovisnost o  $Y$  na visokim i niskim temperaturama kao i  $\chi_0$ , ali s razlikom što je  $\chi_P^A$  veća od  $\chi_P^D$  na visokim temperaturama.

Postojanje  $\chi_P$  je rezultat koji je izronio nekoliko različitih fizikalnih modela koji opisuju njegovo postojanje.[61, 96, 73, 74, 97] Najčešće se  $\chi_P$  povezuje s Paulijevom susceptibilnošću [9, 61, 96, 98] i izražava preko gustoće stanja na Fermijevom nivou ( $N(E_F)$ ), ali postoje i alternativni pristupi gdje se  $\chi_P$  objašnjava preko polaronskih i bipolaronskih stanja.[73, 99] Stanja na Fermijevom nivou nisu nužno proširena stanja kao u metalima, nego mogu biti lokalizirana stanja.[9] U modelu “metalnih zrna” [61, 98] (nehomogeni nered)  $N(E_F)$  je povezan s gustoćom stanja unutar “metalnog zrna” [96], dok u slučaju homogenog nereda (Andersonov model lokalizacije)  $N(E_F)$  daje gustoću stanja oko Fermijeve energije koja su lokalizirana.[74, 97] Zato, u modelu “metalnih zrna” gustoća stanja dobivena iz magnetskih mjerenja  $N(E_F)$  nije ista kao i transportna gustoća stanja  $g(E_F)$ . [96] Korištenjem relacije:

$$N(E_F) = \chi_P / \mu_B^2 \tag{6.15}$$

dobivene su vrijednosti za gustoću stanja na Fermijevom nivou i prikazane

Uzorak	Područje K	$\chi_0$ $\times 10^{-4}$ J/T <sup>2</sup> mol	C JK/T <sup>2</sup> mol	$\chi_{\text{dija}}$ $\times 10^{-3}$ J/T <sup>2</sup> mol	$\chi_P$ $\times 10^{-4}$ J/T <sup>2</sup> mol	$N(E_F)$ 1/eV mer	$N_C$ 1/mer
A	30-140	-8.15	0.1	-1.43	6.15	1.9	0.027
	140-200	-6.14	0.07	-1.43	8.16	2.52	0.018
	200-300	-4.73	0.04	-1.43	9.57	2.96	0.0106
B	10-300	-8.03	0.01	-0.803	0.0	0.0	0.003
D	30-200	-2.85	0.12	-1.03	7.45	2.31	0.032
	200-300	-2.08	0.1	-1.03	8.22	2.54	0.028
I	30-200	-4.71	0.05	-0.966	4.95	1.53	0.014
	200-300	-4.80	0.05	-0.966	4.86	1.51	0.014
O	10-200	-7.63	0.064	-0.92	1.56	0.48	0.017
	200-300	-5.87	0.03	-0.92	3.31	1.02	0.008
R	10-200	-7.79	0.033	-0.866	0.866	0.27	0.009
	200-300	-7.09	0.018	-0.866	1.57	0.48	0.005

Tablica 6.4: Tabelirane vrijednosti parametara  $\chi_0$  i  $C$  te parametara izvedenih iz njih. Vrijednosti parametara  $\chi_0$  i  $C$  dobivene su iz  $\chi_m(T)$ . Značenje ostalih oznaka je sljedeće:  $\chi_{\text{dija}}$  je dij magnetska susceptibilnost,  $\chi_P$  temperaturno neovisan paramagnetski doprinos susceptibilnosti,  $N(E_F) = \chi_P/\mu_B^2$  izražen u broju stanja po meru emeraldinske soli (mer), odnosno dva benzenova prstena,  $N_C$  broj lokaliziranih magnetskih momenata u slučaju  $J = S = 1/2$  izražen po dva benzenska prstena. Jedinica mol je izražena po dva benzenova prstena.

u tablici 6.4. Dobivene vrijednosti su u skladu s vrijednostima dobivenih od strane drugih autora.[93, 100]

Na kraju prezentacije podataka dobivenih magnetskim mjerenjima analizirao bih temperaturno inducirane prijelaze u  $\chi_m(T)$ . Analiziranjem parametra  $\chi_P$  i  $C$ , odnosno njihovih razlika  $\Delta\chi_P$  i  $\Delta C$  na temperaturama prijelaza (uzorak A  $\sim 140$  K i  $\sim 190$  K, uzorak D  $\sim 200$  K itd.) uočava se povezanost:

$$\Delta\chi_P \approx \Delta\chi_C \Big|_{T^*} = \Delta C/T^* \quad (6.16)$$

gdje  $T^*$  označava temperaturu prijelaza, odnosno za koliki iznos poraste  $\chi_P$ , za jednak iznos padne vrijednost parametar  $\chi_C(T^*)$  i obrnuto. Promatrana relacija sugerira postojanje “prelijevanja” spinova između dva doprinosa. Spinovi koji su “nestali” u Curievom doprinosu pojave se u  $\chi_P$ , odnosno u Paulijevom tipu susceptibilnosti.

# Poglavlje 7

## Rasprava

Naglasak rasprave bit će stavljen na razumijevanje rezultata dobivenih temperaturno ovisnim električnim transportnim mjerenjima i statičkim magnetskim mjerenjima te razumijevanje veze među njima. Eksperimentalni rezultati dobiveni elementnom analizom i rentgenskom difrakcijom služe kao pomoćni rezultati za definiranje (karakterizaciju) sustava i njegovo bolje razumijevanje. U prvom dijelu rasprave ukratko će ponovo biti opisani dobiveni eksperimentalni rezultati. Zatim će rezultati ukratko biti komentirani u svjetlu teorijskih transportnih modela koji se često koriste za opisivanje vodljivih polimera, a nisu se pokazali dobri za opisivanje dobivenih eksperimentalnih rezultata te će biti navedeno zašto su ti teorijski modeli eliminirani. Glavnina rasprave će biti usredotočena na potvrdu primjenjivosti i analizu eksperimentalnih podataka pomoću FTS-VRH modela. FTS-VRH je relativno novi teorijski model u porodici VRH modela i njegova primjenjivost na vodljive polimere još nije istražena.

Prije nego što krenemo u raspravu eksperimentalnih rezultata, ukratko ću ponovo nabrojati sve dobivene rezultate zbog lakšeg praćenja. Analizirana su električna (i magnetska) transportna te statička magnetska svojstva uzoraka PANI-HCl. Promatrana je serija od sedamnaest uzoraka kontroliranog stupnja dopiranja, od nedopiranog uzorka (uzorak B,  $Y=0.0$ ) do maksimalno dopiranog uzorka (uzorak C,  $Y=0.5$ ). Pored njih promatran je i uzorak koji je dobiven izravno iz sinteze (uzorak A,  $Y=0.5$ ). Uzorak A je maksimalno dopiran i poslužio je za usporedbu s uzorcima koji su prošli proces kontroliranog dopiranja. Pod pojmom kontroliranog dopiranja misli se na proces u kojem je polazni materijal (od kojeg je napravljen uzorak A) dedopiran u amonijevoj lužini te ponovo kontrolirano dopiran u vodenoj otopini HCl.

Iz električnih transportnih mjerenja je dobiven dobro poznati rezultat [27] da se  $\sigma_{RT}$  (provodnost na sobnoj temperaturi) mijenja za oko deset redova veličine, u našem slučaju od  $< 10^{-8}$  S/m za nedopiran uzorak (uzorak B)

do 102 S/m za maksimalno dopiran uzorak (uzorak C). Uzorak A pokazuje provodnost od 330 S/m, što je veća provodnost od maksimalno dopiranog uzorka (uzorak C) koji je podvrgnut kontroliranom dopiranju. Temperaturna mjerenja električne provodnosti su pokazala da se padom temperature  $\sigma(T)$  svih uzoraka smanjuje.  $\sigma(T)$  može se opisati izrazom  $\ln \sigma(T) \propto -(T_{0,\alpha}/T)^\alpha$ , gdje parametar  $\alpha$  poprima vrijednosti od oko 0.4 za uzorke A ( $Y=0.50$ ) i C ( $Y=0.5$ ) do K ( $Y=0.29$ ) te vrijednost od oko 0.5 za uzorke L ( $Y=0.26$ ) do S ( $Y=0.1$ ) u niskotemperaturnom području ( $< 140$  K za uzorak A i  $< 200$  K za ostale uzorke). U visokotemperaturnom području ( $> 200$  K) parametar  $\alpha$  mijenja svoju vrijednost na sljedeći način. Za jako dopirane uzorke (A, C i D ( $Y=0.47$ ))  $\alpha$  s vrijednosti 0.4 prelazi u  $\alpha=1$  (odnosno  $\sim 0.6$  za uzorke C i D), dok za uzorke slabijeg stupnja dopiranja (uzorci E ( $Y=0.42$ ) do S)  $\alpha$  prelazi s vrijednosti 0.4, odnosno 0.5 na vrijednost  $\alpha=0.25$ .

Mjerenjem  $\sigma(T, B)$  u vanjskom magnetskom polju do 7 T utvrđeno je da se električna provodnost smanjuje porastom magnetskog polja (negativna magnetoprovodnost). Efekt smanjenja električne provodnosti je vrlo slab, manji od 1% na 7 T, što sugerira malu duljinu lokalizacije i kvadratne je ovisnosti o  $B$ .

Statička magnetska mjerenja pokazuju da se  $\chi_m(T)$  može prikazati kao suma dijamagnetske susceptibilnosti, temperaturno neovisne paramagnetske susceptibilnosti (Paulijev tip susceptibilnosti)  $\chi_P$  i Curijevog tipa susceptibilnosti  $C/T$ . Cilj magnetskih mjerenja je dobivanje informacija o magnetskom odzivu  $\pi$ -elektronskog podsistema koji je odgovoran za električnu vodljivost. Parametri  $C$  i  $\chi_P$  poprimaju drugačije vrijednosti u visokotemperaturnom i niskotemperaturnom području. Analizom promjene navedenih parametara dolazi se do zaključka da postoji "prelijevanje" spinova iz Curijevog doprinosa u Paulijev tip doprinosa susceptibilnosti porastom temperature i obrnuto, padom temperature. Nadalje, dobiveno je da Curijeva konstanta  $C$  ne raste monotono s povećanjem  $Y$  (kao što je očekivano), nego se na  $Y \approx 0.3$  njena vrijednost smanji, dok u isto vrijeme vrijednost parametra  $\chi_P$  naglije poraste. Važno je naglasiti da se uočene temperaturne promjene u parametrima  $C$  i  $\chi_P$  podudaraju s promjenama uočanim u parametru  $\alpha$  kod transportnih mjerenja  $\sigma(T)$ . Nadalje, promjena u navedenim parametrima  $C$  i  $\chi_P$  u okolini  $Y \approx 0.3$  se podudaraju s promjenom u vrijednosti parametra  $\alpha$ . Elementnom analizom određen je stupanj dopiranja uzoraka, dok je difrakcijom rentgenskih zraka ukazano da dolazi do izravnavanja lanaca povećanjem stupnja dopiranja.

Izlaganjem emeraldinske baze polianilina kiselinom dolazi do protonacije iminskih N atoma (što se naziva dopiranjem) i stvaranja vodljive emeraldinske soli polianilina. Dopiranjem polianilina s HCl dolazi do izolator-vodič prijelaza.[27] Kako je prijelaz posljedica dopiranja, on je kontinuiran i nema

karakteristika faznog prijelaza. Mijenjanjem stupnja dopiranja  $Y$  od nedopiranog do maksimalno dopiranog uzorka, u našem slučaju  $\sigma_{RT}$  pokriva područje od oko deset redova veličine.[101] Dopiranjem dolazi do unutarnje redoks reakcije kojom se na svakom iminskom N atomu stvara jedan nespareni elektron (slobodni radikal), a time i spin u  $\pi$ -orbitali.[102] Kako i u slučaju konstitutivnih C atoma postoji samo jedan elektron u  $\pi$ -orbitali, tuneliranjem između njih trebala bi nastati  $\pi$ -vrpca metalnog karaktera.[103] Naravno, to vrijedi ukoliko polimerni lanac ne bi posjedovao nered koji narušava periodičnost i "pretvara" delokalizirana stanja u lokalizirana stanja. U čisto jednodimezionalnom sustavu i najmanje prisustvo nereda rezultira pojavom lokaliziranih stanja.[104] Zbog pojave lokaliziranih stanja sustav je izolator, premda postoji konačna gustoća stanja oko Fermijeve energije. Zbog toga neuređeni sustavi nisu izolatori u klasičnom smislu riječi u kojem postoji energijski procjep između vodljive i valentne vrpce. Povećanjem stupnja dopiranja raste i broj elektrona u sustavu, a čime se povećava i  $\sigma_{RT}$ . Morfološki gledano, polianilin se sastoji od skupa jednodimenzionalnih lanaca u kojima postoji nered. Polimerni lanci nisu čisto jednodimenzionalni sustavi zato što postoji mogućnost tuneliranja između lanaca. Ovisno o jačini tuneliranja, sustav će biti kvazi-jednodimenzionalan (kvazi-1D) ili trodimenzionalan (3D). Ukoliko je međulančano vezanje dovoljno jako i lanci su lokalno uređeni, sustav može (lokalno) izbjeći lokalizaciju te stanja mogu postati delokalizirana, odnosno mogu se pojaviti metalna zrna.[58] Protu-ioni dopanda koji su ionski vezani naaminski kation N atoma (u našem slučaju  $Cl^-$ ) sudjeluju u vezanju lanaca tako što lokalno povećavaju vjerojatnost tuneliranja i time mogu utjecati na dimenzionalnost sustava.[62]

Iako je polianilin već istraživani više od dvadeset godina i postao je "model polimer" za vodljive polimere, [58] još uvijek nisu riješene bitne nedoumice vezane uz vrstu nereda, dimenzionalnosti transporta te vrste nosioca naboja, odnosno, je li je nered homogen ili nehomogen [105]. To pak povlači primjenjivost modela preskoka između lokaliziranih stanja, odnosno modela tuneliranja između "metalnih" (vodljivih) zrna, respektativno. Nadalje, u slučaju homogenog nereda postoji dodatna kontroverza je li je sustav kvazi-1D ili 3D.[105] Uzrok navedenih nedoumica leži u tome što je najčešće istraživani samo potpuno dopirani polianilin, a u većini slučajeva njegova temperaturna ovisnost električne provodnosti slijedi oblik  $\ln \sigma \propto -(T_0/T)^{-1/2}$ . Navedenu temperaturnu ovisnost predviđa cjeli niz teorijskih modela kvazi-1D-VRH [58, 98, 106], ES-VRH [44] te modela temeljenih na modelu metalnih zrna [61, 62, 79, 96]. Nadalje, sljedeći rezultati koji su uveli dodatnu nedoumicu je temperaturno neovisna paramagnetska susceptibilnost  $\chi_P$  i pojava uređenja polimernih lanaca dopiranjem.[107] Navedeni rezultati doživljavaju se od široke skupine autora kao dokaz postojanja metalne faze u polianilinu,



tj. “metalnih zrna” u kojima su elektroni delokalizirani, iako se konačna vrijednost  $\chi_P$  može objasniti bez uvođenja metalnih zrna.[9, 62] Kao primjer možemo navesti da konačnu vrijednost  $\chi_P$  pokazuju sustavi koji su potpuno amorfni; PANI-BF<sub>3</sub> [108] i PANI-DBSA [94]. U tim sistemima zbog nereda nosioci naboja ne mogu postati 3D delokalizirani i model metalnih zrna nije primjenjiv za opisivanje konačne vrijednosti  $\chi_P$ .

Naši eksperimentalni rezultati favoriziraju 3D sustav s homogenim neredom, gdje su stanja oko Fermijeve energije lokalizirana te se transport naboja odvija fononski potpomognutim preskocima između tih lokaliziranih stanja. Prije nego što se krene u usporedbu mjerenih rezultata i 3D FTS-VRH modela koji je pokazao najbolje slaganje s dobivenim rezultatima, biti će prikazan kratak osvrt na uobičajene modele opisa transportnih i magnetskih svojstava polianilina te navesti zašto ti modeli nisu primjenjivi na naše eksperimentalne rezultate i zašto su eliminirani. Kao što je već spomenuto, postoji više slika koje se temelje na modelu postojanja metalnih zrna. U modelu kojeg je razvio Sheng [61, 63, 109] metalni otoci razdvojeni su izolatorskim barijerama, a transport naboja odvija se preskocima (tuneliranjem) između zrna. U slučaju polimera metalni otoci predstavljaju uređene polimerne lance s 3D delokaliziranim nosiocima naboja, dok izolatorski dio predstavljaju nedopirani lanci s amorfnom morfologijom. Da bi navedeni model bio primjenjiv, nužno je postojanje nehomogenog dopiranja, što znači da određeni dio lanaca mora ostati nedopiran. Ovdje nastupa problem kod potpunog dopiranja jer su svi iminski N atomi dopirani, stoga nije jasno što bi činilo izolatorske barijere. Nadalje, da bi se objasnila temperaturna ovisnost  $\ln \sigma \propto -(T_0/T)^{1/2}$  potrebna je velika disperzija u veličini zrna te da veličina metalnih zrna i širina izolatorskih barijera nisu statistički neovisne, [110] što su vrlo restriktivni zahtjevi. Ukoliko ti uvjeti nisu ispunjeni, model daje temperaturnu ovisnost oblika  $\ln \sigma \propto -[T'_0/(T_1 + T)]$ , gdje su  $T'_0$  i  $T_1$  parametri određeni širinom izolatorskih barijera, što nadalje daje da se parametar  $\alpha$ , odnosno nagib pravca u ovisnosti  $\log W$  o  $\log T$  mora kontinuirano mijenjati od vrijednosti 1 do vrijednosti 0 snižavanjem temperature ( $W$  je logaritamska derivacija  $\sigma(T)$ ), [79] što nije uočeno u slučaju naših eksperimentalnih rezultata. U Zuppirolijevom modelu [62, 73, 79] koji je temeljen na modelu metalnih zrna, transport naboja se odvija preskocima (tuneliranjem) između polaronskih zrna. Da bi se dobila vrijednost  $\alpha = 1/2$  mora postojati nehomogeno dopiranje, a veličina polaronskih zrna i širina izolatorskog dijela moraju biti korelirane.[62] Manipulacijom s distribucijom veličine zrna Zuppirolijev model daje vrijednosti  $\alpha$  između 0.5 i 0.25.[79, 111] U ovome modelu zapravo nema stvaranja metalnih zrna, a pojava konačne vrijednosti  $\chi_P$  objašnjena je preko polaronskih/bipolaronskih stanja.[73] Promatrani model ne može objasniti dobivene temperaturno inducirane promjene u parame-

tru  $\alpha$ . Wang i suradnici [58] razvili su kvazi-1D-VRH model transporta u kojem polimerni lanci tvore uređena područja (metalne otoke) u kojima su nosioci naboja delokalizirani. Uređena područja su povezana područjima u kojima su lanci distorzirani (amorfni). U uređenim područjima nosioci naboja izbjegavaju lokalizaciju zbog međulančanog vezanja, a veličina područja odgovara područjima uređenja koja se dobivaju iz analize širine Braggovih maksimuma.[98] Električna provodnost  $\sigma(T)$  određena je transportom u međudomenskom području, stoga je transport naboja opisana kvazi-1D-VRH modelom, odnosno transport između dva “metalna otoka” odvija se preko polimernih lanaca koji povezuju te otoke, a transport u njima je kvazi-1D-VRH. Za razliku od gore navedenih modela, ovdje uređena područja nisu okružena izolatorskim barijerama, nego neuređenim, ali i dalje vodljivim lancima. Međudomensko područje isto tako određuje ovisnost provodnosti o električnom polju  $\sigma(E, T)$  i termosnagu  $S(T)$ . [58, 98] Ovaj model ne može opisati niti  $\alpha = 2/5(0.4)$ , niti temperaturno inducirane promjene u  $\alpha$ .

Za razliku od modela koji su temeljeni na nehomogenom neredu, modeli koji su temeljeni na homogenom neredu mogu opisati dobivenu vrijednost  $\alpha = 2/5$  i temperaturno inducirane promjene u  $\alpha$ . Promjene u parametru  $\alpha$  s promjenom temperature nisu uopće rijetke i uočene su u polianilinu [88] i drugim polimernim sustavima.[80, 112]

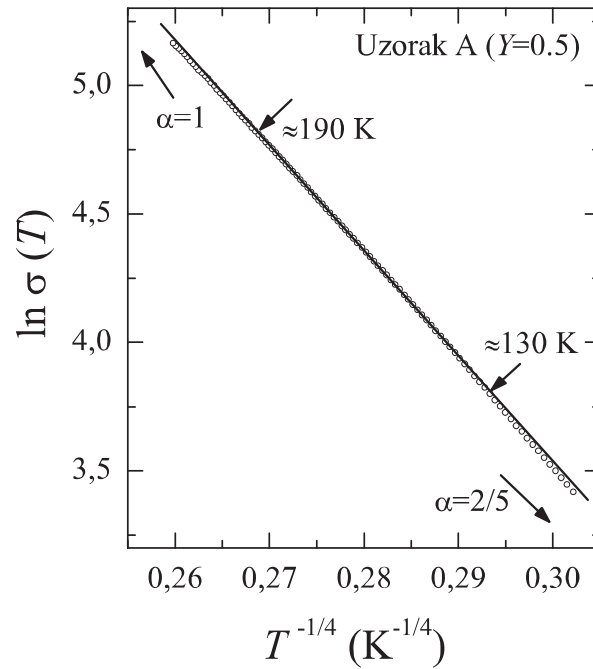
Teorijski model koji se pokazao najprikladnijim za opisivanje  $\sigma(T)$  (daje najbolje slaganje s eksperimentalnim rezultatima) je 3D FTS-VRH model<sup>1</sup>. Model promatra 3D mrežu kvazi-1D lanaca u kojima Coulombova interakcija nije zasjenjena. Model daje nemonotonu ovisnost  $\sigma$  o temperaturi i stupnju nereda u sustavu. Prije početka usporedbe predviđanja modela i eksperimentalnih podataka potrebno je provjeriti ekvivalentnost između mikroskopskih postavki modela i našeg istraživanog sustava da se uvjerimo je li model uopće primjenjiv. U FTS-VRH modelu, kao i općenito u slučajevima kvazi-1D-VRH modela, sustav je građen od paralelnih 1D lanaca. Matrični elementi tuneliranja se razlikuju uzduž lanca  $t_{||}$  i okomito na lanac  $t_{\perp}$ , pri čemu vrijedi  $t_{||} \gg t_{\perp}$ , što pak povlači  $\xi_{||} \gg \xi_{\perp}$ . Nadalje, to daje neizotropnost dielektrične konstante, a time i neizotropnost dugodosežne Coulombove interakcije. Ako  $\xi_{\perp}$  nije zanemarivo mali spram  $\xi_{||}$ , VRH transport će imati 3D karakter. Nered je u modelu parametriziran pomoću srednje udaljenosti između defekata  $L \propto 1/Na_{\perp}$ , gdje je  $N$  koncentracija defekata (nečistoća) te  $a_{\perp}$  udaljenost između lanaca. Udaljenost između lanaca polianilina kreće se oko 0.1 nm.[113] Parametar  $L$  ne može se odrediti eksperimentalnim putem, ali se iz podataka rentgenske difrakcije može vidjeti njegova tendencija pro-

---

<sup>1</sup>Fogler-Teber-Shklovskii model preskoka promjenjivog dosega, model je opisan u odjeljku 3.2.6

mjene da povećavanjem stupnja dopiranja dolazi do uređivanja lanaca, što povlači manju količinu strukturalnog nereda te smanjenje  $L$ . Na mjestima gdje je polimerni lanac savijen dolazi do lokalne promjene  $t_{\perp}$  pa se to može promatrati kao strukturalni nered. Stoga naš stvarni uzorak koji je načinjen od isprepletenih lanaca možemo efektivno promatrati s razine elektrona kao sustav ravnih lanaca s jakim neredom. Sljedeći bitan parametar je  $L_s$ , odnosno duljina distorzije elektronskog sustava oko nečistoće. Ovaj parametar se također ne može procijeniti, ali se može pretpostaviti da se gotovo ne mijenja sa stupnjem dopiranja jer je  $L_s \propto a_{\perp}$ . Kao što je već spomenuto, FTS-VRH model promatra  $\sigma$  u ovisnosti o temperaturi i stupnju nereda  $L$ . U vodljivim uzorcima PANI-HCl promjenom stupnja dopiranja ne mijenja se samo stupanj nereda nego i broj elektrona u  $\pi$ -elektronskom sustavu. Stoga nije realno očekivati da će postojati slaganje sa svim predviđanjima modela, ali glavni rezultati modela kao što su  $\alpha = 1/2, 2/5, 1/4$  i  $1$  i temperaturno inducirani prijelazi među njima trebali bi i dalje vrijediti. Za sve mjerene uzorke vrijedi  $T \ll T_0$  (vrijednosti parametra  $T_0$  dane su u tablici 6.3), čime je ispunjen nužan uvjet za primjenu VRH modela.

Električna provodnost uzorka A ( $Y=0.5$ ) za temperature  $T \lesssim 130$  K opisana je s  $\ln \sigma \propto -(T_{0,2/5}/T)^{2/5}$ , dok za temperature  $T \gtrsim 190$  K transport postaje aktivacijskog oblika;  $\ln \sigma \propto -(T_{0,1}/T)$ . Vrijednosti parametra  $\alpha = 2/5$  na niskim temperaturama i prijelaz u  $\alpha = 1$  za visoke temperature u skladu je s 3D FTS-VRH modelom. Prema modelu, u području niskim temperaturama na provodnost jako utječe osiromašenjem u gustoći stanja jednočestičnih pobuđenja, odnosno mekim Coulombovim procjepom oblika  $g(E) = g_0 |E - E_F| / \Delta_C$  i širine  $2\Delta_C$ , gdje je s  $g_0$  označena "gola" gustoća stanja (u slučaju kad je Coulombova interakcija potpuno zasjenjena). Gustoća stanja daje linearno ponašanje zbog pojave anizotropije u Coulombovom potencijalu koji nije eksponencijalno mali samo u smjeru koji se gotovo poklapa sa smjerom pružanja lanca. Prema difraktogramu uzorak A ( $Y=0.5$ ) je najviše uređen od svih istraživanih uzoraka, stoga posjeduje najmanje strukturalnog nereda. Parametar  $L$  za taj uzorak trebao biti najveći, a uzorak bi trebao ležati s desne strane u FTS faznom dijagramu (vidi sliku 3.10). U visokotemperaturnom slučaju VRH mehanizam vođenja je zamijenjen vođenjem preskocima između prvih susjeda (*nearest-neighbour hopping*), dugodosežna Coulombova interakcija je potpuno zasjenjena, a  $\sigma(T)$  je aktivacijskog oblika. Za temperaturno područje između  $\alpha = 2/5$  i  $1$  provodnost nije bila analizirana u šestom poglavlju zbog uskoće temperaturnog intervala od 60 K i velike nepouzdanosti koju je davala metoda logaritamske derivacije  $W(T)$  u tom području. Sljedeći sada FTS-VRH model,  $\alpha = 2/5$  porastom temperature mora prijeći u  $\alpha = 1/4$ . Prijelaz u  $1/4$  režim nije neobičan za sisteme koji imaju "meki" Coulombov procjep.[44, 80, 88, 112, 114] Prijelaz



Slika 7.1: Ovisnost  $\ln \sigma(T)$  o  $T^{-1/4}$  za uzorak A ( $Y=0.5$ ). Uzorak pokazuje zadovoljavajuću linearnost, iako je temperaturno područje u kojem se gleda provodnost mala. S lijeve i desne strane promatranog intervala dolazi do devijacije od pravca koji je dobiven linearnom prilagodbom na podatke unutar temperaturnog intervala (140-190 K). Veličina ispod prirodnog logaritma je izražena u S/m.

se događa kada energijski interval oko  $E_F$  unutar kojeg stanja sudjeluju u VRH transportu preraste širinu procjepa  $2\Delta_C$ . Slika 7.1 prikazuje uzorak A u promatranome temperaturnom intervalu (od 140 K do 190 K) u ovisnosti  $\ln \sigma(T)$  o  $T^{-1/4}$ .  $\sigma(T)$  pokazuje linearnost u danoj ovisnosti, a na granicama intervala dolazi do njezinog odstupanja.

Određivanjem vrijednosti parametara  $T_{0,\alpha}$  iz nagiba pravca u skalama  $\ln \sigma(T)$  o  $T^{-\alpha}$ , gdje su  $\alpha = 2/5, 1/4$  i  $1$  može se odrediti informacija o širini energijskog intervala  $|\epsilon|$  oko Fermijevog nivoa unutar kojeg stanja sudjeluju u VRH transportu. Navedena širina energijskog intervala dana je izrazom:[59, 101]

$$|\epsilon|_{\alpha} \approx \alpha \frac{k_B T}{e} \left( \frac{T_{0,\alpha}}{T} \right)^{\alpha}. \quad (7.1)$$

Uvrštavanjem pripadnih vrijednosti,  $T_{0,2/5} = 2.5 \times 10^4$  K,  $T_{0,1/4} = 3 \times 10^6$  K i  $T_{0,1} = 530$  K mogu se odrediti širine energijskih intervala na temperaturama

prijelaza. Na prvom prijelazu,  $T^* = 140$  K, se dobiva  $|\epsilon|_{2/5, T^*} \approx 0.04$  eV te  $|\epsilon|_{1/4, T^*} \approx 0.037$  eV, dok se na drugom prijelazu,  $T^* = 190$  K, dobiva  $|\epsilon|_{1/4, T^*} \approx 0.046$  eV te  $|\epsilon|_{1, T^*} \approx 0.046$  eV. Dobivene vrijednosti daju gladak prijelaz u širini energijskih intervala stanja koja sudjeluju u transportu. Glatki prijelaz je nužan ukoliko su prijelazi u režimima koji su parametrizirani s  $\alpha$  temperaturno inducirani. Glatkoća prijelaza također ide u korist potvrde postojanja režima  $\alpha = 1/4$ . Nadalje, poznavanjem vrijednosti parametara  $T_{0,2/5}$  i  $T_{0,1/4}$  može se procijeniti poluširina mekog Coulombovog procjepa  $\Delta_C$  prema izrazu (3.39):

$$\Delta_C \sim \frac{k_B T_{0,2/5}^2}{e T_{0,1/4}}. \quad (7.2)$$

Dobivena poluširina procjepa za uzorak A iznosi  $\Delta_C \sim 0.018$  eV. Kada se taj podatak usporedi s  $|\epsilon|_{2/5, T^*}$ , vidi se dobro slaganje na  $T^* = 140$  K. Treba uzeti u obzir da je ukupna širina procjepa  $2\Delta_C$  i tu vrijednost treba uspoređivati s  $|\epsilon|_{2/5, T^*}$ . Kada  $|\epsilon|$  preraste širinu procjepa, tada osiromašenje u jednočestičnoj gustoći stanja oko  $E_F$  više nije bitno za VRH transport i dolazi do prijelaza  $\alpha = 2/5$  u  $\alpha = 1/4$ , što je u skladu s našim rezultatima.

Analizom magnetskih mjerenja za uzorak A ( $Y=0.5$ ) dobiveno je (tablica 6.4) da se u okolici istih gore spomenutih temperatura također događaju promjene u  $\chi_P$  i  $C$ . U okolici 190 K  $\chi_P$  pada s vrijednosti  $9.57 \times 10^{-4}$  J/T<sup>2</sup>mol na vrijednost  $8.16 \times 10^{-4}$  J/T<sup>2</sup>mol, dok u isto vrijeme  $C$  poraste s vrijednosti 0.04 JK/T<sup>2</sup>mol na vrijednost 0.07 JK/T<sup>2</sup>mol. Nadalje, u okolici 140 K  $\chi_P$  dodatno padne na vrijednost  $6.15 \times 10^{-4}$  J/T<sup>2</sup>mol, a  $C$  poraste na vrijednost 0.1 JK/T<sup>2</sup>mol. U odjeljku 6.5.4 je pokazano da se za iznos za koji se povećao Curiev doprinos susceptibilnosti smanji Paulijev tip doprinosa susceptibilnosti, što sugerira da postoji “prelijevanje” spinova te da isti spinovi mogu sudjelovati u oba doprinosa, ovisno o temperaturi. Također se iz navedene opservacije da se transportni parametar  $\alpha$  i magnetski parametri  $\chi_P$  i  $C$  mijenjaju u okolici 190 K i 140 K može zaključiti da promjene u transportnim režimima preko promjena u gustoći stanja utječu na promjene u magnetskoj susceptibilnosti.

Nakon rasprave koja je bila vezana uz uzorak A, koji je dobiven izravno iz sinteze, kreće se u raspravu uzoraka dobivenih postupkom kontroliranog dopiranja (uzorci C ( $Y=0.5$ ) do S ( $Y=0.1$ )). Dobiveni eksperimentalni rezultati bit će analizirani pomoću FTS-VRH modela, kao i u slučaju uzorka A te će se diskutirati slaganja i odstupanja modela spram eksperimentalnih rezultata. Uzorak s najvećom provodnošću u promatranoj grupi uzoraka je uzorak C ( $Y=0.5$ ), provodnosti  $\sigma_{RT} = 102$  S/m. Usporedbom s provodnošću uzorka A,  $\sigma_{RT} = 330$  S/m vidi se značajan pad u provodnosti. Pad u provodnosti ne može se pripisati različitom stupnju dopiranja jer su oba

uzorka maksimalno dopirana, ali se može pripisati različitom stupnju nereda u uzorcima. Prilikom procesa kontroliranih dopiranja potrebno je dedopirati materijal koji će se podvrgnuti kontroliranom dopiranju. Prilikom tog procesa dolazi do povećanja nereda u materijalu jer dedopiranjem dolazi do micanja velikih iona klora iz sustava polimernih lanaca, što uvodi dodatni nered u sustav. Povećanje nereda se također vidi u rezultatima magnetskih mjerenja (magnetske susceptibilnosti). Uzorak D ( $Y=0.47$ )<sup>2</sup> je gotovo jednakog stupnja dopiranja kao i uzorak A. Naravno, pokazuje manju provodnost ( $\sigma_{RT} = 52$  S/m), ali, što je bitno, uzorak D pokazuje znatno veću količinu lokaliziranih spinova nego uzorak A. U slučaju uzorka D ( $Y=0.47$ ) parametar magnetske susceptibilnosti  $C$  na sobnoj temperaturi iznosi  $0.12$  JK/T<sup>2</sup>mol (oko  $0.032$  lokaliziranih spina po meru), dok u slučaju uzorka A taj isti parametar ima vrijednost  $C = 0.04$  JK/T<sup>2</sup>mol (oko  $0.01$  lokaliziranih spina po meru). Povećanje broja lokaliziranih spinova posljedica je povećanja nereda koji zatoči (lokalizira) elektrone u uzorku.

Stupanj nereda često se u literaturi opisuje preko parametra koji je dan omjerom provodnosti na sobnoj temperaturi i provodnosti na nekoj niskoj temperaturi.[76] Tako definiran parametar opisuje brzinu promjene provodnosti padom temperature. U našem slučaju ćemo uzeti  $\sigma_{RT}/\sigma(100\text{ K})$ . Tako definiran omjer za uzorak A iznosi  $\approx 20$ , dok omjer za uzorak C i D iznosi  $\approx 40$ , iz čega se vidi da se provodnost uzorka A sporije smanjuje padom temperature nego za uzorke C i D, što je posljedica većeg nereda u uzorcima C i D nego u uzorku A.

Analizom niskotemperaturnih rezultata električne provodnosti ( $T \lesssim 200$  K) dobiveno je da provodnost slijedi ovisnost oblika  $\ln \sigma(T) \propto -(T_0/T)^\alpha$ , za sve uzorke (C ( $Y=0.5$ ) do S ( $Y=0.1$ )). Parametar  $\alpha$  poprima vrijednosti  $2/5$  za uzorke s  $Y \gtrsim 0.3$ , odnosno uzorke C do K ( $Y=0.29$ ) i vrijednost  $\alpha = 1/2$  za uzorke s  $Y \lesssim 0.3$ , odnosno uzorke L ( $Y=0.26$ ) do S. Obje dobivene vrijednosti za  $\alpha$  predviđene su FTS-VRH modelom u području niskih temperatura. Vrijednost  $2/5$  je predviđena za slučaj slabog nereda  $L > L_s$ , gdje je  $L$  mjera nereda, odnosno mjeri prosječnu udaljenost između defekata. Vrijednost  $1/2$  je predviđena u slučaju jakog nereda, odnosno  $L < L_s$ . FTS-VRH model također predviđa niskotemperaturni prijelaz  $\alpha = 2/5$  u  $1/2$  povećanjem stupnja nereda. Eksperimentalno dobivene vrijednosti  $\alpha \approx 0.4(2/5)$  i  $\alpha \approx 0.5(1/2)$  te prijelaz  $\alpha = 2/5 \rightarrow 1/2$  u našim uzorcima u skladu su s promatranim FTS-VRH teorijskim modelom. Parametar  $L$  FTS-VRH modela ne može se izravno eksperimentalno kvantificirati, ali može se vidjeti preko rezultata rentgenske difrakcije da padom stupnja dopiranja ( $Y$ ) dolazi do povećanja strukturalnog nereda u uzorcima, što može

---

<sup>2</sup>Uzorak C nije bio podvrgnut mjerenju statičke magnetizacije.

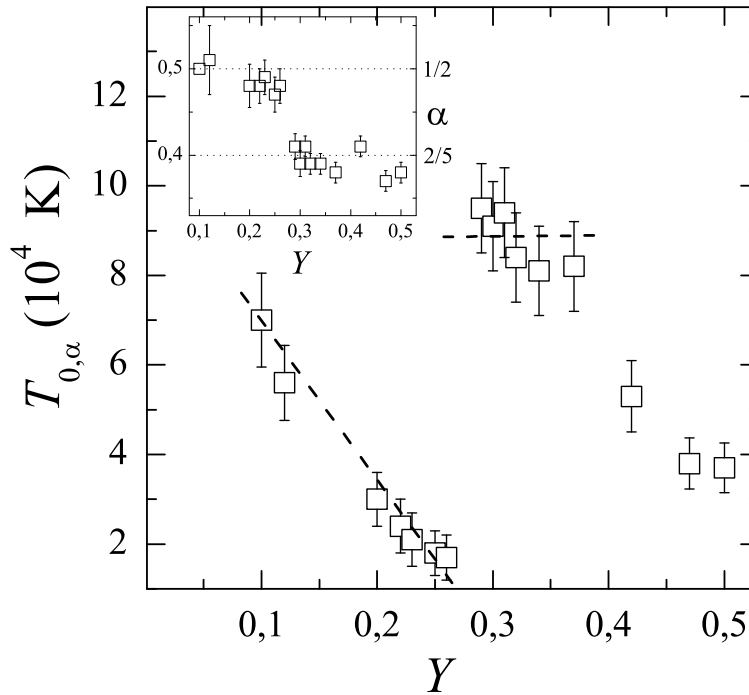


značiti smanjenje parametra  $L$ . Povećanje nereda u uzorcima je vidljivo u jačanju amorfno signalna na difraktogramima i nestajanju (širokih) Braggovih maksimuma (vidi sliku 6.3) smanjivanjem  $Y$ . Promjena  $\alpha = 2/5 \rightarrow 1/2$  padom  $Y$  prema FTS-VRH modelu znači promjenu u gustoći stanja, odnosno promjenu s linearnog Coulombovog procjepa;  $g(E) \propto |E - E_F|$  u kvadratni Coulombov procjep;  $g(E) \propto (E - E_F)^2$ . Meki Coulombov procjep je zapravo korelacijski procjep. Njegova promjena je posljedica promjene u anizotropnom zasjenjenju Coulombovog potencijala, što se u našem slučaju može pripisati promjeni stupnja dopiranja, a time i koncentracije nosioca naboja te količine nereda (potonje je vidljivo u rezultatima rentgenske difrakcije).

Ako se pogledaju rezultati magnetske susceptibilnosti u okolini  $Y=0.3$ , vrijednost niskotemperaturnog ( $T \lesssim 200$  K) parametara  $C$  (slika 6.28) naglo padne, dok vrijednost niskotemperaturnog parametara  $\chi_P$  snažnije poraste, što se poklapa s gore nevedenom promjenom u parametru  $\alpha$  električne provodnosti. Nemonotono ponašanje parametara  $C$ , odnosno susceptibilnosti može poslužiti kao indikacija da je došlo do promjene u elektronskom pod-sustavu PANI-HCl, ali ne može izravno potvrditi postojanje i promjenu u Coulombovom procjepu.

Da bi se kvalitativnije analizirali niskotemperaturni podaci, potrebno je promatrati parametar  $T_{0,\alpha}$ , čije su vrijednosti prikazane na slici 7.2. Za  $Y \gtrsim 0.3$  slika 7.2 prikazuje vrijednosti  $T_{0,2/5}$ , te vrijednosti  $T_{0,1/2}$  za  $Y \lesssim 0.3$ . U okolini  $Y=0.3$ , točnije rečeno na prijelazu  $\alpha = 2/5 \rightarrow 1/2$ ,  $T_{0,\alpha}$  pokazuje diskontinuitet. Diskontinuitet nije problematičan jer su fizikalno relevantni parametri koji proizlaze iz  $T_{0,\alpha}$ ;  $|\epsilon|$ ,  $\Delta_C$  i srednja duljina preskoka  $R_{\text{hop}}$  kontinuirani s promjenom  $Y$ .

Prema FTS-VRH modelu u području  $\alpha=2/5$  parametar  $T_{0,2/5}$  ne ovisi o količini nereda u sustavu ( $T_{0,2/5}$  ne ovisi o  $L$ ) te se ne bi trebao mijenjati povećanjem nereda u sustavu. Ako se pogledaju vrijednosti  $T_{0,2/5}$  na slici 7.2, vidljivo je da su u području  $Y=0.3$  do  $Y \approx 0.4$  one gotovo konstantne. Treba primijetiti da područje u kojem se  $T_{0,2/5}$  može tretirati kao konstantan nije usko, ono se proteže od 60% do 80% maksimalnog dopiranja ( $Y=0.5$ ). Također, u navedenom intervalu provodnost  $\sigma_{RT}$  se promjeni ugrubo za red veličine, što je izravan dokaz da su uzorci različitog stupnja dopiranja. Za  $Y > 0.4$ , dolazi do pada vrijednosti parametara  $T_{0,2/5}$ . Smanjenje vrijednosti  $T_{0,2/5}$ , odnosno odstupanje od FTS-VRH modela može se objasniti time što uzorci  $Y > 0.4$  pokazuju jaču električnu provodnost, što povećava zasjenjenje i dolazi do rasta dielektrične konstante  $\kappa$ , a time i pada  $T_{0,2/5} \propto 1/\kappa$ . U području  $\alpha=1/2$  ( $Y < 0.3$ ) parametar  $T_{0,1/2}$  raste s padom  $Y$ . U navedenom području ( $\alpha=1/2$ ) FTS-VRH model predviđa rast parametara  $T_{0,1/2}$  s povećanjem nereda u sustavu. Nadalje, rast  $T_{0,1/2}$  s padom  $Y$  može se opisati smanjenjem dielektrične konstante na koju utječu  $Y$  preko  $L$  i koncentracije

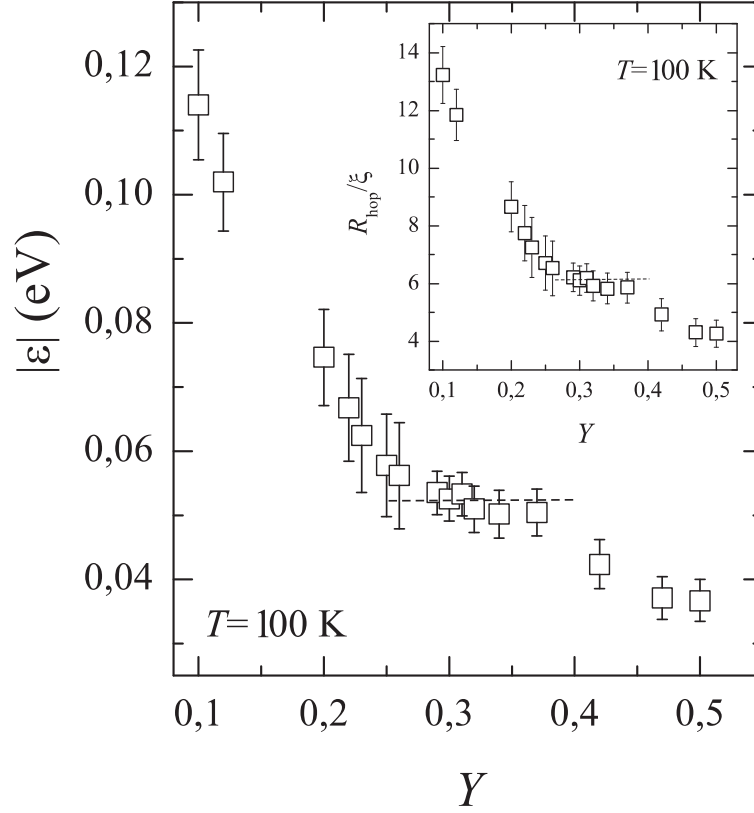


Slika 7.2: Ovisnost parametra  $T_{0,\alpha}$  o stupnju dopiranja  $Y$  (uzorci koji su proizašli iz procesa kontroliranog dopiranja). Za  $Y > 0.3$   $\alpha=2/5$ , dok je za vrijednosti  $Y < 0.3$   $\alpha=1/2$ . Diskontinuitet u vrijednostima parametra  $T_{0,\alpha}$  u okolici  $Y=0.3$  posljedica je promjene vrijednosti parametra  $\alpha$ . Fizikalno bitan parametar  $|\epsilon|$  (energijski interval unutar kojeg stanja sudjeluju u VRH transportu) ne pokazuje diskontinuitet, nego kontinuirano raste s padom parametra  $Y$ .

nosilaca naboja. Kao što je već spomenuto, smanjenje stupnja dopiranja  $Y$  ima višestruki učinak. Povećava nered u sustavu, smanjuje koncentraciju nosioca naboja te povećava Coulombovu interakciju (što se vidi u porastu  $\Delta_C$ ), odnosno smanjuje dielektričnu konstantu sustava.

Širina energijskog intervala  $|\epsilon|$  oko Fermijeve energije unutar kojeg se odvija VRH transport opisana je izrazom 7.1. Temperaturna ovisnost  $|\epsilon|$  za određeni  $Y$  bit će diskutirana kasnije u tekstu. Sada će se promatrati kako vrijednost  $|\epsilon|$  za definiranu temperaturu, 100 K, ovisi o parametru  $Y$ . Dobivene vrijednosti širine intervala su prikazane na slici 7.3. Sa slike je vidljivo da u okolini  $Y=0.3$  ne postoji diskontinuitet, nego se energijski interval  $|\epsilon|$  kontinuirano povećava padom parametra  $Y$ . Nadalje korištenjem





Slika 7.3: Ovisnost parametra  $\epsilon$  o  $Y$  na 100 K. Parametar se kontinuirano povećava smanjenjem  $Y$ . Umetak: Ovisnost parametra  $R_{\text{hop}}/\xi$  o  $Y$  na 100 K. Na obje slike isprekidana linja simbolizira područje u kojem se  $T_{0,\alpha}$  ne mijenja.

izraza:[44, 101]

$$R_{\text{hop},\alpha} \approx \alpha \xi \left( \frac{T_{0,\alpha}}{T} \right)^\alpha \quad (7.3)$$

dobije se srednja duljina preskoka,  $\xi = (\xi_{\parallel} \xi_{\perp}^2)^{1/3}$  je geometrijski usrednjena lokalizacijska duljina. Vrijednosti  $R_{\text{hop}}$  su izvrijednjene također na 100 K i prikazane na umetku na slici 7.3. Sa slike je vidljivo da  $R_{\text{hop}}$  također kontinuirano raste padom parametra  $Y$ . Vrijednosti srednjih duljina preskoka se kreću od  $5\xi$  do  $13\xi$ , čime je ispunjen nužan uvjet za primjenu VRH modela,  $R_{\text{hop}} > \xi$ .

Porast  $|\epsilon|$  i  $R_{\text{hop}}$  padom  $Y$  pri konstantnoj temperaturi može se objasniti s istim argumentima koji su korišteni za opisivanje promjene  $T_{0,\alpha}$ . Snažan porast  $|\epsilon|$  i  $R_{\text{hop}}$  za male vrijednosti  $Y$  može se protumačiti tako što su tada

zbog male gustoće stanja oko Fermijeve energije lokalizirana stanja energijski i prostorno udaljena.

Osim niskotemperaturnog prijelaza u  $\alpha$  koji je induciran promjenom nereda u sustavu ( $\alpha = 2/5 \rightarrow 1/2$ , padom  $Y$ ), u našem slučaju promjenom parametra  $Y$ , FTS-VRH model predviđa i temperaturno induciran prijelaz u  $\alpha$  (već diskutirano u slučaju uzorka A) za stalan stupanj nereda  $L$ . Predviđeni prijelazi su  $\alpha = 2/5 \rightarrow 1/4 \rightarrow 1$  i  $\alpha = 1/2 \rightarrow 1$  (vidi sliku 3.10) porastom temperature.[59] U ovom slučaju FTS-VRH model ne može u potpunosti opisati dobivene visokotemperaturne ( $\gtrsim 200$  K) eksperimentalne rezultate. Temperature na kojima dolazi do prijelaza u  $\alpha$  slabo ovise o  $Y$  i kreću se oko  $T^* \sim 200$  K za sve uzorke (C do S). U slučaju uzoraka s  $Y > 0.4$ , odnosno uzoraka C ( $Y=0.5$ ), D ( $Y=0.47$ ) i E ( $Y=0.42$ ),  $\alpha$  pokazuje prijelaz  $\alpha = 2/5 \rightarrow 0.6 - 0.7$ , za  $T > T^*$ , što znači da  $\sigma(T)$  u tom temperaturnom području pokazuje snažniju ovisnost o temperaturi nego u niskotemperaturnom području. Navedene vrijednosti ne mogu se opisati nijednim VRH modelom, stoga dobivene vrijednosti možemo interpretirati kao tendenciju prelaska uzoraka s VRH modela vođenja u model vođenja preskocima između prvih susjeda (*nearest-neighbour hopping*, gdje je  $\alpha = 1$ ) kao u uzorku A. Uzorci od F ( $Y=0.37$ ) do K ( $Y=0.29$ ) pokazuju prijelaz  $\alpha = 2/5 \rightarrow 1/4$  dok uzorci od L ( $Y=0.26$ ) do R ( $Y=0.12$ ) pokazuju prijelaz  $\alpha = 1/2 \rightarrow 1/4$  na temperaturama  $T^* \sim 200$  K. Oba prijelaza u  $\alpha = 1/4$  mogu se vrlo lako fizikalno objasniti. Ukoliko je temperatura dovoljno visoka da nadjača korelacijske efekte od Coulombove interakcije, Coulombov procjep više neće utjecati na transport nosioca naboja i provodnost će postati oblika  $\ln \sigma \propto -(T_{0,1/4}/T)^{-1/4}$  (3D Mott-VRH oblika). Drugim riječima, prijelaz  $\alpha = 2/5 \rightarrow 1/4$ , odnosno  $\alpha = 1/2 \rightarrow 1/4$  će nastupiti kada  $|\epsilon|$  premaši širinu Coulombovog procjepa  $2\Delta_C$ . Poznavanjem vrijednosti parametara  $T_{0,2/5}$ , odnosno  $T_{0,1/2}$  i  $T_{0,1/4}$  te korištenjem izraza (7.2) (za prijelaz  $2/5 \rightarrow 1/4$ ) i izraza:[59, 101]

$$\Delta_C \sim \frac{k_B T_{0,1/2}^{3/2}}{e T_{0,1/4}^{1/2}}, \quad (7.4)$$

za prijelaz  $1/2 \rightarrow 1/4$ , mogu se odrediti širine Coulombovog procjepa  $2\Delta_C$ . Dobivene vrijednosti Coulombovog procjepa kreću se od  $\Delta_C = 0.028$  eV za uzorak F ( $Y=0.37$ ) do  $\Delta_C = 0.033$  eV za uzorak K ( $Y=0.29$ ), preko  $\Delta_C = 0.04$  eV za uzorak L ( $Y=0.26$ ) pa do  $\Delta_C = 0.07$  eV za uzorak R ( $Y=0.12$ ). Usporedbom širina Coulombovih procjepa s  $|\epsilon|$  (slika 7.3, 100 K) vidi se da širina procjepa prerasta  $|\epsilon|$  te da će povećanjem temperature iznad  $\sim 200$  K  $|\epsilon|$  prerasti širinu procjepa. Za uzorke C ( $Y=0.5$ ), D ( $Y=0.47$ ) i E ( $Y=0.42$ ) širine mekog Coulombovog procjepa ne mogu se odrediti korištenjem izraza

7.2, ali se analizom  $|\epsilon|$  (slika 7.3) može zaključiti da su njihove vrijednosti između vrijednosti za uzorak A ( $Y=0.5$ )  $\Delta_C=0.018$  eV i vrijednosti za uzorak F ( $Y=0.37$ )  $\Delta_C = 0.028$  eV.

Na kraju djela rasprave posvećenog temperaturno ovisnim transportnim svojstvima uzoraka PANI-HCl htio bih komentirati rezultate koje su objavili Gosh i suradnici [76] također za PANI-HCl. Prilikom sinteze naših uzoraka korištena je sinteza opisana u navedenom radu uz male modifikacije. Potpuno dopiran uzorak u njihovom slučaju pokazuje provodnost  $\sigma_{RT}=600$  S/m, dok u našem slučaju  $\sigma_{RT}=102$  S/m (uzorak C,  $Y=0.5$ ). Nadalje, parametar  $\sigma_{RT}/\sigma(100K)$  iznosi oko 2 (u njihovom slučaju), dok je u našem slučaju oko 40, što pokazuje da u njihovom uzorku ima mnogo manje nereda. U njihovom slučaju niskotemperaturna provodnost je oblika  $\ln \sigma(T) \propto -(T_0/T)^{1/4}$ , što je 3D Mott-VRH oblika provodnosti. Ako se naši rezultati zajedno s Goshovim rezultatom usporede u svjetlu FTS-VRH modela dobije se izvanredno slaganje s navedenim modelom da povećanjem stupnja nereda parametar  $\alpha$ , u slučaju niskotemperaturnog transporta, prijelazi iz  $\alpha = 1/4$  u  $2/5$  te u  $1/2$ .

Rezultati magnetske susceptibilnosti  $\chi(T)$  također pokazuju promjene u svojim parametrima  $C$  i  $\chi_0$  (vidi sliku 6.28) na  $T^* \sim 200$  K. Porastom  $T$  iznad  $T^*$  vrijednost parametara  $C$  se smanji, a  $\chi_0$  povećá, što sugerira da dio magnetskih momenata koji su za  $T \lesssim T^*$  doprinosili Curievoj susceptibilnosti, za  $T \gtrsim T^*$  doprinose temperaturno neovisnoj susceptibilnosti (Paulijev tip susceptibilnosti). Također u okolici  $Y=0.3$  (u toj okolici javlja se prijelaz  $\alpha = 1/2 \rightarrow 2/5$  povećanjem  $Y$ ) dolazi pada vrijednosti  $C$  te snažnijeg porasta  $\chi_0$  (vidi sliku 6.28). Podudaranje promjena u  $\chi(T)$  s promjenama u  $\sigma(T)$  na temperaturama  $T^*$  i u  $Y$  sugerira povezanost nosioca naboja i spina.

Nakon detaljne rasprave električnih transportnih rezultata krenut ću na raspravu rezultata dobivenih magnetotransportnim mjerenjima. Kao što je već spomenuto u odjeljku 6.4, samo za uzorke D ( $Y=0.47$ ) i E ( $Y=0.42$ ) su dobiveni zadovoljavajući rezultati magnetoprovodnosti (MP) i to u temperaturnom području od 35 K do 60 K. Eksperimentalni rezultati pokazuju da je MP ( $\delta\sigma(T, B)/\sigma(T)$ ) proporcionalna s  $B^2$  za oba uzorka D i E u cijelom mjerenom području polja (do 7 T). Kvadratna ovisnost MP o  $B$  je ovisnost koja se također susreće u MP metala i sustava sa slabom lokalizacijom, za mala magnetska polja. Iako se ista ovisnost o magnetskom polju susreće u više različitih sustava, rezultati električne vodljivosti (bez magnetskog polja) jasno određuju o kojem se sustavu radi. U VRH modelu MP nosi informaciju o duljini lokalizacije  $\xi$ . U modelu MP kojeg su prvi predložili Efros i Shklovskii [44] vanjsko magnetsko polje uzrokuje slabije prekrivanje valnih funkcija lokaliziranih stanja, što uzrokuje pad električne provodnosti u magnetskom polju. Magnetsko polje, kao što je već spomenuto, utječe na prekrivanje valnih funkcija, ali ne utječe na srednju duljinu preskoka  $R_{hop}$ , ni na energijski

interval unutar kojeg se događaju  $|\epsilon|$ . U tom slučaju MP za 3D izotropne Mott-VRH i ES-VRH modele opisana je izrazima 6.9 (za slaba magnetska polja), odnosno:

$$\frac{\delta\sigma(T, B)}{\sigma(T)} \approx -t_\alpha \frac{\xi^4}{\lambda_B^4} \left( \frac{T_{0,\alpha}}{T} \right)^{3\alpha}, \quad (7.5)$$

gdje je  $\alpha=1/4$  za 3D Mott-VRH, odnosno  $1/2$  za ES-VRH transport,  $\lambda_B = (\hbar/eB)^{1/2}$  je magnetska duljina, a faktor  $3\alpha$  posljedica je 3D karaktera transporta. Da bi vrijedila aproksimacija slabog magnetskog polja, mora vrijediti  $\lambda_B \gg \xi$ , za polje od 7 T magnetska duljina iznosi  $\lambda_B \approx 10$  nm. Autori FTS-VTH modela nisu promatrali utjecaj magnetskog polja te ne postoji izraz koji opisuje MP u FTS-VRH modelu. Stoga ćemo lokalizacijsku duljinu  $\xi$  odrediti iz izraza koji je dobiven pretpostavkom da izraz 7.5 vrijedi i u FTS-VRH slučaju, naravno uz  $\alpha = 2/5$  i  $t_{2/5} \sim 0.001$ .<sup>3</sup> Iz vrijednosti nagiba ovisnosti  $\delta\sigma(T, B)/\sigma(T)$  o  $B^2$  na slikama 6.19 i 6.20 dobiva se da je lokalizacijska duljina oko  $\xi = 2$  nm na 35 K i pada na oko 1.2 nm na 50 K za oba uzorka. Iz toga proizlazi da je lokalizacijska duljina temperaturno ovisna. Kvadratna ovisnost MP o magnetskom polju sugerira da se nalazimo u režimu malih magnetskih polja. To povlači da lokalizacijska duljina  $\xi$  mora biti mnogo manja od  $\lambda_B$ , što je i ispunjeno. Nadalje, mala duljina lokalizacije povlači velike vrijednosti  $T_{0,2/5}$ , a time i malu MP, što je u skladu s eksperimentalnim rezultatom. Iz provedene analize MP i dobivenih vrijednosti za duljinu lokalizacije ne može se tvrditi da je to stvarna duljina lokalizacije, jer je dobivena njena temperaturna ovisnost koja nije predviđena VRH modelom. No, dobivene vrijednosti nisu u kontradikciji s izmjerenom malom MP i magnetskom duljinom  $\lambda_B$ . Nadalje, dobivena vrijednost duljine lokalizacije koja se kreće oko  $\xi \sim 2$  nm je u skladu s vrijednostima koje su iznijeli drugi autori za polianilin, također dobivenim mjerenjem MP. Njihove se vrijednosti kreću od 2 nm do 6 nm za uzorke s usporedivim  $\sigma_{RT}$ . [15, 76, 112]

Dobiveni rezultati MP mogu se podvrgnuti alternativnom opisu u kojem se ne dobiva ovisnost  $\xi$  o temperaturi. MP se može prikazati kao  $\delta\sigma(T, B)/\sigma(T) = -\beta(T)B^2$ , gdje  $\beta(T)$  funkcija koja sadrži samo temperaturnu ovisnost oblika  $\beta(T) \propto T^p$ . Vrijednosti  $\beta(T)$  za određenu temperaturu dobivaju se iz vrijednosti nagiba krivulja na slikama 6.19 i 6.20. Prikazom dobivenih vrijednosti u ovisnosti  $\log \beta(T)$  o  $\log T$  (slika 7.4) te određivanjem vrijednosti nagiba promatrane ovisnosti dobiva se  $p = -(2.0 \pm 0.3)$  za oba uzorka, iz čega proizlazi da u mjerenom temperaturnom području MP ovisi kao  $\delta\sigma(T, B)/\sigma(T) \propto -(B/T)^2$ . Navedena ovisnost već je uočena u polianilinu [115] te u drugim vodljivim polimerima (polipirolu [116] i poli( $p$ -

<sup>3</sup>Parametar  $t_\alpha$  za Mott-VRH iznosi  $t_{1/4}=0.0025$  i  $t_{1/2}=0.0015$  za ES-VRH i dobiva se numeričkim putem.[44]

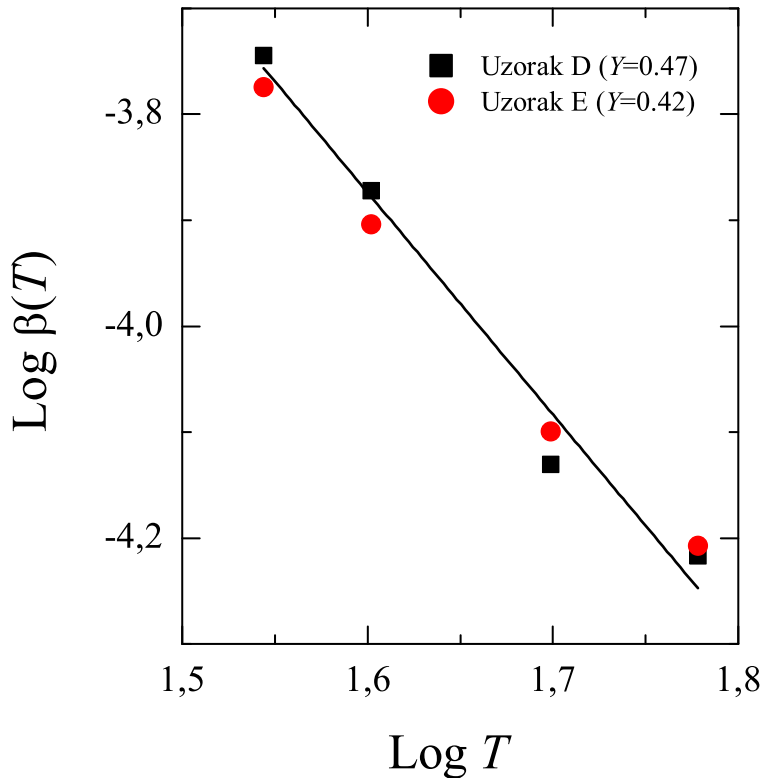
fenilenvinilen) [117]). Bleibaum i suradnici [48] razvili su model MP u VRH modelu u kojem promatraju utjecaj kvantnomehaničkih interferencijskih efekata prilikom preskoka između lokaliziranih stanja. U navedenom modelu MP je i dalje posljedica utjecaja magnetskog polja na valne funkcije lokaliziranih stanja, ali nije posljedica slabijeg preklapanja valnih funkcija kao u modelu Efros i Shklovskii. Prema promatranom modelu, za mala magnetska polja MP bi u području  $\alpha = 2/5$  slijedila ovisnost  $\delta\sigma(T, B)/\sigma(T) \propto -(B/T)^2$ , što je u slaganju s eksperimentalno dobivenim rezultatom. Faktor proporcionalnosti između MP i  $(B/T)^2$  sadrži informaciju o lokalizacijskoj duljini, ali također sadrži parametre koji se mogu odrediti samo numeričkim putem za dotični sustav. Kako autori nisu naveli ni okvirne vrijednosti tih parametara, nije moguće izravno procijeniti lokalizacijsku duljinu. Kako kvadratna ovisnost MP o magnetskom polju i temperaturi vrijedi samo za slaba magnetska polja, može se iz uvjeta koji određuje slabo magnetsko polje dobiti ograničenje na gornju vrijednost duljine lokalizacije. Magnetsko polje je slabo ukoliko vrijedi:

$$\frac{\Phi}{\Phi_0} \ll \frac{R_{\text{hop}}}{\xi}, \quad (7.6)$$

gdje je  $\Phi = BR_{\text{hop}}^2\pi$ ,  $\Phi_0 = \frac{h}{2e}$  kvant magnetskog toka, a  $R_{\text{hop}}$  srednja duljina preskoka (izraz 7.3). Za polje od 7 T se dobiva se da  $\xi$  mora biti manji od oko 3 nm.

Gornja analiza MP provedena je zbog određivanja lokalizacijske duljine. Kako je MP bilo moguće izmjeriti samo u uskom temperaturnom području od oko 30 K, a dobivene vrijednosti su male  $< 1\%$ , nemoguće je provesti dovoljno pouzdanu kvantitativnu analizu. Stoga rezultat gornje analize treba tumačiti samo kao procjenu vrijednosti  $\xi$ , odnosno da je  $\xi$  reda veličine nanometra, što je u skladu s rezultatom drugih autora. Problem uskog temperaturnog područja u kojem je bilo moguće mjeriti MP i malih dobivenih vrijednosti MP nestao bi većom provodnošću uzoraka (uzorci s nižim stupnjem nereda). Veća provodnost uzoraka omogućila bi transportna mjerenja na nižim temperaturama, rezultat čega bi bila snažnija negativna MP.

Kao završno poglavlje rasprave htio bih zasebno komentirati dobivene rezultate magnetske susceptibilnosti. Cilj magnetskih mjerenja bilo je utvrditi posjeduju li promjene koje su uočene u transportnim svojstvima uzoraka svoj potpis i u magnetskoj susceptibilnosti. Veza između transportnih i magnetskih svojstava uzoraka leži u tome što se dopiranjem efektivno mijenja broj elektrona u  $\pi$ -elektronskom podsustavu (ukupan broj elektrona u polimer-nom lancu polianilina ne mijenja korištenim postupkom dopiranja), a u isto vrijeme se mijenja i broj nesparenih spinova. U transportnom dijelu rasprave navedene su promjene u parametrima magnetske susceptibilnosti  $\chi_P$  i



Slika 7.4: Ovisnost parametra  $\log \beta(T)$  o  $\log T$  za uzorke D i E. Pravac je dobiven linearnom regresijom, pri čemu mu je vrijednost nagiba  $-(2.0 \pm 0.3)$ .  $\beta(T)$  je izražen u  $T^{-2}$ , dok je  $T$  u K.

$C$  koje se podudaraju s promjenama transportnih rezultata, što sugerira da postoji povezanost između transportnih i magnetskih rezultata, odnosno da iste kvazičestice sudjeluju u transportu naboja i daju doprinos magnetskoj susceptibilnosti.

U ovome dijelu rasprave posvetio bih pozornost značenju parametra  $\chi_P$  i kako on izgleda u svjetlu FTS-VRH gustoće stanja.  $\chi_P$  je paramagnetski i temperaturno neovisan doprinos susceptibilnosti, odnosno Paulijev tip susceptibilnosti. Paulijev tip susceptibilnosti posljedica je konačne gustoće stanja u okolini Fermijevog novoa. U dodatku B prikazan je izračun Paulijeve susceptibilnosti za FTS-VRH gustoće stanja, odnosno za jednočestične gustoće stanja  $g(E) \propto |E - E_F|$  i  $g(E) \propto (E - E_F)^2$ . Iz računa se dobiva da je  $\chi_P$  temperaturno neovisan tek u limesu  $k_B T \gg 2\Delta_C$ . Tada je oblika  $\chi_P = 2g_0\mu_B$ , gdje je  $s$   $g_0$  označena “gola” gustoća stanja. U limesu  $k_B T \ll 2\Delta_C$  Paulijeva susceptibilnost je temperaturno ovisna;  $\chi_P \propto T$  i

iščezava kao  $T \rightarrow 0$  za slučaj linearne gustoće stanja. Isto ponašanje vrijedi i za kvadratnu gustoću jednočestičnih stanja. Temperaturna ovisnost  $\chi_P$  na niskim temperaturama je jako teško eksperimentalno uočljiva zbog velikog Curievog doprinosa koji je veći i do nekoliko desetaka puta. Dodatni problem analizi niskotemperaturne vrijednosti  $\chi_P$  stvara anomalija koja se javlja u području između 50 K i 100 K. Stoga se iz postojećih eksperimentalnih rezultata magnetske susceptibilnosti ne može jasno povezati utjecaj jednočestične gustoće stanja  $g(E)$  na  $\chi_P$ .

# Poglavlje 8

## Zaključak

Istraživana su fizikalna svojstva (električna transportna i statička magnetska) skupine uzoraka hidrokloriranog polianilina (PANI-HCl) različitog stupnja dopiranja ( $Y$ ). Skupina istraživanih uzoraka sastoji se od uzorka koji je dobio izravno iz sinteze (uzorak A, maksimalno dopiran,  $Y=0.5$ ), dedopiranog uzorka (uzorak B,  $Y=0$ ) i uzoraka koji su dobiveni postupkom kontroliranog dopiranja (uzorci C,  $Y=0.5$  do S,  $Y=0.1$ ).

Eksperimentalni transportni rezultati pokazuju prisustvo visokog stupnja nereda u svim uzorcima i jaku lokalizaciju nosioca naboja (Andersonova lokalizacija). Rezultati rentgenske difrakcije također ukazuju na visok stupanj nereda, ali i da s povećanjem  $Y$  dolazi do izravnivanja lanaca, rezultat čega je djelomično smanjivanje stupnja nereda u uzorcima. Također je utvrđeno da proces dedopiranja uvodi nered u uzorke, stoga uzorak A posjeduje niži stupanj nereda nego primjerice uzorci C ( $Y=0.5$ ) i D ( $Y=0.47$ ), iako su sličnog (maksimalnog) stupnja dopiranja.

Temperaturna ovisnost električne provodnosti slijedi ovisnost oblika  $\ln \sigma(T) \propto -(T_{0,\alpha}/T)^\alpha$  i analizirana je pomoću Fogler, Teber i Shklovskii modela preskoka promjenjivog dosega (FTS-VRH) za slučaj dimenzije  $d=3$ . [59] Spomenuti model povezuje parametre  $T_{0,\alpha}$  i  $\alpha$  sa stupnjem nereda i temperaturom ( $T$ ) te predviđa  $\alpha = 2/5$ . Uzorak A pokazuje  $\alpha=2/5$  u temperaturnom području od 30 K do 140 K,  $\alpha=1/4$  u temperaturnom području od 140 K do 190 K i  $\alpha=1$  u području 190 K do 290 K. Navedena promjena u  $\alpha$  povećanjem temperature u skladu je s FTS-VRH modelom. Prijelaz  $\alpha = 2/5$  u  $1/4$  (Mott-VRH oblik) može se objasniti time što porastom  $T$  iznad temperature prijelaza ( $T^*$ ) širina intervala oko  $E_F$  unutar kojeg stanja sudjeluju u VRH transportu ( $|\epsilon|$ ) prerasta širinu mekog Coulombovog procjepa ( $2\Delta_C$ ) te osiromašenje u gustoći stanja oko  $E_F$  više nije relevantno za transport. Prijelaz  $\alpha=1/4$  u 1 predstavlja prijelaz s VRH modela transporta u model transporta preskocima između prvih susjeda (NNH). Rezultati statičke mag-



netske susceptibilnosti  $\chi(T)$  za uzorak A mogu se opisati kao suma Curievog doprinosa  $\chi_C = C/T$  i Paulijevog doprinosa  $\chi_P$ . Dobiveni rezultati upućuju na povezanost nosioca naboja i spina. Naime, na  $T^*$  (koje iznose 140 K i 190 K) određene iz  $\sigma(T)$  javljaju se također promjene u  $\chi(T)$ . Nadalje, rezultati sugeriraju da postoji “prelijevanje” magnetskih momenata iz  $C$  u  $\chi_P$  povećanjem temperature iznad  $T^*$ .

$\sigma(T)$  uzoraka koji su dobiveni postupkom kontroliranog dopiranja može se podijeliti na niskotemperaturno područje i visokotemperaturno područje s prijelazom na  $T^* \sim 200$  K. U niskotemperaturnom području  $\alpha$  poprima vrijednosti  $2/5$  za uzorke s  $Y$  između 0.5 i 0.3, dok za uzorke s  $Y$  između 0.3 i 0.1  $\alpha$  poprima vrijednost  $1/2$ . Navedena promjena u  $\alpha$  u skladu je s FTS-VRH modelom koji predviđa promjenu  $\alpha = 2/5 \rightarrow 1/2$  povećanjem stupnja nereda u sustavu. Osim slaganja u  $\alpha$  eksperimentalni rezultati pokazuju slaganje i u niskotemperaturnom parametru  $T_{0,\alpha}$  s FTS-VRH modelom.  $T_{0,\alpha}$  raste s padom  $Y$  za uzorke s  $Y < 0.3$ , u području  $0.3 < Y < 0.4$  ( $\alpha = 2/5$ , 60% do 80% maksimalnog dopiranja) parametar je konstantan. Za  $Y > 0.4$  vrijednosti  $T_{0,\alpha}$  padaju iako i dalje vrijedi  $\alpha = 2/5$ , što se može pripisati povećanju dielektrične konstante u uzorcima zbog povećanja električne provodnosti. Uzorci  $0.1 < Y < 0.4$  u visokotemperaturnom području pokazuju prijelaz u  $\alpha = 1/4$ , što se može objasniti time što  $|\epsilon|$  prerasta  $2\Delta_C$ . Za uzorke s  $Y > 0.4$  visokotemperaturna provodnost pokazuje tendenciju prelaska sa VRH transporta prema NNH transportu. Magnetska susceptibilnost u promatranim uzorcima također pokazuje promjene u svome ponašanju u okolici  $Y=0.3$  i na  $T^* \sim 200$  K.

Zaključno, glavni rezultati provedenog istraživanja leže u tome što je pokazan visoki stupanj slaganja FTS-VRH modela sa stvarnim fizikalnim svojstvima PANI-HCl uzoraka (posebice s  $\alpha = 2/5$ ). Nadalje, pokazano je da  $Y$  osim na koncentraciju nosioca naboja, koja utječe na  $\sigma_{RT}$  (provodnost na sobnoj temperaturi) utječe i na stupanj nereda u uzorcima, što pak utječe na  $\sigma(T)$ . Također je utvrđeno da na istim  $T^*$  dolazi do promjene u  $\sigma(T)$  i  $\chi(T)$ , što sugerira povezanost nosioca naboja i spina.

# Dodatak A

## Određivanje $\chi_{\text{dija}}$ uzoraka PANI-HCl

### Dijamagnetska susceptibilnost uzorka A

Uzorak A ( $Y=0.5$ ) je dobiven izravno iz sinteze i potpuno je dopiran. Dijamagnetska susceptibilnost  $\chi_{\text{dija}}$  koja je korištena u šestom poglavlju određena je na temelju rezultata elementne analize. U tablici 6.1 prikazan je udio konstitutivnih elemenata te udio kisika u uzorku A.  $\chi_{\text{dija}}$  se određuje na način da se tabelirane vrijednosti dijamagnetskih susceptibilnosti [95] množe brojem atoma pojedinog elementa u meru (jedan mer čine dva benzenska prstena) PANI te se izvrše korekcije konstitutivnih veza, odnosno:

$$\chi_{\text{dija}} = \sum_i N_i \chi_i + \sum_j h_j, \quad (\text{A.1})$$

gdje je  $N_i$  broj atoma/ionu u meru PANI,  $\chi_i$  tabelirana vrijednost susceptibilnosti te  $h_j$  korekcija konstitutivne veze. Dijamagnetski doprinos atoma ugljika iznosi  $\chi_{\text{C}} = -6 \times 10^{-5} \text{ J/T}^2\text{mol}$ , za vodik  $\chi_{\text{H}} = -2.93 \times 10^{-5} \text{ J/T}^2\text{mol}$ , za dušikov atom u otvorenom lancu  $\chi_{\text{N}} = -5.57 \times 10^{-5} \text{ J/T}^2\text{mol}$ , za ion klora  $\chi_{\text{Cl}^-} = -23.4 \times 10^{-5} \text{ J/T}^2\text{mol}$  te za kisik  $\chi_{\text{O}} = -4.6 \times 10^{-5} \text{ J/T}^2\text{mol}$ . Konstitutivne korekcije iznose  $\chi_{\text{BP}} = -1.4 \times 10^{-5} \text{ J/T}^2\text{mol}$  za benzenski prsten,  $\chi_{\text{QP}} = +10.6 \times 10^{-5} \text{ J/T}^2\text{mol}$  za kinonski prsten te  $\chi_{\text{DB}} = +8.15 \times 10^{-5} \text{ J/T}^2\text{mol}$  za dvostruku kovalentnu vezu između dušika i ugljika.

$\chi_{\text{dija}}$  uzorka A koja je dobivena na temelju rezultata elementne analize korištenjem izraza A.1 iznosi  $\chi_{\text{dija}}^{\text{A}} = -1.43 \times 10^{-3} \text{ J/T}^2\text{mol}$ . Vrijednost  $\chi_{\text{dija}}$  koja bi se dobila na temelju stehiometrijske formule  $\text{H}_{10}\text{C}_{12}\text{N}_2\text{Cl}$  iznosi  $\chi_{\text{dija}} = -1.39 \times 10^{-3} \text{ J/T}^2\text{mol}$ , što su iste vrijednosti unutar 3%.

**Dijamagnetska susceptibilnost dedopiranih/dopiranih uzoraka**

Na temelju stehiometrijske formule mera PANI baze  $H_{18}C_{24}N_4$  (monomernu jedinicu čine tri benzenska prstena i jedan kinonski prsten, vidi sliku 2.8) dijamagnetska susceptibilnost za uzorak B iznosi  $\chi_{dija}^B = -1.964 \times 10^{-3} \text{ J/T}^2\text{mol}$ , odnosno  $-9.82 \times 10^{-4} \text{ J/T}^2\text{mol}$  ako se gleda po dva aromatska prstena. Navedena vrijednost se znatno razlikuje od eksperimentalno dobivene vrijednosti  $\chi_0 = -8.03 \times 10^{-4} \text{ J/T}^2\text{mol}$  (po dva prstena) te je za određivanje  $\chi_{dija}$  uzoraka koji su dobiveni procesom kontroliranog dopiranja (PANI baze) korištena ta vrijednost. Mogući razlozi neslaganja diskutirani su u šestom poglavlju. Dijamagnetski doprinos susceptibilnosti za uzorke dobivene kontroliranim dopiranjem određen je na način da je vrijednost  $\chi_0 = -8.03 \times 10^{-4} \text{ J/T}^2\text{mol}$  korigirana za dijamagnetski doprinos klora i vodika. Sljedeći izraz daje ovisnost  $\chi_{dija}$  za uzorke koji su dobiveni postupkom kontroliranog dopiranja kao funkcija stupnja dopiranja  $Y$ :

$$\chi_{dija}(Y) = \chi_0 + 2Y\chi_{Cl^-} + 2Y\chi_H, \quad (\text{A.2})$$

gdje su  $\chi_0 = -8.03 \times 10^{-4} \text{ J/T}^2\text{mol}$ ,  $\chi_{Cl^-} = -23.4 \times 10^{-5} \text{ J/T}^2\text{mol}$  i  $\chi_H = -2.93 \times 10^{-5} \text{ J/T}^2\text{mol}$ .

## Dodatak B

# Paulijeva susceptibilnost u FTS-VRH gustoći stanja

Paulijeva susceptibilnost dana je izrazom:[83]

$$\chi_P(T) = -2\mu_B^2 \int_0^\infty g(E) \frac{\partial f}{\partial E} dE, \quad (\text{B.1})$$

gdje je  $\mu_B$  Bohrov magneton,  $g(E)$  gustoća stanja, a  $f(E)$  Fermi-Diracova raspodjela. 3D VRH-FTS model predviđa (za slučaj slabog nereda) da je jednočestična gustoća stanja oko  $E_F$  oblika:

$$g(E) = \begin{cases} g_0 & ; & -\infty < E < E_F - \Delta_C \\ g_0 \frac{|E-E_F|}{\Delta_C} & ; & E_F - \Delta_C < E < E_F + \Delta_C \\ g_0 & ; & E_F + \Delta_C < E < \infty \end{cases} \quad (\text{B.2})$$

Uvrštavanjem izraza (B.2) u izraz (B.1) dobiva se:

$$\chi_P(T) = 2g_0\mu_B^2 2 \left( 1 + \frac{k_B T}{\Delta_C} \log \left[ \frac{2}{1 + e^{\Delta_C/k_B T}} \right] \right) \quad (\text{B.3})$$

Izraz B.3 se u granici  $k_B T \gg \Delta_C$  svodi na

$$\chi_P(T) = 2g_0\mu_B^2 \left( 1 - \frac{1}{4} \frac{\Delta_C}{k_B T} + \dots \right), \quad (\text{B.4})$$

dok se u granici  $k_B T \ll \Delta_C$  svodi na

$$\chi_P(T) = 2g_0\mu_B^2 2 \log(2) \frac{k_B T}{\Delta_C}. \quad (\text{B.5})$$

Za slučaj kvadratnog mekog Coulombovog procjepa:

$$g(E) = \begin{cases} g_0 & ; & -\infty \ll E - \Delta_C \\ g_0 \frac{(E-E_F)^2}{(\Delta_C)^2} & ; & E_F - \Delta_C < E < E_F + \Delta_C \\ g_0 & ; & E_F + \Delta_C < E < \infty \end{cases} \quad (\text{B.6})$$

u granici  $k_B T \gg \Delta_C$  izraz B.3 je oblika:

$$\chi_P(T) = 2g_0\mu_B^2 \left(1 - \frac{1}{6} \frac{\Delta_C}{k_B T} + \dots\right). \quad (\text{B.7})$$

U granici niskih temperatura  $k_B T \ll \Delta_C$  izraz B.1 se svodi na potencij-sku ovisnost proporcionalnu s  $T^2$ .

# Bibliografija

- [1] U. W. Gedde, *Polymer Physics*, Kluwer Academic Publisher, Dordrecht (2001).
- [2] D. I. Bower, *An Introduction to Polymer Physics*, Cambridge University Press, Cambridge (2002).
- [3] P. -G. de Gennes, *Scaling Concepts in Polymer Physics*, Cornell University Press, Ithaca New York (1979).
- [4] The Nobel Prize in Physics 1991, URL: [http://nobelprize.org/nobel\\_prizes/physics/laureates/1991/press.html](http://nobelprize.org/nobel_prizes/physics/laureates/1991/press.html)
- [5] L. Salem, *The Molecular Orbital Theory of Conjugated Systems*, W. A. Benjamin, New York (1966).
- [6] (a) H. Shirakawa, E. J. Louis, A. G. MacDiarmid, C. K. Chiang i A. J. Heeger, *Chem. Commun.*, 578 (1977);  
(b) C. K. Chiang, C. R. Fincher, Y. W. Park, A. J. Heeger, H. Shirakawa, E. J. Louis, S. C. Gan i A. G. MacDiarmid, *Phys. Rev. Lett.* **39**, 1098 (1977).
- [7] R. G. Kepler, P. E. Bierstedt i R. E. Merrifield, *Phys. Rev. Lett.* **5**, 503 (1960).
- [8] a) F. G. Wudl, G. M. Smith, and E. J. Hufnagle, *Chem. Commun.*, 1453 (1970);  
b) L. B. Coleman, M. J. Cohen, D. J. Sandman, F. G. Yamagishi, A. F. Garito i A. J. Heeger, *Solid State Commun.* **12**, 1125 (1973).
- [9] J. -P. Farges, *Organic Conductors - Fundamentals and Applications*, Marcel Dekker, Inc. New York (1994).
- [10] A. Rembaum, J. Moacanin i H. A. Pohl, *Progress in Dielectrics*, Vol.5 (J. B. Birks and J. Hart, cds.), Heywood, London (1965).

- [11] A. J. Heeger. Rev. Mod. Phys. **73**, 681 (2001).
- [12] H. Naarmann i N. Sheophilou, Synth. Met. **22**, 1 (1987).
- [13] T. Ishiguro, H. Kaneko, Y. Nogami, H. Ishimoto, H. Nishiyama, J. Tsukamoto, A. Takahashi, M. Yamaura, T. Hagiwara i K. Sato, Phys. Rev. Lett. **69**, 660 (1992).
- [14] R. S. Kohlman, A. Zibold, D. B. Tanner, G. G. Ihas, T. Ishiguro, Y. G. Min, A. G. MacDiarmid i A. J. Epstein, Phys. Rev. Lett. **78**, 3915 (1997)
- [15] M. Reghu, C. O. Yoon, C. Y. Yang, D. Moses, P. Smith, A. J. Heeger i Y. Cao, Phys. Rev. B **50**, 13931 (1994).
- [16] S. -H. Lee, D. -H. Lee, K. Lee i C. -W. Lee, Adv. Funct. Mater. **15**, 1495 (2005).
- [17] K. Lee, S. Cho, S. H. Park, A. J. Heeger, C. -W. Lee i S. -H. Lee, Nature **441**, 65 (2006).
- [18] Y. Cao, P. Smith i A. J. Heeger, Synth. Met. **48**, 91 (1992).
- [19] T. A. Skotheim, L. Ronald i J. L. Reynolds, *Handbook of Conducting Polymers*, Second edition, Maecel Dekker inc, New York (1998).
- [20] A. G. MacDiarmid, Synth. Met. **125**, 11 (2002).
- [21] J. H. Burroughes, D. D. C. Bradley, A. R. Brown, R. N. Marks, R. H. Friend, P. L. Burns i A. H. Homes, Nature **347**, 539 (1990).
- [22] R.E. Peierls, *Quantum Theory of Solids*, Clarendon, Oxford (1974).
- [23] A. J. Heeger, S. Kivelson, J. R. Schrieffer i W. -P. Su, Rev. Mod. Phys. **60**, 781 (1988).
- [24] a) W. -P. Su, J. R. Schrieffer i A. J. Heeger, Phys. Rev. Lett **42**, 1698 (1979);  
b) W. -P. Su, J. R. Schrieffer i A. J. Heeger, Phys. Rev. B **22**, 2099 (1980).
- [25] J. C. W. Chein, F. E. Karuz i K. Shimamura, Macromolecules **15**, 1012 (1982).
- [26] H. Letheby, J. Chem. Soc. **15**, 161 (1862).

- [27] J. -C. Chiang i A. G. MacDiarmid, *Synth. Met.* **13**, 193 (1986).
- [28] J. Wang, S. Chan, R. R. Carlson, Y. Luo, G. Ge, R. S. Ries, J. R. Heath i H. -R. Tseng, *Nano Lett.* **4**, 1693 (2004).
- [29] T. A. Skotheim i J. L. Reynolds, *Handbook of Conducting Polymers*, Third edition, Taylor and Francis Group, New York (2007).
- [30] R. J. Tseng, J. Huang, J. Ouyang, R. B. Kaner i Y. Yang, *Nano Lett.* **5**, 1077 (2005).
- [31] K. Ramanathan, M. A. Bangar, M. Yun, W. Chen, A. Mulchandani i N. V. Myung, *Nano Lett.* **4**, 1237 (2004).
- [32] (a) C. R. Martin, *Acc. Chem. Res.* **28**, 61 (1995);  
(b) M. J. Sailor i C. L. Curtis, *Adv. Matter.* **6**, 688 (1994).
- [33] C. J. Drury, C. M. J. Mutsaers, C. M. Hart, M. Matters i D. M. de Leeuw, *Appl. Phys. Lett.* **73**, 108 (1998).
- [34] NASA, *Tech Brief*, LEW-17933-1.
- [35] P. W. Anderson, *Phys. Rev.* **109**, 1492 (1958).
- [36] a) S. Ikehata, J. Kaufer, T. Woerner, A. Pron, M. A. Druy, A. Sivak, A. J. Heeger i A. G. MacDiarmid, *Phys. Rev. Lett* **45**, 1123 (1980);  
b) B. R. Weinberger, J. Kaufer, A. J. Heeger, A. Pron i A. G. MacDiarmid, *Phys. Rev. B* **20** 223 (1979).
- [37] S. Kivelson, *Phys. Rev. B* **25**, 3798 (1982).
- [38] F. Duan i J. Guojun *Introduction to Condensed Matter Physics*, World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd, Singapore (2005).
- [39] N. F. Mott, *Metal-Insulator Transition*, Taylor and Francis, Bristol (1990).
- [40] A.F. Ioffe i A.R. Regel, *Prog. Semicond.* **4**, 237 (1960).
- [41] J. P. Pouget, Z. Oblakowski, Y. Nogami, P. A. Albouy, M. Laridjani, E. J. Oh, Y. Min, A. G. MacDiarmid, J. Tsukamoto, T. Ishiguro i A. J. Epstein, *Synth. Met.* **65**, 131 (1994).
- [42] N. F. Mott i E. A. Davis, *Electronic Processes in Non-Crystalline Materials*, Second Edition, Clarendon Press, Oxford (1979).



- [43] A. J. Heeger, *J. Supercond. Novel Magn.* **14**, 261 (2001).
- [44] B. I. Shklovskii i A. L. Efros, *Electronic Properties of Doped Semiconductors*, Springer-Verlag, Berlin (1984).
- [45] (a) A. L. Efros i B. I. Shklovskii, *J. Phys. C* **8**, 49 (1975);  
(b) A. L. Efros, *J. Phys. C* **9**, 2021 (1976).
- [46] J. H. Davies, P. A. Lee i T. M. Rice, *Phys. Rev. Lett.* **49**, 758 (1982).
- [47] W. Schirmacher, *Phys. Rev. B* **41**, 2461 (1990), *i reference unutra*.
- [48] O. Bleibaum, H. Bottger, V. V. Bryksin i F. Schulz, *Phys. Rev. B* **51**, 14020 (1995).
- [49] N. F. Mott i W. D. Towse, *Adv. Phys.* **10**, 107 (1961).
- [50] J. Kurkijarvi, *Phys. Rev. B* **8**, 922 (1973).
- [51] (a) A. N. Bloch, R. B. Weisman i C. M. Varm, *Phys. Rev. Lett.* **28**, 753 (1972);  
(b) W. Brenig, G. H. Dohler i H. Heyszenau, *Philos. Mag.* **27**, 1093 (1973);  
(c) V. K. S. Shante, C. M. Varma i A. N. Bloch, *Phys. Rev. B* **8**, 4885 (1973).
- [52] S. Kelvison i A. J. Heeger, *Synth. Met.* **22**, 371 (1988).
- [53] (a) Aron N. Bloch, R. Bruce Weisman i C. M. Varma, *Phys. Rev. Lett.* **28**, 753 (1972);  
(b) A. A. Gogolin, *Phys. Rep.* **86**, 1 (1982).
- [54] E. P. Nakhmedov, V. N. Prigodin i A. N. Samukhin, *Fiz. Tverd. Tela (Leningrad)* **31**, 64 (1989) [*Sov. Phys. Solid State* **31**, 368 (1989)].
- [55] S. Teber, *Eur. Phys. J. B* **49**, 289 (2006).
- [56] V. N. Prigodin, A. N. Samukhin i A. J. Epstein, *Synth. Met.* **141**, 155 (2004).
- [57] P. Philips i H. -L. Wu, *Science* **252**, 1805 (1991).
- [58] Z. H. Wang, E. M. Scherr, A. G. MacDiarmid i A. E. Epstein, *Phys. Rev B* **45**, 4190 (1992).

- [59] M. M. Fogler, S. Teber i B. I. Shklovskii, Phys. Rev. B **69**, 035413 (2004).
- [60] E. Wigner, Phys. Rev. **46**, 1002 (1934).
- [61] (a) P. Sheng, B. Abeles i Y. Arie, Phys. Rev. Lett. **31**, 44 (1973);  
(b) P. Sheng, Phys. Rev. B **21**, 2180 (1980);  
(c) C. J. Atkins, J. Phys. C **20**, 235 (1987); **15**, 7143 (1982).
- [62] L. Zuppiroli, M. N. Bussac, S. Paschem, O. Chauvet i L. Forro, Phys. Rev. B **50**, 5196 (1994).
- [63] F. Zuo, M. Angelopoulos, A. G. MacDiarmid i A. J. Epstein, Phys. Rev. B **36**, 3475 (1987).
- [64] D. K. Sunko, *Statistička Fizika* (predavanja), URL: [http://www.phy.hr/dodip/notes/statisticka/statisticka/statisticka\\_tf.html](http://www.phy.hr/dodip/notes/statisticka/statisticka/statisticka_tf.html)
- [65] a) A. V. Nikolaev i B. Verberck u *Carbon Based Magnetism*, editori: T. L. Makarova i F. Palacio, Elsevier, Amsterdam (2006);  
b) L. D. Landau i L. M. Lifshitz *Statistical Physics Part 1*, Third edition, Pergamon Press Ltd., Oxford (1980).
- [66] C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, 6-th edition, John Wiley & Sons, New York (1986).
- [67] I. Supek, *Teorijska fizika i struktura materije II*, Školska knjiga, Zagreb, (1977).
- [68] a) L. M. Roth, J. Phys. Chem. Solids **23**, 433 (1962);  
b) E. I. Blount, Phys. Rev. **126**, 1636 (1962);  
c) G. H. Wannier i U. N. Upadhaya, Phys. Rev. A **136**, 803 (1964);  
d) A. G. Samoilovich i E. Y. Rabinovich, Soviet Fiz. Tverd. Tela **5**, 567 (1963);  
e) P. K. Misra i L. M. Roth, Phys. Rev. **177**, 1089 (1969).
- [69] R. E. Peierls, Physik **80**, 763 (1933).
- [70] A. J. Epstein, R. W. Bigelow, H. Rammelann, H. W. Gibson, R. J. Weagley i A. Feldum. Mol. Cryst. Liq. Cryst. **11**, 147 (1985).
- [71] F. Devreux, F. Genoud, M. Nechtschein i B. Villeret, u *Electronic Properties of Conducting Polymers*, Springer Series in Solid-State Science, Vol.76 (H. Kuzmany, ed.), Springer-Verlag, Berlin (1987).

- [72] D. Baeriswyl, u *Electronic Properties of Conducting Polymers* Springer Series in Solid-State Physics, Vol. 91, editor D. Kuzmany, Springer-Verlag, Berlin (1989).
- [73] M. N. Bussac i L. Zuppiroli, *Phys. Rev. B* **47**, 5493 (1993).
- [74] H. Kamimura, *Philos. Mag. B* **42**, 7 (1980).
- [75] O. R. Nascimento, A. J. A. de Oliveira, A. A. Correa, L. O. S. Bulhoes, E. C. Pereira, V. M. Souza i L. Walmsley, *Phys. Rev. B* **67**, 144422 (2003).
- [76] M. Gosh, A. Barman, A. K. Meikap, S. K. De i S. Chatterjee, *Phys. Lett. A* **260**, 138 (1999).
- [77] A. G. MacDiarmid, J. -C Chiang, A. F. Richter i A. J. Epstein, *Synth. Met.* **18**, 285 (1987).
- [78] C. Y. Yang, Y. Cao, P. Smith i A. J. Heeger, *Synth. Met.* **53**, 293 (1992).
- [79] Debangshu Chaudhuri, Ashwani Kumar, R. Nirmala, D. D. Sarma, M. García-Hernández, L. S. Sharath Chandra i V. Ganesan, *Phys. Rev. B* **73**, 075205 (2006).
- [80] S. Maji, S. Mukhopadhyay, R. Gangopadhyay i A. De, *Phys. Rev. B* **75**, 073202 (2007).
- [81] A. N. Aleshin, S. R. Williams i A. J. Heeger, *Synth. Met.* **94**, 173 (1998).
- [82] A. G. Zabrodskii i K. N. Zinovieva, *Sov. Phys. JETP* **59**, 345 (1989).
- [83] J. M. Zimman, *Principles of the Theory of Solids*, Second edition, Cambridge University Press, Cambridge (1972).
- [84] I. Kokanović, *Doktorska disertacija*, Sveučilište u Zagrebu, Zagreb (1991).
- [85] C. O. Yoon, M. Reghu, D. Moses i A. J. Heeger, *Phys. Rev. B* **49**, 10 851 (1994).
- [86] A. Tzamalīs, N. A. Zaidi i A. P. Monkma, *Phys. Rev. B* **68**, 245106 (2003).

- [87] M. Reghu, C. O. Yoon, D. Moses, A. J. Heeger i Y. Cao, *Phys. Rev B* **48**, 17685 (1993).
- [88] M. Gosh, A. Barman, A. K. Meikap, S. K. De i S. Chatterjee, *J. Appl. Phys.* **84**, 806 (1998).
- [89] S. K. Long, R.S. Kohlman, A.J. Epstein, K.R. Brenneman, A. Sapri-  
gin, M. Angelopoulos, S.L. Buchwalter, A. Rossi, W. Zheng i A.G.  
MacDiarmid, *Synth. Met.* **84**, 809 (1997).
- [90] P. K. Kahol, *Solid State Commun.* **124**, 93 (2002).
- [91] A. Raghunathan, T. S. Natarajan, G. Rangarajan, S. K. Dhawan i D.  
C. Trivedi, *Phys. Rev. B* **47**, 13189 (1993).
- [92] H. S. Nalwa, *Phys. Rev. B* **39**, 5964 (1989).
- [93] A. J. Epstein, J. M. Ginder, F. Zou, H. -S. Woo, D. B. Tanner, A. F.  
Richter, M. Angelopoulos, W. -S. Huang i A. G. MacDiarmid, *Synth.*  
*Met.* **21**, 63 (1987).
- [94] M. Baćani, D. Babić, M. Novak i I. Kokanović, članak u pripremi.
- [95] G. Foex, in *Tables de Constantes et Donnes Numriques (Organisme*  
*Affilie de l'Union Internationale de Chimie Pure et Appliquee, Vol. 7,*  
*Masson, Paris (1957).*
- [96] Q. Li, L. Cruz i P. Phillips, *Phys. Rev. B* **47**, 1840 (1993).
- [97] P. Phillips, *Phys. Rev. B* **49**, 4303 (1994).
- [98] J. Joo, S. M. Long, J. P. Pouget, E. J. Oh, A. G. MacDiarmid i A. J.  
Epstein, *Phys. Rev. B* **57**, 9567 (1998).
- [99] P. K. Kahol, W. R. Spencer, N. J. Pinto i B. J. McCormick, *Phys. Rev.*  
*B*, **50**, 18647 (1994).
- [100] P. K. Kahol, V. Pendes, N. J. Pinto, M. Traore, W. T. K. Stevenson,  
B. J. McCormick i J. N. Gundersen, *Phys. Rev. B* **50**, 2809 (1994).
- [101] M. Novak, I. Kokanović, D. Babić, M. Baćani i A. Tonejc, *Synth. Met.*  
**159**, 649 (2009).
- [102] A. G. MacDiarmid i A. J. Epstein, *Faraday Discuss. Chem. Soc.* **88**,  
317 (1989).

- [103] S. Stafstrom, J. L. Bredas, A. J. Epstein, H. S. Woo, D. B. Tanner, W. S. Huang i A. G. MacDiarmid, *Phys. Rev. Lett.* **59**, 1464 (1987).
- [104] A. A. Gogolin, *Phys. Rep.* **1**, 1 (1982); **5** 269 (1988).
- [105] A. L. Konkin, V. G. Shtyrlin, R. R. Garipov, A. V. Aganov, A. V. Zakharov, V. I. Krinichnyi, P. N. Adams i A. P. Monkman, *Phys. Rev. B* **66**, 075203 (2002).
- [106] Z. H. Wang, C. Li, E. M. Scherr, A. G. MacDiarmid i A. J. Epstein, *Phys. Rev. Lett.* **66**, 745 (1991).
- [107] J. P. Pouget, M. E. Jozefowicz, A. J. Epstein, X. Tang i A. G. MacDiarmid, *Macromolecules* **24**, 779 (1991).
- [108] D. Chaudhuri, A. Kumar, D. D Sarma, M. G.-Hernandez, J. P. Joshi, S. V. Bhat, *Appl. Phys. Lett.* **82**, 1733 (2003).
- [109] R. Pelster, G. Nitz i B. Wessling, *Phys. Rev. B* **57**, 9567 (1998).
- [110] I. S. Beloborodov, A. V. Lopatin i V. M. Vinokur, *Phys. Rev. B* **72**, 125121 (2005).
- [111] A. Wolter, P. Rannou, J. P. Travers, B. Gilles i D. Djurado. *Phys. Rev. B* **58**, 7637 (1998).
- [112] Y. Long, L. Zhang, Z. Chen, K. Huang, Y. Yang, H. Xiao, M. Wan, A. Jin i C. Gu, *Phys. Rev. B* **71**, 165412 (2005).
- [113] M. E. Jozefowicz, R. Laversanne, H. H. S. Javadi, A. J. Epstein, J. P. Pouget, X. Tang i A. G. MacDiarmid, *Phys. Rev. B* **39**, 12958 (1989).
- [114] a) A. Aharony, Y. Zhang, i M. P. Sarachik, *Phys. Rev. Lett.* **68**, 3900 (1992);  
b) K. Yamamura, D. P. Young i R. J. Cava, *Phys. Rev. B* **63**, 064401 (2001); i reference unutra.
- [115] J. Planes, A. Wolter, Y. Cheguettine, A. Proń, F. Genoud i M. Nechtschein, *Phys. Rev. B* **58**, 7774 (1998).
- [116] O. Chauvet, S. Paschen, L. Forro, L. Zuppiroli, P. Bujard, K. Kai i W. Wernet, *Synth. Met.* **63**, 115 (1994).
- [117] M. Ahlskog, M. Reghu, A. J. Heeger, T. Noguchi i T. Ohnishi, *Phys. Rev. B* **55**, 6777 (1997).

# Popis slika

2.1	<i>Kemijske strukturne formule merova odabranih vodljivih polimera.</i>	8
2.2	<i>Prikaz p-tipa redoks dopiranja poliacetilena s <math>I_2</math>.</i>	10
2.3	<i>Strukturni prikaz p-tipa redoks dopiranja leukoemeraldinske baze koja nakon izlaganja <math>Cl_2</math> prelazi u emeraldinsku sol.</i>	11
2.4	<i>Prikaz neredoks dopiranja emeraldinske baze polianilina s <math>HCl</math>.</i>	11
2.5	<i>Strukturna kemijska formula konformacijskog izomera trans-PA.</i>	13
2.6	<i>Strukturna kemijska formula konformacijskog izomera cis-PA. Strukture a) i b) nisu više ekvivalentne i nemaju istu energiju.</i>	13
2.7	<i>Strukturni prikaz kemijske formule mera polianilina (PANI).</i>	14
2.8	<i>a) Strukturna formula potpuno reducirane (<math>x=1</math>) polianilinske baze (leukoemeraldinska baza). b) Potpuno oksidirana (<math>x=0</math>) polianilinska baza (pernigranilinska baza). c) Poluoksidirana (<math>x=0.5</math>) baza polianilina (emeraldinska baza).[20]</i>	15
3.1	<i>Idealno dimerizirani trans-PA.</i>	18
3.2	<i>Lijeve slike prikazuju ovisnost energije trans-PA prema SSH modelu po CH jedinici. Desna slika prikazuje jednoelektronsku gustoću stanja za <math>\pi</math>-elektrone u (A) odnosno (B) fazi.</i>	20
3.3	<i>Shematski prikaz domenskog zida (neutralni soliton) koji dijeli fazu (A) i fazu (B).</i>	21
3.4	<i>Elektronska struktura za neutralne solitone i nabijene solitone.</i>	21
3.5	<i>a) Potencijal periodične kristalne rešetke. b) Potencijal koji dovodi do Andersonove lokalizacije.</i>	24
3.6	<i>Slika lokalizirane valne funkcije.</i>	25
3.7	<i>Gustoća stanja u Andersonovom modelu lokalizacije.</i>	26
3.8	<i>Mehanizam preskoka promjenjivog dosega.</i>	26
3.9	<i>Shematski prikaz linearne gustoće stanja za jednočestična pobuđenja, <math>g(E) \propto \frac{g_0}{\Delta_C}  E - E_F </math>.</i>	34
3.10	<i>Fazni dijagram predviđenih transportnih režima za 3D FTS sustav.</i>	36

3.11	<i>Shematski prikaz nastanka Paulijeve paramagnetske susceptibilnosti.</i>	42
3.12	<i>Nabojno-spinska veza za tri vrste konjugiranih polimera s nedegeneriranim osnovnim stanjem: politiofen, polianilin i polipirol.</i>	44
5.1	<i>Slika uzorka PANI-HCl s strujnim i naponskim kontaktima izrađenim pomoću srebrne paste.</i>	53
5.2	<i>EBS spektar uzorka B (<math>Y=0.0</math>, dedopirani uzorak).</i>	53
5.3	<i>PIXE spektar uzorka B (<math>Y=0.0</math>, dedopirani uzorak).</i>	54
5.4	<i>Izgled difraktograma za uzorak A (<math>Y=0.5</math>, dobiven izravno iz sinteze) bez korekcije pozadinskog signala.</i>	55
5.5	<i>Stabilnost temperature na 40 K.</i>	57
6.1	<i>Difraktogram uzorka PANI-HCl dobivenog izravno iz sinteze (uzorak A, <math>Y=0.5</math>).</i>	61
6.2	<i>Difraktogram nedopiranog uzorka (uzorak B, <math>Y=0.0</math>).</i>	62
6.3	<i>Difraktogrami uzoraka PANI-HCl različitih stupnjeva dopiranja.</i>	63
6.4	<i>Električna provodnost uzoraka na sobnoj temperaturi za različite ravnotežne vrijednosti pH otopine HCl kojom je vršeno dopiranje</i>	66
6.5	<i>Eksperimentalno utvrđena ovisnost <math>\sigma_{RT}</math> o stupnju dopiranja <math>Y</math>.</i>	68
6.6	<i>Temperaturna ovisnost električne provodnosti za uzorak A (<math>Y=0.5</math>) koji je dobiven izravno iz sinteze.</i>	69
6.7	<i>Temperaturna ovisnost električne provodnosti svih uzoraka koji su prošli proces dedopiranja te ponovnog kontroliranog dopiranja.</i>	70
6.8	<i>Električna provodnost uzorka A (<math>Y=0.5</math>) prikazana u ovisnosti <math>\log \sigma(T)</math> o <math>T^{-1}</math> i <math>\log \sigma(T)</math> o <math>T^{-1/4}</math>.</i>	71
6.9	<i>Električna provodnost uzoraka koji su prošli proces dedopiranja te ponovnog kontroliranog dopiranja (zbog preglednosti prikazani su samo odabrani uzorci).</i>	72
6.10	<i>Električna provodnost uzoraka koji su prošli proces dedopiranja te ponovnog kontroliranog dopiranja (zbog preglednosti prikazani su samo odabrani uzorci)</i>	73
6.11	<i>Električna provodnost uzorka A (<math>Y=0.5</math>) u ovisnosti <math>\log \sigma(T)</math> o <math>T^{-1/2}</math> i <math>\log \sigma(T)</math> o <math>T^{-2/5}</math>.</i>	74
6.12	<i>Ovisnost <math>\log \sigma(T)</math> o <math>T^{-1/2}</math> uzoraka različitog stupnja dopiranja.</i>	75
6.13	<i>Ovisnost <math>\log \sigma(T)</math> o <math>T^{-2/5}</math> uzoraka različitog stupnja dopiranja <math>Y</math>.</i>	76
6.14	<i>Ovisnost <math>\log W</math> o <math>\log T</math> za uzorak A (<math>Y=0.5</math>).</i>	78
6.15	<i>Ovisnost <math>\log W</math> o <math>\log T</math> za ostale odabrane uzorke, od C (<math>Y=0.5</math>) do K (<math>Y=0.29</math>) te L (<math>Y=0.26</math>) i O (<math>Y=0.22</math>).</i>	79

6.16	Vrijednosti parametra $\alpha$ dobivenih korištenjem logaritamske derivacije provodnosti ( $W$ ) za sve uzorke. . . . .	80
6.17	Visokotemperaturne ( $T \gtrsim 200$ K) vrijednosti parametra $\alpha$ određene primjenom metode logaritamske derivacije provodnosti u ovisnosti o $Y$ . . . . .	82
6.18	Ovisnost $\ln \sigma(T)$ o $1/T$ za uzorak A i $\ln \sigma(T)$ o $T^{-1/4}$ za uzorke G, K, L i O. . . . .	83
6.19	Ovisnosti MP $\delta\sigma(T, B)/\sigma(T)$ o kvadratu magnetskog polja za uzorak D ( $Y=0.47$ ). . . . .	86
6.20	Ovisnosti magnetoprovodnosti $\delta\sigma(T, B)/\sigma(T)$ o kvadratu magnetskog polja za uzorak E ( $Y=0.42$ ). . . . .	87
6.21	Ovisnost magnetizacije uzorka D ( $Y=0.47$ ) zajedno sa spremnikom s kojim je uzorak montiran na magnetometar o magnetskom polju, za temperature 20 K, 30 K, 50 K, 60 K, 100 K i 300 K te magnetska polja do 2 T. . . . .	89
6.22	Magnetizacija uzorka D ( $Y=0.47$ ) nakon što je korigirana za doprinos magnetizacije spremnika i oduzet doprinos $M_0^D$ . . . . .	90
6.23	Ovisnost $\chi_{RT}$ o $Y$ za sve mjerene uzorke. . . . .	93
6.24	Temperaturna ovisnost magnetske susceptibilnosti za uzorak A mjerena na 2 T. . . . .	95
6.25	Temperaturna ovisnost magnetske susceptibilnosti za uzorke D i I te O, R i B. . . . .	97
6.26	Slika ovisnosti $T\chi_m$ o $T$ za uzorak A ( $Y=0.5$ ) u temperaturnom području od 10 K do 300 K i magnetskom polju od 2 T. . . . .	98
6.27	Slika ovisnosti $T\chi_m$ o $T$ , za uzorke D, I, O, R i B u temperaturnom području od 10 K do 300 K i magnetskom polju od 2 T. . . . .	99
6.28	Vrijednosti parametra $\chi_0$ i $C$ za temperaturna područja $T < 200$ K i $T > 200$ K. . . . .	100
7.1	Ovisnost $\ln \sigma(T)$ o $T^{-1/4}$ za uzorak A ( $Y=0.5$ ). . . . .	111
7.2	Ovisnost parametra $T_{0,\alpha}$ o stupnju dopiranja $Y$ (uzorci koji su proizašli iz procesa kontroliranog dopiranja). . . . .	115
7.3	Ovisnost parametra $ \epsilon $ o $Y$ na 100 K za sve uzorke. . . . .	116
7.4	Ovisnost parametra $\log \beta(T)$ o $\log T$ za uzorke D i E. . . . .	121





# Popis tablica

3.1	<i>Nabojno-spinska ovisnost za neka od mogućih pobuđenja u vodljivim polimerima.</i>	43
5.1	<i>Tablica svih promatranih uzoraka i popis eksperimentalnih tehnika kojima su podvrgnuti.</i>	52
6.1	<i>Rezultati elementne analize s parametrom dopiranja (<math>Y</math>).</i>	60
6.2	<i>Vrijednosti stupnja dopiranja (<math>Y</math>) za sve mjerene uzorke.</i>	67
6.3	<i>Tablica s niskotemperaturnim vrijednostima parametara <math>\alpha</math>, <math>T_0</math> i <math>\ln \sigma_0</math> za sve promatrane uzorke.</i>	81
6.4	<i>Tabelirane vrijednosti parametara <math>\chi_0</math> i <math>C</math> te parametara izvedenih iz njih.</i>	103



# Životopis

Mario Novak rođen je 17. srpnja 1980. godine u Čakovcu, gdje je pohađao osnovnu i srednju tehničku školu. Prirodoslovno-matematički fakultet Sveučilišta u Zagrebu, smjer diplomirani inženjer fizike, upisao je 1999. godine. Studij završava 2004. godine te se iste godine zapošljava na Fizičkom odsjeku Prirodoslovno-matematičkog fakulteta u Zagrebu. Na istom fakultetu pohađa i poslijediplomski studij Fizike čvrstog stanja.

Član je znanstvenog projekta "Električna i magnetska svojstva odabranih anorganskih i organskih materijala" (voditelj dr. sc. Ivan Kokanović) od 2004. do 2006. godine te od 2007. godine nadalje. Objavio je u suautorstvu četiri znanstvena rada te šest priopćenja na znanstvenim skupovima.

Sudjelovao je u izvođenju nastave na Fizičkom odsjeku držeći vježbe iz opće fizike, fizike materijala te praktikuma iz opće fizike i specijalističkih praktikuma. Također je sudjelovao u nizu stručnih aktivnosti.



# Popis radova

## Popis CC radova

1. M. Novak, I. Kokanović, D. Babić, M. Baćani, Influence of disorder on electrical-transport and magnetic properties of HCl-doped polyaniline pellets, prihvaćen za objavljivanje, DOI: 10.1016/j.jnoncrysol.2010.06.021, *Journal of Non-Crystalline Solids*, (2010).
2. D. Babić, M. Baćani, M. Novak, I. Kokanović, New aspects of variable-range-hopping in doped polyaniline, *Croatica Chemica Acta* **83**, 1-5 (2010).
3. M. Baćani D. Babić, M. Novak, I. Kokanović, S. Fazinić, Equilibrium doping of polyaniline by dodecylbenzenesulfonic acid, *Synthetic Metals* **195**, 2584-2589 (2009).
4. M. Novak, I. Kokanović, D. Babić, M. Baćani, A. Tonejc, Variable-range-hopping  $1/2$ ,  $2/5$  and  $1/4$  in HCl-doped polyaniline pelets, *Synthetic Metals* **195**, 649-453 (2009).

## Sažeci u zbornicima skupova

1. M. Novak, I. Kokanović, D. Babić i M. Baćani, Usporedba magnetskih i električnih svojstava PANI-HCl, *Zbornik Šestog znanstvenog sastanka Hrvatskog fizikalnog društva* (Primošten 8. - 11. 10. 2009.), str. 103 (2009).
2. M. Baćani, D. Babić, M. Novak, I. Kokanović i S. Fazinić, Karakterizacija polianilina dopiranog dodecilbensensulfonskom kiselinom, *Zbornik Šestog znanstvenog sastanka Hrvatskog fizikalnog društva* (Primošten 8. - 11. 10. 2009.), str.120 (2009).
3. M. Novak, D. Babić, M. Baćani, I. Kokanović, New aspects of variable-range-hopping in doped polyaniline, *Frontiers In Complex Alloys CMA-*

*Zagreb '08*, Institute of Physics, Zagreb, Croatia, European Network of Excellence, (Zagreb 1.-4. 9. 2008) str. 23 (2008).

4. M. Novak, I. Kokanović, D. Babić, M. Baćani, Influence of disorder on variable-rang hopping exponents in HCl-doped polyaniline pellets, *AMPERE NMR school*, (Poznan/Wierzba 19.- 28.6. 2008), str. 65 (2008).
5. M. Novak, M. Baćani, D. Babić, I. Kokanović, Utjecaj strukturnog nereda na vodljivost dopiranog polianilina, *Zbornik Petog znanstvenog sastanka Hrvatskog fizikalnog društva* (Primošten 5. - 8. 10. 2007.), str. 178 (2007).

### **Znanstveni radovi u zbornicima skupova s međunarodnom recenzijom**

1. I. Gazdić, D. Babić, M. Novak, Production and electrical characteristics of controlled doped polyanilin polymer, *9th International Research/Expert Conference, "Trends in The Development of Machinery and Associated Technology"*, TMT 2005, (Antalya, Turkey, 26.-30.9.2005) (2005).

### **Ostali radovi**

1. D. Babić, I. Gazdić, R. Fazlić, I. Kokanović, B. Leontić, Z. Micković, M. Novak, M. Baćani, Hydrochlorination, electrical conductivity and solubility of polyaniline polymers, *Research Review of the Faculty of Science and Mathematics of the University of Tuzla* **1**, str. 205 (2004).
2. Gazdić, H. Smailhodžić, D. Babić, B. Leontić, I. Kokanović, Z. Micković, M. Novak, M. Baćani, The methods and procedures of synthesising the conducting polymer polyaniline, *Research Review of the Faculty of Science and Mathematics of the University of Tuzla* **1**, str. 211 (2004).