

ФОТОХИМИЯ  
И МАГНЕТОХИМИЯ

УДК 721.534.13:678:746.522

ФОТОПРОВОДИМОСТЬ ПЛЕНОК КОМПОЗИТОВ  
ПОЛИАЛКАНЭФИРИМИДА С МИКРОКРИСТАЛЛАМИ РУБРЕНА  
И МАГНИТНЫМИ НАНОЧАСТИЦАМИ

© 2019 г. Б. М. Румянцев<sup>а</sup>, В. И. Берендяев<sup>б</sup>, А. В. Пибалк<sup>б</sup>, С. Б. Бибииков<sup>а,\*</sup>, А. Л. Коварский<sup>а</sup>

<sup>а</sup> Российская академия наук, Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля, Москва, Россия

<sup>б</sup> Государственный научный центр РФ “Научно-исследовательский физико-химический институт имени Л.Я. Карпова”, Москва, Россия

\* e-mail: sbb.12@yandex.ru

Поступила в редакцию 17.10.2018 г.

После доработки 17.10.2018 г.

Принята к публикации 11.11.2018 г.

Для полимерных пленок композитов микрокристаллов рубрена обнаружено влияние слабого магнитного поля СТВ-диапазона ( $H < 1$  кГс) при комнатной температуре на выход люминесценции и экситонную фотопроводимость (ЭФП) (спиновые магнитные эффекты – СМЭ), а также снижение СМЭ при добавлении магнитных наночастиц (МНЧ) с пониженной точкой Кюри (40–60°C) (декремент СМЭ). При изучении кинетики фототока в реальном масштабе времени показано, что, кроме безынерционной ЭФП (с временем менее 1 с) имеется более слабый инерционный (время 23.5 мин) вторичный термостимулированный ток (ТСТ), обусловленный захватом фотогенерированных носителей тока глубокими центрами захвата с последующим их термическим высвобождением, не обладающий чувствительностью к магнитному полю. Установлено, что центрами захвата являются МНЧ, обладающие значительным сродством к электрону, образование запаса долгоживущих частиц МНЧ<sup>-</sup> (захваченных носителей) приводит к значительному декременту СМЭ на ЭФП. В спектрах ферромагнитного резонанса пленок композитов обнаружен пик МНЧ<sup>-</sup> (наночастица с захваченным электроном) при  $H = 2830–2900$  Гс, образующийся как при темновом переносе электрона, так и при захвате фотоэлектрона. Сделан вывод, что столь значительный декремент СМЭ на ЭФП связан со значительным изменением магнитных характеристик МНЧ при захвате электрона, как наблюдалось ранее при взаимодействии с экситонами (косвенный механизм взаимодействия).

*Ключевые слова:* композит, рубрен, магнитные наночастицы, экситон, люминесценция, магнитный спиновый эффект, кинетика, носители тока, захват, ловушка, декремент

DOI: 10.1134/S0044453719090206

Постоянная потребность в увеличении скорости записи информации стимулирует интенсивные поиски методов управления намагниченностью в наноструктурах, отличных от приложения внешних магнитных полей. Один из способов управления и изменения магнитных характеристик ферромагнитных наночастиц (МНЧ) – их взаимодействие с потоком поляризованных электронов. В работе [1] показана возможность изменения магнитного момента ферромагнитных наночастиц магнетита Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> путем использования тока спин-поляризованных электронов. Эксперимент был выполнен на сканирующем туннельном микроскопе (СТМ) в условиях высокого вакуума. Авторами обнаружено изменение магнитного момента наночастиц оксида железа электрическим током между ферромагнитным острием СТМ и ферромагнитной наноча-

стицей на неферромагнитной графитовой подложке. Определено пороговое значение туннельного тока перемагничивания, которое для изучаемого размера МНЧ составляет 9 нА. Изменение направления намагниченности МНЧ происходит при изменении направления тока в СТМ. Факт изменения знака магнитного момента устанавливался по изменению проводимости при слабых токах согласно теории гигантского магнитного сопротивления (ГМС) [2], заключающейся в зависимости величины тока между двумя ферромагнитными электродами от взаимной ориентации намагниченностей в электродах [3].

В работе [4] обсуждалась возможность возбуждения магнона в ферромагнетике поляризованным током. Изучалось также перемагничивание током доменов в массивной ферромагнитной среде [5]. В работе [6] изменение поляризации

магнитного домена происходило за счет диффузионного потока поляризованных электронов через немагнитный проводник. Объяснение эффекта перемагничивания в методе, связанном с СТМ, основано на предположении, что полный спиновый момент электронов туннельного тока, направленный вдоль намагниченности ферромагнитного катода, сохраняется и внутри домена — анода с другим направлением намагниченности. При этом процесс перемагничивания описывается как результат взаимодействия двух макроскопических магнитных моментов — момента самого домена и момента тока, т.е. предполагается, что спиновые моменты токовых электронов остаются когерентными и внутри анода [7]. Однако такой подход справедлив только для достаточно малых МНЧ с толщиной  $\leq 1$  нм. Для более массивных МНЧ такой подход некорректен. Кроме того, сам метод СТМ довольно сложен технически (сверхвысокий вакуум, техника сканирования и т.д.).

Другой способ управления намагниченностью — возбуждение с помощью света — является одним из перспективных подходов к этой проблеме, так как позволяет достичь сверхбыстрого временного разрешения. Для реализации этой возможности необходимы поиск и изучение эффективного механизма влияния света на магнитные моменты [8].

Один из механизмов в молекулярных системах основан на фотопереносе электрона между парами атомов переходных металлов (Co—Fe, Cu—Mo, Co—W) в их органических комплексах с лигандами (кластеры) — так называемые молекулярно-основанные магниты [9]. Однако этот механизм действует только при низких температурах и пока не развит в достаточной мере для наноразмерных систем. Другой, более перспективный механизм фотомагнетизма — взаимодействие фотонов и экситонов с ферромагнетиками и антиферромагнетиками. При возбуждении кристалла ферромагнетика поляризованным светом в кристалле образуются экситоны с ненулевым магнитным моментом и для компенсации этого момента — магноны, поскольку для линейно-поляризованного света момент количества движения равен нулю, и он, следовательно, не может изменить суммарный момент кристалла. Так как экситон и магنون имеют разные времена жизни, возможно накопление через какое-то время избытка одного из них и, следовательно, появление нескомпенсированного магнитного момента. В работе А. Шавлова [10] магноны и экситоны принадлежали разным подрешеткам антиферромагнитного кристалла.

При лазерном возбуждении кристалл может изменить антиферромагнитную конфигурацию вследствие изменения обменного взаимодействия возбужденных магнитных атомов с соседя-

ми в так называемой “экситонной капле” [11]. Обнаружено, что свет может влиять и на доменную структуру кристалла, изменяя петлю гистерезиса [12]. Возможна также фотомодуляция магнитных свойств наночастиц, находящихся в критическом состоянии, при нагреве лазерными импульсами [13, 14].

Ранее авторами было обнаружено снижение спинового магнитного эффекта (СМЭ), детектируемого по выходу эксиплексной люминесценции микрочастиц (МК) рубрена в присутствии магнитных наночастиц (МНЧ) Cu—Ni с низкой температурой Кюри ( $T_C = 40\text{--}60^\circ\text{C}$ ) [15] в пленках полимерных композитов на основе полиалканэфиримидов (ПАЭИ) (декремент СМЭ) [16]. Показано, что влияние МНЧ, зависящее от интенсивности возбуждения и умеренного нагрева (до  $T < T_C$ ), свидетельствует о возможном взаимодействии возбужденных состояний МК (экситонов) с поверхностью МНЧ, приводящем к изменению их магнитных характеристик (намагниченности, магнитного поля МНЧ). В настоящей работе предпринята попытка соединить два метода (потока электронов и фотовозбуждения) для управления намагниченностью однодоменных МНЧ Cu—Ni путем косвенного взаимодействия экситонных микрочастиц рубрена с МНЧ через поток фотогенерированных электронов.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Планарные ячейки на основе пленок композитов готовили поливом в обычных условиях совместного раствора полимера, МНЧ и рубрена (10%, до 10% и 80 мас. % соответственно) в хлорированных растворителях (с добавкой гексана) на стеклянные подложки  $2 \times 2$  см с предварительно нанесенными электродами из аквадага с расстоянием между ними 2 мм и последующей сушкой в темноте на воздухе в течение нескольких дней. Измерение фотопроводимости проводили в вакуумных условиях. Взвесь наночастиц перед поливом обрабатывали в ультразвуковом диспергаторе до появления однородной окраски. Для сравнения одновременно с исследуемым образцом готовили образец без добавки МНЧ (контрольный образец). Для измерения фотопроводимости и интегральной интенсивности флуоресценции образец помещали в вакуумируемую камеру, находящуюся между полюсами электромагнита с напряженностью поля  $H$  до 1 кГс. Для компенсации остаточного поля на электромагните имелась дополнительная обмотка с индикацией нулевого поля. Флуоресценцию и фотопроводимость возбуждали в полосе поглощения рубрена (400–600 нм, лампа накаливания КГМ-100 со светофильтрами), флуоресценцию регистрировали с помощью фотомножителей ФЭУ-79Б со светофильтрами в об-

ласти  $\lambda > 600$  нм. Фотоумножители были удалены от магнита для исключения влияния рассеянных полей. Для повышения точности измерение выхода флуоресценции и влияния на него магнитного поля проводили с помощью двух фотоумножителей, включенных в мостовую схему, в одной из диагоналей которой был включен милливольтметр с системой регистрации. Сигналом для второго ФЭУ служил регулируемый поток возбуждающего света. Точность измерения СМЭ составляла 0.5%. Сигнал от камеры подавали на ФЭУ с помощью световодов. Фотоэлектрические характеристики (фотопроводимость, фотовольтаика) пленок композитов и влияние на них магнитного поля  $H$ , атмосферы различных газов и температуры изучали с помощью микровольтнаноамперметра Ф-116 и электромметра ВК2-16 с системой регистрации. Для изучения структуры пленок в микронном диапазоне и выше использовали интерференционный микроскоп МИИ-4.

## РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

Обнаружено, что для неэкспонированных (выдержанных в темноте несколько часов и более) пленок композитов наблюдается безынерционная (с временем  $< 1$  с) фотопроводимость экситонного типа, связанная с возбуждением экситонных МК рубрена, размеры которых не превышают диффузионной длины экситонов (синглетных и триплетных), и эффективная люминесценция. Спектральная зависимость экситонного фототока показана на рис. 1. Обнаружено, что экситонная фотопроводимость так же, как и выход эксиплексной люминесценции, чувствительна к слабому внешнему магнитному полю диапазона сверхтонкого взаимодействия (СТВ-диапазон) (рис. 2). Обнаружено также значительное влияние стабилизированных МНЧ Cu–Ni [15] на величину фототока, его вольтамперную характеристику и спектральное распределение (рис. 1). Характер этих изменений (длинноволновое смещение полосы) и появление нового максимума фототока на длинноволновом спаде полосы поглощения (рис. 1), не связанного с молекулярными пиками, свидетельствует об экситонном механизме фотогенерации носителей, обусловленном образованием МК рубрена определенного размера. Образование этого максимума связано с возбуждением экситонов на расстоянии диффузионной длины  $l_D = (D\tau)^{0.5}$  от границы МК, так как фотогенерация носителей происходит при взаимодействии экситона S (или T) с акцепторной примесью A на поверхности:

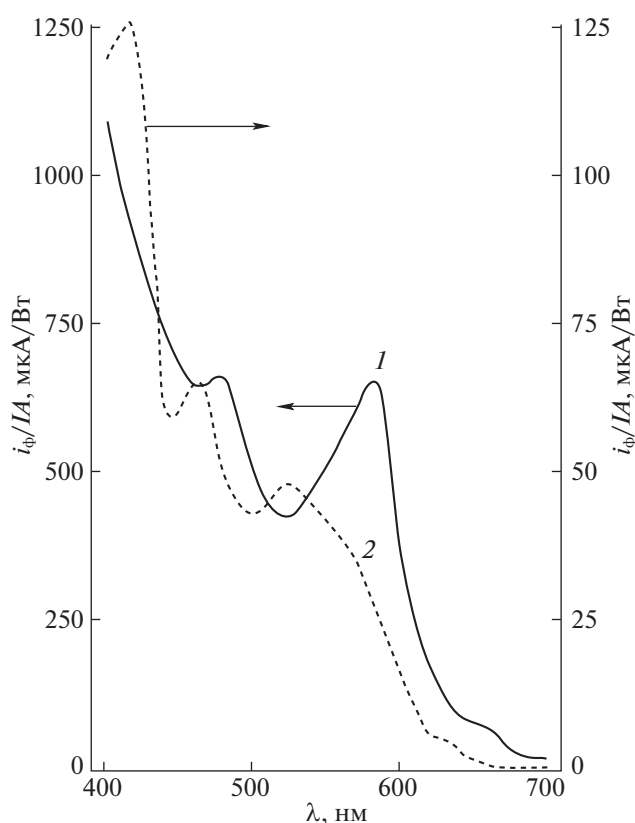
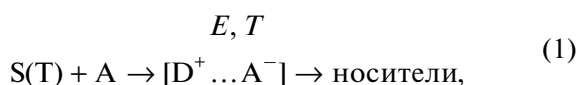
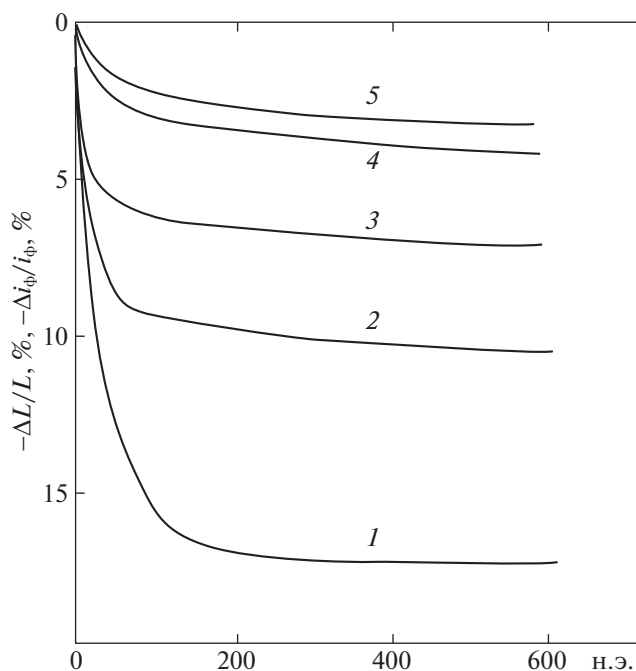


Рис. 1. Спектральные зависимости экситонного фототока  $i_{\Phi} IA$  ( $I$  – спектральная интенсивность света,  $A$  – площадь между электродами) для выдержанных (неэкспонированных) пленок композитов: 1 – ПАЭИ + рубрен (80 мас. %) + МНЧ (9 мас. %), напряжение  $V = 90$  В; 2 – ПАЭИ + рубрен (80 мас. %),  $V = 400$  В.

где  $[D^+ \dots A^-]$  – возбужденное состояние с переносом заряда (СПЗ).

Для образцов, не содержащих МНЧ, этот максимум выражен слабее (рис. 1), но сильнее выражены молекулярные пики поглощения рубрена (420, 460, 520 нм). Увеличение количества МК в объеме образца с добавкой МНЧ связано с частичной адсорбцией макромолекул ПАЭИ на поверхности МНЧ и, следовательно, с ростом концентрации рубрена в объеме пленки (конденсация его молекул). Образование МК определенного размера в объеме пленки приводит к значительному росту величины фотопроводимости, квантового выхода фотогенерации, а также появлению влияния слабого магнитного поля СТВ-диапазона ( $H < 1$  кГс) на фотопроводимость и люминесценцию СПЗ (рис. 2). СМЭ может быть обусловлен как магнитной модуляцией скорости синглет-триплетного перехода в СПЗ, индуцируемого различным СТВ-взаимодействием компонентов СПЗ (СТВ-механизм), так и зависимостью концентрации триплетных экситонов от магнитного поля по механизму двухтриплетного распада синглетного эк-



**Рис. 2.** Относительное изменение выхода люминесценции  $\Delta L/L(H) = [L(H) - L(0)]/L(0)$  (1–3) и экситонного фототока  $\Delta i_\phi/i_\phi(H) = [i_\phi(H) - i_\phi(0)]/i_\phi(0)$  (4, 5) в магнитном поле от напряженности магнитного поля  $H$ : 1 – микрокристаллическая пленка рубрена, полученная сублимацией в вакууме с последующей кристаллизацией; 2 и 4 – выдержанные пленки композита ПАЭИ + рубрен (80 мас. %); 3 и 5 – выдержанные пленки композита ПАЭИ + рубрен (80 мас. %) + МНЧ (9 мас. %). Возбуждение 400–500 нм, регистрация люминесценции  $\lambda > 600$  нм, фототок:  $V = 320$  (4) и  $80$  В (5).

ситона (схема 2). Обнаружено, что введение добавки МНЧ с содержанием  $\sim 6$  мас. % приводит к снижению абсолютной величины СМЭ как на люминесценции, так и на фототоке (рис. 2, кривые 2–5) (декремент СМЭ). Этот декремент, зависящий от интенсивности возбуждения и слабого нагрева (до  $T_C$ ), объясняется так же, как и в [16], влиянием собственного магнитного поля МНЧ  $H_0$ , изменяющегося при взаимодействии возбужденных состояний МК с поверхностью МНЧ. Таковы характерные черты фотопроводимости экситонного типа.

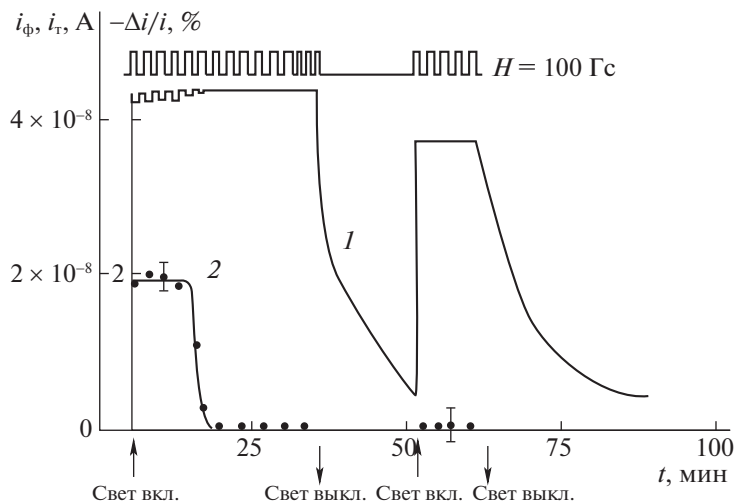
Для экспонированных образцов, содержащих добавки МНЧ, соизмеримыми с ЭФП являются термостимулированные (вторичные) токи, обусловленные захватом фотогенерированных носителей тока глубокими по энергии центрами, долговременным их запасанием с последующим их термическим высвобождением (термостимулированные токи (ТСТ)). Для контрольных образцов (не содержащих МНЧ) возникновение ТСТ не наблюдается и фотопроводимость ниже. При этом, хотя первичные носители возникают из

магниточувствительных состояний, вторичные токи не чувствительны к магнитному полю (отсутствие СМЭ), так как за время, проведенное в глубоком центре (минуты), которое много больше времени спин-решеточной релаксации, теряется спиновая корреляция компонентов СПЗ (или двухтриплетной пары).

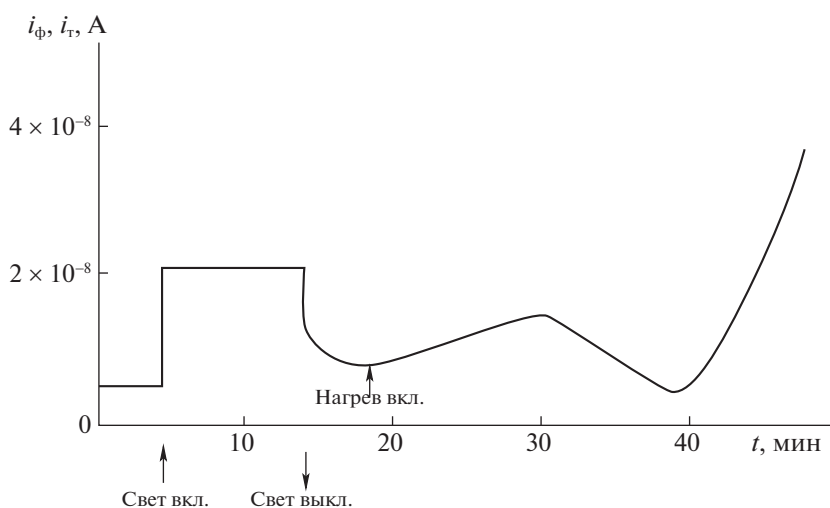
Возникновение и кинетика ТСТ иллюстрируется на рис. 3. Их возникновение проявляется в сильном различии (асимметрии) времен нарастания  $t_1$  и спада  $t_2$  фототока, причем  $t_2 \gg t_1$  (рис. 3). Если время нарастания  $t_1 < 1$  с (время регистрации), то время спада  $t_2 = 23.5$  мин. Такое различие связано с тем, что непосредственно после включения возбуждения преобладает безынерционная ЭФП, которая через некоторое время превращается в инерционную проводимость, связанную с захватом фотогенерированных носителей глубокими центрами с их последующим термостимулированным высвобождением. Этот вывод подтверждается наблюдением токов ТСТ при линейном по времени нагреве образца до  $60^\circ\text{C}$  (рис. 4).

Накопление запаса захваченных носителей тока происходит при протекании стационарного фототока (рис. 4) в течение времени, соизмеримого с  $t_2$  ( $\geq 10$  мин). Из рис. 4 видно, что, кроме ТСТ, при дальнейшем нагреве наблюдается экспоненциальный рост темнового тока с энергией активации  $\sim 2$  эВ. Для образцов, не содержащих МНЧ, токи ТСТ и термоактивированные токи не наблюдаются.

Обнаружено, что величина СМЭ (при постоянной напряженности поля  $H = 100$  Гс при комнатной температуре) существенно меняется на различных участках кинетической кривой фототока, показанной на рис. 3. На участке после первоначального возбуждения фототока в течение времени, соизмеримого с  $t_2$ , наблюдается СМЭ, по величине сопоставимый с наблюдаемым при первоначальном включении выдержанного в темноте образца (рис. 2 для ЭФП). Однако по мере замены ЭФП на стимулированный ток величина СМЭ существенно снижается (рис. 3) вплоть до его полного исчезновения. Одной из причин снижения СМЭ, конечно, является то, что, как отмечено выше, стимулированные вторичные токи не обладают чувствительностью к магнитному полю. Однако из рис. 3 можно сделать вывод, что и ЭФП, вклад которой имеется в общем суммарном фототоке, также теряет магниточувствительность при накоплении достаточного запаса захваченных на глубокие уровни носителей. Действительно, из рис. 3 видно, что при повторном включении возбуждения фототока в течение даже первоначального периода, когда ЭФП преобладает, величина СМЭ тем не менее исчезающе мала. Поскольку ко времени повторного включения фототока (рис. 3) накопленный запас захвачен-



**Рис. 3.** Зависимости темнового  $i_T$  и фототока  $i_\Phi$  ( $I$ ) и относительного изменения фототока в магнитном поле ( $H = 100$  Гс)  $\Delta i_\Phi/i_\Phi$  ( $2$ ) от времени при включении и выключении света (400–700 нм) для пленки тройного композита (ПАЭИ + рубрен + МНЧ). Напряжение  $V = 320$  В.



**Рис. 4.** Зависимости темнового  $i_T$  и фототока  $i_\Phi$  от времени после включения и выключения света (400–700 нм), а также после включения нагрева в диапазоне 20–60 °С для пленки тройного композита (ПАЭИ + рубрен + МНЧ). Напряжение  $V = 300$  В.

ных носителей не расходуется полностью (темновой ток не спадает до нуля), можно сделать вывод о том, что именно запас захваченных носителей существенно влияет на СМЭ так же, как ранее МНЧ после взаимодействия с возбужденным МК [16].

Следует отметить, что СМЭ в этом случае снижается в несколько раз, в то время как на рис. 2 декремент СМЭ не так велик. Можно предположить, что эффективность образования и концентрация накопленных захваченных носителей в межэлектродном пространстве достаточно вели-

ки по сравнению с выдержанными образцами с чисто экситонной фотопроводимостью.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Полученные результаты позволяют сделать определенные выводы о природе глубоких центров захвата носителей. Наблюдение декремента СМЭ на экситонном фототоке под влиянием запаса захваченных носителей позволяет считать, что глубокие центры захвата носителей связаны именно с МНЧ, а заполненный центр представляет собой активированную МНЧ с измененны-

ми магнитными характеристиками (собственным магнитным полем  $H_0$ ). Ранее захват фотогенерированных носителей на МНЧ наблюдали при исследовании их влияния на фотоэлектрическую чувствительность композитов ПАЭИ с полиимидами [17]. Схема предполагаемых процессов тогда выглядит следующим образом:

$D + h\nu \rightarrow S$  – образование и диффузия экситона в МК,

$S + D \rightarrow (T \dots T) \xrightarrow{\gamma(H)} T + T$  – двухтриплетный распад,

$S(T) + A \rightarrow {}^1[D^+ \dots A^-] \xrightarrow{\omega(H)} {}^3[D^+ \dots A^-]$   
– образование возбужденных СПЗ, (2)

${}^{1,3}[D^+ \dots A^-] \xrightarrow{kT, E} (e, h)$  – фотогенерация носителей,

$e + \text{МНЧ} \xrightarrow{k_3} \text{МНЧ}^-$  – захват носителей глубоким центром,

$\text{МНЧ}^- \xrightarrow{k(T)} \text{МНЧ} + e$  – термостимулированное высвобождение носителей,

где  $S$  – экситон, образующийся при возбуждении МК;  $A$  – акцепторная примесь на поверхности МК;  $\omega(H)$  – константа синглет-триплетной конверсии в СПЗ, индуцируемая неодинаковым СТВ компонентов СПЗ или их разными  $g$ -факторами (в обоих случаях эта константа зависит от внешнего магнитного поля  $H$ );  $\gamma(H)$  – константа двухтриплетного распада, зависящая от  $H$ ;  $k_3$  – константа скорости захвата носителей;  $k(T)$  – константа термостимулированного высвобождения.

Соответствующая схеме (2) система кинетических уравнений:

$$\begin{aligned} \frac{dn}{dt} &= R\beta(H) - k_3n(m - N) + k(T)N - [\mu E/d]n, \\ \frac{dN}{dt} &= k_3n(m - N) - k(T)N, \end{aligned} \quad (3)$$

где  $n$  – концентрация носителей (электронов),  $m$  – концентрация МНЧ;  $N$  – концентрация захваченных носителей,  $R$  – скорость возбуждения (поглощения квантов света);  $\beta(H)$  – квантовый выход фотогенерации носителей, зависящий от магнитного поля  $H$ ,  $\mu E$  – дрейфовая скорость носителей,  $d$  – расстояние между электродами. Из системы (3) следует, что время нарастания фототока (когда  $m \gg N$ )  $t_1 = (k_3m)^{-1}$ , а время спада фототока (когда  $R = 0$ ,  $N = m$ )  $t_2 = [k(T)]^{-1}$ . Так как

$t_2 \gg t_1$ , то  $k_3m \gg k(T)$ , т.е. наблюдаются быстрый захват носителей и их медленное высвобождение, что связано с большой глубиной центра.

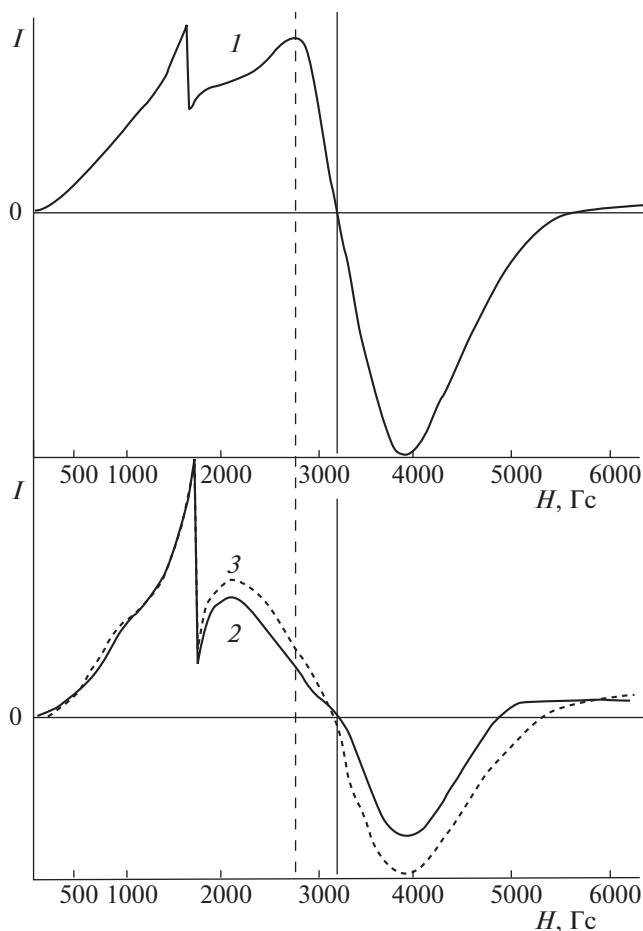
Следует заметить, что декремент СМЭ, детектируемый по фототоку в условиях захвата носителей на МНЧ, больше, чем по люминесценции, что может быть связано с более высокой концентрацией МНЧ<sup>-</sup> в межэлектродной области из-за интенсивного направленного движения носителей в электрическом поле  $E$ , приводящего к более высокой частоте столкновений их с МНЧ с последующим их захватом, несмотря на частичную адсорбцию полимерных макромолекул. Таким образом, основной вывод из настоящей работы состоит в том, что взаимодействие экситонов возбужденных МК с МНЧ, приводящее к изменению их магнитных характеристик, может осуществляться не только при непосредственном контакте, но и косвенным путем через фотогенерированные носители.

*Спектры ФМР.* Данное исследование проводили на приборе фирмы Bruker на частоте 9.860 ГГц, в диапазоне от 0 до 7000 Гс, при мощности 20 мВт с постоянной времени 20.5 мс и временем развертки 83.9 с. Исследование проводили в темновых условиях или при освещении светом лампы ДКСШ-500 образца в резонаторе при комнатной температуре. Так как пленки композитов наносили на стеклянные подложки, исследовали также спектры образцов чистого стекла. Полученные спектры сравнивали с известными спектрами для пудры из наночастиц Cu–Ni, полученными в работе [15].

Обнаружено, что в темновых условиях имеются существенные отличия спектров ФМР для пленок композитов, содержащих добавку рубрена (тройные композиты) (рис. 5, кривая 1), и спектров образцов без него (ПАЭИ + МНЧ) (двойные композиты) (рис. 5, кривая 3). Для образцов композитов с рубреном в спектре ФМР имеется хорошо выраженный дополнительный максимум вблизи центрального максимума (при 3224–3275 Гс), лежащий в районе 2830–2900 Гс. Он отсутствует для образцов композитов ПАЭИ + МНЧ, не содержащих рубрена. Для контрольных образцов композитов (ПАЭИ + рубрен), не содержащих добавок МНЧ, не наблюдается ни спектр ФМР, ни какие-либо максимумы, кроме парамагнитного спектра чистого стекла при 1600–1740 Гс.

Обнаружено также, что дополнительный максимум в спектре ФМР пленок тройных композитов имеется только для тех образцов, для которых наблюдается слабополюсный СМЭ и его декремент, вызванный добавкой МНЧ (рис. 5, кривая 1). Для образцов тройных композитов, где отсутствует слабополюсный СМЭ (а наблюдается только сильнополюсный СМЭ в полях ТВ диапазо-

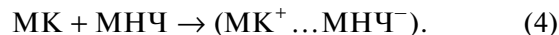




**Рис. 5.** Спектры ФМР: 1 – пленка тройного композита (ПАЭИ + рубрен + МНЧ), для которой наблюдается слабополюсный магнитный эффект по выходу люминесценции и фотопроводимости и его декремент; 2 – пленка тройного композита ПАЭИ + рубрен + МНЧ в отсутствие слабополюсного магнитного эффекта; 3 – пленка двойного композита (ПАЭИ + МНЧ).

на) и отсутствует его декремент, дополнительный максимум в области  $H < H_{\max}$  отсутствует (рис. 5, кривая 2). Этот факт позволяет предположить, что необходимое условие его появления – наличие в пленке композита достаточного количества микрокристаллов рубрена определенного размера (экситонных МК), контактирующих с МНЧ, ответственных за наличие слабополюсного СМЭ, наблюдаемого по выходу люминесценции СПЗ. Поскольку выше было получено, что МНЧ являются глубокими центрами захвата для электрона и, следовательно, обладают достаточно высокой энергией сродства  $E_A$ , возможен процесс темнового переноса электрона от МК рубрена. Сами МК могут обладать пониженным потенциалом ионизации из-за значительной энергии поляризации МК остающимся положительным зарядом (дыркой). Таким образом, вполне возмо-

жен процесс темнового переноса электрона от МК рубрена к контактирующей с ним МНЧ:



Образующаяся пара и дает сигнал парамагнитного резонанса, накладывающийся на спектр ФМР и обладающий повышенным значением  $g_e > 2$ . Эта же пара может быть ответственной за возникновение темновых носителей и темнового тока в планарных ячейках при достаточном их термическом стимулировании.

Другим возможным источником пар может быть неизрасходованный запас фотогенерированных носителей (электронов), захваченных МНЧ, являющихся глубокими центрами захвата. Действительно, выше было показано, что накопленный при возбуждении запас долгоживущих МНЧ<sup>-</sup> (а вместе с ними и положительно заряженных МК рубрена) сохраняется в течение достаточно длительного времени (более 1 ч) после выключения возбуждения, что и приводит к сильному декременту СМЭ на фототоке (или к его полному исчезновению). По-видимому, нет существенного отличия между спектрами ФМР пар, возникающих в результате процесса (4) и по схеме (2). Так же, как и в работе [18], пары являются долгоживущими пуль-френкелевскими состояниями, так как для них невозможна геминальная рекомбинация из-за глубокого захвата электрона на МНЧ. По-видимому, вклад темновых пар в спектр ФМР выше, чем для фотогенерированных.

Остальные параметры спектров ФМР ( $H_{\max}$  и ширина спектра  $\Delta H$ ) мало отличаются во всех случаях для композитов, содержащих МНЧ (тройных и двойных) (в том числе и при освещении), подобны их значениям для спектров поглощения СВЧ для пудры наночастиц Cu–Ni из работы [15].

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 15-03-07921).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кожушнер М.А., Гатин А.К., Гришин М.В. и др. // Физика твердого тела. 2016. Т. 58. № 2. С. 259.
2. Babich M.N., Broto J.M., Ferteta A. // Phys. Rev. Lett. 1988. V. 61. P. 2472.
3. Binach G.B., Grunberg P., Greuzetetal G. // Phys. Rev. B. 1989. V. 39. P. 4828.
4. Berger L. // Ibid. 1996. V. 54. P. 9353.
5. Bazaliy Ya., Jones B.A., Zhang S.-C. // Ibid. 1998. V. 57. P. 3213.
6. Yang T., Kamura T., Otani Y. // Nature: Phys. 2008. V. 4. P. 1.
7. Slonczewski J.C. // J. Magn. Magn. Mater. 1996. V. 159. P. 1.

8. Коваленко В.Ф., Нагаев Э.Л. // УФН. 1986. Т. 148. № 4. С. 561.
9. Bleuzen A., Marvaud V., Mathoniere C. et al. // Inorg. Chem. 2009. V. 48. P. 3453.
10. Holzrichter J., Macfarlane R., Schawlow A. // Phys. Rev. Lett. 1971. V. 26. P. 652.
11. Головенщиц Е.И., Санина В.А. // Физика твердого тела. 1984. Т. 26. С. 1640.
12. Van der Heide H., Enz U. // Sol. State Commun. 1968. V. 6. P. 347.
13. Diggle D., Gehring R. // J. Phys. Ser. C. 1975. V. 8. P. 1423.
14. Саланский Н.М., Дрокин Н.А., Чернов В.К. // ЖЭТФ. 1976. Т. 70. С. 1317.
15. Kuznetsov O.A., Sorokina O.N., Leontiev V.G., Shlyakhtin O.A., Kovarsky A.L. // J. Magnetism and Magnetic Materials. 2007. V. 311. P. 204.
16. Румянцев Б.М., Берендяев В.И., Пибалк А.В. и др. // ХВЭ. 2017. Т. 51. № 5. С. 343.
17. Rutyantsev V.M., Bibikov S.B., Berendyaev V.I. et al. // The Chemistry and Physics of Engineering Materials Modern Analytical Methodologies. V. 1 / Ed. by A. A. Berlin, DSc, R. Joswick, PhD, Vatin N.I., DSc, Apple Academic Press, Inc., USA, 2015. V. 1. Ch. 21.
18. Румянцев Б.М., Берендяев В.И., Пибалк А.В. // Хим. физика. 2012. Т. 31. № 5. С. 18.