

11; 12

© 1990 г.

**ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
ПОЛИМЕРНЫХ π -КОМПЛЕКСОВ
НА СВЕЖЕОБРАЗОВАННОЙ ПОВЕРХНОСТИ КРИСТАЛЛОВ LiF**

A. Г. Липсон, В. А. Кузнецов, Д. М. Саков,
А. М. Шапиро, Ю. П. Топоров

Изучены электрические и магнитные свойства π -комплексов, полученных при взаимодействии поливинилхлорида (ПВХ) и малеинового ангидрида (МА) со свежеобразованной поверхностью фторида лития. Исследованы и интерпретируются спектры термостимулированной экзоэлектронной эмиссии и температурных зависимостей сопротивления для обеих систем. Показано, что свежеобразованная поверхность кристаллов LiF может служить как донором электронов (по отношению к МА), так и акцептором (по отношению к ПВХ). Методом термостимулированной деполяризации обнаружено электрическое упорядочение в обеих системах. Результаты ЭПР и измерений магнитной восприимчивости свидетельствуют о наличии магнитного упорядочения в системе LiF +0.1 % ПВХ.

В работе [1] было показано, что в результате механохимического взаимодействия некоторых органических соединений, в частности поливинилхлорида (ПВХ) и малеинового ангидрида (МА), со свежеобразованной поверхностью кристаллов LiF на ней образуются полимерные комплексы с переносом заряда (π -комpleксы). Существенно при этом, что образование поверхностных π -комплексов приводит к возрастанию электропроводности системы модифицированных полимером дисперсных частиц LiF на 3–4 порядка [2] при достижении содержания необратимо связанного (привитого) на свежеобразованной поверхности LiF полимера соответственно ~ 0.1 и ~ 0.5 % в случае ПВХ и полималеинового ангидрида (ПМА). В связи с возрастающим интересом к органическим полупроводниковым соединениям с высокой электропроводностью [3] исследование электрофизических свойств таких комплексов представляется весьма актуальным.

В данной работе изучены некоторые электрические и магнитные свойства поверхностных полимерных π -комплексов, механохимический синтез которых описан в работе [1].

Использовались монокристаллы LiF (производство НПО «Монокристалл-реактив» с содержанием примесей $\sim 10^{-3}$ моль %. Механохимическая прививка ПВХ или ПМА на свежеобразованной поверхности LiF при совместном вибродиспергировании кристаллов с исходными органическими соединениями (ПВХ и МА) и выделение привитого продукта проводились по схеме, приведенной в работах [1, 4]. В качестве объектов для дальнейшего исследования использовались оптимально модифицированные привитым полимером порошки LiF, содержащие ~ 0.1 % ПВХ (LiF+0.1 % ПВХ) и ~ 0.5 % ПМА (LiF+ ~ 0.5 % ПМА), удельная поверхность по БЭТ которых составляла соответственно ~ 10 и ~ 16 $\text{m}^2/\text{г}$. Для проведения электрических измерений из этих порошков прессовались таблетки размером $30 \times 12 \times 1$ мм при давлении 0.7 кбар, на которые наносились омические контакты из графитовой пасты. Измерения температурных зависимостей электропроводности пресс-таблеток осуществлялись на воздухе при относительной влажности $\phi \approx 30\text{--}35$ % в специальной ячейке по схеме измерения объемного сопротивления с исполь-

зованием тераомметра Е6-13А. Эта ячейка позволила также осуществлять термостимулированную деполяризацию (ТСД) образцов в режиме линейного нагрева со скоростью 0.1 К/с при соответствующей замене электродов и использовании электрометрического усилителя У5-6. Спектры термостимулированной экзоэмиссии (ТСЭ) пресс-таблеток снимались в вакууме $\sim 10^{-6}$ Тор по методике, описанной в работе [6]. Спектры ЭПР порошков исследовались на радиоспектрометре ERS-220. Для измерений температурной зависимости магнитной восприимчивости порошков, осуществлявшихся в Институте физических проблем АН СССР, использовался магнитометр, содержащий СКВИД в качестве нуль-индикатора [6].

Как показали измерения при комнатной температуре, электропроводность полученных систем (10^{-11} — 10^{-10} Ом $^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$) оказывается на 3—4 порядка выше, чем электропроводность пресс-таблеток индивидуально измельченного LiF ($\sim 10^{-14}$ Ом $^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$). Для выяснения характера электропроводности этих систем исследовались ее температурные зависимости в интервале 273—600 К.

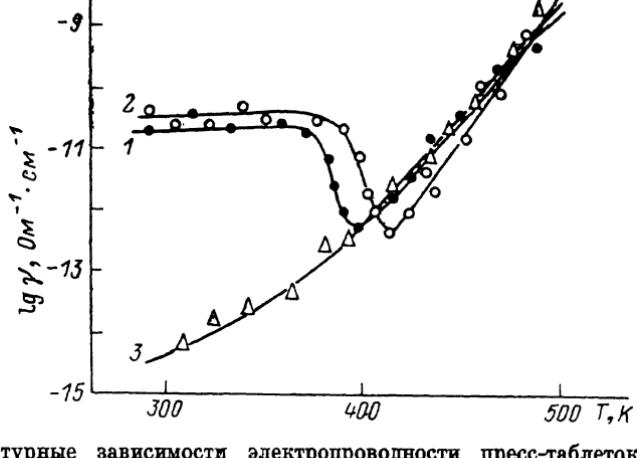


Рис. 1. Температурные зависимости электропроводности пресс-таблеток систем LiF + 0.1 % ПВХ (1), LiF + 0.5 % ПМА (2) и индивидуально измельченного LiF (3).

(рис. 1). Из рис. 1 следует, что на участках 273—370 К для комплексов LiF + 0.1 % ПВХ и 273—400 К для комплексов LiF + 0.5 % ПМА электропроводность данных систем не зависит от температуры, что свидетельствует об ее квазиметаллическом характере в данных температурных интервалах, обусловленном наличием на поверхности частиц LiF сильных полимерных π -комплексов [7]. При дальнейшем повышении температуры происходят резистивные переходы, сопровождающиеся довольно резким уменьшением электропроводности почти на два порядка в температурном интервале 20—30 К. По достижении минимального значения электропроводности наблюдается последующее ее возрастание, отвечающее уже изменению электропроводности пресс-таблеток индивидуально измельченного LiF (рис. 1, кривая 3) в области $T > 400$ К. Следует отметить, что после цикла нагрев—охлаждение электропроводность пресс-таблеток обоих образцов становится равной $\sim 10^{-14}$ Ом $^{-1}\times\text{см}^{-1}$ и не восстанавливается до исходного значения (10^{-11} — 10^{-10} Ом $^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$) при сколь угодно длительном хранении образцов на воздухе. Этот процесс необратимого уменьшения электропроводности, очевидно, не связан с адсорбцией кислорода и водяных паров из атмосферы, поскольку аналогичный эффект наблюдается и после термоциклирования до $T=500$ К в вакууме $\sim 10^{-5}$ Тор. Обнаруженные резистивные переходы могут быть обусловлены нарушениями сплошности токового канала, образованного π -комплексами, вследствие их возможного отслоения от поверхности частиц LiF или, другими словами, фазовым переходом, заключающимся в переориентации диполей, которыми являются сильные π -комpleксы [7].

Для проверки этого предположения осуществлялась термостимулированная деполяризация (ТСД) образцов LiF + 0.1 % ПВХ и LiF + 0.5 % ПМА, не под-

вергавшихся предварительному электростатическому зарядению (рис. 2). Эксперименты по ТСД обнаружили наличие максимумов тока деполяризации, температурное положение которых совпадает с минимумами электропроводности на ее температурных зависимостях для соответствующих образцов (рис. 1). При этом для системы $\text{LiF} + 0.1\% \text{ ПВХ}$ наблюдается отрицательный знак тока деполяризации (кривая 1), как и для свежеизготовленных пресс-таблеток индивидуально измельченного LiF (кривая 2), заряженного в результате механической деформации при изготовлении пресс-таблеток, а для системы $\text{LiF} + 0.5\% \text{ ПМА}$ — положительный знак (кривая 3). Совпадение минимумов электропроводности и максимумов тока деполяризации для каждой из привитых систем свидетельствует о том, что ток ТСД носит не омический характер, а обусловлен в основном переориентацией диполей [8]. Эти эксперименты показывают, что системы $\text{LiF} + 0.1\% \text{ ПВХ}$ и $\text{LiF} + 0.5\% \text{ ПМА}$ имеют противоположную ориентацию диполей π -комплексов по отношению к поверхности

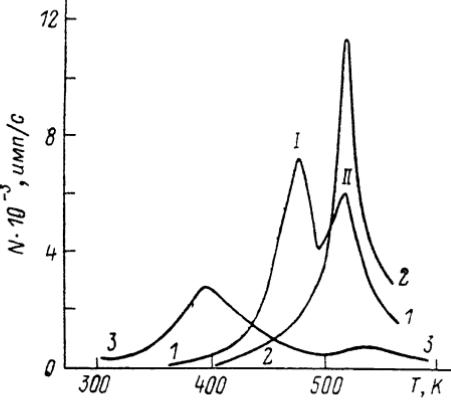
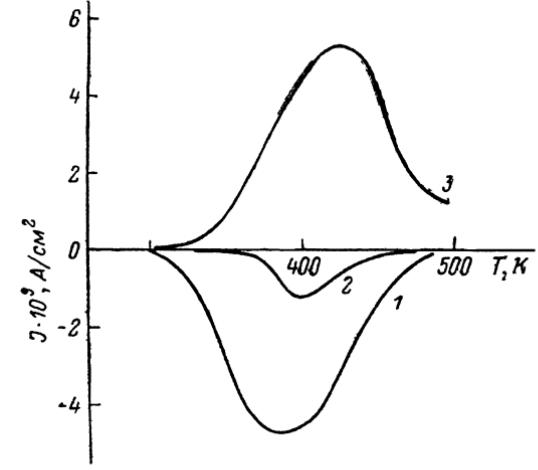


Рис. 2. Температурные зависимости деполяризационного тока пресс-таблеток систем $\text{LiF} + 0.1\% \text{ ПВХ}$ (1), $\text{LiF} + 0.5\% \text{ ПМА}$ (3) и индивидуально измельченного LiF (2).

Рис. 3. Спектры термостимулированной экаэиссии (при наличии тянущего напряжения смещения $U_c = +2 \text{ кВ}$) пресс-таблеток систем $\text{LiF} + 0.1\% \text{ ПВХ}$ (1), $\text{LiF} + 0.2\% \text{ ПВХ}$ (механическая смесь) (2), индивидуально измельченного LiF (3).

частиц LiF , что может быть обусловлено в свою очередь различием донорно-акцепторных свойств ПВХ и МА по отношению к свежеобразованной кристаллической поверхности LiF . Что касается самой причины ТСД, то она, на наш взгляд, заключается в следующем. Предположим, что диполи π -комплексов закрепляются на поверхности частиц LiF благодаря кулоновскому взаимодействию с диполями, образованными заряженными краевыми дислокациями, выходящими на поверхность частиц, и их вакансиями атмосферами [9]. Тогда при наличии термостимуляции, как было показано ранее [10], в окрестности эффективной температуры $T_m \approx 400 \text{ К}$ заряд дислокации прекращает компенсироваться вакансиями атмосферами вследствие распада дислокационно-вакансационных диполей. Нарушение электронейтральности этих диполей влечет за собой переориентацию диполей π -комплексов на поверхности частиц LiF (ток ТСД). Другими словами, это будет означать отслоение π -комплексов от поверхности частиц LiF , что приводит в свою очередь к резкому уменьшению электропроводности обеих привитых систем.

Учитывая противоположную ориентацию диполей π -комплексов на поверхности частиц LiF в обеих рассматриваемых системах, можно полагать, что и взаимодействие ПВХ и МА со свежеобразованной кристаллической поверхностью будет идти по поверхностным активным центрам различного типа. Вместе с тем ранее было показано, что на свежеобразованной поверхности кристаллов LiF существуют электронные центры как донорного, так и акцепторного типа [5, 10]. Поэтому с целью выяснения природы π -комплексов и

анализа состояния электронной структуры поверхности LiF после образования на ней этих комплексов исследовалась термостимулированная эзоэмиссия (ТСЭ) с обеих привитых систем, позволяющая получить информацию о локализованных электронных состояниях на поверхности частиц LiF с закрепленными на ней π -комплексами. Существенно при этом, что возбуждения электронным пучком поверхности привитых систем не проводилось во избежание нарушения приповерхностного слоя и создания новых локализованных состояний. Данные по ТСЭ приведены на рис. 3. В системе LiF + 0.5 % ПМА в интервале температур 300–600 К ТСЭ отсутствует полностью (на рис. 3 не приводится). В системе LiF + 0.1 % ПВХ (кривая 1) наблюдаются два достаточно хорошо разрешенных пика ($T_{m_1} = 480$ К и $T_{m_2} = 530$ К). При этом интенсивность пика II зависит от величины положительного напряжения смещения (U_e) на управляющей сетке, размещенной перед входом вторично-электронного умножителя, и уменьшается почти до нуля при $U_e = 0$, что характерно для ТСЭ отрицательных ионов, имеющих крайне малую кинетическую энергию [6]. Кроме того, при наличии положительного тянувшего напряжения данный пик присутствует и в спектре образца, полученного путем простого механического смешения LiF и ПВХ (без вибродиспергирования), в котором π -комплексы не образуются (кривая 2). Эти данные позволяют утверждать, что пик II обусловлен термостимулированной десорбцией остаточного галогена (например, Cl⁻, Cl₂ и т. д.), присутствующего в привитых молекулах ПВХ на поверхности частиц LiF, который не удаллся из полимера в процессе его механодеструкции. В отличие от пика II пик I с энергией активации ~ 1.4 эВ обусловлен в основном электронами, поскольку его интенсивность практически не зависит от тянувшего напряжения U_e в интервале от 0 до +2 кВ и становится равной пулю при любых отрицательных значениях U_e на управляющей сетке. Этот пик, по нашему мнению, может быть связан с распадом электронных (донорных) σ -центров, который происходит в индивидуально измельченном LiF при $T_m \approx 400$ К (рис. 3, кривая 3) [5, 10]. В данном случае взаимодействующие с поверхностью частиц LiF молекулы ПВХ (играющие роль донорного адсорбата) могут несколько (на 0.2–0.3 эВ) увеличить глубину электронной ловушки σ -центра, вследствие чего эмиссионный пик может претерпеть сдвиг в область более высоких температур. Кроме того, этот сдвиг может быть обусловлен также созданием слоя отрицательного приповерхностного заряда, образующегося в результате ориентации диполей π -комплексов минусом по отношению к поверхности частиц LiF, что препятствует выходу электронов в вакуум при $T_m \approx 400$ К. Поэтому ТСЭ с σ -центров становится возможной лишь тогда, когда произойдет почти полная переориентация таких диполей, т. е. по прохождении основной части тока ТСД (рис. 2, кривая 1), приводящего к спаду отрицательного заряда.

Отсутствие ТСЭ в системе LiF + 0.5 % ПМА при любых напряжениях смещения указывает в свою очередь на то, что в данном случае на поверхности частиц LiF вообще отсутствуют долгоживущие электронные центры. Это, по-видимому, связано с тем, что МА, будучи сильным акцептором [11], оттягивает электроны с поверхности LiF, в результате чего данная поверхность заряжается положительно и эмиссия электронов с нее становится невозможной. Таким образом, совокупность данных по ТСЭ свидетельствует о том, что в случае системы LiF + 0.1 % ПВХ на поверхности частиц LiF присутствуют долгоживущие электронные центры донорного типа, отсутствующие в случае системы LiF + 0.5 % ПМА. Эти данные позволяют предположить, что в процессе образования π -комплексов в случае системы LiF + 0.1 % ПВХ участвуют лишь акцепторные центры на поверхности частиц LiF при одновременной «консервации» свободных (т. е. не реагирующих с полимером) донорных (электронных) центров, а в случае системы LiF + 0.5 % ПМА во взаимодействие с полимером вступают исключительно донорные центры, которые поэтому будут отсутствовать на поверхности в свободном виде.

С целью проверки последнего предположения, а также исследования электронного состояния π -комплексов и их электронного окружения на поверхности LiF применялся метод ЭПР. Данные ЭПР представлены на рис. 4. Спектр

свежеизмельченного индивидуально LiF (удельная поверхность порошка $\sim 8 \text{ м}^2/\text{г}$) при $T=300 \text{ К}$ представляет собой широкую линию, на которую накладывается сверхтонкая структура (СТС) из семи компонент (рис. 4, кривая 1). Широкую линию ($\Delta H=120 \text{ Э}$, $g=2.0018$) можно отнести к сигналу объемных F -центров в LiF [12], образующихся в приповерхностном слое частиц порошка под действием механических деформаций [13] и ионизирующих излучений [14], сопровождающих разрушение кристалла. СТС из семи компонент (параметры центральной компоненты, имеющей максимальную интенсивность, составляют $\Delta H=10 \text{ Э}$, $g=2.0042$) принадлежит, согласно данным [12], F -центраторам, локализованным вблизи заряженных дислокаций. Вследствие того, что в результате отжига данного образца при $T=450 \text{ К}$ интенсивность центральной компоненты этой линии значительно падает, а СТС исчезает, есть веские основания

полагать, что данный сигнал обусловлен σ -центрами, представляющими собой электронные ловушки, образованные катионами лития вблизи заряженных дислокационных ступенек на кристаллической поверхности LiF [9, 10], т. е. своеобразными аналогами поверхностных F -центров. Что касается спектра СТС, то она указывает на взаимодействие неспаренных электронов, принадлежащих σ -центрам, с ядерными спинами частиц, окружающих эти центры. Наличие именно семи компонент СТС может свидетельствовать о взаимодействии электронных спинов σ -центров с молекулярными биэкситонами типа

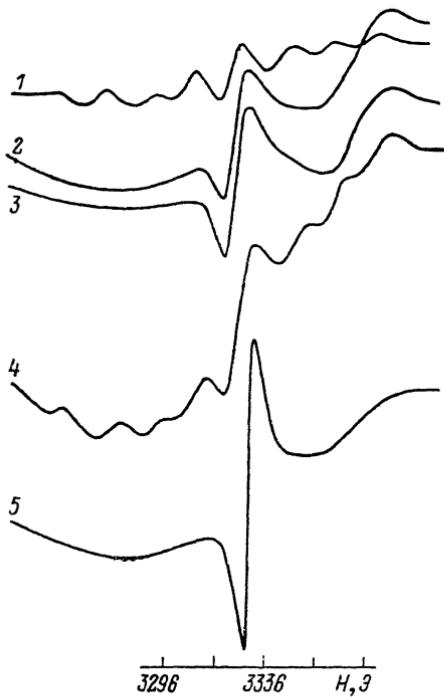


Рис. 4. Спектры ЭПР при $T=300 \text{ К}$ образцов индивидуально измельченного LiF (1), LiF+ 0.5% ПМА соответственно до и после предварительного отжига при $T=350 \text{ К}$ в течение 20 ч (2, 3), LiF+ 0.1% ПВХ соответственно до и после предварительного отжига в аналогичных условиях (4, 5).

На спектрах 2 и 3 масштаб записи уменьшен в 2 раза по сравнению со спектрами 1, 4 и 5.

Li_2 , образующимися, по-видимому, в металлических скоплениях лития вблизи заряженных дислокаций на поверхности частиц LiF (т. е. в σ -центрах). Вследствие того, что суммарный электронный спин такой водородонейтральной системы равен нулю, ее магнитный момент будет определяться только суммарным спином ядер лития, равным $6/2$, что и является причиной расщепления на семь компонент. Следует отметить, что спектр СТС совершенно аналогичен спектрам ЭПР растворов лития в сильно полярных растворителях [15]. В этих системах СТС как раз и обусловлена взаимодействием спаренных сольватированных электронов с ядерными спинами биэкситонов типа Li_2 , всегда присутствующих в таких растворах. Поэтому, рассматривая электронные σ -центры как своеобразный двумерный раствор лития, в котором функцию молекул растворителя выполняют дислокационно-вакансационные диполи, о которых шла речь выше, можно предположить наличие молекулярных кластеров типа Li_2 на поверхности частиц LiF. Кроме того, о наличии квазимолекул типа Li_2 на поверхности частиц LiF свидетельствуют приводимые ниже результаты исследования температурных зависимостей параметров сигнала ЭПР и магнитной восприимчивости системы LiF+ 0.1% ПВХ, также содержащей электронные σ -центры.

Предварительная идентификация парамагнитных состояний на поверхности частиц индивидуально измельченного LiF позволяет перейти к рассмотрению спектров ЭПР системы LiF+ 0.5% ПМА вследствие того, что ее парамагнетизм определяется исключительно парамагнетизмом π -комплексов и не

связан с наличием на кристаллической поверхности долгоживущих свободных электронных центров. На рис. 4 (кривые 2, 3) представлены спектры ЭПР систем $\text{LiF} + 0.5\% \text{ ПМА}$ соответственно до и после отжига в вакууме при $T=350 \text{ К}$ в течение 20 ч. В обоих случаях спектры этих систем при $T=300 \text{ К}$ также представляют собой наложение узкой и широкой линий, однако интенсивность узкой линии ($\Delta H=9 \text{ Э}, g=2.0054$) и здесь примерно в шесть раз выше, чем интенсивность центральной компоненты СТС в чистом LiF (кривая 1), что объясняется образованием сильных парамагнитных π -комплексов [1]. Кроме того, в спектре отсутствует СТС, что может быть связано с отсутствием в свою очередь свободных донорных σ -центров и, следовательно, образований типа Li_2 на поверхности частиц LiF вследствие того, что все они, будучи валентно-насыщенными системами, вступили в донорно-акцепторное взаимодействие с МА. При охлаждении образца до $T=77 \text{ К}$ интенсивность узкой линии (как и широкого сигнала объемных F -центров с $\Delta H=120 \text{ Э}$ и $g=2.0018$) подчиняется закону Юри, причем обе линии сохраняют неизменную ширину. При последующем прогреве образца до $T=300 \text{ К}$ наблюдается восстановление исходной интенсивности сигналов. Следование закону Юри и отсутствие изменения ширины линий в цикле охлаждение—нагрев свидетельствуют об отсутствии взаимодействия π -комплексов с электронными и ядерными спинами на поверхности частиц LiF , так как в этом случае, согласно данным ТСЭ, отсутствуют свободные донорные σ -центры.

В отличие от рассмотренной выше в случае системы $\text{LiF} + 0.1\% \text{ ПВХ}$, не проходившей отжига при $T=350 \text{ К}$, в спектре ЭПР наблюдается СТС (рис. 4, кривая 4), которая исчезает после такого отжига (рис. 4, кривая 5). При этом ширина узкой линии (центральной компоненты СТС) уменьшается с 12 до 5 Э соответственно до и после отжига. Эти данные могут свидетельствовать о частичном снятии взаимодействия магнитных моментов электронов π -комплексов с магнитными моментами ядер диамагнитных образований типа Li_2 , которые в отличие от системы $\text{LiF} + 0.5\% \text{ ПМА}$ могут присутствовать на поверхности частиц $\text{LiF} + 0.1\% \text{ ПВХ}$ вследствие наличия на ней электронных донорных σ -центров (рис. 3, кривая 1). Попытка разделения узкого и широкого сигналов в режиме насыщения при максимальной поглощаемой мощности на образце (340 мВт) не привела к положительному результату, очевидно, вследствие рассеяния поглощаемой мощности по каналам электропроводности.

Изменение параметров узкой линии сигнала ЭПР образца $\text{LiF} + 0.1\% \text{ ПВХ}$ (рис. 4, кривая 5) в цикле охлаждение от $T=300 \text{ К}$ (позиция 1) до 77 К (позиция 2)—нагрев до $T=300 \text{ К}$ (позиция 3)

Номер позиции	$T, \text{ К}$	Интенсивность сигнала J , отн. ед.	$\Delta H, \text{ Э}$	g -фактор
1	300	6.1	5	2.0042
2	77	6.0	11	2.0090
3	300	1.8	16	2.0036

После цикла охлаждение—нагрев наблюдается гистерезис интенсивности и ширины линии узкого сигнала (см. таблицу), при этом поведение широкой линии ($\Delta H=120 \text{ Э}, g=2.0018$) отвечает закону Юри. Как видно из таблицы, при охлаждении образца от $T=300$ до 77 К интенсивность узкого сигнала практически не меняется, а при последующем отогреве до $T=300 \text{ К}$ она становится примерно в 3.6 раза ниже исходной. При охлаждении наблюдается также уширение узкой линии более чем в 2 раза, очевидно, за счет включения спин-спинового взаимодействия. При этом уширение линии сохраняется и даже несколько нарастает после отогрева образца за счет спин-решеточного взаимодействия. Существенно, что наличие спин-спинового взаимодействия может указывать на возможность магнитного упорядочения в данной системе. Действительно, полученные данные свидетельствуют о том, что поверхность

частиц LiF с π -комплексами ПВХ представляет собой подсистему, в которой реализуется два противоположных процесса. При охлаждении парамагнетизм самих π -комплексов, очевидно, следует закону Кюри, что должно приводить к возрастанию интенсивности сигнала ЭПР пропорционально T^{-1} . Однако существует, по-видимому, и противоположный процесс, приводящий к спариванию электронов, вследствие которого интенсивность сигнала ЭПР будет уменьшаться пропорционально T [15]. В результате наложения этих двух противоположных процессов экспериментально наблюдается температурнозависимый парамагнетизм системы LiF+0.1 % ПВХ. При последующем нагреве образца до $T=300$ К интенсивность сигнала ЭПР падает вследствие уменьшения парамагнетизма π -комплексов ПВХ по закону Кюри. При этом, однако, диамагнитная часть сигнала уже не меняется, что должно свидетельствовать, по-видимому, о возникновении в данной системе антиферромагнитного упорядочения (скомпенсированного или нескомпенсированного). Наличие магнитного упорядочения такого типа подтверждается результатами исследования температурной зависимости молярной магнитной восприимчивости (χ) системы LiF+0.1 % ПВХ в области низких температур (рис. 5). Как видно из рис. 5, величина χ практически не зависит от температуры в интервале 30–150 К и лишь незначительно возрастает при приближении к температуре жидкого гелия (4.2 К), очевидно, вследствие наличия парамагнитных примесей. Температурная независимость χ в широком диапазоне (30–150 К) могла бы свидетельствовать о наличии парамагнетизма Паули, однако в этом случае величина χ должна быть почти на два порядка меньше [16]. Поэтому можно предположить, что и в данном интервале температур имеет место, с одной стороны, следование π -комплексов закону Кюри, а с другой — спаривание электронов на поверхности частиц LiF, ведущее к уменьшению величины χ . Образование пар может являться следствием появления на свежеобразованной поверхности частиц LiF биполяронов $e^-Li^+e^-$, указанных выше биэкситонов типа Li_2 , а также дискретных молекулярных кластеров такого вида [15], вероятность образования которых возрастает при понижении температуры образца. При последующем отогреве до комнатной температуры данные кластеры не распадаются, очевидно, вследствие стабилизации на заряженных дефектах [8], в частности на заряженных дислокациях на поверхности частиц LiF. Поэтому интенсивность сигнала ЭПР, как видно из таблицы, уменьшается при термоциклировании строго по закону Кюри. Описанные процессы не реализуются в системе LiF+0.5 % ПМА из-за отсутствия в ней на поверхности частиц электронных центров. Поэтому магнитные свойства такой системы полностью определяются парамагнетизмом Кюри π -комплексов.

Temperature T (K)	Molar magnetic susceptibility χ (10 ⁻⁶ m ³ /kmоль)
10	4.2
20	3.5
30	3.0
40	2.8
50	2.8
60	2.8
70	2.8
80	2.8
90	2.8
100	2.8
110	2.8
120	2.8
130	2.8
140	2.8
150	3.2

Рис. 5. Температурная зависимость молярной магнитной восприимчивости образца LiF+0.1 % ПВХ.

детьствовать о наличии парамагнетизма Паули, однако в этом случае величина χ должна быть почти на два порядка меньше [16]. Поэтому можно предположить, что и в данном интервале температур имеет место, с одной стороны, следование π -комплексов закону Кюри, а с другой — спаривание электронов на поверхности частиц LiF, ведущее к уменьшению величины χ . Образование пар может являться следствием появления на свежеобразованной поверхности частиц LiF биполяронов $e^-Li^+e^-$, указанных выше биэкситонов типа Li_2 , а также дискретных молекулярных кластеров такого вида [15], вероятность образования которых возрастает при понижении температуры образца. При последующем отогреве до комнатной температуры данные кластеры не распадаются, очевидно, вследствие стабилизации на заряженных дефектах [8], в частности на заряженных дислокациях на поверхности частиц LiF. Поэтому интенсивность сигнала ЭПР, как видно из таблицы, уменьшается при термоциклировании строго по закону Кюри. Описанные процессы не реализуются в системе LiF+0.5 % ПМА из-за отсутствия в ней на поверхности частиц электронных центров. Поэтому магнитные свойства такой системы полностью определяются парамагнетизмом Кюри π -комплексов.

Таким образом, показано, что свежеобразованная поверхность кристаллов LiF может являться как донором электронов (по отношению к МА), так и акцептором (по отношению к ПВХ). Обнаружено электрическое упорядочение поверхности частиц LiF, содержащей π -комpleксы обоих органических компонентов, а также магнитное упорядочение в системе LiF+0.1 % ПВХ. Для более детального выяснения природы магнитного упорядочения в подобных системах необходимы дальнейшие исследования.

Авторы благодарны Н. В. Заварицкому и А. А. Юргенсу за помощь в проведении магнитных измерений.

Список литературы

- [1] Кузнецов В. А., Липсон А. Г., Саков Д. М. и др. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1988. № 11. С. 2676.
- [2] Липсон А. Г., Кузнецов В. А., Саков Д. М., Топоров Ю. П. // Письма в ЖТФ. 1988. Т. 14. Вып. 20. С. 1832–1836.

- [3] Симон Ж., Андре Ж. Ж. Молекулярные полупроводники. Фотоэлектрические свойства и солнечные элементы. М.: Мир, 1988. 372 с.
- [4] Кузнецов В. А., Липсон А. Г., Саков Д. М. и др. // ДАН СССР. 1988. Т. 299. № 5. С. 1170—1174.
- [5] Липсон А. Г., Кузнецов В. А., Саков Д. М. и др. // ДАН СССР. 1987. Т. 294. № 5. С. 1161—1165.
- [6] Заварцкий Н. В., Ветчинкин А. Н. // ПТЭ. 1974. № 1. С. 247—249.
- [7] Органические полупроводники / Под ред. В. А. Каргина. М.: Наука, 1968. 546 с.
- [8] Электреты / Под ред. Г. Сесслера. М.: Мир, 1983. 486 с.
- [9] Гиллан Дж. // Динамика дислокаций и поведение материалов при ударном воздействии. М., 1970. № 2. С. 96.
- [10] Саков Д. М., Липсон А. Г., Кузнецов В. А. и др. // Поверхность. 1988. № 10. С. 101—105.
- [11] Моррисон Р., Бойд Р. Органическая химия. М.: Мир, 1974. С. 1134.
- [12] Kaplan R., Bray P. J. // Phys. Rev. 1963. Vol. 129. P. 1919—1922.
- [13] Закреевский В. А., Шульдинер А. Б. // ФТТ. 1985. Т. 27. Вып. 10. С. 3042—3047.
- [14] Липсон А. Г., Берков В. А., Клюев В. А., Топоров Ю. П. // Письма в ЖТФ. 1986. Т. 12. Вып. 21. С. 1297—1300.
- [15] Edwards P. P. // Physics and Chemistry of Electrons and Ions in Condensed Matter / Ed. by J. Y. Avrivos, N. F. Mott, A. D. Yoffe. Dordrecht (Boston); Lancaster: D. Reidel Publishing Company, 1984. P. 297—333.
- [16] Ашкрофт Н., Мермин Н. Физика твердого тела. М.: Мир, 1979. Т. 2. 422 с.

Институт физической химии АН СССР
Москва

Поступило в Редакцию
19 января 1989 г.