

Особенности внутреннего фотоэффекта оксалатного Cu(II)/Fe(III) комплекса с этилендиамином в диэлектрической полимерной пленке

© Н.А. Давиденко, С.В. Дехтяренко, В.Н. Кокозей, А.В. Козинец, О.В. Нестерова,
В.А. Скрышевский, С.Л. Студзинский, О.В. Третьак, Э.Н. Чигорин

Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко,
Киев, Украина

E-mail: daviden@ukrpack.net

(Поступила в Редакцию 16 июня 2009 г.)

Исследованы электро- и фотопроводящие свойства пленок композитов на основе поливинилового спирта с добавками комплекса $(\text{NH}_4)[\text{Cu}(\text{en})_2\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 2\text{DMSO}$, образующего в пленках поликристаллические структуры. Величина приращения тока проводимости в результате воздействия света не зависит от того, было ли приложено электрическое напряжение во время облучения. Кинетика нарастания и релаксация фотоиндуцированной проводимости не зависят от величины электрического напряжения и интенсивности света (в исследуемых диапазонах). Фотоиндуцированная проводимость пленок уменьшается во внешнем магнитном поле. Кинетика изменения тока фотопроводимости после включения и выключения магнитного поля подобна кинетике нарастания и релаксации после включения и выключения света. Особенности внутреннего фотоэффекта и возникновение эффекта „памяти“ на облучение светом связываются с наличием глубоких энергетических ловушек, чувствительных к магнитному полю.

Работа выполнена при частичной поддержке Государственного фонда фундаментальных исследований Украины (проект 28.3/017).

1. Введение

Пленки полимерных композитов (ППК), содержащие гетерометаллические комплексы и проявляющие внутренний фотоэффект, имеют ряд интересных особенностей [1–5], в частности обладают способностью изменять оптические, электрические и магнитные свойства под воздействием внешних электромагнитных полей. Если между металлическими центрами таких комплексов существуют обменные взаимодействия, то ППК могут быть использованы в качестве молекулярных магнетиков и наноразмерных структур в информационных средах [6,7]. Изменение зарядового состояния ионов металлов комплексов под действием света в результате внутреннего фотоэффекта проявляется в фотопроводимости ППК. В видимой области света фотопроводимость таких ППК обеспечивается оптическими $d-d$ -переходами ионов металла и переносом электронов внутри комплексных частиц и между этими частицами. Продолжая исследовать особенности проявления внутреннего фотоэффекта ППК с гетерометаллическими комплексами, в настоящей работе мы изучали фотопроводящие свойства ППК, содержащих оксалатный Cu/Fe комплекс с этилендиамином, так как комплексы с такими металлами могут обладать магнитными свойствами и чувствительностью к воздействию света [8,9].

2. Образцы и методика эксперимента

В качестве электронейтрального полимерного связующего ППК использовали поливиниловый спирт (PVA), который имеет хорошие пленкообразующие, оптические и диэлектрические свойства. Комплекс

$(\text{NH}_4)[\text{Cu}(\text{en})_2\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 2\text{DMSO}$ (en — этилендиамин, DMSO — диметилсульфоксид) был получен аналогично [10]. Готовили растворы PVA и Cu(II)/Fe(III) комплекса в DMSO, которые затем смешивали так, чтобы массовое соотношение PVA:комплекс составляло 2:1. Образцы для исследований готовили в виде сэндвич-структур (стеклянная подложка)–(электропроводящий слой $\text{SnO}_2:\text{In}_2\text{O}_3$)–(ППК)–Ag. Для этого стеклянную подложку со слоем $\text{SnO}_2:\text{In}_2\text{O}_3$ поливали приготовленным раствором, высушивали в течение 24 h при нормальных условиях, а затем в течение 8 h — в сушильном шкафу при температуре 80°C. В результате были получены пленки толщиной 4–5 μm , в объеме которых сформированы поликристаллические структуры Cu(II)/Fe(III)-комплекса сине-голубого цвета (рис. 1). Цвет поликристаллических структур соответствует цвету исходных монокристаллов и определяется $d-d$ -переходом Cu(II) [11]. Для приготовления серебряного электрода на поверхность ППК наносили серебряную пасту.

В образцах сэндвич-структуры измеряли плотность тока j_d до облучения светом и плотность тока во время и после облучения светом со стороны прозрачного электрода $\text{SnO}_2:\text{In}_2\text{O}_3$ в зависимости от электрического напряжения U , приложенного к электрическим контактам, напряженности H магнитного поля, времени t , длины волны λ и интенсивности I света, температуры T . В качестве источника света использовали лампу накаливания со стеклянными светофильтрами с максимумом пропускания для $\lambda \sim 440, 560, 650 \text{ nm}$. Интенсивность света изменяли нейтральными светофильтрами. Величину j_d определяли после установления переходных процессов в результате приложения внешнего электрического напряжения. Величину плотности фототока j_{PH} и ее

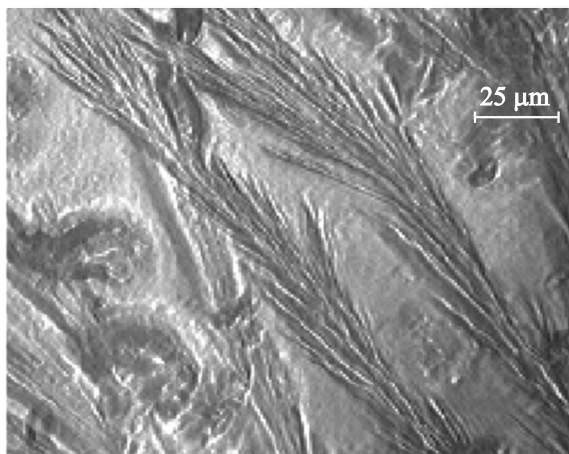


Рис. 1. Фотография участка поверхности ППК на основе PVA с кристаллами соединения $(\text{NH}_4)[\text{Cu}(\text{en})_2\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 2\text{DMSO}$.

максимальное значение $j_{\text{PH max}}$ определяли как добавку к j_d в процессе облучения образцов светом. Величину U изменяли в диапазоне 0–310 В. При температурных измерениях использовали термостат с оптическим окном. Величину T изменяли в диапазоне 293–340 К, ее измеряли с помощью термопары, прикрепленной серебряной пастой к серебряному электроду. Кинетику тока регистрировали с помощью запоминающего осциллографа. Для измерений j_d и j_{PH} в магнитном поле использовали электромагнит, между полюсами которого величину H можно изменять в диапазоне 0–5.5 кОе.

3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

В образцах сэндвич-структуры с пленками PVA без добавок комплекса величина $j_d < 10^{-6}$ А/м², а фототок в исследуемом диапазоне λ не наблюдается. В образцах ППК с Cu(II)/Fe(III)-комплексом величина j_a увеличивается на несколько порядков по сравнению с пленками PVA без добавок и не зависит от полярности U . Время установления стационарного значения j_d определяется временем зарядки геометрической емкости образца после включения U . В двойном логарифмическом масштабе графики зависимости j_d от U линейны с тангенсом угла наклона $m_d = 1.6 \pm 0.1$ (рис. 2). Это позволяет представить указанную зависимость функцией вида $j_d \sim U^{m_d}$, используемой для анализа токов, ограниченных объемным зарядом, в полупроводниковых материалах [12]. Графики зависимости j_d от T , представленные в координатах Аррениуса, можно аппроксимировать прямыми линиями, что позволяет рассчитать значение энергии активации $W_d = 0.86 \pm 0.01$ эВ токов электропроводности. Величина W_d не зависит от U .

В исследованных ППК обнаружено изменение тока проводимости под действием света. При включенном U время изменения тока проводимости до достиже-

ния $j_{\text{PH max}}$ составляет несколько сотен секунд (рис. 3). Кинетика изменения тока под действием света и после его выключения симметрична (рис. 3), не зависит от величины и полярности электрического напряжения, интенсивности и длины волны света (в используемых диапазонах). В двойном логарифмическом масштабе графики зависимости $j_{\text{PH max}}$ от U линейны с тангенсом угла наклона $m_{\text{PH}} = 1.8 \pm 0.1$ (рис. 2). Величина $j_{\text{PH max}}$ максимальна для красной области света (рис. 2), и $j_{\text{PH max}} \sim I$. Графики зависимости $j_{\text{PH max}}$ от T , пред-

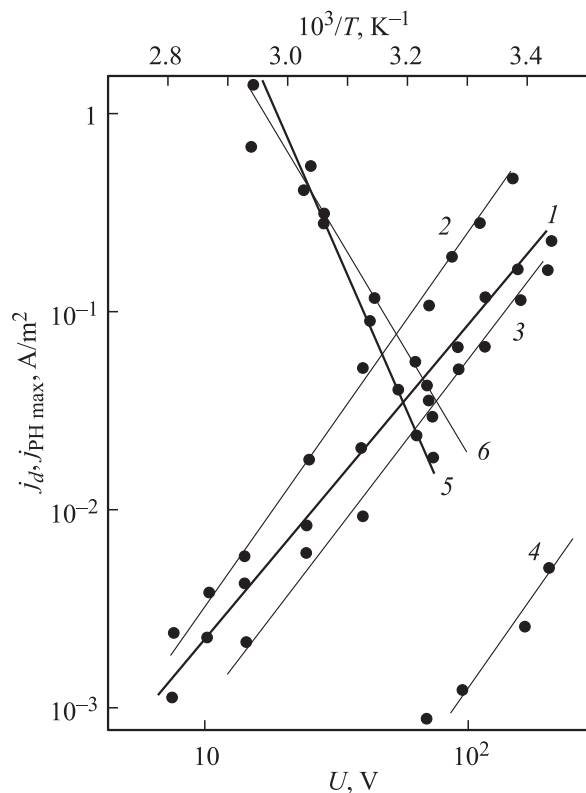


Рис. 2. Графики зависимости $j_d(U)$ (1), $j_{\text{PH max}}(U)$ (2–4) для $T = 293$ К и зависимости $j_d(T^{-1})$ (5), $j_{\text{PH max}}(T^{-1})$ (6) для $U = 75$ В. $H = 0$. $\lambda = 650$ (2, 5, 6), 560 (3) и 440 нм (4). $I \sim 60$ Вт/м².

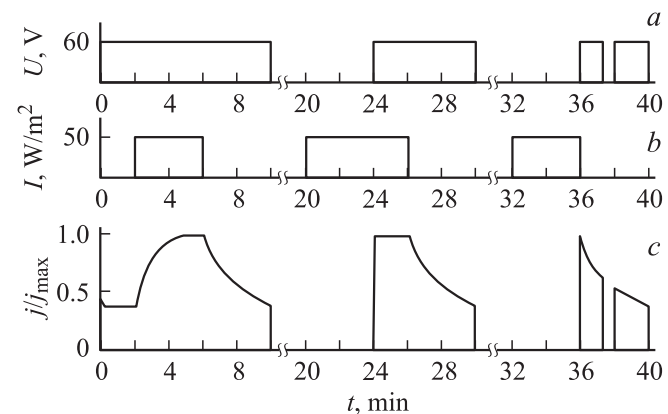


Рис. 3. Эпюры кинетики тока проводимости (с) после включения и выключения U (а), I (б). $\lambda = 650$ нм, $T = 293$ К.

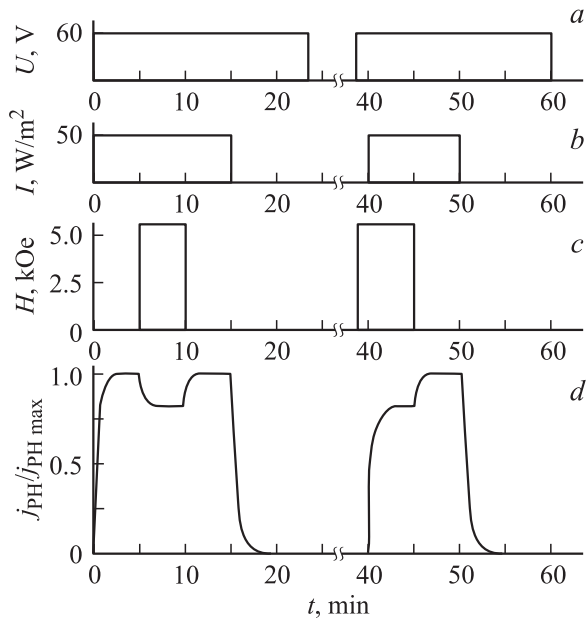


Рис. 4. Эпюры кинетики тока проводимости (*d*) после включения и выключения U (*a*), I (*b*), H (*c*). $\lambda = 650 \text{ nm}$, $T = 293 \text{ K}$.

ставленные в координатах Аррениуса, можно аппроксимировать прямыми линиями (рис. 2) и определить энергию активации фототока $W_{PH} = 0.66 \pm 0.01 \text{ eV}$. Величина W_{PH} не зависит от U . Поэтому зависимость $j_{PH}(t)$ можно представить простыми соотношениями

$$j_{PH} \sim kIU^{m_{PH}} \exp(-W_{PH}/k_B T)(1 - \exp(-t/\tau_{PH})), \quad (1)$$

$$j_{PH} \sim j_{PH \max} \exp(-W_{PH}/k_B T) \exp(-t/\tau_{PH}), \quad (2)$$

где соотношение (1) описывает кинетику тока проводимости после начала облучения светом, а (2) — после достижения $j_{PH \max}$ и выключения света; k — коэффициент поглощения ППК на используемой длине волны света; k_B — постоянная Больцмана; τ_{PH} — постоянная времени нарастания и релаксации фототока.

После длительного облучения образца ($t > 5\tau_{PH}$) без приложенного электрического напряжения при включении U величина плотности тока проводимости составляет не j_d , а $j_d + j_{PH \max}$ (рис. 3). В результате исследования зависимости прибавки плотности тока проводимости от длительности времени облучения без приложенного электрического напряжения установлено, что в этом случае выполняются соотношения (1) и (2), причем величина τ_{PH} остается неизменной.

Для объяснения наблюдаемого эффекта фотоиндуцированного увеличения проводимости ППК рассмотрим результаты исследования влияния магнитного поля на j_d и j_{PH} . На рис. 4 представлены эпюры кинетики тока. Оказалось, что j_d не изменяется после включения магнитного поля. Включение магнитного поля приводит к уменьшению $j_{PH \max}$. После выключения H величина тока фотопроводимости восстанавливается. Постоянная

времени изменения тока фотопроводимости после включения и выключения магнитного поля близка к τ_{PH} в соотношениях (1) и (2). Включение H до начала облучения образцов светом также приводит к уменьшению j_{PH} . Такое уменьшение фототока усиливается с увеличением H , и для $H = 5.5 \text{ kOe}$ стационарное значение j_{PH} составляет $0.83j_{PH \max}$ (рис. 4).

Исходя из полученных экспериментальных результатов можно предположить по крайней мере два альтернативных механизма влияния света на электропроводящие характеристики исследуемых ППК: 1) под действием света происходит разогрев ППК, что приводит к увеличению тока электропроводности; 2) в результате поглощения света образуются неравновесные носители заряда, которые участвуют в электронном транспорте, но в процессе транспорта заполняют энергетические ловушки. Постоянная времени заполнения и освобождения ловушек соответствует τ_{PH} в (1) и (2).

Основаниями для рассмотрения случая 1 являются медленный характер и отсутствие быстрой составляющей кинетики $j_{PH \max}(t)$, быстрое нарастание тока проводимости до величины $j_{PH \max}$ сразу после длительного облучения светом и последующего включения электрического напряжения (рис. 3). Однако при неизменных продолжительности облучения и интенсивности света количество поглощенной энергии в ППК должно быть одинаковым при различных T , а значит, с увеличением T величина $j_{PH \max}$ не должна возрастать. Последнему противоречит активационный характер зависимости $j_{PH \max}(T)$ (рис. 2). Хотя $W_{PH} < W_d$, но с ростом T наблюдается увеличение $j_{PH \max}$. Кроме того, разогрев ППК под действием света в наших экспериментах не превышал одного градуса, а время установления температуры ППК после начала облучения составляло менее 30 s и гораздо меньше τ_{PH} в соотношениях (1) и (2). Поэтому случай 1 не оказывает существенного влияния на особенности электропроводимости исследуемых ППК.

При рассмотрении случая 2, так же как в [1–5], можно предположить, что фотопроводимость ППК с добавками частиц комплексов переходных металлов в области $d-d$ -перехода соответствует следующим модельным представлениям. После возбуждения светом металлического центра появляются неравновесные носители заряда, которые совершают электронные переходы между этим и ближайшим металлическим центром. Если между отдельными частицами комплексов находится полимерное органическое связующее с диэлектрическими свойствами (в нашем случае PVA), то носители заряда, образовавшиеся в объеме частицы, достигают границы этой частицы и для дальнейшего передвижения должны преодолеть потенциальный барьер и расстояние до границы соседней частицы (рис. 1). Во внешнем электрическом поле переходы неравновесных носителей заряда создают ток фотопроводимости. На границах частиц носители заряда могут быть захвачены в энергетические ловушки. Накопление носителей заряда в ловушках проявляется в

возрастании показателя степени зависимости $j_{PH\max}(U)$ по сравнению с зависимостью $j_d(U)$ (рис. 2) и в большом времени нарастания тока проводимости после начала облучения светом (рис. 3). Так как величина $j_{PH\max}$ зависит от времени облучения и не зависит от того, включено или выключено электрическое напряжение во время облучения (эффект „памяти“ на облучение светом), можно предположить, что кинетика изменения тока проводимости в результате облучения светом (соотношения (1) и (2)) определяется захватом неравновесных носителей заряда в энергетические ловушки и их освобождением. Если облучение светом происходит при $U = 0$, то заполняются энергетические ловушки, которые находятся в непосредственной близости к центрам поглощения света. Так как величина $j_{PH\max}$ одинакова в случае облучения образцов при выключенном и включенном электрическом напряжении, можно считать, что энергетические ловушки находятся в основном на границах раздела частица комплекса–полимерное связующее. Уменьшение $j_{PH\max}$ в случае облучения образцов с включенным магнитным полем свидетельствует о том, что в формировании обсуждаемых энергетических ловушек принимают участие магниточувствительные центры. Если неравновесный носитель заряда локализован на Cu, то ближайшими магниточувствительными центрами являются атомы Fe, минимальное расстояние до которых в исследуемом комплексе, согласно данным рентгеноструктурного анализа, составляет 4.262 Å. Поэтому прыжковая проводимость по атомам Cu, минимальные расстояния между которыми составляют 8.579–11.72 Å, может быть спин-зависимой [13]. Во внешнем магнитном поле синглет-триплетное равновесие соседних металлических центров сдвигается в сторону увеличения триплетных состояний, что приводит к уменьшению фототока. Последнее наблюдается экспериментально (рис. 4).

4. Заключение

Особенностью внутреннего фотоэффекта в исследованных ППК является эффект „памяти“ на облучение светом, который проявляется в положительной разности тока проводимости после облучения образцов без приложения электрического напряжения и тока проводимости тех же образцов, которые длительное время находились в темноте. Особенности электро- и фотопроводимости исследуемых материалов соответствуют модельным представлениям о захвате носителей заряда на границе раздела частица комплекса–полимерное связующее. На этой границе могут существовать глубокие энергетические ловушки. Влияние энергетических ловушек на границе частиц Cu(II)/Fe(III) комплекса увеличивается при включенном внешнем магнитном поле. Полученные результаты могут быть использованы при разработке новых светочувствительных информационных сред, обладающих эффектом „памяти“ на облучение светом.

Список литературы

- [1] О.В. Врещ, Н.А. Давиденко, С.В. Дехтяренко, А.А. Ищенко, В.Н. Кокозей, А.В. Козинец, В.А. Скрышевский, О.В. Третьяк. Химия высоких энергий **43**, 2, 177 (2009).
- [2] Н.А. Давиденко, В.Н. Кокозей, О.В. Нестерова, В.В. Семенака, С.В. Дехтяренко, Н.Г. Спицына, А.С. Лобач, Д.И. Костенко, Г.В. Маркин. Химия высоких энергий **42**, 3, 264 (2008).
- [3] Н.А. Давиденко, В.Н. Кокозей, А.А. Ищенко, А.А. Безнищенко, В.Г. Маханькова, Н.Г. Спицына, А.С. Лобач, И.И. Давиденко, А.Н. Попенака. ФТП **41**, 6, 654 (2007).
- [4] Н.А. Давиденко, В.Н. Никитина, Д.В. Шевченко, В.Н. Кокозей, С.Л. Студзинский, С.В. Дехтяренко. ФТТ **49**, 12, 2151 (2007).
- [5] Н.А. Давиденко, В.Н. Кокозей, И.И. Давиденко, О.В. Нестерова, Д.В. Шевченко. ФТП **40**, 2, 246 (2006).
- [6] А.К. Звездин, А.П. Пятаков. УФН **174**, 465 (2004).
- [7] М.В. Алфимов. Изв. АН. Сер. хим. **7**, 1303 (2004).
- [8] C.-W. Yan, Y.-T. Li, C.-Y. Zhu, H.-S. Guan. Synthesis Reactivity Inorgan. Metal-Organic Nano-Metal Chem. **34**, 5, 929 (2005).
- [9] N.S. Ovanesyan, G.V. Shilov, A.A. Pyalling, C. Train, P. Gredin, M. Gruselle, L.F. Kiss, L. Bottyan. J. Magn. Mater. **272–276**, 1089 (2004).
- [10] В.Н. Кокозей, О.В. Нестерова, О.В. Врещ. Способ прямого синтеза гетерометаллических комплексов Cu/Fe. Патент Украины № 32725. Б.И. № 10. (2008).
- [11] Э. Ливер. Электронная спектроскопия неорганических соединений. Мир, М. (1987).
- [12] М. Ламперт, П. Марк. Инжекционные токи в твердых телах. Мир, М. (1973).
- [13] О.В. Третьяк. Исследования спин-зависимых явлений переноса и рекомбинации в полупроводниках и полупроводниковых структурах. Автореф. докт. дис. Киев (1985).