

# Особенности температурных характеристик электро- и фотопроводимости полимерных композитов, содержащих гетерометаллические Cu(II)/Cr(III)-комплексы

© Н.А. Давиденко, В.Н. Никитина, С.В. Дехтяренко, О.В. Нестерова, В.Н. Кокозей

Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко,  
Киев, Украина

E-mail: daviden@ukrpack.net

(Поступила в Редакцию 18 февраля 2008 г.

В окончательной редакции 18 мая 2008 г.)

Исследованы температурные характеристики токов электро- и фотопроводимости пленок композитов на основе электронейтрального поливинилбутирала с добавками гетерометаллических катионно-анионных Cu(II)/Cr(III)-комплексов. Электро- и фотопроводимость пленок полимерных композитов в видимой области света увеличивается при уменьшении расстояний между металлическими центрами в комплексах, а также при введении в состав полимерного связующего акцепторных добавок фуллерена C<sub>60</sub> и экспоненциально возрастает при увеличении температуры. Энергия активации электро- и фотопроводимости превышает 1 eV и слабо зависит от напряженности внешнего электрического поля. Температурные характеристики электро- и фотопроводимости исследуемых материалов связываются с особенностями захвата носителей заряда на границе раздела частиц гетерометаллического комплекса и полимерного связующего.

Работа выполнена при частичной поддержке ГФФИ Украины (проект № 14.3/005).

PACS: 79.60.Fr, 73.23.-b, 78.20.-e, 75.70.-i, 73.61.Jc, 75.50.Xx

## 1. Введение

Гетерополиядерные или гетерометаллические Cu(II)/Cr(III) комплексы привлекают внимание своими магнитными свойствами [1–5] и могут быть использованы в качестве молекулярных магнетиков и наноразмерных структур в информационных средах [6–8]. Одним из направлений создания информационных сред, чувствительных к воздействию внешних электрических, магнитных и световых полей, является использование пленок полимерных композитов (ППК) на основе органических полимеров с добавками гетерополиядерных комплексов [9–16]. Фотополупроводниковые свойства указывают на то, что магнитные характеристики ППК могут изменяться под действием света. Идея использования таких ППК состоит в том, что при фотовозбуждении происходит электрическая перезарядка магнитных ионов, входящих в состав гетерополиядерных комплексов, и при этом изменяются их магнитные и/или оптические свойства. Проявление влияния оптического излучения на свойства ППК фиксируется в эффекте фотопроводимости. В общем случае фотопроводимость пленок ППК определяется эффективностью (квантовым выходом) фотогенерации носителей заряда и транспортом неравновесных носителей заряда внутри этих пленок. Гетерополиядерные комплексы могут быть внесены в полимерное связующее в виде раствора или измельченного порошка. Для увеличения эффекта фотопроводимости чрезвычайно важным является возможность быстрого транспорта неравновесных носителей заряда между частицами гетерополиядерных комплексов как внутри их структур, так и между такими структурами через полимерное

связующее. Возрастание электро- и фотопроводимости ППК ранее наблюдалось в результате увеличения концентрации органических соединений, поглощающих свет и способных к переносу неравновесных носителей заряда. Но хорошо известно, что магнитные характеристики Cu(II)/Cr(III)-комплексов весьма чувствительны к температуре. При этом в литературе вообще не обсуждался вопрос об электро- и фотопроводящих свойствах ППК с Cu(II)/Cr(III)-комплексами в зависимости от температуры. Однако он является актуальным для разработки и практического применения новых информационных сред. Поэтому цель настоящей работы — исследование влияния температуры на ток электро- и фотопроводимости ППК с добавками Cu(II)/Cr(III)-комплексов, характеризующихся близким строением и различными расстояниями между металлическими центрами.

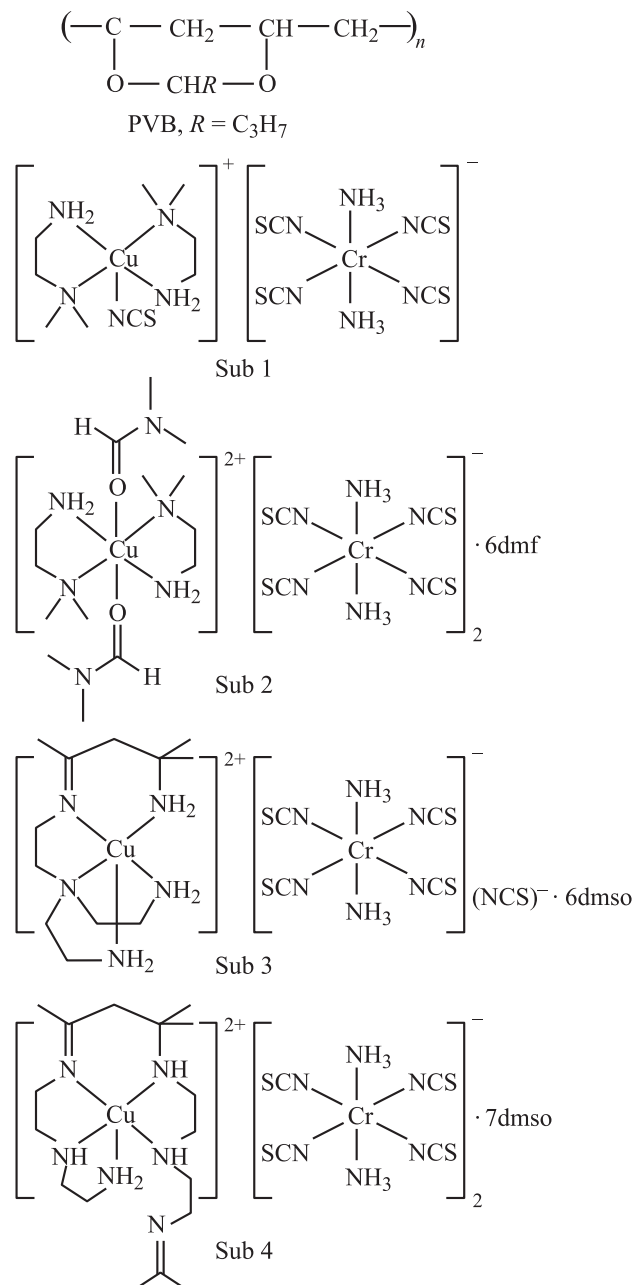
## 2. Образцы и методика эксперимента

Гетерометаллические Cu(II)/Cr(III)-комплексы (Sub1–Sub4) были получены по методике, описанной в [17]. Соединения Sub1–Sub4 имеют подобное строение (рис. 1), но различаются расстояниями между ближайшими металлическими центрами. Данные, приведенные в табл. 1, получены методом рентгеноструктурного анализа. В качестве электронейтрального полимерного связующего был взят поливинилбутираль (PVB). Фуллерен C<sub>60</sub> использовали для выяснения влияния акцепторных добавок в ППК на особенности температурных зависимостей тока электро- и фотопроводимости.

Образцы для исследований готовили со свободной поверхностью ППК (стеклянная подложка)–(ППК) и

**Таблица 1.** Химический состав и минимальные расстояния между металлическими центрами в гетерометаллических комплексах ( $L^1, L^2$  — макроциклические лиганды,  $Me_2en$  —  $N, N$ -диметилэтилендиамин,  $dmsO$  — диметилсульфоксид)

Комплекс	$r(Cu \dots Cu), \text{Å}$	$r(Cr \dots Cr), \text{Å}$	$r(Cu \dots Cr), \text{Å}$
Sub1 [Cu( $Me_2en$ ) <sub>2</sub> (NCS)][Cr(NCS) <sub>4</sub> (NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	8.087	8.163	6.653
Sub2 [Cu( $Me_2en$ ) <sub>2</sub> ( $dmf$ ) <sub>2</sub> ][Cr(NCS) <sub>4</sub> (NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> · 6 $dmf$	12.132	12.132	6.959
Sub3 [Cu $L^1$ ][Cr(NCS) <sub>4</sub> (NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ](NCS) · 6 $dmsO$	8.966	7.556	7.016
Sub4 [Cu $L^2$ ][Cr(NCS) <sub>4</sub> (NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> · 7 $dmsO$	12.261	7.374	7.016



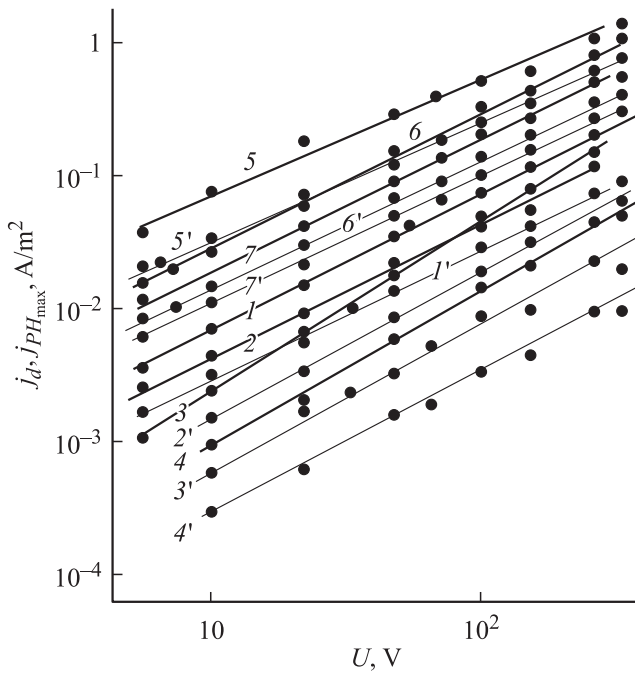
**Рис. 1.** Структурные формулы молекул PVB и комплексов Sub1–Sub4.

сэндвич-структур (стеклянная подложка)–(электропроводящий слой  $SnO_2:In_2O_3$ )–(ППК)–Ag. Для приготовления ППК растворы диметилформамида ( $dmf$ ), содержащие 67 wt.% PVB и 33 wt.% Sub1–Sub4, или 64 wt.% PVB, 33 wt.% Sub1–Sub4 и 3 wt.%  $C_{60}$ , поливали на стеклянные подложки и высушивали в течение 24 h при температуре 80–85°C [18]. Толщина ППК составляла 5–6  $\mu m$ .

Для образцов со свободной поверхностью и растворов Sub1–Sub4 в  $dmf$  регистрировались спектры поглощения в области 400–1000 nm. Образцы сэндвич-структуры использовали для измерений плотности тока ( $j$ ) с момента включения электрического напряжения ( $U$ ) и определения квазистационарного значения плотности тока электропроводности ( $j_d$ ), а также плотности тока фотопроводности ( $j_{PH_{max}}$ ). Кинетику тока регистрировали с помощью запоминающего осциллографа. Для измерений тока фотопроводности образцы облучали светом лампы накаливания с использованием светофильтра, пропускающего свет в области  $\lambda > 530$  nm. Интенсивность излучения падающего света составляла 30 W/m<sup>2</sup>. Облучение проводили со стороны электропроводящего слоя  $SnO_2:In_2O_3$ . Для температурных измерений использовали термостат с оптическим окном. Температуру ( $T$ ) и напряжение электрического поля  $U$  изменяли соответственно в диапазоне 290–358 K и 0–310 V. Для получения воспроизводимых результатов каждый образец перед измерениями нагревали до температуры 358 K с приложенным электрическим напряжением 310 V и затем охлаждали до начальной комнатной температуры. Результаты измерений усредняли по четырем параллельным образцам.

### 3. Экспериментальные результаты

Спектры поглощения растворов Sub1–Sub4 в  $dmf$  и в ППК в исследуемой области  $\lambda$  идентичны. Широкие полосы поглощения с максимумами в области 540–600 nm обусловлены  $d-d$ -переходами ионов металлов [15,19]. В образцах с пленками PVB без добавок Sub1–Sub4 величина  $j_d$  составляет  $10^{-8}$ – $10^{-6}$  A/m<sup>2</sup>, а фототок в исследуемом диапазоне  $\lambda$  не наблюдается. В присутствии



**Рис. 2.** Зависимости  $j_d$  (1–7) и  $j_{PH_{max}}$  (1'–7') от  $U$ , представленные в двойном логарифмическом масштабе, для образцов сандвич-структур с пленками PVB + 33 wt.% Sub1 (1, 1'), PVB + 33 wt.% Sub2 (2, 2'), PVB + 33 wt.% Sub3 (3, 3'), PVB + 33 wt.% Sub4 (4, 4'), PVB + 33 wt.% Sub1 + 3 wt.% C<sub>60</sub> (5, 5'), PVB + 33 wt.% Sub3 + 3 wt.% C<sub>60</sub> (6, 6'), PVB + 33 wt.% Sub4 + 3 wt.% C<sub>60</sub> (7, 7').  $T = 293$  K.

Sub1–Sub4 величина тока электропроводимости увеличивается на несколько порядков и не зависит от полярности  $U$ . Последнее позволяет исключить из рассмотрения эффекты термополевой инжекции носителей заряда из электрических контактов Ag и SnO<sub>2</sub>:In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в ППК. В двойных логарифмических координатах графики за-

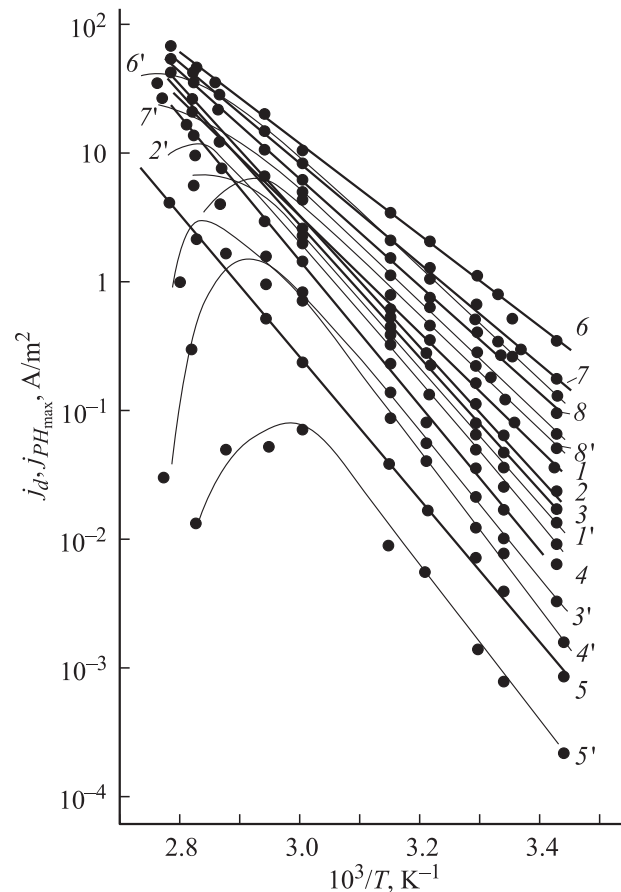
**Таблица 2.** Основные электро- и фотофизические характеристики пленок PVB с 33 wt.% Sub1–Sub4

Композит	$m_d$	$m_{PH}$	$W_d, eV$	$W_{PH}, eV$
PVB + Sub1	1.2 ± 0.1	1.1 ± 0.1	1.11 ± 0.05	1.12 ± 0.05
PVB + Sub2	1.4 ± 0.1	1.2 ± 0.1	1.26 ± 0.05	1.31 ± 0.05
PVB + Sub3	1.2 ± 0.1	1.3 ± 0.1	1.23 ± 0.05	1.26 ± 0.05
PVB + Sub4	1.3 ± 0.1	1.2 ± 0.1	1.32 ± 0.05	1.36 ± 0.05

висимости  $j_d$  от  $U$  линейны (рис. 2) с тангенсом угла наклона  $m_d > 1$ . Это позволяет представить указанную зависимость функций вида  $j_d \sim U^{m_d}$ , используемую для анализа токов в полупроводниковых материалах, ограниченных объемным зарядом [20]. В табл. 2 представлены значения  $m_d$  для образцов ППК с Sub1–Sub4, которые мало изменяются при увеличении температуры. Графики зависимости  $j_d$  от  $T$ , представленные в координатах Аррениуса, можно аппроксимировать прямыми линиями

(рис. 3). Величины коэффициентов  $m_d$  и значения энергий активации ( $W_d$ ) токов электропроводимости немного возрастают при увеличении минимальных расстояний между металлическими центрами в исследуемых комплексах (табл. 2). Важно отметить, что величина  $W_d$  слабо зависит от  $U$  (кривые 4, 5 на рис. 3). Особенностью температурных зависимостей токов электропроводимости является кинетика установления квазистационарного значения  $j_d$  после включения  $U$  (рис. 4). С ростом  $T$  на начальном участке кинетической кривой  $j_d(t)$  увеличиваются доля переменной составляющей и время установления квазистационарного тока, которое гораздо больше постоянной времени зарядки геометрической емкости образца сандвич-структуры. Введение в ППК добавок акцептора электронов приводит к возрастанию  $j_d$ , но  $W_d$  практически не изменяется (рис. 3).

Во всех исследованных образцах обнаружено изменение тока проводимости под действием света. После начала облучения светом ток увеличивается, а после



**Рис. 3.** Зависимости  $j_d$  (1–8) и  $j_{PH_{max}}$  (1'–8') от  $T$ , представленные в координатах Аррениуса, для образцов сандвич-структур с пленками PVB + 33 wt.% Sub1 (1, 1'), PVB + 33 wt.% Sub2 (2, 2'), PVB + 33 wt.% Sub3 (3, 3'), PVB + 33 wt.% Sub4 (4, 4', 5, 5'), PVB + 33 wt.% Sub1 + 3 wt.% C<sub>60</sub> (6, 6'), PVB + 33 wt.% Sub3 + 3 wt.% C<sub>60</sub> (7, 7'), PVB + 33 wt.% Sub4 + 3 wt.% C<sub>60</sub> (8, 8').  $U, V$ : 1–4, 6–8, 1'–4', 6'–8' — 50, 5, 5' — 10.

выключения света восстанавливается до первоначального значения (рис. 5). Кинетика изменения тока под действием света и  $j_{PH_{max}}$  не зависят от полярности электрического напряжения, а зависимость  $j_{PH_{max}}$  от  $U$  можно представить степенной функцией  $j_{PH_{max}} \sim U^{m_{PH}}$ , где показатель степени  $m_{PH} > 1$  (табл. 2). Однако наблюдается отличие в зависимостях  $j_{PH_{max}}$  и  $j_d$  от  $T$ . Это различие проявляется в том, что для  $T < 320$  К по зависимостям  $j_{PH_{max}}$  от  $T$ , представленным в координатах Аррениуса и имеющим прямолинейный характер, можно определить энергию активации ( $W_{PH}$ ) фототока (табл. 2, рис. 3), но для  $T > 320$  К это уже невозможно из-за уменьшения тока фотопроводимости с ростом  $T$ . При этом с ростом  $T$  немного увеличивается скорость нарастания и релаксации фототока после включения и выключения света (рис. 5). В интервале температур 290–320 К величина  $W_{PH}$  немного больше  $W_d$ , но так же мало зависит от  $U$  (кривые 4', 5' на рис. 3). Увеличение температурного диапазона, в котором с ростом  $T$  увеличивается  $j_{PH_{max}}$ , происходит при введении в ППК фуллерена  $C_{60}$  (рис. 3).

#### 4. Обсуждение экспериментальных результатов

Отметим основные особенности электро- и фотопроводимости исследованных ППК.

1) Очень малые значения  $m_d$  и  $m_{PH}$ , которые не намного превышают единицу, что плохо согласуется с представлениями о влиянии объемного заряда на токи электро- и фотопроводимости [20].

2) Достаточно большие значения  $W_d$  и  $W_{PH}$ , что не характерно для ППК с добавками органических красителей [21] или наночастиц неорганических полупроводников [22]. В последних случаях энергия активации электро- и фотопроводимости близка к 0.1 eV и характеризует мелкие ловушки для носителей заряда на границе раздела частица–электронейтральное полимерное связующее.

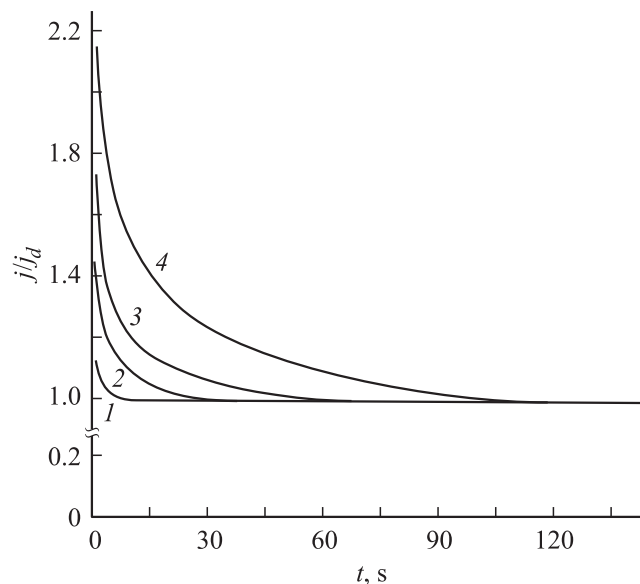
3) Слабая зависимость  $W_d$  и  $W_{PH}$  от  $U$ , что не характерно для ППК со специально введенными добавками, обеспечивающими внутренний фотоэффект ППК в области поглощения этих добавок [23]. Зачастую в таких ППК с ростом  $U$  происходит уменьшение  $W_d$  и  $W_{PH}$ , что поясняется эффектом Пула–Френкеля или Онзагера [23,24].

4) Введение в ППК акцепторных добавок  $C_{60}$  приводит к увеличению тока электро- и фотопроводимости, но несущественно влияет на энергию активации этих токов.

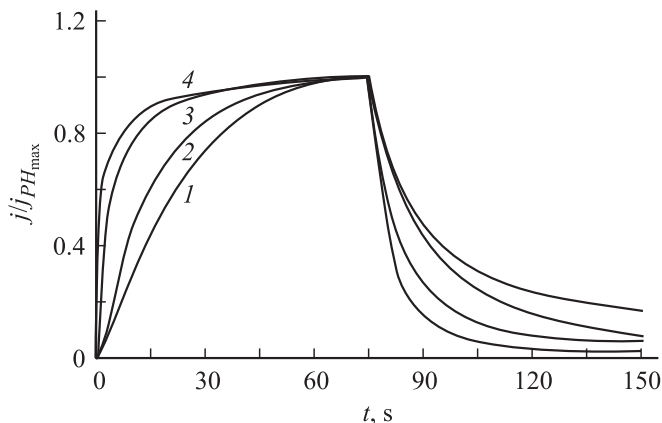
Известно, что образование широких энергетических зон при формировании и увеличении размеров частиц, в которых происходит снятие вырождения электронных уровней центров поглощения света (например, частицы  $CdS$ ,  $Fe_2O_3$  [22,25] или органических красителей [21,23]), проявляется в возникновении гипсохромного сдвига и уширении полосы поглощения. Так как

спектры поглощения растворов и ППК с Sub1–Sub4 идентичны, то нельзя однозначно утверждать о формировании широких энергетических зон металлических центров в частицах Sub1–Sub4. Поэтому высокие значения  $W_d$  и  $W_{PH}$  в исследуемых ППК трудно отождествить с полушириной запрещенной зоны частиц гетерометаллических комплексов.

Указанные выше особенности температурных характеристик исследуемых ППК можно пояснить наличием глубоких энергетических ловушек для носителей заряда на границах раздела частица гетерометаллического комплекса — полимерное связующее [25]. Ранее было показано [12–15], что фотопроводимость ППК с добавками частиц гетерометаллических комплексов переходных металлов в области  $d-d$ -перехода соответствует следующим модельным представлениям. После возбуждения светом иона металла происходит электронный переход между этим и ближайшим металлическим центром. Во внешнем электрическом поле электронные переходы образовавшихся неравновесных носителей заряда создают ток фотопроводимости. Если между отдельными частицами комплексов находится полимерное органическое связующее с диэлектрическими свойствами (в нашем случае PVB), то неравновесные носители заряда, образовавшиеся в объеме частиц, достигают границ этих частиц и для дальнейшего передвижения должны преодолеть расстояние до границы соседней частицы. На границах частиц носители заряда могут быть захвачены в энергетические ловушки [12,25,26]. Накопление носителей заряда на ловушках сопровождается уменьшением тока фотопроводимости вплоть до появления эффекта отрицательной фотопроводимости [12]. С учетом таких модельных представлений следует ожидать, что величина



**Рис. 4.** Кинетика тока электропроводимости после включения электрического напряжения ( $U = 50$  В) в образце сэндвич-структуры с пленкой PVB + 33 wt.% Sub1 при различных температурах.  $T$ , К: 1 — 293, 2 — 308, 3 — 323, 4 — 353.



**Рис. 5.** Кинетика тока фотопроводимости после включения света в момент времени  $t = 0$  и после выключения света при  $t = 75$  s в образце сэндвич-структуры с пленкой PVB + 33 wt.% Sub1 при  $U = 50$  V и различных температурах. 1–4 — то же, что на рис. 4.

на  $j_{PH_{max}}$  будет уменьшаться при накоплении носителей заряда в ловушках на границах частиц комплексов. Именно это и происходит в исследованных нами ППК, содержащих Sub1–Sub4, с повышением температуры. При увеличении  $T$  возрастает продолжительность начального участка кинетической кривой (рис. 4), и это свидетельствует о влиянии процесса захвата носителей заряда на образование глубоких ловушек [26,27]. Захваченные носители заряда могут формировать дополнительный объемный заряд в ППК, ответственный за особенности транспорта неравновесных носителей заряда. Чем больше  $T$ , тем больше электрических зарядов на границах частиц комплексов. Но именно эти локализованные заряды ограничивают вероятность переходов фотогенерированных электронов между соседними частицами комплексов через полимерное связующее. Поэтому даже увеличение подвижности носителей заряда, что может пояснить уменьшение времени нарастания фототока при увеличении  $T$  на рис. 5, не способствует общему увеличению  $j_{PH_{max}}$ . Последнее достигается при введении в состав полимерного связующего акцепторных добавок (в нашем случае фуллерена  $C_{60}$ ), молекулы которых создают дополнительный канал транспорта электронов от границ частиц комплексов и тем самым уменьшают концентрацию носителей заряда, захваченных в энергетических ловушках. Поэтому в исследованных ППК с добавками фуллерена расширяется температурный диапазон, в котором наблюдается внутренний фотоэффект (рис. 3).

## 5. Заключение

Электро- и фотопроводимость пленок полимерных композитов с добавками частиц гетерометаллических катионно-анионных Cu(II)/Cr(III)-комплексов в видимой

области света увеличивается при уменьшении расстояния между металлическими центрами и экспоненциально возрастает при увеличении температуры. Энергия активации электро- и фотопроводимости превышает 1 eV и слабо зависит от напряженности внешнего электрического поля. Особенности температурных характеристик электро- и фотопроводимости исследуемых материалов соответствуют модельным представлениям о захвате носителей заряда на границе раздела частица гетерометаллического комплекса–полимерное связующее, на которой могут существовать глубокие энергетические ловушки. Обнаруженные свойства полимерных композитов могут быть использованы при создании новых фото- и термочувствительных материалов.

## Список литературы

- [1] K.-L. Zhang, W. Chen, Y. Xu, Z. Wang, Z.J. Zhong, X.-Z. You. *Polyhedron* **20**, 2033 (2001).
- [2] S. Ross, T. Weyhermuller, E. Bill, K. Wieghardt, P. Chaudhuri. *Inorg. Chem.* **40**, 6656 (2001).
- [3] C.W. Yan, Y.T. Li, C.Y. Zhu, H.S. Guan. *Taylor and Francis* **34**, 929 (2004).
- [4] H.Z. Kou, Y.B. Jiang, R.J. Wang. *Inorg. Chem.* **43**, 3271 (2004).
- [5] B. Zhang, Z.-H. Ni, A.-L. Cui, H.-Z. Kou. *New J. Chem.* **30**, 1327 (2006).
- [6] А.К. Звездин, А.П. Пятаков. *УФН* **174**, 465 (2004).
- [7] М.В. Алфимов. *Изв. АН. Сер. хим.* **7**, 1303 (2004).
- [8] O. Kahn. *Molecular magnetism*. Wiley-VCH, N.Y. (1993). 380 p.
- [9] Н.А. Давиденко, В.Н. Кокозей, Д.В. Шевченко, И.И. Давиденко. *Теорет. и эксперим. химия* **40** (1), 34 (2004).
- [10] N. Davidenko, V. Kokozay, D. Shevchenko. *Phys. Status Solidi C* **1** (12), 3423 (2004).
- [11] N. Davidenko, V. Kokozay, D. Nesterov, D. Shevchenko. *OSA Trends in Optics and Photonics* **99**, 319 (2005).
- [12] Н.А. Давиденко, В.Н. Кокозей, И.И. Давиденко, О.В. Нестерова, С.Л. Студзинский, Н.Г. Спицына, А.С. Лобач. *Теорет. и эксперим. химия* **42** (2), 107 (2006).
- [13] 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).
- [14] Н.А. Давиденко, В.Н. Кокозей, И.И. Давиденко, О.В. Нестерова, Д.В. Шевченко. *ФТП* **40** (2), 246 (2006).
- [15] Н.А. Давиденко, В.Н. Никитина, Д.В. Шевченко, В.Н. Кокозей, С.Л. Студзинский, С.В. Дехтяренко. *ФТТ* **49** (12), 2151 (2007).
- [16] A. Bayri, M. Karakaplan. *Pramana — J. Phys.* **69** (2), 301 (2007).
- [17] В.Н. Кокозей, Д.В. Шевченко, В.М. Никитина, В.В. Семенака. Патент Украины № 23337. Бюл. **7** (2007).
- [18] Н.А. Давиденко, В.Н. Кокозей, О.В. Нестерова, В.В. Семенака, С.В. Дехтяренко, Н.Г. Спицына, А.С. Лобач, Л.И. Костенко, Г.В. Маркин. *Химия высоких энергий* **42** (2) (2008).
- [19] Э. Ливер. *Электронная спектроскопия неорганических соединений*. Мир, М. (1987). Т. 1. 443 с.

- [20] М. Ламперт, П. Марк. Инжекционные токи в твердых телах. Мир, М. (1973). 416 с.
- [21] Н.А. Давиденко, А.А. Ищенко, Л.И. Костенко, Н.Г. Кувшинский, Д.Д. Мысык, Р.Д. Мысык. ФТП **38**(5), 610 (2004).
- [22] Ю.П. Гетьманчук, И.И. Давиденко, Н.А. Давиденко, Е.В. Мокринская, Д.Д. Мысык, Р.Д. Мысык. Теорет. и эксперим. химия **40**(1), 7 (2004).
- [23] Н.А. Давиденко, А.А. Ищенко, Н.Г. Кувшинский. Фотоника молекулярных полупроводниковых композитов на основе органических красителей. Наук. думка, Киев (2005). 295 с.
- [24] М. Поуп, Ч. Свенберг. Электронные процессы в органических кристаллах. Мир, М. (1985). 464 с.
- [25] А.Л. Строек, А.И. Крюков, С.Я. Кучмий, В.Д. Походенко. Теорет. и эксперим. химия **41**, 199 (2005).
- [26] S.O. Kasap. Principles of electronic materials and devices. McGraw-Hill, N.Y. (2005). 874 p.
- [27] С.М. Рывкин. Фотоэлектрические явления в полупроводниках. Физматгиз. М. (1968). 496 с.