

# Светочувствительные свойства тонких полупроводниковых пленок наноккомпозитов на основе металлорганических комплексов $\text{Cu}^+$ и $\text{Ru}^{2+}$

© Е.Л. Александрова, Н.Н. Химич\*

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,  
194021 Санкт-Петербург, Россия

\* Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова Российской академии наук,  
Санкт-Петербург, Россия

(Получена 6 апреля 2004 г. Принята к печати 19 апреля 2004 г.)

Исследованы светочувствительные свойства наноккомпозитов в системе „органический комплекс переходного металла“ в матрице  $\text{SiO}_2$ . Показано, что светочувствительность наноккомпозита определяется валентностью и потенциалом ионизации атома металла и для комплекса  $\text{Cu}^+$  она составляет  $(3-8) \cdot 10^4 \text{ см}^2/\text{Дж}$  (квантовый выход фотогенерации носителей заряда равен 0.03–0.05), а для комплекса  $\text{Ru}^{2+}$  —  $5 \cdot 10^3 \text{ см}^2/\text{Дж}$ . Возможность варьирования за счет структуры комплексов металлов величины светочувствительности и люминесценции тонких пленок наноккомпозитов на основе этих комплексов, а также увеличение квантового выхода фотогенерации путем введения в структуру наноккомпозита транспортных молекул позволяет надеяться на создание на их основе светочувствительных материалов и электролюминесцентных устройств.

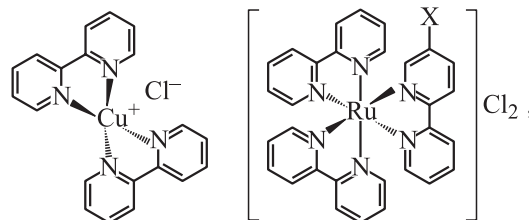
## 1. Введение

Органо-неорганические наноккомпозиты [1] — один из наиболее интенсивно развиваемых в настоящее время разделов современного материаловедения — характеризуются явно выраженными полупроводниковыми свойствами. Благодаря возможности получения тонких прозрачных слоев оптического качества они представляются перспективными материалами для создания на их основе регистрирующих сред. В этой связи наибольший интерес среди данного класса наноккомпозитов представляют органические комплексы ряда переходных металлов с дипиридилными лигандами [2–5]. Такие композиты уже нашли практическое применение: они успешно используются в люминесцентных датчиках концентрации кислорода [5,6]. Наличие в таких композитах эффективного переноса заряда между атомом металла и органическим ароматическим лигандом позволяет надеяться на создание на их основе регистрирующих светочувствительных сред, в том числе фоторефрактивных — для голографии [7], а также материалов для фотовольтаических ячеек [8]. Благодаря их эффективной люминесценции, спектральную область которой можно варьировать выбором атома металла [2–4,9], а также возможности введения в матрицу транспортных молекул, обеспечивающих эффективный перенос носителей заряда, эти композиты несомненно интересны как один из новых классов материалов для электролюминесцентных устройств.

Цель данной работы — изучение светочувствительных свойств наноккомпозитов в системе „органический комплекс переходного металла“ в матрице  $\text{SiO}_2$  и исследование механизма фотогенерации носителей заряда в них.

## 2. Объекты и методы исследования

Объектами исследования служили тонкие пленки, синтезированные на основе комплексов  $\text{Cu}^+$  и  $\text{Ru}^{2+}$  с 2,2'-дипиридилдом:



где  $\text{X} = -\text{H}$  и  $-\text{CONH}-(\text{CH}_2)_3-\text{SiO}-$  в матрице. Концентрация комплекса составляла 1–20%. В качестве матрицы использовались ксерогели  $\text{SiO}_2$ , синтезированные золь-гель-методом гидролитической поликонденсации тетраметоксисиланов в кислой среде [10]. Помимо указанных композитов матрица содержала свободные молекулы дипиридила, обеспечивающие перенос носителей заряда. Отжиг пленок производили при 300 и 500°C. Органические комплексы  $\text{Cu}^+$  и  $\text{Ru}^{2+}$  образовывали с матрицей  $\text{SiO}_2$  наногибрид, причем в случае комплекса меди этот гибрид реализовывался за счет молекулярного взаимодействия компонентов [11], а в случае комплекса рутения — их химического связывания [12]. Толщина пленок составляла 1–2 мкм.

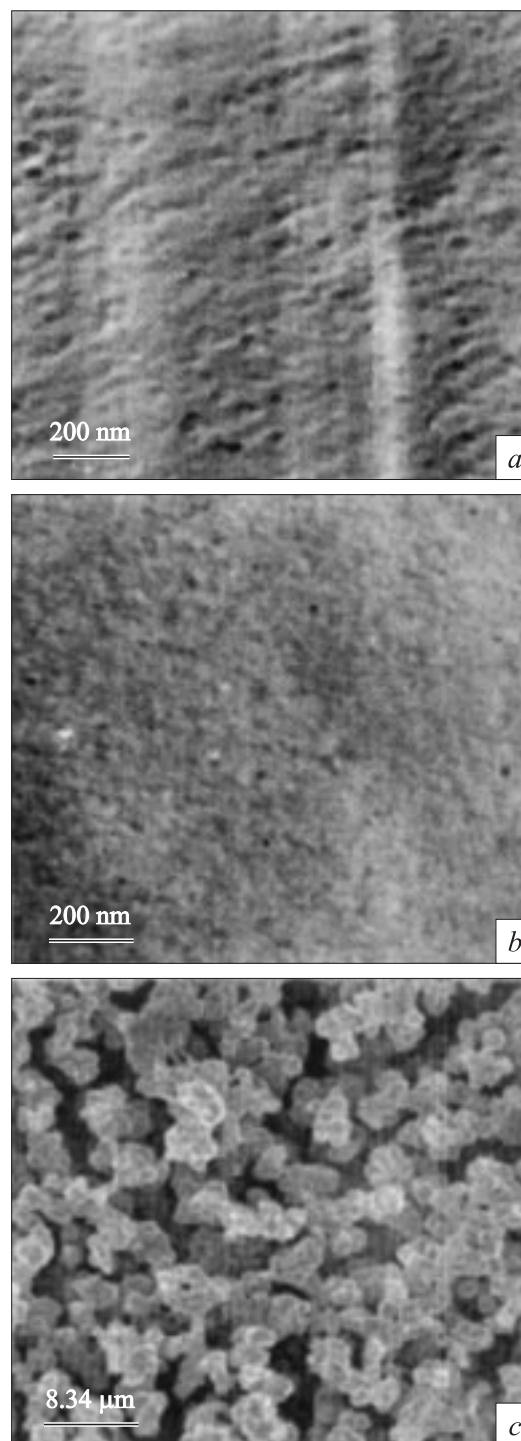
Измерения светочувствительности и квантового выхода фотогенерации носителей заряда  $\eta$  выполняли в электрофотографическом режиме по методике [13] в области спектра 400–800 нм при напряженности поля  $E = (0.1-1.0)E_0$ , где  $E_0$  — предельная напряженность электрического поля для данного материала. По полевым зависимостям  $\eta(E^{1/2})$  в соответствии с моделью Пула-Френкеля оценивали диэлектрическую про-

нищаемость  $\epsilon$  исходного ксерогеля и нанокompозитов на основе комплексов металлов, а по модели Онзагера находили квантовый выход образования связанных пар  $\eta_0$  и радиус термализации  $r_t$ . Спектры поглощения  $\alpha$  измеряли на спектрофотометре Perkin Elmer. Светочувствительность  $S_{0.1}$  определена по критерию спада поверхностного потенциала слоя ( $V$ ) на 10% от начальной величины ( $\Delta V/V = 0.1$ ) как при освещении монохроматическим светом, так и при освещении галогенной лампой КГМ-300 (интегральная светочувствительность).

### 3. Результаты и их обсуждение

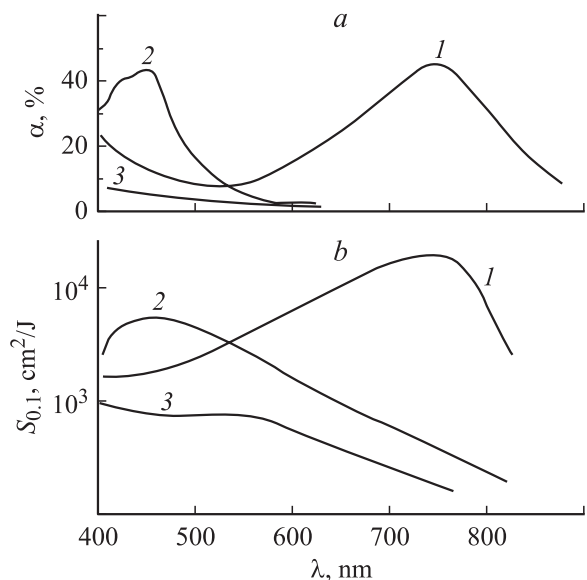
Полученные нанокompозиты, содержащие 1–20% комплексов металлов, имели структуру, представленную на рис. 1. Все композиты с содержанием комплекса до 15% включительно были монолитны и прозрачны. Увеличение твердости и прочности у образца с 10%-м содержанием комплекса по сравнению с исходным гелем, хотя и не очень значительное [11], свидетельствует о наличии определенного физического взаимодействия органического компонента с матрицей  $\text{SiO}_2$ . Оптимальная структура композита достигается при концентрации комплекса от 5 до 10%. Увеличение концентрации органического комплекса до 15% ведет к уменьшению плотности и твердости композита, а его 20%-я концентрация приводит к резкому падению твердости композита и потери им монолитности. Подобное изменение свойств синтезированных органо-неорганических гибридов можно объяснить на основе анализа их микрофотографий (рис. 1). Структура образца, содержащего 10% комплекса (рис. 1, *b*), подобна структуре исходного геля (рис. 1, *a*), хотя существенно более упорядочена, очевидно, за счет формирования нанокompозита. Диаметр пор в обеих структурах составляет 10–17 нм. Структура композита с 20%-м содержанием комплекса более рыхлая и каналобразная (рис. 1, *c*). По-видимому, оптимальное содержание комплекса меди, ориентировочный размер молекул которого 1.0–1.5 нм, ограничено размером и количеством этих пор в матрице. Таким образом, в случае 10%-го содержания комплекса в композите его структура оптимальна, а введение большего числа молекул комплекса приводит к резкому ухудшению механических свойств и растрескиванию образца за счет образования матрицы  $\text{SiO}_2$  в неоптимальных условиях.

Спектры поглощения  $\alpha(\lambda)$  и светочувствительности  $S_{0.1}(\lambda)$  пленок, содержащих нанокompозиты с комплексами  $\text{Cu}^+$  и  $\text{Ru}^{2+}$  в матрице  $\text{SiO}_2$ , приведены на рис. 2, *a* и *b* (кривые 1 и 2 соответственно). На нем же для сравнения даны спектры исходного ксерогеля (кривые 3). Из рис. 2, *a* видно, что максимум поглощения комплекса  $\text{Cu}^+$  соответствует 750 нм, т.е. находится в более длинноволновой области спектра по сравнению с максимумом для комплекса  $\text{Ru}^{2+}$ , имеющим место при 450 нм, причем энергия максимума полосы поглощения (1.69 эВ для комплекса  $\text{Cu}^+$  и 2.76 эВ для ком-



**Рис. 1.** Электронные микрофотографии исходного ксерогеля (*a*) и нанокompозитов с комплексами  $\text{Cu}^+$  (*b, c*) с различной концентрацией комплексов: *b* — 10% и *c* — 20%.

плекса  $\text{Ru}^{2+}$ ) убывает по мере снижения валентности металла, что коррелирует с обнаруженным ранее [14] эффектом смещения максимума полосы поглощения в длинноволновую область при переходе от  $\text{Me}^+$  к  $\text{Me}^{2+}$ , а также с уменьшением потенциала ионизации атома



**Рис. 2.** Спектры поглощения  $\alpha$  (a) и светочувствительности  $S_{0,1}$  (b) композитов на основе  $\text{Cu}^+$  (1) и  $\text{Ru}^{2+}$  (2) и исходного геля (3). Концентрация комплексов — 5%.

металла, что свидетельствует о переносе электрона с атома металла на лиганд.

Спектры люминесценции синтезированных нанокompозитов, измеренные ранее [9] при возбуждении светом азотного лазера (с длиной волны 337 нм и длительностью импульса 6–8 нс), в течение времени послесвечения 1 мкс после импульса возбуждения при температуре  $T = 300$  К, совпадают со спектрами аналогичных структур нанокompозитов [3–6]. Для систем комплекс —  $\text{SiO}_2$  независимо от температуры отжига максимум полосы люминесценции для комплекса  $\text{Ru}^{2+}$  — 610–620 нм, для комплекса  $\text{Cu}^+$  — широкая полоса около 420 нм. Интенсивность люминесценции комплекса  $\text{Ru}^{2+}$  более чем в 10 раз выше, чем комплекса  $\text{Cu}^+$ . Наблюдаемая полоса люминесценции комплекса  $\text{Cu}^+$ , очевидно, обусловлена излучением лишь дипиридиловых фрагментов, поглощающих в области спектра 300–360 нм, а не комплекса с металлом, поглощающего, как видно из рис. 2, в более длинноволновой области спектра.

Спектры светочувствительности нанокompозитов (рис. 2, b) повторяют спектры поглощения (рис. 2, a). Светочувствительность пленок нанокompозита на основе  $\text{Cu}^+$  при концентрации комплекса 5–10% составляет  $(3–8) \cdot 10^4 \text{ см}^2/\text{Дж}$ , квантовый выход — 0.03–0.05. Для комплекса  $\text{Ru}^{2+}$  светочувствительность  $S_{0,1}$  находится на уровне  $5 \cdot 10^3 \text{ см}^2/\text{Дж}$  в области спектра 400–550 нм, а квантовый выход  $\eta \approx 0.003 \pm 0.001$ , что более чем на порядок ниже, чем для комплекса  $\text{Cu}^+$ . Светочувствительность слоев исходного ксерогеля находится на уровне  $2 \cdot 10^3 \text{ см}^2/\text{Дж}$ , а квантовый выход  $\eta \approx 0.001$ . Радиус термализации для комплекса  $\text{Cu}^+ - \text{SiO}_2$  составляет  $r_t = 1.5 \pm 0.2$  нм, что сравнимо с размерами молекулы комплекса (1.0–1.5 нм)

и несколько ниже (на 25%), чем для полимерных комплексов аналогичной структуры [15]. Квантовый выход образования связанных пар  $\eta_0 = 0.08 \pm 0.03$ .

Корреляция спектров поглощения и светочувствительности изученных систем, а также возрастание люминесцентных свойств по мере снижения величины  $S_{0,1}$  (при переходе от комплекса  $\text{Cu}^+$  к комплексу  $\text{Ru}^{2+}$ ) свидетельствуют об участии в первичных фотофизических процессах молекулы комплекса  $[\text{CuL}_2]^+$  или  $[\text{RuL}_3]^{2+}$ , в которой при поглощении фотона происходит перенос электрона с атома металла на лиганд. В пределах этой же молекулы происходит и потеря избыточной энергии фотона и термализация кулоновски связанного носителя заряда. Дальнейшее разделение зарядов осуществляется в результате термополевой диссоциации во внешнем электрическом поле. Носители становятся свободными на расстояниях 10–15 нм. Это расстояние (кулоновский радиус) рассчитано по величине диэлектрической проницаемости  $\epsilon$ , равной для комплексов 6.5–7.0, а для исходного ксерогеля  $\epsilon = 6.0 \pm 0.5$ .

Энергия максимума полосы поглощения  $\hbar\omega$  для комплекса определяется, как показано выше, атомом металла. Варьирование же лиганда от дипиридила к дихинолилу и производным фенантролина для комплексов  $\text{Ru}^{2+} - \text{SiO}_2$  смещает энергию первой полосы переноса заряда с 4.64 эВ (для дипиридила) до 4.47 эВ (для нитрофенантролина), 4.19 эВ — для аминофенантролина и 3.87 эВ — для фенантролин-5.6-диона [16]. Наличие свободных (не образующих комплексы с металлом) молекул дипиридила позволяет получить довольно высокие значения светочувствительности, превосходящие  $S_{0,1}$  для близких по структуре металлоорганических комплексов тех же металлов в полимерной матрице [15], и, по-видимому, величины подвижности носителей заряда, достигаемой за счет перескоков свободных носителей заряда по ароматическим азотсодержащим молекулам дипиридила.

## 4. Заключение

Таким образом, показано, что использование матрицы  $\text{SiO}_2$  позволяет получить довольно высокие значения светочувствительности для тонких пленок нанокompозитов, содержащих металлоорганические комплексы, превосходящие величины  $S_{0,1}$  для близких по структуре комплексов тех же металлов в полимерной матрице. При этом обнаружение эффективной люминесценции нанокompозитов в матрице  $\text{SiO}_2$ , максимум полосы которой можно варьировать как выбором атома металла [9], так и структуры лиганда (замена дипиридина на бихинолин или фенантролин, также способных к комплексообразованию с металлами, и др.) позволяет надеяться на создание на их основе не только светочувствительных материалов, но и электролюминесцентных устройств.

## Список литературы

- [1] А.Д. Помогайло. Успехи химии, **69**, 60 (2000).
- [2] F.N. Castellano, T.A. Heimer, G.J. Meyer. Chem. Mater., **6**, 1041 (1994).
- [3] K. Matsui, F. Momose. Chem. Mater., **9**, 2588 (1997).
- [4] F. Momose, K. Maedo, K. Matsui. J. Non-Cryst. Sol., **244**, 74 (1999).
- [5] В.И. Земский, А.В. Вересов, Л.Ю. Колесников. Письма ЖТФ, **20** (9), 74 (1994).
- [6] M. Ahmat, N. Mohammad, J. Abdullah. J. Non-Cryst. Sol., **290**, 86 (2001).
- [7] Z. Peng, A.R. Charavi, L. Yu. Appl. Phys. Lett., **69** (26), 4002 (1996).
- [8] S.C. Yu, X. Gong, W.K. Chan. Macromolecules, **31**, 5639 (1998).
- [9] Е.Л. Александрова, М.Е. Компан, Н.Н. Химич. Тез. докл. межд. конф. „Аморфные и микрокристаллические полупроводники“ (СПб, 2004) с. 194.
- [10] Н.Н. Химич, Б.И. Вензель, И.А. Дроздова, Л.А. Коптелова. ЖПХ, **75** (7), 1125 (2002).
- [11] Н.Н. Химич, Е.Л. Александрова, В.Я. Гойхман, Л.А. Коптелова. Физика и химия стекла, **29** (4), 555 (2003).
- [12] Н.Н. Химич, М.П. Семов, Л.Ф. Чепик. ДАН, **394** (1), 1 (2004).
- [13] Е.Л. Александрова, Ю.А. Черкасов. Опт. и спектр., **64** (5), 1047 (1988).
- [14] Y. Mori, K. Maeda. J. Chem. Soc., Perkin Trans., **2**, 1969 (1997).
- [15] Е.Л. Александрова, М.Я. Гойхман, В.В. Кудрявцев и др. Опт. журн., **68** (11), **67** (2001); ФТП, **37** (7), 846 (2002).
- [16] R.D. Gillard, R.E. Hill. J. Chem. Soc., **11**, 1217 (1974).

Редактор Т.А. Полянская

## The photosensitivity of thin nanocomposite semiconductor layers based on Cu<sup>+</sup> and Ru<sup>2+</sup> metal-organic complexes

*E.L. Alexandrova, N.N. Khimich\**

Ioffe Physicotechnical Institute,  
Russian Academy of Sciences,  
194021 St. Petersburg, Russia

\*Grebenschikov Institute for Silicate Chemistry,  
Russian Academy of Sciences,  
194021 St. Petersburg, Russia