



УДК 541.14;541.49;541.64;535.5

© 2011

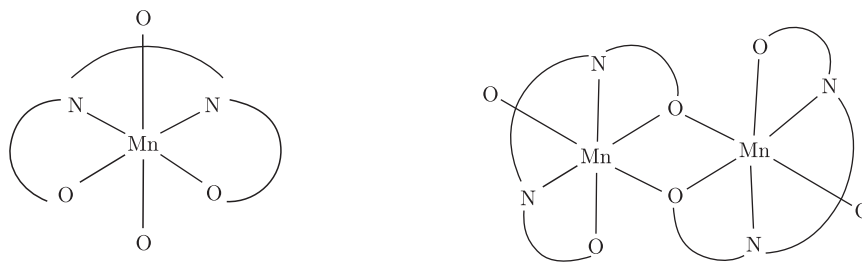
Н. А. Давиденко, И. И. Давиденко, В. Н. Кокозей,
С. Л. Студзинский, В. Г. Маханькова, Л. С. Тонкопиева,
Э. Н. Чигорин

**Эффект отрицательной фотопроводимости
в пленках полимерного диэлектрика,
содержащих разнометаллический
комплекс Mn^{III}/Cd**

(Представлено членом-корреспондентом НАН Украины А. А. Омельчуком)

У плівках полівінілбутирально з домішкою комплексу Mn^{III}/Cd , що містить біядерний фрагмент $Mn-Mn$, виявлено аномальне зменшення електропровідності під впливом видимого світла. В плівках з домішкою, аналогічною за складом комплексу Mn^{III}/Cd , що не містить біядерний фрагмент, спостерігався нормальний ефект електропровідності, тобто збільшення провідності під впливом світла. Запропоновано феноменологічну модель, яка припускає нагромадження об'ємного заряду з нерівноважних носіїв струму біядерними фрагментами та його вплив на електропровідність плівок.

Пленки полимерных композитов (ППК), содержащие в своем составе разнометаллические комплексы, могут обладать фотополупроводниковыми свойствами [1–4]. Это позволяет предлагать данные соединения в качестве молекулярных магнетиков и наноразмерных структур для информационных сред [5, 6], сохранение нового фотоиндуцированного состояния в которых существенно для длительного хранения информации. В полупроводниковых материалах такая “память” обеспечивается наличием глубоких энергетических ловушек для неравновесных носителей заряда. Авторами настоящего сообщения изучены электропроводящие свойства ППК на основе поливинилбутирала (ПВБ) с добавкой $[Mn_2^{III}(Salen)_2(CH_3OH)_2][Mn^{III}(Salen)(CH_3OH)_2][CdI_4]_2$ (Salen — депротонированный остаток N,N' -бис(салицилиден)этилендиамин комплекса K1, в структуре которого присутствуют моно- и биядерный фрагменты:



Для сравнения приведем добавки $[\text{Mn}^{\text{III}}(\text{Salen})(\text{ДМФА})_2]_2[\text{CdCl}_4]$ (ДМФА — диметилформамид) комплекса К2, содержащего в своем составе только моноядерный фрагмент [7]).

Электропроводимость ППК с комплексом К1 при облучении светом вначале несколько повышается, а затем уменьшается. Такое изменение релаксирует при комнатной температуре после выключения света в течение десятков минут. В ППК с комплексом К2 наблюдается нормальный фотоэффект: под действием света ток проводимости увеличивается и после выключения света релаксирует.

Образцы и методика экспериментов. В качестве электронейтрального полимерного связующего использовали ПВБ, имеющий хорошие пленкообразующие, оптические и диэлектрические свойства. Комплексы К1 и К2 получены аналогично синтезу, описанному в патенте [8].

Готовили растворы ПВБ, К1 и К2 в ДМФА, которые затем смешивали так, чтобы массовое соотношение ПВБ/К1, ПВБ/К2 составляло 2 : 1. Для исследований использовали образцы в виде сэндвич-структур — (стеклянная подложка)/(электропроводящий слой $\text{SnO}_2 : \text{In}_2\text{O}_3$)/ППК/Ag. Приготовленный раствор наносили на стеклянную подложку с электропроводящим слоем $\text{SnO}_2 : \text{In}_2\text{O}_3$, высушивали в течение 24 ч при комнатной температуре, а затем — в течение 48 ч в сушильном шкафу при 80 °С. Толщина L ППК составляла 2–3 мкм. Для приготовления Ag-электрода на поверхность ППК наносили серебряную пасту фирмы ELECTROLUBE.

Образцы сэндвич-структуры использовали для измерений плотности тока до облучения j_d и плотности тока после начала облучения j светом (light) в зависимости от времени t , электрического напряжения U , приложенного к контактам. Величину j_d определяли после включения U и установления в образце переходных процессов. Облучение образцов проводили со стороны электропроводящего слоя $\text{SnO}_2 : \text{In}_2\text{O}_3$ с применением зеленого светодиода ($\lambda_{\text{max}} = 532$ нм, I_l 50 Вт/м²). Для анализа результатов рассчитывали зависимость j/j_d от t . В образцах сэндвич-структур измеряли тангенс угла диэлектрических потерь $\text{tg } \delta$ [9, 10] для частоты 1 кГц синусоидального переменного U . Рассчитывали также величину $\Delta \text{tg } \delta = (\text{tg } \delta_{ph} - \text{tg } \delta_0) / \text{tg } \delta_0$, где $\text{tg } \delta_{ph}$ и $\text{tg } \delta_0$ — значение тангенса угла диэлектрических потерь после включения и до включения света соответственно. Все измерения проводили при комнатной температуре (T).

Экспериментальные результаты и их обсуждение. В образцах сэндвич-структуры с пленками ПВБ без добавок комплексов К1, К2 значение $j_d < 10^{-6}$ А/м². В образцах ППК с комплексами К1, К2 j_d увеличивается на несколько порядков (по сравнению с пленками ПВБ без добавок), не зависит от полярности U и возрастает при замене К1 на К2. Для напряженности $E_0 = 4 \cdot 10^7$ В/м ($E_0 = U/L$): в ППК с К1 $j_d = 2,8 \cdot 10^{-4}$ А/м², а в ППК с К2 $j_d = 10,0 \cdot 10^{-4}$ А/м². В двойных логарифмических координатах графики зависимости j_d от U линейны с тангенсом угла наклона прямых $m_d = 1,9 \pm 0,1$ для ППК с К1 и $m_d = 1,0 \pm 0,1$ для ППК с К2. Это позволяет представить указанные зависимости функ-

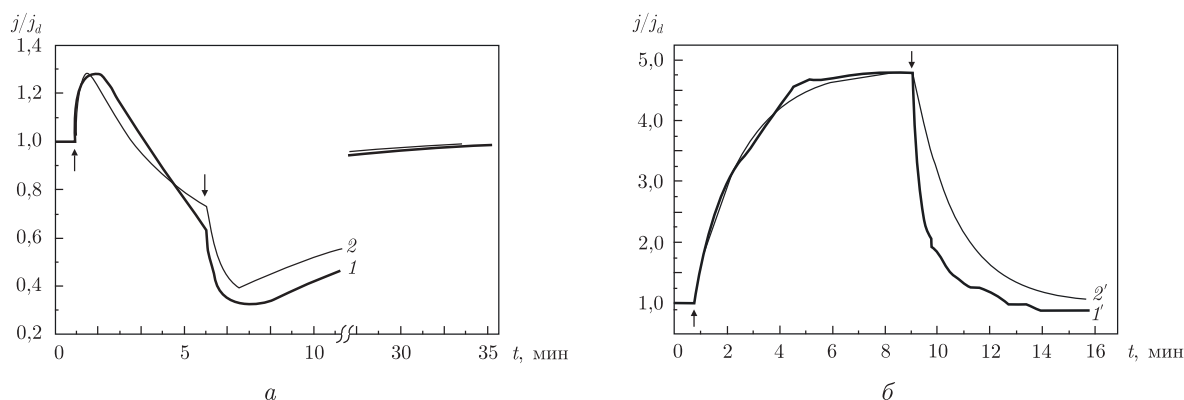


Рис. 1. Зависимости $j/j_d(t)$ для ППК: *a* — с комплексом К1 (1), *б* — с комплексом К2 (1') и рассчитанные с использованием предложенной феноменологической модели (2, 2'). Моменты времени включения и выключения света отмечены вертикальными стрелками

цией вида $j_d \sim U^{m_d}$, используемой для анализа токов, ограниченных объемным зарядом в полупроводниковых материалах [11]. Большая величина m_d для ППК с К1 (по сравнению с К2) может быть связана с большей вероятностью образования объемного заряда в первых случаях по сравнению со вторыми.

После включения света увеличение тока проводимости наблюдается в обоих образцах с комплексами К1 и К2, однако кинетика изменения тока в этих образцах существенно отличается. В образцах с К1 после достижения максимума величина j уменьшается и становится меньше величины j_d (рис. 1, *a*). Время нарастания тока после включения света до своего максимального значения гораздо меньше времени его релаксации. Величина j после выключения света достаточно быстро уменьшается до значения j_{\min} , а затем начинает восстанавливаться от j_{\min} до j_d . Этот процесс происходит в течение примерно 20–30 мин, и время его прохождения не зависит от U . При этом в ППК наблюдается фотодиэлектрический эффект. Симбатно с изменением величины j после включения и выключения света происходит изменение диэлектрических характеристик ППК, что проявляется в уменьшении и восстановлении значения $\text{tg } \delta$. После длительного облучения $\Delta \text{tg } \delta = -(0,15 \pm 0,05)$. Уменьшение величин j и $\text{tg } \delta$ в процессе длительного облучения указывает на образование значительного малоподвижного объемного заряда в ППК с комплексом К1 из-за захвата неравновесных носителей на глубокие энергетические ловушки [12, 13]. В ППК с комплексом К2 после начала облучения ток проводимости увеличивается, достигая своего квазистационарного значения, а после выключения света релаксирует (см. рис. 1, *б*). Кинетика изменения тока после включения и выключения света симметрична. Существенного изменения значения $\text{tg } \delta$ под действием света не зафиксировано.

Можно предположить, что особенности электро- и фотопроводимости исследуемых ППК связаны со строением отдельных фрагментов комплекса $\text{Mn}^{\text{III}}/\text{Cd}$. После возбуждения светом металлокомплекса появляются неравновесные носители заряда. Во внешнем электрическом поле эти носители заряда совершают переходы между ближайшими металлическими центрами. Так как между отдельными частицами комплекса $\text{Mn}^{\text{III}}/\text{Cd}$ находится связующее с диэлектрическими свойствами ПВБ, то носители заряда, образовавшиеся в объеме частицы, достигают ее границы и для дальнейшего передвижения должны преодолеть расстояние до соседней частицы. Если в частице происходит накопление объемного заряда,

то дальнейший транспорт носителей становится затруднительным. В структуре комплекса К1 присутствуют биядерные фрагменты с расстоянием Mn–Mn 0,3296 нм, которые могут быть центрами захвата носителей заряда.

Для качественного объяснения и проверки предположения о влиянии захвата носителей заряда на ток проводимости рассмотрим простую феноменологическую модель. После включения внешнего электрического поля с E_0 в образце сэндвич-структуры возникает внутреннее электрическое поле $E(t)$. До начала облучения светом плотность электрического тока в общем случае определяется ионной, дырочной и электронной проводимостью. Плотность тока можно представить суммой числа i компонент для частиц, имеющих электрический заряд Q_i , концентрацию N_i , подвижность μ_i :

$$j_d(t) = E(t) \sum_i Q_i N_i \mu_i. \quad (1)$$

Во время облучения светом, вызывающим фотогенерацию носителей с электрическим зарядом e , концентрацией n_e и подвижностью μ_e , плотность электрического тока изменяется:

$$j(t) = E(t) \left(\sum_i Q_i N_i \mu_i + e n_e \mu_e \right). \quad (2)$$

Из-за захвата неравновесных носителей заряда на ловушки (*trap*) могут появляться малоподвижные центры с электрическим зарядом q и изменение концентрации n_{tr} этих центров может инициировать уменьшение E [14, 15]:

$$E(t) = E_0 - \frac{q \alpha n_{tr}(t)}{\varepsilon_0}, \quad (3)$$

где ε_0 — диэлектрическая постоянная; α — коэффициент, зависящий от электрических характеристик среды — E и T .

При облучении поведение $n_e(t)$ и $n_{tr}(t)$ можно описать следующей системой кинетических уравнений:

$$\begin{aligned} \frac{dn_e}{dt} &= G - (k_{tr} + k_r + k_\eta) n_e + k_{-tr} n_{tr}, \\ \frac{dn_{tr}}{dt} &= k_{tr} n_e - k_{-tr} n_{tr}, \end{aligned} \quad (4)$$

где G — эффективность фотогенерации носителей заряда; k_r — константа скорости рекомбинации, k_{tr} — константа скорости захвата неравновесных носителей заряда на ловушки; k_{-tr} — константа скорости освобождения носителей заряда из ловушек, k_η — константа скорости выхода носителей заряда на контакты.

Решение системы кинетических уравнений (4) можно записать так:

$$\begin{aligned} n_e = \frac{G}{K(k_r + k_\eta)} \left\{ K - \frac{1}{2}(k_{tr} + k_{-tr} - k_r - k_\eta + K) \exp\left(- (k_r + k_{-tr} + k_{tr} + k_\eta - K) \frac{t}{2}\right) + \right. \\ \left. + \frac{1}{2}(k_{tr} + k_{-tr} - k_r - k_\eta - K) \exp\left(- (k_r + k_{-tr} + k_{tr} + k_\eta + K) \frac{t}{2}\right) \right\}, \end{aligned} \quad (5)$$

$$n_{tr} = \frac{Gk_{tr}}{k_{-tr}K(k_r+k_\eta)} \left\{ K - \frac{1}{2}(k_r+k_{-tr}+k_{tr}+k_\eta+K) \exp\left(-\frac{t}{2}(k_r+k_{-tr}+k_{tr}+k_\eta-K)\right) + \frac{1}{2}(k_r+k_{-tr}+k_{tr}+k_\eta-K) \exp\left(-\frac{t}{2}(k_r+k_{-tr}+k_{tr}+k_\eta+K)\right) \right\} \quad (6)$$

(здесь $K = \{(k_r + k_{-tr} + k_{tr} + k_\eta)^2 - 4(k_r + k_\eta)k_{-tr}\}^{1/2}$).

После выключения света ($G = 0$) новые подвижные носители заряда не образуются и компонента фототока в общем токе проводимости уменьшается, что приводит к достаточно быстрому падению тока (см. кривые 1, 1' на рис. 1). Медленная компонента кинетической зависимости изменения тока определяется высвобождением захваченных носителей, их рекомбинацией и транспортом. Поэтому концентрации n_e и n_{tr} можно описать системой кинетических уравнений, подобной системе (4), но для новых начальных условий: $n_e|_{t=0} = N_e$; $n_{tr}|_{t=0} = N_{tr}$, где N_e и N_{tr} — соответственно концентрации подвижных и захваченных на ловушку носителей заряда на момент выключения света.

Решая систему кинетических уравнений после выключения света следует записать так:

$$n_e = \frac{k_{-tr}N_{tr}}{2k_{tr}K} \left\{ (k_{tr} + k_{-tr} - k_r - k_\eta + K) \exp\left(-\frac{t}{2}(k_r + k_{-tr} + k_{tr} + k_\eta - K)\right) + (k_r - k_{-tr} - k_{tr} + k_\eta + K) \exp\left(-\frac{t}{2}(k_r + k_{-tr} + k_{tr} + k_\eta + K)\right) \right\}, \quad (7)$$

$$n_{tr} = \frac{N_{tr}}{2K} \left\{ (k_r + k_{-tr} + k_{tr} + k_\eta + K) \exp\left(-\frac{t}{2}(k_r + k_{-tr} + k_{tr} + k_\eta - K)\right) - (k_r + k_{-tr} + k_{tr} + k_\eta - K) \exp\left(-\frac{t}{2}(k_r + k_{-tr} + k_{tr} + k_\eta + K)\right) \right\}. \quad (8)$$

Результаты численного моделирования зависимостей j/j_d от t представлены на рис. 1. Расчет выполнен в предположении, что $k_r, k_{tr}; k_\eta \gg k_{-tr}; k_{tr} > k_r$. Для оценки величины $\sum_i Q_i N_i \mu_i$ в уравнении (2) использовали экспериментальные данные j_d/E_0 . Величину $en_e \mu_e$ (2) оценивали по разности экспериментально полученных значений j после длительного облучения светом и значения тока j_{\min} после выключения света. Величину $q\alpha n_{tr}(t)/\varepsilon_0$ в уравнении (3) после длительного облучения светом оценивали из экспериментальных результатов по такому соотношению: $E_0(j_d - j_{\min})/j_d$. Отличие параметров моделирования для кривых 2, 2' на рис. 1 состоит в выборе большего значения k_{tr} (в 150 раз) для первого случая, по сравнению со вторым, что соответствует предположению об образовании большего объемного заряда в ППК с комплексом К1 по сравнению с комплексом К2.

Таким, образом, результаты численного моделирования коррелируют с экспериментальными данными и согласуются со сделанным предположением о том, что накопление объемного заряда может быть причиной эффекта отрицательной фотопроводимости.

Работа выполнена при частичной поддержке Государственного фонда фундаментальных исследований Украины (проект № Ф28.3/017).

1. Ohkoshi S., Tokoro H., Hozumi T. et al. Photoinduced Magnetization in Copper Octacyanomolybdate // J. Amer. Chem. Soc. – 2006. – **128**, No 1. – P. 270–277.
2. Давиденко Н. А., Дехтяренко С. В., Козозей В. Н. и др. Особенности внутреннего фотоэффекта оксалатного Cu(II)/Fe(III) комплекса с этилендиамином в диэлектрической полимерной пленке // Физика тверд. тела. – 2010. – **52**, № 6. – С. 1223–1226.

3. Давиденко Н. А., Дехтяренко С. В., Козозей В. Н. и др. Особенности электропроводимости и фотопроводимости полимерных композитов, содержащих гетерополиядерные комплексы М(II)/Cr(III) // Физика и техника полупроводников. – 2009. – **43**, № 4. – С. 507–511.
4. Врещ О. В., Давиденко Н. А., Дехтяренко С. В. и др. Сенсбилизация фотопроводимости полимерных композитов на основе гетерометаллических Cu/Fe комплексов мероцианиновым красителем // Химия выс. энергий. – 2009. – **43**, № 2. – С. 177–181.
5. *Spin dependent transport in magnetic nanostructures* / Ed. by S. Maekawa, T. Shinjo. – London: Taylor and Francis, 2002. – 282 p.
6. Давиденко И. И. Информационные среды. – Київ: ВПЦ “Київський університет”, 2010. – 280 с.
7. *Кембриджский банк структурных данных*: 812074 (K1), 812075 (K2).
8. Пат. 51007 А, Україна. Спосіб прямого темплатного синтезу гетерометалевих комплексів / В. М. Козозей, Д. В. Шевченко, О. В. Прима, С. Р. Петрусенко. – Опубл. 03.02.2002; Бюл. № 11.
9. Аванесян В. Т., Баранова Е. П. Фотодизлектрический эффект в поликристаллических слоях PD_3O_4 // Физика тверд. тела. – 2007. – **49**, № 10. – С. 1760–1762.
10. Аванесян В. Т., Пучков М. Ю. Фотодизлектрический эффект в тонкопленочных структурах металлополимера поли[NiSalen] // Там же. – 2009. – **51**, № 10. – С. 2052. – 2054.
11. Ламперт М., Марк П. Инжекционные токи в твердых телах. – Москва: Мир, 1973. – 416 с.
12. Давиденко Н. А., Дехтяренко С. В., Козозей В. Н. и др. Особенности фотопроводимости полимерных пленочных композитов, содержащих разнометаллический Fe(II)/Zn(II) комплекс // Химия выс. энергий. – 2010. – **44**, № 5. – С. 455–457.
13. Новиков С. В., Ванников А. В. Влияние электрического поля на подвижность зарядов в полимерах // Хим. физика. – 1991. – **10**, № 12. – С. 1692–1698.
14. Киттель Ч. Введение в физику твердого тела. – Москва: Наука, 1978. – 791 с.
15. Орешкин П. Т. Физика полупроводников и диэлектриков. – Москва: Высш. шк., 1977. – 448 с.

Київський національний університет
ім. Тараса Шевченка

Поступило в редакцію 22.03.2011

**N. A. Davidenko, I. I. Davidenko, V. N. Kozozay, S. L. Studzinsky,
V. G. Makhankova, L. S. Tonkovieva, E. N. Chygorin**

Effect of negative photoconductivity in films of a polymer dielectric containing multimetallic complex $\text{Mn}^{\text{III}}/\text{Cd}$.

Abnormal decrease of electric conductivity under the influence of visible light is observed in the films of polyvinylbutyral doped with the complex $\text{Mn}^{\text{III}}/\text{Cd}$ containing binuclear fragment Mn–Mn. In the films doped with the complex $\text{Mn}^{\text{III}}/\text{Cd}$ analogous by composition without binuclear fragment, the normal effect of electric conductivity is registered: conductivity increases under the light influence. The phenomenological model supposing the accumulation of volume charge from non-equilibrium current carriers by the binuclear fragments and its influence on the electric conductivity of the films is proposed.