

# Фотодиэлектрический эффект в тонкопленочных структурах металлополимера поли[NiSalen]

© В.Т. Аванесян, М.Ю. Пучков

Российский государственный педагогический университет им. А.И. Герцена,  
Санкт-Петербург, Россия

E-mail: avanesyan@mail.ru

(Поступила в Редакцию 27 января 2009 г.)

Представлены результаты изучения температурно-частотной дисперсии и кинетики фотодиэлектрического отклика в металлополимерных структурах с включением двухвалентного никеля, полученных методом электрохимической полимеризации. Показано, что наблюдаемый в исследуемых образцах фотодиэлектрический эффект является интегральным и обусловлен фотопроводимостью, вызванной электронными переходами под действием квантов света на антисвязывающую орбиталь в системе  $\pi$ -связей полимера, а также дополнительной поляризацией азотсодержащего координационного узла мономера.

PACS: 73.61.Ph, 81.05.Lg

Развитие современных технологий характеризуется необходимостью применения новых полимерных материалов, используемых для создания электро- и фотоактивных элементов оптоэлектроники. Последние десятилетия ведутся интенсивные исследования так называемых редокс-полимеров [1], структура которых характеризуется стабильностью, электроактивностью и фоточувствительностью. К указанным высокомолекулярным соединениям относятся полимеры на основе комплексов переходных металлов с основаниями Шиффа [2], в которых варьирование типа металлического центра соответственно его электронному строению и характеру лигандного окружения атома металла позволяет управлять свойствами данных материалов. Ранее [2] было показано, что тонкопленочные полимерные образцы на основе мономерного комплекса [NiSalen] являются перспективными с прикладной точки зрения, так как при простоте изготовления обладают достаточной стабильностью, электрохромными свойствами и высоким уровнем фотоактивности.

Для редокс-полимеров характерно наличие двух форм — окисленной и восстановленной, способных к взаимному обратимому переходу. Образцы поли[NiSalen] окисленной формы характеризуются большей электроактивностью [3], а в восстановленном состоянии в электролитной среде обнаруживают фотоэлектрические свойства, которые проявляются, в частности, в фотовольтаическом эффекте [4]. Вместе с тем отсутствие сведений о фотоэлектрических характеристиках полимерного соединения на основе [NiSalen] вне фонового электролита ограничивает возможности практического применения этого материала.

В настоящей работе приведены данные изучения влияния фотовозбуждения на диэлектрические характеристики тонкопленочных образцов поли[NiSalen] восстановленной формы вне электролитной среды.

Исследуемые металлополимерные пленки изготавливались методом электрохимической полимеризации

исходного мономера [NiSalen] на подложке из полированного стекла с нанесенным на нее прозрачным проводящим слоем  $\text{SnO}_2$ . Полученные образцы представляли собой однородное покрытие толщиной  $l = 1 \mu\text{m}$ ; в качестве верхнего электрода использовалась станиолевая фольга площадью  $15 \text{mm}^2$ . Температурно-частотная дисперсия диэлектрических параметров сформированных сэндвич-структур определялась с помощью иммитанс-спектрометра E7-20 в частотном диапазоне  $f = 10^3 - 10^5 \text{Hz}$  и интервале температур  $T = 293 - 360 \text{K}$ . Освещение образцов интенсивностью  $1.5 \mu\text{W} \cdot \text{cm}^2$  проводилось в видимом диапазоне длин волн с использованием лампы накаливания. Во избежание нагрева исследуемых тонкопленочных структур инфракрасная часть спектра вырезалась соответствующей системой светофильтров.

На рис. 1 приведены частотные зависимости изменений емкости  $\Delta C$  и тангенса угла диэлектрических потерь  $\Delta \text{tg} \delta$  пленок поли[NiSalen] в результате фотовозбуждения при комнатной температуре. Световое возбуждение соответствовало области максимального изменения оптической плотности исследуемых образцов

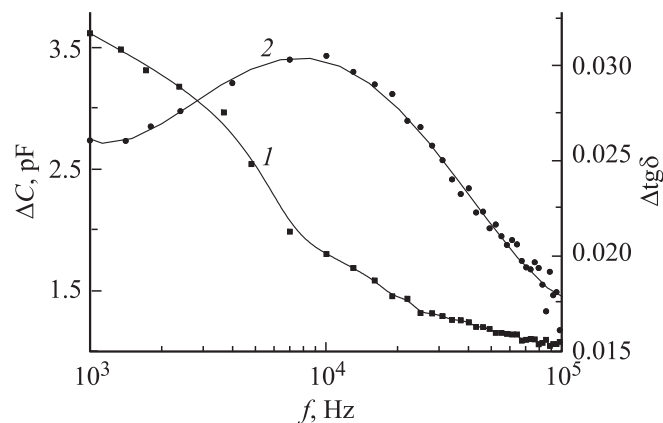


Рис. 1. Частотная зависимость фотодиэлектрического отклика пленки поли[NiSalen]. 1 —  $\Delta C$ , 2 —  $\Delta \text{tg} \delta$ .  $T = 293 \text{K}$ .

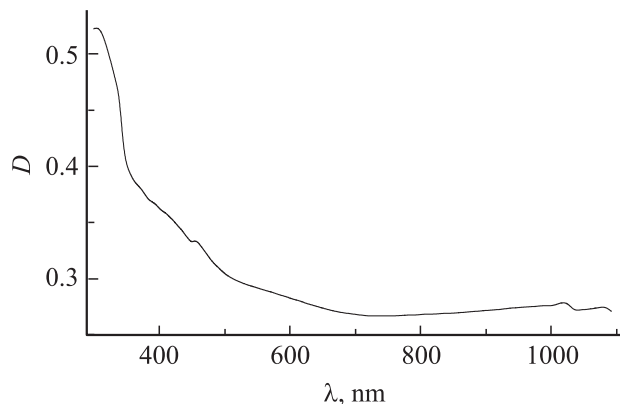


Рис. 2. Электронный спектр поглощения пленки поли[NiSalen] восстановленной формы.

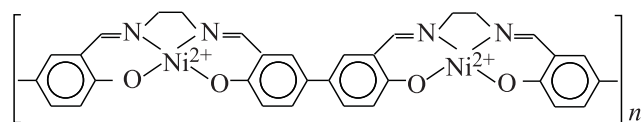


Рис. 3. Структура металлополимера поли[NiSalen] по данным [7].

$D = kl$  (здесь  $k$  — коэффициент поглощения, определяемый законом Бугера–Ламберта [5]), установленного по спектральной характеристике, представленной на рис. 2. Анализ полученных дисперсионных зависимостей показывает, что в исследуемом диапазоне частот измерительного поля при освещении полимерной пленки наблюдается положительный фотодиэлектрический эффект (ФДЭ), а именно возрастание значений диэлектрических параметров образца. При этом максимальный фотодиэлектрический отклик соответствует области низких частот ( $f \leq 10^4$  Hz).

Как следует из выводов [6], под действием квантов света происходит окисление образцов поли[NiSalen] восстановленной формы с одновременной перестройкой электронных связей и потерей своей ароматичности фенильными кольцами в мономерных звеньях (рис. 3) [7]. Поглощение излучения видимой части спектра вызывает переход электронов с полностью заполненных  $\pi$ -орбиталей (валентная зона) на антисвязывающие  $\pi^*$ -орбитали лиганда (зона проводимости) [8,9]. Увеличение концентрации свободных носителей при освещении может быть связано и с перемещением в зону проводимости электронов неподеленной пары атомов азота [8], принадлежащих донорному центру  $[N_2O_2]$  молекулы [NiSalen] (рис. 3). Таким образом, световое возбуждение лигандного окружения атома  $Ni^{2+}$  в значительной степени определяет фоточувствительность исследуемых образцов. В этом случае наблюдаемый фотодиэлектрический отклик обусловлен фотопроводимостью, что, как правило, относят к ФДЭ второго рода [10].

Авторами [11] была установлена вероятность существования молекулы [NiSalen] в двух состояниях —

низко- и высокоспиновом, которые характеризуются степенью возбуждения центрального атома Ni в координационном узле. Освещение стимулирует переход указанного атома в высокоспиновое состояние и последующее перераспределение электронной плотности в координационном узле  $[NiN_2O_2]$  с дополнительным смещением неподеленной пары электронов азота к атому никеля. В результате происходит усиление поляризации мономерной структуры (ФДЭ первого рода), наиболее ярко выраженное в области низких частот измерительного поля. С увеличением частоты сказывается инерционность формирования пространственного заряда в структуре полимерной пленки, приводящая к снижению фотодиэлектрического отклика.

На рис. 4 и 5 представлены дифференцированные кинетические зависимости компонентов фотодиэлектрического отклика при включении и выключении освещения. Анализ приведенных экспериментальных данных показывает, что наибольшее значение скорости изменения диэлектрических параметров при наложении и

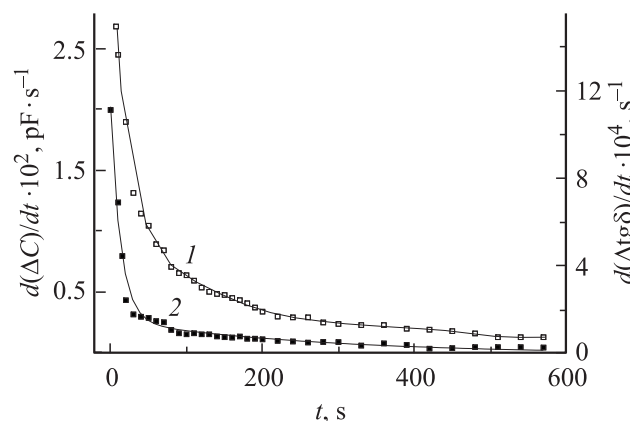


Рис. 4. Дифференцированный фотодиэлектрический отклик пленки поли[NiSalen] при включении светового возбуждения. 1 —  $d(\Delta C)/dt$ , 2 —  $d(\Delta \text{tg} \delta)/dt$ .  $T = 293$  K.

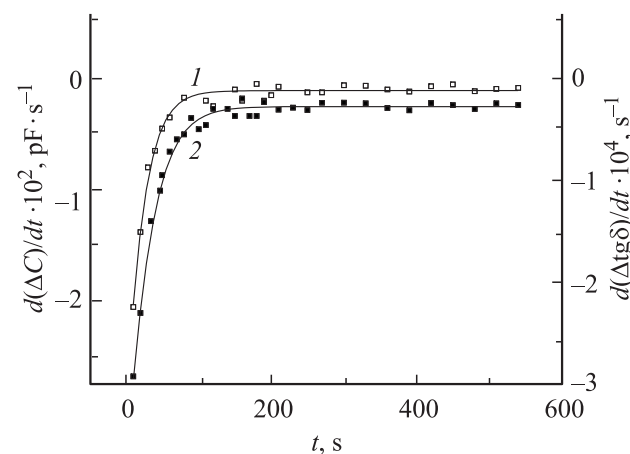
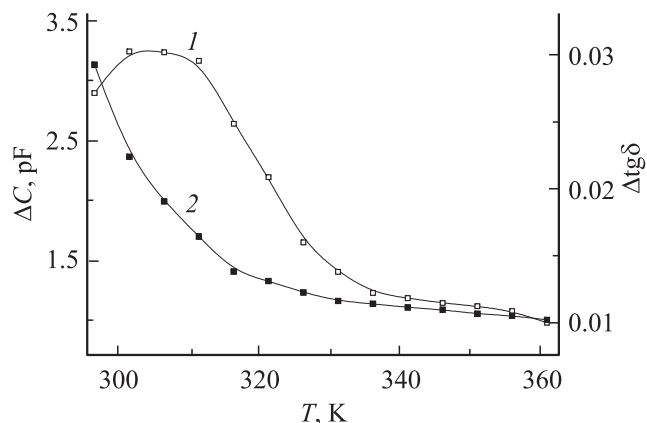


Рис. 5. Дифференцированный фотодиэлектрический отклик пленки поли[NiSalen] при выключении светового возбуждения. 1 —  $d(\Delta C)/dt$ , 2 —  $d(\Delta \text{tg} \delta)/dt$ .  $T = 293$  K.



**Рис. 6.** Температурная зависимость фотодиэлектрического отклика пленки поли[NiSalen]. 1 —  $\Delta C$ , 2 —  $\Delta \text{tg} \delta$ .

снятию светового возбуждения относится к начальному интервалу времени, в дальнейшем кинетика процесса характеризуется долговременной релаксацией. Нарастание и спад значений диэлектрических параметров описывается экспоненциальной зависимостью, прекращение фотовозбуждения образцов не приводит к полному восстановлению первоначальных значений  $C$  и  $\text{tg} \delta$ , что позволяет сделать вывод о проявлении фотопамати в исследуемой полимерной структуре в указанном режиме измерений.

С повышением температуры происходит снижение фотодиэлектрического отклика пленок поли[NiSalen], наиболее интенсивное в области температур  $T = 300\text{--}340$  К (рис. 6). Анализ полученных экспериментальных данных позволяет сделать вывод о проявлении температурного гашения ФДЭ, обусловленного вероятным термическим выбросом носителей заряда с метастабильных дефектов структуры, приводящим к снижению роли процесса фотогенерации. Наряду с этим имеет место повышение термостимулированной активности процесса рекомбинации на дефектах полимерной цепи, число которых увеличивается с ростом температуры за счет разрыва и реорганизации связей в системе  $\pi$ -сопряжений [12].

Результаты настоящей работы позволяют сделать вывод о фотоактивности структуры поли[NiSalen] восстановленной формы вне электролитной среды при измерении диэлектрических характеристик в условиях светового возбуждения видимого диапазона. Обнаруженный фотодиэлектрический отклик имеет интегральную природу, связанную как с процессом фотопроводимости, стимулированной электронными переходами в системе  $\pi$ -связей полимера, так и с вероятным изменением зарядового состояния азотсодержащего координационного узла мономера [NiSalen]. Температурно-частотная дисперсия диэлектрических параметров исследуемых металлополимерных пленок при освещении испытывает наиболее существенные изменения в области низких частот измерительного поля  $f = 10^3\text{--}10^4$  Hz и температур  $T = 300\text{--}340$  К. С повышением температуры

имеет место гашение фотодиэлектрического эффекта. Кинетика фотодиэлектрического отклика в структуре поли[NiSalen] при снятии фотовозбуждения характеризуется долговременной релаксацией и проявлением эффекта фотопамати.

Авторы признательны за предоставленные образцы Г.А. Шагисултановой и Г.В. Вовк.

## Список литературы

- [1] С.Е. Dahm, D.G. Peters. *Anal. Chem.* **66**, 3117 (1994).
- [2] Т.В. Семенистая, Г.А. Шагисултанова. *ЖНХ* **48**, 4, 602 (2003).
- [3] В.Т. Аванесян, М.Ю. Пучков. *ЖТФ* **78**, 6, 138 (2008).
- [4] Т.В. Семенистая. Автореф. канд. дис. РГПУ им. А.И. Герцена, СПб. (2004). 18 с.
- [5] О.В. Свердлова. *Электронные спектры в органической химии*. Химия, Л. (1973). 248 с.
- [6] Г.А. Шагисултанова, А.В. Шукарев, Т.В. Семенистая. *ЖНХ* **50**, 6, 991 (2005).
- [7] J.K. Blaho, K.A. Goldsby. *Polyhedron*, **8**, 1, 113 (1989).
- [8] А.Н. Теренин. *Фотоника молекул красителей и родственных органических соединений*. Наука, Л. (1967). 199 с.
- [9] C. Winder, N.S. Sariciftci. *J. Mater. Chem.* **14**, 1077 (2004).
- [10] V.T. Avanesyan, G.A. Bordovskii, S.A. Potachov. *Wiley encyclopedia of electrical and electronic online, photo-dielectric effect*. John Wiley & Sons, Inc., N.Y. (2001).
- [11] Г.В. Гиричев, Н.И. Гиричева, Н.П. Кузьмина, Ю.С. Левина, А.Ю. Рогачев. *ЖСХ* **46**, 5, 843 (2005).
- [12] В.Т. Аванесян, М.Ю. Пучков. *Письма в ЖТФ* **33**, 15, 34 (2007).