

Электро- и фотопроводимость полимерных композитов, содержащих гетерополиядерные комплексы Cu(II)/Cr(III)

© Н.А. Давиденко, В.Н. Никитина, Д.В. Шевченко, В.Н. Кокозей,
С.Л. Студзинский, С.В. Дехтяренко

Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко,
01033 Киев, Украина

E-mail: daviden@ukrpack.net

(Поступила в Редакцию 28 марта 2007 г.)

Исследованы электро- и фотопроводящие свойства пленок композитов на основе электронейтрального поливинилбутирала с добавками гетерополиядерных комплексов Cu(II)/Cr(III), введенных в виде растворов или механически измельченных поликристаллических порошков. Фототоки в образцах, приготовленных разным способом, различаются не более чем в 10 раз. Фотопроводимость пленок композитов возрастает при уменьшении расстояния между металлическими центрами в комплексах. Предложена феноменологическая модель фотогенерации и транспорта носителей заряда в пленках полимерных композитов с частицами гетерополиядерных комплексов, получаемых из раствора или путем механического измельчения. Небольшое отличие фототоков в образцах, содержащих одинаковые комплексы, но приготовленные разными способами, поясняется близостью геометрических размеров частиц комплексов.

PACS: 82.35.Np, 72.80.Tm, 78.40.Me

1. Введение

Гетерополиядерные комплексы Cu(II)/Cr(III) привлекают внимание своими магнитными свойствами [1–5] и могут быть использованы в качестве молекулярных магнетиков и наноразмерных структур в информационных средах [6,7]. Одним из направлений создания информационных сред, чувствительных к воздействию внешних электромагнитных полей, является использование полимерных композитов (ПК) на основе органических полимеров с добавками гетерополиядерных комплексов [8–12]. Основная идея использования таких ПК 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 ПК фиксируется в эффекте фотопроводимости. В общем случае фотопроводимость пленок ПК определяется эффективностью (квантовым выходом) фотогенерации носителей заряда и транспортом неравновесных носителей заряда внутри этих пленок [13]. 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 ПК ранее наблюдалось в результате увеличения концентрации органических соединений, поглощающих свет и способных к переносу неравновесных носителей заряда [14,15]. Однако до сих пор не установлено, как зависят электро- и фотопроводящие свойства от способа

приготовления ПК. Последнее важно для разработки физической модели фотогенерации и транспорта носителей заряда в ПК, содержащих гетерополиядерные комплексы. Поэтому целью настоящей работы было исследование электропроводности пленок ПК, содержащих частицы гетерополиядерных комплексов Cu(II)/Cr(III), полученные в результате механического измельчения поликристаллических образцов или в процессе их роста в растворе с полимерным связующим, а также развитие модельных представлений о фотофизических процессах в этих ПК.

2. Образцы и методика эксперимента

Для достижения поставленной цели исследовались спектры поглощения, электропроводность и фотопроводимость пленок поливинилбутирала (PVB) с добавками гетерополиядерных комплексов Sub1–Sub7 (табл. 1), которые различаются химическим составом и минимальными расстояниями между металлическими центрами. Данные, приведенные в табл. 1, получены методом рентгеноструктурного анализа.

Образцы для исследований готовили со свободной поверхностью пленок ПК: (стеклянная подложка)–(пленка ПК1, ПК2) или в виде сэндвич-структур: (стеклянная подложка)–(электропроводящий слой SnO₂:In₂O₃)–(пленка ПК1, ПК2)–Ag. Пленки ПК1 готовились путем нанесения растворов диметилформамида (dmf), в которых полностью растворимы компоненты композита PVB (67 mass.%) и (33 mass.%) Sub1–Sub7, на стеклянные подложки без электропроводящего слоя SnO₂:In₂O₃ или с ним, сушки в течение 24 h при температуре +80°C. Пленки ПК2 готовили аналогичным способом, но в качестве растворителя использовали

Таблица 1. Химический состав и минимальные расстояния между металлическими центрами в гетерополиядерных комплексах (L^1-L^4 — макроциклические лиганды, en — этилендиамин, dmsO — диметилсульфоксид)

Комплекс	$r(\text{Cu} \dots \text{Cu}), \text{Å}$	$r(\text{Cr} \dots \text{Cr}), \text{Å}$	$r(\text{Cu} \dots \text{Cr}), \text{Å}$
Sub1 [CuL ¹ (NCS)(μ -NCS)Cr(NCS) ₃](NH ₃) ₂	7.761	6.179	5.772
Sub2 [CuL ²] ₂ Cr(NCS) ₄ (NH ₃) ₂ [Cr(NCS) ₄ (NH ₃) ₂] ₃ · 2(CH ₃) ₂ CO	7.994	7.821	6.401
Sub3 [Cu(en) ₂] ₃ {Cr(NCS) ₄ (NH ₃) ₂] ₂ (NCS) ₂ (NCS) ₂	8.406	8.193	6.009
Sub4 [CuL ³][Cr(NCS) ₄ (NH ₃) ₂](NCS) · 6dmsO	8.966	7.556	7.016
Sub5 [Cu(L ⁴)(NCS)][Cr(NCS) ₄ (NH ₃) ₂] · 5dmsO · H ₂ O	9.486	9.033	6.747
Sub6 [Cu(en) ₂ Cr(NCS) ₄ (NH ₃) ₂] _n [Cr(NCS) ₄ (NH ₃) ₂] _n · 6ndmf	11.72	7.369	5.86
Sub7 [Cu(en) ₂ (NCS)Cr(NCS) ₃ (NH ₃) ₂] _n [(CH ₃ COO) _n]	7.696	7.696	6.018

CCl₄, в котором растворяется PVB и не растворяются комплексы Sub1–Sub7. Для приготовления ПК2 поликристаллические порошки механически измельчали в агатовой ступке. Толщина L пленок ПК1, ПК2 составляла 3–6 μm .

В образцах со свободной поверхностью и растворах Sub1–Sub7 в dmf измеряли спектры поглощения в диапазоне длин волн света $\lambda = 400\text{--}1000\text{ nm}$. Образцы сэндвич-структуры с ПК1 и ПК2 использовали для измерений плотности тока электропроводности соответственно j_{d1} и j_{d2} и плотности тока фотопроводности соответственно j_{ph1} и j_{ph2} . Для измерений j_{ph1} и j_{ph2} образцы облучали светом He–Ne-лазера ($\lambda = 633\text{ nm}$, интенсивность излучения 20 W/m^2) со стороны электропроводящего слоя SnO₂:In₂O₃. Результаты измерений усредняли по шести аналогичным образцам. Все измерения выполнены при комнатной температуре.

3. Экспериментальные результаты

Спектры поглощения растворов Sub1–Sub7 в dmf и в пленках ПК1, ПК2 в области $\lambda > 400\text{ nm}$ идентичны. Широкие максимумы поглощения наблюдаются в области длин волн света 520–600 nm и обусловлены $d-d$ -переходами ионов металлов [16].

В образцах с пленками PVB без добавок Sub1–Sub7 величина плотности тока электропроводности составляет $10^{-8}\text{--}10^{-6}\text{ A/m}^2$, а фототок в исследуемом диапазоне λ не наблюдается. В образцах с пленками ПК1 и ПК2 величина тока электропроводности увеличивается на несколько порядков и не зависит от полярности электрического напряжения (U), приложенного к электрическим контактам. Последнее позволяет исключить из рассмотрения эффекты термополевой инжекции носителей заряда из электрических контактов Ag и SnO₂:In₂O₃ в

пленки ПК1 и ПК2. В двойных логарифмических координатах графики зависимости j_{d1} и j_{d2} от U линейны с тангенсом угла наклона $m_{d1}, m_{d2} > 1$. Это позволяет представить указанную зависимость функцией вида $j_{d1} \sim U^{m_{d1}}$, $j_{d2} \sim U^{m_{d2}}$, используемой для анализа токов, ограниченных объемным зарядом, в полупроводниковых материалах [17]. В табл. 2 представлены значения m_{d1} и m_{d2} для образцов ПК1 и ПК2. В образцах с Sub1–Sub3 значения m_{d1} и m_{d2} увеличиваются при увеличении минимального расстояния между ближайшими ионами металлов в соседних катионах. Такая же тенденция наблюдается для образцов с Sub4 и Sub5, причем m_{d2} значительно больше, чем m_{d1} . В образцах с Sub6, Sub7 хотя расстояния между ближайшими металлическими центрами и максимальны в ряду Sub1–Sub7, но значения m_{d1} и m_{d2} не столь большие.

Во всех исследованных образцах обнаружено изменение тока проводимости под действием излучения He–Ne-лазера. Однако это действие света различно в зависимости от способа приготовления ПК. После начала облучения светом ток увеличивается, а после выключения света ток восстанавливается. Кинетика изменения тока под действием света и величина фототока не зависят от полярности электрического напряжения, а зависимость j_{ph1} и j_{ph2} от U можно представить степенной функцией $j_{ph1} \sim U^{m_{ph1}}$, $j_{ph2} \sim U^{m_{ph2}}$, где показатель степени $m_{ph1}, m_{ph2} > 1$ (рис. 1). В табл. 2 представлены значения m_{ph1} и m_{ph2} . Для ряда Sub1–Sub7 тенденции изменения m_{ph1} и m_{ph2} такие же, как и тенденции изменения m_{d1} и m_{d2} . В табл. 2 представлены также значения величин j_{ph1}/j_{d1} и j_{ph2}/j_{d2} , которые характеризуют фоточувствительность исследуемых материалов и позволяют сравнить фотопроводящие свойства образцов с пленками ПК1 и ПК2. В ряду Sub1–Sub3 величина j_{ph1}/j_{d1} и j_{ph2}/j_{d2} уменьшается с возрастанием расстояния меж-

ду ионами металла, но $j_{ph1}/j_{d1} > j_{ph2}/j_{d2}$ и $j_{ph1} > j_{ph2}$. В образцах с Sub4–Sub7 наблюдается обратная картина и для Sub6 $j_{ph1}/j_{d1} < j_{ph2}/j_{d2}$, $j_{ph1} < j_{ph2}$.

4. Обсуждение

Ранее было показано [11,12,18], что фотопроводимость пленок ПК с добавками частиц гетерополиядерных комплексов переходных металлов в области $d-d$ -перехода соответствует следующим модельным представлениям. После возбуждения светом иона металла происходит электронный переход между этим и ближайшим ионом того же металла. 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 R_s до границы соседней частицы. На границах частиц носители заряда могут быть захвачены в энергетические ловушки [11,19]. Накопление носителей заряда на ловушках и увеличение R_s сопровождается возрастанием показателя степени зависимости этого тока от U и уменьшением тока фотопроводимости вплоть до появления эффекта отрицательной фотопроводимости [11]. Исходя из этих модельных представлений, следует ожидать, что фотопроводимостью должны обладать такие ПК, которые характеризуются высокой подвижностью μ_c неравновесных носителей заряда внутри частиц гетерополиядерных комплексов и высокой подвижностью μ_p носителей заряда между этими частицами. При этом должна возрастать плотность тока j_{ph} фотопроводимости, которую обычно представляют соотношением

$$j_{ph} = qn\mu E, \tag{1}$$

где q — электрический заряд носителя тока, n — концентрация подвижных носителей тока, μ — усредненная подвижность носителей тока, $E = U/L$ — напряженность электрического поля. Поэтому в случае равенства концентрации комплексных соединений в ПК1 и ПК2

Таблица 2. Основные электро- и фотофизические характеристики пленок ПК с 33 mass.% Sub1–Sub7

Композит	m_{d1}	m_{d2}	m_{ph1}	m_{ph2}	j_{ph1}/j_{d1}	j_{ph2}/j_{d2}	j_{ph1}/j_{ph2}
PVB+Sub1	1.2	1.3	1.3	1.2	0.5–0.6	0.2–0.3	5–8
PVB+Sub2	1.3	1.2	1.2	1.2	0.3–0.4	0.1–0.2	4–6
PVB+Sub3	1.4	2.6	1.6	2.5	0.2–0.4	0.1	1–5
PVB+Sub4	1.3	3.2	1.6	3.0	0.1–0.2	< 0.1	1–2
PVB+Sub5	1.5	3.9	1.5	2.6	0.1	< 0.1	1–2
PVB+Sub6	1.4	1.2	1.4	1.2	0.1	0.3–0.4	0.2–0.3
PVB+Sub7	1.3	1.6	1.2	1.4	< 0.1	0.1–0.2	0.3–0.5

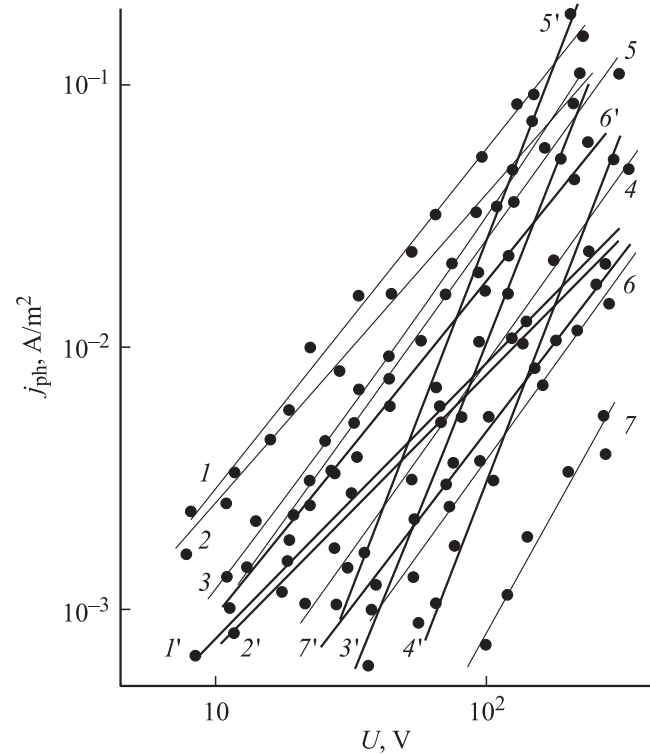


Рис. 1. Зависимости плотности фототока от напряжения в образцах сэндвич-структуры с пленками ПК1 (1–7) и ПК2 (1'–7'), содержащими Sub1 (1, 1'), Sub2 (2, 2'), Sub3 (3, 3'), Sub4 (4, 4'), Sub5 (5, 5'), Sub6 (6, 6'), Sub7 (7, 7').

отношение j_{ph1}/j_{ph2} (табл. 2) характеризуется величиной μ , зависящей от способа приготовления пленок.

Увеличение значений m_{d1} и m_{d2} , m_{ph1} и m_{ph2} коррелирует с уменьшением значений j_{ph1}/j_{d1} и j_{ph2}/j_{d2} для ряда Sub1–Sub5 в ПК1 и ПК2. Для рассматриваемого ряда гетерополиядерных комплексов с увеличением расстояния между ионами металла характерно уменьшение электро- и фотопроводимости пленок ПК1 и ПК2. Это может означать, что с увеличением указанного расстояния происходит уменьшение μ_c . Для этого же ряда комплексов выполняется соотношение $j_{ph1}/j_{d1} > j_{ph2}/j_{d2}$, которое свидетельствует о большей подвижности носителей заряда в ПК1 по сравнению с ПК2. Поэтому можно считать, что усредненная подвижность μ носителей заряда для соединений Sub1–Sub5 больше в ПК1 по сравнению с ПК2.

Однако при переходе от Sub1–Sub5 к Sub6, Sub7 наблюдается обратный эффект в зависимостях m_{d1} , m_{d2} , m_{ph1} , m_{ph2} , j_{ph1}/j_{d1} , j_{ph2}/j_{d2} от расстояния между ионами металла и способа приготовления ПК1, ПК2 (рис. 1, табл. 1, 2). Поэтому можно сделать вывод, что при переходе от ПК1 к ПК2 с соединениями Sub6, Sub7 величина μ возрастает.

Для дальнейшего анализа экспериментальных результатов нами рассмотрены модельные представления

транспорта неравновесных носителей заряда в пленках ПК1 и ПК2, содержащих сферические частицы гетерополиядерных комплексов с радиусом r , величина которого определяется способом приготовления пленок ПК. Считалось, что неравновесные носители заряда создают ток фотопроводимости в результате дрейфа внутри и между частицами с различным значением r .

Обозначим через μ_p и μ_c средние подвижности фотогенерированных носителей заряда в полимерной матрице и внутри частиц комплекса соответственно. Среднюю подвижность μ носителей заряда ПК можно представить соотношением

$$1/\mu = x_p/\mu_p + x_c/\mu_c, \quad (2)$$

где $x_p = \varphi_p^{1/3}$, $x_c = \varphi_c^{1/3}$, φ_p и φ_c — объемные доли полимера и частиц комплекса в композите соответственно и $\varphi_p + \varphi_c = 1$. Для случая 33% весовой концентрации комплекса в полимере и значения $v_m = 1000 \text{ \AA}^3$ для эффективного объема одной молекулы комплекса найдено соответственно $x_p = 0.224$ и $x_c = 0.776$.

Для упрощения расчетов считали, что величина μ_c одинакова в частицах комплексов, полученных методом измельчения и из растворов. Для моделирования величины μ_p использовали представления о туннельных электронных переходах [18], что соответствует представлениям о транспорте неравновесных носителей заряда в ПК [13,20]:

$$\mu_p \sim \nu R_s^2 \exp(-2R_s/\alpha), \quad (3)$$

где ν — частотный фактор, α — параметр, который характеризует затухание волновой функции неравновесного электрона на границе частицы комплексного соединения. В дальнейших расчетах было принято $\alpha = 2 \text{ \AA}$ [20,21].

Обозначим через μ^d и μ^s соответственно среднюю подвижность фотогенерированных носителей заряда в ПК2 и ПК1:

$$1/\mu^d = x_p/\mu_p^d + x_c/\mu_c, \quad (4)$$

$$1/\mu^s = x_p/\mu_p^s + x_c/\mu_c, \quad (5)$$

где μ_p^d и μ_p^s — подвижности фотогенерированных носителей заряда в полимерном связующем ПК соответственно для ПК2 и ПК1.

Среднее расстояние между центрами частиц комплекса рассчитывалось по формуле

$$R = N^{-1/3}, \quad (6)$$

где $N = \int_0^\infty f(r) dr$ — общее число частиц в единице объема ПК, $f(r)$ — функция распределения количества частиц по их размеру. Для случая механического диспергирования частиц (ПК2) в качестве модельного распределения образующихся частиц по размерам был

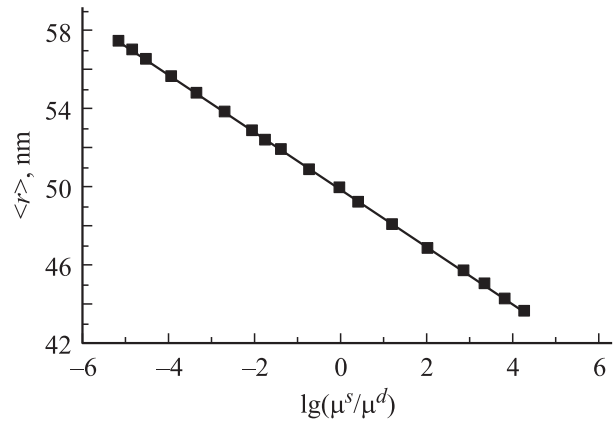


Рис. 2. Расчетное соотношение между $\langle r \rangle$ и $\lg(\mu^s/\mu^d)$.

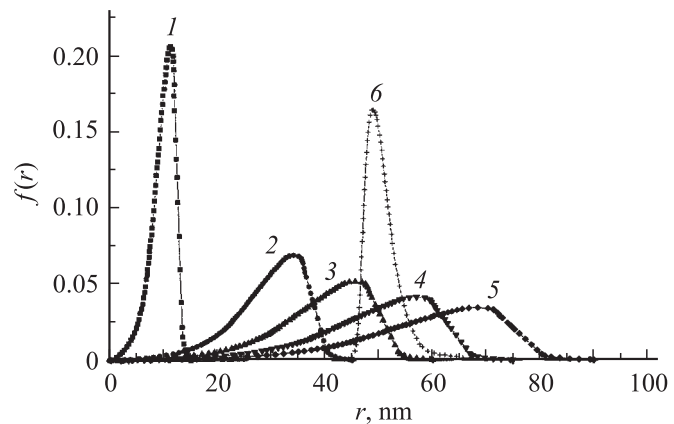


Рис. 3. Функция распределения гетерополиядерных комплексов по размерам, рассчитанная для ПК1 (1–5) и ПК2 (6). $\langle r \rangle = 10$ (1), 30 (2), 40 (3), 50 (4, 6) и 60 nm (5). $\sigma = 3$.

принят нормально-логарифмический закон

$$f(r) = [1/((2\pi)^{1/2} \ln \sigma)] \exp[-(\ln(r/\langle r \rangle)/\ln \sigma)^2/2], \quad (7)$$

поскольку известно [22], что для большого класса случаев при механическом измельчении твердых веществ реализуется именно такой закон распределения со среднеквадратичным отклонением σ [23]. При описании $f(r)$ в ПК1 были использованы модельные распределения, выведенные из теории кристаллизации Лифшица–Слезова с учетом включения в процесс кристаллизации стадии коалесценции выкристаллизовывающихся кластеров [24]. Средние радиусы $\langle r \rangle$ частиц находили из соотношения

$$\langle r \rangle = ((3/4\pi)v_m \langle w \rangle)^{1/3}, \quad (8)$$

где v_m — эффективный объем одной молекулы комплекса, $\langle w \rangle$ — среднее по распределению число молекул комплекса, входящих в частицу с радиусом r . Среднее

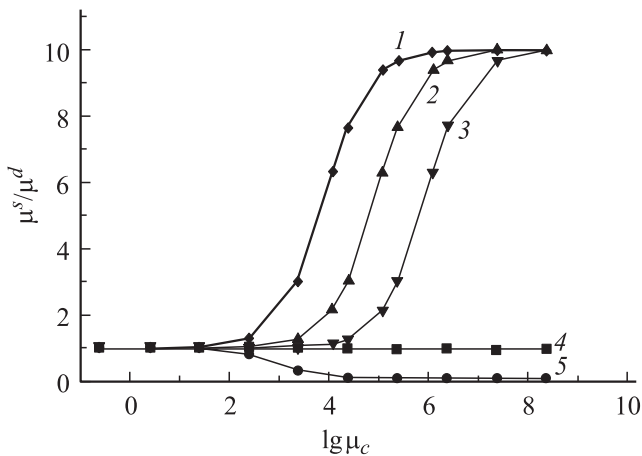


Рис. 4. Зависимости μ^s/μ^d от μ_c для $\nu = 10^{11}$ (1), 10^{12} (2, 4, 5), 10^{13} s^{-1} (3) при соотношении $\mu_p^s/\mu_p^d = 10$ (1–3), 1.0 (5), 0.1 (4).

расстояние $\langle R_s \rangle$ между границами частиц вычисляли из соотношения

$$\langle R_s \rangle = R - 2\langle r \rangle. \quad (9)$$

На рис. 2 представлен график зависимости $\langle r \rangle$ от $\lg(\mu^s/\mu^d)$. Диапазон значений μ^s/μ^d выбран исходя из того, что в наших экспериментах значения j_{ph1} и j_{ph2} отличались не более чем в 10 раз (рис. 1, табл. 2). На рис. 3 представлены графики моделирования зависимости $f(r)$ для ПК с частицами комплексов разного среднего размера. Даже с учетом таких простых модельных представлений можно отметить, что близкие значения μ^s и μ^d , а значит, и близкие значения j_{ph1} и j_{ph2} , определяются близкими значениями средних размеров частиц комплексных соединений в ПК1 и ПК2. Увеличение величины j_{ph} в результате возрастания μ_c (например, при переходе от ПК с Sub3 к ПК с Sub2 и Sub1), а также влияние энергетических ловушек для захвата неравновесных носителей заряда на границах частиц комплексных соединений можно анализировать с помощью расчетных зависимостей μ^s/μ^d от μ_c и ν (рис. 4).

Из результатов моделирования (рис. 2–4) следует, что возрастание величины $j_{\text{ph1}}/j_{\text{ph2}}$ происходит в основном из-за уменьшения средних размеров частиц комплексных соединений в ПК1 по сравнению с ПК2. В случае $j_{\text{ph1}}/j_{\text{ph2}} < 1$ (например, для ПК с Sub6, Sub7) должно выполняться соотношение $\mu_p^d > \mu_p^s$. Последнее возможно, например, когда в процессе роста частиц комплекса из раствора кинетика кристаллизации такова, что процесс роста частиц на его завершающих стадиях при образовании пленки ПК может характеризоваться распределением частиц по размерам, смещенным в область больших величин $\langle r \rangle$, например, вследствие преобладающей роли коалесценции кластеров или коагуляции [23–25].

5. Заключение

1) Электро- и фотопроводимость пленок ПК с добавками частиц гетерополиядерных комплексов Cu(II)/Cr(III) в видимой области света увеличиваются с уменьшением расстояния между металлическими центрами и при больших концентрациях мало зависят от способа приготовления пленок. При обычных условиях приготовления пленок ПК на основе PVB с Sub1–Sub7 используемыми в работе способами фотопроводимость и фоточувствительность этих пленок отличаются не более чем в 10 раз.

2) При приготовлении частиц комплексных соединений путем механического измельчения показатель степени вольт-амперных характеристик полимерных композитов возрастает по сравнению с показателем, соответствующим частицам, полученным из растворов. Последнее свидетельствует о большем влиянии энергетических ловушек на границах частиц комплексных соединений, полученных механическим измельчением.

3) Предложена феноменологическая модель, поясняющая сходство и различие фотопроводящих характеристик ПК с частицами гетерополиядерных комплексов Cu(II)/Cr(III), полученных из растворов и в результате механического измельчения поликристаллических порошков. Эта модель качественно описывает экспериментальные результаты и в дальнейшем может быть использована для тестирования образцов ПК, содержащих комплексные соединения.

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] Н.А. Давиденко, В.Н. Кокозей, Д.В. Шевченко, И.И. Давиденко. *Теорет. и эксперим. химия* **40**, 34 (2004).
- [9] N. Davidenko, V. Kokozay, D. Shevchenko. *Phys. Stat. Sol. (c)* **1**, 3423 (2004).
- [10] N. Davidenko, V. Kokozay, D. Nesterov, D. Shevchenko. *OSA Trends Opt. Photonics* **99**, 319 (2005).
- [11] Н.А. Давиденко, В.Н. Кокозей, И.И. Давиденко, О.В. Нес-терова, Д.В. Шевченко. *ФТП* **40**, 246 (2006).
- [12] 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**, 654 (2007).
- [13] Н.А. Давиденко, А.А. Ищенко, Н.Г. Кувшинский. *Фотоника молекулярных полупроводниковых композитов на основе органических красителей. Наук. думка, Киев* (2005).

- [14] Н.А. Давиденко, Н.А. Деревянко, А.А. Ищенко, П.С. Смертенко, Л.И. Фененко. *Электрохимия* **39**, 294 (2003).
- [15] Н.А. Давиденко, А.А. Ищенко, Л.И. Костенко, Н.Г. Кувшинский, Д.Д. Мысык, Р.Д. Мысык. *ФТП* **38**, 610 (2004).
- [16] Э. Ливер. *Электронная спектроскопия неорганических соединений*. Мир, М. (1987).
- [17] М. Ламперт, П. Марк. *Инжекционные токи в твердых телах*. Мир, М. (1973).
- [18] Н.А. Давиденко, В.Н. Кокозей, И.И. Давиденко, О.В. Несетерова, С.Л. Студзинский, Н.Г. Спицына, А.С. Лобач. *Теорет. и эксперим. химия* **42**, 107 (2006).
- [19] А.Л. Строюк, А.И. Крюков, С.Я. Кучмий, В.Д. Походенко. *Теорет. и эксперим. химия* **41**, 199 (2005).
- [20] M. Pope, S.E. Swenberg. *Electronic processes in organic crystals*. Clarendon Press, Oxford (1982).
- [21] К.И. Замараев, Р.Ф. Хайрутдинов, В.П. Жданов. *Туннелирование электрона в химии*. Наука, Новосибирск (1985).
- [22] А.Н. Колмогоров. *ДАН СССР* **31**, 99 (1941).
- [23] Ю.И. Петров. *Кластеры и малые частицы*. Наука, М. (1986).
- [24] Е.М. Лифшиц, Л.П. Питаевский. *Теоретическая физика. Т. X. Физическая кинетика*. Наука, М. (1979).
- [25] М. Фольмер. *Кинетика образования новой фазы*. Наука, М. (1986).