

Необычные фотоэлектрические свойства полимерных композитов, содержащих гетерополиядерные комплексы переходных металлов

© Н.А. Давиденко[¶], В.Н. Козозей, И.И. Давиденко, О.В. Нестерова, Д.В. Шевченко

Киевский национальный университет им. Тараса Шевченко,
01033 Киев, Украина

(Получена 17 мая 2005 г. Принята к печати 6 июня 2005 г.)

Созданы композиты на основе акронитрилбутадиенстирола и поли-N-эпоксипропилкарбазола с добавками гетерополиядерных комплексов меди. Исследованы электро- и фотопроводящие свойства пленок этих композитов. В видимой области света поглощение и внутренний фотоэффект определяется $d-d$ -переходами ионов Cu(II) . В пленках этих композитов обнаружены положительный и аномальный отрицательный эффекты фотопроводимости. Необычные фотоэлектрические свойства могут быть связаны с захватом неравновесных носителей заряда на глубокие ловушки вблизи границ ассоциатов различных по строению комплексов. Эффект отрицательной фотопроводимости нивелируется и увеличивается фоточувствительность пленок при создании дополнительного канала транспорта неравновесных дырок в случае использования поли-N-эпоксипропилкарбазола. Предложена феноменологическая модель кинетики фотопроводимости, объясняющая экспериментальные результаты.

PACS: 79.60.Fr, 72.40.+w, 42.70.Jk, 73.61.Ph, 78.65.Kn

1. Введение

В настоящее время для оптоэлектронного применения разрабатываются светочувствительные полимерные полупроводники как на основе органических [1], так и неорганических [2] материалов. Поиск и синтез гетерополиядерных комплексов является актуальной научной задачей ввиду их способности изменять оптические, электрические и магнитные свойства под воздействием внешних электромагнитных полей. Особый интерес представляют гетерополиядерные комплексы, содержащие магнитные ионы [3–7]. В информационных средах для увеличения плотности записи рассматривается возможность использования молекулярных магнетиков, в которых реализуется большое число разрешенных спиновых состояний, чувствительных к свету. Так как обсуждаемые материалы предназначены для использования в технических устройствах, представляет интерес создание композитов, состоящих из полимерных связующих с добавками металлокомплексов, и исследование их фотофизических свойств. Одним из путей решения этой проблемы может быть использование композитов на основе фотопроводящих полимеров с добавками гетерополиядерных комплексов [8,9]. Однако до сих пор не было известно, как зависят электро- и фотофизические свойства таких материалов от природы комплекса и от полимерного связующего.

В работе исследованы электронные спектры поглощения, электро- и фотопроводимость пленок акронитрилбутадиенстирола (АБИ) — нейтральная матрица и поли-N-эпоксипропилкарбазола (ПЭПК) — фотополупроводник [1,10]. В пленки добавлялись гетерополиядерные комплексы $[\text{Cu en}_2\text{CdI}_4] \cdot \text{DMFA}$ — (K1) или $[\text{Cu en}_2\text{Zn(NCS)}_4] \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ — (K2), или $[\text{Cu(L}^1)][\text{ZnCl}_4]$ — (K3), отличающиеся химическим со-

ставом и пространственным строением [11] (рис. 1). Здесь en_2 — этилендиамин, ДМФА — дименилформамид.

2. Образцы и методики эксперимента

Образцы для исследований готовили в виде структур со свободной поверхностью (стеклянная подложка)–(пленка композита) или сэндвич-структур (стеклянная подложка)–(электропроводящий слой $\text{SnO}_2:\text{In}_2\text{O}_3$)–(пленка композита)–Al. Пленки композитов готовили путем полива растворов ДМФА, содержащих соответствующие количества АБИ или ПЭПК и гетерополиядерного комплекса, на стеклянные подложки без электропроводящего слоя или с ним, сушки в течение 24 ч при температуре 80°C и затем в течение 3 ч в вакуумной камере установки ВУП-4М. Концентрация комплексов в пленках составляла 33% по массе. Толщина пленок (L) была измерена с помощью интерференционного микроскопа МИИ-4 и составляла 1–2 мкм. Алюминиевые контакты наносили методом термического напыления в вакуумной камере установки ВУП-4М.

В образцах со свободной поверхностью измеряли электронные спектры поглощения в диапазоне длин волн света $\lambda = 350\text{--}950$ нм. Образцы сэндвич-структур использовали для измерений плотности тока до облучения монохроматическим светом (j_d) и плотности тока во время и после облучения (j) в зависимости от электрического напряжения, приложенного к электрическим контактам (U), интенсивности (I) и длины волны (λ) монохроматического света, длительности времени облучения (t) и после выключения света. Величину максимального значения плотности фототока ($j_{\text{ph}}^{\text{max}}$) определяли как добавку к j_d в процессе облучения светом. Интенсивность света I изменяли в пределах 0.2–10 Вт/м² с помощью нейтральных светофильтров. Напряженность

[¶] E-mail: daviden@ukrpack.net

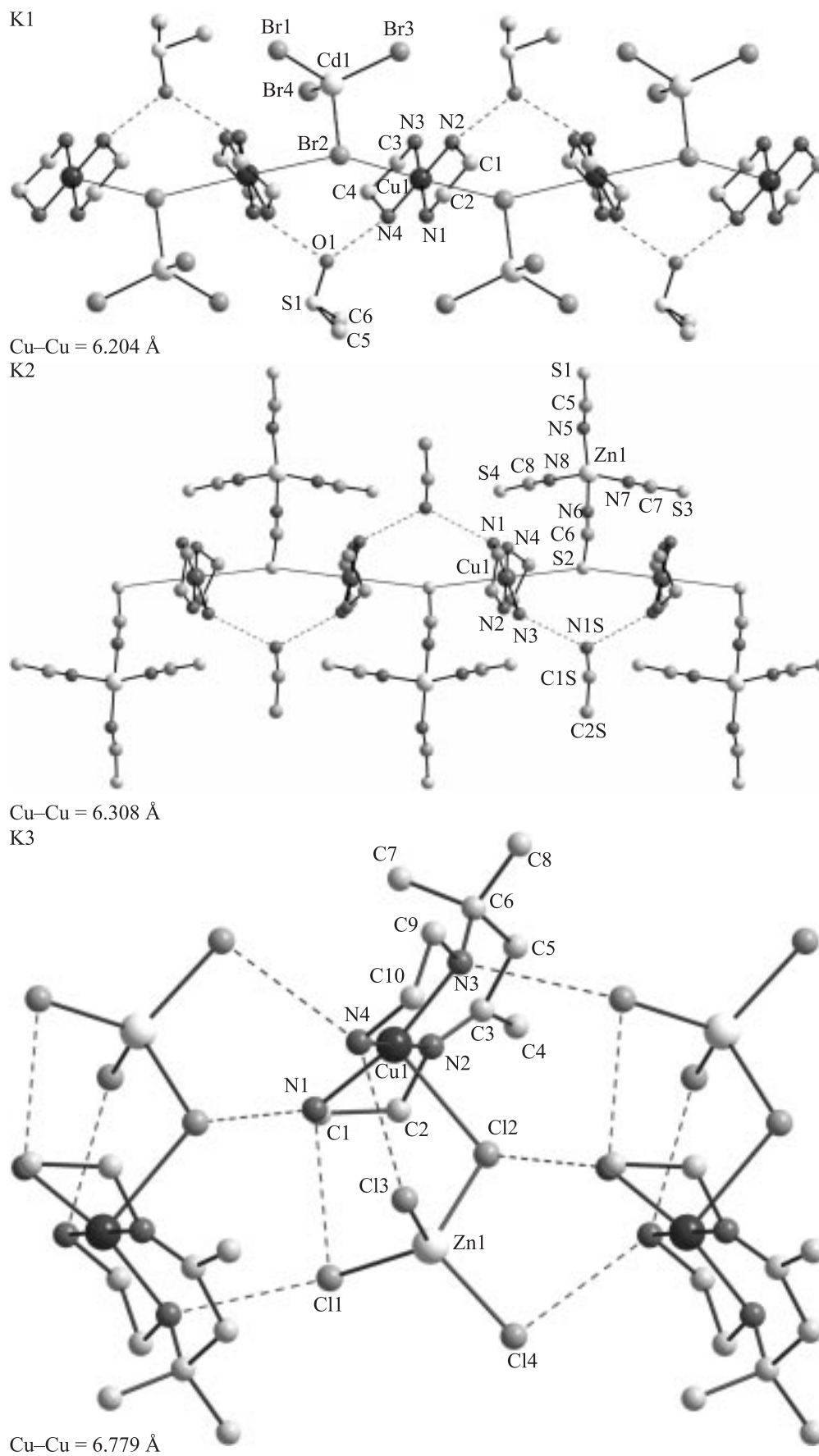


Рис. 1. Фрагменты ассоциатов комплексов K1–K3 с указанием наименьшего расстояния между соседними атомами меди.

внешнего электрического поля ($E_0 = U/L$) изменяли в пределах $(1-20) \cdot 10^7$ В/м. Кинетику тока во время облучения и после выключения света регистрировали с помощью запоминающего осциллографа, изображение экрана которого документировали с помощью CCD-камеры.

3. Экспериментальные результаты

Спектры поглощения растворов исследуемых комплексов в ДМФА и в пленках на основе АБИ, ПЭПК (рис. 2) в области $\lambda > 400$ нм идентичны и обусловлены $d-d$ -переходами в Cu(II) [12]. Положение максимумов полос поглощения (λ_{max}) и форма полос поглощения не зависят от полярности среды, агрегатного состояния и концентрации комплексов.

В образцах сэндвич-структур с пленками АБИ и ПЭПК без добавок комплексов К1–К3 величина j_d при $E_0 = 10^7-10^8$ В/м составляет $10^{-8}-10^{-6}$ А/м², а фототок в исследуемом диапазоне λ не наблюдается. В образцах с пленками АБИ и ПЭПК, содержащими соединения К1–К3, величина j_d значительно увеличивается. На рис. 3 представлены примеры зависимостей j_d от $E_0 = U/L$. Их можно представить функциями вида $j_d \propto U^{m_d}$, используемыми для анализа токов, ограниченных объемным зарядом (ТООЗ) в полупроводниковых материалах [13]. В таблице представлены значения показателей степени (m_d) этих зависимостей для образцов с пленками различных композитов. Наибольшие значения m_d наблюдаются в образцах на основе АБИ с К2 и К3. Значения m_d уменьшаются при замене матрицы АБИ на ПЭПК. При постоянном значении E_0 величина j_d минимальна в образцах с пленками АБИ + 33% К2, К3 и для всех комплексов К1–К3 возрастает при замене АБИ на ПЭПК. Это связано с тем, что ПЭПК содержит карбазольные фрагменты (Cz) с малым потенциалом

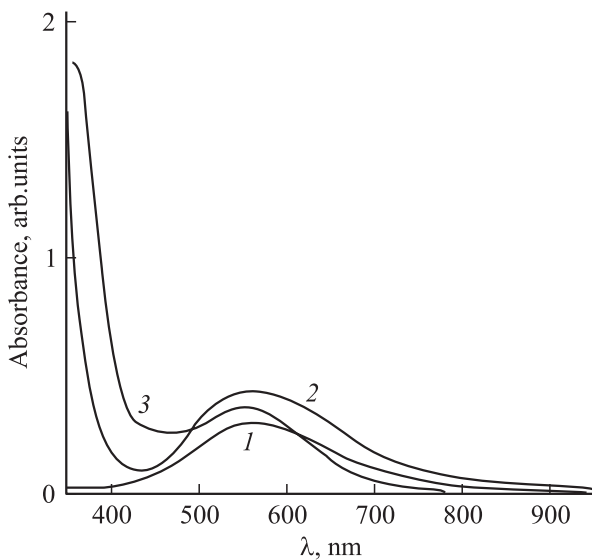


Рис. 2. Спектры поглощения пленок на основе АБИ, содержащих 33% комплексов К1 (1), К2 (2), К3 (3).

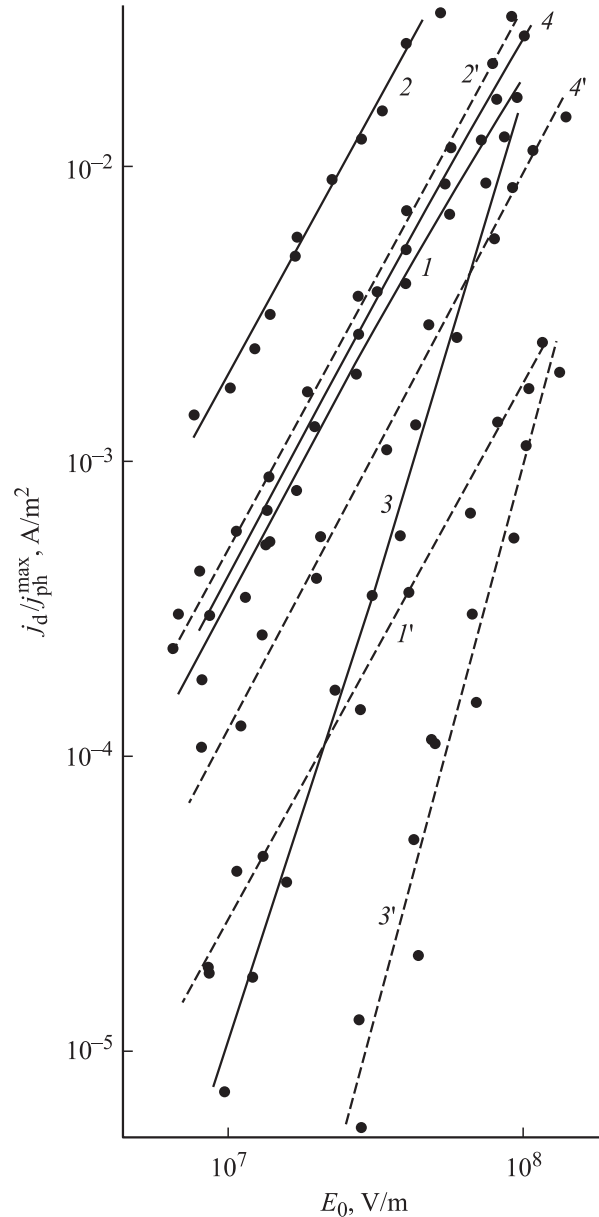


Рис. 3. Зависимости j_d (1–4) и $j_{\text{ph}}^{\text{max}}$ (1'–4') от внешнего электрического поля E_0 в образцах сэндвич-структур с пленками АБИ + 33% К1 (1, 1'), ПЭПК + 33% К1 (2, 2'), АБИ + 33% К2 (3, 3'), ПЭПК + 33% К2 (4, 4'). $T = 293$ К, $\lambda = 580$ нм, $I = 10$ Вт/м².

ионизации, которые являются донорами электронов в пленках полимерных композитов [1,10]. Звенья полимерной цепи АБИ имеют большой потенциал ионизации, потому обмена электронов между АБИ и молекулами добавок не происходит.

Во всех исследованных образцах сэндвич-структур обнаружено изменение тока проводимости под действием света. Однако это действие света проявляется по-разному как в зависимости от природы композита, так и природы комплекса. В качестве примера на рис. 4 представлены фотографии экрана осциллографа, на которых

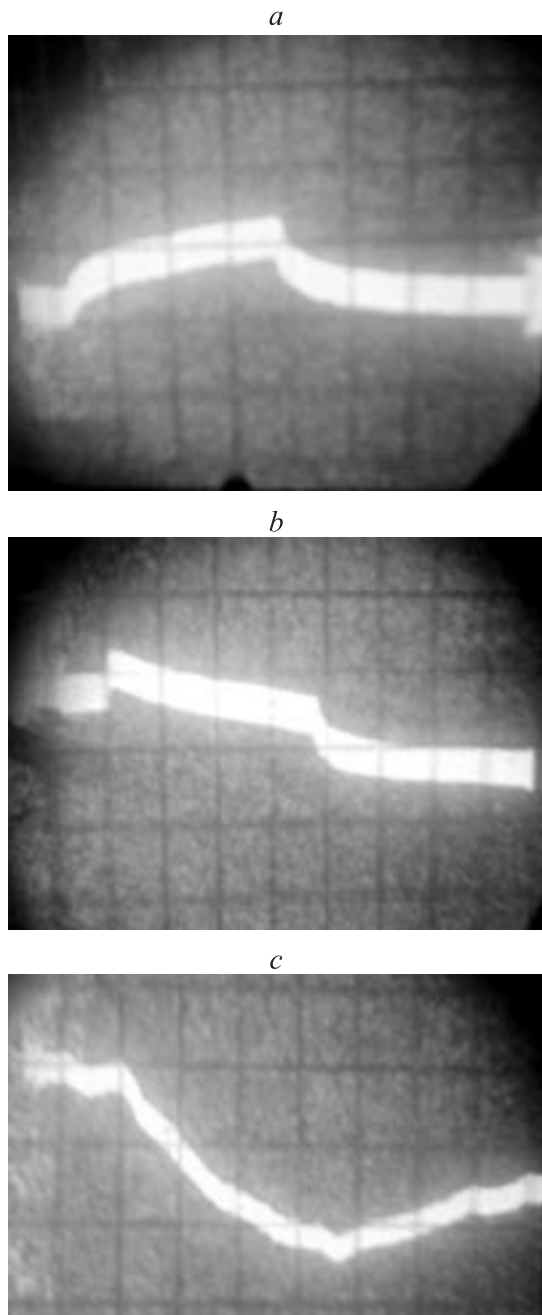


Рис. 4. Фотографии экрана осциллографа при измерениях электрического тока в образцах сэндвич-структур с пленками АБИ + 33% К1 (*a*), АБИ + 33% К2 (*b*), АБИ + 33% К3 (*c*). $E_0 = 7 \cdot 10^7$ В/м, $\lambda = 580$ нм, $T = 293$ К. Цена деления по оси абсцисс составляет 15 с.

зарегистрировано изменение тока проводимости в образцах сэндвич-структуры с пленками композитов на основе АБИ во время и после их облучения монохроматическим светом. В образцах с пленками АБИ + 33% К1 по мере под действием света величина тока увеличивается (рис. 4, *a*). После выключения света ток восстанавливается, что свидетельствует об обратимости наблюдаемого эффекта. В образцах с пленками АБИ + 33% К2 по

массе сразу после начала облучения светом в кинетике тока появляется положительная составляющая тока, которая затем переходит в отрицательную составляющую (рис. 4, *b*). После выключения света наблюдается обратная картина: появляется быстрая составляющая, уменьшающая ток, и затем медленная составляющая его восстановления до значения $j = j_d$. В образцах с пленками АБИ + 33% К3 по мере после включения света ток начинает уменьшаться и со временем достигает квазистационарного значения (рис. 4, *c*), а после выключения света ток восстанавливается до $j = j_d$.

Эффект отрицательной фотопроводимости отсутствует при замене полимерной матрицы АБИ на ПЭПК для всех исследуемых комплексов и кинетика тока во время и после облучения подобна той, которая изображена на рис. 4, *a*. В образцах с пленками ПЭПК, содержащими К1–К3, после начала облучения светом ток увеличивается, достигает своего квазистационарного значения $j = j_d + j_{ph}^{max}$ (j_{ph}^{max} — максимальное значение плотности фототока). После выключения света

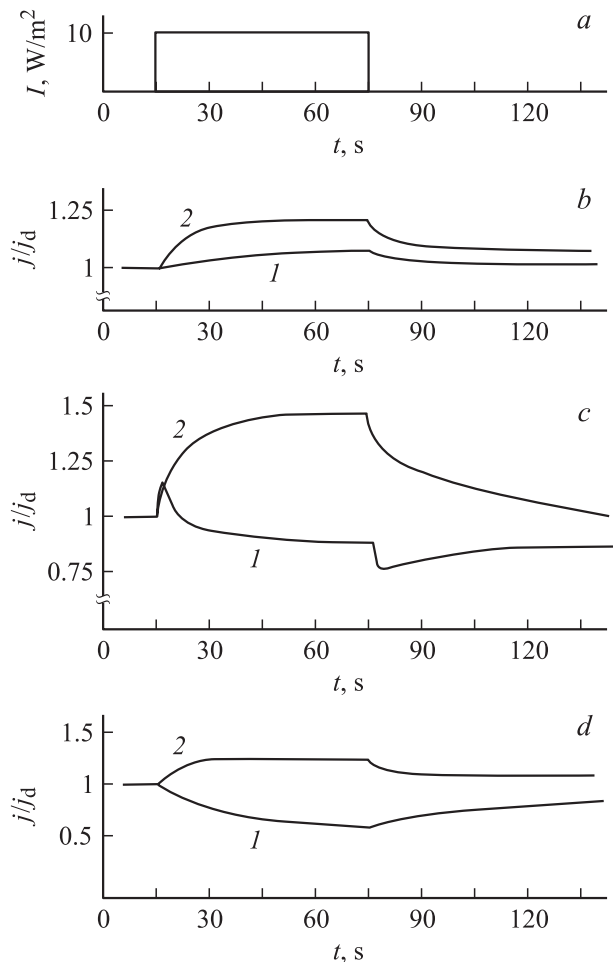


Рис. 5. Эпюры импульса света (*a*) и кинетики тока $j(t)$ (*b*–*d*) во время и после облучения светом в образцах сэндвич-структур с пленками на основе АБИ (кривые 1) и ПЭПК (кривые 2), содержащими по 33% К1 (*b*), К2 (*c*), К3 (*d*). $E_0 = 7 \cdot 10^7$ В/м, $\lambda = 580$ нм, $T = 293$ К.

Параметры сэндвич-структур с пленками АБИ и ПЭПК, содержащими 33% по массе комплексов К1–К3

Параметры и типы пленок	К1	К2	К3
λ_{\max} , нм	575	562	555
m_d , АБИ	1.8	3.5	2.7
m_{ph} , АБИ	1.8	3.4	2.6
m_d , ПЭПК	1.9	2.0	2.1
m_{ph} , ПЭПК	1.8	2.1	2.0
j_d (А/М ²), АБИ	$5 \cdot 10^{-3}$	$9 \cdot 10^{-4}$	$5.1 \cdot 10^{-5}$
j_{ph}^{\max} (А/М ²), АБИ	$4 \cdot 10^{-4}$	$3.6 \cdot 10^{-5}$	$-1.8 \cdot 10^{-5}$
j_d (А/М ²), ПЭПК	$2.8 \cdot 10^{-2}$	$4.7 \cdot 10^{-3}$	$2.6 \cdot 10^{-3}$
j_{ph}^{\max} (А/М ²), ПЭПК	$7 \cdot 10^{-3}$	$1.9 \cdot 10^{-3}$	$9.1 \cdot 10^{-4}$
j_{ph}^{\max}/j_d , АБИ	0.08	0.04	-0.35
j_{ph}^{\max}/j_d , ПЭПК	0.25	0.4	0.31

Примечание. λ_{\max} — длина волны света вблизи максимума поглощения, j_d — плотность темнового тока, j_{ph}^{\max} — максимальная плотность фототока, m_d и m_{ph} — показатели степени. $L \approx 1$ мкм, $\lambda = 580$ нм, $I = 10$ Вт/м², $E_0 = 4 \cdot 10^7$ В/м, $T = 293$ К.

ток восстанавливается. На рис. 5 представлены эпюры плотности тока проводимости для образцов с пленками композитов на основе АБИ и ПЭПК, откуда видно существенное различие их фотоэлектрических свойств. Однако для всех исследуемых образцов кинетика изменения тока под действием света и величина фототока не зависят от полярности электрического напряжения. Зависимость j_{ph}^{\max} от интенсивности света I линейная, а зависимость j_{ph}^{\max} от $U = E_0L$ можно представить (рис. 3) степенной функцией $j_{ph}^{\max} \propto U^{m_{ph}}$, где показатель степени $m_{ph} > 1$. Последнее и обратимый характер наблюдаемых фотоэффектов указывают на то, что и отрицательный и положительный фотоэффекты не связаны с фотоинжекцией носителей заряда из контактов и не относятся к фотохимическим реакциям. Эти эффекты можно отнести к резистивным и не связанным с разогревом образцов лучом света, так как кинетика $j(t)$ изменяется при изменении U , а величина j при облучении может быть меньше j_d . Однако обращает на себя внимание зависимость m_{ph} от типа полимерной матрицы и от природы комплексов (см. таблицу). Так же, как и для темновой проводимости, anomalно большие значения m_{ph} наблюдаются в образцах на основе АБИ с К2, К3, и они уменьшаются при замене матрицы АБИ на ПЭПК. При этом также возрастает величина отношения j_{ph}^{\max}/j_d , которая характеризует фоточувствительность исследуемого материала, и она больше для образцов на основе ПЭПК (см. таблицу).

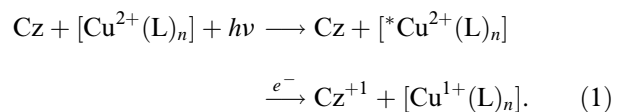
На основе сопоставления особенностей электро- и фотопроводимости пленок композитов с органическими и неорганическими добавками [1,2,8,10] можно предположить, что эффекты фотопроводимости обусловлены фотогенерацией, транспортом и захватом носителей заряда в объеме этих пленок. Большие значения фототока и отсутствие отрицательного эффекта фотопроводимости в случае ПЭПК можно объяснить дополнительным уча-

стием в процессе переноса электрических зарядов его карбазольных фрагментов Cz [10]. При этом отметим, что отрицательный фотоэффект не может быть связан с уменьшением диэлектрической проницаемости образцов во время их облучения светом, так как при этом, согласно [14], сразу после начала облучения должно было наблюдаться быстрое уменьшение тока проводимости и затем — медленное его нарастание до $j > j_d$. В наших экспериментах такой кинетики тока не наблюдается (рис. 4). Отрицательный фотоэффект нельзя пояснить и фотоактивацией центров рекомбинации для основных носителей тока, как это иногда бывает в неорганических полупроводниках [15]. В последнем случае отрицательный фотоэффект должен был бы наблюдаться и в образцах с пленками композитов на основе ПЭПК, но это противоречит результатам эксперимента.

4. Обсуждение экспериментальных результатов

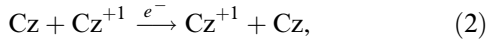
Из анализа полученных результатов следует, что во всех исследуемых образцах фотогенерация носителей заряда происходит при возбуждении молекул, входящих в состав ассоциатов. Образование ассоциатов комплексов К1–К3 при их большой концентрации вполне допустимо из-за присутствия водородных связей [11]. Во внешнем электрическом поле фотогенерированные носители заряда перемещаются как внутри ассоциатов, так и между ними, создавая тем самым ток фотопроводимости. Однако есть значительное отличие в условиях транспорта носителей заряда между ассоциатами комплексов К1 и К2, К3, находящимися в полимерной матрице АБИ или ПЭПК, так как наименьшее расстояние между атомами меди увеличивается при переходе от К1 к К3 от 6.204 до 6.779 Å (рис. 1). Это отличие наиболее ярко проявляется в появлении отрицательной фотопроводимости для образцов с пленками АБИ и К2, К3, в которых также наблюдаются anomalно большие значения m_d и m_{ph} . Изменение m_d и m_{ph} при переходе от пленок на основе АБИ к ПЭПК (см. таблицу), согласно [13], означает, что при соответствующей замене полимерной матрицы изменяются свойства ловушек для носителей заряда. Для пояснения этого явления далее рассмотрим возможные схемы фотогенерации и транспорта носителей заряда в пленках исследуемых композитов.

В пленках композитов на основе ПЭПК при поглощении кванта света с энергией $h\nu$ возможен перенос электрона между донором Cz и возбужденным ионом металла (*Cu²⁺) по схеме:

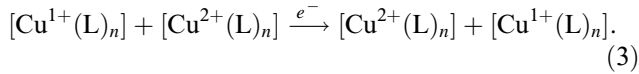


При этом энергия $h\nu$ соответствует энергии $d-d$ -перехода иона меди Cu²⁺, который входит в состав молекулы

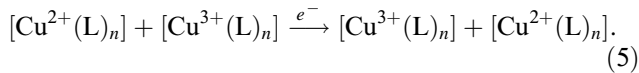
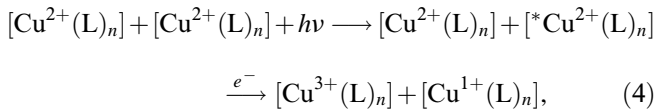
комплекса $[Cu^{2+}(L)_n]$, где $(L)_n$ — лигандное окружение. Для пленок композитов на основе ПЭПК известно [1,10], что во внешнем электрическом поле дырка, которой соответствует катион Cz^{+1} , перемещается по карбазольным фрагментам ПЭПК по схеме:



создавая тем самым дырочный ток фотопроводимости. Электронный ток может быть создан в результате переходов электрона на ионы $Cu(II)$ соседних молекул комплексного соединения по схеме:



Так как фотопроводимостью обладают и пленки композитов на основе АБИ, то можно предположить, что в том случае функцию донора электронов выполняет ион $Cu(II)$ из соседней молекулы комплексного соединения. При этом вместо схем (1), (2) нужно принимать к рассмотрению схемы



Транспорт электронов в пленках АБИ также может происходить по схеме (3).

Вероятность переноса электрона уменьшается с ростом расстояния между атомами меди, которое имеет наибольшее значение для комплекса КЗ — 6.779 Å. Если молекула комплексного соединения находится на границе ассоциата, то вероятность переноса электрона между ассоциатами еще больше уменьшается и время жизни состояний $[Cu^{3+}(L)_n]$ и(или) $[Cu^{1+}(L)_n]$ увеличивается. Если состояния $[Cu^{3+}(L)_n]$ и(или) $[Cu^{1+}(L)_n]$ имеют большое время жизни, то эти состояния подобны состояниям для ловушек неравновесных носителей заряда. При этом в пленках композитов будет накапливаться объемный электрический заряд, состоящий из ионов металла различной валентности, и появится суммарный фотоиндуцированный дипольный момент (P), уменьшающийся в объеме пленки величину напряженности $E_0 = U/L$ приложенного внешнего электрического поля. Направление фотоиндуцированного дипольного момента P совпадает с направлением силовых линий внешнего электрического поля, так как рассматриваемый дипольный момент образуется в результате дрейфа фотогенерированных носителей заряда в сильном электрическом поле. В этом случае может уменьшаться не только j_{ph}^{max} , но и j_d . Последнее и наблюдается в образцах пленок АБИ с добавками К2, К3. По-видимому, для аналогичных образцов с добавками К1 перенос электронов внутри

и между ассоциатами происходит более эффективно, а объемный заряд и фотоиндуцированный дипольный момент P накапливается в меньшей степени.

Исходя из особенностей строения комплексов К1 и К2, К3 и их ассоциатов [11] можно предположить, что ловушки для неравновесных носителей заряда появляются вблизи границ ассоциатов. В пленках композитов на основе ПЭПК появляется дополнительный канал транспорта неравновесных носителей заряда и в этот канал попадают носители заряда, захваченные в ловушки на границах ассоциатов. При этом увеличиваются скорость выхода носителей заряда (дырок) из ловушек и их дрейфовая подвижность в дополнительном канале транспорта. Поэтому при замене полимерной матрицы АБИ на ПЭПК возрастают j_d и j_{ph}^{max} , а отрицательный эффект фотопроводимости нивелируется (рис. 5).

Для качественного объяснения сделанного предположения о влиянии захвата носителей заряда на ток проводимости пленок исследуемых композитов рассмотрим результаты расчетов зависимости j/j_d от времени t , представленные на рис. 6–8 и полученные, исходя из представлений феноменологических моделей фотогенерации, транспорта и захвата неравновесных носителей заряда. В этой упрощенной модели предполагается, что после включения внешнего электрического поля с напряженностью E_0 с течением времени t в образце сэндвич-структуры устанавливается внутреннее электрическое поле с напряженностью $E(t)$. До начала облучения светом плотность электрического тока в образце сэндвич-структуры определяется ионной, дырочной и электронной проводимостями. В общем случае эту плотность тока можно представить суммой числа компонент (i) для частиц, имеющих электрический заряд Q_i , концентрацию N_i , подвижность μ_i :

$$j_d(t) = E(t) \sum_i Q_i N_i \mu_i. \quad (6)$$

При наличии внешнего облучения светом, вызывающего фотогенерацию носителей с электрическим зарядом e ,

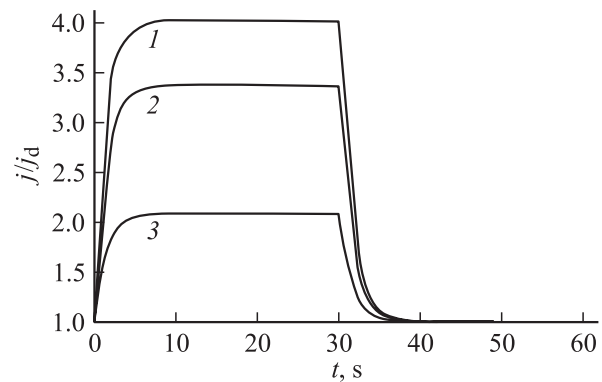


Рис. 6. Результаты численного моделирования зависимости $j/j_d = f(t)$ для соотношения параметров модели: $k_r(1) : k_r(2) : k_r(3) = 1 : 1 : 1$; $k_t(1) : k_t(2), k_t(3) = 2 : 2 : 2$; $k_{-t}(1) : k_{-t}(2) : k_{-t}(3) = 5 : 5 : 5$; $\mu_e(1) : \mu_e(2) : \mu_e(3) = 2.5 : 2.0 : 1.0$. В скобках указаны номера кривых.

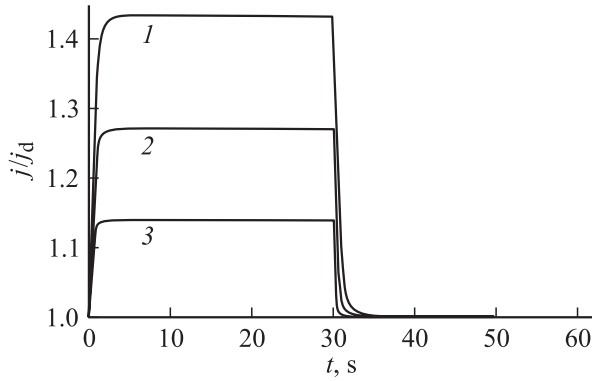


Рис. 7. Результаты численного моделирования зависимости $j/j_d = f(t)$ для соотношения параметров модели: $\mu_e (1) : \mu_e (2) : \mu_e (3) = 1 : 1 : 1$; $k_t (1) : k_t (2) : k_t (3) = 1 : 1 : 1$; $k_{-t} (1) : k_{-t} (2) : k_{-t} (3) = 3 : 3 : 3$; $k_r (1) : k_r (2) : k_r (3) = 3 : 5 : 10$. В скобках указаны номера кривых.

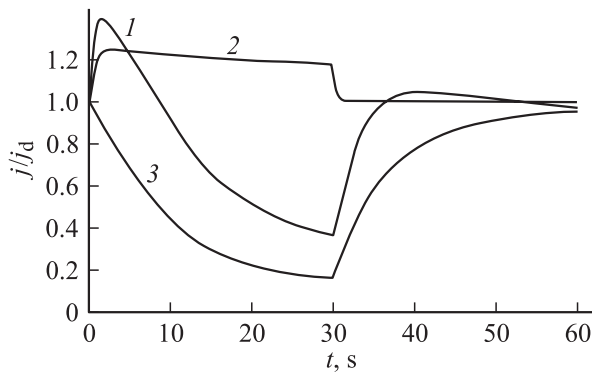


Рис. 8. Результаты численного моделирования зависимости $j/j_d = f(t)$ для соотношения параметров модели: $\mu_e (1) : \mu_e (2) : \mu_e (3) = 1 : 1 : 1$; $k_t (1) : k_t (2) : k_t (3) = 2 : 2 : 10$; $k_{-t} (1) : k_{-t} (2) : k_{-t} (3) = 0.5 : 0.5 : 0.5$; $k_r (1) : k_r (2) : k_r (3) = 3.5 : 0.8 : 3.5$. В скобках указаны номера кривых.

концентрацией n_e и подвижностью μ_e , плотность электрического тока изменяется и ее зависимость от t можно представить в виде

$$j(t) = E(t)[en_e\mu_e + \sum_i Q_i N_i \mu_i]. \quad (7)$$

В результате захвата фотогенерированных носителей заряда на ловушки в объеме пленок композитов могут появляться фотоиндуцированные дипольные моменты (p). Изменение концентрации этих диполей (n_t) может инициировать изменение напряженности электрического поля внутри рассматриваемых пленок и, согласно [16], это изменение можно представить в виде

$$E(t) = E_0 - \frac{P}{3\epsilon_0} = E_0 - \frac{pn_t(t)}{3\epsilon_0}, \quad (8)$$

где ϵ_0 — диэлектрическая постоянная, $P = pn_t$ — суммарный дипольный момент. При наличии оптического

облучения концентрации $n_e(t)$ и $n_t(t)$ описываются следующей системой кинетических уравнений:

$$\begin{cases} \frac{dn_e}{dt} = G - k_r n_e + k_{-t} n_t - k_t n_e, \\ \frac{dn_t}{dt} = k_t n_e - k_{-t} n_t, \end{cases} \quad (9)$$

где G — эффективность фотогенерации носителей заряда, k_r — константа скорости рекомбинации фотогенерированных носителей заряда, k_t — константа скорости захвата фотогенерированных носителей заряда на ловушки вблизи границ ассоциатов гетерополиядерных комплексов, k_{-t} — константа скорости освобождения носителей заряда из ловушек. Эти константы и величины p , Q_i , N_i , μ_i , μ_e в (7), (8) были параметрами численного моделирования.

Если учитывать начальные условия:

$$n_e|_{t=0} = n_t|_{t=0} = 0, \quad \frac{dn_e}{dt}|_{t \rightarrow \infty} = \frac{dn_t}{dt}|_{t \rightarrow \infty} = 0, \quad (10)$$

то можно получить решение системы кинетических уравнений (9) в виде

$$n_e = a \exp \lambda_1 t + b \exp \lambda_2 t + c, \quad (11)$$

$$n_t = \frac{1}{k_{-t}} \left[a(\lambda_1 + k_r + k_t) \exp \lambda_1 t + b(\lambda_2 + k_r + k_t) \exp \lambda_2 t - G + c(k_r + k_t) \right], \quad (12)$$

где

$$\lambda_{1,2} = \frac{1}{2} \left[-(k_r + k_{-t} + k_t) \pm \sqrt{(k_r + k_{-t} + k_t)^2 - 4k_r k_{-t}} \right], \quad (13)$$

$$a = -\frac{G}{\lambda_2 - \lambda_1} \left(\frac{\lambda_2}{k_r} + 1 \right), \quad (14)$$

$$b = \frac{G}{\lambda_2 - \lambda_1} \left(\frac{\lambda_1}{k_r} + 1 \right), \quad (15)$$

$$c = \frac{G}{k_r}. \quad (16)$$

После выключения оптического облучения ($G = 0$) концентрации n_e и n_t описываются системой кинетических уравнений, подобной (9), но для новых начальных условий:

$$n_e|_{t=0} = N_e, \quad n_t|_{t=0} = N_t, \quad (17)$$

$$\frac{dn_e}{dt}|_{t \rightarrow \infty} = \frac{dn_t}{dt}|_{t \rightarrow \infty} = 0, \quad (18)$$

где N_e и N_t — соответственно концентрации подвижных носителей заряда и захваченных на ловушки вблизи границ ассоциатов на момент выключения света.

Решение системы кинетических уравнений после выключения света имеет вид

$$n_e = a_0 \exp \lambda_1 t + b_0 \exp \lambda_2 t + c_0, \quad (19)$$

$$n_t = \frac{1}{k_{-t}} \left[a_0 (\lambda_1 + k_r + k_t) \exp \lambda_1 t + b_0 (\lambda_2 + k_r + k_t) \exp \lambda_2 t \right], \quad (20)$$

$$a_0 = \frac{1}{\lambda_2 - \lambda_1} [\lambda_2 N_e + (k_r + k_t) N_e - k_{-t} N_t], \quad (21)$$

$$b_0 = \frac{1}{\lambda_2 - \lambda_1} [-(k_r + k_t) N_e + k_{-t} N_t - \lambda_1 N_e], \quad (22)$$

$$c_0 = 0.$$

На рис. 6–8 представлены результаты численного моделирования зависимостей $j/j_d = f(t)$ после начала облучения светом в момент времени $t = 0$ и последующего выключения света в момент времени $t = 30$ с для $E_0 = U/L = 7 \cdot 10^7$ В/м при различных соотношениях между параметрами модели k_r, μ_e, k_t, k_{-t} и постоянных значениях p, Q_i, N_i, μ_i . Эти результаты подтверждают сделанное нами предположение о том, что с возрастанием дрейфовой подвижности фотогенерированных носителей заряда и в результате создания дополнительного канала транспорта при переходе от пленок композитов на основе АБИ к пленкам на основе ПЭПК увеличивается фотопроводимость (рис. 6). Последнее также должно сопровождаться уменьшением вероятности рекомбинации неравновесных носителей заряда внутри ассоциатов гетерометаллических комплексов, что и подтверждается результатами расчетов на рис. 7. В противном случае, когда в процессе облучения светом происходит накопление в объеме пленок дипольных моментов p , направленных вдоль направления силовых линий приложенного электрического поля E_0 , и при возрастании константы скорости захвата неравновесных носителей заряда на ловушки k_t , что происходит при замене матрицы ПЭПК на АБИ, вместо нормального положительного эффекта фотопроводимости может наблюдаться аномальный отрицательный эффект (рис. 8).

Вместе с тем хотелось бы отметить и недостаток предлагаемой нами феноменологической модели наблюдаемых эффектов фотопроводимости, не позволяющий ее использование для точного описания экспериментальных результатов. Этот недостаток состоит в том, что не учитываются размеры и строение ассоциатов гетерополиядерных комплексов. Именно последние два фактора могут влиять на возможность образования дипольных моментов p , соосных направлению силовых линий E_0 . Поэтому мы пока не имеем возможности указать пределы применимости предлагаемой модели по величине внешнего электрического поля. Это можно будет сделать после выяснения причин возникновения аномального отрицательного эффекта фотопроводимости в зависимости от состава, строения и размеров ассоциатов гетерополиядерных комплексов.

5. Заключение

Обнаруженный эффект отрицательной фотопроводимости пленок композитов на основе АБИ с добавками гетерополиядерных комплексов К2 и К3 может быть связан с накоплением объемного электрического заряда на ловушках вблизи границ ассоциатов комплексов. Можно предположить, что ловушки формируются концевыми группами на границах ассоциатов. Влияние таких ловушек уменьшается при переходе от комплекса К3 к комплексу К1 и при замене полимерной матрицы АБИ на ПЭПК. В последнем случае появляется дополнительный канал транспорта неравновесных дырок по карбазольным фрагментам ПЭПК. Предложенная феноменологическая модель качественно описывает полученные экспериментальные результаты. Но для уточнения природы ловушек и аномального эффекта отрицательной фотопроводимости необходимы дополнительные исследования влияния состава и строения гетерополиядерных комплексов на указанные эффекты.

Список литературы

- [1] Е.А. Александрова. ФТП, **38** (10), 1153 (2004).
- [2] B.J. Coe, N.R.M. Curati. *Comments of Inorganic Chemistry*, **25** (5–6), 147 (2004).
- [3] P. Gutlich, Y. Garcia, T. Woike. *Coordination Chem. Rev.*, **219–221**, 839 (2001).
- [4] Z.-Z. Gu, O. Sato, T. Ioda, K. Hasghimoto, A. Fujishima. *Chem. Mater.*, **9** (5), 1092 (1997).
- [5] F. Bellouard, M. Clemente-Leon, E. Coronado, J.R. Galan-Mascaros, C. Gimenez-Saiz, C.J. Gomez-Garcia, Th. Woike. *Polyhedron*, **20**, 1615 (2001).
- [6] F. Fominaya, J. Villain, P. Fournier, P. Gandit, J. Chaussy. *Phys. Rev. B*, **59** (1), 519 (1999).
- [7] J.M. Herrera, V. Marvaud, M. Verdager, J. Marrot, M. Kalisz, C. Mathoniere. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **43**, 2 (2004).
- [8] Н.А. Давиденко, В.Н. Кокозей, Д.В. Шевченко, И.И. Давиденко. *Теорет. и эксперим. химия*, **40** (1), 34 (2004).
- [9] N. Davidenko, V. Kokozay, D. Shevchenko. *Phys. Status Solidi (c)*, **1** (12), 3423 (2004).
- [10] Н.А. Давиденко, А.А. Ищенко. *Теорет. и эксперим. химия*, **38** (2), 84 (2002).
- [11] В.В. Скопенко, В.Н. Кокозей, О.Ю. Васильева, С.Р. Петрусенко. *Теорет. и эксперим. химия*, **39** (5), 265 (2003).
- [12] Э. Ливер. *Электронная спектроскопия неорганических соединений* (М., Мир, 1987).
- [13] М. Ламперт, П. Марк. *Инжекционные токи в твердых телах* (М., Мир, 1973).
- [14] V.I. Arkhipov, A.I. Rudenko. *Sol. St. Comm.*, **28**, 675 (1978).
- [15] А. Роуз. *Основы теории фотопроводимости* (М., Мир, 1963).
- [16] Ч. Киттель. *Введение в физику твердого тела* (М., Наука, 1978).

Редактор Т.А. Полянская

Unusual photoelectric properties of the polymeric composites containing heteropolynuclear complexes of transitionary metals

N.A. Davidenko, V.N. Kokozay, I.I. Davidenko, O.V. Nesterova, D.V. Shevchenko

Kiev Taras Shevchenko National University,
01033 Kiev, Ukraine

Abstract The composites based on acrylonitrilebutadienestyrene and poly-N-epoxypropylcarbazole doped with additions of heteropolynuclear complexes of Cu(II) were synthesized. Electric and photoconducting properties of films of these composites were investigated. Absorption and inner photoeffect over the visible range of light spectrum are controlled by $d-d$ -transitions of Cu(II) ions. Normal positive and anomalous negative effects of photoconductivity were registered in the investigated composites. Unusual photoelectric properties are probably caused by a capture of nonequilibrium charge carries on deep energetic traps that are close to boundaries of the associates to complexes of different structure. Formation of additional transport channel for nonequilibrium holes in the case of poly-N-epoxypropylcarbazole involves the levelling effect of the negative photoconductivity and increases the photosensitivity of the films. A phenomenological model of the photoconductivity kinetics is proposed to explain experimental results.