

Электро- и фотопроводимость полимерных композитов, содержащих гетерополиядерный Cu (II)/Mn (II) комплекс, в присутствии ионных полиметиновых красителей

© 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

Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко,
01033 Киев, Украина

* Институт органической химии Национальной академии наук Украины,
02094 Киев, Украина

⁺ Институт проблем химической физики Российской академии наук,
142432 Черноголовка, Россия

(Получена 23 мая 2006 г. Принята к печати 30 августа 2006 г.)

Исследованы электро- и фотопроводящие свойства полимерных композитов с добавками гетерополиядерного комплекса Cu (II)/Mn (II) в сравнении с ацетатом меди и оксалатом марганца. В видимой области света внутренний фотоэффект усиливается при введении в состав композитов органических полиметиновых красителей, способных к фотогенерации дырок или электронов, а также доноров или акцепторов, обеспечивающих транспорт носителей заряда в нейтральном полимерном связующем. Сделано предположение о наличии состояний для рекомбинации носителей заряда на поверхности частиц гетерополиядерного комплекса.

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

1. Введение

Для записи и воспроизведения информации представляется перспективным использование светочувствительных магнитных сред. К таким средам относятся пленки полимерных композитов (ПК) с малоразмерными частицами комплексов переходных металлов, которые обладают магнитными свойствами и способны к их изменению под воздействием света [1–11]. После поглощения света в указанных частицах должна происходить электрическая перезарядка ионов металла, что приводит к изменению магнитных характеристик среды в целом. Признаком изменения зарядового состояния является внутренний фотоэффект, проявляющийся в фотопроводящих свойствах ПК [12,13]. Для усиления фотопроводимости могут быть использованы специальные добавки различной природы, способные к поглощению света и к переносу электрона между добавкой и частицами комплексов, например, органические красители [14]. Так, например, для обеспечения фотопроводимости в видимой области пленок ПК с добавками наночастиц Fe₂O₃, CdS, ZnO, чувствительных к воздействию внешнего магнитного поля, можно использовать органические соединения с внутримолекулярным переносом заряда (СВПЗ) [15,16]. Молекулы СВПЗ поглощают свет в видимой области, являются электронейтральными, содержат в своей структуре донорные и акцепторные фрагменты и в пленках ПК способны к фотогенерации как дырок, так и электронов [14,17,18]. Кроме СВПЗ могут быть использованы и органические красители с более интенсивным поглощением света, но имеющими ионное строение молекул [14,19]. В последнем случае

катионные органические красители в пленках ПК с органическими донорами и акцепторами обеспечивают фотогенерацию дырок, а анионные красители — фотогенерацию электронов [14,20] в результате фотопереноса электронов. Однако в литературе не рассмотрен вопрос о фотопереносе электрона между органическими красителями различного ионного строения и частицами металлсодержащих соединений, находящимися в органическом полимерном связующем с дырочным или электронным типом проводимости. В частности, отсутствует информация о сравнении фотопроводящих свойств ПК с полиметиновыми красителями и добавками солей металлов или комплексных соединений. Цель настоящей работы — провести сравнительный анализ фотопроводящих свойств ПК с катионным и анионным полиметиновыми красителями в присутствии солей двухвалентной меди Cu (II), двухвалентного марганца Mn (II) и гетерополиядерного Cu (II)/Mn (II) комплекса, а также предложить механизм фотогенерации носителей заряда. Для этого была изучена возможность переноса электронов и дырок между металлсодержащими соединениями при их возбуждении светом, а также возможность переноса электронов и дырок между возбужденными молекулами красителя и металлсодержащими соединениями.

2. Образцы и методика эксперимента

Для приготовления пленок ПК использовали полимер поливинилбутираль (PVB), нейтральный к переносу электронов, и олигомер с дырочным типом проводимости поли-*N*-эпоксипропилкарбазол (PEPC). В качестве ПК с электронным типом проводимости использовали PVB с добавками трис(циклопентиламино)гекса-

[¶] E-mail: daviden@ukrpack.net

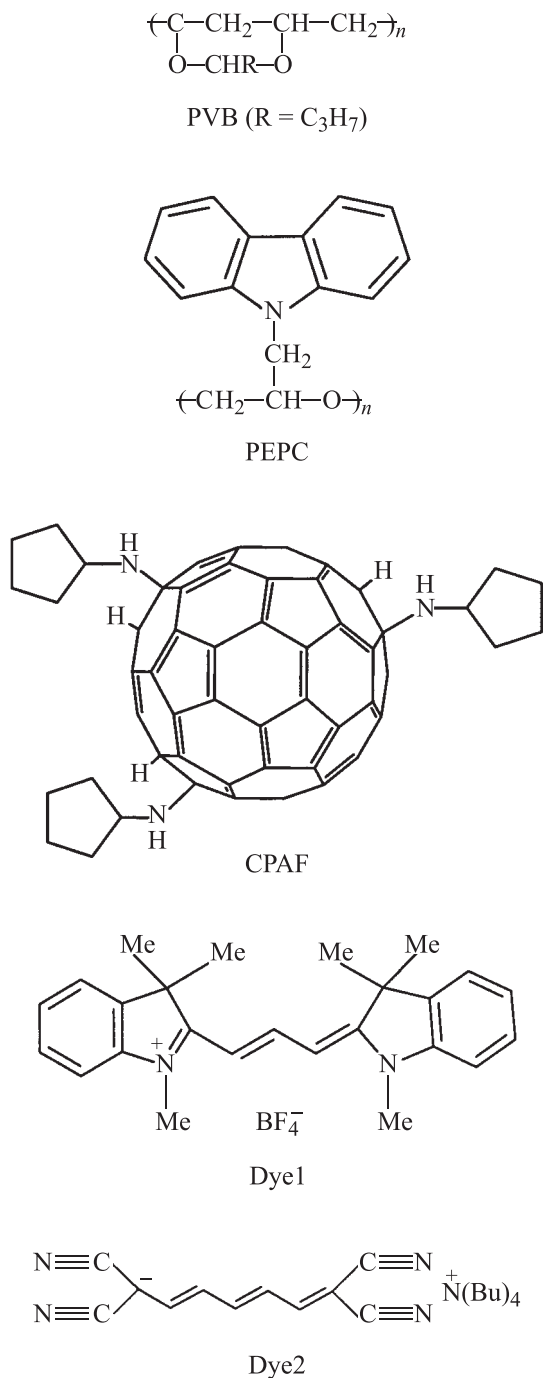


Рис. 1. Структурные формулы молекул.

гидро[60]фуллерена (CPAF) C₇₅N₃H₃₃. Фотопроводящие свойства гетерополиядерного оксалатного комплекса [Cu(en)₂][Mn₂(C₂O₄)₃] · 6H₂O (en — этилендиамин) (Comp1) [21] сравнивали с таковыми для ацетата меди Cu(CH₃COO)₂ · H₂O (Comp2) и оксалата марганца Mn(C₂O₄) · 2H₂O (Comp3). В качестве сенсibiliзирующих добавок использовали катионный (Dye1) и анионный (Dye2) полиметиновые красители [19] (рис. 1).

Образцы для исследований готовили в виде структур со свободной поверхностью (стеклянная подложка)–(пленка ПК) и сэндвич-структур (стеклянная подложка)–(электропроводящий слой SnO₂:In₂O₃)–(пленка ПК)–Ag. Методика приготовления образцов описана в [11].

Концентрация Comp1 (частицы размером < 10⁵ нм), Comp2, Comp3 и смеси Comp2 + Comp3, в которой массовые доли Comp2 и Comp3 равны, составляла 33% по массе. Концентрация Dye1 и Dye2, при которой отсутствует заметная агрегация молекул красителей [14], была взята равной 1% по массе. Толщина *L* пленок ПК составляла 3–4 мкм.

В образцах со свободной поверхностью измеряли спектры поглощения пленок ПК в диапазоне λ = 400–1000 нм. Образцы сэндвич-структуры 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 *U*, приложенного к электрическим контактам, интенсивности *I* и длины волны монохроматического света, длительности времени *t* облучения и после выключения света. В качестве источников света использовали лазеры с λ₁ = 633 и λ₂ = 532 нм. Величину плотности квазистационарного тока проводимости *j*_dst определяли как *j*_d после установления переходных процессов в результате приложения внешнего электрического напряжения. Величину максимальной плотности фототока *j*_{ph}^{max} определяли как добавку к *j*_dst в процессе облучения светом. Интенсивность света излучения лазеров, соответственно *I*₁ и *I*₂, изменяли в диапазоне 20–200 Вт/м² с помощью нейтральных светофильтров. Величину *U* изменяли в диапазоне 1–300 В. Кинетику тока регистрировали с помощью запоминающего осциллографа.

3. Экспериментальные результаты

В видимой области света спектры поглощения растворов Comp1 и Comp2 в диметилформамиде и в пленках ПК на основе PVB или PEPC идентичны и обусловлены *d*–*d*-переходами Cu (II) (λ_{max} ≈ 600–700 нм). Аналогично приготовленные образцы с Comp3 не имеют существенного поглощения в видимой области света. В спектрах поглощения растворов и пленок ПК с добавками красителей Dye1 и Dye2 наблюдаются узкие и интенсивные полосы поглощения красителей (рис. 2). Положение максимума поглощения (λ_{max} ≈ 555–565 нм) для Dye1 и Dye2 соответствует переходу S₀–S₁ в их молекулах. При замене полимерной матрицы PVB на PVB + CPAF или PEPC значения λ_{max} для Dye1 и Dye2 изменяются незначительно. Положение максимумов поглощения и полуширины полос в спектрах фотолуминесценции пленок ПК с Dye1 и Dye2 нечувствительны к добавкам металлсодержащих соединений, а положение максимума (*I*_L^{max}) в спектрах люминесценции соответствует переходу S₁–S₀ в молекулах красителей (рис. 2).

В образцах сэндвич-структур с пленками ПК на основе PVB или PEPC без добавок величина *j*_dst составляет

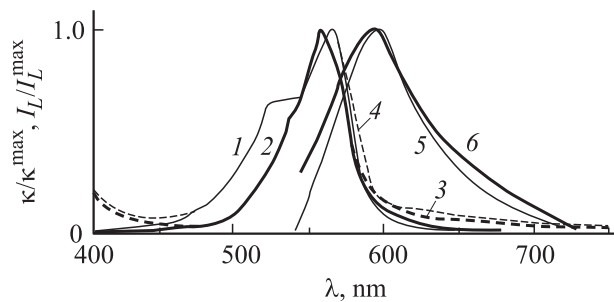


Рис. 2. Спектры поглощения пленок: 1 — PVB + Dye 1, 2 — PVB + Dye 2, 3 — PVB + Dye 2 + CPAF, 4 — PVB + Dye 1 + Comp 1, а также спектры фотолуминесценции пленок: 5 — PVB + Dye 1 + Comp 1, 6 — PVB + Dye 2 + Comp 1.

не более 10^{-8} – 10^{-6} А/м², а фототок в исследуемом диапазоне длин волн не наблюдается. В образцах с пленками PVB и добавками Comp 2, Comp 3 или смеси Comp 2 + Comp 2 величина j_d^{st} существенно увеличивается (рис. 3). Еще большее увеличение электропроводности наблюдается, если пленки ПК содержат ионные органические красители (рис. 3). В двойных логарифмических координатах графики зависимости j_d^{st} от U линейны с тангенсом угла наклона > 1 . Последнее позволяет представить указанную зависимость функцией

$$j_d^{st} \propto U^{m_d}, \quad (1)$$

используемой для анализа токов, ограниченных объемным зарядом, в полупроводниковых материалах (m_d — показатель степени, который зависит от концентрации ловушек для носителей заряда, скорости заполнения и скорости освобождения носителей из этих ловушек [22]).

В образцах с пленками PVB и добавками 1% по массе Dye 1 или Dye 2 не обнаружено влияния света на ток проводимости. Для образцов с пленками PVB + Comp 2 и PVB + Comp 2 + Comp 3 наблюдается эффект фотопроводимости при λ_1 (рис. 3), а при λ_2 он отсутствует. В образцах с пленками PVB + Comp 2 + Dye 1, PVB + Comp 2 + Dye 2 и PVB + Comp 2 + Comp 3 + Dye 1 эффект фотопроводимости наблюдается как для λ_1 , так и для λ_2 . Фотопроводящими являются также пленки PVB + Comp 3 + Dye 1, PVB + Comp 3 + Dye 2 и PVB + Comp 2 + Comp 3 + Dye 2. Однако для образцов пленок с Dye 1 эффект фотопроводимости воспроизводится после выключения и повторного включения внешнего электрического напряжения. В аналогичных образцах с Dye 2 после начала первого эксперимента с облучением светом с λ_2 происходит обесцвечивание пленок ПК, ток фотопроводимости в течение нескольких десятков секунд облучения исчезает и при повторных экспериментах не появляется. Характерное время обесцвечивания и уменьшения тока фотопроводимости пленок с Dye 2 уменьшается при увеличении I_2 . Графики зависимости j_{ph}^{max} от U линейны в двойных

логарифмических координатах (рис. 3), что позволяет представить эту зависимость аналитически в виде

$$j_{ph}^{max} \propto U^{m_{ph}}, \quad (2)$$

где m_{ph} — показатель степени > 1 (рис. 3). Графики зависимости j_{ph}^{max} от I_1 и I_2 можно аппроксимировать прямой линией в двойных логарифмических координатах с тангенсом угла наклона $m_I = 0.8$ – 0.9 . Последнее позволяет аналитически представить люкс-амперную зависимость в виде

$$j_{ph}^{max} \propto I^{m_I}, \quad (3)$$

и считать, что на фотопроводимость пленок PVB + Comp 2 + Dye 1, PVB + Comp 2 + Dye 2 и PVB + Comp 3 + Dye 1, PVB + Comp 3 + Dye 2 несущественно влияют бимолекулярная рекомбинация или захват носителей заряда на глубокие ловушки. Уменьшение тока фотопроводимости при переходе к пленкам PVB + Comp 2 + Comp 3 + Dye 1, PVB + Comp 2 + Comp 3 + Dye 2 может свидетельствовать об ухудшении условий транспорта носителей заряда,

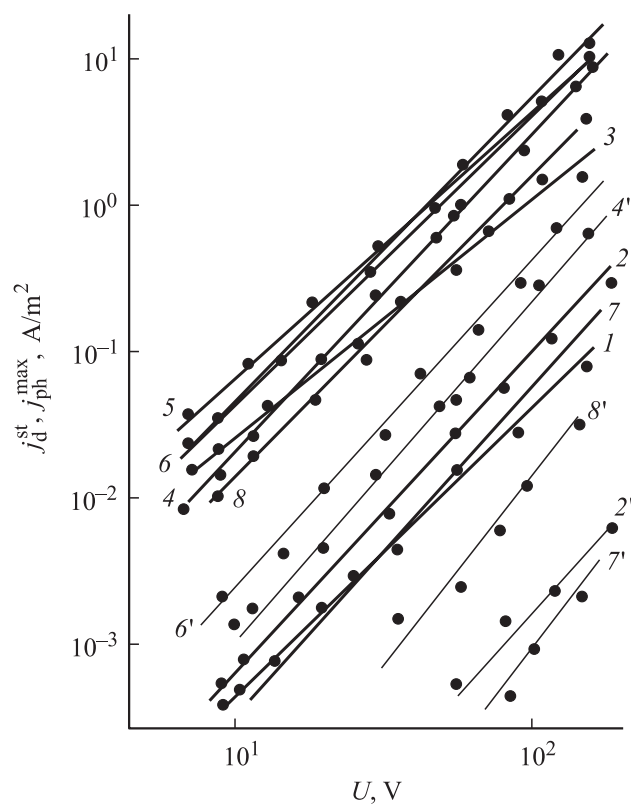


Рис. 3. Графики зависимости j_d^{st} от U (1–8) и j_{ph}^{max} от U (2', 4', 6'–8'), представленные в двойном логарифмическом масштабе, в образцах сэндвич-структуры с пленками: 1 — PVB + Comp 3; 2 и 2' — PVB + Comp 2; 3 — PVB + Comp 3 + Dye 2; 4 и 4' — PVB + Comp 3 + Dye 1; 5 — PVB + Comp 2 + Dye 2; 6 и 6' — PVB + Comp 2 + Dye 1; 7 и 7' — PVB + Comp 2 + Comp 3; 8 и 8' — PVB + Comp 2 + Comp 3 + Dye 1. $I_1 = 100$ Вт/м² (2', 7'), $I_2 = 100$ Вт/м² (4', 6', 8').

например, из-за увеличения среднего расстояния между однотипными частицами Comp 2 и Comp 3, а также из-за отсутствия переходов неравновесных носителей заряда с Comp 2 на Comp 3 и (или) с Comp 3 на Comp 2.

На рис. 4 представлены результаты измерений зависимостей j_d^{st} и j_{ph}^{max} от U в образцах с пленками ПК, содержащими Comp 1. В двойных логарифмических координатах

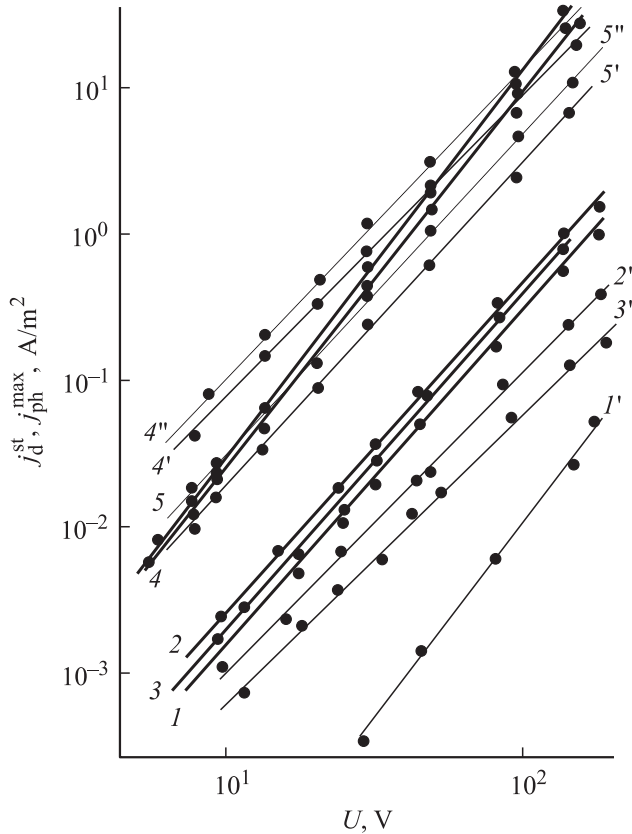


Рис. 4. Графики зависимости j_d^{st} от U (1–5) и j_{ph}^{max} от U (1'–5', 4'', 5''), представленные в двойном логарифмическом масштабе, в образцах сэндвич-структуры с пленками: 1 и 1' — PVB + Comp 1; 2 и 2' — PEPC + Comp 1; 3 и 3' — PVB + CPAF + Comp 1; 4, 4' и 4'' — PVB + Comp 1 + Dye 2; 5, 5' и 5'' — PVB + Comp 1 + Dye 1. $I_1 = 100 \text{ Вт/м}^2$ (1'–5'), $I_2 = 100 \text{ Вт/м}^2$ (4'', 5'').

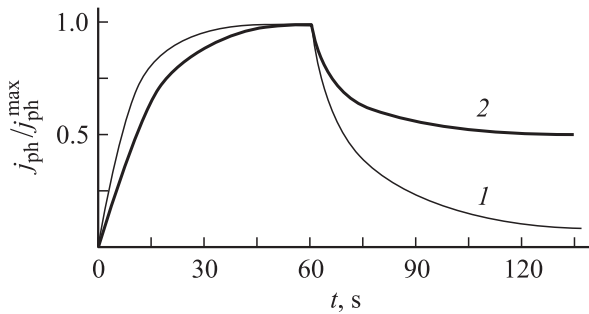


Рис. 5. Графики изменения тока проводимости в образцах сэндвич-структуры с пленками PVB + Comp 1 + Dye 1 во время и после облучения светом с λ_1 (1) и λ_2 (2). $U/L = 7 \cdot 10^7 \text{ В/м}$, $I_1 = I_2 = 100 \text{ Вт/см}^2$.

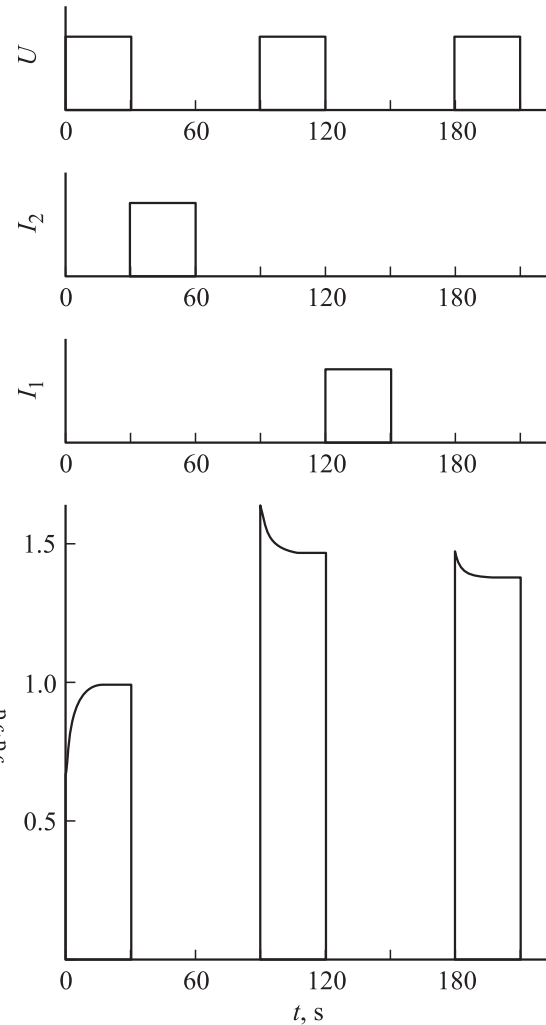


Рис. 6. Эпюры импульсов электрического напряжения, импульсов света с λ_1, λ_2 и кинетики тока проводимости $j(t)$ в образцах сэндвич-структур с пленками PVB + Comp 1 + Dye 1.

тах эти зависимости можно аппроксимировать прямыми линиями, что позволяет аналитически их представить в виде уравнений (1) и (2). Так же, как и в пленках ПК, содержащих Comp 2 или Comp 2 + Comp 3, наблюдается эффект фотопроводимости для λ_1 , но величина j_{ph}^{max} в этом случае гораздо больше. Фотопроводимость для λ_2 не наблюдается. Зависимость j_{ph}^{max} от I_1 подобна зависимости (3) с $m_f = 0.8–0.9$. Наличие в ПК доноров или акцепторов приводит к увеличению темновой и фотопроводимости (кривые 2, 2' и 3, 3' на рис. 4). Однако обнаружены существенные отличия электро- и фотопроводящих свойств пленок ПК с Comp 2, Comp 3, Comp 2 + Comp 2, Dye 1, Dye 2 по сравнению с пленками ПК, содержащими Comp 1, Dye 1, Dye 2. Эти отличия заключаются в следующем:

1) в указанном диапазоне I_1 и I_2 после облучения светом образцов с пленками PVB + Comp 1 + Dye 2 не замечено их „обесцвечивания“, а фототок наблюдается после многократных циклов облучения светом с λ_2 ;

2) обнаружена нелинейная зависимость j_{ph}^{max} от I_1 и I_2 , которая характеризуется значением $m_7 = 0.5 \pm 0.05$ в (3);

3) при облучении светом с λ_1 фототок увеличился более чем в 5 раз по сравнению с образцами на основе пленок PVB + Comp 1, но при этом оптическая плотность пленок для λ_1 возросла не более чем в 2 раза;

4) кинетика тока фотопроводимости несимметрична, и после облучения светом с λ_2 наблюдается длительное восстановление тока до значения j_d^{st} (рис. 5). Этот эффект увеличения электропроводности характерен как для пленок ПК на основе PVB + Comp 1 + Dye 1, так и для PVB + Comp 1 + Dye 2;

5) эффект увеличения электропроводности после облучения светом с λ_2 наблюдается и для образцов, в которых электрические контакты были „закорочены“ во время облучения (рис. 6). В случае облучения светом с λ_1 увеличение электропроводности существенно меньше (рис. 6).

4. Обсуждение экспериментальных результатов

Внутренний фотоэффект на λ_1 в пленках PVB с Comp 2, Comp 2 + Comp 3, Comp 1 может быть вызван образованием носителей заряда после возбуждения двухвалентных ионов меди Cu (II) в области $d-d$ -перехода и транспортом этих носителей во внешнем электрическом поле. Так как электро- и фотопроводимость пленок ПК характеризуются полупроводниковыми свойствами (близкая к квадратичной зависимость вольт-амперных характеристик), механизм образования и транспорта носителей можно представить в рамках модели фотогенерации и рекомбинации электронно-дырочной пары (ЭДП) [13,14]. При поглощении кванта света с энергией $h\nu$, соответствующей $d-d$ -переходу иона меди Cu (II), образуется возбужденное состояние для Comp 1 или Comp 2. Эти соединения, возбужденные светом, могут отдать или принять электрон от соседних невозбужденных молекул и в результате таких электронных переходов образуется ЭДП. О возможности передачи и принятия электрона свидетельствует эффект усиления фотопроводимости на λ_2 (рис. 3, рис. 4) при введении в состав ПК катионного красителя Dye 1 (который в возбужденном состоянии захватывает электрон из соседних доноров) или анионного красителя Dye 2 (который в возбужденном состоянии отдает электрон на соседний акцептор). Сенсibilизированный фотоэффект на λ_2 в пленках PVB с Comp 3 и красителями Dye 1 с Dye 2 (рис. 3) свидетельствует об обмене электронами между этими красителями и Comp 3. Так как эффект фотопроводимости отсутствует в пленках PVB с Dye 1 или Dye 2 без добавок Comp 2, Comp 3 или Comp 1, можно считать, что в пленках PVB с этими добавками после образования ЭДП носители заряда создают ток фотопроводимости в процессе переходов между

соседними молекулами металлсодержащих соединений. Однако уменьшение тока фотопроводимости в образцах с Comp 2 + Comp 3 указывают на малую вероятность переходов электронов и дырок между Comp 2 и Comp 3, разделенных полимерным связующим. Следовательно, значительное возрастание тока фотопроводимости при переходе к ПК с Comp 1 означает, что в полимерных гетерополиядерных комплексах такие электронные переходы вполне возможны, так как ионы меди и марганца близко расположены друг к другу.

Альтернативным к вышерассмотренному механизму сенсibilизации фотопроводимости может быть механизм передачи энергии возбуждения молекулами красителей Dye 1 или Dye 2 на Comp 2 или Comp 1. Так как спектры люминесценции Dye 1 и Dye 2 перекрываются со спектром поглощения ионов меди (II) в Comp 2 или Comp 1 (рис. 2), передача энергии от молекул красителей после их возбуждения светом с λ_2 может приводить к образованию носителей заряда в Comp 2 или Comp 1 без обмена электронами между органическими красителями и металлсодержащими соединениями. При этом нелинейные люкс-амперные зависимости в образцах PVB + Comp 1 + Dye 1, PVB + Comp 1 + Dye 2 могут быть пояснены механизмом триплет-триплетной аннигиляции возбужденных состояний красителей. Так как энергии состояния T_1 для Dye 1 и Dye 2 весьма близки, в этом случае ионная природа молекул красителей не имеет значения. Хотя нельзя исключить возможность такого механизма сенсibilизации, но он мало подходит для объяснения сенсibilизации фотопроводимости в пленках PVB + Comp 3 + Dye 1, PVB + Comp 3 + Dye 2, так как поглощение Comp 3 находится гораздо в более коротковолновой области, чем излучательные переходы Dye 1 и Dye 2. Кроме того, квантовый выход люминесценции Dye 1 и Dye 2 гораздо меньше 1, а при одинаковых I_1 и I_2 величина j_{ph}^{max} гораздо выше в образцах с пленками PVB + Comp 1 + Dye 1, PVB + Comp 1 + Dye 2 по сравнению с образцами PVB + Comp 2 и PVB + Comp 3 (рис. 3 и 4). Механизмом передачи энергии возбуждения от молекул красителей к Comp 1 и T-T-аннигиляцией возбужденных состояний мы не можем объяснить и эффект увеличения тока электропроводности после облучения образцов с „закороченными“ электрическими контактами (рис. 6).

Далее сформулируем наши представления о фотогенерации и транспорте носителей заряда в пленках исследованных ПК. В ПК с изотропным распределением доноров или акцепторов транспорт носителей заряда может происходить посредством прыжков дырок по донорам, а электронов — по акцепторам [14]. Увеличение плотности тока при замене полимерной матрицы PVB на PEPC связано с увеличением концентрации доноров (карбазольных фрагментов), которые образуют дополнительную зону транспорта дырок. Линейность люкс-амперных характеристик свидетельствует о том, что на транспорт носителей заряда малое влияние

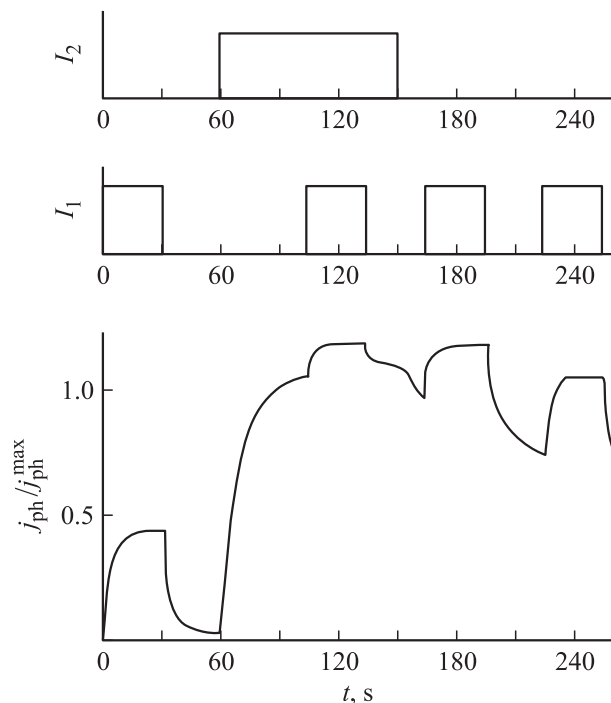


Рис. 7. Эпюры импульсов света с λ_1 , λ_2 и кинетики тока фотопроводимости в образцах сэндвич-структур с пленками PVB + Comp 1 + Dye 1.

оказывают захват носителей на глубокие ловушки и бимолекулярная рекомбинация. Однако именно последние процессы оказывают существенное влияние на эффект фотопроводимости в пленках ПК с Comp 1.

Увеличение фотопроводимости на λ_1 в пленках PVB + Comp 1 по сравнению с PVB + Comp 2 и PVB + Comp 2 + Comp 3 связано с особенностями строения полимерного комплекса Comp 1. Транспорт носителей заряда может происходить по аналогии с ПК и высокой концентрацией агрегированных молекул [17]: внутри частиц Comp 1 и между соседними частицами. Скорость движения носителей заряда внутри частиц большого размера и упорядоченной структуры гораздо больше, чем между частицами или отдельными донорными (акцепторными) молекулами, разделенными нейтральным полимерным связующим. Еще большее увеличение плотности фототока при введении CРАF в состав пленок ПК на основе PVB или при замене полимерной матрицы PVB на PEPC означает, что подвижными являются неравновесные электроны и дырки, которые между границами соседних частиц Comp 1 перемещаются в соответствующих зонах транспорта (электроны — по молекулам CРАF, а дырки — по карбазольным фрагментам PEPC) [13,14,18].

Образование неравновесных дырок и электронов в Comp 1 подтверждается сенсбилизацией фотопроводимости с λ_2 при введении в ПК красителя Dye 1 (молекулы которого способны к фотогенерации дырок) и Dye 2 (молекулы которого способны к фотогенерации

электронов). После возбуждения светом с λ_2 за время жизни возбужденных состояний красителей происходят электронные переходы между этими молекулами и границей соседней частицы Comp 1. Однако квадратичная зависимость люкс-амперных характеристик указывает на то, что после образования ЭПД не все носители заряда свободно достигают электрических контактов и часть из них претерпевает либо захват на глубокие ловушки, либо объемную рекомбинацию. В пользу того, что преобладающим является процесс бимолекулярной рекомбинации через центры рекомбинации, свидетельствуют исследования кинетики тока проводимости (рис. 7) и тока электропроводности до и после облучения светом λ_2 (рис. 6). Если бы фототок контролировался только глубокими ловушками, то после длительного облучения светом с λ_2 (когда происходит фотогенерация подвижных носителей заряда одного знака) произошло бы заполнение таких ловушек и при дополнительной подсветке с λ_1 (когда происходит фотогенерация подвижных электронов и дырок) амплитуда импульса фототока должна была бы возрасти по сравнению с амплитудой такого же импульса без облучения светом на λ_2 . Однако в эксперименте наблюдается противоположная картина (рис. 6), и она может быть пояснена влиянием центров, через которые происходит рекомбинация носителей заряда. Такие центры рекомбинации скорее всего находятся на поверхности частиц Comp 1, так как после облучения светом с λ_2 образцов с закороченными электрическими контактами происходит увеличение тока электропроводности (рис. 6) и равновесные носители заряда меньше участвуют в рекомбинации после включения внешнего электрического поля.

5. Заключение

Различия электро- и фотопроводящих свойств ПК на основе пленок с Comp 1 по сравнению с аналогичными пленками с Comp 2, Comp 3, Comp 2 + Comp 3 могут быть связаны с наличием большей плотности электронных состояний для Comp 1, имеющего полимерное строение, а также большим размером частиц последнего. Упорядочение полимерных молекул Comp 1 обеспечивает эффективный транспорт электронов и дырок внутри этих частиц. Электронные переходы между соседними частицами Comp 1, разделенными органическим полимерным связующим, происходят так же, как между соседними молекулами Comp 2 или Comp 3. Но из-за возможного сближения электронных состояний Cu (II) и Mn (II) в одной молекуле вероятность электронных переходов больше для Comp 1 по сравнению с ПК, в которых присутствуют Comp 2 и Comp 3. Введение CРАF или карбазольных фрагментов в состав ПК создает дополнительные энергетические зоны транспорта соответственно для электронов и дырок. Последнее способствует переносу носителей заряда в полимерном связующем и увеличению плотности электрического

тока. Органические красители, способные к фотогенерации электронов или дырок, обеспечивают внутренний фотоэффект благодаря возможности обмена электрона между возбужденными молекулами красителей и молекулами Comr 1, Comr 2, Comr 3. Сенсibilизированный фотоэффект в ПК с Comr 1 и органическими красителями характеризуется влиянием бимолекулярной рекомбинации через центры, которые присутствуют на поверхности его частиц. Последнее позволяет выделить новые гетерополиядерные комплексы (типа Comr 1) как специфические и отличающиеся от наночастиц известных соединений (например, Comr 2, Comr 3, Fe₂O₃, CdS, ZnO). Во втором случае влияние уровней захвата на границах наночастиц не столь значительно и люксамперная зависимость близка к линейной [16], хотя эффективность сенсibilизации фотопроводимости ПК органическими красителями и в первом, и во втором случае может быть достаточно высокой. Поэтому является допустимым предположение, что на границах гетерополиядерных комплексов (типа Comr 1) концентрация и стабилизация химических связей отличаются от таковых для второго случая. Исследование природы указанных уровней рекомбинации является предметом дальнейших исследований.

Авторы Н.Г. Спицына и А.С. Лобач выражают благодарность Российскому Фонду Фундаментальных исследований (грант № 05-03-33132) за частичную финансовую поддержку данной работы

Список литературы

- [1] V.J. Coe, N.R.M. Curati. *Comments Inorg. Chem.*, **25** (5-6), 147 (2004).
- [2] А.Л. Бучаченко. *Успехи химии*, **72** (5), 419 (2003).
- [3] А.К. Звездин, А.П. Пятаков. *УФН*, **174** (4), 465 (2004).
- [4] Ф.М. Долгушин, А.И. Яновский. *Успехи химии*, **73** (6), 563 (2004).
- [5] J.M. Herrera, V. Marvaud, M. Verdaguer, J. Marrot, M. Kalisz, C. Mathoniere. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **43**, 2 (2004).
- [6] М.В. Алфимов. *Изв. АН Сер. хим.*, (7), 1303 (2004).
- [7] S. Ohkoshi, H. Tokoro, T.E. Hozumi, Y. Zhang, K. Hashimoto, C. Mathoniere, I. Bord, G. Rombaut, M. Verelst, C. Cartier dit Moulin, F. Villain. *J. Amer. Chem. Soc.*, **128** (1), 270 (2006).
- [8] А.Л. Строюк, А.И. Крюков, С.Я. Кучмий, В.Д. Походенко. *Теорет. и эксперим. химия*, **41** (2), 67 (2005).
- [9] А.Л. Строюк, А.И. Крюков, С.Я. Кучмий, В.Д. Походенко. *Теорет. и эксперим. химия*, **41** (4), 199 (2005).
- [10] D.R. Hang, Y.F. Chen, F.F. Fang, W.I. Wang. *Phys. Rev. B*, **60** (19), 13 318 (1999).
- [11] Н.А. Давиденко, В.Н. Кокозей, И.И. Давиденко, О.В. Нестерова, Д.В. Шевченко. *ФТП*, **40** (2), 246 (2006).
- [12] D.V. Konarev, A.Y. Kovalevsky, S.S. Khasanov, G. Saito, D.V. Lopatin, A.V. Umrikhin, A. Otsuka, R.N. Lyubovskaya. *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2006** (9), 1881 (2006).
- [13] Е.Л. Александрова, М.Я. Гойхман, И.В. Подешво, В.В. Кудрявцев. *ФТП*, **39** (7), 880 (2005).

- [14] Н.А. Давиденко, А.А. Ищенко, Н.Г. Кувшинский. *Фотоника молекулярных полупроводниковых композитов на основе органических красителей* (Киев, Наук. думка, 2005).
- [15] Ю.П. Гетьманчук, И.И. Давиденко, Н.А. Давиденко, Е.В. Мокринская, Д.Д. Мысык, Р.Д. Мысык. *Теорет. и эксперим. химия*, **40** (1), 7 (2004).
- [16] Н.А. Давиденко, Ю.П. Гетьманчук, И.Н. Ицковская, Е.В. Мокринская, В.А. Павлов, Н.Г. Чуприна. *ЖПС*, **72** (6), 815 (2005).
- [17] Н.А. Давиденко, А.А. Ищенко, Л.И. Костенко, Н.Г. Кувшинский, Д.Д. Мысык, Р.Д. Мысык. *ФТП*, **38** (5), 610 (2004).
- [18] Н.Г. Кувшинский, Н.А. Давиденко, В.М. Комко. *Физика аморфных молекулярных полупроводников* (Киев, Лыбидь, 1994).
- [19] А.А. Ищенко. *Строение и спектрально-люминесцентные свойства полиметиновых красителей* (Киев, Наук. думка, 1994).
- [20] Н.А. Давиденко, Н.А. Деревянко, М.А. Заболотный, А.А. Ищенко, Н.Г. Кувшинский, С.Л. Студзинский. *Химия высоких энергий*, **39** (3), 195 (2005).
- [21] А.А. Безнищенко, И.В. Литвиненко, Я.М. Молода, В.Г. Маханькова. *Тез. 6-й Всеукр. конф. студентов и аспирантов* (Украина, Киев, 2005) ч. 7.
- [22] М. Ламперт, П. Марк. *Инжекционные токи в твердых телах* (М., Мир, 1973).

Редактор Л.В. Беляков

Conductivity and photoconductivity of polymeric composites containing heteropolynuclear complex Cu (II)/Mn (II) with ionic polymethine dyes

N.A. Davidenko, V.N. Kokozay, A.A. Ishchenko*, A.A. Beznischenko, V.G. Makhankova, N.G. Spitsina⁺, A.S. Lobach⁺, I.I. Davidenko, A.N. Popenaka

Kiev Taras Shevchenko National University, 01033 Kiev, Ukraine

* Institute of Organic Chemistry, National Academy of Science of Ukraine, 02094 Kiev, Ukraine

⁺ Institute of Chemical Physics Problems, Russian Academy of Sciences 142432 Chernogolovka, Russia

Abstract The electrical and photoconductive properties of the polymeric composites doped with the heteropolynuclear complex Cu(II)/Mn(II) are investigated in comparison with the copper acetate and manganese oxalate. Within the visible range photoconduction enhances when organic polymethine dyes photogenerating holes or electrons as well as donors or acceptors providing transport of charge carriers in neutral polymeric binder are present in the composites. The existence of the states for charge carriers recombination at the surface of the particles of the heteropolynuclear complex is supposed.