



УДК 541.14;541.49;541.64;535.5

© 2007

А. А. Безнищенко, Н. А. Давиденко, В. Н. Кокозей,
В. Г. Маханькова

**Электрические и электрооптические свойства
пленочных композитов, содержащих органический
полимер и гетерополиядерные оксалатные
Cu(II)/Mn(II) комплексы**

(Представлено академиком НАН Украины В. В. Скопенко)

The features of electric- and photoconductivity as well as the influence of an electric field on the transmission of linearly polarized light in the films of composites based on polyvinylbutyral doped with polymeric particles of the complexes Cu(II)Mn(II) with “skeleton” and “sandwich” structures are investigated. The emergent anisotropy of light absorption under the preliminary action of an electrostatic field is observed. The discovered electrooptical properties of the composites are supposed to be caused by changes of the mutual orientation of construction units of the composite under the influence of an external electric field.

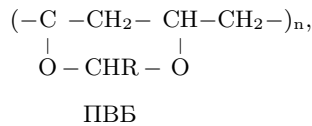
Гетерополиядерные комплексы переходных металлов обладают свойствами молекулярных магнетиков, чувствительны к электромагнитному излучению в видимом диапазоне света [1–3]. Это предполагает возможность их использования в фоточувствительных средах для оптоэлектроники. В качестве материалов, содержащих гетерополиядерные комплексы переходных металлов, изучены, например, пленочные композиты (ПК), состоящие из пленкообразующего органического полимера с добавками гетерополиядерных комплексов [4, 5]. Для управления характеристиками фоточувствительных ПК могут быть использованы внешние электрические или магнитные поля. Изменение электрических, магнитных и оптических характеристик связывают с электрической перезарядкой ионов металла под действием света, а действие внешних электрических или магнитных полей — с изменением скорости такой перезарядки [6, 7].

Однако в литературе не исследован вопрос о возможности создания на основе обсуждаемых ПК электрооптических модуляторов света в области d-d-переходов ионов металлов. По аналогии с кристаллами, содержащими комплексы ионов металлов с поляризованными дипольными моментами оптических переходов [8], можно предположить возникновение под действием электрического поля поляризации дипольных моментов комплексов металлов

в изучаемых ПК. В настоящей работе впервые обнаружено влияние внешнего постоянного электрического поля на пропускание монохроматического поляризованного света в пленках органического полимера с добавками частиц оксалатных Cu(II)/Mn(II) комплексов, содержащих в качестве одного из строительных блоков бисэтилендиаминатные комплексные катионы меди (II). Известно, что бисэтилендиаминатные комплексы меди (II) имеют плоскостное строение и характеризуется симметрией D_{4h} . Электрические дипольные переходы в соединениях с такой симметрией поляризованы. Двукратно вырожденное представление E_u определяет симметрию перехода в плоскости x, y , а невырожденное представление A_{2u} характеризует симметрию перехода вдоль оси z , т. е. перпендикулярно плоскости CuN_4 . Поэтому было сделано предположение, что достаточно сильное внешнее электрическое поле способно изменять взаимное расположение электрически заряженных частиц катион-анионной пары и при этом вызывать электрооптический эффект в области d-d-переходов ионов меди. Такое предположение было проверено экспериментально.

В качестве объектов исследования были выбраны гетерополиядерные оксалатные комплексы $[Cu(en)_2][Mn_2(C_2O_4)_3] \cdot 6H_2O$ (en — этилендиамин) (**1**) и $[Cu(Me_2en)_2][Mn_2(C_2O_4)_3] \cdot 2H_2O$ (Me_2en — N,N-диметилэтилендиамин) (**2**), имеющие различное “каркасное” (**1**) и “сэндвичевое” (**2**) строение.

Для приготовления пленок ПК использовали полимер поливинилбутираль (ПВБ), нейтральный к переносу электронов:



где R — C_3H_7 .

Электрооптические и фотопроводящие свойства **1** и **2** сравнивали с таковыми для ацетат меди $Cu(CH_3COO)_2 \cdot H_2O$ (**3**) и оксалат марганца $Mn(C_2O_4) \cdot 2H_2O$ (**4**).

Образцы для исследований готовили в виде структур со свободной поверхностью (стеклянная подложка) — (пленка ПК) и сэндвич-структур (стеклянная подложка) — (электропроводящий слой $SnO_2 : In_2O_3$) — (пленка ПК) — Ag. Методика приготовления образцов описана в [5]. Массовая концентрация **1**, **2** (частицы размером $< 10^5$ нм), **3**, **4** составляла 33%, а толщина (L) пленок ПК — 3–4 мкм.

В образцах со свободной поверхностью измеряли: спектры оптической плотности (D) в диапазоне длин волн света $\lambda = 350-900$ нм; величину $\delta I_E = (I_E - I_0)/I_0$, где I_0 и I_E — соответственно интенсивности монохроматического света, прошедшего через образец до и после наложения внешнего электрического поля. Для облучения образцов использовался как неполяризованный, так и поляризованный свет. Во втором случае образец помещался между двумя поляризаторами, для которых угол между направлением плоскости поляризации составлял 90° . Электрическое поле с напряженностью $E = 1 \cdot 10^8$ В/м в ПК создавали с помощью коронного разряда по методике, описанной в [9]. Величину δI_E определяли в зависимости от времени (t) облучения образца светом и времени после этого облучения, длины волны света. Образцы сэндвич-структуры использовали для измерений плотности тока (j) до облучения монохроматическим светом и плотности тока во время и после облучения в зависимости от электрического напряжения (U), приложенного к электрическим контактам, интенсивности (I) монохроматического света, длительности времени t облучения и после выключения света. В качестве источника света для измерений тока фотопроводимости использовали лазер с $\lambda = 633$ нм. Величину плотности (j_{dst}) квазистационарного

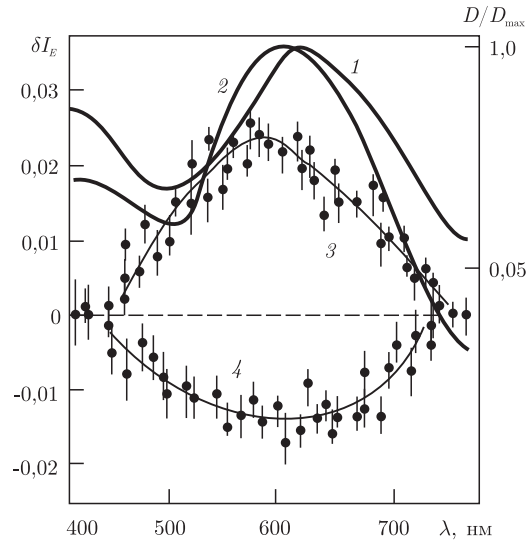


Рис. 1. Электронные спектры поглощения (1, 2), а также графики зависимости δI_E от λ (3, 4) для $E \sim 1 \cdot 10^8$ В/м в ПК с 1 (1, 3) и с 2 (2, 4)

тока проводимости определяли после установления переходных процессов в результате приложения внешнего электрического напряжения. Величину максимальной плотности фототока (j_{PHmax}) определяли как добавку к току проводимости в процессе облучения светом. Величину I 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.

В видимой области света спектры поглощения растворов 1, 2 и 3 в хлористом метиле и в пленках ПК подобны и обусловлены d-d-переходами ионов меди (II) с максимумом полосы поглощения $\lambda_{max} \approx 600\text{--}650$ нм (рис. 1). Аналогично приготовленные образцы с 4 не имеют существенного поглощения в видимой области света. В пленках ПК с 3, 4, 3+4 мы не обнаружили влияния E на пропускание как неполяризованного, так и поляризованного света. Не обнаружен такой эффект и для ПК с 1, 2 в неполяризованном свете. Однако в экспериментах с поляризованным светом интенсивность прошедшего света изменяется в ПК с 1, 2 при включении электрического поля и она восстанавливается после выключения поля (рис. 2, з). Постоянная времени изменения I_0 после включения E составляет 30–50 с, а после выключения E — 90–110 с. Для ПК с 1 и 2 изменения I_0 наблюдаются в полосе поглощения Cu^{2+} , но для этих веществ знак величины δI_E противоположен (см. рис. 1): для ПК с 1 $\delta I_E > 0$, а для ПК с 2 $\delta I_E < 0$.

Для всех образцов сэндвич-структуры, которые предварительно не были подвержены облучению светом, в исследуемом диапазоне E величина j_{dst} увеличивается с ростом E и находится в интервале $10^{-3}\text{--}10^{-1}$ А/м². Графики зависимости j_{dst} от U линейны в двойных логарифмических координатах с тангенсом угла наклона прямых 1,6–2,3. Последнее позволяет представить указанную зависимость функцией $j_{dst} \sim U^{m_d}$, используемую 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 [10]). В образцах с 3, 4, 3 + 4 не обнаружено влияние света до приложения внешнего электрического поля на ток

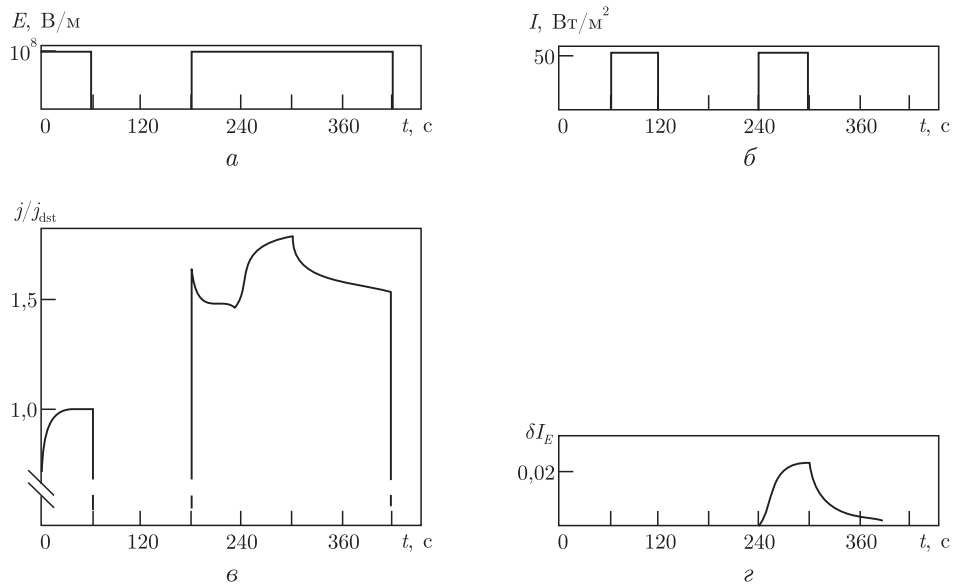


Рис. 2. Эпюры зависимостей E (а), I (б), j/j_{dst} (в), δI_E (г) от t для образца сэндвич-структуры ПК с **1**

проводимости. В образцах с **1**, **2** обнаружено увеличение тока проводимости после предварительного облучения светом (рис. 2). Причем, начальный участок кинетики тока в образцах без предварительного облучения светом отличается от такового для образцов, которые предварительно были облучены светом (рис. 2, в). Эффект увеличения тока электропроводности в образцах с **1**, **2** и электрически закороченными контактами после облучения светом нивелируется в случае выдерживания этих образцов в темноте в течение десятков минут. Этот эффект имеет реверсивный характер и воспроизводится с высокой точностью. Кроме того, для образцов с **1**, **2**, **3**, **3 + 4** наблюдается эффект фотопроводимости, заключающийся в увеличении тока проводимости во время облучения светом и его восстановлении после выключения света (рис. 2, в). Графики зависимости j_{PHmax} от U линейны в двойных логарифмических координатах, что позволяет представить эту зависимость аналитически в виде $j_{\text{PHmax}} \sim U^{m_{\text{PH}}}$, где m_{PH} — показатель степени, равный 1,7–2,4. Графики зависимости j_{PHmax} от I в ПК с **3** и **3 + 4** 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 для этих ПК в виде $j_{\text{PHmax}} \sim I^{m_I}$, и считать, что на фотопроводимость пленок ПК с **3** и **3 + 4** не существенно влияют бимолекулярная рекомбинация или захват носителей заряда на глубокие ловушки [11–13]. В образцах ПК с **1**, **2** люкс-амперные зависимости такие же, но $m_I = 0,6$ –0,8. Последнее указывает на необходимость учета процессов захвата и бимолекулярной рекомбинации носителей заряда в ПК с частицами **1**, **2**.

Таким образом, электрооптический эффект в пленках ПК с **1** и **2** не связан с фотопроводящими свойствами, а обусловлен переориентацией катионов, содержащих ионы Cu^{2+} , внутри анионных строительных блоков. Можно предположить, что для гетерополиядерных комплексов обнаруженный эффект будет увеличиваться по мере уменьшения электростатического взаимодействия между катионным и анионным строительными блоками.

Авторы выражают благодарность Л. И. Савранскому за полезное обсуждение материала статьи.

1. *Ohkoshi S., Tokoro H., Hozumi T., Zhang Y. et al.* Photoinduced Magnetization in Copper Octacyanomolybdate // *J. Amer. Chem. Soc.* – 2006. – **128**, No 1. – P. 270–277.
2. *Herrera J. M., Marvaud V., Verdaguer M. et al.* Reversible Photoinduced Magnetic Properties in the Heptanuclear Complex [MoIV(CN)₂ – CuL₆]⁸⁺: Aphotomagnetic High-Spin Molecule // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2004. – **43**, No 41. – P. 5468–5471.
3. *Coe B. J., Curati N. R. M.* Metal Complexes for Molecular Electronics and Photonics // *Com. on Inorg. Chem.* – 2004. – **25**, No 5/6, P. 147–184.
4. *Давиденко Н. А., Козозей В. Н., Нестерова О. В. и др.* Фотоэлектрические свойства полимерных композитов, содержащих гетеротриметаллические $\text{Cu}^{\text{II}}\text{Co}^{\text{III}}\text{Ni}^{\text{II}}$ и $\text{Cu}^{\text{II}}\text{Co}^{\text{III}}\text{Cd}^{\text{II}}$ комплексы // *Доп. НАН України.* – 2006. – № 1. – С. 140–146.
5. *Давиденко Н. А., Козозей В. Н., Давиденко И. И. и др.* Электро- и фотопроводимость пленочных материалов на основе гетерополиядерных Cu/Cd-комплексов и органических полимеров // *Теорет. и эксперим. химия.* – 2006. – **42**, № 2. – С. 107–112.
6. *Александрова Е. Л., Гойхман М. Я., Подешво И. В., Кудрявцев В. В.* Светочувствительные свойства и механизм фотогенерации носителей заряда в полимерных слоях, содержащих металлоорганические комплексы // *ФТП* – 2005. – **39**, № 7. – С. 880–884.
7. *Konarev D. V., Kovalevsky A. Y., Khasanov S. S. et al.* Synthesis, Crystal Structures, Magnetic Properties and Photoconductivity of C60 and C70 Complexes with Metal Dialkyldithiocarbonates M(R₂dtc)_x, where M = CuII, CuI, AgI, ZnII, CdII, HgII, MnII, NiII, and PtII; R = Me, Et, and nPr // *Europ. J. Inorganic Chem.* – 2006. – No 9. – P. 1881–1895.
8. *Вильсон Е., Дешшье Дж., Кросс Н.* Теория колебательных спектров молекул. – Москва: Изд-во иностр. лит-ры, 1960. – 287 с.
9. *Davidenko N. A., Zabolotny M. A., Ishchenko A. A.* Electronic absorption spectra of symmetric cationic dye in constant electric field // *Spectrochim. Acta. Part A.* – 2005. – **61**. – P. 213–218.
10. *Ламперт М., Марк П.* Инжекционные токи в твердых телах. – Москва: Мир, 1973. – 350 с.
11. *Поуп М., Свенберг Ч. Е.* Электронные процессы в органических кристаллах. – Москва: Мир, 1982. – 300 с.
12. *Давиденко Н. А., Деревянко Н. А., Заболотный М. А. и др.* Фотогенерация дырок и электронов в аморфных молекулярных полупроводниках с нейтральными и ионными органическими красителями // *Химия выс. энергий.* – 2005. – **39**, № 3. – С. 195–203.
13. *Давиденко Н. А., Ищенко А. А., Кувшинский Н. Г.* Фотоника молекулярных полупроводниковых композитов на основе органических красителей. – Киев: Наук. думка, 2005. – 390 с.

Киевский национальный университет
им. Тараса Шевченко

Поступило в редакцию 15.11.2006