

УДК 541.14;541.49;541.64;535.5

Фотопроводящие свойства пленок композита поливинилбутираль/гетерополиоксометаллат

Н. А. Давиденко, В. Н. Кокозей, И. И. Давиденко, Г. И. Бувайло, В. Г. Маханькова, С. Л. Студзинский

Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко
ул. Владимирская, 64/13, Киев 01601, Украина. E-mail: ndav@univ.kiev.ua

Обнаружено, что фотофизические характеристики пленочных композитов на основе поливинилбутирала с добавками частиц гетерополиоксометаллатного комплекса $(NH_4)_5\{[Cu(en)_2][PMo_8V_4O_{40}]\} \cdot 9H_2O$ имеют необычную зависимость от продолжительности облучения видимым светом, что выражается в изменении знака фототока при длительном облучении. Сделано предположение, что отрицательная фотопроводимость связана с образованием значительного объемного заряда в объеме пленки композита. Из анализа фотовольтаических характеристик сделан вывод, что объемный заряд образован неравновесными отрицательными электрическими зарядами. Предложена феноменологическая модель, которая описывает наблюдаемые эффекты.

Ключевые слова: полимерные композиты, гетерополиоксометаллатные комплексы, фотопроводимость, фотодиэлектрика, фотовольтаика, объемный заряд.

Присутствие комплексов переходных металлов, содержащих различные металлические центры, в пленках полимерных композитов (ППК) способствует возникновению или стимулированию внутреннего фотоэффекта и появлению в них фотопроводимости [1—3]. В видимой области спектра фотопроводимость таких ППК обеспечивается фотогенерацией носителей заряда и их транспортом как внутри частиц комплексов, разделенных полимерным связующим, так и между этими частицами. Последнее позволяет предлагать такие соединения в качестве структур для фотоэлектрических преобразователей солнечной энергии [4], информационных сред [5], сохранение нового фотоиндуцированного состояния в которых является определяющим для длительного хранения информации. В полупроводниковых материалах такая «память» обеспечивается наличием глубоких энергетических ловушек для неравновесных носителей заряда [6, 7]. Продолжая исследовать влияние разнометаллических комплексов на фотофизические свойства ППК, мы изучили фотопроводящие свойства ППК на основе поливинилбутирала (ПВБ) с добавками гетерополиоксометаллатного комплекса $(NH_4)_5\{[Cu(en)_2][PMo_8V_4O_{40}]\} \cdot 9H_2O$ (K1) (en — этилендиамин), который получен прямым синтезом аналогично [8].

Образцы для исследований готовили со свободной поверхностью ППК — (стеклянная подложка)/(электропроводящий слой $SnO_2 : In_2O_3$)/ППК и в виде сэндвич-структур — (стеклянная подложка)/(электропроводящий слой $SnO_2 : In_2O_3$)/ППК/Ag. Содержание K1 в ПВБ составляло 33 % мас. Методика приготовления образцов описана в работе [9]. Суспензию комплекса K1 в хлористом метиле, содержащем ПВБ, наносили на стеклянную подложку со слоем $SnO_2 : In_2O_3$, высушивали в течение 24 ч при комнатной температуре, а затем в течение 48 ч в сушильном шкафу при температуре 80 °С. Толщина (L) ППК, которую измеряли с помощью интерференционного микроскопа МИИ-4, составляла 2—3 мкм. Для приготовления Ag-электрода на поверхность ППК наносили серебряную пасту («Electrolube»), которая не требует термообработки и дает возможность получать электрические контакты на поверхности ППК, подобные нанесенным вакуумным напылением. Последнее нами было ранее проверено сравнением электрофизических характеристик образцов сэндвич-структур с электрическими контактами, приготовленными различными методами.

В образцах со свободной поверхностью с помощью спектрофотометра «Spectrum M40» измеряли спектры оптической плотности (D). В этих же образцах также

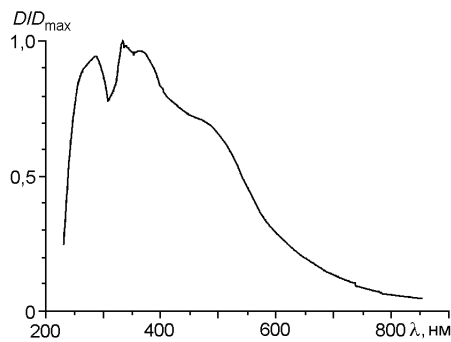


Рис. 1. Нормированный спектр оптической плотности образцов со свободной поверхностью ППК.

измеряли величину электрического потенциала (V_p) свободной поверхности ППК относительно электрода $\text{SnO}_2 : \text{In}_2\text{O}_3$ до облучения светом со стороны прозрачного электропроводящего слоя $\text{SnO}_2 : \text{In}_2\text{O}_3$, его изменение во время (t) облучения и после выключения света. Для определения фотовольтаических характеристик в образцах со свободной поверхностью ППК применяли методику измерения потенциала поверхности с помощью динамического зонда (методом Кельвина [10]). Выбор этой методики для исследований обоснован тем, что она исключает влияние на фотопроцессы в ППК контактной разности потенциала, которая возникает в образцах сэндвич-структуры с электродами из разных материалов. В качестве зонда использована Al-пластина диаметром 4 мм. Частота колебаний зонда 4 кГц. Кинетику изменения $V_p(t)$ в образцах со свободной поверхностью ППК регистрировали с использованием запоминающего осциллографа TDS1001B («Tektronix»). Для облучения образцов использовали светодиод с максимумом излучения на длине волны света 532 нм. Интенсивность света $\sim 40 \text{ Вт/м}^2$, падающего на образец в активную область зонда со стороны стеклянной подложки, обеспечивалась излучением светодиода с силой света 30 кд.

В образцах сэндвич-структуры измеряли плотность тока до облучения светом (j_d) и плотность тока во время облучения светом, а также после выключения света (j) в зависимости от электрического напряжения U , приложенного к электрическим контактам, длительности времени облучения t и после выключения света, интенсивности света I_0 , температуры T . Величину j_d определяли после включения внешнего электрического напряжения и завершения переходных процессов в образце. Рассчитывали значение j/j_d . Облучение проводили со стороны электропроводящего слоя $\text{SnO}_2 : \text{In}_2\text{O}_3$. Интенсивность света I_0 изменяли стеклянными нейтральными светофильтрами в диапазоне 5—50 Вт/м^2 . Для температурных измерений использовали термостат с оптическим

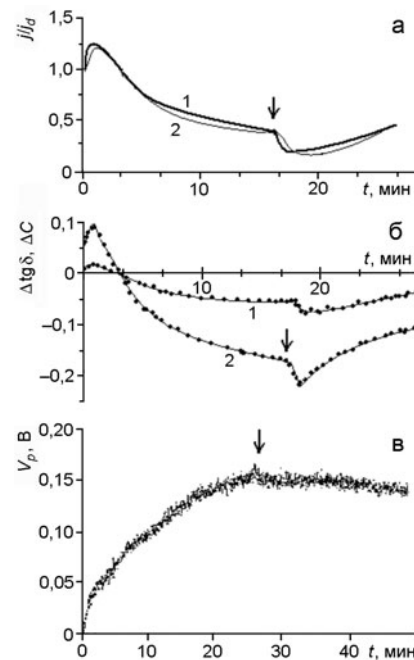


Рис. 2. *a* — Кинетика тока проводимости (I) в образце сэндвич-структуры и ее расчет по формуле (11) (2) для $I_0 = 40 \text{ Вт/м}^2$; *б* — кинетика ΔC (1) и $\Delta \text{tg } \delta$ (2) в образце сэндвич-структуры; *в* — кинетика V_p в образце со свободной поверхностью ППК. Вертикальной стрелкой отмечен момент времени выключения света.

окном, в котором температуру изменяли в диапазоне 293—370 К. В образцах сэндвич-структуры также измеряли емкость (C) и тангенс угла диэлектрических потерь ($\text{tg } \delta$) [11, 12] для частоты $f = 1 \text{ кГц}$ синусоидального переменного электрического напряжения с действующим значением 15 В без облучения и при облучении светом. Из этих измерений рассчитывали величину $\Delta C = (C_{\text{РН}} - C_0)/C_0$ и $\Delta \text{tg } \delta = (\text{tg } \delta_{\text{РН}} - \text{tg } \delta_0)/\text{tg } \delta_0$, где C_0 , $\text{tg } \delta_0$ и $C_{\text{РН}}$, $\text{tg } \delta_{\text{РН}}$ — значение емкости и тангенса угла диэлектрических потерь до включения и после включения света соответственно.

Пленки ПВБ прозрачны в видимой области спектра, а с добавками частиц комплекса К1 имеют голубую окраску. Нормированный спектр поглощения ППК с К1 представлен на рис. 1, и он подобен тому, который наблюдается для гетерополиоксометаллатных комплексов Cu-Mo-V [13].

В образцах сэндвич-структуры после включения света вначале наблюдается увеличение тока, а затем j уменьшается и становится меньше величины j_d (рис. 2, *a*, кривая 1). Время нарастания тока после включения света до своего максимального значения гораздо меньше времени его релаксации до квазистационарного значения j и времени восстановления до величины j_d после выключения света. Форма

кинетической кривой не зависит от I_0 и T . Величины j_d и j нелинейно зависят от U , и эти зависимости можно описать степенной функцией $j_d, j \sim U^m$, где $m \approx 2,5$. Такая зависимость характерна для полупроводниковых материалов, в которых протекают токи, ограниченные пространственным зарядом [14]. С увеличением T величины j_d и j возрастают, а графики зависимостей j_d и j от T можно аппроксимировать прямыми линиями в координатах $\lg j_d, \lg j$ от $1/T$. Это позволяет представить зависимости j_d и j от T в аналитическом виде $j_d, j \sim \exp(-W_a/k_B T)$, где W_a — энергия активации, k_B — постоянная Больцмана. Величина W_a одинакова для зависимостей j_d и j от T , составляет $0,30 \pm 0,03$ эВ и не зависит от t и U . Последнее указывает на то, что на проводимость ППК во всем временном диапазоне оказывают влияние энергетические центры (ловушки) одного типа. Симбатно с изменением j после включения и выключения света происходит изменение диэлектрических характеристик ППК, что проявляется в изменении C и $\text{tg } \delta$ (рис. 2, б).

В образцах со свободной поверхностью исследуемых ППК наблюдается фотовольтаический эффект (рис. 2, в). После начала облучения величина V_p нарастает и имеет положительный знак. Максимальное значение V_p , которое определяли в процессе облучения образцов светом, составляет $+(150 \pm 10)$ мВ. Релаксация V_p после выключения света происходит десятки минут и не описывается простой экспоненциальной функцией. В образцах со свободной поверхностью ППК не должно реализовываться внутреннее электрическое поле, силовые линии которого направлены перпендикулярно к поверхности пленки. Поэтому можно считать, что появление положительных электрических зарядов на свободной поверхности этих пленок при их облучении светом связано с диффузией сфотогенерированных дырок в направлении от облучаемого контакта $\text{SnO}_2 : \text{In}_2\text{O}_3$ к свободной поверхности. Диффузия носителей вызвана возникновением градиента концентрации подвижных носителей заряда, которая больше вблизи облучаемого электрода $\text{SnO}_2 : \text{In}_2\text{O}_3$. Такой диффузионный механизм фотовольтаического эффекта (эффект Дембера) характерен для фото-полупроводниковых материалов, в которых при облучении образуются разноименные носители заряда (электроны и дырки) с отличающимися подвижностями [15]. Следовательно, в исследуемых ППК фототоки определяются транспортом положительных носителей заряда (дырок), а менее подвижные отрицательные носители заряда вместе с захваченными дырками создают объемный заряд, который, по-видимому, и есть причиной эффекта отрицательной фотопроводимости. В процессе на-

копления объемного заряда внутри пленки происходит уменьшение действующего электрического поля, и скорость движения подвижных неравновесных носителей заряда уменьшается.

Для описания особенностей фотофизических свойств исследуемых ППК предложена следующая феноменологическая модель. Предполагается, что после наложения внешнего электрического поля с напряженностью $E_0 = U/L$ с течением t в образце сэндвич-структуры устанавливается внутреннее электрическое поле $E(t)$. До начала облучения j_d определяется ионной, дырочной и электронной проводимостями. В общем случае j_d можно представить суммой числа компонент частиц (i) с электрическим зарядом Q_i , концентрацией N_i , подвижностью μ_i :

$$j_d(t) = E(t) \sum_i Q_i N_i \mu_i. \quad (1)$$

Для упрощения и наглядности модельных представлений рассмотрим случай монополярной (дырочной) проводимости ППК. Основанием для этого есть уменьшение C и $\Delta \text{tg } \delta$ во времени (рис. 2, б), а также положительный знак V_p (рис. 2, в). При облучении светом происходит фотогенерация носителей с электрическим зарядом e , концентрацией n_e и подвижностью μ_e . Плотность электрического тока изменяется, и ее зависимость от t можно представить в виде

$$j(t) = E(t) \left(\sum_i Q_i N_i \mu_i + e n_e \mu_e \right). \quad (2)$$

В результате захвата сфотогенерированных носителей заряда ловушками появляются малоподвижные заряженные центры с электрическим зарядом q . Так как W_a не зависит от t и U , то можно считать, что эти центры одинаковы (моноэнергетичны). Логично предположить, что такие центры находятся в частицах комплекса К1. Изменение концентрации этих центров (n_l) инициирует изменение напряженности электрического поля в объеме ППК. Это изменение можно представить в виде

$$E(t) = E_0 - q \alpha n_l(t), \quad (3)$$

где α — коэффициент, зависящий от электрических характеристик среды, напряженности электрического поля и температуры. Концентрации $n_e(t)$ и $n_l(t)$ можно описать системой кинетических уравнений

$$\begin{aligned} dn_e/dt &= G - (k_t + k_r + k_n) n_e + k_{-l} n_l, \\ dn_l/dt &= k_l n_e - k_{-l} n_l, \end{aligned} \quad (4)$$

где G — эффективность фотогенерации носителей заряда; k_r — константа скорости рекомбинации носителей; k_t — константа скорости захвата фотогенерированных носителей заряда ловушками; k_{-t} — константа скорости освобождения носителей заряда из ловушек; k_{η} — константа скорости выхода носителей заряда на контакты. Эти константы и величины Q_i , N_i , μ_i , μ_e и α служили параметрами численного моделирования.

С учетом начальных условий:

$$\begin{aligned} n_e|_{t=0} &= n_t|_{t=0} = 0, \\ dn_e/dt(t=0) &= G, \\ dn_t/dt(t=0) &= 0, \end{aligned} \quad (5)$$

решение системы кинетических уравнений (4) можно представить в виде

$$\begin{aligned} n_e &= (G/(k_r + k_{\eta})K) \times \\ &\times \{K - (k_t + k_{-t} - k_r - k_{\eta} + K) \exp(\lambda_1 t)/2 + \\ &+ (k_t + k_{-t} - k_r - k_{\eta} - K) \exp(\lambda_2 t)/2\}, \quad (6) \\ n_t &= (Gk_t/K(k_r + k_{\eta})k_{-t}) \times \\ &\times \{K - (k_r + k_{-t} + k_t + k_{\eta} + K) \exp(\lambda_1 t)/2 + \\ &+ (k_r + k_{-t} + k_t + k_{\eta} - K) \exp(\lambda_2 t)/2\}, \quad (7) \end{aligned}$$

где $K = ((k_r + k_{\eta} + k_t + k_{-t})^2 - 4k_{-t}(k_r + k_{\eta}))^{1/2}$, $\lambda_1 = \{-(k_r + k_{\eta} + k_t + k_{-t}) + K\}/2$ и $\lambda_2 = -(k_r + k_{\eta} + k_t + k_{-t} + K)/2$.

После выключения света ($G = 0$) концентрации n_e и n_t можно описать системой кинетических уравнений, подобной уравнению (4), но для новых начальных условий:

$$\begin{aligned} n_e|_{t=0} &= N_e, \\ n_t|_{t=0} &= N_t, \end{aligned} \quad (8)$$

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

Решение системы кинетических уравнений после выключения света имеет вид

$$\begin{aligned} n_e &= \{(k_t N_e + N_t(k_r + k_{\eta} + k_t - k_{-t} + K)/2) \times \\ &\times (K + k_{-t} - k_r - k_{\eta} - k_t) \exp(\lambda_1 t) + \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} &+ (N_t(k_{-t} + K - k_r - k_{\eta} - k_t)/2 - k_t N_e) \times \\ &\times (k_{-t} - k_r - k_{\eta} - k_t - K) \exp(\lambda_2 t)\}/2k_t K, \quad (9) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} n_t &= \{(k_t N_e + N_t(k_r + k_{\eta} + k_t - k_{-t} + K)/2) \exp(\lambda_1 t) + \\ &+ (N_t(k_{-t} + K - k_r - k_{\eta} - k_t)/2 - k_t N_e) \exp(\lambda_2 t)\}/K. \quad (10) \end{aligned}$$

Если принять, что μ_i и μ_e не зависят от E , то зависимость $j/j_d(t)$ можно представить в виде

$$j/j_d(t) = (1 - \beta n_t)(1 + \gamma n_e). \quad (11)$$

На рис. 2, *a* (кривая 2) представлен результат численного моделирования зависимости $j/j_d(t)$. Для расчетов использовали экспериментальные данные (рис. 2, *a*, кривая 1). Фиттинг зависимости $j/j_d(t)$ проводили с использованием выражения (11). При этом значения величин коэффициентов γ и β , а также соответствующих констант скорости были параметрами моделирования. Расчет выполнен в предположении, что $k_r, k_t, k_{\eta} \gg k_{-t}$, $k_r + k_{\eta} > k_t$. Из начального участка кинетической кривой 1 на рис. 2, *a* в предположении, что на малых временах $n_e \gg n_t \approx 0$, и из начального участка спада кривой $j/j_d(t)$ после прекращения облучения в предположении, что на этом участке $n_t \approx N_t$, определяли значения показателя экспоненты $\lambda_2 = \{-(k_r + k_{\eta} + k_t + k_{-t}) - K\}/2$ и множителей $(k_t + k_{-t} - k_r - k_{\eta} + K)\gamma G/2K(k_t + k_{-t})$, $(1 - \beta N_t)(N_t(k_{-t} + K - k_r - k_{\eta} - k_t)/2 - k_t N_e)(k_{-t} - k_r - k_{\eta} - k_t - K)/2k_t K$. Затем из участка временной зависимости $j/j_d(t)$ перед выключением света и участка зависимости $j/j_d(t)$ на больших временах после прекращения облучения приближенно определяли значения показателя экспоненты $\lambda_1 = \{-(k_r + k_{\eta} + k_t + k_{-t}) + K\}/2$ и соответствующих сомножителей перед ней в выражении (11). Параметры λ_1 , λ_2 и величины соответствующих множителей при экспонентах дополнительно корректировали ($\lambda_1 \approx -0,001074 \text{ с}^{-1}$ и $\lambda_2 \approx -0,008075 \text{ с}^{-1}$). Как видно из рис. 2, *a*, рассчитанная зависимость $j/j_d(t)$ достаточно близка к экспериментальной. Последнее свидетельствует об адекватности предложенной феноменологической модели.

Таким образом, можно заключить, что в ППК на основе поливинилбутирала с частицами комплекса К1 реализуется отрицательная фотопроводимость по причине малой подвижности электронов и захвата ловушками фотогенерированных дырок. Образующийся объемный заряд медленно релаксирует после выключения света. Последнее может быть использовано в информационных средах, в которых память о предварительном воздействии светом сохраняется длительное время.

Література

1. *Ohkoshi S., Tokoro H., Hozumi T. et al. // J. Amer. Chem. Soc. — 2006. — 128. — P. 270—275.*
2. *Li L., Niu S.-Y., Jin J. et al. // J. Solid State Chem. — 2011. — 184. — P. 1279—1285.*
3. *Davidenko N. A., Kokozay V. N., Petrusenko S. R. et al. // J. Appl. Spectrosc. — 2013. — 80, N 5. — P. 783—785.*
4. *Davidenko N. A., Davidenko I. I., Kokozay V. N. et al. // Ibid. — 2015. — 82, N 5. — P. 750—754.*
5. *Vreshch O. V., Davidenko N. A., Dehtyarenko S. V. et al. // High Energy Chem. — 2009. — 43, N 2. — P. 133—137.*
6. *Liao M., Koide Y., Alvarez J. et al. // Phys. Rev. B. — 2008. — 78. — P. 045112—045116.*
7. *Wei P.-C., Chattopadhyay S., Yang M.-D. et al. // Phys. Rev. B. — 2010. — 81. — P. 045306—045310.*
8. *Пат. 103794 Україна, МПК G 01 G 31/00 / В. М. Кокозей, В. Г. Маханькова, М. В. Павлюк. — Оpubл. 25.11.13.*
9. *Davidenko N. A., Nikitina V. N., Shevchenko D. V. et al. // Phys. Solid State. — 2007. — 49, N 12. — P. 2151—2156.*
10. *Nonnenmacher M., O'Boyle M. P., Wickramasinghe H. K. // Appl. Phys. Lett. — 1991. — 58. — P. 2921—2923.*
11. *Blythe T., Bloor D. Electrical properties of polymers. — Cambridge, UK : Cambridge univ. press, 2005.*
12. *Аванесян В. Т., Пучков М. Ю. // Физика тверд. тела. — 2009. — 51, № 10. — С. 2052—2054.*
13. *Villabrilie P., Romanelli G., Gassa L. et al. // Appl. Catal. A. — 2007. — 324. — P. 69—76.*
14. *Lampert M., Mark P. Current injection in solids. — New-York; London : Acad. press, 1970.*
15. *Рывкин С. М. Фотоэлектрические явления в полупроводниках. — М. : Физматгиз, 1963.*

Поступила в редакцию 28 января 2016 г.

Фотопровідні властивості плівок композиту полівінілбутираль/гетерополюксометалат

М. О. Давиденко, В. М. Кокозей, І. І. Давиденко, Г. І. Бувайло, В. Г. Маханькова, С. Л. Студзинський

Київський національний університет імені Тараса Шевченка
вул. Володимирська, 64/13, Київ 01601, Україна. E-mail: ndav@univ.kiev.ua

Виявлено, що фотофізичні характеристики пліткових композитів на основі полівінілбутирально з домішками частинок гетерополюксометалатного комплексу $(NH_4)_5\{[Cu(en)_2][PMo_8V_4O_{40}]\} \cdot 9H_2O$ мають незвичайну залежність від тривалості опромінення видимим світлом, що відображається у зміні знака фотоструму при тривалому опроміненні. Зроблено припущення, що негативна фотопровідність пов'язана з утворенням значного об'ємного заряду в об'ємі плівки композиту. З аналізу фотовольтаїчних характеристик зроблено висновок, що об'ємний заряд утворено нерівноважними негативними електричними зарядами. Запропоновано феноменологічну модель, яка описує спостережувані ефекти.

Ключові слова: полімерні композити, гетерополюксометалатні комплекси, фотопровідність, фотодіелектрика, фотовольтаїка, об'ємний заряд.

Photoconducting Properties of the Films of the Composite Polyvinylbutyral/Heteropolyoxometalate

N. A. Davidenko, V. N. Kokozay, I. I. Davidenko, H. I. Buvailo, V. G. Makhankova, S. L. Studzinsky

Taras Shevchenko National University of Kyiv
Vul. Volodymyrska, 64/13, Kyiv 01601, Ukraine. E-mail: ndav@univ.kiev.ua

Unusual dependency of the photophysical characteristics of the film composites based on polyvinylbutyral doped with particles of heteropolyoxometalate $(NH_4)_5\{[Cu(en)_2][PMo_8V_4O_{40}]\} \cdot 9H_2O$ complex on time of illumination with visible light was observed. Change of sign of photocurrent under long-time illumination was registered. It was supposed that negative photoconductivity is attributed to formation of significant volume charge in the composite film. One can conclude from analysis of the photovoltaic characteristics that the volume charge is formed by non-equilibrium negative electric charges. The phenomenological model for description of the observed effects is proposed.

Key words: polymeric composite, heteropolyoxometalate complexes, photoconductivity, photodielectric effect, photovoltaic effect, volume charge.