

УДК 541.14;541.49;541.64;535.5

Фотофизические свойства пленочных композитов органических полимеров с гетерометаллическими комплексами переходных металлов (обзор)

Н. А. Давиденко, В. Н. Кокозей

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

Обобщены результаты исследований пленочных композитов органических полимеров с гетерометаллическими комплексами, которые могут быть использованы в информационных технологиях при записи, хранении и обработке оптической информации. На конкретных примерах обсуждаются фотополупроводниковые, фотовольтаические и электрооптические свойства таких материалов.

Ключевые слова: полимерные композиты, гетерометаллические комплексы, фотопроводимость, фотовольтаика, электрооптика.

Введение

Полимерные пленочные композиты (ППК) привлекают все большее внимание своей пластичностью, электро- и фотопроводимостью, чувствительностью к постоянным и переменным электрическим и магнитным полям, включая действие видимого света, а также возможностью изменения характеристик при внешних физических воздействиях. С развитием информационных технологий такие материалы стали практически основными в качестве материальных носителей (сред) для записи, хранения и отображения информации [1, 2]. Свойства и характеристики рабочих образцов на основе ППК, в отличие от кристаллических и даже аморфных полупроводниковых материалов, задаются в основном свойствами структурных единиц (молекулами), а не их упорядочением в ППК. Разработка и создание информационных сред является результатом совместной работы широкого круга специалистов в области физики и химии. Практические результаты такого сотрудничества в настоящее время представлены и используются в виде устройств для оптической записи, жидкокристаллических и органических излучающих дисплеев, сенсоров, волоконных линий передачи информации, фотоэлектрических преобразователей солнечной энергии [3—32]. Следует ожидать появления на потребительском рынке разработок молекулярной электроники и спинтроники [32, 33]. Поэтому научный и практический интерес представляют ППК, содержащие фото-, электро- и магниточувствительные структурные центры, которые и обеспечивают

информационные свойства. Такими центрами могут быть металлокомплексы [34—38], а особенно гетерометаллические комплексы (ГК). Наличие в составе ГК спиновых носителей различной природы, расположенных на близких расстояниях, создает условия для проявления новых не всегда очевидных физических эффектов. Последнее позволяет расширить множество разрешенных энергетических состояний системы для использования в информационных средах. В настоящей работе предпринята попытка обобщить результаты исследований ППК с ГК для определения потенциала их применения в информационных средах.

Фотопроводящие свойства

Гетерометаллические комплексы во многих случаях обладают магнитными свойствами и могут быть использованы в качестве молекулярных магнетиков и наноразмерных структур в информационных средах [39—45]. Одним из направлений создания информационных сред, чувствительных к воздействию внешних электромагнитных полей, является использование ППК на основе органических полимеров с добавками ГК [46—50]. Основная идея использования таких ППК состоит в том, что при фотовозбуждении происходит электрическая перезарядка магнитных центров, входящих в состав гетерометаллических комплексов, и при этом могут изменяться их магнитные и/или оптические свойства. Влияние света на свойства ППК проявляется в эффекте фотопроводимости. В общем случае фотопрово-

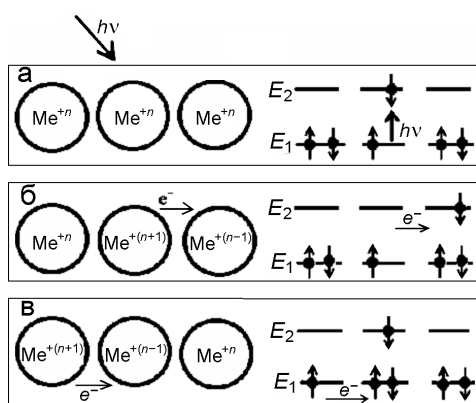
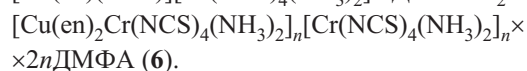
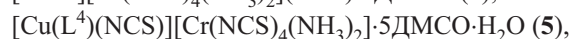
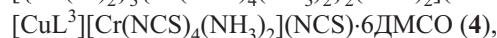
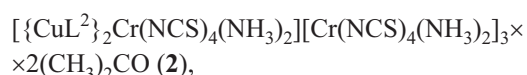


Рис. 1. Модельные представления процессов фотовозбуждения металлических центров (а), образования неравновесных электронов (б) и дырок (в).

димость ППК определяется эффективностью (квантовым выходом) фотогенерации носителей заряда (электронов и дырок) и транспортом неравновесных носителей заряда внутри таких пленок. ППК готовят из смеси жидких растворов органического полимерного связующего и комплекса. Для увеличения эффекта фотопроводимости чрезвычайно важным является возможность быстрого транспорта неравновесных носителей заряда между ними как внутри их структур, так и между такими структурами внутри полимерного связующего. Возрастание фотопроводимости ППК ранее наблюдалось в результате увеличения концентрации органических соединений, поглощающих свет и способных к переносу неравновесных носителей заряда [51—53]. По аналогии с неупорядоченными органическими полупроводниками схему фотогенерации электронов и дырок в ППК, содержащих металлические центры Me^{+n} , можно представить как переходы электронов (e^-) внутри этих центров между верхними занятыми молекулярными орбиталями (E_1) и нижними свободными молекулярными орбиталями (E_2) в результате поглощения света с энергией $h\nu$ (рис. 1, а) и между соседними центрами (рис. 1, б, в).

Очевидно, что следует учитывать возможную зависимость электро- и фотопроводящих свойств от способа приготовления ППК. К настоящему времени такие исследования частично проведены. Например, в работе [52] исследованы электропроводность и фотопроводимость ППК, содержащих частицы Cu(II)/Cr(III) в ГК различного состава и строения, получаемые в результате измельчения кристаллов или в процессе их роста в растворе с полимерным связующим. Исследованы пленки поливинилбутираля (PVB) с добавками ГК, имеющих различные ядерность и пространственное строение:



В ряду 1—6 минимальное расстояние между ближайшими металлическими центрами Cu(II) ($R(Cu)_{min}$) составляет 7,761; 7,994; 8,406; 8,966; 9,486 и 11,72 Å. Исследованы сэндвич-структуры (стеклянная подложка) — ИТО — ППК — Ag, где ИТО — электропроводящий слой $SnO_2 : In_2O_3$. Для приготовления ППК использовали диметилформамид (DMФА), в котором растворимы 1—6, и CCl_4 , в котором растворяются 1—6. Эти образцы использовали для измерений плотности тока электропроводимости j_d и фотопроводимости j_{ph} . Фотопроводимость ППК с 1—6 в видимой области увеличивается при уменьшении $R(Cu)_{min}$ и мало зависит от способа приготовления мелкодисперсных частиц при их большой концентрации. При обычных условиях приготовления ППК на основе PVB с 1—6 их фотопроводимость не отличается более чем в 10 раз. Полученные в работе [52] результаты согласуются с модельными представлениями о фотогенерации и транспорте неравновесных носителей заряда, предложенными в работах [49, 50, 53]. После возбуждения светом металлического центра Me^{+n} (в данном случае Cu^{+2}) во внешнем электрическом поле с напряженностью $E = UL$ (U — электрическое напряжение, L — толщина ППК) электронные переходы образовавшихся неравновесных носителей заряда создают ток фотопроводимости. Если между отдельными частицами ГК находится полимерное связующее с диэлектрическими свойствами (например, PVB), то неравновесные носители заряда, образовавшиеся в объеме частиц, достигают границ этих частиц и для дальнейшего передвижения должны преодолеть расстояние R_s до границы соседней частицы. На границах частиц носители заряда могут быть захвачены в энергетические ловушки [49, 54]. Накопление носителей на ловушках и увеличение R_s сопровождается возрастанием показателя степени зависимости j_{ph} от E и уменьшением тока фотопроводимости вплоть до появления эффекта отрицательной фотопроводимости [49]. Исходя из этих модельных представлений, следовало ожидать, что фотопроводимостью должны обладать такие ППК, которые характеризуются высокой подвижностью μ_c неравновесных носителей заряда внутри частиц ГК и высокой подвижностью μ_p носителей заряда между этими частицами. При этом должна возрастать

плотность фототока j_{ph} , которую обычно представляют соотношением

$$j_{ph} = qn\mu E, \quad (1)$$

где q — электрический заряд носителя тока; n — концентрация подвижных носителей тока; μ — усредненная подвижность носителей тока. Для рассматриваемого ряда ГК с увеличением $R(Cu)_{min}$ характерно увеличение влияния малоподвижных носителей заряда на электро- и фотопроводимость ППК, приготовленных разными способами [49]. Это может означать, что с увеличением $R(Cu)_{min}$ происходит уменьшение μ_c . Для анализа экспериментальных результатов рассмотрены модельные представления фотогенерации и транспорта носителей заряда в ППК, которые приготовлены различными способами и в своем составе содержат сферические частицы ГК с радиусом r . При этом величина r определяется способом приготовления ППК. Обозначим через μ_p и μ_c средние подвижности фотогенерированных носителей заряда в полимерной матрице и внутри частиц ГК соответственно. Среднюю подвижность μ носителей заряда в ППК можно представить соотношением

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

где $x_p = \phi_p^{1/3}$, $x_c = \phi_c^{1/3}$, ϕ_p и ϕ_c — объемные доли полимера и частиц ГК в композите соответственно и $\phi_p + \phi_c = 1$. Для случая 33 %-ной массовой концентрации комплекса в полимере значения эффективного объема одной молекулы ГК $v_m = 1000 \text{ \AA}^3$, найдено соответственно $x_p = 0,224$ и $x_c = 0,776$. Для упрощения численных расчетов считали, что μ_c одинакова в частицах ГК, полученных методом измельчения и из растворов. Для моделирования величины μ_p использовали представления о туннельных электронных переходах [55], что соответствует представлениям о транспорте неравновесных носителей заряда в ППК [51, 56]:

$$\mu_p \approx vR_s^2 \exp(-2R_s/\alpha), \quad (3)$$

где v — частотный фактор; α — параметр, который характеризует затухание волновой функции неравновесного электрона на границе частицы комплексного соединения. В дальнейших расчетах принято $\alpha = 2 \text{ \AA}$ [55—57]. Через μ^d и μ^s обозначим среднюю подвижность фотогенерированных носителей заряда в ППК, приготовленных соответственно методом измельчения и растворения ГК:

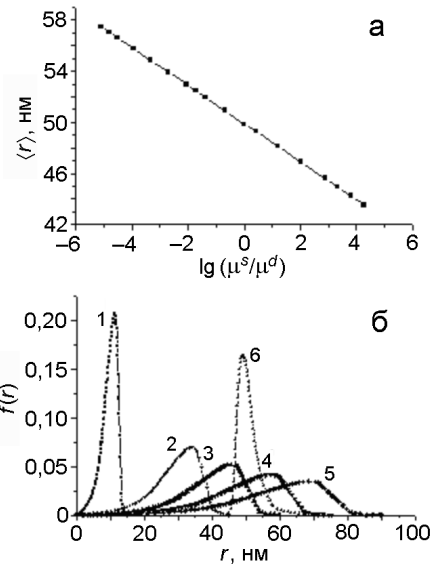


Рис. 2. Графики моделирования зависимости $\langle r \rangle$ от $\lg(\mu^s/\mu^d)$ (а) и зависимости f от r (б) для ППК с частицами ГК разного среднего размера $\langle r \rangle$ ($\langle r \rangle = 10$ нм (1), 30 нм (2), 40 нм (3), 50 нм (4), 60 нм (5), 50 нм (6)), рассчитанных в случае их образования из раствора (1—5) или в результате механического измельчения монокристаллов (6).

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

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

Средние расстояния между частицами комплекса можно рассчитать по формуле

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

где $N = \int_0^\infty f(r)dr$ — общее число частиц в единице

объема ППК; $f(r)$ — функция распределения количества частиц по их размеру. Для случая механического диспергирования частиц в качестве модельного распределения образующихся частиц по размерам принят нормально-логарифмический закон:

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

поскольку известно [58], что для многих случаев при механическом измельчении твердых веществ реализуется именно такой закон распределения со среднеквадратичным отклонением $\sigma = 3$. При описании $f(r)$ также использованы модельные распределения, выведенные из теории кристаллизации Лифшица —

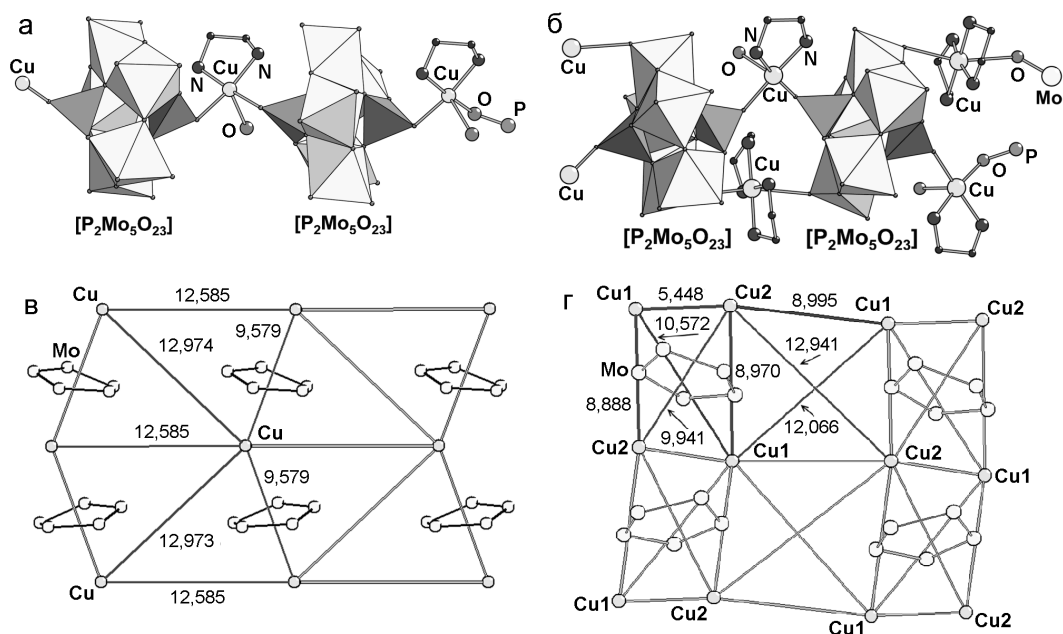


Рис. 3. Вид 1D-цепочек в молекулах комплексов **7** (а) и **8** (б) и схематическое изображение положения металлических центров в **7** (в) и **8** (г). Расстояния между соседними центрами Cu–Cu указаны в Å.

Слезова и с учетом включения в процесс кристаллизации стадии коалесценции выкристаллизовывающихся кластеров [59]. Средние радиусы $\langle r \rangle$ частиц находили из соотношения

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

где v_m — эффективный объем одной молекулы комплекса; $\langle w \rangle$ — среднее по распределению число молекул (элементарных структурных единиц) комплекса, входящих в частицы с радиусом r . Средние расстояния $\langle R_s \rangle$ между границами частиц вычисляли из соотношения

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

На рис. 2, а представлен график зависимости $\langle r \rangle$ от $\lg(\mu^s/\mu^d)$. Диапазон значений μ^s/μ^d выбран исходя из того, что в экспериментах j_{ph} отличались не более чем в 10 раз в образцах ППК, приготовленных разными способами. На рис. 2, б представлены графики моделирования зависимости $f(r)$ для ППК с частицами комплексов разного среднего размера. Из результатов моделирования следует, что увеличение j_{ph} происходит в основном из-за уменьшения средних размеров частиц ГК. Однако возможно и выполнение соотношения $\mu_p^d > \mu_p^s$. Последнее происходит, когда в процессе формирования частиц ГК из раствора на завершающих стадиях при образовании ППК может возникать распределение частиц по размерам, сме-

щенное в сторону больших величин $\langle r \rangle$, например вследствие преобладающей роли коалесценции кластеров [59, 60]. Кроме способа приготовления ППК, на их фотопроводящие свойства значительное влияние оказывает и структурная жесткость фрагментов ГК. Рассмотрим это на примере PVB с добавками близких по составу соединений Cu(II)/Mo(VI) на основе аниона Страндберга [61]. Полиоксометаллаты представляют собой преимущественно анионные кластеры, которые могут связывать большинство катионов переходных металлов, образуя таким образом семейство гибридных материалов. Вариабельность их топологий позволяет применять данные соединения в различных областях — от катализа и медицины до сенсоров [62, 63]. Обобщенностью диамагнитных полиоксометаллатов является их способность инкапсулировать магнитные кластеры, что привлекательно для использования при конструировании фотопроводящих материалов. Например, ГК $(\text{NH}_4)_{2n}\{[\text{Cu}(\text{en})_2][\text{Cu}(\text{en})(\text{H}_2\text{O})][\text{P}_2\text{Mo}_5\text{O}_{23}]\}_n \cdot 3n\text{H}_2\text{O}$ (**7**) и $(\text{NH}_4)_{4n}\{[\text{Cu}(\text{en})(\text{H}_2\text{O})][\text{P}_2\text{Mo}_5\text{O}_{23}]\}_n \cdot 3,5n\text{H}_2\text{O}$ (**8**) (en — этилендиамин), полученные по методике [64], в ППК на основе PVB проявляют фотопроводящие свойства, которые зависят от особенностей их молекулярного строения. В **7** и **8** полиоксометаллатные анионы связаны комплексными фрагментами $[\text{Cu}(\text{en})_2]$, образуя подобные по строению 1D-цепочки. Основным отличием между ними является наличие дополнительного связывания фрагментов $[\text{P}_2\text{Mo}_5\text{O}_{23}]$ мостиками $[\text{Cu}(\text{en})_2]$ в случае **8**. Резуль-

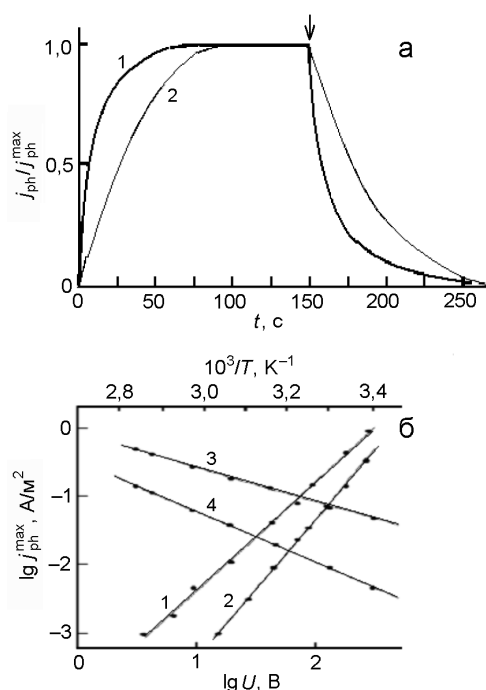


Рис. 4. *a* — Графики изменения фототока после включения и выключения света в образцах с частицами **7** (1) и **8** (2); момент выключения света указан стрелкой; *б* — графики зависимости $\lg j_{ph}^{max}$ от $\lg U$ (1, 2) для $T = 293$ К и зависимости $\lg j_{ph}^{max}$ от T^{-1} (3, 4) для $U = 50$ В в ППК с частицами **7** (1, 3) и **8** (2, 4).

татом такого дополнительного связывания является увеличение жесткости цепочек комплекса **8** (рис. 3, *a*, *б*). Значения расстояний между соседними металлическими центрами Cu–Cu вдоль цепочек и между ними приведены на рис. 3, *в*, *г*. Пленки ППК имеют голубой цвет, который соответствует цвету исходных соединений и определяется $d-d$ -переходами в Cu(II) [65], а ИК-спектры комплексов **7** и **8** типичны для соединений, содержащих анион Страндберга [66]. В образцах сэндвич-структуры с **7** величина j_d и j_{ph} в несколько раз больше, чем в образцах с **8**, причем для образцов с **7** время нарастания фототока до квазистационарного значения j_{ph}^{max} в 2–3 раза меньше, чем в образцах с **8** (рис. 4, *a*). Основные экспериментальные результаты описаны зависимостью

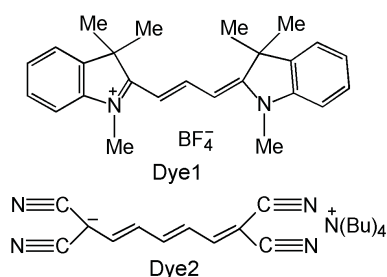
$$j_{ph}^{max} \approx IU^m \exp(-W_a/k_B T), \quad (10)$$

где m — показатель степени вольт-амперной характеристики; W_a — энергия активации фототока; k_B — постоянная Больцмана. Однако величина j_{ph}^{max} больше в образцах с **7** по сравнению с **8** (рис. 4, *б*). В

образцах с **7** и **8** также отличаются значения m и W_a : для ППК с **7** $m = 1,4 \pm 0,1$, $W_a = 0,40 \pm 0,02$ эВ, а с **8** $m = 2,0 \pm 0,1$, $W_a = 0,75 \pm 0,02$ эВ. Так как метод приготовления образцов одинаков, а расстояния между соседними металлическими центрами в молекулах **7** и **8** также практически одинаковы (рис. 3), то сделано предположение, что на первой стадии фотогенерации носителей заряда после возбуждения светом ионов Cu(II) происходят переходы электронов между возбужденными ионами Cu(II) и соседними металлическими центрами, вероятность которых одинакова для **7** и **8**. Допущено, что увеличение j_{ph}^{max} , уменьшение величины времени фотоотклика и уменьшение W_a при переходе от образцов с **8** к образцам с **7** связано с улучшением условий транспорта неравновесных носителей заряда в частицах **7** по сравнению с **8**. Цепочки полимерной структуры **7** более гибкие по сравнению с **8** из-за наличия у последних дополнительного связывающего фрагмента $[Cu(en)_2]$ между полиоксометаллатными фрагментами (рис. 3), и это может быть основной причиной возрастания фотопроводимости при переходе от ППК с **8** к ППК с **7**. При транспорте неравновесных носителей менее жесткая структура **7** как бы «подстраивается» для улучшения переноса электронов между соседними металлическими центрами. С другой стороны, более гибкая структура молекул **7**, по которым происходит транспорт неравновесных носителей, должна иметь более плотный спектр колебательных состояний. Поэтому туннельные переходы неравновесных носителей заряда между соседними металлическими центрами в ППК должны быть более вероятны и, следовательно, подвижность таких носителей должна быть больше при уменьшении структурной жесткости молекул частиц ГК.

В соответствии с модельными представлениями фотогенерации и транспорта носителей заряда в ППК (рис. 1) возможны и случаи, когда поглощение света связано не только с ионами металла в составе ГК, но и с окрашенными центрами иной природы, например органическими красителями. Последний случай особо интересен ввиду возможности расширения спектральной чувствительности фотопроводящих ППК. Кроме того, правомерен вопрос, имеет ли значение нахождение центров Me^{+n} в составе сложных ГК или высокая фотопроводимость может быть обеспечена смесью соединений, содержащих различные металлические центры. Поэтому в работе [67] исследованы электро- и фотопроводящие свойства ППК с добавками комплекса Cu(II)/Mn(II) в сравнении с ацетатом меди и оксалатом марганца, а также их смесью. Установлено, что в видимой области спектра внутренний фотоэффект усиливается при введении в состав ППК органических полиме-

тиновых красителей, способных к фотогенерации дырок или электронов, а также доноров или акцепторов, обеспечивающих транспорт носителей заряда в нейтральном полимерном связующем. Эти исследования проведены для ППК как на основе PVB, так и олигомера с дырочным типом проводимости поли-N-эпоксипропилкарбазола (РЕРС). В качестве ППК с электронным типом проводимости использовали PVB с добавками *tris*(циклопентиламино)гексагидро[60]фуллерена $C_{75}N_3H_{33}$ (CРАF). Фотопроводящие свойства гетерополиядерного оксалатного комплекса $[Cu(en)_2][Mn_2(C_2O_4)_3] \cdot 6H_2O$ (en — этилендиамин) (**9**) в работе [67] сравнивали с таковыми для ацетата меди $Cu(CH_3COO)_2 \cdot H_2O$ (**10**) и оксалата марганца $Mn(C_2O_4) \cdot 2H_2O$ (**11**). В качестве сенсibiliзирующих добавок использовали катионный (Dye1) и анионный (Dye2) полиметиновые красители [68]:



Образцы для исследований готовили в виде сэндвич-структур, а концентрации **9** (частицы размером $<10^5$ нм), **10**, **11** и смеси **10** + **11** составляют 33 % по отношению к массе полимера. Концентрация Dye1 и Dye2, при которой отсутствует заметная агрегация молекул красителей, взята равной 1 % мас. Сформулированы основные результаты и представления о фотогенерации и транспорте носителей заряда в исследованных ППК. В ППК с изотропным распределением доноров или акцепторов транспорт носителей заряда может происходить посредством переходов дырок по донорам, а электронов — по акцепторам. Увеличение плотности тока при замене полимерной матрицы PVB на РЕРС связывается с увеличением концентрации доноров (карбазольных фрагментов), которые образуют дополнительную зону транспорта дырок. Обнаруженное увеличение тока в пленках PVB + **9**, по сравнению с PVB + **10** и PVB + **10** + **11**, связано с особенностями строения полимерного комплекса **9**. Транспорт носителей заряда может происходить по аналогии с ППК с высокой концентрацией агрегированных молекул [69, 70]: внутри частиц **9** и между соседними частицами. Скорость движения носителей заряда внутри частиц большого размера и упорядоченной структуры гораздо больше, чем между частицами или отдельными донорными (акцепторными) молеку-

лами, разделенными нейтральным полимерным связующим. Еще большее увеличение плотности фототока при введении CРАF в состав ППК на основе PVB или при замене полимерной матрицы PVB на РЕРС означает, что подвижными являются неравновесные электроны и дырки, которые между границами соседних частиц **9** перемещаются в соответствующих зонах транспорта (электроны — по молекулам CРАF, а дырки — по карбазольным фрагментам РЕРС). Образование неравновесных дырок и электронов в **9** подтверждается сенсibiliзацией фотопроводимости при введении в ППК красителя Dye1 (молекулы которого способны к фотогенерации дырок) и Dye2 (молекулы которого способны к фотогенерации электронов). После возбуждения светом красителей за время жизни их возбужденных состояний происходят электронные переходы между ними и соседней частицей **9**. Однако квадратичная зависимость люкс-амперных характеристик указывает на то, что после образования носителей заряда не все они свободно достигают электрических контактов и часть из них претерпевает либо захват на глубокие ловушки, либо объемную рекомбинацию.

Различия электро- и фотопроводящих свойств ППК с **9** по сравнению с **10** и **10** + **11** могут быть связаны с наличием большей плотности электронных состояний для **9**, имеющего полимерное строение, а также большим размером частиц последнего. Упорядочение полимерных молекул **9** обеспечивает эффективный транспорт электронов и дырок внутри таких частиц. Электронные переходы между соседними частицами **9**, разделенными органическим полимерным связующим, происходят так же, как между соседними молекулами **10** или **11**. Но из-за возможного сближения электронных состояний Cu(II) и Mn(II) в одной молекуле вероятность электронных переходов больше для **9** по сравнению с ППК, в которых присутствуют **10** и **11**. Введение CРАF или карбазольных фрагментов в состав ППК создает дополнительные энергетические зоны транспорта соответственно для электронов и дырок. Последнее способствует переносу носителей заряда в полимерном связующем и увеличению j_{ph} . Органические красители, способные к фотогенерации электронов или дырок, обеспечивают внутренний фотоэффект благодаря возможности обмена электрона между возбужденными молекулами красителей и молекулами **9**, **10**, **11**. Сенсibiliзированный фотоэффект в ППК с **9** и красителями характеризуется влиянием бимолекулярной рекомбинации через центры, которые присутствуют на поверхности его частиц ГК. Это позволяет выделить ГК (типа **9**) как специфические и отличающиеся от наночастиц известных соединений

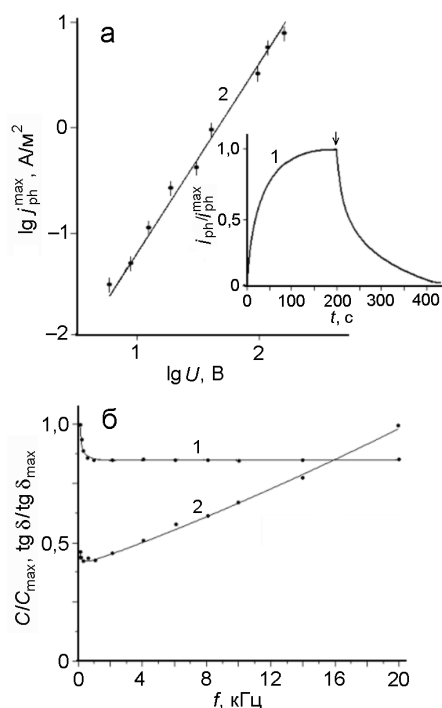


Рис. 5. *а* — Графики изменения фототока (I , стрелкой отмечен момент выключения света) и зависимости j_{ph}^{max} от $\lg U$ (2) в образцах ППК, содержащих 33 % мас. **12**; *б* — графики зависимости C/C_{max} от f (1) и $\text{tg } \delta/\text{tg } \delta_{max}$ от f (2) в образцах ППК, содержащих 33 % мас. **12**.

(например, **10**, Fe_2O_3 , CdS , ZnO и т. п.) [71]. Во втором случае влияние уровней захвата на границах наночастиц не столь значительно и люкс-амперная зависимость близка к линейной [72], хотя эффективность сенсibilизации фотопроводимости ППК органическими красителями и в первом, и во втором случае может быть достаточно высокой.

О влиянии энергетических ловушек на транспорт неравновесных носителей заряда в ППК с ГК свидетельствуют многочисленные экспериментальные данные. Например, в работе [73] исследованы оптические, фотопроводящие и диэлектрические свойства ППК на основе PVB с добавками разнометаллического Mn(III)/Cu(II) комплекса $[\text{Cu}_3\text{Mn(L)}_4(\text{CH}_3\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_3]\text{Br}$ (H_2L — продукт конденсации салицилового альдегида и моноэтаноламина) (**12**). Обнаружена высокая фотопроводимость полученных ППК в области поглощения комплекса, но малая скорость нарастания и релаксации фототока (рис. 5, *а*). С увеличением частоты f синусоидального переменного напряжения в образцах сэндвич-структуры происходит незначительное уменьшение емкости C , но тангенс диэлектрических потерь $\text{tg } \delta$ существенно возрастает (рис. 5, *б*). Последнее может означать, что в электро- и фотопроводимости участ-

вуют носители заряда с малой подвижностью. Большое значение постоянной времени нарастания и релаксации фототока объясняется низкой скоростью дрейфа носителей заряда в рассматриваемых ППК, на что указывает и возрастание $\text{tg } \delta$ при увеличении f . Вероятно, с увеличением f подвижные носители заряда не успевают отслеживать изменение направления силовых линий электрического поля. Однако достаточно высокие значения j_{ph} позволяют считать, что, несмотря на медленный транспорт, фотогенерация носителей заряда в ППК с **12** является достаточно эффективной. Последнее может быть связано не только с низкой вероятностью захвата носителей на энергетические ловушки (или с малой их концентрацией), но и с невысокой вероятностью рекомбинации.

Как продолжение изучения влияния энергетических ловушек на фотоэлектрические свойства ППК с ГК рассмотрим результаты исследований [74, 75] фотопроводящих свойств PVB с добавками разнометаллических комплексов ванадия $(\text{H}_3\text{O})_2(\text{H}_2\text{en})[\text{Cu(en)}_2(\text{H}_2\text{O})_2][\text{V}_{10}\text{O}_{28}] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (**13**), $(\text{NH}_4)_2[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]_2[\text{V}_{10}\text{O}_{28}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**14**), $(\text{H}_3\text{O})_2[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_5(\beta\text{-HAla})]_2[\text{V}_{10}\text{O}_{28}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**15**) (en — этилендиамин; $\beta\text{-HAla}$ — 2-аминопропановая кислота). Комплексы ванадия постоянно привлекают внимание исследователей своими биологическими и каталитическими свойствами [76, 77]. В исследованных ППК обнаружено необычное возрастание энергии активации j_{ph} при увеличении напряженности внешнего электрического поля. Для пояснения температурной зависимости фотопроводимости рассмотрены возможности влияния E на рекомбинацию и разделение неравновесных зарядовых пар. Пленки PVB прозрачны в видимой области спектра, а с добавками частиц комплексов **13**—**15** имеют желто-коричневую окраску, которая не зависит от природы второго металла, так как поглощение видимого света обусловлено фотовозбуждением металлических центров декаванадатного аниона $[\text{V}_{10}\text{O}_{28}]^{6-}$. В этих образцах графики зависимости j_{ph} от U линейны в двойных логарифмических координатах с тангенсом угла наклона прямых ~ 2 , что характерно для фотополупроводниковых материалов [78, 79]. При этом для образцов с **14**, **15** величина j_{ph} практически одинакова. С увеличением температуры j_{ph} возрастает, а графики зависимости j_{ph} от T можно аппроксимировать прямыми линиями в координатах $\lg j_{ph}(1/T)$. Это позволяет представить зависимость j_{ph} от T в аналитическом виде (уравнение (10)). На рис. 6 точками представлены результаты измерений зависимости W_a от U для образцов с **13** и **15**. Как видно, величина W_a возрастает с ростом U . В соответствии с принятыми представлениями (рис. 1) на первой

стадии фотогенерации при возбуждении светом металлических центров ванадия в декаванадатном анионе $[V_{10}O_{28}]^{6-}$ происходит перенос электронов между возбужденными и аналогичными, но невозбужденными центрами, что приводит к образованию неравновесных зарядовых пар. Во внешнем электрическом поле неравновесные зарядовые пары диссоциируют в результате переходов носителей заряда между соседними металлическими центрами ванадия, вследствие чего появляется фототок. Процессом, конкурирующим с диссоциацией, является рекомбинация геминальных зарядовых пар, которая происходит в результате возвращения носителей заряда в металлические центры, из которых они вышли после возбуждения светом. Разделение и рекомбинация геминальных зарядовых пар происходит с преодолением потенциальных энергетических барьеров, которые для этих процессов могут быть разными из-за структурных особенностей **13**—**15**, а именно несферического строения анионов $[V_{10}O_{28}]^{6-}$ и различного координационного окружения второго металла. При этом преодоление барьеров может происходить как по туннельному, так и по активационному механизмам. В процессе транспорта носители тока могут быть захвачены на энергетические ловушки. Такими ловушками могут быть декаванадатные анионы $[V_{10}O_{28}]^{6-}$, которые присутствуют в **13**—**15**. Возрастание W_a с увеличением U реализуется на практике в системах с так называемой замороженной фотопроводимостью [80, 81]. Последнее происходит тогда, когда достаточно высокий потенциальный барьер для рекомбинации фотогенерированных неравновесных носителей заряда нивелируется внешним электрическим полем, а именно рекомбинация зарядов в системе сильно ускоряется и «замороженная» фотопроводимость разрушается. Фотопроводимость в таких системах характеризуется эффективной энергией активации, которая увеличивается с ростом напряженности внешнего электрического поля.

В работах [74, 75] развиты ранее принятые модельные представления об особенностях фотопроводимости ППК при увеличении E с учетом возможности различия величины энергетического барьера для рекомбинации и разделения носителей заряда в неравновесных зарядовых парах. Для разделения или аннигиляции зарядовой пары носитель заряда должен преодолеть соответствующий энергетический барьер и далее либо уйти от центра рекомбинации, либо вернуться в центр рекомбинации (он же центр фотогенерации). Нельзя также исключить возможность влияния внешнего электрического поля на величину и форму этих барьеров, так как неравновесные носители заряда в **13**—**15** взаимо-

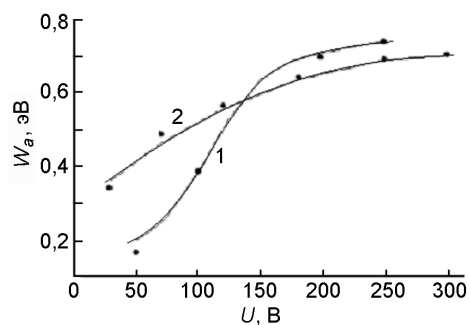


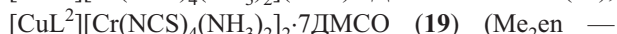
Рис. 6. Экспериментальные (точки) и рассчитанные (сплошные линии) зависимости W_a от U для ППК с **13** (1) и **15** (2).

действуют не только с противоположными зарядами, которые остались в центрах фотогенерации, но и с электрически заряженными катионами, содержащими второй металл. Конкуренция процессов аннигиляции и разделения неравновесных зарядовых пар может быть причиной сложной температурной зависимости фототока. Для сложных физико-химических процессов, состоящих из нескольких стадий или характеризующихся полихроматичностью кинетики, энергия активации W_a , как правило, — эффективная величина, представляющая собой алгебраическую сумму энергий активации отдельных стадий, влияющих на скорость суммарного процесса [82—84]. Поэтому в общем случае W_a может быть положительной, равной нулю и даже отрицательной [82—86]. Кроме того, сложный вид выражения для эффективной величины энергии активации может быть связан с неаррениусовским характером температурной зависимости скорости отдельных стадий, включая случаи одновременного протекания в системе нескольких различных параллельных процессов или всего процесса в целом [86].

Исходя из таких предположений, предложена математическая модель зависимости W_a от U , результаты которой представлены на рис. 6. Обнаруженное увеличение W_a с ростом электрического напряжения в исследуемых ППК является не совсем обычным. Так как этот эффект наблюдается для ППК со всеми исследованными комплексами, то можно считать, что он вызван присутствием декаванадатных анионов $[V_{10}O_{28}]^{6-}$. Наилучшее соответствие экспериментальных и расчетных зависимостей W_a от U достигается при условии, что не только энергетический барьер для рекомбинации больше барьера для разделения зарядовых пар, но и скорости протекания этих процессов имеют такое же соотношение. Также отметим, что совпадение экспериментальных и расчетных данных (рис. 6) достигается при большей разнице констант скоростей рекомбинации и разделения зарядовых пар в случае **15**, чем в случае **13**.

Последнее указывает на то, что природа второго металла и его координационное окружение также оказывают влияние на рассматриваемые процессы.

В работе [87] исследованы температурные характеристики токов электро- и фотопроводимости ППК на основе PVB с добавками катионно-анионных Cu(II)/Cr(III) комплексов:



диметилэтилендиамин). Комплексы Cu(II)/Cr(III) проявляют магнитные [88—90] и фотополупроводниковые свойства, что важно для возможности их практического применения. Соединения 16—19 имеют подобное строение, но отличаются расстояниями между ближайшими металлическими центрами. Отметим основные особенности электро- и фотопроводимости исследованных ППК.

1. Очень малые значения m в уравнении (10), которые не намного превышают 1, что плохо согласуется с представлениями о влиянии объемного заряда на электро- и фотопроводимость [72].

2. Достаточно большие (>1 эВ) значения W_a в уравнении (10), что не характерно для ППК с добавками органических красителей [70] или наночастиц неорганических полупроводников [71]. В последних случаях энергия активации электро- и фотопроводимости близка к 0,1 эВ и характеризует наличие мелких ловушек для носителей заряда на границе раздела частица — электронейтральное полимерное связующее.

3. Слабая зависимость W_a от U , что не характерно для ППК со специально введенными добавками, обеспечивающими внутренний фотоэффект ППК в области поглощения этих добавок. Зачастую с ростом U происходит уменьшение W_a , что поясняется эффектом Пула — Френкеля или Онзагера [56], или увеличением W_a [74, 75].

4. Введение в ППК акцепторных добавок фуллерена C_{60} приводит к увеличению тока электро- и фотопроводимости, но несущественно влияет на энергию активации этих токов.

Указанные особенности температурных характеристик исследуемых ППК пояснены наличием глубоких энергетических ловушек для носителей заряда на границах раздела частица ГК — полимерное связующее [91, 92]. Накопление носителей заряда на ловушках сопровождается уменьшением тока фотопроводимости вплоть до появления эффекта отрицательной фотопроводимости, который будет рассмотрен ниже. Исходя из таких модельных представлений, следует ожидать, что величина $j_{\text{ph}}^{\text{max}}$ будет уменьшаться при накоплении носителей заряда

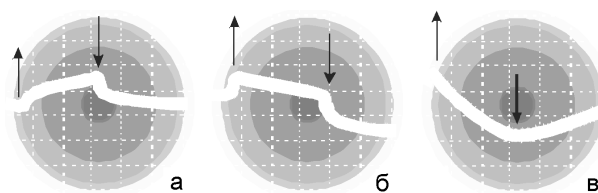
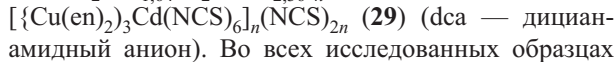
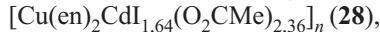
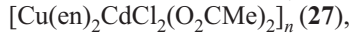
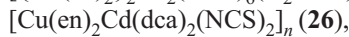
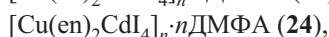
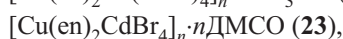
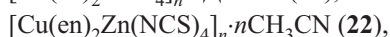
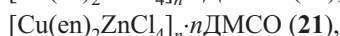
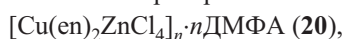


Рис. 7. Фотографии экрана осциллографа при измерениях электрического тока в образцах сэндвич-структуры с пленками АБИ с 24 (а), 22 (б), 29 (в) при $E = 7 \cdot 10^7$ В/м, $\lambda = 580$ нм, $T = 293$ К. Цена делений по горизонтальной координате 15 с; стрелками указаны моменты включения и выключения света.

в ловушках на границах частиц комплексов. Именно это и происходит в исследованных ППК, содержащих 16—19, с повышением T .

Далее рассмотрим не совсем обычные фотоэлектрические свойства некоторых ППК с ГК, а именно уменьшение проводимости при облучении светом. Этот эффект не так часто наблюдается как в неорганических, так и в органических полупроводниках, но кроме научного интереса он представляется важным и для практического применения в информационных средах. Примеры таких ППК обсуждаются в работах [93—97]. В частности, исследованы ППК на основе акронитрилбутадиенстирола (АБИ) с добавками ГК Cu/M ($M = \text{Zn}, \text{Cd}$), отличающихся химическим составом и пространственным строением [98]:



Во всех исследованных образцах наблюдается изменение тока проводимости под действием света на длине волны максимума поглощения ~ 590 нм. Однако действие света различно в зависимости от строения и супрамолекулярной структуры комплексов, а также от наличия в полимерном композите донорных или акцепторных фрагментов. Как пример на рис. 7 представлены фотографии экрана осциллографа, на которых зарегистрировано изменение тока проводимости в образцах с пленками композитов на основе АБИ во время и после их облучения монохроматическим светом. В образцах ППК АБИ с 20, 21, 23—26 величина тока проводимости j_d под действием света увеличивается (рис. 7, а). После выключения света ток восстанавли-

ливается, что свидетельствует об обратимости наблюдаемого эффекта. В образцах ППК АБИ с **22**, **27**, **28** после начала облучения светом в кинетике тока появляется положительная составляющая тока, которая затем переходит в отрицательную составляющую (рис. 7, б). После выключения света наблюдается обратная картина: быстрая составляющая уменьшения тока и затем медленная составляющая его восстановления до значения j_d . В образцах ППК АБИ с **29** после включения света ток начинает уменьшаться и со временем достигает квазистационарного значения (рис. 7, в), а после выключения света ток восстанавливается до значения j_d . В образцах на основе РЕРС или АБИ + СРАФ и с добавками **20—29** после начала облучения светом ток увеличивается, а отрицательный фотоэффект не наблюдается. После выключения света ток восстанавливается. При этом кинетика изменения тока под действием света и величина фототока не зависят от полярности электрического напряжения, зависимость j_{ph}^{max} от U можно представить степенной функцией (10), в которой показатель степени $m > 1$. Из анализа особенностей электро- и фотопроводимости образцов ППК с выбранными для исследований тремя группами ГК выявлены следующие закономерности.

1. Электро- и фотопроводимость увеличиваются при уменьшении расстояния между ближайшими металлическими центрами меди или при переходе от ГК плоскостного строения к цепочечному. При этом также возрастает величина отношения j_{ph}^{max}/j_d , которая характеризует фоточувствительность исследуемого материала.

2. Электро- и фотопроводимость увеличиваются при введении в состав полимерных композитов соединений с карбазольными группами (доноров) или молекул СРАФ (акцепторов).

Эти закономерности стали основой феноменологической модели [98], которая описывает условия наблюдения эффекта отрицательной фотопроводимости в ППК с ГК. Предсказания модели подтвердились [99] в ППК на основе РВВ с добавками ГК $(NH_4)_n\{[Cu(en)_2][H_4PMo_8V_4O_{40}]\}_n \cdot 13nH_2O$ (**30**). Установлено, что в таких ППК реализуется отрицательная фотопроводимость по причине малой подвижности электронов и захвата на ловушки 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 [100, 101].

Влияние магнитного поля на фотопроводимость

Исходя из общих представлений о фотогенерации и транспорте носителей заряда в ППК с ГК (рис. 1), следует, что фотопроводящие свойства должны быть чувствительны к магнитному полю. Это может проявляться не только из-за электрической перезарядки магнитных центров, которые в ГК находятся на малых расстояниях, но и при взаимодействии свободных носителей заряда с магнитными центрами на границах частиц ГК в полимерном связующем. Выше мы видели, что особенности фотопроводимости рассматриваемых ППК во многом могут быть пояснены влиянием энергетических ловушек. Такой же подход применен и для пояснения влияния магнитного поля. Например, в работе [102] исследованы ППК на основе поливинилового спирта (PVA) с добавками комплекса $(NH_4)[Cu(en)_2Fe(C_2O_4)_3] \times 2DMCO$ (**31**), который образует в пленках поликристаллические структуры (рис. 8) и может обладать магнитными свойствами [103, 104]. Особенностью исследованных ППК является эффект «памяти» на облучение светом, который проявляется в положительной разности тока проводимости после облучения образцов без приложения U и тока проводимости тех же образцов, которые длительное время находились в темноте. Фотоиндуцированная проводимость ППК уменьшается во внешнем магнитном поле H . Электро- и фотопроводимость исследуемых материалов соответствуют модельным представлениям о захвате носителей заряда на границе раздела частица ГК — полимерное связующее. На этой границе могут существовать глубокие энергетические ловушки. Влияние энергетических ловушек на границе частиц $Cu(II)/Fe(III)$ комплекса увеличивается при включенном H (рис. 9). Уменьшение j_{ph}^{max} в случае облучения с включенным H свидетельствует о том, что в формировании энергетических ловушек принимают участие магниточувствительные центры. Если неравновесный носитель заряда локализован на Cu , то ближайшими магниточувствительными центрами являются катионы Fe , минимальное расстояние до которых в **31**, согласно данным рентгеноструктурного анализа, составляет 4,262 Å. Поэтому прыжковая проводимость по атомам Cu , минимальные расстояния между которыми составляют 8,579—11,72 Å, может быть спин-зависимой. Во внешнем магнитном поле синглет-триплетное равновесие соседних металлических центров сдвигается в сторону увеличения количества триплетных состояний, что приводит к уменьшению фототока [105—108].

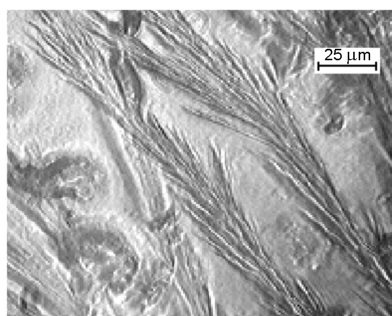


Рис. 8. Фотография участка поверхности ППК на основе PVA с **31**.

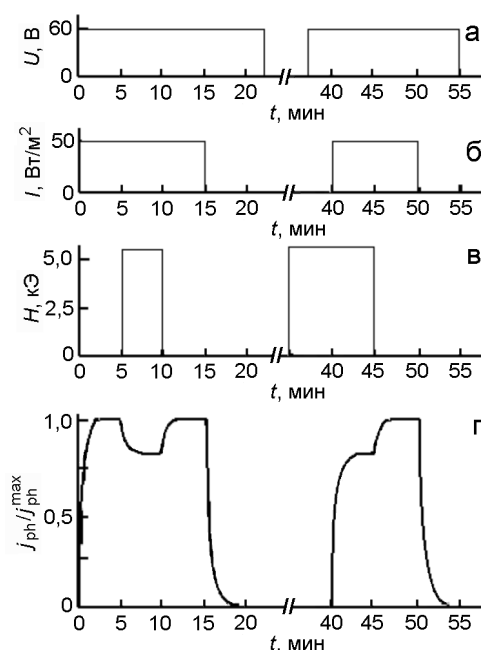
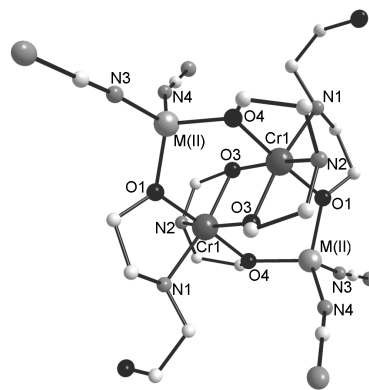


Рис. 9. Эпюры тока фотопроводимости (j) после включения и выключения U (а), света с интенсивностью I (б), магнитного поля с напряженностью H (в) в образцах сэндвич-структуры с ППК PVA с **31**. $\lambda = 650$ нм.

О влиянии магнитных центров с атомами железа на фотопроводимость ППК свидетельствуют и результаты работы [109], в которой обнаружено уменьшение фототока с ростом H вплоть до 5,5 кЭ в образцах с ППК на основе PVA с $[\text{Fe}(\text{bipy})_3][\text{Zn}(\text{NCS})_4]$ (bipy — 2,2'-дипиридил) (**32**). Сделано предположение, что на фотопроводимость и ее зависимость от H оказывают влияние парамагнитные комплексные частицы железа(III), возникающие в результате внутреннего фотоэффекта. Влияние H на фотопроводимость поясняется спин-зависимой рекомбинацией фотогенерированных зарядовых пар [105—108]. Известно, что уменьшение фототока при увеличении H может наблюдаться и для $H > 3$ кЭ,

если в рекомбинации участвуют носители заряда с достаточно сильно отличающимся g -фактором. В **32** минимальное расстояние Fe–Fe составляет 7,454 Å и при образовании зарядовых пар, в состав которых входит парамагнитная комплексная частица железа(III), вполне возможна спин-зависимая рекомбинация по Δg -механизму [105—108]. Полученные в работе [109] результаты указывают на то, что при рассмотрении фотопроводящих свойств ППК с ГК необходимо учитывать возможность переходных металлов проявлять различные степени окисления.

Влияние спинового состояния металлических центров на фотопроводимость ППК с ГК типа M(II)/Cr(III) изучено в работе [110] на примере PVB с $[\text{Zn}_2\text{Cr}_2(\text{NCS})_4(\text{HDea})_2(\text{Dea})_2] \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ (**33**) и $[\text{Co}_2\text{Cr}_2(\text{NCS})_4(\text{HDea})_2(\text{Dea})_2] \cdot 4\text{DMFA}$ (**34**), где H_2Dea — диэтаноламин. ГК M(II)/Cr(III) могут обладать магнитными свойствами [111—113], и поэтому проведен сравнительный анализ влияния H и T на электро- и фотопроводимость ППК на основе PVB с добавками M(II)/Cr(III) комплексов. Внутренний фотоэффект в этих ППК наибольший для Zn(II)/Cr(III) комплекса **33** и усиливается при введении в состав композитов акцепторных добавок C_{60} . Энергия активации электро- и фотопроводимости > 1 эВ и слабо зависит от E . Величина $j_{\text{ph}}^{\text{max}}$ уменьшается при включенном H , и этот эффект в большей степени проявляется для композитов с Co(II)/Cr(III) комплексом **34** (рис. 10). Комплексы **33** и **34** имеют подобное строение [114]



и близкие значения минимального расстояния между металлическими центрами Cr(III)–Cr(III) (соответственно 3,007 и 3,019 Å), Cr(III)–M(II) (3,330 и 3,266 Å), M(II)–M(II) (5,960 и 5,815 Å). Так как расстояния между соседними металлическими центрами практически одинаковы, то диамагнитные центры (Zn(II) в **33**) оказывают меньшее ограничивающее воздействие на фотогенерацию и транспорт носителей заряда, а также в меньшей степени способствуют образованию ловушек для этих носителей

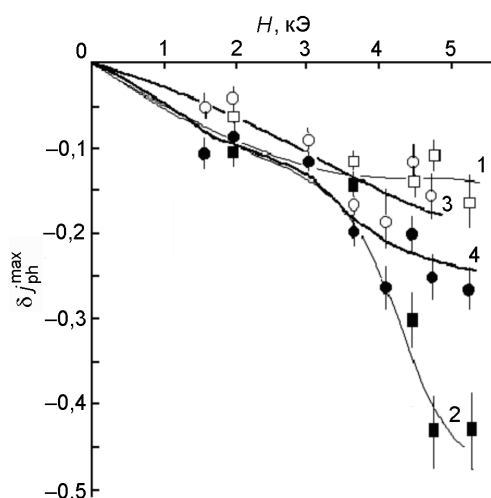


Рис. 10. Графики зависимости δj_{ph}^{max} от H при $T = 293$ К в образцах сэндвич-структуры с пленками PVB + 33 (1), PVB + 34 (2), PVB + 33 + C₆₀ (3), PVB + 34 + C₆₀ (4). $\delta j_{ph}^{max} = (j_{ph}^{max}(H) - j_{ph}^{max}(0)) / j_{ph}^{max}(0)$, где $j_{ph}^{max}(0)$ — значение j_{ph}^{max} при $H = 0$, $j_{ph}^{max}(H)$ — значение j_{ph}^{max} при включенном магнитном поле.

по сравнению с парамагнитными центрами (Co(II) в 34). Кроме того, замена диамагнитных центров M(II) на парамагнитные приводит к уменьшению $|\delta j_{ph}^{max}|$ (рис. 10), а значит, к уменьшению влияния магнитных свойств M(II) на энергетические характеристики ловушек. Фотопроводимость таких ППК возрастает при наличии акцепторных добавок, так как молекулы C₆₀ создают дополнительную энергетическую зону транспорта для электронов, что способствует освобождению носителей заряда, захваченных на границах частиц ГК.

Фотовольтаические свойства

Фотополупроводниковые свойства ППК с ГК позволяют рассматривать эти материалы в качестве основы различных сред или элементов в оптоэлектронике и смежных информационных технологиях, например для детектирования оптического излучения, фотовольтаических преобразователей. В настоящее время при создании фотовольтаических преобразователей солнечной энергии используются одно- и многослойные, а также гибридные гетероструктуры на основе органических и неорганических материалов включительно ППК с ГК [115—122]. В частности, в работе [122] исследованы фотовольтаические свойства ППК на основе PVB и Cu/Ca ГК [Ca{Cu(HL)₂}₂]I₂ (35), где HL — монодепротонированный остаток от H₂L — продукта конденсации 3-метоксисалицилового альдегида и моноэтанолами-

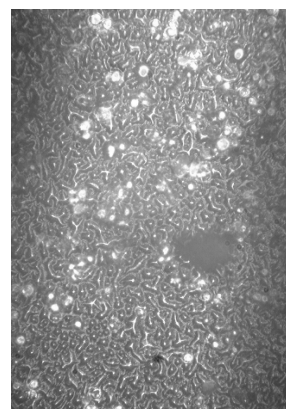


Рис. 11. Фотография участка поверхности (180×260 мкм) пленки PVB с 35.

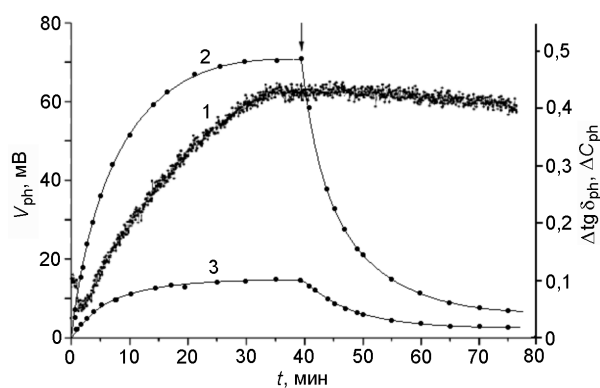


Рис. 12. Графики зависимости $V_{ph}(t)$ (1), $\Delta tg \delta_{ph}(t)$ (2) и $\Delta C_{ph}(t)$ (3) в образцах PVB с 35 при их облучении светом белого светодиода с интенсивностью 60 Вт/м². Момент выключения света указан стрелкой.

на. В приготовленных образцах измеряли величину электрического потенциала V_{ph} свободной поверхности пленки ППК относительно электрода ИТО до облучения светом, его изменение во время t облучения со стороны прозрачного электропроводящего слоя ИТО, а также после выключения света. На рис. 11 представлена фотография участка поверхности пленки PVB с 35, в объеме которой сформирована поликристаллическая структура комплекса зеленого цвета. В образцах сэндвич-структуры с PVB и 35 наблюдаются фотовольтаический и фотодиэлектрический эффекты. На рис. 12 представлены графики величины фотовольтаического отклика V_{ph} во времени t после включения и выключения света, которые симбатны с графиками изменения $\Delta tg \delta_{ph} = (tg \delta_{ph} - tg \delta_0) / tg \delta_0$ и $\Delta C_{ph} = (C_{ph} - C_0) / C_0$, где $tg \delta_0$, C_0 и $tg \delta_{ph}$, C_{ph} — значения тангенса угла диэлектрических потерь и электрической емкости соответственно до и после включения света (а также после его выключения). Для определения фотовольтаических характеристик

в образцах со свободной поверхностью ППК применяли метод измерения потенциала поверхности с помощью динамического зонда (модифицированный метод Кельвина [123]). Выбор этой методики обоснован тем, что она исключает влияние контактной разности потенциала, которая возникает в образцах сэндвич-структуры с электродами из разных материалов, на фотопроцессы в пленках ППК. Для выяснения причин возникновения фотовольтаического эффекта и особенностей его проявления в ППК с ГК использованы модельные представления о фотогенерации, транспорте и рекомбинации носителей заряда в неупорядоченных органических материалах [56, 124—126]. После возбуждения светом ГК в ППК могут образовываться зарядовые пары, в результате диссоциации которых появляются свободные неравновесные носители заряда (рис. 1). В результате диффузии или под воздействием внешнего электрического поля эти носители заряда могут двигаться, например совершая переходы между соседними металлическими центрами, обеспечивая таким образом фотопроводимость ППК. В проведенных экспериментах исследованы образцы со свободной поверхностью ППК в условиях практически нулевых внутренних электрических полей в образце пленочного композита. Поэтому появление положительных электрических зарядов на свободной поверхности ППК при его облучении светом, вероятно, связано с диффузией неравновесных носителей заряда в направлении от облучаемого контакта ИТО к свободной поверхности ППК, т. е. можно предположить, что обнаруженный фотовольтаический эффект имеет фотодиффузионную природу [127—129]. Диффузия носителей заряда может быть вызвана возникновением градиента концентрации подвижных носителей заряда, которых больше вблизи облучаемого электрода (в данном случае ИТО). Такой диффузионный механизм возникновения фотовольтаического эффекта (эффект Дембера) характерен для фотополупроводниковых материалов, в которых образующиеся при облучении разноименные носители заряда (электроны и дырки) имеют различающиеся подвижности. В этом случае фото-ЭДС возникает вследствие градиента концентрации избыточных носителей заряда, который появляется из-за неоднородного поглощения света в сильнопоглощающих полупроводниковых пленках. Как показали опыты, в большинстве случаев знак фотопотенциала V_{ph} менее освещенной свободной поверхности ППК соответствует знаку наиболее подвижных носителей заряда в ППК. Последнее означает, что в образцах с ППК PVB с **35** более подвижными являются дырки. Поскольку сам PVB является диэлектриком, прозрачен в видимой области и не обладает собственной

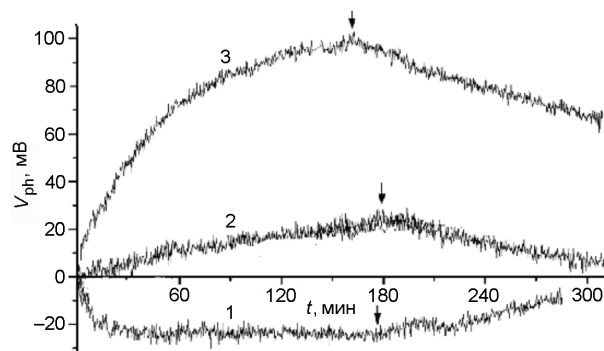


Рис. 13. Графики зависимости $V_{ph}(t)$ в образцах с ППК PVB + **36** (1) при их облучении светом с λ_1 , PVB + **36** + RB при их облучении светом с λ_1 (2) и λ_2 (3). Момент выключения света указан стрелкой.

фотопроводимостью, остается заключить, что процессы фотовозбуждения, фотогенерации и переноса неравновесных носителей заряда, ответственные за проявление как фотовольтаических, так и фотодиэлектрических свойств, происходят исключительно внутри частиц ГК **35** и между ними. Однако ГК в общем случае могут иметь различные состав и строение, что предполагает и различную их энергетическую структуру, а значит, возможность фотогенерации и транспорта как дырок, так и электронов. Одним из подтверждений такой возможности являются результаты работы [130], в которой исследованы особенности фотовольтаических свойств ППК на основе PVB с добавками Cu/Mn ГК $[\text{Cu}_3\text{Mn}(\text{L})_4(\text{CH}_3\text{OH})_3]_2[\text{Mn}(\text{NCS})_4] \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$ (**36**), где L — депротонированный остаток от H_2L — продукта конденсации салицилового альдегида и моноэтаноламина, а также катионного органического красителя родамина-Б (RB). Обнаружено, что фотовольтаический эффект определяется диффузией более подвижных отрицательных носителей (электронов), а при введении катионного красителя превалирующую роль в фотовольтаическом эффекте играют фотогенерированные дырки. На рис. 13 представлены графики зависимости $V_{ph}(t)$. Для облучения образцов использовали светодиоды с максимумом излучения на длине волны света 650 нм (λ_1), близкой к максимуму поглощения **36**, и 542 нм (λ_2), близкой к максимуму поглощения RB. В ППК PVB + **36** наблюдается широкий и мало интенсивный максимум поглощения вблизи $\lambda = 650$ нм, который обусловлен фотовозбуждением **36**. Максимальная величина V_{ph} поверхности ППК в этих образцах при облучении светом с λ_1 составляет около -20 мВ. В ППК PVB + **36** + RB наблюдается 2 максимума поглощения, которые определяются поглощением **36** и RB. Максимальная величина V_{ph} больше по сравнению с

образцами PVB + 36, а потенциал поверхности ППК имеет не отрицательный, а положительный знак. Последнее свидетельствует об инверсии знака фотовольтаического эффекта при введении в состав ППК красителя RB. Более высокое значение V_{ph} и его положительный знак для образцов с ППК PVB + 36 + RB можно пояснить биполярной проводимостью 36 и возрастанием дырочной проводимости исследуемых ППК при наличии в них молекул катионного красителя RB, которые с большей эффективностью способны принимать электрон в возбужденном состоянии (образование неравновесной дырки), чем отдавать электрон (образование неравновесного электрона). Довольно медленное изменение V_{ph} во времени связано с низкой подвижностью носителей заряда в частичках 36 и между ними, а также с захватом фотогенерированных носителей на глубокие энергетические ловушки.

Электрооптические свойства

Кроме того, что ГК могут обладать полупроводниковыми свойствами и свойствами молекулярных магнетиков [131—134], они иногда рассматриваются и в качестве сред для модуляции световых потоков. Для амплитудной модуляции световых потоков в информационных технологиях могут использоваться электрооптические модуляторы. Принцип их работы часто основан на изменении угла ориентации поляризации света, проходящего через соответствующий оптический элемент, что является результатом изменения электрического поля, приложенного к активной части такого элемента. Одной из возможностей реализации такого принципа работы есть использование в качестве активного элемента ППК, в которых под действием E создается оптическая анизотропия. Так, в работе [135] изучено влияние E на пропускание линейно поляризованного света ППК на основе PVB с добавками частиц Cu(II)/Mn(II) ГК с «каркасным» и «плоскостным» строением, содержащими в качестве одного из строительных блоков комплексные катионы $Cu(L)_2^{2+}$ (L — этилендиамин (en) или N,N-диметилэтилендиамин (Me_2en)). При этом обнаружено возникновение анизотропии поглощения света, вызванное действием E . Величина наблюдаемого эффекта возрастает при увеличении расстояния между катионом и анионом, а его знак изменяется на противоположный при изменении пространственного строения комплекса. Предложена феноменологическая модель, согласно которой электрооптические свойства композитов обусловлены изменением взаимной ориентации строительных блоков комплексов под действием внешнего электрического поля. В качестве объектов в работе [135] выбраны ГК $[Cu(en)_2][Mn(mal)_2(H_2O)_2]$ (mal — анион

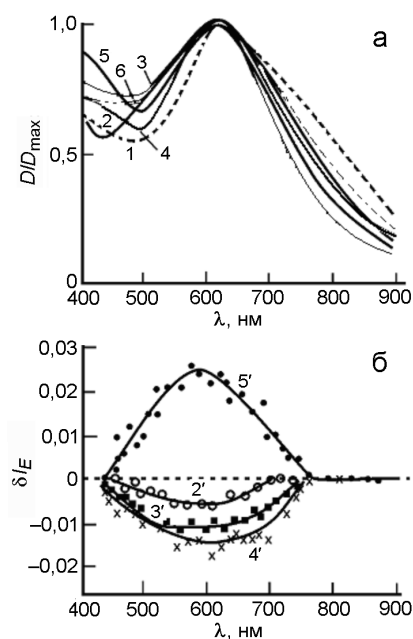


Рис. 14. Нормированные спектры поглощения (1—6) и графики зависимости $\delta I_E(\lambda)$ (2'—5') в образцах ППК с 37 (1), 38 (2, 2'), 39 (3, 3'), 40 (4, 4'), 41 (5, 5'), 42 + 43 (6).

малоновой кислоты) (37), $[Cu(en)_2][MnCl_4] \cdot DMFA$ (38), $[Cu(en)_2][MnCl_4] \cdot DMSO$ (39), $[Cu(Me_2en)_2][Mn_2(ox)_3] \times 2H_2O$ (ox — анион шавелевой кислоты) (40) и $[Cu(en)_2][Mn_2(ox)_3] \cdot 6H_2O$ (41), имеющие различное «плоскостное» (37—40) и «каркасное» (41) строение. Выбор таких веществ обусловлен тем, что комплексные катионы $Cu(L)_2^{2+}$ имеют плоскостное строение и характеризуются симметрией D_{4h} . Электрические дипольные переходы в соединениях с такой симметрией поляризованы [136]. Двукратно вырожденное представление E_u определяет симметрию оптического перехода в плоскости, а невырожденное представление A_{2u} характеризует симметрию перехода перпендикулярно плоскости комплексного катиона. Поэтому сделано предположение о том, что 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. Электрооптические свойства 37—41 сравнивали с соответствующими свойствами ацетата меди $Cu(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ (42) и оксалата марганца $Mn(C_2O_4) \cdot 2H_2O$ (43). Для приготовления ППК использовали PVB. В диапазоне $\lambda = 400-900$ нм измерены спектры D и величина $\delta I_E = (I_E - I_0)/I_0$, где I_0 и I_E — соответственно интенсивности монохроматического света, прошедшего через образец до и после наложения E . Для облучения образцов использовали как неполяризованный, так и

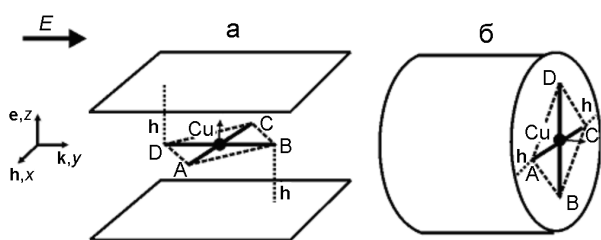


Рис. 15. Модели комплексов «плоскостного» (а) и «каркасного» строения (б).

поляризованный свет. Во втором случае образец помещали между двумя поляризаторами, для которых угол между направлением плоскостей поляризации составлял 90° . Электрическое поле напряженностью $E = 1 \cdot 10^8$ В/м в ППК создавалось с помощью коронного разряда. Величина δI_E определялась в зависимости от λ , времени t после включения и выключения E . Полосы с максимумом $\lambda_{\max} \approx 600\text{—}650$ нм в спектрах поглощения 37—42 (рис. 14) обусловлены $d-d$ -переходами ионов меди(II), а 43 не имеет существенного поглощения в видимой области. В образцах ППК с 37, 42, 43, 42 + 43 не обнаружено влияния E на пропускание как неполяризованного, так и поляризованного света. Интенсивность линейно поляризованного света, прошедшего через ППК с 38—41, изменяется при включении электрического поля (рис. 14) и восстанавливается после его выключения. Постоянная времени изменения I_0 после включения поля E составляет 30—50 с, а после выключения E составляет 90—110 с. Значение $|\delta I_E|$ увеличивается при замене 38 на 39—41, но знак δI_E изменяется при переходе от 38—40 к 41 (рис. 14): для ППК с 38—40 $\delta I_E < 0$, а для ППК с 41 $\delta I_E > 0$. Согласно [135] электрооптический эффект в ППК с 38—41 обусловлен изменением взаимной ориентации строительных блоков в ГК. Для объяснения наблюдаемого эффекта на рис. 15 катион Cu(L)_2^{2+} представлен схематически в виде прямоугольника ABCD с диагоналями $2l$ и $2d$, который удерживается электростатическими силами либо между плоскостями аниона (рис. 15, а), как у соединений 38—41, либо внутри аниона «каркасного» строения (рис. 15, б), как в случае 42. Взаимодействие электрического заряда комплексного катиона с внешним электрическим полем \mathbf{E} приводит к его смещению от положения равновесия (\mathbf{r}_0). При этом могут измениться z -составляющая (p_z) оптического $d-d$ -перехода (\mathbf{p}) и взаимодействие световой волны (\mathbf{e} , \mathbf{h} , \mathbf{k}) с комплексным катионом. После выключения внешнего электрического поля катион возвращается в исходное положение в результате воздействия возвращающих сил упругости.

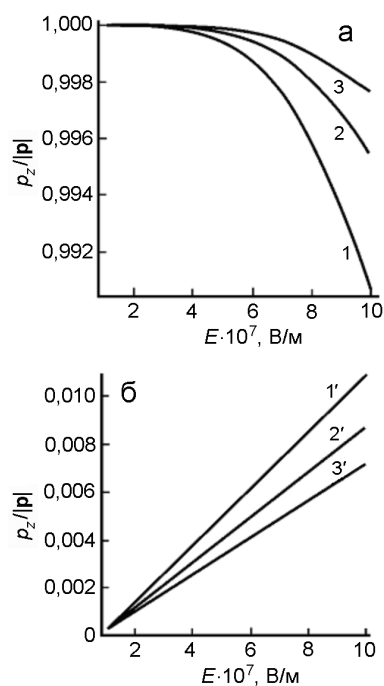


Рис. 16. Результаты численного моделирования зависимости $p_z/|\mathbf{p}|$ от E для случая «плоскостного» (а) и «каркасного» строения (б) и значений $k = 1,6 \cdot 10^{-3}$ (1, 1'), $2,0 \cdot 10^{-3}$ (2, 2'), $2,4 \cdot 10^{-3}$ (3, 3').

Для проверки сделанного предположения проведено численное моделирование зависимости $p_z/|\mathbf{p}|$ от E для систем, представленных на рис. 15. Предполагалось, что максимальное действие внешнего электрического поля и максимальный эффект достигаются для частиц гетерометаллических комплексов, которые в изотропных пленках ППК расположены вдоль направления силовых линий поля и их анионы оказывают меньшее экранирующее влияние. Решена следующая система уравнений:

$$\sum_i F_{ei} + \sum_i F_{hi} + \mathbf{F}_0 = 0, \quad (11)$$

$$\sum_i M_{ei} + \sum_i M_{hi} = 0, \quad (12)$$

где $\mathbf{F}_0 = 2q\mathbf{E}$ — сила действия внешнего электрического поля на комплексный катион меди; q — элементарный электрический заряд; $\mathbf{F}_{ei} = -k(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_0)$ и $\mathbf{M}_{ei} = [\mathbf{r}_i \mathbf{F}_{ei}]$ — сила упругости (Гука) и момент этой силы, действующие на i -ю вершину прямоугольника ABCD; k — коэффициент пропорциональности, который был параметром моделирования; $\mathbf{F}_{hi} = -k_h(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_0 - h_i \mathbf{r}_i/|\mathbf{r}_i|)$ и $\mathbf{M}_{hi} = [\mathbf{r}_i \mathbf{F}_{hi}]$ — сила водородной связи (при ее наличии) и момент этой силы, действующие на i -ю вершину прямоугольника

ABCD; h_i — длина этой водородной связи; k_h — коэффициент пропорциональности, который был параметром моделирования и выбирался из условия $k_h = 10^2 k$. На рис. 16, а представлены результаты численного моделирования зависимости $p_z/|p|$ от напряженности электрического поля E для случая расположения катиона между плоскостями аниона **38—40**, а на рис. 16, б — для случая расположения катиона внутри аниона «каркасного» строения **41**. Из полученных результатов расчетов видна качественная корреляция предложенной модели с экспериментальными результатами: величина электрооптического эффекта увеличивается при уменьшении сил упругости, а знак наблюдаемого эффекта изменяется в зависимости от пространственного строения гетерометаллического комплекса. Обнаруженный эффект может быть использован при разработке новых материалов для оптоэлектроники на основе ППК.

Заключение

Очевидно, что представленный материал не в полной мере отражает разнообразие свойств ППК с ГК, но он может быть полезен для понимания перспектив дальнейшего развития данного направления. Отличительными особенностями рассмотренных материалов являются: возможность реализации монополярной и/или биполярной электро- и фотопроводимости, а иногда и не совсем обычной отрицательной фотопроводимости; чувствительность электро- и фотопроводимости к магнитному полю, которая при отсутствии магнитного упорядочения ГК регулируется Δg- или СТВ-механизмом рекомбинации зарядовых пар, спин-зависимым транспортом носителей заряда; наличие фотовольтаических и электрооптических свойств. Имеющиеся в настоящее время экспериментальные данные позволяют сделать вывод, что благодаря доступности, разнообразию состава, строения и физико-химических свойств ГК они являются перспективными объектами для использования в ППК для информационных сред различного назначения.

Литература

1. *Кадошцев Б. Б.* // Успехи физ. наук. — 1994. — **164**, № 5. — С. 449—540.
2. *Wineland D. J.* // Rev. Mod. Phys. — 2013. — **85**. — P. 1103—1114.
3. *Барачевский В. А.* // Химия высоких энергий. — 2003. — **37**, № 1. — С. 10—21.
4. *Алдошин С. М., Санина Н. А.* // Успехи химии. — 2016. — **85**, № 11. — С. 1185—1197.
5. *Varachevsky V. A.* // J. Photochem. and Photobiol. A. — 2008. — **196**, N 2/3. — P. 180—189.
6. *Кеитов М. Л., Васнев В. А., Маркова Г. Д. и др.* // Высокомолекуляр. соединения. — 2011. — **53**, № 6. — С. 981—987.
7. *Каменева О. В., Смирнова Л. А., Кирьянов К. В. и др.* // Высокомолекуляр. соединения. А. — 2003. — **45**, № 9. — С. 1508—1516.
8. *Будыка М. Ф.* // Успехи химии. — 2017. — **86**, № 3. — С. 181—210.
9. *Прохорова Т. Г., Ягубский Э. Б.* // Успехи химии. — 2017. — **86**, № 2. — С. 164—180.
10. *Кондратьев В. В., Малев В. В., Елисеева С. Н.* // Успехи химии. — 2016. — **85**, № 1. — С. 14—37.
11. *Ракитин В. В., Новиков Г. Ф.* // Успехи химии. — 2017. — **86**, № 2. — С. 99—112.
12. *Князева Е. А., Ракитин О. А.* // Успехи химии. — 2016. — **85**, № 10. — С. 1146—1183.
13. *Ковалев А. И., Кушакова Н. С., Шаповалов А. В. и др.* // Успехи химии. — 2014. — **83**, № 11. — С. 1062—1089.
14. *Пушкарев А. П., Бочкарев М. Н.* // Успехи химии. — 2016. — **85**, № 12. — С. 1338—1368.
15. *Миличко В. А., Шалин А. С., Мухин И. С. и др.* // Успехи физ. наук. — 2016. — **186**, № 8. — С. 801—852.
16. *Dimroth F., Grave M., Beu P. et al.* // Progr. Photovolt. Res. Appl. — 2014. — **22**, N 3. — P. 277—282.
17. *Huang Q., Wang J., Quan B. et al.* // Appl. Opt. — 2013. — **52**, N 11. — P. 2312—2319.
18. *Mojiri A., Taylor R., Thomsen E., Rosengarten G.* // Renew. Sustain. Energy Rev. — 2013. — **28**. — P. 654—663.
19. *Song T.-B., Chen Q., Huanping Zhou H. et al.* // J. Mater. Chem. A. — 2015. — **3**. — P. 9032—9050.
20. *Liu Y., Zhao J., Li Z. et al.* // Nature Commun. — 2014. — **5**. — P. 5293.
21. *Lin Y., Wang J., Zhang Z.-G. et al.* // Adv. Mater. — 2015. — **27**, N 7. — P. 1170—1174.
22. *Lattante S.* // Electronics. — 2014. — **3**, N 1. — P. 132—164.
23. *Jung H. S., Park N.-G.* // Small. — 2015. — **11**, N 1 — P. 10.
24. *Dharani S., Mulmudi H. K., Yantara N. et al.* // Nanoscale. — 2014. — **6**, N 3. — P. 1675—1679.
25. *Ferneer M. J., Tamarat P., Lounis B.* // Chem. Soc. Rev. — 2014. — **43**. — P. 1311—1337.
26. *Schmidt R., Krasselt C., Gohler C. et al.* // ACS Nano. — 2014. — **8**. — P. 3506—3521.
27. *Cui J., Beyler A. P., Thomas S. et al.* // Chem. Soc. Rev. — 2014. — **43**. — P. 1287—1310.
28. *Ko H.-C., Yuan C.-T., Tang J.* // Nano Rev. — 2011. — **2**. — P. 5895.
29. *Schwartz O., Oron D.* // Isr. J. Chem. — 2012. — **52**. — P. 992—1001.
30. *Shibu E. S., Hamada M., Nakanishi S. et al.* // Coord. Chem. Rev. — 2014. — **263/264**. — P. 2—12.
31. *Бутова В. В., Солдатов М. А., Гуда А. А. и др.* // Успехи химии. — 2016. — **85**, № 3. — С. 280—307.
32. *Spin electronics / Eds. M. Ziese, M. F. Thornton.* — Berlin : Springer, 2001.

33. *Monsma D. J., Parkin S. S. P.* // Appl. Phys. Lett. — 2000. — **77**. — P. 720—722.
34. *Поволоцкая А. В., Поволоцкий А. В., Маньшина А. А.* // Успехи химии. — 2015. — **84**, № 6. — С. 579—600.
35. *Минкин В. И.* // Успехи химии. — 2013. — **82**, № 1. — С. 1—26.
36. *Элерт О. Г., Цодиков М. В., Николаев С. А. и др.* // Успехи химии. — 2014. — **83**, № 8. — С. 718—732.
37. *Флягина И. С., Петров А. А., Первов В. С.* // Успехи химии. — 2016. — **85**, № 6. — С. 610—618.
38. *Пестов А. В., Слепухин П. А., Чарушин В. Н.* // Успехи химии. — 2015. — **84**, № 3. — С. 310—333.
39. *Zhang K.-L., Chen W., Xu Y. et al.* // Polyhedron. — 2001. — **20**. — P. 2033—2036.
40. *Ross S., Weyhermuller T., Bill E. et al.* // Inorg. Chem. — 2001. — **40**, N 26. — P. 6656—6665.
41. *Kahn O.* Molecular magnetism. — New York : Wiley-VCH, 1993.
42. *Kou H. Z., Jiang Y. B., Wang R. J.* // Inorg. Chem. — 2004. — **43**, N 10. — P. 3271—3276.
43. *Zhang B., Ni Z.-H., Cui A.-L., Kou H.-Z.* // New J. Chem. — 2006. — **30**. — P. 1327—1332.
44. *Звездин А. К., Пятаков А. П.* // Успехи физ. наук. — 2004. — **174**, № 4. — С. 465—470.
45. *Алфимов М. В.* // Изв. АН. Сер. хим. — 2004. — № 7. — С. 1303—1314.
46. *Давиденко Н. А., Козозей В. Н., Шевченко Д. В., Давиденко И. И.* // Теорет. и эксперим. химия. — 2004. — **40**, № 1. — С. 34—38. — [Theor. Exp. Chem. — 2004. — **40**, N 1. — P. 39—43 (Engl. Transl.)].
47. *Davidenko N., Kokozay V., Shevchenko D.* // Phys. status solidi (c). — 2004. — **1**, N 12. — P. 3423—3427.
48. *Davidenko N. A., Nikitina V. N., Shevchenko D. V. et al.* // Phys. Solid State. — 2007. — **49**, N 12. — P. 2151—2156.
49. *Давиденко Н. А., Козозей В. Н., Давиденко И. И. и др.* // Физика и техника полупроводников. — 2006. — **40**, № 2. — С. 246—254.
50. *Давиденко Н. А., Козозей В. Н., Давиденко И. И. и др.* // Журн. прикл. спектроскопии. — 2016. — **83**, № 5. — С. 818—823.
51. *Давиденко Н. А., Ищенко А. А., Кувшинский Н. Г.* Фотоника молекулярных полупроводниковых композитов на основе органических красителей. — К. : Наук. думка, 2005.
52. *Давиденко Н. А., Никитина В. Н., Шевченко Д. В., Козозей В. Н. и др.* // Физика твердого тела. — 2007. — **49**, № 12. — С. 2151—2156.
53. *Давиденко Н. А., Козозей В. Н., Давиденко И. И. и др.* // Теорет. и эксперим. химия. — 2006. — **42**, № 2. — С. 107—112. — [Theor. Exp. Chem. — 2006. — **42**, N 2. — P. 119—125 (Engl. Transl.)].
54. *Строюк А. Л., Крюков А. И., Кучмий С. Я., Походенко В. Д.* // Теорет. и эксперим. химия. — 2005. — **41**, № 4. — С. 199—218. — [Theor. Exp. Chem. — 2005. — **41**, N 4. — P. 207—228 (Engl. Transl.)].
55. *Замараев К. И., Хайрутдинов Р. Ф., Жданов В. П.* Туннелирование электрона в химии. — Новосибирск : Наука, 1985.
56. *Pope M., Swenberg C. E.* Electronic processes in organic crystals. — Oxford : Clarendon press, 1982.
57. *Колмогоров А. Н.* // Докл. АН СССР. — 1941. — **31**, № 2. — С. 99—101.
58. *Лифшиц Е. М., Питаевский Л. П.* Теоретическая физика. — М. : Наука, 1979. — (т. X, Физическая кинетика).
59. *Фольмер М.* Кинетика образования новой фазы. — М. : Наука, 1986.
60. *Петров Ю. И.* Кластеры и малые частицы. — М. : Наука, 1986.
61. *Kokozay V., Buvailo H., Makhankova V. et al.* // Bull. Taras Shevchenko National University. Chemistry. — 2016. — **1**, N 52. — P. 29—31.
62. *Walsha J. J., Bond A. M., Forstera R. J., Keyesa T. E.* // Coord. Chem. Rev. — 2016. — **306**, N 1. — P. 217—234.
63. *Wang S.-S., Yang G.-Y.* // Chem. Rev. — 2015. — **115**, N 11. — P. 4893—4962.
64. *Buvailo H. I., Makhankova V. G., Kokozay V. N. et al.* // Eur. J. Inorg. Chem. — 2016. — N 35. — P. 5456—5466.
65. *Ливер Э.* Электронная спектроскопия неорганических соединений. — М. : Мир, 1987.
66. *Wang X., Peng J., Wang D. et al.* // Inorg. chim. acta. — 2012. — **392**. — P. 160—164.
67. *Давиденко Н. А., Козозей В. Н., Ищенко А. А. и др.* // Физика и техника полупроводников. — 2007. — **41**, № 6. — С. 654—660.
68. *Булавко Г. В., Ищенко А. А.* // Успехи химии. — 2014. — **83**, № 7. — С. 575—599.
69. *Давиденко Н. А., Ищенко А. А., Костенко Л. И. и др.* // Физика и техника полупроводников. — 2004. — **38**, № 5. — С. 610—615.
70. *Давиденко Н. А., Давиденко И. И., Ищенко А. А. и др.* // Теорет. и эксперим. химия. — 2012. — **48**, № 1. — С. 38—42. — [Theor. Exp. Chem. — 2012. — **48**, N 1. — P. 43—47 (Engl. Transl.)].
71. *Гетьманчук Ю. П., Давиденко И. И., Давиденко Н. А. и др.* // Теорет. и эксперим. химия. — 2004. — **40**, № 1. — С. 7—11. — [Theor. Exp. Chem. — 2004. — **40**, N 1. — P. 7—11 (Engl. Transl.)].
72. *Давиденко Н. А., Гетьманчук Ю. П., Ицковская И. Н. и др.* // Журн. прикл. спектроскопии. — 2005. — **72**, № 6. — С. 815—820.
73. *Давиденко Н. А., Козозей В. Н., Петрусенко С. Р. и др.* // Журн. прикл. спектроскопии. — 2013. — **80**, № 4. — С. 793—796.
74. *Давиденко Н. А., Козозей В. Н., Павлюк М. В. и др.* // Журн. прикл. спектроскопии. — 2013. — **80**, № 2. — С. 252—256.
75. *Davidenko N. A., Kokozay V. N., Pavliuk M. V. et al.* // High Energy Chem. — 2012. — **46**, N 4. — P. 229—231.
76. *Gambino D.* // Coord. Chem. Rev. — 2011. — **255**. — P. 2193—2203.
77. *Da Silva J. A. L., Frausto da Silva J. J. R., Pombeiro A. J. L.* // Coord. Chem. Rev. — 2011. — **255**. — P. 2232—2248.
78. *Lampert M., Mark P.* Current injection in solids. — New York; London : Acad. press, 1970.

79. *Blythe T., Bloor D.* Electrical properties of polymers. — Cambridge : Cambridge univ. press, 2005.
80. *Сандомирский В. Б., Ждан А. Г., Мессерер М. А., Гуляев И. Б.* // Письма в ЖЭТФ. — 1972. — **15**, № 7. — С. 408—410.
81. *Крецул А. М., Новиков С. В., Савельев И. В.* // Физика и техника полупроводников. — 1996. — **30**, № 5. — С. 934—941.
82. *Денисов Е. Д.* Кинетика гомогенных химических реакций. — М. : Высш. шк., 1988.
83. *Леенсон И. А., Сергеев Г. Б.* // Успехи химии. — 1984. — **53**, № 5. — С. 721—752.
84. *Семихин И. А., Страхов Б. В., Осипов А. И.* Кинетика химических реакций. — М. : Изд-во Моск. ун-та, 1995.
85. *Денисов Е. Т.* Кинетика гомогенных химических реакций. — М. : Высш. шк., 1988.
86. *Чеботин В. Н.* Физическая химия твердого тела. — М. : Химия, 1982.
87. *Davidenko N. A., Nikitina V. N., Dehtyarenko S. V. et al.* // Phys. Solid State. — 2009. — **51**, N 2. — P. 421—426.
88. *Ross S., Weyhermuller T., Bill E. et al.* // Inorg. Chem. — 2001. — **40**, N 26. — P. 6656—6665.
89. *Kou H.-Z., Jiang Y.-B., Zhou B. C., Wang R.-J.* // Inorg. Chem. — 2004. — **43**, N 10. — P. 3271—3276.
90. *Bayri A., Karakaplan M.* // Pramana — J. Phys. — 2007. — **69**, N 2. — P. 301—306.
91. *Давиденко Н. А., Кокозей В. Н., Нестерова О. В. и др.* // Докл. НАН Украины. — 2006. — № 1. — С. 140—146.
92. *Kasap S. O.* Principles of electronic materials and devices. — New York : McGraw-Hill, 2005.
93. *Давиденко Н. А., Давиденко И. И., Кокозей В. Н. и др.* // Докл. НАН Украины. — 2011. — № 11. — С. 120—125.
94. *Davidenko N. A., Davidenko I. I., Derevyanko N. A. et al.* // High Energy Chem. — 2011. — **45**, N 3. — P. 240—244.
95. *Davidenko N., Kokozay V., Nesterov D., Shevchenko D.* // OSA Trends Opt. and Photon. — 2005. — **99**. — P. 319—324.
96. *Давиденко Н. А., Давиденко И. И., Ищенко А. А. и др.* // Журн. прикл. спектроскопии. — 2012. — **79**, № 5. — С. 820—824.
97. *Давиденко Н. А., Кокозей В. Н., Давиденко И. И. и др.* // Хим. физика. — 2007. — **26**, № 7. — С. 90—100.
98. *Скопенко В. В., Кокозей В. Н., Васильева О. Ю., Петрусенко С. Р.* // Теорет. и эксперим. химия. — 2003. — **39**, № 5. — С. 265—274. — [Theor. Exp. Chem. — 2003. — **39**, N 5. — P. 269—282 (Engl. Transl.)].
99. *Давиденко Н. А., Кокозей В. Н., Давиденко И. И. и др.* // Теорет. и эксперим. химия. — 2016. — **52**, № 1. — С. 9—13. — [Theor. Exp. Chem. — 2016. — **52**, N 1. — P. 10—15 (Engl. Transl.)].
100. *Liao M., Koide Y., Alvarez J. et al.* // Phys. Rev. B. — 2008. — **78**. — P. 045112—045116.
101. *Wei P.-C., Chattopadhyay S., Yang M.-D. et al.* // Phys. Rev. B. — 2010. — **81**. — P. 045306—045310.
102. *Давиденко Н. А., Дехтяренко С. В., Кокозей В. Н. и др.* // Физика твердого тела. — 2010. — **52**, № 6. — С. 1223—1226.
103. *Yan C.-W., Li Y.-T., Zhu C.-Y., Guan H.-S.* // Synth. and React. Inorg., Met.-Org., and Nano-Met. Chem. — 2005. — **34**, N 5. — P. 929.
104. *Ovanesyun N. S., Shilov G. V., Pyalling A. A. et al.* // JMMM. — 2004. — **272—276**. — P. 1089—1090.
105. *Бучаченко А. Л., Сагдеев Р. З., Салихов К. М.* Магнитные и спиновые эффекты в химических реакциях. — Новосибирск : Наука, 1978.
106. *Зельдович Я. Б., Бучаченко А. Л., Франкевич Е. Л.* // Успехи физ. наук. — 1988. — **155**, № 1. — С. 3—45.
107. *Соколик И. А., Франкевич Е. Л.* // Успехи физ. наук. — 1973. — **111**, № 2. — С. 261—288.
108. *Spin dependent transport in magnetic nanostructures / Ed. by S. Maekawa, T. Shinjo.* — Boca Raton : CRC press, 2002.
109. *Давиденко Н. А., Дехтяренко С. В., Кокозей В. Н. и др.* // Химия высоких энергий. — 2010. — **44**, № 5. — С. 455—457.
110. *Давиденко Н. А., Дехтяренко С. В., Кокозей В. Н. и др.* // Физика и техника полупроводников. — 2009. — **43**, № 4. — С. 507—511.
111. *Wrzeszcz G., Dobrzanska L.* // Pol. J. Chem. — 2003. — **77**, N 10. — P. 1245—1254.
112. *Wrzeszcz G., Dobrzanska L., Grodzicki A., Rozploch F.* // Pol. J. Chem. — 2003. — **77**, N 2. — P. 147—156.
113. *Blake A. B., Sinn E., Yavari A. et al.* // J. Chem. Soc., Dalton Trans. — 1998. — P. 45—49.
114. *Semenaka V. V., Nesterova O. V., Kokozay V. N. et al.* // Polyhedron. — 2010. — **29**. — P. 1326—1336.
115. *Photochemistry and photophysics of polymeric materials / Ed. N. S. Allen.* — Hoboken, NJ : Wiley, 2010.
116. *Hains A. W., Liang Z., Woodhouse M. A., Gregg B. A.* // Chem. Rev. — 2010. — **110**, N 11. — P. 6689—6735.
117. *Konrad M.* Photovoltaics: Fundamentals, technology and practice. — Chichester, England : Wiley, 2014.
118. *Давиденко Н. А., Ищенко А. А., Коротченко О. А. и др.* // Письма в ЖТФ. — 2012. — **38**, № 20. — С. 30—37.
119. *Nichiporuk O., Kaminski A., Lemiti M. et al.* // Thin Solid Films. — 2006. — **511/512**. — P. 248—251.
120. *Li L., Niu S.-Y., Jin J. et al.* // J. Solid State Chem. — 2011. — **184**. — P. 1279—1285.
121. *Давиденко Н. А., Кокозей В. Н., Давиденко И. И. и др.* // Химия высоких энергий. — 2014. — **48**, № 4. — С. 308—311.
122. *Давиденко Н. А., Давиденко И. И., Кокозей В. Н. и др.* // Журн. прикл. спектроскопии. — 2015. — **82**, № 5. — С. 692—696.
123. *Nonnenmacher M., O'Boyle M.P., Wickramasinghe H. K.* // Appl. Phys. Lett. — 1991. — **58**. — P. 2921—2923.
124. *Physics of organic semiconductors / Ed. W. Brutting.* — Weinheim : Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2012.
125. *Electron transfer in chemistry / Ed. V. Balzani.* — Weinheim; New York : Wiley-VCH, 2001.

126. Roundhill D. M. Photochemistry and photophysics of metal complexes. — New York : Springer, 2013.
127. Рыбкин С. М. Фотоэлектрические явления в полупроводниках. — М. : Физматгиз, 1963.
128. Gurevich Yu. G., Meriuts A. V. // Phys. Lett. A. — 2013. — **377**, N 38. — P. 2673—2675.
129. Набиев Г. А. // Физика и техника полупроводников. — 2009. — **43**, № 7. — С. 924—925.
130. Давиденко Н. А., Кокозей В. Н., Давиденко И. И. и др. // Химия высоких энергий. — 2014. — **48**, № 4. — С. 308—311.
131. Ohkoshi S., Tokoro H., Hozumi T. et al. // J. Amer. Chem. Soc. — 2006. — **128**, N 1. — P. 270—277.
132. Herrera J. M., Marvaud V., Verdaguer M. et al. // Angew. Chem. Int. Ed. — 2004. — **43**, N 41. — P. 5468—5471.
133. Coe B. J., Curati N. R. M. // Comm. Inorg. Chem. — 2004. — **25**, N 5/6. — P. 147—184.
134. Li L., Niu S.-Y., Jin J. et al. // J. Solid State Chem. — 2011. — **184**. — P. 1279—1285.
135. Безнищенко А. А., Маханькова В. Г., Давиденко Н. А. и др. // Журн. прикл. спектроскопии. — 2007. — **74**, № 4. — С. 481—484.
136. Вильсон Е., Дешиус Дж., Кросс Н. Теория колебательных спектров молекул. — М. : Изд-во иностр. лит., 1960.

Поступила в редакцию 3 апреля 2017 г.
В окончательном варианте 8 апреля 2017 г.

Фотофізичні властивості плівкових композитів органічних полімерів з гетерометалічними комплексами перехідних металів (огляд)

М. О. Давиденко, В. М. Кокозей

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

Узагальнено результати досліджень плівкових композитів органічних полімерів з гетерометалічними комплексами, які можуть бути використані в інформаційних технологіях при записі, збереженні і обробці оптичної інформації. На конкретних прикладах обговорюються фотонапівпровідникові, фотовольтаїчні і електрооптичні властивості таких матеріалів.

Ключові слова: полімерні композити, гетерометалічні комплекси, фотопровідність, фотовольтаїка, електрооптика.

Photophysical Properties of Film Composites of Organic Polymers with Heterometallic Complexes of Transition Metals: Review

N. A. Davidenko, V. N. Kokozay

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

Results of investigations of the film composites of organic polymers with the heterometallic complexes have been summarized. These composites can be used in information technologies for recording, storage, and processing of optical information. Photoconducting, photovoltaic, and electrooptical properties of such materials are discussed on concrete examples.

Key words: polymeric composites, heterometallic complexes, photoconductivity, photovoltaics, electrooptics.