

УДК: 541.14; 541.49; 541.64; 535.015

В. Кокозей, д-р хім. наук;

Г. Бувайло, асп.;

В. Маханькова, канд. хім. наук

leram@univ.kiev.ua;

С. Студзинський, канд. хім. наук;

М. Давиденко, д-р фіз.-мат. наук

КНУ імені Тараса Шевченка, Київ

## ФОТОПРОВІДНІСТЬ ПЛІВКОВИХ ПОЛІМЕРНИХ КОМПЗИТІВ З ЧАСТОЧКАМИ КОМПЛЕКСІВ $\text{Cu(II)/Mo(VI)}$ НА ОСНОВІ АНІОНА СТРАНДБЕРГА

Отримано нові фоточутливі полімерні плівкові композити на основі нефотопровідного полівінілбутиралю з часточками гетерометалічних сполук  $\text{Cu(II)/Mo(VI)}$  на основі аніона Страндберга. Досліджено фотопровідні властивості композитів при їх опроміненні в області поглинання комплексів. Встановлено зростання фотоструму і зменшення його енергії активації при використанні комплексів з меншою жорсткістю полімерних ланцюгів. Результати пояснюються впливом структурної жорсткості фрагментів комплексів на транспорт нерівноважних носіїв заряду по цим фрагментам.

**Ключові слова:** полімерні плівкові композити; гетерометалічні комплекси; фотопровідність; транспорт носіїв заряду.

**Вступ.** Плівки полімерних композитів (ППК), які містять гетерометалічні комплекси, при наявності в них внутрішнього фотоефекту розглядаються як середовища для інформаційних технологій і фотоелектричних перетворювачів [1–3]. Якщо ППК не містять спеціально введених сенсibilізаторів, домішок з акцепторними чи донорними властивостями, котрі інколи застосовують для підсилення внутрішнього фотоефекту [4–6], то власна фотопровідність таких ППК забезпечується оптичними  $d-d$ -переходами іонів металу, переносом електронів всередині часточок комплексів і між цими частинками. Для практичного застосування переважно використовуються зразки, в яких ППК знаходяться між двома електричними контактами. В результаті поглинання світла в об'ємі ППК відбувається фотогенерація нерівноважних носіїв заряду, які збираються електричними контактами. Фотострум в таких зразках є тим більшим, чим більшою є ймовірність утворення нерівноважних носіїв і швидкість їх руху в об'ємі ППК у напрямку збираючих контактів. ППК є твердим розчином з ізотропним розподілом частинок комплексів у полімерному зв'язуючому. Фотострум у зразках з ППК залежить від типу металічних центрів в частинках комплексів [7], розміру частинок і відстані між ними [8]. Але в літературі не досліджено вплив структурної жорсткості молекул, з яких можуть бути утворені часточки комплексів. Тому в роботі проведено порівняльне дослідження зразків з ППК, що містять частинки гетерометалічних полімерних комплексів, які є подібними за складом, але відрізняються структурною жорсткістю.

**Об'єкти і методи досліджень.** Досліджено фотопровідні властивості ППК на основі нефотопровідного полівінілбутиралю (ПВБ) з домішками часточок комплексів  $(\text{NH}_4)_{2n}[\text{Cu}(\text{en})_2][\text{Cu}(\text{en})(\text{H}_2\text{O})][\text{P}_2\text{Mo}_5\text{O}_{23}]_n \cdot 3n\text{H}_2\text{O}$  (**K1**) і  $(\text{NH}_4)_{4n}[\text{Cu}(\text{en})(\text{H}_2\text{O})][\text{P}_2\text{Mo}_5\text{O}_{23}]_n \cdot 3.5n\text{H}_2\text{O}$  (**K2**), де en – етилендіамін. ПВБ характеризується гарними плівкоутворюючими, діелектричними і оптичними властивостями, що дозволяє використовувати його як полімерне зв'язуюче в ППК [9]. В **K1** і **K2**, які мають 1D полімерну будову, відстані між сусідніми металічними центрами (Cu–Cu, Cu–Mo, Mo–Mo) є близькими, але полімерні ланцюги в **K2** більш гнучкі порівняно з **K1** з огляду на наявність у останніх додаткового зв'язуючого фрагмента  $[\text{Cu}(\text{en})_2]$  між поліоксометалатними аніонами [10].

Зразки для досліджень готували у вигляді сендвіч-структур (скляна підкладка) – (електропровідний шар ІТО) – ППК – Ag, де ІТО –  $\text{SnO}_2 : \text{In}_2\text{O}_3$ . При виготовленні зразків суспензії частинок **K1** чи **K2**, які отримано за методикою [8], і ПВБ (масове співвідношення **K1/K2** : ПВБ = 1 : 1) у хлористому метилені поливали на скляні підкладки з шаром ІТО, висушували 24 год. за кімнатної

температури, а потім – 24 год. в сушильній шафі при температурі 80°C. В результаті на поверхні шару ІТО були отримані плівки товщиною 4–5 мкм синьо-блакитного кольору (рис. 1). Колір ППК з частинками **K1** і **K2** відповідає кольору вихідних комплексних сполук і визначається  $d-d$  переходами Cu(II) [11]. Для приготування срібного електрода на вільну поверхню ППК наносили срібну пасту.

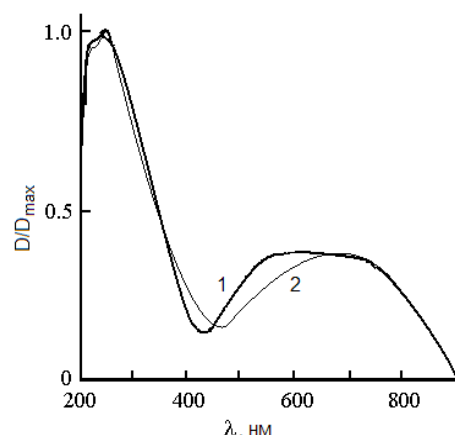


Рис. 1. Нормовані спектри оптичної густини ППК з часточками **K1**(1) і **K2** (2)

У зразках сендвіч-структури вимірювали густину струму ( $j_d$ ) до опромінення світлом та густину струму під час і після опромінення світлом з боку прозорого електрода ІТО залежно від електричної напруги ( $U$ ), яка прикладена до електричних контактів, та її полярності, тривалості ( $t$ ) опромінення та часу після вимкнення світла, а також температури ( $T$ ). Як джерело світла використовували лампу розжарювання зі скляним світлофільтром ОС11 з пропусканням в діапазоні довжин хвилі  $\lambda > 550$  нм. Інтенсивність ( $I$ ) світла змінювали нейтральними світлофільтрами. Величину  $j_d$  визначали після завершення перехідних процесів у зразку з моменту включення електричної напруги. Величину густини фотоструму ( $j_{PH}$ ) та її максимальне значення ( $j_{PHmax}$ ) визначали як доданку до  $j_d$  в процесі опромінення зразка світлом. Величину  $U$  змінювали в діапазоні 0–310 В. При температурних вимірах  $j_d$  і  $j_{PH}$  використовували термостат з оптичним вікном. Величину  $T$  зразка змінювали в діапазоні 293–340 К та вимірювали її з використанням термометри, прикріпленої срібною пастою до срібного електрода. Кінетику струму реєстрували за допомогою запам'ятовуючого осцилографа.

**Результати та їх обговорення.** У зразках сендвіч-структури ІТО – (ПВБ + 50 мас. % **K2**) – Ag величина  $j_d$  в

декілька разів більша, ніж у зразках ІТО – (ПВБ + 50 мас. % **K1**) – Ag. Після початку опромінення ППК світлом з області поглинання Cu(II) з боку прозорого електроду ІТО струм провідності зростає і через деякий час досягає квазістаціонарного значення  $j_{PHmax}$  (рис. 2). Але у зразках з **K2** цей час у 2–3 рази менший, ніж у зразках з **K1**. Кінетика фотоструму після включення і вимкнення світла є симетричною та не залежить від полярності U, лінійно залежить від I, нелінійно залежить від U та T (рис. 3). Одержані експериментальні результати можна описати залежністю  $j_{PHmax} \sim I \cdot U^m \exp(-W_{арн}/k_B T)$ , де m – показник ступеня вольт-амперної характеристики,  $W_{арн}$  – енергія активації фотоструму,  $k_B$  – стала Больцмана. Але при однакових I та U величина  $|j_{PHmax}|$  більша у зразках з **K2** порівняно з **K1** (рис. 3). Також у зразках з **K1** і **K2** відрізняються значення m і  $W_{арн}$ , а саме: для зразків з **K1**  $m = 2,0 \pm 0,1$ ,  $W_{арн} = 0,75 \pm 0,02$  еВ, а у зразках з **K2**  $m = 1,4 \pm 0,1$ ,  $W_{арн} = 0,40 \pm 0,02$  еВ. Величини значень m і  $W_{арн}$  не залежать від U.

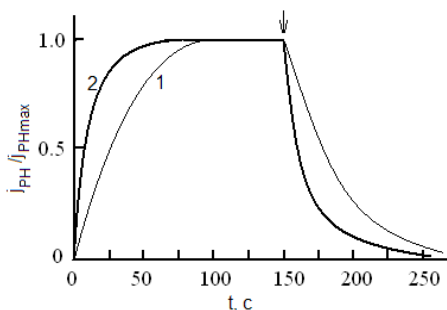


Рис. 2. Кінетика фотоструму після включення та вимкнення світла в зразках з часточками **K1** (1) і **K2** (2). Момент вимкнення світла вказаний вертикальною стрілкою

Для пояснення експериментальних результатів використано раніше розроблені модельні уявлення про механізми фотогенерації, рекомбінації, транспорту і захоплення в енергетичні пастки нерівноважних носіїв заряду в ППК з гетерометалічними комплексами [4–8]. Згідно з цими уявленнями, після поглинання світла в часточках **K1** чи **K2** відбуваються електронні переходи між металічними центрами, і у зовнішньому електричному полі нерівноважні носії заряду рухаються всередині цих часточок і між ними через електронейтральний ПВБ в напрямку до збираючих електричних контактів. Оскільки дослідні зразки були приготовані однаковою методом, оптична густина ППК однакова (рис. 1) та відстані між металічними центрами в **K1** і **K2** близькі, то можна зробити припущення, що для **K1** і **K2** є однаковою ймовірність переходів електронів між збудженими світлом іонами Cu(II) та сусідніми металічними центрами на першій стадії фотогенерації носіїв заряду. Оскільки залежність  $|j_{PH}|$  від полярності електричної напруги U відсутня, а залежність  $|j_{PH}|$  від I лінійна, то можна припустити, що збільшення  $|j_{PHmax}|$ , зменшення часу наростання і релаксації фотоструму і зменшення  $W_{арн}$  (рис. 2, 3) при переході від зразків з **K1** до зразків з **K2** пов'язані з покращенням умов транспорту нерівноважних носіїв заряду в часточках **K2** порівняно з **K1**. Це може бути, наприклад, завдяки тому, що ланцюги полімерної структури **K2** є більш гнучкими порівняно з **K1** через наявність у останніх додаткового зв'язуючого фрагмента  $[Cu(en)_2]$  між поліоксометалатними аніонами [10]. Саме це може бути основною причиною збільшення фотопровідності при переході від ППК з **K1** до ППК з **K2**. При транспорті нерівноважних носіїв заряду менш жорстка структура **K2** ніби "підлаштовується" для

кращого переносу електронів між сусідніми металічними центрами.

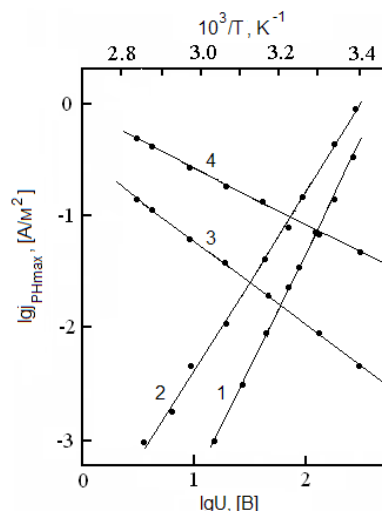


Рис. 3. Графіки залежності  $lg|j_{PHmax}|$  від  $lgU$  (1, 2) для  $T = 293$  К і залежності  $lg|j_{PHmax}|$  від  $T^{-1}$  (3, 4) для  $U = 50$  В в зразках з часточками **K1** (1, 3) і **K2** (2, 4)

**Висновки.** На прикладі ППК з часточками гетерометалічних комплексів Cu(II)/Mo(VI) на основі аніона Страндберга близької структури встановлено, що зменшення жорсткості полімерного ланцюга призводить до зменшення часу наростання та релаксації фотоструму, а також до збільшення фотопровідності. Зроблено припущення, що при зменшенні жорсткості полімерних структур покращуються умови транспорту нерівноважних носіїв заряду в частинках гетерометалічних комплексів. Отримані результати можуть бути корисними при розробці нових фотопровідних ППК з координаційними сполуками.

#### Список використаних джерел

- Walsha J.J., Bond A.M., Forstera R.J., Keyesa T.E. *Coord. Chem. Rev.*, 2016, 306 (1), 217–234.
- Li L., Niu S.-Y., Jin J., Meng Q., Chi Y.-X., Xing Y.-H., Zhang G.-N. *J. Solid State Chem.*, 2011, 184 (5), 1279–1285.
- Davidenko N.A., Kokozay V.N., Pavliuk M.V., Makhankova V.G., Studzinski S.L., Davidenko I.I. *J. Appl. Spectrosc.*, 2013, 80 (2), 244–248.
- Davidenko N.A., Kokozay V.N., Ishchenko A.A., Beznishchenko A.A., Makhankova V.G., Spitsyna N.G., Lobach A.S., Davidenko I.I., Popenaka A.N. *Semiconductors*, 2007, 41 (6), 634–640.
- Davidenko N., Kokozay V., Shevchenko D. *Phys. Status Solidi C*, 2004, 12, 3423–3427.
- Davidenko N.A., Kokozay V.N., Nesterova O.V., Semenaka V.V., Dekhtyarenko S.V., Spitsyna N.G., Lobach A.S., Kostenko L.I., Markin G.V. *High Energ. Chem.*, 2008, 42 (3), 227–231.
- Davidenko N.A., Degtyarenko S.V., Kokozay V.N., Kozinets A.V., Semenaka V.V., Skryshevskii V.A., Tretyak O.V. *Semiconductors*, 2009, 43 (4), 485–489.
- Davidenko N.A., Nikitina V.N., Shevchenko D.V., Kokozay V.N., Studzinski S.L., Dekhtyarenko S.V. *Physics of the Solid State*, 2007, 49 (12), 2256–2261.
- Davidenko M., Kokozay V., Studzinski S., Petrusenko S., Pliuta N. *Вісник Київського національного університету імені Тараса Шевченка. Хімія*, 2015, 51 (1), 5–8.
- Davydenko M., Kokozay V., Studzinski S., Petrusenko S., Pliuta N. *Вісник Київського національного університету імені Тараса Шевченка. Хімія*, 2015, 51 (1), 5–8. (In Ukrainian).
- Бувайло Г.І., Маханькова В.Г., Козкозей В.М. Сімнадцята міжнародна конференція студентів та аспірантів "Сучасні проблеми хімії", Київ, 2016, с. 6.
- Buvajlo H.I., Makhankova V.H., Kokozay V.M. *Simnadtsiata mizhnarodna konferentsiia studentiv ta aspirantiv "Suchasni problemy khimii"*, Kyiv, 2016, p. 6. (In Ukrainian).
- Ливер Э. *Электронная спектроскопия неорганических соединений*. М.: Мир, 1987, 493 с.
- Liver E. *Electronic spectroscopy of inorganic compounds*. Moscow, Mir, 1987, 493 p. (In Russian).

В. Кокозей, д-р хим. наук,  
Г. Бувайло, асп.,  
В. Маханькова, канд. хим. наук  
leram@univ.kiev.ua  
С. Студзинский, канд. хим. наук,  
М. Давиденко, д-р физ.-мат. наук  
КНУ имени Тараса Шевченко, Киев

### ФОТОПРОВОДИМОСТЬ ПЛЕНОЧНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПЗИТОВ С ЧАСТИЧКАМИ КОМПЛЕКСОВ Cu(II)/Mo(VI) НА ОСНОВЕ АНИОНА СТРАНДБЕРГА

Получены новые фоточувствительные полимерные пленочные композиты на основе нефотопродящего поливинилбутирала с добавками гетерометаллических соединений Cu(II)/Mo(VI) на основе аниона Страндберга  $[P_2Mo_5O_{23}]^{6-}$ . Оба комплекса имеют подобную 1D полимерное строение с близкими расстояниями между соседними ионами металлов (Cu–Cu, Cu–Mo, Mo–Mo), но различную конформационную жесткость по причине связывания полиоксометаллатных анионов одним или двумя фрагментами  $[Cu(en)_2]$ . Исследованы фотопроводящие свойства композитов при их облучении в области поглощения комплексов. Установлено, что, несмотря на близкий состав и строение комплексов, наблюдается различное время нарастания и релаксации фотоотклика, а также различная энергия активации фототока. Впервые было предложено объяснить результаты влиянием структурной жесткости фрагментов комплексов на транспорт неравновесных носителей заряда по этим фрагментам: уменьшение жесткости полимерной цепочки приводит к возрастанию фототока и уменьшению его энергии активации, то есть улучшаются условия транспорта неравновесных носителей заряда в частичках гетерометаллических комплексов.

Ключевые слова: полимерные пленочные композиты; гетерометаллические комплексы; фотопроводимость; транспорт носителей заряда.

V. Kokozyay, Dr. Sci.,  
H. Buvailo, PhD Student,  
V. Makhankova, PhD  
leram@univ.kiev.ua,  
S. Studzinsky, PhD,  
N. Davidenko, Dr. Sci.,  
Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv

### PHOTOCONDUCTIVITY OF POLYMER FILM COMPOSITES WITH PARTICLES OF Cu(II)/Mo(VI) COMPLEXES BASED ON THE STRANDBERG ANION

The novel photosensitive polymeric film composites based on non-photoconducting polyvinyl butyral with heterometallic Cu(II)/Mo(VI) compounds have been obtained. The complexes  $(NH_4)_{2n}\{[Cu(en)_2][Cu(en)(H_2O)][P_2Mo_5O_{23}]_n\} \cdot 3nH_2O$  (1) and  $(NH_4)_{4n}\{[Cu(en)(H_2O)][P_2Mo_5O_{23}]_n\} \cdot 3.5nH_2O$  (2) are constructed from Strandberg  $[P_2Mo_5O_{23}]^{6-}$  anions linked through copper-ethylenediamine subunits. Both compounds possess similar polymeric structure with close metal-metal distances (Cu–Cu, Cu–Mo and Mo–Mo), but different chain rigidity. The structure of 1 has a same 1D chain as in the case of 2 with the exception of additional bridging fragments  $[Cu(en)_2]$  providing extra connectivity between the neighbouring Strandberg anions. Photoconducting properties of the composites under illumination by light from the complex absorption region have been studied. It was shown, that despite similar composition and structure of the complexes, there are different saturation and relaxation time of photoresponse as well as different activation energy. It can be explained by the influence of chain flexibility on transport of non-equilibrium charge carriers. Thus, decreasing of the chain rigidity leads to increasing of photocurrent and decreasing of activation energy by reason of more favorable conditions for charge carriers transport in the particles of the heterometallic coordination compounds.

Keywords: polymeric film composites; heterometallic complexes; photoconductivity; charge carriers transport.

УДК 547.022+543.421/424

В. Труш, канд. хим. наук  
trush@univ.kiev.ua  
КНУ імені Тараса Шевченка, Київ

### ІЧ-СПЕКТРАЛЬНІ ДОСЛІДЖЕННЯ ДИМЕТИЛ-N-ТРИХЛОРАЦЕТИЛАМІДОФOSFATY ТА ДЕЯКИХ ЙОГО СПОЛУК

Синтезовано частково заміщений ( $H[L-d_6]$ ) та повний дейтероаналог ( $D[L-d_6]$ ) диметил-N-трихлорацетиламідодифосфату ( $H[L]$ ), а також його натрієві солі ( $Na[L]$ ) і ( $Na[L-d_6]$ ), відповідно. На підставі детального аналізу даних ІЧ-спектрів було віднесено смуги поглинання, що відповідають коливанням за участю імідних та метокси-угрупвань в молекулі карбаціламідодифосфату.

Ключові слова: диметил-N-трихлорацетиламідодифосфат, дейтероаналог, ІЧ-спектроскопія.

**Вступ.** Довжини хвиль (або частоти), при яких спостерігається максимальне поглинання ІЧ-випромінювання, можуть свідчити про присутність в молекулах зразка тих чи інших функціональних груп та фрагментів, що, в свою чергу, ефективно використовуються для встановлення структури хімічних сполук. Крім того, ІЧ-спектр для кожної індивідуальної сполуки має унікальний вигляд [1].

Зазвичай, ІЧ-спектр конкретного зразка містить ряд смуг поглинання, за положенням та відносною інтенсивністю яких робиться висновок про його будову. Такий підхід став можливим завдяки величезній кількості накопиченої експериментальної інформації: існують спеціальні таблиці, які пов'язують частоти поглинання з наявністю у зразку певних молекулярних фрагментів. Створені також бази ІЧ-спектрів деяких класів сполук, котрі дозволяють автоматично порівнювати спектр невідомої досліджуваної речовини з уже відомим, і, таким чином, ідентифікувати цю речовину [2].

З цієї точки зору було б доцільно провести детальний ІЧ-спектральний аналіз диметил-N-трихлорацетиламідодифосфату – одного з представників класу достатньо широко досліджених органічних сполук карбаціламідодифосфатного типу (КАФ). КАФ містять у своєму складі рухливий N–H протон, тобто проявляють кислотні властивості, а завдяки наявності щонайменше двох атомів кисню, КАФ в ацидо-формі виступають в ролі ефективних хелатуючих лігандів по відношенню до величезного ряду іонів металів [3, 4]. Така координаційно-хімічна поведінка цілком аналогічна добре відомим β-дикетонатам.

**Об'єкти та методи дослідження.** Синтез протієвих та дейтерованих КАФ сполук базується на класичній фосфазо-реакції [5] з подальшими вдосконаленнями та модифікаціями, які стосуються їхнього взаємного перетворення (рис. 1).