

# Эффект фотогашения электропроводности в композитах полимер—ферроцен

© М.А. Курбанов<sup>¶</sup>, Г.З. Сулейманов\*, Н.А. Сафаров, А.Ф. Гочуева,  
И.Н. Оруджев, З.М. Мамедова\*

Институт физики Национальной академии наук Азербайджана,  
Az-1143 Баку, Азербайджан,

\* Институт химических проблем Национальной академии наук Азербайджана,  
Az-1143 Баку, Азербайджан

(Получена 31 августа 2010 г. Принята к печати 15 сентября 2010 г.)

На основе неполярного полимера — полиэтилена высокой плотности, полярного поливинилиденфторида и ди- $\pi$ -циклопентадиенилжелеза ( $\pi$ -(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Fe, ферроцен) созданы матричные композиты, проявляющие эффект фотогашения электропроводности. Исследованы фотоэлектретное, зарядовое состояния и фотопроводящие свойства пленок этих композитов. В видимой области света степень фотогашения электропроводности матричных композитов существенно зависит от особенностей переноса заряда в гетерогенной системе полимер—ферроцен и от обратимого изменения электронных и химических структур ферроцена под действием света и приложенного электрического поля. Предложен возможный механизм формирования эффекта фотогашения электропроводности композитов полимер—ферроцен, удовлетворительно объясняющий экспериментальные результаты. После выключения света темновой ток восстанавливается, что свидетельствует об обратимости наблюдаемого эффекта. Отрицательная фотопроводимость не проявляется при замене ферроцена на CdS в композитах исследуемых полимеров. Эффект отрицательной фотопроводимости увеличивается при введении в композит полимер—ферроцен третьего компонента — фоточувствительного полупроводника CdS.

## 1. Введение

Квантово-оптические явления в настоящее время широко используются в наиболее развивающихся областях техники [1–4]. Этот раздел современной физики и электроники способствует также развитию технологии новых фоточувствительных материалов, проявляющих фотовольтаический, фоторезистивный, фотоэлектретный эффекты и фотогашение электропроводности [5,6].

В настоящее время для оптоэлектронного применения разрабатываются различные светочувствительные полимеры [5], органические полупроводники [6], композиты на основе органических и светочувствительных неорганических материалов [7–11]. Разработка новых светочувствительных полимерных композитов и синтез их отдельных компонентов (в частности металлоорганических соединений гетерополиядерных комплексов переходных металлов) являются актуальными проблемами ввиду способности упомянутых компонентов совместно с полимерами образовывать композиты с различными оптическими и электрическими свойствами. Особый интерес представляют композиты полимер—ферроцены (металлоорганические соединения типа ди- $\pi$ -циклопентадиенилжелеза), проявляющие эффект отрицательной фотопроводимости.

По определению, отрицательный внутренний фотоэффект заключается в уменьшении электропроводности полупроводника под действием электромагнитного или корпускулярного излучения. Это явление встречается реже нормального внутреннего фотоэффекта, при кото-

ром электропроводность вещества под действием света увеличивается. При неизменном значении приложенного к полупроводнику электрического напряжения (электрического поля) наличие отрицательного фотоэффекта обнаруживается по направлению фототока, которое противоположно направлению фототока при нормальном фотоэффекте, поэтому ток в освещенном кристалле (сумма фототока и темнового тока) меньше тока через неосвещенный кристалл. Целями работы являются:

— получение органических фоточувствительных композитов на основе полимеров и ди- $\pi$ -циклопентадиенилжелеза ( $\pi$ -(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Fe, ферроцен) проявляющих эффект фотогашения электропроводности;

— выявление особенностей формирования эффекта фотогашения электропроводности в гетерогенной системе полимер—ферроцен.

Для достижения поставленных целей решались следующие задачи:

— исследование эффекта фотогашения электропроводности полимерных композитов на основе поливинилиденфторида (ПВДФ, полярный), полиэтилена высокой плотности (ПЭВП, неполярный) и фоточувствительной фазы ди- $\pi$ -циклопентадиенилжелеза (ферроцена);

— исследование влияния объемного содержания ферроцена на отношение  $R_f/R_0$  композитов, где  $R_0$  и  $R_f$  — сопротивление до и после освещения соответственно;

— исследование влияния интенсивности света на сопротивление композитов полимер—ферроцен;

— исследование эффекта фотогашения электропроводности трехфазного композита ПВДФ—CdS—ферроцен;

<sup>¶</sup> E-mail: mKurbanov@physics.ab.az

— исследование фотоэлектретного состояния композита ПВДФ–ферроцен.

## 2. Объекты и методы исследования

Получение указанных композитов осуществлялось следующим образом: порошки полимера, ферроцена и полупроводника с размерами частиц до 50 мкм смешивали при комнатной температуре в определенном объемном соотношении компонентов. Композиты получались на основе термопластических полярного (ПВДФ) и неполярного (ПЭВП) полимеров, фотопроводника CdS и ферроцена. Из смеси при температуре 413–483 К и давлении 15 МПа прессовались образцы с размерами  $20 \times 10 \times 0.07$  мм.

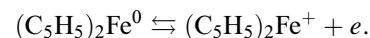
К поверхности образцов припрессовывались электроды из алюминиевой фольги. Измерения фототока, фотосопrotivления и фотозаряда проводились с использованием электрометрического вольтметра типа У5-11. Интенсивность света изменялась в интервале  $J = 200\text{--}4000$  Вт/м<sup>2</sup>. Приложенное к композиту электрическое напряжение не превышало 100 В. Расстояние между электродами, нанесенными на поверхность композита, составляло 5 мм.

Электретные свойства композитов определялись путем измерения электретной разности потенциалов и времени релаксации электретного заряда. Время релаксации фотоэлектретов определено как время, при котором электретный заряд или потенциал уменьшается в  $e$  раз.

Ферроцен — это железоорганическое соединение, в молекуле которого атом железа связан сразу со всеми атомами углерода. Атом железа „запечатан“ между двумя высокосимметричными пятичленными кольцами. Средние длины связей, установленные для ферроцена методом дифракции электронов, таковы: Fe–C 2.02 Å; C–C 1.43 Å; C–H 1.11 Å; Fe–H 2.81 Å. Все расстояния Fe–C, т. е. длины химических связей Fe–C (их 10 в молекуле), оказались одинаковыми. Кроме того, оказалось, что кольца свободно вращаются в молекуле относительно друг друга вокруг оси, соединяющей центры колец, пронизывающей атом железа. Соединение было названо ферроценом, а подобный структурный тип — сэндвичевым [12]. Для наших исследований стабильность ферроцена и обратимое изменение его структуры под действием света и электрического поля в присутствии воздуха, в котором содержится агрессивный для ферроцена кислород, играют большое значение.

Водород C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>-колец в мягких условиях замещается на различные группы. Под действием света может осуществляться замещение водорода C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>-колец таким образом, что сначала один водородный атом замещается в одном кольце; а затем второй уже в другом C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>-кольце. Разнообразные производные ферроцена получают как путем прямой замены водорода, так и при последующих превращениях заместителей.

При реакциях замещения атомов водорода в циклопентадиенильных кольцах и последующих превращениях заместителей не происходит разрыва связей железа с атомами углерода кольца. Сугубо экспериментально было найдено, что циклические углеводороды с сопряженной системой  $\pi$ -электронов (т. е. с чередующимися двойными и одинарными связями) являются мощными эффективными лигандами для переходных металлов, причем присоединяются они прежде всего за счет своих  $\pi$ -электронов. Использование электрохимических и фотохимических свойств ферроцена основано на обратимости протекания процессов одноэлектронного окисления или восстановления:



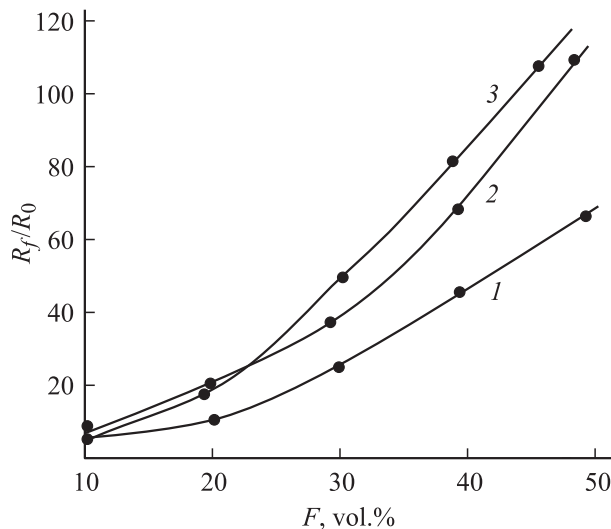
Система ферроцен–катион ферроцена является одной из наиболее высокообратимых среди всех окислительно-восстановительных систем. Весьма успешным оказалось использование этого свойства при модифицировании свойств полимеров. Из других областей применения ферроцена укажем на получение светочувствительных материалов и стабилизаторов полимеров. Молекула ферроцена — неполярная, диамагнитная, связь Fe–C является ковалентной.

Для ферроцена характерны три типа химических превращений: замещение водорода в C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>-кольцах без разрыва связей Fe–C, окисление атома Fe и разрыв связи Fe–C. Ферроцен легко и обратимо окисляется до катион–радикала ферроценция, окислителем является O<sub>2</sub> воздуха. Ферроцен и его кислородсодержащие производные используются в качестве добавок для повышения термической стабильности полимеров. Потенциал ионизации молекулы ферроцена равен 6.72 эВ, различие данных, полученных разными авторами, в среднем составляет 0.5 эВ. Добавки ферроцена могут оказывать ингибирующее действие при термо-, фотораспадах и окислении полимерных матриц композитов. Предложены светочувствительные материалы и композиты на основе ферроцена [11,12].

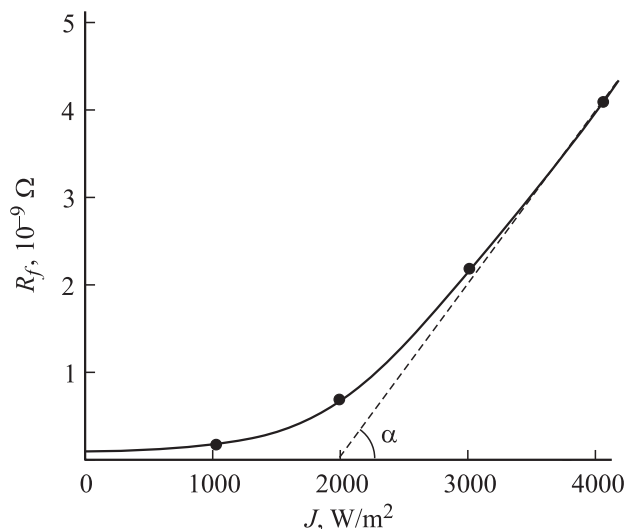
Если исходить из того факта, что ферроцен и его соединения чувствительны к действию видимого света, то при определенных условиях, например, находясь в полимерной матрице, они могут претерпевать обратимый фотораспад, который зависит от природы полимерной фазы, длины волны излучения и присутствия кислорода.

## 3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

Большое значение имеет зависимость электрического сопротивления композитов полимер–ферроцен от объемного содержания ( $F$ ) фоточувствительной фазы ферроцена. Поэтому сначала рассмотрим изменение  $R_f/R_0$  композитов ПВДФ–ферроцен и ПЭВП–ферроцен



**Рис. 1.** Зависимости  $R_f/R_0$  от объемного содержания ферроцена  $F$  в композитах. 1 — ПВДФ–ферроцен, 2 — ПЭВП–ферроцен, 3 — ПВДФ–ферроцен–CdS(20 об %).  $U = 100$  В;  $J = 4000$  Вт/м<sup>2</sup>.



**Рис. 2.** Зависимость величины фотосопротивления композита ПЭВП–ферроцен от интенсивности излучения видимой области.  $U = 100$  В; ферроцен(20 об %)-ПЭВП(80 об %).

в зависимости от объемного содержания ферроценовой фазы (рис. 1) при постоянном значении приложенного напряжения ( $U = 100$  В) и интенсивности видимого излучения ( $J = 4000$  Вт/м<sup>2</sup>). Полученные экспериментальные результаты показывают, что исследуемые фотоэлектрические материалы ПВДФ–(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Fe и ПЭВП–(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Fe проявляют эффект отрицательной фотопроводности — фотогашение электропроводности. Отношение  $R_f/R_0$  для композитов полимер–ферроцен в зависимости от объемного содержания ферроцена растет быстрее, чем по линейному закону. Видно, что зависимости  $R_f/R_0 = f(F)$  для композитов различаются. Эффект фотогашения

электропроводности более ярко выражен в композите на основе неполярного полимера ПЭВП–ферроцен. При освещении композита ПЭВП–ферроцен в видимой области сопротивление материала при вариации объемного содержания ферроцена от 10 до 50% увеличивается в 10–108 раз, т.е. во столько же раз уменьшается проводимость ферроценосодержащих композитов (см. рис. 1, кривая 2). Аналогичные исследования были проведены для композитов на основе полярного полимера ПВДФ–ферроцен (рис. 1, кривая 1). При постоянстве приложенного электрического напряжения ( $U = 100$  В) и интенсивности падающего света ( $J = 4000$  Вт/м<sup>2</sup>), при вариации объемного содержания ферроцена от 10 до 50%  $R_f/R_0$  композита ПВДФ–ферроцен увеличивается в 6–67 раз. Была измерена зависимость сопротивления композита ПЭВП(80 об %)-ферроцен(20 об %) от интенсивности падающего света, она представлена на рис. 2. Здесь  $\text{tg } \alpha = \Delta R_f / \Delta J = 18.85 \cdot 10^5$  Ом · м<sup>2</sup>/Вт — отношение изменения сопротивления к изменению интенсивности света. Из рис. 2 видно, что удельное объемное сопротивление предлагаемого композита существенно зависит от интенсивности падающего света и величина сопротивления в зависимости от  $J$  растет быстрее, чем по линейному закону. Таким образом, впервые обнаружен эффект фотогашения электропроводности в полимерах ПЭВП и ПВДФ, содержащих диспергированные частицы ферроцена (C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Fe.

Для того чтобы установить роль фоточувствительной и полимерной фаз в формировании эффекта фотогашения электропроводности композитов, были проведены следующие исследования: определялось наличие отрицательной электропроводности в композитах ПЭВП–CdS и ПВДФ–CdS; изучен эффект фотогашения в трехкомпонентном композите ПВДФ–CdS–ферроцен.

Известно, что CdS является классическим полупроводниковым светочувствительным материалом. Спектральная чувствительность CdS достигает максимума при длине волны падающего света 0.6 мкм. Были исследованы фотоэлектрические эффекты (фотопроводимость, фотоэлектрическое состояние) в композитах ПВДФ–CdS, ПЭВП–CdS и ПВДФ–CdS–ферроцен (см. таблицу, рис. 3 и 4). Выбор в качестве диспергированного вещества CdS в указанных композитах обусловлен тем, что введение частицы CdS в полимер ПВДФ существенно увеличивает как темновой, так и световой токи композита и тем самым позволяет выявить роль фотоиндуцированных носителей заряда в процессе фотогашения электропроводности композитов с ферроценовым компонентом (ПВДФ–CdS–ферроцен). На рис. 3 приведены зависимости отношения фототока  $I_f$  к темновому току  $I_t$  от напряжения. Для композита ПВДФ–CdS при малых напряжениях (на участках, где ток пропорционален напряжению)  $I_f/I_t$  медленно возрастает с увеличением напряжения. При переходе на участки с квадратичной и кубической зависимостью тока от напряжения рост  $I_f/I_t$  от  $U$  резко увеличивается. Такой ход

Фоторезисторные свойства композитов ПЭВП–CdS и ПВДФ–CdS

Композит	$R_0/R_f$
ПЭВП–CdS(20 об %)	$5 \cdot 10^2$
ПВДФ–CdS(20 об %)	$0.35 \cdot 10^2$

Примечание.  $R_0$  — темновое сопротивление,  $R_f$  — световое сопротивление.  $U = 80$  В,  $E = 4000$  Вт/м<sup>2</sup>.

зависимости  $I_f/I_t$  от  $U$  наблюдается для других содержаний наполнителя в системе полимер–полупроводник. Высокое значение отношения  $I_f/I_t$  показывает, что при освещении композитов с фазой CdS в видимой области с интенсивностью 4000 Вт/м<sup>2</sup> в композите образуются фотоиндуцированные заряды в высокой концентрации, что приводит к увеличению электропроводности композита ПВДФ–CdS. Значит, в композите ПВДФ–CdS отсутствует эффект фотогашения электропроводности, он является чувствительным фоторезистором. Аналогичные результаты получены и для композита ПЭВП–CdS (см. таблицу). Однако введение в этот композит 20 об % ферроцена приводит к заметному фотогашению электропроводности, т. е. увеличению сопротивления композита (рис. 1, кривая 3).

Более интересным и труднообъяснимым является результат, полученный для трехкомпонентного композита ПВДФ–CdS–ферроцен. Сущность полученного эффекта заключается в увеличении степени фотогашения электропроводности композита ПВДФ–ферроцен (рис. 1, кривая 3) при введении в него фоточувствительного неорганического полупроводника CdS. Эта фаза при освещении композита становится генератором фотоиндуцированных носителей заряда, и в процессе фотопроводимости происходит образование объемных зарядов. Обеспечивается условие для формирования многозарядных центров под действием освещения, создающих локальные поля, напряженности которых превосходят напряженность приложенного внешнего поля, и направленные противоположно по отношению к нему. Наличие фоточувствительной фазы CdS в композите увеличивает вероятность формирования в нем многозарядных центров и, следовательно, степень фотогашения электропроводности. Обратимое приобретение молекулами ферроцена под действием света дипольного момента и образование в процессе фотопроводимости CdS объемных зарядов, по-видимому, являются причинами роста степени фотогашения электропроводности композита ПВДФ–CdS–ферроцен (рис. 1, кривая 3) по сравнению с композитом ПВДФ–ферроцен (рис. 1, кривая 1). Необходимо отметить, что многозарядные центры образуются и на несовершенствах композита, создавая тем самым объемную и поверхностную поляризацию при освещении, называемую фотоэлектретным состоянием, не зависящую от поляризации, вызываемой приложенным электрическим полем. Интересным является вопрос

о влиянии химической и физической структуры полимерной матрицы на степень фотогашения электропроводности в ферроценосодержащих композитах. К настоящему времени поливинилиденфторид известен как сегнетоэлектрический полимер и изучен достаточно широко [13–15]. Известно также, что ПВДФ и его композиты с пьезоэлектрической фазой обнаруживают стабильный термоэлектретный эффект [13–16]. Исследование фотоэлектретного эффекта в сегнетоэлектрическом полимере представляет интерес и с точки зрения влияния поля фотоэлектрета на фотогашение электропроводности, а также обратного влияния сегнетоэлектрической поляризации на заряд фотоэлектрета. Отсюда можно сделать вывод о том, что результаты исследования фотоэлектрет-

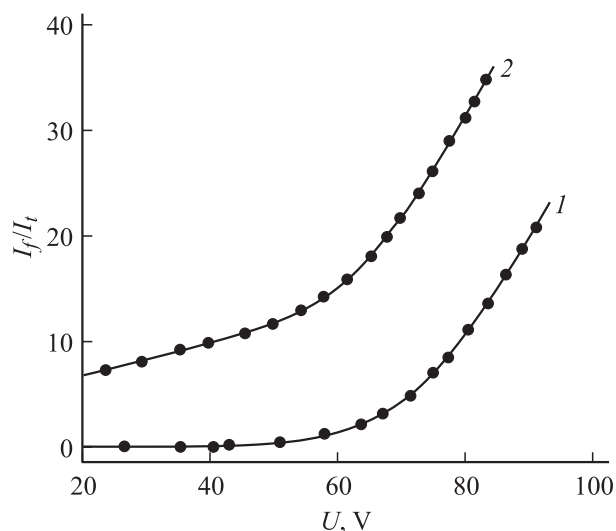


Рис. 3. Зависимость  $I_f/I_t$  от приложенного к композиту ПВДФ–CdS напряжения  $U$ . 1 — ПВДФ–CdS(10 об %), 2 — ПВДФ–CdS(20 об %).  $J = 4000$  Вт/м<sup>2</sup>. Толщина пленки композита 70 мкм.

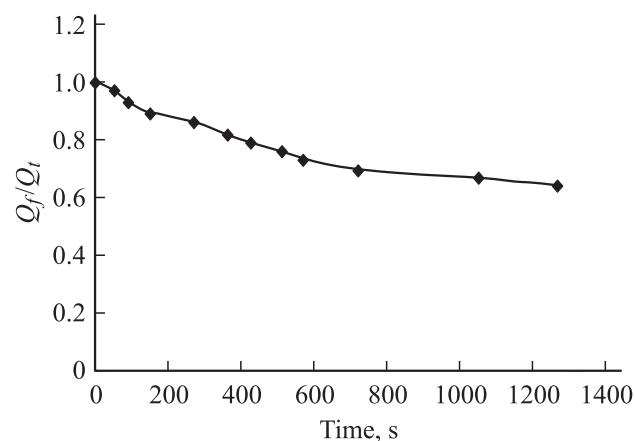


Рис. 4. Зависимость фотоэлектретного заряда  $Q_f/Q_t$  композита ПВДФ(60 об %)-CdS(20 об %)-ферроцен(20 об %) от времени.  $U = 100$  В,  $J = 4000$  Вт/м<sup>2</sup>, время поляризации 600 с.  $Q_f$  — фотоэлектретный заряд,  $Q_t$  — темновой заряд при напряжении 100 В.

ного состояния полярных полимеров [13–15] позволяют определить механизм фотогашения электропроводности композитов ПЭВП–ферроцен и ПВДФ–ферроцен. Интерес такого исследования связан с возможностью обратимого фотомодифицирования структуры ферроцена в полимерной среде и установления связи молекулярной и надмолекулярной структур ферроценовых композитов с их электрофизическими свойствами. Было обнаружено, что в процессе фотовозбуждения в композитах происходит образование объемных зарядов и ловушек, которые сохраняются в образце после прекращения освещения и действия поля, а затем релаксируют (рис. 4). В условиях наших экспериментов величина плотности заряда ( $Q$ ) определялась путем регистрации спектра термодеполяризационного тока [17] и составляла  $Q = 6 \cdot 10^{-7} - 5.5 \cdot 10^{-6}$  Кл/см<sup>2</sup>. Соответствующая величина внутреннего электрического поля фотоэлектрета (ПВДФ–ферроцен) равна  $E = Q/\epsilon\epsilon_0 \approx 0.9 - 6.4$  МВ/см, что значительно выше приложенного поля  $E = U/d$  ( $U = 100$  В, толщина пленки  $d = 60 - 100$  мкм). Композит ПВДФ–ферроцен при одновременном воздействии света и электрического поля поляризован в течение 0.5 ч. После поляризации с электродов снимались напряжение или термодеполяризационный ток. Для объяснения этого эффекта достаточно предположить, что в ферроценовых композитах имеются ловушки в высокой концентрации и их энергия активации существенно зависит от изменения электронной структуры молекулы ферроцена в полимерной среде при одновременном воздействии электрического поля и света. Известно, что перенос носителей заряда в таких сильно гетерогенных фоточувствительных системах связан с фотоиндуцированием зарядов, переносом и захватом их на различные ловушки. Используемые полимерные матрицы (ПЭВП и ПВДФ) не являются фоторезисторными материалами, так как ширина запрещенной зоны их  $\gtrsim 10$  эВ. Поэтому они не могут быть фазой фотогенерации носителей заряда. Фоточувствительные свойства ферроцена практически не изучены. Потенциал ионизации молекулы ферроцена  $\lesssim 6.72$  эВ, что заметно меньше аналогичного параметра для полимеров ПЭВП и ПВДФ. При наличии двух фаз в композите существует и межфазная граница. Физическая структура полимерной матрицы в области границы формируется под влиянием поверхности частиц ферроцена. При контакте полимер–ферроцен происходит обмен зарядами между ними и формируется межфазный потенциальный барьер, параметры которого (высота и ширина) определяются диэлектрической проницаемостью межфазного слоя, числом граничных состояний и распределением их по фазам вблизи границы. При заданной величине внешнего электрического поля модуляция этих характеристик под действием света должна определять (в основном увеличивать) фотоэлектрическую проводимость композитов. Однако на практике наблюдается фотогашение электропроводности ферроценовых композитов. Теперь рассмотрим возможные механизмы формирования эффекта фотогашения электропроводности в

композитах полимер–ферроцен при одновременном воздействии электрического поля и света с учетом механизмов, известных для неорганических полупроводников. Основными причинами отрицательного фотоэффекта в неорганических полупроводниках являются:

— быстрая рекомбинация освобожденных светом носителей заряда с основными, обеспечивающими темновой ток;

— уменьшение подвижности носителей заряда в результате их кратковременного застревания в ловушках, в том числе и создаваемых при освещении;

— наличие или возникновение под действием освещения многозарядных центров, создающих локальные поля, напряженности которых превосходят напряженность внешнего поля и которые направлены противоположно по отношению к внешнему полю.

Из анализа полученных результатов следует, что в исследуемых образцах эффект фотогашения электропроводности в основном связан с обратимыми процессами, имеющими место в ферроценовой фазе. Различные степени фотогашения электропроводности композитов при использовании в качестве полимерной фазы неполярного (ПЭВП) и полярного (ПВДФ) полимеров означает, что при этой замене изменяются свойства ловушек носителей заряда и межфазные взаимодействия полимер–ферроцен. Однако следует принимать во внимание эффект фотоиндуцирования диполей и возникновения новых ловушек под действием света. Направление фотоиндуцированного дипольного момента может не совпадать с направлением силовых линий внешнего электрического поля. Исходя из особенностей строения полимеров и ферроцена можно предположить, что ловушки носителей заряда появляются вблизи границ фаз. Фотоиндуцированный дипольный момент в указанных фазах может возникать в результате нарушения электронейтральности молекул ферроцена и захвата носителей заряда ловушками в объеме композита. Изменение концентрации этих ловушек (диполей) при вариации интенсивности падающего света может инициировать появление электрического поля внутри композита и, следовательно, уменьшение вероятности переноса носителей заряда. Указанные эффекты зависят от полярности полимерной фазы. Предложенный механизм, безусловно, является первичным, и с его детализации следует начинать изучение особенностей переноса заряда в гетерогенной системе полимер–ферроцен, а также изменение электронных и химических структур ферроцена под действием света и приложенного электрического поля в полимерной среде (в матрице).

Таким образом, предлагаемый фотоэлектрический композитный материал обладает рядом преимуществ перед другими известными аналогичными полимерными и неорганическими материалами с отрицательной электропроводностью, а именно: 1) более высокий коэффициент фотогашения электропроводности; 2) простая технология получения материала; 3) возможность созда-

ния фотоматериала на основе различных полимерных матриц.

Первичные исследования фотоиндуцированных эффектов показали, что свет в рассматриваемых композитах может индуцировать внутренние электрические поля, вызывая внутренние фотоэлектрические эффекты, в частности фотоэлектретный и фотовольтаический. Формирование этих эффектов в композите предполагает создание светом в нем внутренних электрических полей, направленных против внешнего приложенного поля. Свет также может освобождать с донорных центров носители заряда, которые перемещаются во внутреннем поле композита и локализуются в дефектах структуры и на границе раздела фаз. Фотоиндуцированный пространственный заряд создает электрическое поле, вызывающее гашение электропроводности композитов полимер–ферроцен.

Следует отметить, что независимо от особенностей структуры и природы химической связи в различных классах материалов, в частности в полимерных композитах, в первом приближении фотоиндуцированные эффекты сводятся к трем процессам — фотопереносу носителей заряда (без существенного изменения структуры материала), фотоиндуцированным обратимым изменениям зарядовой структуры молекулы ферроцена, фотоиндуцированным фазовым переходам (фотоструктурные изменения материала).

Общность механизмов фотоиндуцированных эффектов и, следовательно, близость природы фотовольтаического, фотоэлектретного эффектов и фотогашения электропроводности позволяют с единых позиций рассматривать вышеуказанные процессы в различных фоточувствительных композитных материалах. Считаем, что факторами воздействия являются свет, внешнее электрическое поле и поле, возникающее под действием света. Фотоиндуцированный процесс — квант света с энергией  $h\nu$  вызывает ионизацию молекулы ферроцена ( $\Phi + h\nu \rightarrow \Phi^+ + e$ ) с последующим захватом электрона  $e$  на созданные светом в композите центры стабилизации — является основным этапом формирования эффекта фотогашения электропроводности. Созданные центры захвата нестабильны, и после прекращения действия света они нейтрализуются. Освобожденный при этом электрон рекомбинирует с ионизированной молекулой ферроцена. Возникающие под действием света центры захвата локализуют носители заряда. Описанная многоступенчатая реакция протекает очень быстро и, по-видимому, является причиной возникновения мгновенного электрического поля, сильно компенсирующего внешние поля. Для эффективного гашения электропроводности требуется большая амплитуда поля, возникающего под действием света.

Таким образом, можно предложить следующую первичную картину фотогашения электропроводности в композите полимер–ферроцен: свет создает носители заряда; эти носители движутся в композите против направления вектора напряженности приложенного элек-

трического поля, создают объемный заряд и соответствующее электрическое поле; индуцированное светом электрическое поле вызывает изменение (гашение) электропроводности композита.

Несмотря на простоту и ясность этого феноменологического описания фотогашения электропроводности композита, возникает целый ряд вопросов относительно механизма этого эффекта. Самым весомым и достаточно сложным из них является вопрос о механизме локализации созданных светом носителей заряда и их интенсивной делокализации после прекращения действия света. Наличие обратимого фотогашения электропроводности под действием света свидетельствует о том, что делокализация носителей заряда при прекращении действия света, по-видимому, осуществляется возвращением перегруппированных под действием света органических молекул к исходному положению.

Помимо указанных возможных механизмов фотогашения электропроводности, в исследуемых композитах могут иметь место и другие механизмы, например пироэффект, возникающий под действием света, электрического поля и колебательной энергии (тепла). В композитах на основе органических (полимеры) и металлоорганических соединений (ферроцены) пироэффект вполне возможен. Учитывая, что органические и металлоорганические соединения обладают более гибкой структурой, можно полагать, что под действием света в композите на их основе формируется реориентационная (остаточная) поляризация с очень низким временем релаксации, создающая в объеме композитного элемента электрическое поле, направленное против внешнего приложенного поля. Эффект фотогашения электропроводности в полимерных композитах более разнообразен по сравнению с аналогичным эффектом в неорганических материалах и связан со следующими явлениями: фотоперенос электрона и протона; вращение радикалов вокруг связей; перераспределение  $\pi^-$  и  $\sigma^-$  связей; фотоперегруппировка радикалов; разрыв связей; реакции димеризации и полимеризации, а также формирование межфазного слоя различной структуры.

Как уже было отмечено, необычные фотоэлектрические свойства могут быть связаны с захватом носителей заряда на ловушки вблизи границ полимер–ферроцен различной структуры и разной толщины. Толщина переходного слоя на границе контакта обычно тем больше, чем меньше разница в полярностях смешиваемых компонентов (фаз), т. е. чем меньше разность энергий когезии компонентов [18]. Образование такого слоя накладывает ограничение на формирование надмолекулярной структуры в полимерах в непосредственной близости к слою. Во внешнем электрическом поле фотогенерированные носители заряда перемещаются как внутри фаз, так и через переходный слой. В этом слое изменяются электронная и химическая структуры полимерных сегментов и молекул ферроцена. Они становятся более чувствительными к воздействиям электрического поля и

света. Поэтому существуют более благоприятные условия дополнительного возникновения граничных центров для обратимого захвата носителей заряда при одновременном воздействии светового и электрического полей. Как уже было отмечено, использование электрохимических и фотохимических свойств ферроцена основано на легкости и обратимости протекания процессов одноэлектронного окисления или восстановления. Система ферроцен—катион ферроцена может являться высокообратимой окислительно-восстановительной системой в полимерной матрице, подвергнутой действию электрического поля и света. С увеличением толщины переходного слоя в композите полимер—ферроцен растет вероятность успешного использования этого свойства на практике для разработки светочувствительных органических материалов с высоким коэффициентом фотогашения электропроводности. Подтверждением сказанного являются экспериментальные результаты по фотогашению электропроводности композитов ПЭВП—ферроцен и ПВДФ—ферроцен, приведенные на рис. 1 (кривые 1 и 2). Дипольный момент ПВДФ равен  $6.9 \cdot 10^{-28}$  Кл · см, а дипольные моменты молекул полиэтилена и ферроцена равны нулю. Поэтому толщина переходного слоя в рассматриваемых композитах будет отличаться в пользу композита ПЭВП—ферроцен. Это, по-видимому, является одной из главных причин относительно высокого значения коэффициента фотогашения электропроводности композита ПЭВП—ферроцен по сравнению с композитом ПВДФ—ферроцен (рис. 1, кривая 1 и 2). В композитах полимер—ферроцен при поглощении кванта света с энергией  $h\nu$  вероятность переноса носителей заряда уменьшается с ростом толщины межфазного слоя. При этом в композитах будет накапливаться объемный заряд и появятся фотоиндуцированные диполи, компенсирующие внешнее электрическое поле. Изменение концентрации этих диполей с увеличением интенсивности падающего света сопровождается нелинейным изменением отношения  $R_f/R_0$  в зависимости от  $J$  (рис. 2).

#### 4. Заключение

Впервые обнаружен эффект фотогашения электропроводности в композитах на основе полиэтилена и поливинилиденфторида (матрицы) с диспергированными частицами ферроцена. Обнаруженный эффект отрицательной фотопроводности композитов полимер—ферроцен и полимер—CdS—ферроцен может быть обусловлен формированием объемного заряда на ловушках вблизи границ компонентов (фаз), поле которого компенсирует в композите внешнее электрическое поле. Фазами фотогенерации зарядов являются CdS и ферроцен, которые одновременно находятся под действием электрического поля и света. Фазой обратимых центров захвата носителей заряда является ферроцен. Граничный слой, образованный в результате растворения сегментов и концевых групп полимеров и молекул ферроцена, также может

быть фазой обратимых центров захвата носителей заряда. Влияние таких ловушек уменьшается с уменьшением толщины межфазных слоев полимер—ферроцен. Предложенный первичный механизм эффекта фотогашения электропроводности в композитах полимер—ферроцен нуждается в конкретизации природы ловушек. Для уточнения природы ловушек и эффекта фотогашения электропроводности необходимы дополнительные исследования влияния производных ферроцена и величины внешнего электрического поля на фотопроводимость полимерных композитов.

#### Список литературы

- [1] Ж. Симон, Ж.-Ж. Андре. *Молекулярные полупроводники* (М., Мир, 1988).
- [2] *Аморфные полупроводники*, под ред. М. Бродски (М., Мир, 1982).
- [3] В.С. Першенков, В.Д. Попов, А.В. Шальнов. *Поверхностные радиационные эффекты в элементах интегральных микросхем* (М., Энергоатомиздат, 1998).
- [4] Б.У. Баршевский. *Квантово-оптические явления* (М., Высш. шк., 1982).
- [5] В.С. Мыльников. *Фотопроводимость полимеров* (Л., Химия, 1990).
- [6] А.А. Дулов, А.А. Слинкин. *Органические полупроводники* (М., Наука, 1979).
- [7] Н.А. Давиденко, В.Н. Коккозей, И.И. Давиденко, О.В. Несетерова, Д.В. Шевченко. *ФТП*, **40** (2), 246 (2006).
- [8] М.К. Керимов, М.А. Курбанов, И.Н. Оруджев, А.Ф. Гочуева. Докл. НАН Азербайджана, **LXIII** (3), 33 (2007).
- [9] М.К. Керимов, М.Г. Шахтагинский, М.А. Курбанов, И.Н. Оруджев. Докл. НАН Азербайджана, **LVIII** (3–4), 87 (2002).
- [10] П. Посон. *Химия металлоорганических соединений* (М., Мир, 1970).
- [11] Э.Г. Перевалова, М.Д. Решетова, К.И. Грандверг. *Методы исследования органической химии. Ферроцен* (М., Наука, 1983).
- [12] Д.А. Леменовский. Сорровский образоват. журн., № 2, 64 (1997).
- [13] А.В. Буне, К.А. Верховская, В.М. Фридкин. Изв. АН СССР. Сер. физ., **54** (4), 695 (1990).
- [14] A. Odajima, Y. Takase, T. Ishibashi, K. Yuasa. Jpn. J. Appl. Phys., **24**, Suppl. 24-2, 881 (1985).
- [15] A.J. Lavinger, T. Furukawa, G.T. Davis, M.G. Broadhurst. *Polymer*, **24**, 1225 (1984).
- [16] *Электреты*, под ред. Г. Сесслера (М., Мир, 1983).
- [17] Ю.А. Гороховатский. *Основы термополяризационного анализа* (М., Наука, 1981).
- [18] *Полимерные композиционные материалы: структура, свойства, технология*, под ред. А.А. Берлина (Изд-во „Профессия“, 2008).

Редактор Л.В. Шаронова

## Effect of photo-extinguishing of electroconductivity in polymer–ferrocene composites

*M.A. Kurbanov, G.Z. Suleymanov\*, N.A. Safarov, A.F. Qochuyeva, I.N. Orujov, Z.M. Mamedova\**

Institute of Physics,  
National Academy of Sciences of Azerbaijan,  
Az-1143 Baku, Azerbaijan

\* Institute of Chemical Problems,  
National Academy of Sciences of Azerbaijan,  
Az-1143 Baku, Azerbaijan

**Abstract** On the basis of nonpolar polymer–polyethylene with high density, polar polyvinylidene fluoride and  $\pi$ -cyclopentadienyl iron ( $\pi$ -(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Fe, ferrocene), matrix composites, displaying the effect of photo-extinguishing of electroconductivity were created. Photoelectret, charge condition and photoconductive characteristics of the films of these composites are studied. In visible region of light, the level of photo-extinguishing of electroconductivity of the matrix composites considerably depends on features of charge transfer in heterogeneous system polymer–ferrocene and reversible changes in electronic and chemical structures of ferrocene under the action of light and applied electrical field. Possible mechanism of formation of effect photo-extinguishing of electroconductivity in polymer–ferrocene composites is suggested. After turning the light off, the dark current is recovered, and this reflects reversibility of the observed effect. Effect of negative photoconductivity is increased while introducing in polymer–ferrocene composit the third component — photo-sensitive semiconductor CdS.