

Высокомолекулярные соединения

Серия Б

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия Б, 2008, том 50, № 10, с. 1860–1865

УДК 541(64+49):537.5:546.74

ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ КОМПЛЕКСОВ NI(II)

© 2008 г. В. Т. Аванесян, Г. В. Вовк, М. Ю. Пучков, Г. А. Шагисултанова

Российский государственный педагогический университет им. А.И. Герцена
191186 Санкт-Петербург, наб. р. Мойки, 48

Поступила в редакцию 12.11.2007 г.

Принята в печать 25.03.2008 г.

Приведены результаты исследования тонкослойных металлополимерных пленок, синтезированных на основе мономера [NiSalen]. Методами циклической вольтамперометрии и электронной спектропсии поглощения установлено наличие окисленной и восстановленной форм редокс-полимера. Обнаружена температурно-частотная дисперсия диэлектрических характеристик; рассмотрены возможные механизмы релаксационной поляризации в структуре поли[NiSalen] на твердых носителях. На основе анализа температурно-частотных зависимостей проводимости определена энергия термической активации процесса электропроводности. Обсуждена возможность реализации прыжкового механизма переноса заряда в исследуемом полимере.

ВВЕДЕНИЕ

Поиск новых базовых материалов для конструирования приборов нано- и оптоэлектроники характеризуется возрастающим интересом к исследованию химически и физически устойчивых полимерных структур, перспективы использования которых связаны с высокой скоростью транспорта заряда в объеме твердой фазы [1]. Рекомендуемые к использованию на практике полимерные материалы должны быть стабильными, наноразмерными, фото- и электрочувствительными. Указанным требованиям в достаточной мере отвечают соединения, относящиеся к электропроводящим редокс-полимерам на основе комплексов переходных металлов с основаниями Шиффа [2]. Так, комплекс [NiSalen] при электрохимической окислительной полимеризации способен образовывать стабильные электро- и фотоактивные пленки полимера. Материалы такого типа существуют в двух формах – окисленной и восстановленной, которые способны обратимо

переходить из одного состояния в другое с сохранением электронной структуры супрамолекулы, что определяет основные функциональные свойства таких соединений. Редокс-полимеры имеют широкие возможности для изменения их электрических и оптических свойств путем варьирования природы (электронной структуры) металлического центра и лигандного окружения [3].

Перспективы практического использования осложняются, в частности, неполнотой сведений об электрофизических характеристиках редокс-полимеров в индивидуальном состоянии (вне электролитной среды). На основании данных, полученных методами рентгеновской, фотоэлектронной и ИК-спектроскопии [4], были сделаны предположения о строении и механизме формирования электроактивных металлополимерных пленок на твердых носителях. Вопрос о природе образования зарядов и прохождении тока в системах подобного типа в настоящее время остается открытым.

E-mail: avanesyan@mail.ru (Аванесян Вачаган Тигранович);
puchkovm@mail.ru (Пучков Михаил Юрьевич).

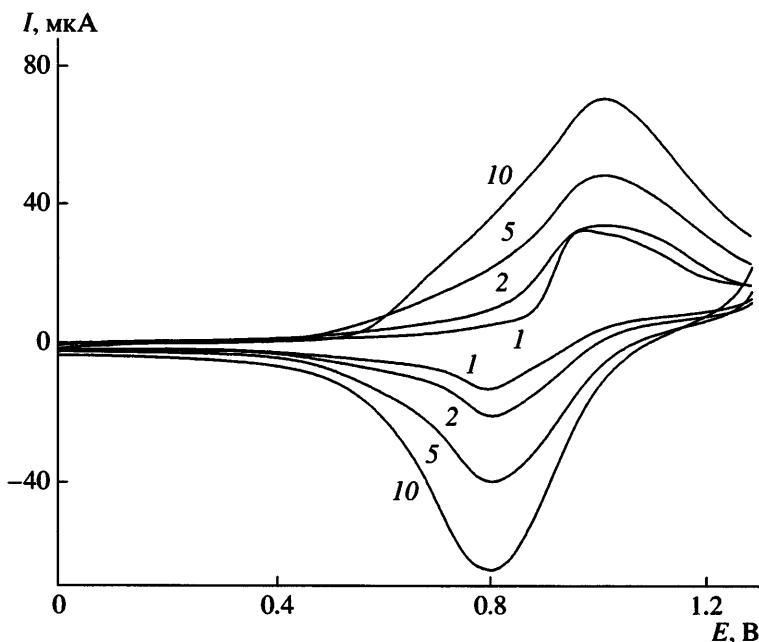


Рис. 1. Циклическая вольтамперограмма, отражающая окислительно-восстановительные процессы в комплексе [NiSalen]. Цифры у кривых – циклы полимеризации.

В данной работе приводятся результаты изучения электрохимических и электрофизических свойств тонкослойных пленок на основе комплекса Ni(II) с тетрагентантным лигандом N,N'-бис-(салицилиден)этилендиамином ([NiSalen]).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез исследуемых полимерных образцов проводили методом анодной поляризации электрода в растворе исходного мономерного комплекса [NiSalen]. Для этого использовали трехэлектродную ячейку с разделенными пространствами, включающую хлорсеребряный электрод сравнения. Для формирования пленочной структуры применяли потенциостатический режим с потенциалом накопления полимера $E_n = 1.1$ В. Концентрация комплекса мономера составляла $\sim 10^3$ моль/л; в качестве фонового электролита использовали 0.1 М раствор перхлората тетрабутиламмония в ацетонитриле, который электрохимически инертен в широкой области изменения потенциала. Полученная пленка механически и химически стабильна. Она представляла собой сплошное однородное покрытие на твердом носителе.

Время накопления на электроде (проводящий слой двуокиси олова SnO_2) образцов полимерно-

го соединения поли[NiSalen] толщиной порядка 1 мкм составляло 30 мин. При исследовании диэлектрических параметров использовали верхний прижимной электрод, выполненный из станиловой фольги. Исследование методом циклической вольтамперометрии проводили на импульсном потенциостате ПИ-50-1 путем сканирования потенциала формирующего электрода в растворе фонового электролита в интервале 0–1.3 В при скорости развертки 10 мВ/с. Спектрофотометрические измерения синтезированных образцов осуществляли с помощью однолучевого спектрофотометра СФ-26.

Диэлектрические характеристики определяли с применением измерителя имmittанса Е7-20 в диапазоне частот 10^2 – 10^6 Гц и интервале температур 293–380 К. Точность измерения диэлектрических параметров и температуры составляла 3 и 0.5% соответственно.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 приведена циклическая вольтамперограмма полимеризации комплекса [NiSalen], отражающая динамику осаждения электроактивного вещества на поверхности электрода. С увеличением потенциала сканирования от нулевого уровня до $E = 1.3$ В наблюдается анодный процесс

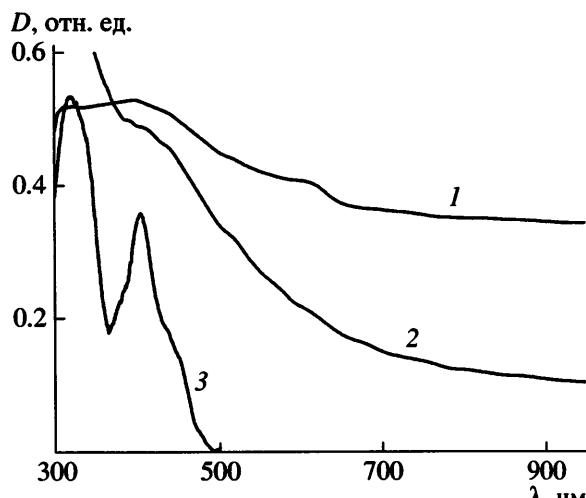


Рис. 2. Электронный спектр поглощения образцов окисленной (1) и восстановленной (2) форм поли[NiSalen]; 3 – спектр мономера.

с максимумом 1 В при поляризационном токе $I = 70$ мА. При этом проявляются электрохромные свойства пленочного образца поли[NiSalen] с изменением его цвета от желтого до темно-зеленого.

Сканирование потенциала электрода с поли[NiSalen] от $E = 1.3$ В до нулевого значения приводит к возникновению реверсивной катодной волны с максимумом 0.81 В при $I = -68$ мА, что сопровождается изменением цвета полимерного материала. Таким образом, в растворе чистого фонового электролита были зарегистрированы катодные и анодные волны, характеризующие обратимый транспорт заряда в объеме полимерной фазы и электрохромный эффект. Это указывает на существование в растворе двух преобладающих форм полимера – восстановленной и окисленной. При отключении внешнего потенциала происходит самопроизвольное восстановление окисленной формы металлополимера и тем самым достигается некоторое равновесное состояние с образованием редокс-формы.

Накопление продуктов полимеризации на оптически прозрачном электроде позволило зарегистрировать электронные спектры поглощения пленок поли[NiSalen] (рис. 2). На спектрах видны некоторое уширение полос поглощения, что является следствием образования полимерной структуры, и батохромный сдвиг электронного спектра полимерной структуры по отношению к

спектру мономера. В спектре окисленной формы поли[NiSalen] обнаруживается новая интенсивная полоса поглощения в области длины волн 600–1000 нм. Наличие изобестической точки в спектрах окисленной и восстановленной форм характеризует состояние равновесия между ними, отвечающее редокс-форме полимера. Процесс переноса заряда в этом случае связан с протеканием окислительно-восстановительных реакций между редокс-центрами с различным зарядовым состоянием [3].

Процессы образования зарядов в полимерной системе, как показывает эксперимент [5, 6], могут определять молекулярную подвижность, а также внутри- и межмолекулярные взаимодействия. Одним из информативных методов, характеризующих процессы переноса и накопления заряда в полимерной структуре, является метод диэлектрической спектроскопии [7].

На рис. 3а и 3б представлены частотные зависимости диэлектрической проницаемости ϵ и тангенса угла диэлектрических потерь $\operatorname{tg} \delta$ пленки поли[NiSalen] редокс-формы для различных значений постоянного напряжения смещения, полученные при 293 К. Как видно, значения ϵ тонкопленочной полимерной структуры уменьшаются с ростом частоты измерительного поля, а зависимость $\operatorname{tg} \delta(f)$ характеризуется размытым максимумом при частоте $f = 10^4$ Гц.

Наложение постоянного напряжения смещения оказывает наибольшее влияние на характер приведенных зависимостей в области низких частот измерительного поля. Диэлектрический отклик на низких частотах может быть обусловлен динамикой ориентации структурных единиц (релаксаторов) полимера [NiSalen]. С увеличением частоты в релаксационном процессе начинают принимать участие отдельные элементы полимерной цепи – предположительно фенильные кольца, включающие углеводородные группы СН, а также ионы фонового электролита, сохранившиеся в полимерной фазе по окончании процесса синтеза исследуемых образцов. Рост диэлектрических потерь в полимерной пленке с увеличением частоты измерительного поля вызван, по-видимому, протеканием поляризационных процессов с малым значением времени релаксации по сравнению с величиной $1/2\pi f$.

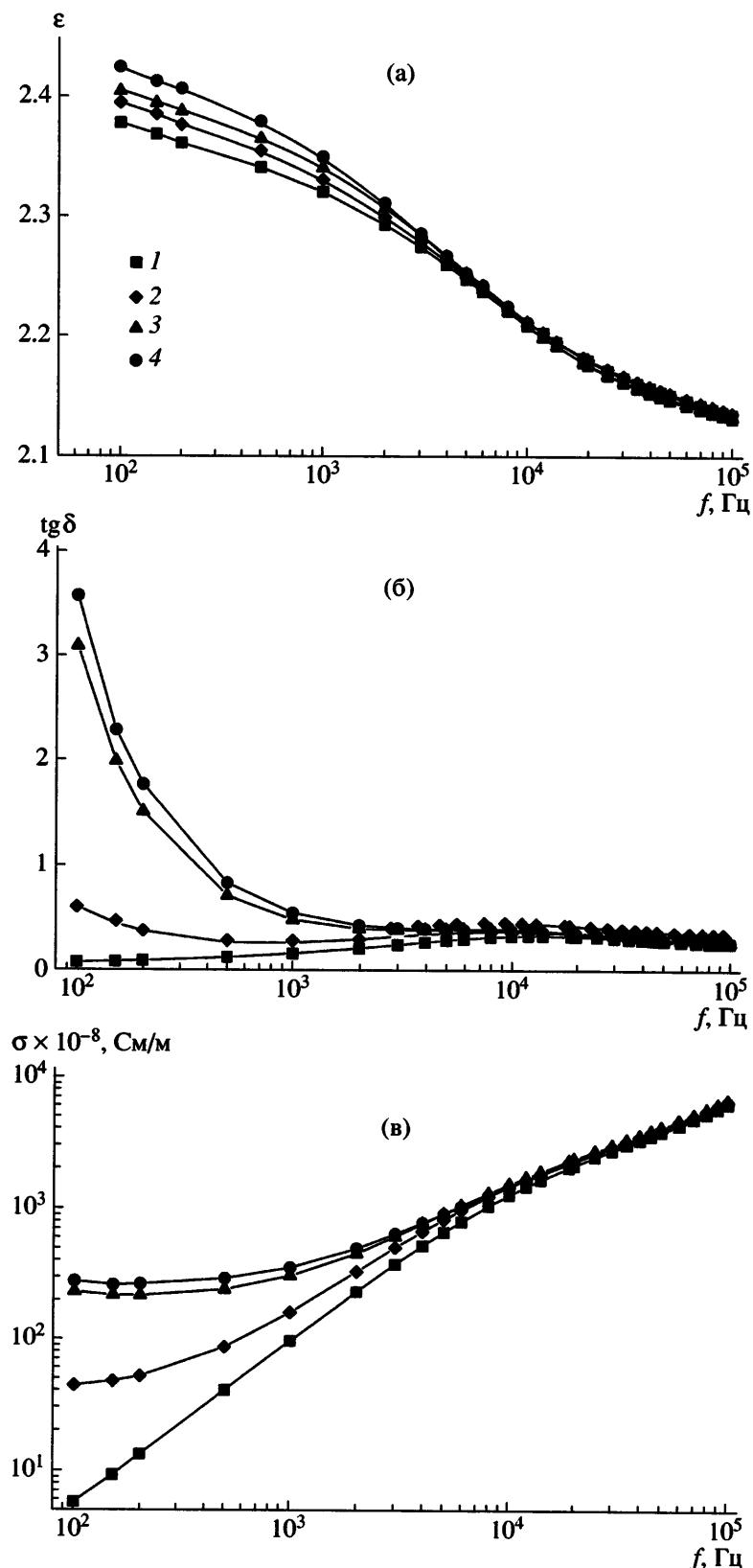


Рис. 3. Частотные зависимости ϵ (а), $\text{tg}\delta$ (б) и σ (в) пленки поли[NiSalen] при напряжении постоянного электрического поля 0 (1), 3 (2), 5 (3) и 7 В (4). $T = 295$ К.

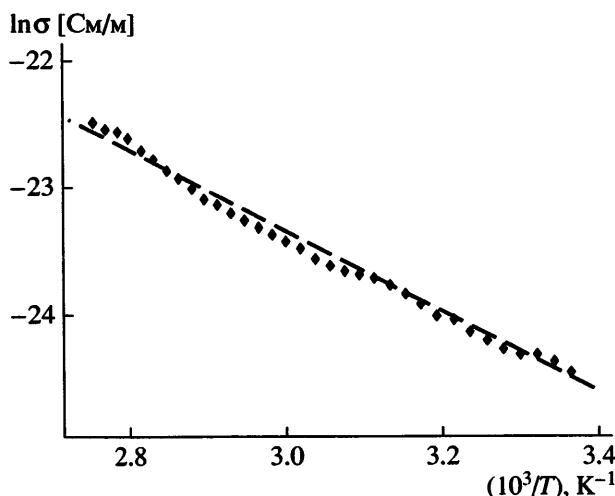


Рис. 4. Температурная зависимость удельной проводимости пленки поли[NiSalen]. Частота 1 кГц.

На рис. 3в представлена частотная зависимость удельной проводимости σ исследуемого образца, которая удовлетворительно описывается выражением $\sigma \sim f^s$, где параметр $s = 0.9$ и 0.7 в области низких и высоких частот соответственно. Значение проводимости совпадает с экспериментальными результатами, полученными при исследовании близких по типу полимерных структур, в частности полигетероариленов [8]. Обнаруженное поведение функции $\sigma(f)$ характерно для прыжкового механизма переноса носителей заряда в объеме твердой фазы [5, 9, 10]. В ранее выполненных работах показана возможность обмена электроном между металлическими центрами с различным зарядовым состоянием при перестройке системы сопряженных π -связей лиганда [2, 6]. Однако сделать вывод о конкретном механизме электропроводности на данном этапе исследования затруднительно, поскольку наблюдаемый характер дисперсии может быть обусловлен поведением и подвижных носителей заряда, и дипольных образований [5].

С увеличением температуры наблюдается монотонный рост удельной проводимости пленки поли[NiSalen] (рис. 4). Значение энергии активации 0.8 эВ, рассчитанное по зависимости $\ln\sigma(1/T)$, согласуется с данными, полученными для редокс-полимеров других типов, например поли-1-винилнафто[2,3-d]имидазола [11]. Повышение температуры активизирует тепловые колебания макромолекул и, кроме того, может приводить к усилению межмолекулярных взаимодействий. Наряду с

разрывом и реорганизацией связей в системе π -сопряжений происходит высвобождение электронов из ловушек или участков полимера с “заторможенным” зарядом, вследствие чего возрастает проводимость исследуемого образца [2, 12].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Анализ полученных данных позволяет сделать вывод о том, что синтезированные пленки полимерного комплекса [NiSalen] отвечают редокс-форме, что подтверждается характером циклических вольтамперограмм, а также наличием изобистической точки в электронных спектрах поглощения металлополимерной пленки. Проведенные измерения диэлектрических свойств пленочных образцов поли[NiSalen] вне электролитной среды указывают на наличие в структуре широкого спектра релаксаторов, присутствие которых обусловлено, в частности, разрывом химических связей в полимере с образованием олигомеров и наличием ионов фонового электролита, присутствующих в исследуемом материале. Характер дисперсии частотной зависимости удельной проводимости металлополимерной структуры указывает на возможность реализации в ней механизма прыжкового переноса заряда между редокс-центрами полимера. Для пленочных образцов поли[NiSalen], поляризованных путем наложения электрического смещения на низких частотах измерительного поля, характерна ярко выраженная температурно-частотная дисперсия диэлектрических параметров.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Семенистая Т.В., Шагисултанова Г.А. // Журн. неорган. химии. 2003. Т. 48. № 4. С. 456.
- Шагисултанова Г.А. // Теорет. и эксперим. химия. 1991. Т. 3. С. 300.
- Тимонов А.М., Васильева С.В. // Соросовский образоват. журн. 2000. Т. 6. № 3. С. 33.
- Шагисултанова Г.А., Щукарев А.В., Семенистая Т.В. // Журн. неорган. химии. 2005. Т. 6. № 991. С. 1560.
- Avanesyan V., Bordovskii V., Puchkov M., Shagisultanova G., Vovk G. Mater. 9 Int. Conf. on Dielectric and Related Phenomena. Poznan, Poland, 2006.
- Аванесян В.Т., Пучков М.Ю. // Физика твердого тела. 2007. Т. 49. № 11. С. 2088.
- Сажин Б.И. Электрические свойства полимеров. Л.: Химия, 1986.

8. Юрре Т.А., Рудая Л.И., Климова Н.В., Шаманин В.В. // Физика и техника полупроводников. 2003. Т. 33. № 7. С. 835.
9. Бунаков А.А. Автореф. дис. ... канд. физ.-мат. наук. Уфа: Ин-т физики молекул и кристаллов УНЦ РАН, 2006.
10. Драчев А.И., Бубман С.З., Разумовская И.В. // Физика твердого тела. 1997. Т. 39. № 5. С. 951.
11. Мячина Г.Ф. // Автореф. дис. ... д-ра хим. наук. Иркутск: Иркутский гос. ун-т, 2004.
12. Аванесян В.Т., Пучков М.Ю. // Письма в ЖТФ. 2007. Т. 15. № 33. С. 34.

Electrophysical Properties of Polymers Based on Ni(II) Complexes

V. T. Avanesyan, G. V. Vovk, M. Yu. Puchkov, and G. A. Shagisultanova

*Russian State Pedagogical University,
nab. Reki Moiki 48, St. Petersburg, 191186 Russia
e-mail: avanesyan@mail.ru; puchkovm@mail.ru*

Abstract—Thin-layer organometallic films synthesized from the monomer [NiSalen] have been studied. The presence of the oxidized and reduced forms of a redox polymer has been established by cyclic voltammetry and electronic absorption spectroscopy. The temperature–frequency dispersion of dielectric characteristics has been discovered, and the possible mechanisms of relaxation polarization in poly[NiSalen] on solid supports have been considered. Based on the temperature–frequency dependences of conductivity, the energy of the thermal activation of electrical conductivity is determined. The feasibility of the hopping mechanism of charge transfer in the polymer under study is discussed.