В. Т. Аванесян, В. А. Бордовский,
С. А. Потачев, М. Ю. Пучков

ПЕРЕНОС НОСИТЕЛЕЙ ЗАРЯДА В МЕТАЛЛОПОЛИМЕРНЫХ ПЛЕНКАХ ПОЛИ[NiSalen]

Приведены результаты исследования электротранспорта в металлополимерных пленках на основе соединения Ni(II) с основанием Шиффа в переменных и постоянных электрических полях. Установлена температурно-частотная дисперсия проводимости структур поли[NiSalen], определены термоактивационные параметры процесса переноса носителей заряда (НЗ). Для полимера, находящегося в окисленном состоянии, выявлен более высокий уровень электроактивности. В рамках теории токов, ограниченных пространственным зарядом (ТОПЗ), рассчитаны микропараметры, характеризующие перенос НЗ.

Ключевые слова: металлополимер, проводимость, энергия активации, подвижность носителей заряда

V. Avanesyan, V. Bordovskiy,
S. Potachev, M. Puchkov

THE TRANSFER OF CHARGE CARRIERS IN POLY[NiSalen] METALPOLYMER FILMS

The results of the research of the electrotransport in metallopolymer thin films on the basis of the composition of Ni (II) with Shiff's base in a. c. and d. c. electric fields are presented. The temperature and frequency dispersion of the conductivity of poly[NiSalen] structures, as well as thermally activation parameters of the mechanism of the electransfer are identified. The higher level of electroactivity is found out for the polymer in the oxidized condition. The microparameters describing electransfer process are calculated in the framework of the current limited by the spatial charge theory.

Key words: metallopolymer, conductivity, energy of activation, carrier mobility.

В настоящее время получены новые полимерные материалы, в которых повышенной электропроводностью обладают макромолекулы или определенным образом построенные надмолекулярные образования, так называемые «супрамолекулы»-ассоциаты, включающие в свою структуру как органические макромолекулы, так и неорганические ионы. Отличительной чертой данных материалов является наличие металлического иона, встроенного в полимерную матрицу на молекулярном уровне.

В последние десятилетия ведутся активные исследования редокс-полимеров, в частности, на основе мономерных комплексов [NiSalen], обладающих, при простоте изготовления, нетривиальными свойствами — такими, как электропроводность, электрохромность и фоточувствительность, что делает их перспективными для использования в качестве базовых элементов для производства электрокаталитических устройств, микроэлектрохимических датчиков и транзисторов [6, с. 38]. Особенностью указанных металлополимеров является возможность их существования в двух формах: окисленной и восстановленной, при этом перенос НЗ (электронов) происходит за счет окислительно-восстановительных реакций между соседними фрагментами цепи с участием металлических центров при сохранении супрамолекулярной структуры [5, с. 763].

Расширение практического применения редокс-полимеров ограничивается отсутствием детальной информации о процессе электропереноса в структуре при различных условиях — при изменении температуры окружающей среды, напряженности и частоты прикладываемого электрического поля. В настоящей работе проводится изучение электрических характеристик тонкопленочной редокс-полимерной структуры поли[NiSalen] вне электролитной среды.

Исследуемые образцы были получены методом электрохимического синтеза исходных мономеров [NiSalen] [5, с. 764] на подложке из полированного стекла с нанесенным на нее проводящим слоем SnO_2 (нижний электрод). Методика получения образцов позволяла синтезировать пленки полимера преимущественно в окисленном и восстановленном состояниях при варьировании потенциала на электроде. Синтезированные пленки имели толщину порядка 1 μm.

Верхний прижимной электрод был выполнен из станиолевой фольги. Изучение проводимости на переменном токе в частотном диапазоне $f = 25–10^6$ Гц проводилось с применением широкополосного измерителя иммитанса Е7-20 с учетом геометрических размеров измерительной ячейки. Проводимость в постоянном поле исследовалась при подаче на тонкопленочные образцы напряжения в интервале $U = 0…10$ В от стабилизированного источника питания Mastech HY3005. Определение силы тока I, протекающего через полимерную пленку, проводилось с помощью широкодиапазонного электрометрического вольтметра В7-57. Все измерения осуществлялись при температуре $T = 293$ К.

На рис. 1 представлены частотные зависимости проводимости $\sigma(f)$ исследуемых образцов поли[NiSalen] восстановленной и окисленной формы, определенной расчетным путем из соотношения $\sigma = \omega C \mathrm{tg}\delta$, где $\omega = 2\pi f$. Полученные данные показывают, что с ростом частоты измерительного поля происходит увеличение значения параметра σ исследуемых пленок металлополимера, при этом окисленная форма характеризуется более высоким уровнем проводимости, что согласуется с данными, полученными при исследовании аналогичных структур в электролитной среде [5, с. 766].

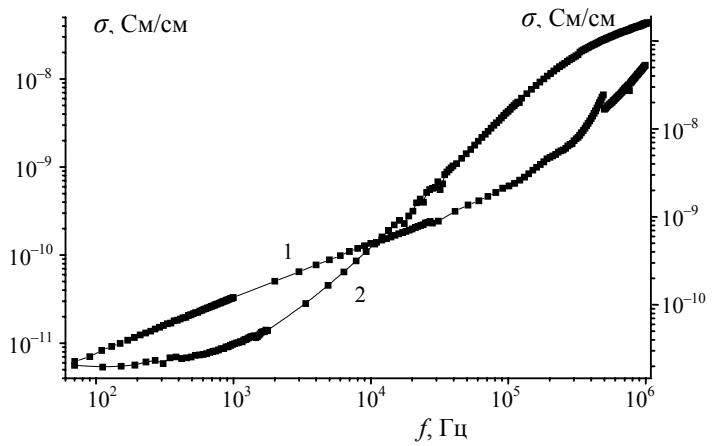

Рис. 1. Частотная зависимость проводимости полимерной пленки:
1 — восстановленного и *2* — окисленного состояния

Частотные зависимости проводимости описываются выражением $\sigma \sim f^s$, где значение параметра s для двух форм полимера приведены в табл. 1. Величина частотного параметра $s < 1$ является одним из характерных признаков прыжкового механизма переноса НЗ [8, с. 143]. Проявление указанного типа электропереноса в исследуемых образцах подтверждается возможностью обмена электроном между металлическими центрами с разным зарядовым состоянием за счет перестройки системы сопряженных π-связей лигандной системы [5, с. 766; 7, с. 993]. На частотной зависимости проводимости образцов металлополимера, находящегося в редокс-состоянии (рис. 2), можно выделить два участка, отвечающих значениям параметра $s = 0{,}9$ ($30–10^3$Гц) и $s = 0{,}8$ ($10^3–10^6$ Гц).

Таблица 1

Значение степенного показателя *s* для образцов полимерной структуры поли[NiSalen] различных форм

Форма полимера	Частота, Гц	Показатель *s*
Восстановленная	$25–2\cdot10^5$	0,63
	$2\cdot10^5–5\cdot10^5$	1,9
	$5\cdot10^5–10^6$	1,6
Окисленная	$25–2\cdot10^3$	0,4
	$2\cdot10^3–2\cdot10^5$	1,2
	$2\cdot10^5–10^6$	0,6

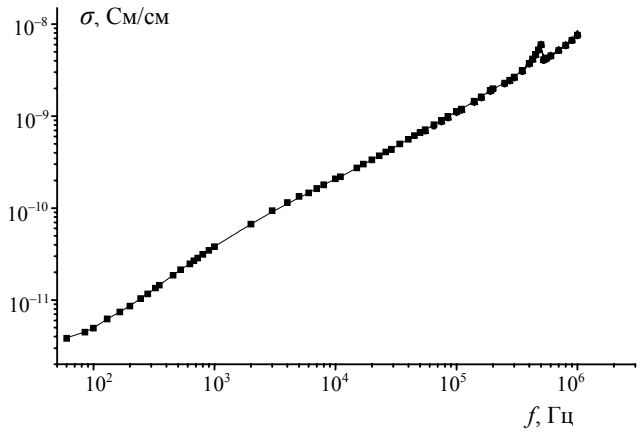

Рис. 2. Частотная зависимость проводимости полимерной пленки редокс-формы

В данном случае проводимость характеризуется промежуточным значением по отношению к величине, установленной для образцов восстановленной и окисленной форм, что не совпадает с теоретическими выводами [6, с. 35]. На начальном этапе исследования процесса электропереноса в соединении поли[NiSalen] можно допустить возможность образования дополнительных каналов проводимости, обусловленных характером перестройки π-сопряжений при окислении полимера [5, с. 776]. Данный факт объясняет большую электропроводность металлополимера окисленной формы, что подтверждается расчетом энергии активации по результатам исследования температурных зависимостей удельной проводимости (рис. 3).

Представленные экспериментальные данные позволяют выделить на зависимости $\sigma(T)$ два температурных участка: T = 290–330 К, на котором происходит уменьшение величины проводимости, и T = 330–400 К, где с повышением температуры проводимость исследуемых образцов увеличивается. Значения энергии активации для восстановленной и окисленной форм поли[NiSalen] составили 0,54 и 0,22 эВ соответственно.

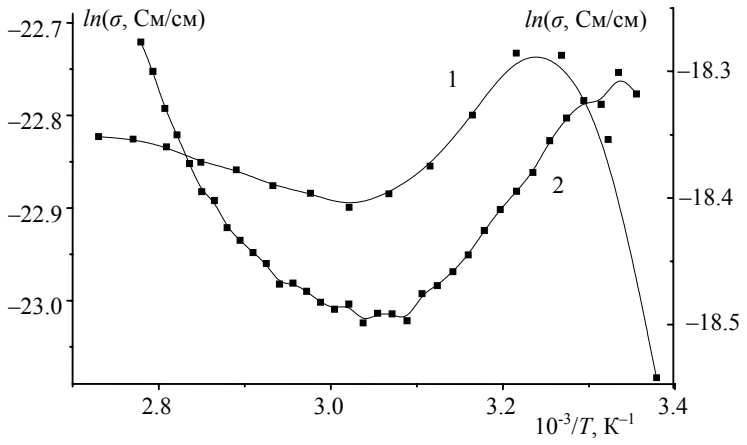

Рис. 3. Температурная зависимость удельной проводимости полимерной пленки: *1* — восстановленного и *2* — окисленного состояния, $f = 1$ кГц

На рис. 4 приведена температурная зависимость проводимости для пленочных образцов исследуемого металлополимера редокс-формы. В данном случае можно выделить две области: низкотемпературную, в которой влияние температуры незначительно, и высокотемпературную, отвечающую некоторому возрастанию проводимости. Повышение частоты измерительного поля приводит к уменьшению энергии активации; так, при $f = 1$ кГц её значение составляет 0,52 эВ, а для $f = 2$ кГц — 0,46 эВ.

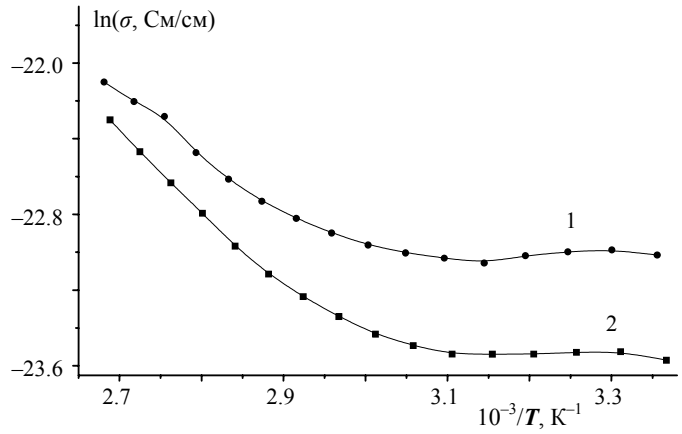

Рис. 4. Температурная зависимость удельной проводимости полимерной пленки редокс-состояния для частот измерительного поля: *1* — 1 кГц, *2* — 2 кГц

Изучение процессов проводимости пленок поли[NiSalen] на постоянном токе проводилось методом вольт-амперных характеристик (ВАХ). На рис. 5 представлены экспериментальные зависимости для образцов исследуемых металлополимерных структур восстановленной формы, которые отвечают омическим зависимостям. Изменение полярности прикладываемого напряжения не влияет на характер поведения вольт-амперных кривых.

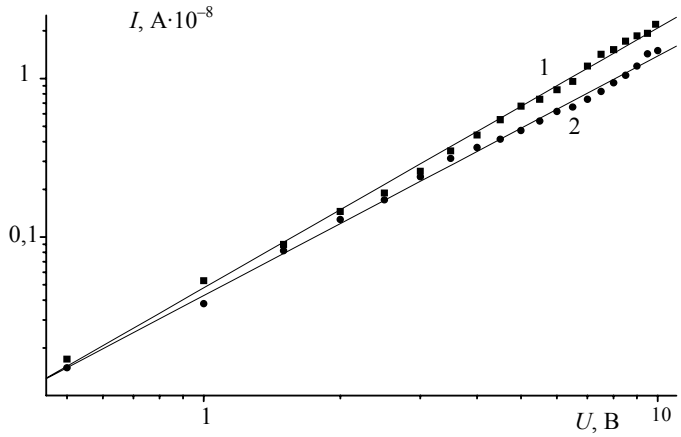

Рис. 5. Вольт-амперная характеристика образца металлополимера восстановленной формы: *1* — при положительном и *2* — отрицательном потенциалах на нижнем электроде

Для образцов поли[NiSalen] окисленной формы ВАХ характеризуется функцией, типичной для ТОПЗ [4, с. 160], то есть с увеличением напряжения, подаваемого на указанный образец, функция $I(U)$ возрастает по линейному закону (рис. 6), а выше некоторого значения напряжения U_o наблюдается её квадратичная зависимость. Поведение ВАХ на начальном участке измерения может быть обусловлено присутствием равновесных НЗ в объеме металлополимерной пленки, а в области дальнейшего увеличения электрического поля — соответствует процессу электропереноса в условиях захвата НЗ на локальные состояния, неравномерно распределенные по энергии [2, с. 33].

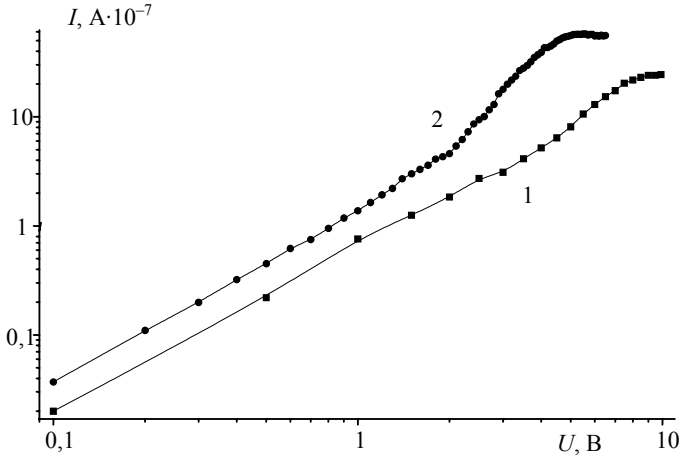

Рис. 6. Вольт-амперная характеристика образца металлополимера окисленной формы: *1* — при положительном и *2* — при отрицательном потенциалах на нижнем электроде

Природа локальных состояний в образце полимера окисленной формы, обусловливающих формирование пространственного заряда, ограничивающего протекающий через образец ток, может быть связана с обрывами связей в полимерной цепи, с понижением ароматичности фенильных колец, входящих в структуру поли[NiSalen] и с образованием в ней олигомеров [8, с. 144]. Процессу накопления заряда в объеме способствует также включение ионов фонового

электролита (ClO_4^-), сохранившихся в структуре после завершения процесса синтеза полимерной пленки. Концентрация последних, по данным рентгенофотоэлектронной спектроскопии [7, с. 1000], значительно выше в образцах окисленной формы.

В данном случае величина удельной проводимости пленки поли[NiSalen] окисленной формы σ определяется по омическому участку экспериментальной ВАХ, а соответствующие значения микропараметров, характеризующих процесс электропереноса, могут быть найдены при использовании известного соотношения

$$\sigma = \mu e n_e, \tag{1}$$

где μ — подвижность НЗ, e — заряд электрона, n_e — концентрация свободных НЗ.

Согласно выводам теории ТОПЗ [4, с. 160] параметр n_e рассчитывается по формуле

$$n_e = \varepsilon\varepsilon_o U_o / eL^2, \tag{2}$$

где ε — диэлектрическая проницаемость образца (по данным работы [1, с. 2089] $\varepsilon = 2{,}1$), ε_o — электрическая постоянная, а L — толщина полимерной пленки.

Результаты расчета подвижности и концентрации свободных НЗ для образцов металлополимера окисленной формы, проведенного с учетом экспериментальных значений U_o и ε, даны в табл. 2:

Таблица 2

Данные расчета микропараметров, характеризующих процесс переноса носителей заряда в структуре поли[NiSalen] окисленной формы

Положительный потенциал	U_o, В	n_e, м$^{-3}$	μ, м^2·В$^{-1}$·с$^{-1}$
На нижнем электроде	4,7	$6{,}5\cdot10^{20}$	$6{,}8\cdot10^{-8}$
На верхнем электроде	2	$2{,}7\cdot10^{20}$	$2{,}9\cdot10^{-8}$

Расчетные значения (табл. 2) хорошо согласуются с данными, полученными для аналогичного класса редокс-полимеров [3, с. 7], что позволяет сделать вывод о применимости выбранной модели для анализа процесса переноса в исследуемых металлополимерных структурах.

Таким образом, на основании проведенного исследования можно сделать следующие выводы:

1. Анализ экспериментальных данных температурно-частотной дисперсии проводимости полимерных структур на основе комплекса Ni(II) указывает на возможность реализации механизма прыжкового переноса заряда между соответствующими редокс-центрами с различным зарядовым состоянием в структуре полимера.

2. Нелинейный характер ВАХ тонкопленочных образцов поли[NiSalen], находящихся в окисленном состоянии, обусловлен большой степенью их электроактивности. В рамках теории ТОПЗ определены микропараметры, характеризующие процесс электропереноса в исследуемых тонкопленочных полимерных структурах.

Авторы статьи выражают благодарность профессору Г. А. Шагисултановой за предоставленные образцы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Аванесян В. Т., Пучков М. Ю.* Частотная дисперсия диэлектрических характеристик в полимерных пленках на основе комплекса [NiSalen] // ФТТ. 2007. Т. 49. № 11. С. 2190.

2. *Аванесян В. Т., Пучков М. Ю.* Электрические свойства полимера на основе комплексного соединения Ni(II) // ЖТФ. 2008. Т. 78. № 6. С. 1950.

3. *Мячина Г. Ф.* Электропроводящие, фоточувствительные и редокс-активные полимеры: Автореф. дис. … д-ра хим. наук. — Иркутск, 2004. — 46 с.

4. *Сажин Б. И.* Электрические свойства полимеров. — Л.: Химия, 1986. — 224 с.

5. *Семенистая Т. В., Шагисултанова Г. А.* Механизм электрохимического синтеза электропроводящих и фотоактивных полимеров на основе комплексов переходных металлов // Координационная химия. 2003. Т. 29. № 10. С. 960.

6. *Тимонов А. М., Васильева С. В.* Электронная проводимость полимерных соединений // Соросовский образовательный журнал. 2000. Т. 6. № 3. С. 511.

7. *Шагисултанова Г. А., Щукарев А. В., Семенистая Т. В.* Возможности метода РФЭ-спектроскопии при изучении строения и свойств полимеров на основе комплексных соединений переходных металлов с основаниями Шиффа // Журнал неорганической химии. 2005. Т. 50. № 6. С. 1950.

8. *Avanesyan V., Bordovskii V., Puchkov M., Shagisultanova G., Vovk G.* Materials of 9th International Conference on Dielectric & Related Phenomena. Poznan, Poland, 2006. P. 344.