

*В. Т. Аванесян, Е. Г. Водкайло, С. А. Потачев*

## ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕРНЫХ СТРУКТУР НА ОСНОВЕ КОМПЛЕКСА CU(II)

Настоящая работа проведена в рамках государственного задания Министерства науки и образования Российской Федерации по фундаментальным исследованиям 6/12-ГЗФ.

*Представлены результаты исследования диэлектрических свойств полимерных образцов комплексов двухвалентной меди с лигандом ( $H_2mSalpn-1.3$ ). Проводится рентгенофлуоресцентный анализ состава и изучение морфологии поверхности образцов металлополимерных пленок методом атомно-силовой спектроскопии. Определены частотные зависимости емкости и тангенса угла диэлектрических потерь образцов полимерного комплекса окисленной и восстановленной форм.*

**Ключевые слова:** металлополимер, диэлектрические свойства.

*V. Avanesian, E. Vodkilo, S. Potachev*

### **Dielectric Properties of Polymeric Structures Based on the Cu (II) Complex**

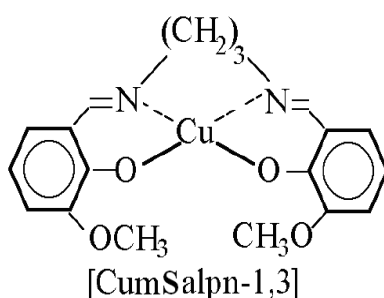
*The results of the dielectric properties of polymer samples of bivalent cupric complexes with the ligand ( $H_2mSalpn-1.3$ ) are presented. The X-ray fluorescence analysis of the composition and the study of the morphology of the surface of the metal-film samples by atomic force spectroscopy is carry out. The frequency dependence of capacitance and dielectric loss tangent of samples of the polymeric complex of oxidized and reduced forms are determined.*

**Keywords:** metallopolymer, dielectric properties.

В последнее время проявляется значительный интерес к металлополимерам, формируемым при соединении азометинового основания (основания Шиффа) с металлическим центром (Ni, Cu, Fe и т. д.), что обусловлено перспективностью использования указанного материала в элементах твердотельной электроники и оптоэлектроники, функционирование которых связано, в частности, с процессом зарядообразования [2]. Полимерные структуры, в которых лигандная система строится на базе основания Шиффа, а именно  $H_2mSalpn-1.3$ , обладают высокой химической стабильностью, развитой системой  $\pi$ -связей и существуют в двух формах — окисленной и восстановленной [1; 4].

Одним из методов исследования, позволяющих получить информацию о процессах переноса заряда в материале, которые связаны как с миграцией  $H^+$ , так и с поляризационными эффектами, является метод диэлектрической спектроскопии. В настоящей работе представлены результаты сравнительного изучения диэлектрических характеристик структур поли-[CumSalpn-1,3] окисленного и восстановленного состояний.

Исследуемые образцы полимерных пленок были получены методом анодной поляризации электрода в растворе исходного мономерного комплекса [CumSalpn-1,3] при использовании трехэлектродной ячейки с разделенными пространствами, включающей хлорсеребряный электрод сравнения. По данным рентгено-фотоэлектронной спектроскопии [3], полученные металлополимерные комплексы имели следующий состав:



Присутствие металлического центра Cu(II) выявлялось при помощи рентгенофлуоресцентного анализа (установка X-ART M) исследуемого полимерного образца (рис. 1, а). Экспериментально полученные данные подтверждают наличие меди в структуре комплекса, в которой также обнаружен элемент хлора, входящий в состав фонового электролита, используемого в ячейке анодного электроокисления.

Для получения информации о структурных особенностях пленок изучалась морфология поверхности исходных образцов на атомно-силовом микроскопе Solver в полуконтактном режиме в атмосферных условиях при комнатной температуре. На рис. 1, б приведено изображение поверхности пленки комплекса [CumSalpn-1.3], полученное методом атомно-силовой микроскопии, свидетельствующее о различной морфологии поверхности полимерных образцов окисленного и восстановленного состояний. Металлополимерная пленка [CumSalpn-1.3] восстановленной формы характеризуется более рельефной структурой поверхности, а на изображениях АСМ образца окисленного состояния (рис. 1, б) на границах глобул видны более мелкие шаровидные образования.

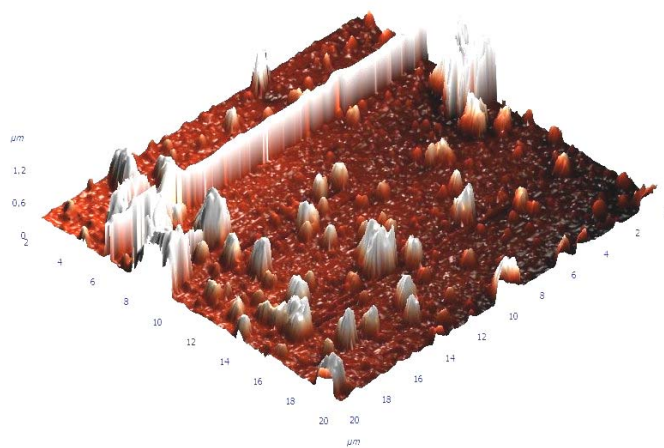
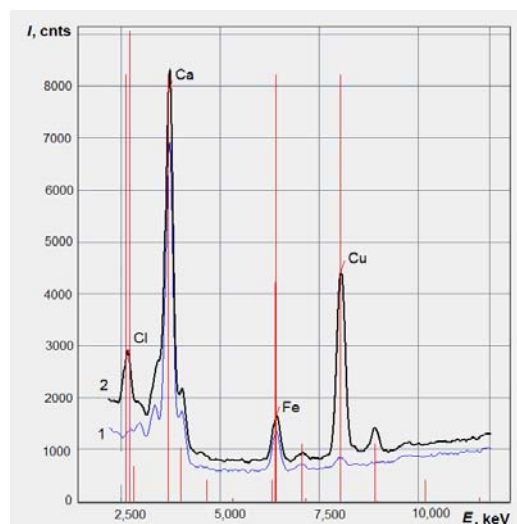


Рис. 1. Рентгенофлуоресцентный спектр: а — подложка 1; металлополимерный слой — 2; морфология поверхности пленок поли-[CumSalpn-1.3]; б) полученная методом АСМ в полуконтактном режиме

С применением широкополосного измерителя иммитанса Е7-20 проводилось измерение частотных зависимостей емкости  $C$  и тангенса угла диэлектрических потерь  $\text{tg}\delta$  в диапазоне частот  $f = 10^2 - 10^6$  Гц.

На рис. 2, а приведены частотные зависимости емкости полимерных структур на основе мономера [CumSalpn-1.3] окисленной и восстановленной форм, представляющие со-

бой монотонно спадающие кривые, отвечающие в диапазоне частот  $10^2 \dots 10^4$  Гц экспоненциальной зависимости. Такое поведение функции  $C(f)$  свидетельствует о релаксационном характере дисперсии емкости, которая для указанных соединений имеет одинаковую глубину и носит симбатный характер.

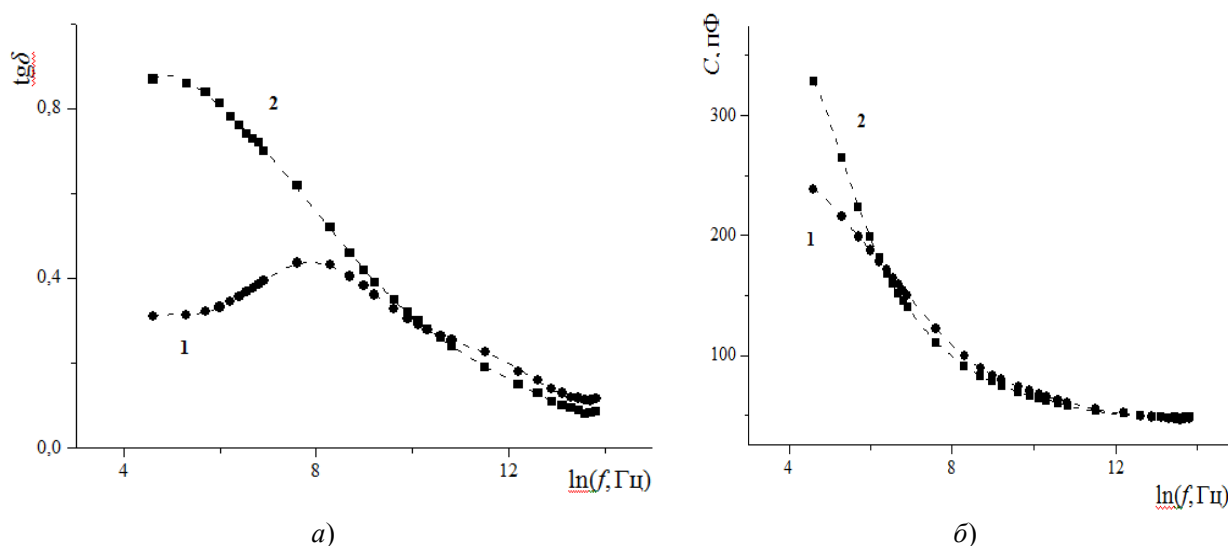


Рис. 2. Частотные зависимости: *a* — емкости и *б* — тангенса угла диэлектрических потерь образцов металлополимерного комплекса поли-[CumSalpn-1.3]: 1 — восстановленная форма, 2 — окисленная форма

На рис. 2, *б* представлены частотные зависимости тангенса угла диэлектрических потерь  $\text{tg}\delta$  для исследуемых металлополимерных пленок. Образцы [CumSalpn-1.3] окисленной формы проявляют более высокое значение  $\text{tg}\delta$  во всем диапазоне измерения с наличием максимума диэлектрических потерь при частоте  $2 \cdot 10^2$  Гц и с монотонным спадом в высокочастотной области. Для образца восстановленного вида зависимость  $\text{tg}\delta(f)$  имеет максимум при частоте  $3 \cdot 10^3$  Гц и спадает в диапазоне  $4 \cdot 10^3 \dots 8 \cdot 10^6$  Гц.

Результаты измерений диэлектрических характеристик в полимерных структурах на основе комплекса [CumSalpn-1.3] обнаруживают наличие ярковыраженной низкочастотной дисперсии, обусловленной распределением релаксирующих групп, включающих структурные элементы полимерной цепи различного типа. Характерные свойства металлополимерных комплексов связаны, в частности, с полярностью группы  $C = N$ , различной системой  $\pi$ -связей в молекуле. В релаксационный процесс вносят вклад фенильные кольца с различной степенью потери ароматичности, ряд низкомолекулярных примесей, а также ионы фонового электролита, которые остаются в объеме полимерной фазы завершения процесса синтеза полимера [1].

Авторы признательны А. Н. Борисову (РГПУ им. А. И. Герцена) за сотрудничество и полезное обсуждение результатов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Аванесян В. Т., Водкайло Е. Г. Диэлектрические свойства полимерных структур азотинового основания с включением металлического центра // Физика твердого тела. 2012. Т. 54. № 2. С. 397–399.
2. Блайт Э. Р., Блур Д. Электрические свойства полимеров // Под ред. В. Г. Шевченко. М.: Физматлит, 2008. 376 с.

3. Борисов А. Н., Щукарев А. В. О новом проводящем полимере на основе комплекса Cu(II) с N,N'-бис (3-метоксисалицилиден)-1,3-пропилендиамином // Журнал прикладной химии. 2009. Т. 82. № 7. С. 1147–1154.

4. Mukherjee P., Biswas C., Drew M., Ghosh A. Structural variations in Ni(II) complexes of salentypedi-Schiff base ligands // Polyhedron. 2007. V. 2. № 6. P. 113–117.

#### REFERENCES

1. Avanesjan V. T., Vodkajlo E. G. Dielektricheskie svojstva polimernyh struktur azometinovogo osnovanija s vkljucheniem metallicheskogo tsentra // Fizika tverdogo tela. 2012. Т. 54. № 2. S. 397–399.

2. Blajt E. R., Blur D. Elektricheskie svojstva polimerov // Pod red. V. G. Shevchenko. M.: Fizmatlit, 2008. 376 s.

3. Borisov A. N., Shchukarev A. V. O novom provodjashchem polimere na osnove kompleksa Cu(II) s N,N'-bis (3-metoksisaliciliden)-1,3-propilendiaminom // Zhurnal prikladnoj himii. 2009. Т. 82. № 7. S. 1147–1154.

4. Mukherjee P., Biswas C., Drew M., Ghosh A. Structural variations in Ni(II) complexes of salentypedi-Schiff base ligands // Polyhedron. 2007. V. 2. № 6. P. 113–117.