

**ДИСПЕРСИОННЫЕ СПЕКТРЫ ФОТОАКТИВНЫХ
МЕТАЛЛОПОЛИМЕРНЫХ СТРУКТУР
НА ОСНОВЕ КОМПЛЕКСА [NiSalen]**

Приведены результаты исследования диэлектрических свойств металлополимерных пленок на основе соединения металла Ni(II) с основанием Шиффа. В системе поли[NiSalen], сформированной методом электрохимической полимеризации, выявлена редокс-электроактивность. Проведено исследование поляризационных свойств тонкопленочных металлополимерных

структур. Получены дисперсионные характеристики диэлектрических параметров исследуемых образцов вне электролитной среды в темновом и световом режимах измерения. Обсуждаются механизмы электронных процессов, протекающих в исследуемых образцах.

Ключевые слова: металлополимер, дисперсия, поляризация, фотовозбуждение, фотодиэлектрический эффект.

V. Avanesyan, M. Puchkov

THE DISPERSIVE SPECTRA OF PHOTOACTIVE METALLOPOLYMER STRUCTURES BASED ON THE [NiSalen] COMPLEX

The results of a study of dielectric properties metal-polymer thin films on the base of the composition of Ni(II) with basis Schiff are presented. Redox-electroactivity of poly[NiSalen] system created by a method of the electrochemical polymerization has been found. The research of dielectric properties of polymer thin-film structures has been carried out. The characteristics of dielectric parameters dispersion in dark and light modes of the measurement of the samples which are outside of electrolit environment have been obtained. The mechanisms of electronic processes proceeding in the samples under study are discussed.

Keywords: metallopolymer, dispersion, polarization, photoexcitation, photodielectric effect.

Развитие современной электроники характеризуется постоянным поиском новых высокотехнологичных материалов с заданными электрофизическими свойствами. Наибольший интерес, с практической точки зрения, представляют полимеры на основе координационных соединений переходных металлов, так называемые редокс-полимеры [7, с. 24], которые являются аналогами ряда важнейших металлоорганических соединений. К материалам указанного вида относятся высокомолекулярные системы, которые формируются путем электрохимической окислительной полимеризации мономерных комплексов переходных металлов с тетраденатными основаниями Шиффа [например N,N'-бис(салицилиден)этилендиамин — Salen] и обладают набором таких свойств, как электро- и фоточувствительность [4, с. 38]. Указанные полимерные соединения можно рассматривать как перспективные материалы для создания сенсорных, хемотронных, фото- и электрокаталитических устройств, твердофазных преобразователей световой энергии [7, с. 26]. Ограниченность сведений о механизмах процессов поляризации, протекающих в таких структурах, находящихся вне электролитной среды, и их фотоэлектрических характеристиках лимитирует практическое использование металлополимеров на основе комплексов [NiSalen]. Определенные свойства данных супрамолекулярных соединений связаны с существованием двух форм редокс-полимера — окисленной и восстановленной, предполагаемые структурные формулы которых представлены на рис. 1. При окислении комплекса и полимеризации фенильное кольцо, принадлежащее мономеру, понижает ароматичность, а макроцикл в этом случае приобретает хиноидную структуру. Катодное восстановление окисленной формы полимера приводит к первоначальной ароматичности фенильного кольца и к распределению электронной плотности на функциональных атомах макроцикли-

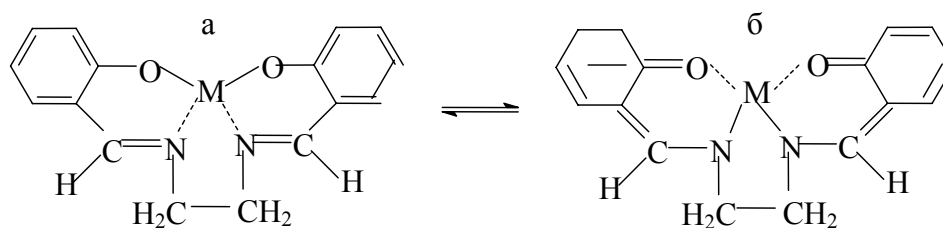


Рис. 1. Резонансные формы [NiSalen] [4]: *a* — восстановленная, *б* — окисленная

ческого лиганда. Окисленная форма поли[MeShiff] является электропроводящей, вместе с тем восстановленная форма не обнаруживает электрохимической активности, но при этом обладает значительной фоточувствительностью [4, с. 38; 3, с. 767]. При одинаковой концентрации восстановленных и окисленных областей в структуре полимера образуется равновесная редокс-форма.

Метод диэлектрической спектроскопии является одним из информативных методов, определяющих корреляцию между структурой молекулы полимера и его макроскопическими свойствами. В задачу настоящего исследования входило определение диэлектрических параметров металлополимерной структуры на основе мономера [NiSalen], находящейся вне электролитной среды, а также изучение влияния фотовозбуждения на поляризационные характеристики исследуемого материала.

Полимерные пленки формировались в потенциостатическом режиме при оптимальных условиях синтеза, соответствующих образованию поли[NiSalen] при электрохимическом окислении исходного мономерного комплекса на поверхности инертных электродов. Наиболее адекватный механизм их формирования предполагает окисление мономеров [MeShiff] до катионрадикалов [5, с. 991; 1, с. 3], рекомбинация которых приводит к зарождению супрамолекулярной цепи и к росту металлополимерной пленки.

Измерение частотных зависимостей диэлектрических характеристик — проницаемости ϵ и тангенса угла диэлектрических потерь $\text{tg } \delta$ — проводилось с применением широкополосного измерителя иммитанса E7-20 в диапазоне частот $f = 10^2$ – 10^5 Гц. Значения параметра ϵ определялись по измеренной величине емкости C при использовании стандартного соотношения, учитывающего геометрические размеры исследуемой конденсаторной структуры SnO₂-poly[NiSalen]-Al.

На рис. 2. представлены экспериментальные зависимости $\epsilon(f)$ и $\text{tg } \delta(f)$ для металлополимерной пленки редокс-формы, анализ которых показывает, что диэлектрическая проницаемость уменьшается с увеличением частоты измерительного поля, а зависимость $\text{tg } \delta(f)$ обнаруживает наличие максимума.

Частотные зависимости диэлектрических параметров исследуемых металлополимерных пленок характеризуются дисперсией, которая наиболее активно проявляется в низкочастотном диапазоне, что следует из характера изменения дифференцированных спектров $\epsilon(f)$ и $\text{tg } \delta(f)$ (рис. 3).

Возрастание диэлектрических потерь с увеличением частоты измерительного поля обусловлен, по-видимому, поляризационными процессами, связанны-

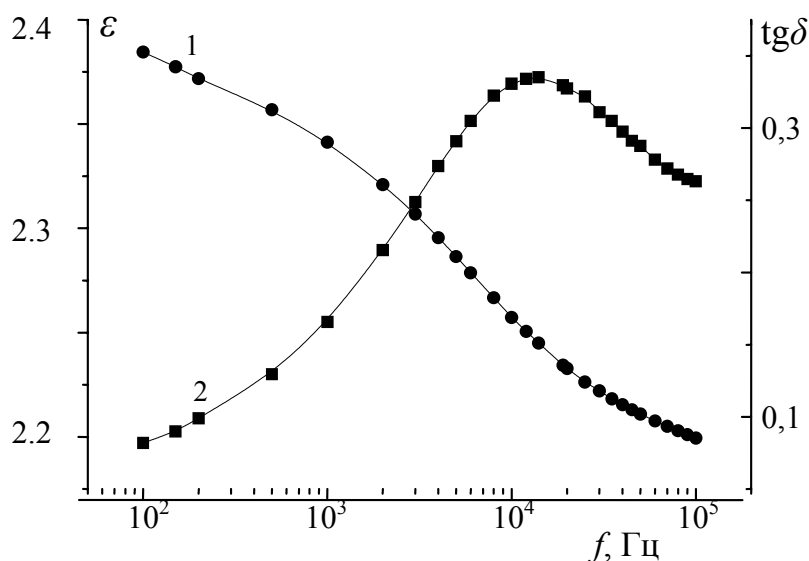


Рис. 2. Частотная зависимость: 1 — диэлектрической проницаемости, 2 — тангенса угла диэлектрических потерь образца полимера редокс-формы, T = 295 К

ми с достаточно малым значением времени релаксации τ по сравнению с величиной $1/2\pi f$. Наблюдаемый максимум в зависимости $\text{tg}\delta(f)$ (рис. 2) в высокочастотной области определяется релаксационными потерями, что является характерным для большинства диэлектриков [1, с. 5]. Время релаксации, найденное из соотношения $2\pi f\tau = 1$, соответствует значению $1,14 \cdot 10^{-5}$ с. Тип диаграммы Коула—Коула, приведенной для образцов поли[NiSalen] (рис. 4), свидетельствует о наличии распределения времен релаксации.

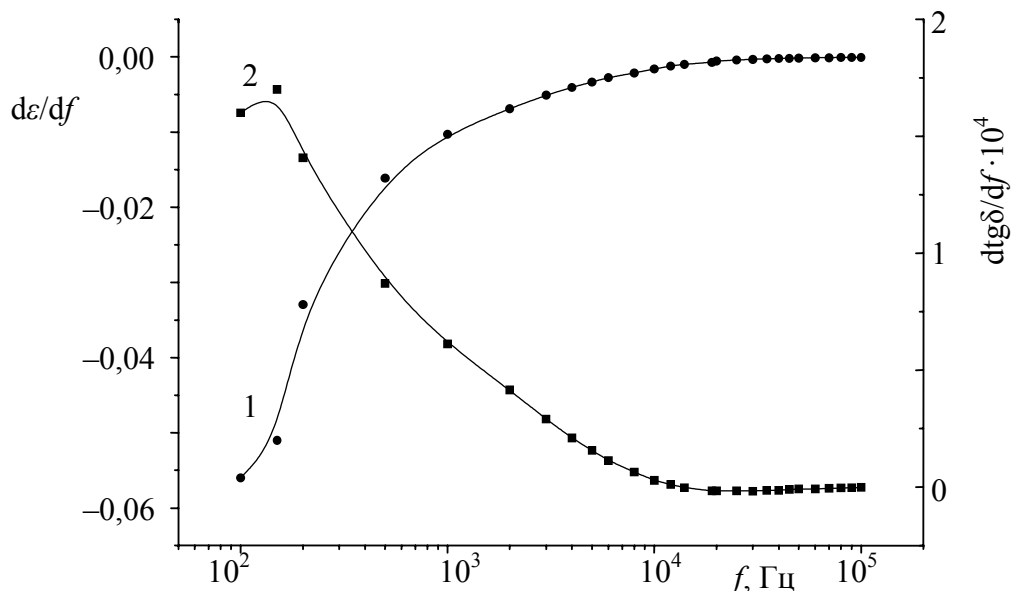


Рис. 3. Дифференцированные частотные спектры: 1 — диэлектрической проницаемости, 2 — тангенса угла диэлектрических потерь образца полимера редокс-формы, T = 295 К

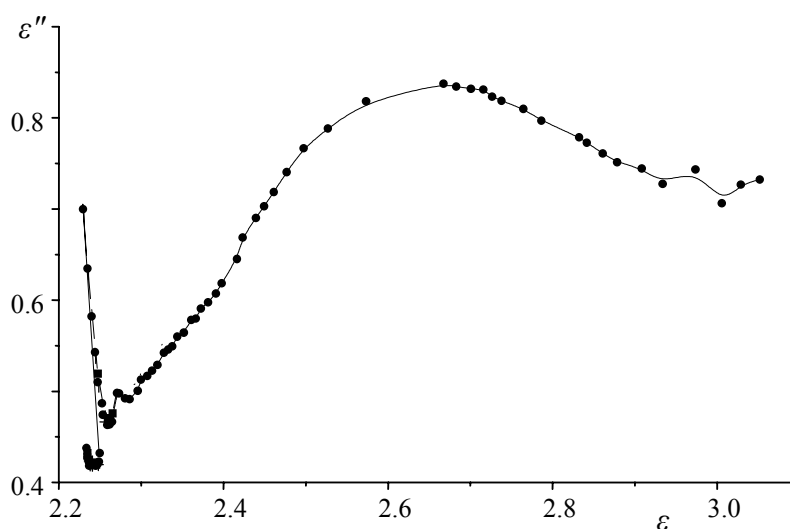


Рис. 4. Диаграмма Коула—Коула для дисперсионных характеристик образца поли[NiSalen] редокс-формы, $T = 295 \text{ K}$

В качестве релаксаторов в исследуемом материале могут выступать структурные элементы полимерного комплекса с различной степенью подвижности, а также ряд низкомолекулярных примесей. Диэлектрический отклик на низких частотах измерения может быть обусловлен динамикой движения мономерных комплексов [NiSalen], выступающих в качестве структурных единиц полимера. С повышением частоты в релаксационном процессе предположительно начинают принимать участие отдельные элементы мономерных единиц полимерной цепи (фенильные кольца), включающие группы СН. Диэлектрическому отклику в высокочастотной области могут соответствовать такие типы релаксирующих частиц, как ионы фонового электролита $(\text{Bu}_4\text{N})\text{ClO}_4$ (Bu_4N^+ , ClO_4^-), которые после синтеза остаются в объеме полимерной фазы. Кроме того, процесс полимеризации мономеров может сопровождаться обрывами цепей и образованием олигомеров, находящихся в полости полимера, что также может вносить вклад в наблюдаемый релаксационный процесс [2].

С целью выяснения характера фотоиндуцированных явлений в исследуемых металлополимерных пленках было проведено изучение влияния освещения на диэлектрические параметры образцов. Накопление продуктов окисления на прозрачных проводящих электродах позволило регистрировать оптические спектры поглощения металлополимера. Анализ указанных спектров показывает, что образование полимерных форм комплекса [NiSalen] сопровождается уширением и сдвигом в красную область полос поглощения (рис. 5) по сравнению с исходным мономерным комплексом; это является характерным для процессов, которые сопровождаются агрегацией частиц, в частности, при образовании полимерных структур.

Основным отличием спектров окисленной и восстановленной форм поли[NiSalen] является появление при окислении и полное элиминирование при восстановлении широкой полосы поглощения в интервале 600–1000 нм. Данный процесс сопровождается электрохромным эффектом — изменением цвета полимерной формы комплекса [NiSalen] от темно-зеленого в окисленном до желто-коричневого в восстановленном состоянии.

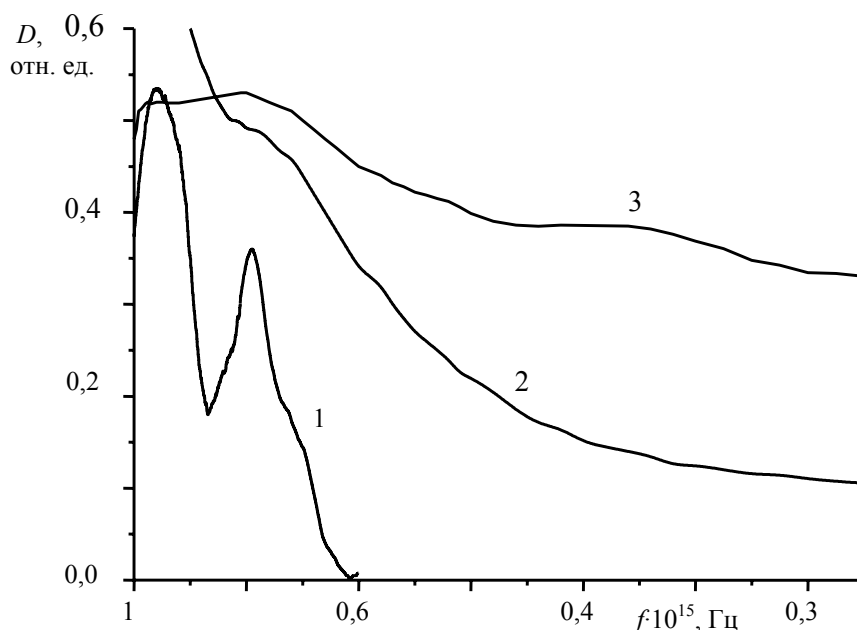


Рис. 5. Электронные спектры поглощения: 1 — мономера [NiSalen], 2 и 3 — структуры поли[NiSalen] восстановленной и окисленной форм соответственно

Аналогичные изменения характера оптического поглощения полимеров можно обнаружить при рассмотрении спектров органических полупроводников. Так, появление новой интенсивной полосы в красной области спектра может быть связано с образованием при окислении (допировании) полимера носителей заряда — локализованных поляронов [2, с. 180]. При высокой степени допирования возрастает количество делокализованных носителей заряда, что приводит к росту проводимости полимера и к изменению свойств последнего от изолятора к полупроводнику.

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, с. 765].

Данные, полученные при изучении фотодиэлектрического отклика исследуемых образцов структуры SnO₂-поли-[NiSalen]-Al, определяют более активный характер воздействия оптического возбуждения на восстановленную форму поли-[NiSalen]. Освещение в области максимальной фоточувствительности пленок металлополимера через прозрачный электрод SnO₂ в продольном режиме измерения приводит к более существенному возрастанию значений диэлектрических параметров образцов восстановленной формы исследуемого высокомолекулярного соединения (рис. 6, 7). На приведенных дисперсионных зависимостях можно выделить два характерных участка: низкочастотный, отвечающий большому приращению значений диэлектрических параметров $\Delta\epsilon$ и $\Delta\tan\delta$, и высокочастотный, где это приращение практически нивелируется.

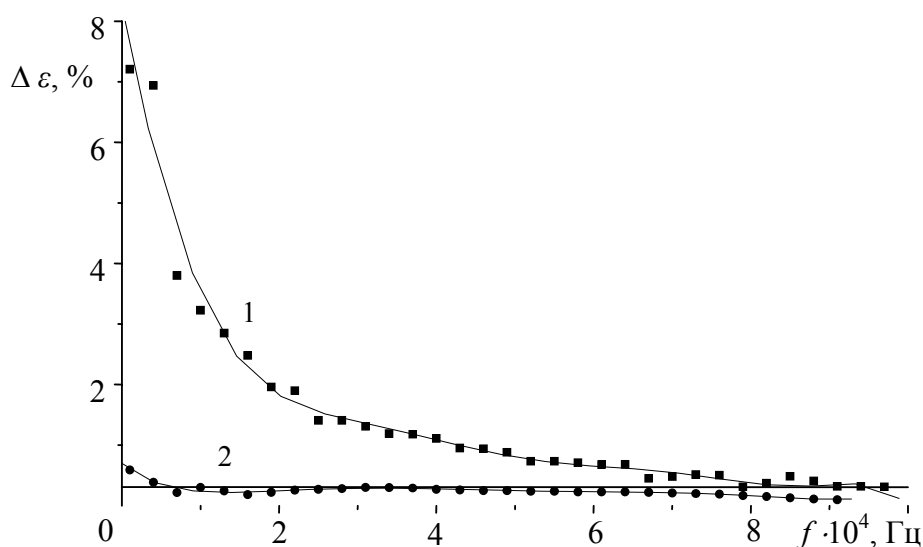


Рис. 6. Дисперсия фотодиэлектрического отклика $\Delta \varepsilon$ поли[NiSalen]:
1 — восстановленной, 2 — окисленной форм

Фотодиэлектрический отклик исследуемых образцов восстановленной формы может быть обусловлен возбуждением молекулярных фрагментов полимерной структуры квантами света и её последующим переходом в окисленное состояние [6, с. 72]. С учетом меньшей оптической плотности пленок металлополимера восстановленной формы (рис. 5, кривая 2) можно высказать предположение, что наблюдаемый фотоиндуцированный эффект следует отнести к приповерхностной области образца. Наличие слабого фотодиэлектрического отклика пленок полимера, находящихся в окисленном состоянии, определяется, по-видимому, присутствием небольшого количества восстановленных участков полимерной цепи, ответственных за фотоактивность материала.

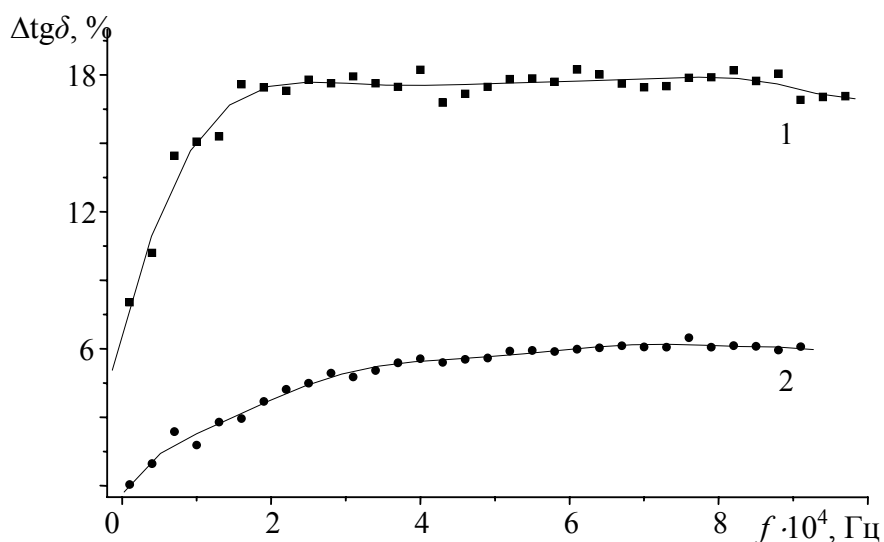


Рис. 7. Дисперсия фотодиэлектрического отклика $\Delta \text{tg} \delta$ поли[NiSalen]:
1 — восстановленной, 2 — окисленной форм

На основании анализа полученных экспериментальных данных можно сделать следующие выводы:

1. Частотные зависимости диэлектрических параметров пленок поли[NiSalen] характеризуются дисперсией релаксационного типа, которая обусловлена наличием в объеме широкого спектра структурных элементов полимерного комплекса с различной степенью подвижности, выступающих в роли релаксаторов;

2. Фотодиэлектрический эффект в исследуемых тонкопленочных металлополимерных структурах можно интерпретировать как интегральный, включающий наряду с влиянием носителей заряда, локализованных на состояниях, обусловленных дефектностью приповерхностной области, электроны проводимости.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Аванесян В. Т., Вовк Г. В., Пучков М. Ю., Шагисултанова Г. А.* Электрофизические свойства полимеров на основе комплексов Ni(II) // *Высокомолекулярные соединения*. 2008. Т. 50. № 9. С. 160.
2. *Сажин Б. И.* Электрические свойства полимеров. Л.: Химия. 1986. 224 с.
3. *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.
4. *Тимонов А. М., Васильева С. В.* Электронная проводимость полимерных соединений // *Соросовский образовательный журнал*. 2000. Т. 6. № 3. С. 511.
5. *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. 1150.
6. *Avanesyan V., Potachev S., Puchkov M.* Abstract of 22nd International Conference on Amorphous and Nanocrystalline Semiconductors. USA, Colorado 2007. P. 215.
7. *Bradley J. Holliday, Timothy M. Swager.* Conducting metallopolymers: the roles of molecular architecture and redox matching // *Chem. Commun.* 2005. P. 23–36.

REFERENCES

1. *Avanesjan V. T., Vovk G. V., Puchkov M. Ju., Shagisultanova G. A.* Jelektrofizicheskie svojstva polimerov na osnove kompleksov Ni(II) // *Vysokomolekuljarnye soedinenija*. 2008. T. 50. № 9. S. 160.
2. *Sazhin B. I.* Jelektricheskie svojstva polimerov. L.: Himija. 1986. 224 s.
3. *Semenistaja T. V., Shagisultanova G. A.* Mehanizm elektrohimicheskogo sinteza elektroprovodjajih i fotoaktivnyh polimerov na osnove kompleksov perehodnyh metallov // *Koordinacionnaja himija*. 2003. T. 29. № 10. S. 960.
4. *Timonov A. M., Vasil'eva S. V.* Elektronnaja provodimost' polimernyh soedinenij // *Sorosovskij obrazovatel'nyj zhurnal*. 2000. T. 6. № 3. S. 511.
5. *Shagisultanova G. A., Wukarev A. V., Semenistaja T. V.* Vozmozhnosti metoda RFJE-spektroskopii pri izuchenii stroenija i svojstv polimerov na osnove kompleksnyh soedinenij perehodnyh metallov s osnovanijami Shiffa // *Zhurnal neorganicheskoj himii*. 2005. T. 50. № 6. S. 1150.
6. *Avanesyan V., Potachev S., Puchkov M.* Abstract of 22nd International Conference on Amorphous and Nanocrystalline Semiconductors. USA, Colorado 2007. P. 215.
7. *Bradley J. Holliday, Timothy M. Swager.* Conducting metallopolymers: the roles of molecular architecture and redox matching // *Chem. Commun.* 2005. P. 23–36.