

06

Релаксационные процессы в полимерной структуре азометинового основания

© В.Т. Аванесян, Е.Г. Водкайло, А.Б. Жаркой, С.А. Потачев

Российский государственный педагогический университет
им. А.И. Герцена, Санкт-Петербург
E-mail: avanesyap@mail.ru

Поступило в Редакцию 22 ноября 2013 г.

Приведены результаты исследования процессов изотермической поляризации тонких полимерных пленок азометинового соединения (основания Шиффа) при изменении величины напряженности поляризующего поля. В исследуемых образцах выявлены интенсивные релаксационные процессы, обусловленные накоплением объемного заряда в приконтактной области металл–полимер. Анализ экспериментальных данных проводится в рамках эстафетного механизма переноса заряда в зоне проводимости при участии глубоких локальных уровней. Определены значения микропараметров, характеризующих наблюдаемые релаксационные явления.

Среди мономерных соединений металлосодержащих полимеров можно выделить группу $[M(\text{Schiff})]$ (здесь M — переходный металл; Schiff — тетраденатное, т.е. связанное с металлоцентром через четыре своих атома, основание Шиффа), компоненты которой обладают электрохимической активностью и редокс-проводимостью при протекании окислительно-восстановительных реакций между соседними фрагментами полимерной цепи [1,2]. Указанные материалы могут применяться в качестве базовых элементов при разработке фото- и электрокаталитических устройств, твердофазных преобразователей световой энергии, элементов твердотельной электроники и оптоэлектроники [2,3]. К полимерным структурам, полученным на базе оснований Шиффа, относят, например, супрамолекулярные комплексы переходных металлов с лигандом — азометиновым основанием salpn [4]. Интерес к указанному соединению связан с возможностью формирования методом электрохимического синтеза не только металлосодержащего комплекса, но и непосредственно азометинового основания, что позволяет выявить

влияние лигандного окружения металлического центра на физические свойства синтезируемого полимера.

Наличие примесей и дефектов полимерной структуры создает дополнительные условия для формирования объемного заряда на локальных уровнях, который препятствует протеканию электрического тока. Одним из информационных методов, позволяющих получить данные об энергетической структуре локализованных центров в исследуемой структуре, является изучение характера протекания токов поляризации и деполяризации [5].

В данной работе представлены результаты исследования диэлектрической поляризации полимерных пленок азометинового основания $H_2(msalpn-1.3)$ [6] в постоянном электрическом поле методом токовой спектроскопии.

Отличительными чертами мономера исследуемой структуры являются наличие в макроцикле бензольных колец, аминогрупп, диаминового моста $(CH_2)_3$, не содержащего ароматических связей, а также присутствие в полимерной фазе хиноидных фрагментов и разветвленной системы π -сопряжений.

Синтез указанных образцов производился на графитовом электроде в фоновом электролите методом электрохимического синтеза. Тонкая полимерная пленка преимущественно окисленного состояния формировалась при постоянном потенциале накопления полимера 1 V, что позволяло за счет дальнейшей ее выдержки в растворе чистого фонового электролита при нулевом потенциале накопления синтезировать полимерную структуру восстановленной формы. Полученная пленка характеризовалась механической и химической стабильностью и представляла собой сплошное однородное покрытие толщиной порядка $1 \mu m$.

Исследуемые образцы представляли собой сэндвич-структуры типа металл–диэлектрик–металл, в качестве верхнего электрода использовалась станиолевая фольга. С применением электрометрического усилителя Keithley 6517A при комнатной температуре проводилось измерение временных зависимостей тока, протекающего в пленочных образцах. Значения напряженности электрического поля E варьировались в пределах $(4-10) \cdot 10^6$ V/m.

На рис. 1 представлены временные зависимости тока, протекающего в полимерных пленках лигандного соединения при разных значениях напряженности поляризующего электрического поля. На полученных

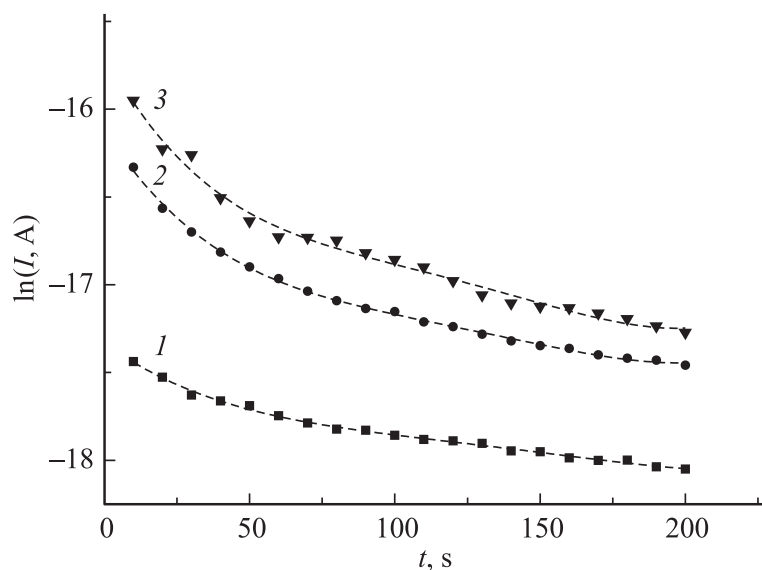


Рис. 1. Кинетика тока поляризации в полимерных пленках азобенинового соединения при напряженности электрического поля: 1 — $4 \cdot 10^6$, 2 — $6 \cdot 10^6$, 3 — $10 \cdot 10^6$ В/м.

кинетических кривых можно выделить два временных интервала: первый — $\Delta t_1 = 1-90$ s, отвечающий степенной функции $I \sim t^{-n}$, и второй — $\Delta t_2 = 90-200$ s, характеризуемый экспоненциальной зависимостью $I(t)$. Наличие двух составляющих зависимости $I(t)$ является типичным для полупроводников со структурным разупорядочением [7] и, вероятно, связано с формированием объемного пространственного заряда за счет захвата носителей на локальные уровни и последующим термическим опустошением все более глубоких ловушек.

Известно [5], что при инжекции с контакта и низкой концентрации свободных носителей в высокоомном полупроводнике, наряду с электротранспортом через зону проводимости, может иметь место перенос заряда с участием глубоких локальных состояний. В результате ограничение тока связано не только с объемным зарядом, но и с барьером, затрудняющим переход электронов на анод [8].

Согласно выводам [5,8], величина накопленного заряда Q и значение тока I , протекающего в исследуемой системе в каждый момент времени, связаны уравнением

$$Q = \int_0^t I dt = UC_k - \sqrt{\frac{C_k L^3 I}{\mu_f d_c}}, \quad (1)$$

где U — приложенное напряжение, C_k — емкость анодного контакта, d_c — область сосредоточения заряда, L — межэлектродное расстояние и μ_f — подвижность носителей заряда.

На рис. 2, *a* приведены экспериментальные зависимости $Q(I^{1/2})$ для исследуемого полимерного материала, соответствующие начальному временному участку релаксационных характеристик $I(t)$ при фиксированных значениях приложенного напряжения. Накопленный заряд в данном случае определялся по площади, лежащей под кривой временной зависимости тока. Линейность полученных характеристик в интервале времени $t = 100$ – 200 с согласуется с выводами теории эстафетного механизма проводимости [8] и подтверждает наличие в исследуемой полимерной структуре лиганда центров с глубокими уровнями захвата, при участии которых реализуется прыжковая проводимость.

Полевая зависимость величины заряда, формируемого в объеме образца за промежуток времени $\Delta t = 20$ с области длинновременной релаксации (рис. 2, *b*), отвечает квадратичной функции, что соответствует результатам, полученным ранее [9,10]. Подвижность заряда, переносимого при помощи локальных центров в запрещенной зоне полимера, определенная для участка полевой зависимости $Q(U)$, на котором выполняется условие $Q \sim U^2$, составила значение $\mu_f = 3.3 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$. Перемещение носителей заряда по полимерной цепи азометинового основания может ограничиваться присутствием диаминового моста, связывающего фенильные фрагменты мономера, поэтому электротранспорт в пленке исследуемого лиганда может быть реализован за счет межцепных активационных перескоков носителей между локальными областями сопряжения полимерных цепей [6]. Анализ полученных экспериментальных данных показывает, что дальнейшее увеличение напряженности поля замедляет рост заряда и приводит к линейной зависимости $Q(U)$ (рис. 2, *b*).

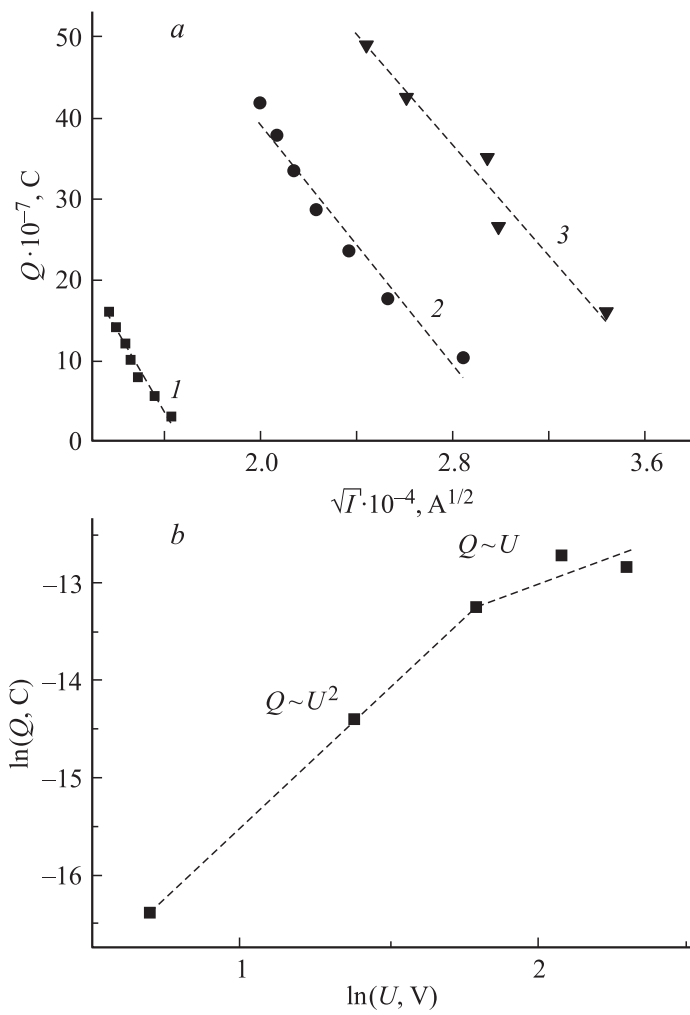


Рис. 2. Зависимости $Q(I^{1/2})$ при напряженности электрического поля: 1 — $4 \cdot 10^6$, 2 — $6 \cdot 10^6$, 3 — $10 \cdot 10^6$ V/m (a) и $Q(U)$ в длинновременной области релаксационного процесса (b) для полимерных образцов лиганда.

Толщина области сосредоточения заряда в пленке может быть определена по формуле [9]:

$$d_c = \varepsilon \varepsilon_0 S U / Q, \quad (2)$$

где ε — диэлектрическая проницаемость исследуемого материала, ε_0 — электрическая постоянная и S — площадь контакта образец–электрод. Расчет указанного параметра дает для исследуемых образцов значение $d_c = 0.59 \cdot 10^6$ см.

Время пролета носителей заряда через полимерную систему в этом случае определяется выражением

$$t_f = L^2 / \mu_f U,$$

где L — толщина пленки. Численный расчет по выражению (3) приводит к значению $t_f = 0.037 \cdot 10^{-3}$ с.

Положение локального уровня E_t , обуславливающего спад тока, в соответствии с теорией изотермических токов для барьерных структур металл–диэлектрик–металл [10,11], определяется формулой

$$E_t = kT \ln(\nu \tau_m), \quad (4)$$

где ν — фононная частота, k — постоянная Больцмана, T — абсолютная температура и τ_m — значение времени, при котором наблюдается максимум функции $It(\ln t)$.

На рис. 3 представлены полевые зависимости $It(\ln t)$ для расширенного временного интервала кинетики тока поляризации. С ростом напряженности прикладываемого электрического поля наблюдается сдвиг максимума $It(\ln t)$ в область длинновременной релаксации тока. Расчет параметра τ_m по экспериментальным данным рис. 3, с учетом принятого значения фононной частоты $\nu = 10^{12}$ Hz, приводит к величине E_t , находящейся в интервале 0.80–0.95 eV, что соответствует меньшему уровню проводимости в цепи мономера металлический центр [11].

На основе полученных экспериментальных данных можно сделать вывод об интенсивных поляризационных процессах, протекающих в полимерных пленках исследуемого азометинового основания. К основным особенностям наблюдаемой кинетики тока поляризации можно отнести замедление процесса релаксации с течением времени, а также наличие двух составляющих временной зависимости тока, что типично

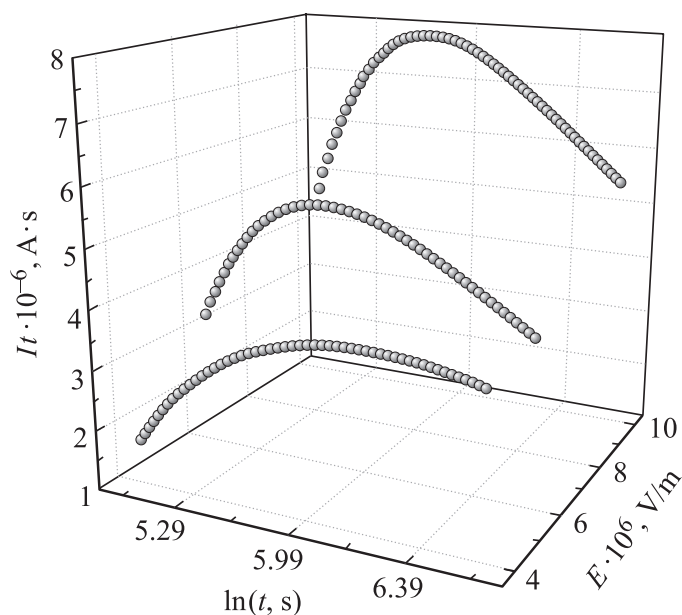


Рис. 3. Зависимость $It(\ln t, E)$ для полимерных образцов лиганда.

для полупроводников со структурным разупорядочением [7]. Область быстрого спада поляризационного тока описывается степенной функцией, соответствующей „универсальному диэлектрическому отклику“ в рамках модели Джоншера [12]. Медленная составляющая кинетики поляризации отвечает экспоненциальной зависимости, которая согласуется с выводами теории эстафетного механизма переноса заряда с захватом носителей заряда на локальные уровни, энергия которых находится в интервале $E_t = 0.80-0.95$ eV.

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

Данная работа проведена в рамках государственного задания Министерства науки и образования Российской Федерации по фундаментальным (6/12-ГЗФ) и прикладным (30/13-ГЗП) исследованиям.

Список литературы

- [1] Борисов А.Н., Щукарев А.В., Шагисултанова Г.А. // ЖПХ. 2009. Т. 82. № 7. С. 1147.
- [2] Блайт Э.Р., Блур Д. Электрические свойства полимеров / Под ред. В.Г. Шевченко. М.: Физматлит, 2008. 376 с.
- [3] Аванесян В.Т., Водкайло Е.Г. // Письма в ЖТФ. 2007. Т. 37. В. 17. С. 58.
- [4] Борисов А.Н., Щукарев А.В., Шагисултанова Г.А. // ЖПХ. 2009. Т. 82. № 7. С. 1147.
- [5] Аванесян В.Т., Бордовский В.А., Баранова Е.П., Грабко Г.И. // ФТП. 2007. Т. 41. В. 12. С. 1425.
- [6] Голяков А.М., Щукарев А.В., Пак В.Н., Шагисултанова Г.А., Борисов А.Н. // ЖПХ. 2011. Т. 84. № 2. С. 321.
- [7] Satoh K., Yamashita Y., Kitao M., Yamada S. // Jpn. J. Appl. Phys. 1992. Т. 31. P. 181.
- [8] Тиман Б.Л., Карпова А.П. // ФТП. 1973. Т. 7. В. 2. С. 230.
- [9] Мустафаева С.Н., Гасанов А.И. // ФТТ. 2004. Т. 46. В. 1. С. 1937.
- [10] Simmons J.G., Tam M.C. // Phys. Rev. 1973. Т. 7. N 8. P. 3706.
- [11] Аванесян В.Т., Пучков М.Ю. // ЖТФ. 2008. Т. 78. В. 6. С. 138.
- [12] Jonsher A.K. Universal relaxation law. London: Chelsea Dielectrics Press, 1996. 415 p.