

## Диэлектрические свойства полимерных структур азометинового основания с включением металлического центра

© В.Т. Аванесян, Е.Г. Водкайло

Российский государственный педагогический университет им. А.И. Герцена, Санкт-Петербург, Россия

E-mail: avanesyan@mail.ru

(Поступила в Редакцию 28 июня 2011 г.)

Представлены результаты изучения температурно-частотных зависимостей диэлектрических параметров металлополимерных пленок поли-[CumSalpn-1, 3]. Установлена дисперсия поляризационных характеристик в диапазоне частот  $f = 10^2 - 10^6$  Hz и области температур  $T = 293 - 340$  K. Получена температурная зависимость параметра распределения времен диэлектрической релаксации. Обсуждается роль температурного фактора в протекании исследуемых зарядовых процессов.

Работа проведена в рамках единого заказа-наряда 4/11-ЕЗН и госконтракта НОЦ № 02.740.11.0544 Министерства образования и науки РФ.

В последнее время активно разрабатываются новые методы получения полимеров, в которых высокодисперсные частицы металлов формируются непосредственно в структуре мономера [1]. К материалам указанного вида относятся высокомолекулярные системы, синтезируемые путем электрохимической окислительной полимеризации комплексов переходных металлов с основаниями Шиффа, в частности поли-[CumSalpn-1, 3] [2], которые обладают набором таких свойств, как электро- и фотоактивность.

Одним из информативных методов, определяющих связь между структурой молекулы полимера и его макроскопическими свойствами, является метод диэлектрической спектроскопии. При этом диэлектрические потери, возникающие в высокомолекулярных соединениях, могут носить различный характер, в зависимости от размера и собственной частоты колебательных движений кинетических фрагментов макроцепей [3].

В настоящей работе приведены результаты изучения поляризационных характеристик тонкопленочных металлополимерных структур на основе комплекса меди Cu(II), сформированных на проводящей подложке вне электролитной среды.

Получение исследуемых образцов проводилось методом электрохимического синтеза на графитовой подложке при постоянном потенциале накопления 1.1 V. В результате формировалась тонкая пленка металлополимера преимущественно окисленного состояния, что позволяло в дальнейшем при нулевом потенциале накопления переходить к восстановленной форме соединения с толщиной получаемой пленки порядка 1 мкм. В качестве верхнего проводящего слоя использовался станиоловый электрод. С применением широкополосного измерителя иммитанса E7-20 проводилось измерение частотных зависимостей емкости  $C$  и тангенса угла диэлектрических потерь  $\text{tg } \delta$  в диапазоне частот  $f = 10^2 - 10^6$  Hz и области температур  $T = 293 - 340$  K.

С целью выявления присутствия металлического центра Cu(II) проводился рентгенофлуоресцентный анализ (установка X-ART M) исследуемого полимерного образца (рис. 1). Полученные данные подтверждают наличие меди в структуре комплекса, в которой также обнаружен элемент хлора, входящий в состав фонового электролита, используемого в ячейке анодного электроокисления. Остальные элементы, выражаемые компонентами представленного спектра (Ca, Fe), следует отнести к материалу подложки.

На рис. 2 приведены температурно-частотные зависимости емкости пленочного образца металлополимерной

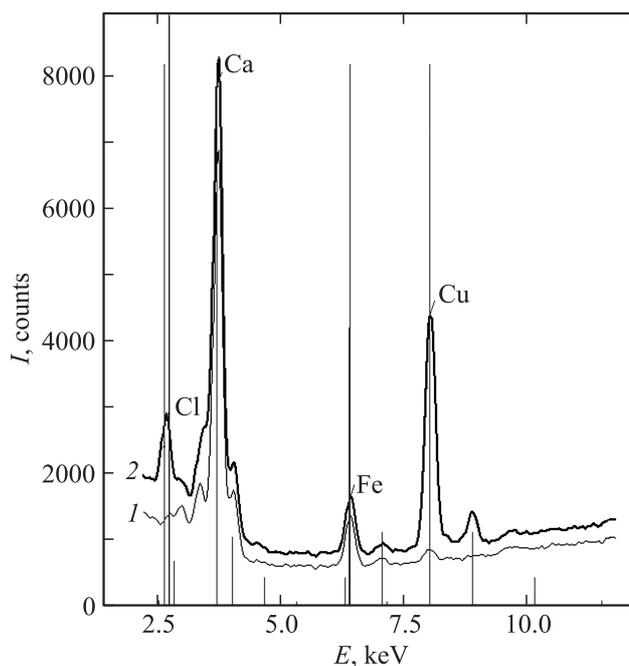
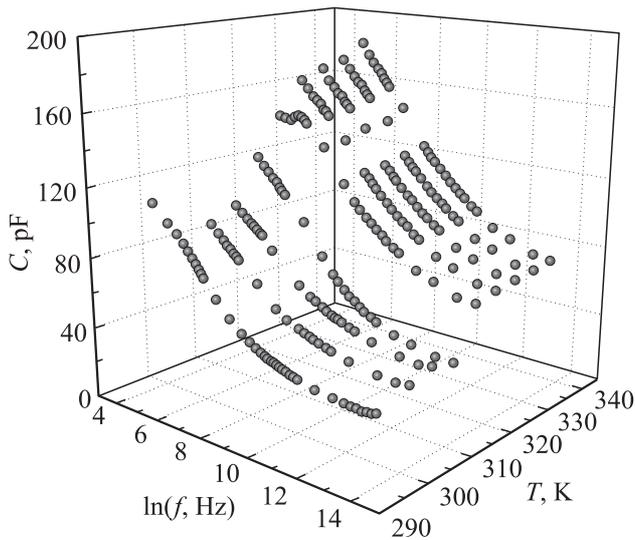
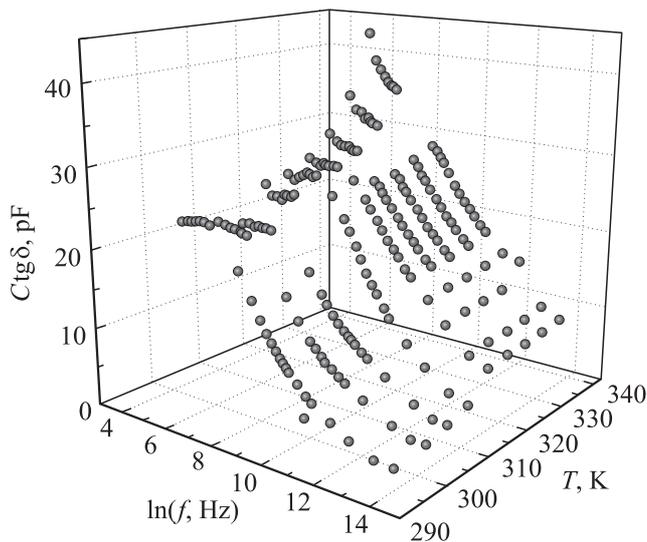


Рис. 1. Рентгенофлуоресцентные спектры. 1 — подложка, 2 — металлополимерный слой.



**Рис. 2.** Температурно-частотная зависимость емкости образца структуры поли-[CumSalpn-1,3].



**Рис. 3.** Температурно-частотная зависимость параметра  $C \operatorname{tg} \delta$  для образца структуры поли-[CumSalpn-1,3].

структуры на основе мономера [CumSalpn-1,3]. С ростом частоты переменного электрического поля происходит уменьшение значения емкости и соответственно вещественной компоненты комплексной диэлектрической проницаемости  $\epsilon^* = \epsilon' - i\epsilon''$ , при этом дисперсия функции  $C(f)$  наиболее ярко выражена в диапазоне частот  $f = 3 \cdot 10^2 - 5 \cdot 10^4$  Hz. С повышением температуры емкость исследуемой конденсаторной системы увеличивается, и наблюдается перемещение дисперсионных кривых в высокочастотную область измерения.

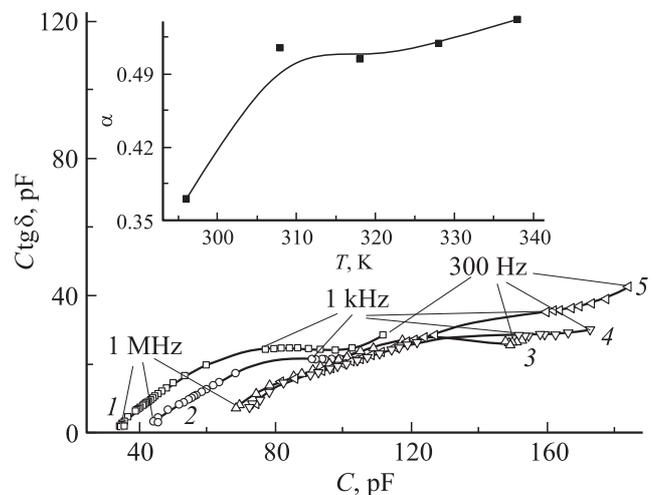
Экспериментальные частотные зависимости произведения  $C \operatorname{tg} \delta$  (и соответственно компонента  $\epsilon''$ ) обнаруживают наличие релаксационного максимума в области частоты  $f = 7 \cdot 10^2$  Hz (рис. 3), нивелируемого

с возрастанием температуры. Вблизи граничной частоты  $f = 1/2\pi\tau$  ( $\tau$  — время релаксации) происходит интенсивная переориентация дипольных образований, приводящая к появлению максимума на кривой  $\epsilon''(f)$ .

На рис. 4 представлены экспериментальные данные в координатах  $C \operatorname{tg} \delta - C$ , которые удовлетворительно аппроксимируются соотношением Коула-Коула [4]. Понижение частоты измерения до значений  $f < 100$  Hz предполагает как наличие дополнительной релаксации, так и усиление влияния сквозной проводимости в металлополимерной структуре. С повышением температуры происходит увеличение радиуса дуги диаграммы и смещение ее вдоль оси  $C$ .

Из приведенной зависимости по углу  $\theta$  между радиусом дуги  $C \operatorname{tg} \delta(C)$  и осью  $C$  может быть определен параметр распределения времен релаксации  $\alpha = \theta/(\pi/2)$  [3,4]. На рис. 4 (вставка) приведена температурная зависимость параметра  $\alpha$ .

Известно, что соотношение концентраций Cl : Cu позволяет оценить число перхлорат-ионов (противоионов), соответствующее одному мономерному комплексу [5]. По данным рентгенофлуоресцентного спектра (рис. 1) значение указанного соотношения меньше единицы, что может свидетельствовать о неполном восстановлении структуры поли-[CumSalpn-1,3] и присутствии в ней частично окисленной фазы с повышенной концентрацией противоионов. С ростом температуры непрочные адсорбированные противоионы приобретают дополнительную энергию и в процессе теплового движения, по-видимому, обуславливают частичный переход структуры в более окисленное состояние. Кроме того, процесс нагрева пленки металлополимера может сопровождаться обрывами макроцепей, образованием олигомеров, находящихся в полости полимера, и реорганизацией связей в



**Рис. 4.** Диаграмма  $C \operatorname{tg} \delta - C$  для образца структуры поли-[CumSalpn-1,3].  $T, K$ : 1 — 293, 2 — 308, 3 — 318, 4 — 328, 5 — 340. На вставке — температурная зависимость параметра  $\alpha$ .

системе  $\pi$ -сопряжений, что также может вносить вклад в наблюдаемый релаксационный процесс [6].

Таким образом, результаты диэлектрических измерений в частотном ( $f = 10^2 - 10^6$  Hz) и температурном ( $T = 293 - 340$  K) диапазонах указывают на развитие в тонкопленочных структурах поли-[CumSalpn-1,3] активных релаксационных процессов. Полученные дисперсионные зависимости удовлетворительно аппроксимируются соотношением Коула–Коула и отражают недебавевскую природу релаксации, обусловленную неоднородностью и реорганизацией структуры исследуемого металлополимера.

Авторы признательны А.Н. Борисову за предоставление образцов и П.П. Серегину за помощь в регистрации рентгенофлуоресцентных спектров.

## Список литературы

- [1] В.Ф. Шульгин, А.Н. Гусев, А.Н. Чернега, Г.М. Ларин. Изв. АН **56**, 10, 1964 (2007).
- [2] В.Т. Аванесян, Е.Г. Водкайло. ФТТ **52**, 10, 2052 (2010).
- [3] Э.Р. Блайт, Д. Блур. Электрические свойства полимеров / Под ред. В.Г. Шевченко. Физматлит, М. (2008). 376 с.
- [4] Ю.М. Поплавко, Л.П. Переверзева, И.П. Раевский. Физика активных диэлектриков. ЮФУ, Ростов н/Д (2008). 480 с.
- [5] А.Н. Борисов, А.В. Щукарев, Г.А. Шагисултанова. ЖПХ **82**, 7, 1147 (2009).
- [6] C. Winder, N.S. Sariciftci. J. Mater. Chem. **14**, 1077 (2004).