

06

Перенос заряда в металлополимерной структуре на основе комплекса Cu(II)

© В.Т. Аванесян, Е.Г. Водкайло

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

Поступило в Редакцию 30 марта 2011 г.

Приведены результаты исследования процесса проводимости в тонкопленочных образцах комплексного соединения поли-[Cu(mSalpn-1,3)], проведенного впервые в переменном электрическом поле. Экспериментальная частотная зависимость электропроводности отвечает модели прыжкового механизма переноса заряда. Установлено влияние температурного фактора и определены энергии активации носителей заряда, участвующих в электротранспорте. Обсуждается влияние металлического центра — двухвалентной меди и электронной структуры лигандного окружения на процессы зарядового обмена в металлополимерной структуре.

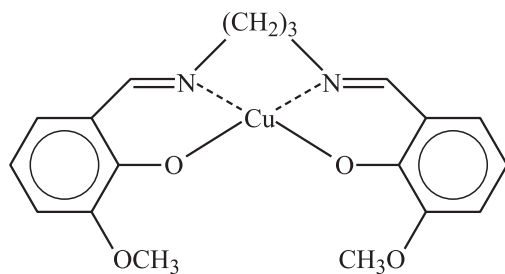
Изучение физических свойств проводящих полимерных соединений обуславливает возможность получения новых перспективных базовых материалов для создания элетронных и оптоэлектронных устройств. Наибольший интерес с практической точки зрения представляет собой задача установления закономерностей управления свойствами полимеров с электронной проводимостью, обладающих высокой скоростью переноса заряда [1]. В связи с этим широкое развитие получили исследования проводящих редокс-полимеров на основе комплексов переходных металлов с основаниями Шиффа, значительный потенциал практического использования которых связан с возможностью изменения их электрофизических свойств за счет варьирования природы металлического центра и лигандного окружения [2,3]. К соединениям указанного типа относятся высокоомные системы, образующиеся при электрохимической окислительной полимеризации мономерных комплексов поли-[Cu(mSalpn-1,3)] и обладающие набором таких свойств, как электро- и фотоактивность, сенсорные и каталитические свойства [2].

Установлено [4,5], что полимерные комплексы на основе двухвалентной меди Cu(II) позволяют получать тонкие пленки с большей плотностью по сравнению со структурами, включающими металлические центры иного типа. Особенностью проводящих редокс-полимеров является возможность существования в двух формах — окисленной и восстановленной, а также способность обратимо переходить из одного состояния в другое с сохранением электронной структуры супрамолекулы, что определяет основные функциональные свойства данного материала. При этом соединения, которые содержат редокс-центры, находящиеся в восстановленном состоянии, отличаются повышенной стабильностью характеристик [2,6]. Кроме того, известно, что при хранении на воздухе значительно более устойчивой является восстановленная форма полимера, обладающая более компактной структурой.

Информационный пробел в описании механизмов процессов электропереноса ограничивает возможность расширения практического применения металлополимерной структуры на основе комплекса Cu(II).

В данной работе приведены результаты экспериментального исследования процессов проводимости в тонких металлополимерных пленках поли-[Cu(mSalpn-1,3)] преимущественно восстановленного типа вне электролитной среды в переменном электрическом поле.

Исследуемые структуры поли-[Cu(mSalpn-1,3)] получали на графитовой подложке методом анодной поляризации в трехэлектродной ячейке с разделенными пространствами. Исходный комплекс, по данным рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) [7], имел следующий состав:



[CumSalpn-1.3]

При постоянном потенциале накопления 1.1 V формировалась тонкая пленка полимера преимущественно окисленного состояния, что позволяло за счет дальнейшей ее выдержки в растворе чистого фонового электролита при нулевом потенциале накопления переходить к восстановленной форме соединения. Толщина полученного слоя полимерного комплекса составляла величину порядка $1 \mu\text{m}$, которая характеризовалась незначительным разбросом для исследуемой партии образцов. Дополнительный мониторинг процесса синтеза образцов указанной формы осуществлялся методами РФЭС и оптической спектроскопии [7].

Электропроводность исследуемых тонкопленочных полимерных структур σ определялась расчетным путем из соотношения:

$$\sigma = \omega C \operatorname{tg} \delta, \quad (1)$$

где $\omega = 2\pi f$ — циклическая частота, C и $\operatorname{tg} \delta$ — емкость и тангенс угла диэлектрических потерь соответственно, значения которых определялись с применением прецизионного измерителя иммитанса E7-20 в частотном диапазоне $f = 10^3 - 10^5$ Hz при амплитуде измерительного напряжения $U = 1$ V. В качестве верхнего электрода использовалась станиоловая фольга. Измерение указанных параметров производилось в интервале температур $T = 293 - 323$ K.

На рис. 1 приведены частотные зависимости электропроводности образца соединения поли-[Cu(mSalpn-1,3)]. Полученные дисперсионные кривые описываются соотношением $\sigma \sim f^s$, где значения показателя s приведенной функции при нормальных условиях измерения для исследуемой партии образцов полимера варьировались в пределах 0.58–0.63. С повышением температуры наблюдался возрастающий характер зависимости $s(T)$ (рис. 2). Известно [8], что условие $s < 1$ является одним из характерных признаков прыжкового механизма переноса заряда. Согласно классическому представлению для прыжков носителей с распределением барьеров [8], показатель s связан с энергией активации носителей на локальных центрах следующим соотношением:

$$1 - s = \frac{6kT}{\Delta E}. \quad (2)$$

Анализ теоретических моделей, интерпретирующих процессы проводимости в полимерах рассматриваемого типа с учетом особенностей молекулярной и электронной структуры [1], показывает, что в редокс-

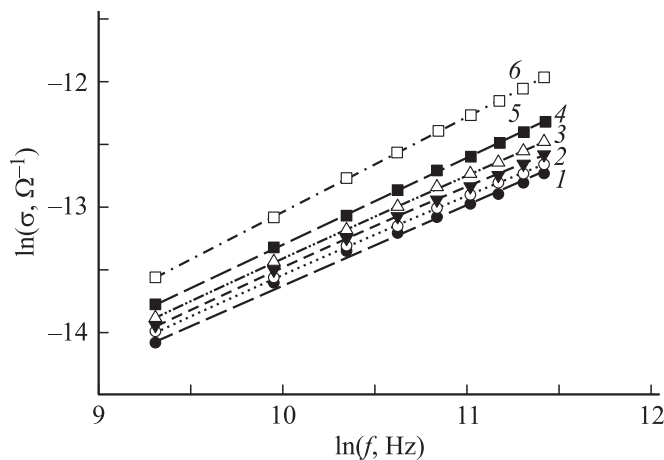


Рис. 1. Частотная зависимость электропроводности структур поли-[CumSalpn-1,3] при температурах: 1 — 293 К, 2 — 303 К, 3 — 308 К, 4 — 313 К, 5 — 318 К, 6 — 323 К.

полимерах под действием электрического поля реализуются следующие основные механизмы переноса заряда:

- перемещение катион-радикалов (вакансий, образующихся в валентной зоне полимера с системой сопряженных связей при удалении электрона) вдоль полимерной цепи с одновременной структурной деформацией окружения;

- обмен электронами между редокс-центрами, находящимися в различном зарядовом состоянии.

Образование катион-радикалов, в основном, происходит при окислении полимера. В полимере, находящемся в преимущественно восстановленной форме, возможно протекание процессов обмена зарядом между соседними редокс-активными фрагментами [7], содержащими центры с различным зарядовым состоянием. Вместе с тем взаимодействие между металлическими центрами соседних фрагментов также может происходить и через электронную структуру лигандного окружения.

На рис. 3 представлены температурные зависимости электропроводности исследуемого образца при фиксированных частотах измерительного переменного поля. Полученные данные указывают на

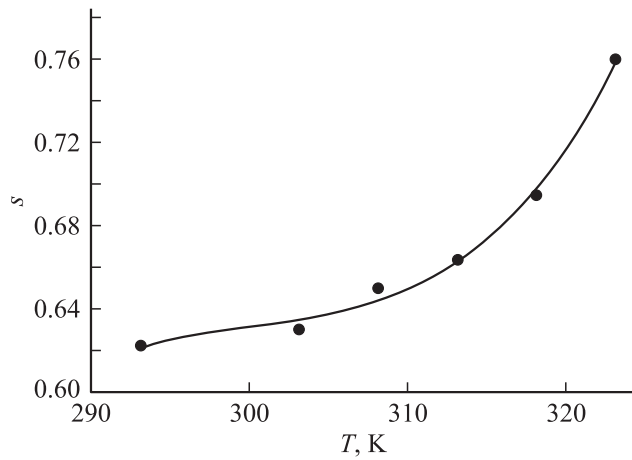


Рис. 2. Температурная зависимость показателя степени частотной характеристики электропроводности структур поли-[CumSalpn-1,3].

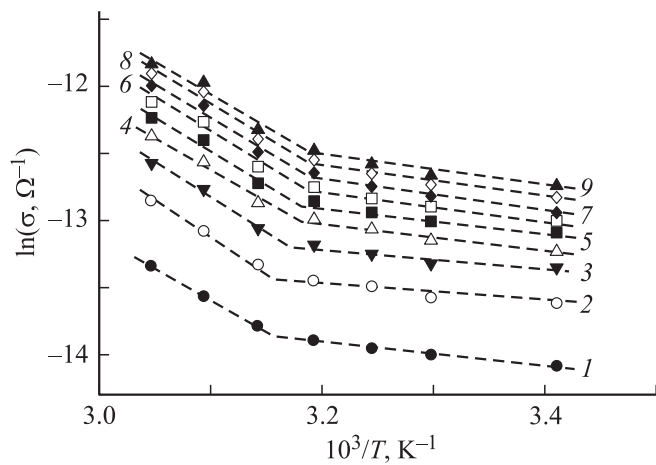


Рис. 3. Температурная зависимость электропроводности структур поли-[CumSalpn-1,3] при частотах: 1 — 10 kHz, 2 — 20 kHz, 3 — 30 kHz, 4 — 40 kHz, 5 — 50 kHz, 6 — 60 kHz, 7 — 70 kHz, 8 — 80 kHz, 9 — 90 kHz.

факт проявления термоактивационного механизма проводимости, для которого имеет место следующее соотношение [9]:

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(\frac{-\Delta E}{kT}\right), \quad (3)$$

где σ_0 — электропроводность полупроводника при достаточно высоких температурах, ΔE — энергия активации, k — постоянная Больцмана. Приведенная экспериментальная зависимость (рис. 3) включает два линейных участка, отвечающих определенным значениям энергии активации. В исследованном диапазоне частот значения энергии варьируются в пределах 0.12–0.24 и 0.84–0.98 eV для низко- и высокотемпературных участков соответственно. Активизация тепловых колебаний макромолекул приводит к усилению межмолекулярных взаимодействий, при которых наряду с разрывом и реорганизацией связей в системе π -сопряжений происходит высвобождение электронов из локальных областей полимера с „заторможенным“ зарядом [10]. Повышение температуры также приводит к вероятному увеличению концентрации окисленных фрагментов полимерной структуры и соответственно общего числа катион-радикалов, участвующих в процессе переноса заряда.

Расчет энергии активации, выполненный с учетом температурной зависимости электропроводности (3), дает значение $\Delta E = 0.34$ eV, что хорошо согласуется с результатом, полученным по формуле (2) — 0.39 eV, для идентичного температурного интервала.

Таким образом, впервые получены результаты электрических измерений в переменном электрическом поле образцов металлополимерных комплексов двухвалентной меди вне электролитной среды, синтезированных электрохимическим методом. Анализ представленных экспериментальных результатов показывает, что проводимость исследуемых образцов проявляет характерные признаки прыжкового механизма переноса заряда, сопровождаемого обменом носителями, обусловленными присутствием металлических центров, распределенных в полимерной структуре.

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

Данная работа проведена в рамках единого заказ-наряда 4/11-ЕЗН и Госконтракта НОЦ № 02.740.11.0544 Министерства образования и науки РФ.

Список литературы

- [1] Тимонов А.М., Васильева С.В. // Соросовский образовательный журнал. 2000. Т. 6. С. 33.
- [2] Семеновская Т.В., Шагисултанова Г.А. // Журнал неорганической химии. 2003. Т. 48. № 4. С. 602.
- [3] Mansour I.A. // Chemistry Papers. 2005. V. 59. N 3. P. 174.
- [4] Афанасьев Б.Н., Положенцева Ю.А., Тимонов А.М. // Журнал физической химии. 2010. Т. 84. № 12. С. 23472.
- [5] Kaqa I., Kouyuncu S. // Iranian Polymer J. 2007. V. 16. N 4. P. 261.
- [6] Аванесян В.Т., Пучков М.Ю. // ЖТФ. 2008. Т. 78. В. 6. С. 138.
- [7] Борисов А.Н., Щукарев А.В., Шагисултанова Г.А. // Журнал прикладной химии. 2009. Т. 82. № 7. С. 1147.
- [8] Солодуха А.М. // Вестник ВГУ. Сер. Физика. Математика. 2005. № 5. С. 70.
- [9] Мотт Н., Девис Э. Электронные процессы в некристаллических веществах. М.: Мир, 1982. Т. 1. С. 368.
- [10] Аванесян В.Т., Пучков М.Ю. // Письма в ЖТФ. 2007. Т. 33. В. 15. С. 34.