

## Дисперсия диэлектрических характеристик полимерных структур на основе комплекса Cu (II)

© 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 17 февраля 2010 г.)

Приведены результаты исследования диэлектрического отклика тонкослойных полимерных пленок на основе мономеров [CumSalpn-1,3] и лиганда H<sub>2</sub>mSalpn-1,3, синтезированных методом электрохимической полимеризации. Обнаружена частотная дисперсия диэлектрических характеристик, отвечающая распределению набора релаксаторов. Обсуждается роль металлического центра — двухвалентной меди и азометиновой группы в процессе диэлектрической поляризации.

Работа является частью исследований, проводимых при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (заказ-наряд 14/10-3Н).

Высокомолекулярные системы со встроенными на молекулярном уровне в полимерную цепь атомами металлов представляют практический интерес из-за высокой скорости переноса носителей заряда и возможности изменения электрофизических свойств путем варьирования природы металлического центра и его лигандного окружения [1,2].

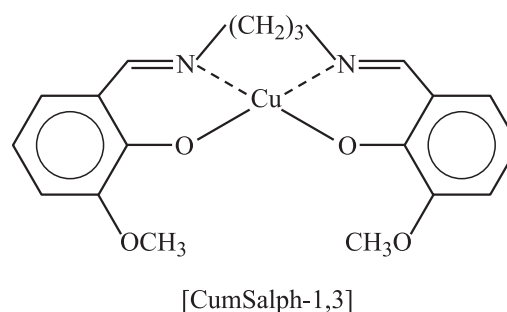
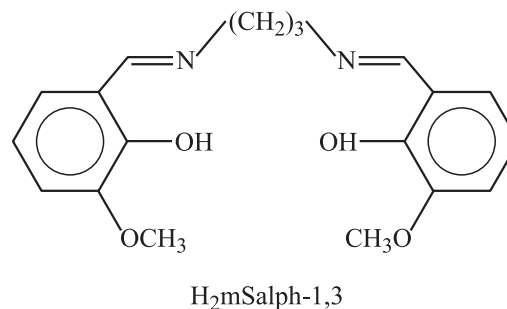
Комплексы на основе координационных соединений переходных металлов с макроциклическими лигандами — основаниями Шиффа [3,4], сформированные методом электрохимического синтеза, имеют большой потенциал практического применения за счет простоты изготовления, стабильности фазового состава и термостойкости. Кроме того, благодаря разветвленной системе π-сопряжений и перекрытию электронных оболочек атома металла и лиганда они обладают значительной фото- и электроактивностью. В последнее время проявляется значительный интерес к полимерам на базе соединения меди с азометиновым соединением — основанием Salpn, что обусловлено достаточной изученностью строения мономерной молекулы и свойств полимерных комплексов на ее основе при нахождении в электролите [5].

Ярко выраженные полупроводниковые свойства металлополимерных структур позволяют использовать их при разработке элементов твердотельной электроники и оптоэлектроники, функционирование которых связано, в частности, с явлениями зарядообразования [6]. Результаты изучения процессов накопления заряда в металлополимере вне электролитной среды могут служить основой при выборе структуры органических лигандов и ионов металла для синтеза пленок полимера с заранее заданными параметрами.

В настоящей работе представлены результаты изучения методом диэлектрической спектроскопии поляризационных процессов в тонких металлополимерных пленках структуры поли-[CumSalpn-1,3].

Исследуемые полимерные структуры были изготовлены методом анодной полимеризации электрода в растворе исходного мономерного комплекса [CumSalpn-1,3] при

использовании трехэлектродной ячейки с разделенными пространствами, включающей хлорсеребряный электрод сравнения. Наряду с этим аналогичным методом синтезировались полимерные структуры на основе лиганда H<sub>2</sub>mSalpn-1,3. Исходные комплексы по данным анализа рентгеновских фотоэлектронных спектров [6] имели следующий состав:



Для формирования полимерных пленок применялся потенциостатический режим с потенциалом накопления  $E_{ac} = 1.1$  V. Полученная пленка характеризовалась механической и химической стабильностью и представляла собой сплошное однородное покрытие толщиной 1–1.3 μm на твердом носителе — ситалловой подложке с нанесенной на нее методом вакуумного напыления пленкой золота. В качестве верхнего электрода использовалась станиолевая фольга. Значения емкости  $C$  и

тангенса угла диэлектрических потерь  $\text{tg } \delta$  исследуемых сандвич-структур определялись с помощью прецизионного измерителя иммитанса E7-20 в частотном диапазоне  $f = 10^2 - 10^6$  Hz при амплитуде измерительного напряжения  $U = 0.04$  V. Измерение указанных параметров производилось в изотермическом режиме при температуре  $T = 293$  K.

На рис. 1 приведены частотные зависимости емкости полимерных структур на основе мономеров [CumSalpn-1,3] и H<sub>2</sub>mSalpn-1,3, представляющие собой монотонно спадающие кривые, отвечающие в диапазоне частот  $10^2 - 10^4$  Hz экспоненциальному закону. Такое поведение функции  $C(f)$  свидетельствует о релаксационном характере дисперсии емкости, которая для указанных соединений имеет одинаковую глубину и носит симбатный характер.

На рис. 2 приведены дисперсионные кривые произведения  $C \text{ tg } \delta$ , соответствующего фактору диэлектрических потерь  $\epsilon'' = \epsilon' \text{ tg } \delta$  (здесь  $\epsilon'$  — действительная составляющая комплексной диэлектрической проницаемости). Уменьшение значений  $C \text{ tg } \delta$  с ростом частоты по гиперболическому закону (рис. 2) свидетельствует о том, что при частотах измерения  $f < 5 \cdot 10^5$  Hz основным видом диэлектрических потерь в исследуемых полимерных структурах являются потери на электропроводность. Тенденция к возрастанию частотной зависимости параметра  $C \text{ tg } \delta$  при  $f > 7.5 \cdot 10^5$  Hz позволяет сделать вывод о наличии релаксационных потерь в области высоких частот измерения. Как следует из данных, приведенных на рис. 2, значение частоты, при котором начинает проявляться указанный вид потерь, для полимерных образцов обоих типов является практически одинаковым.

На рис. 3 приведены экспериментальные диаграммы в координатах  $C \text{ tg } \delta - C$ , вид которых показывает, что для структуры поли-H<sub>2</sub>mSalpn-1,3 имеет место распределение релаксаторов. Для образцов полимерного

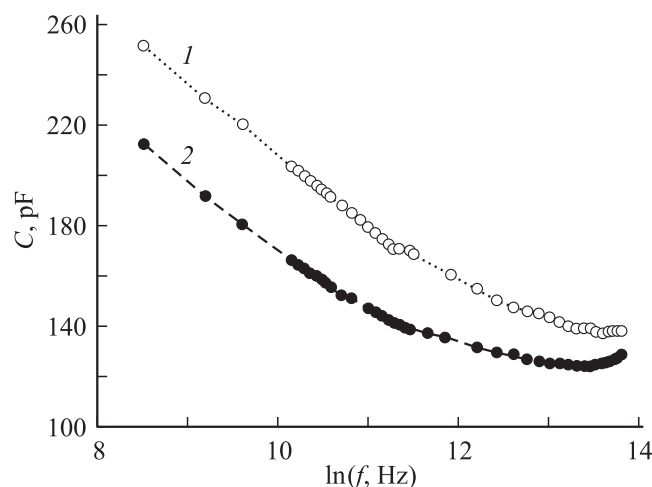


Рис. 1. Частотная зависимость емкости образцов структур поли-H<sub>2</sub>mSalpn-1,3 (1) и поли-[CumSalpn-1,3] (2).

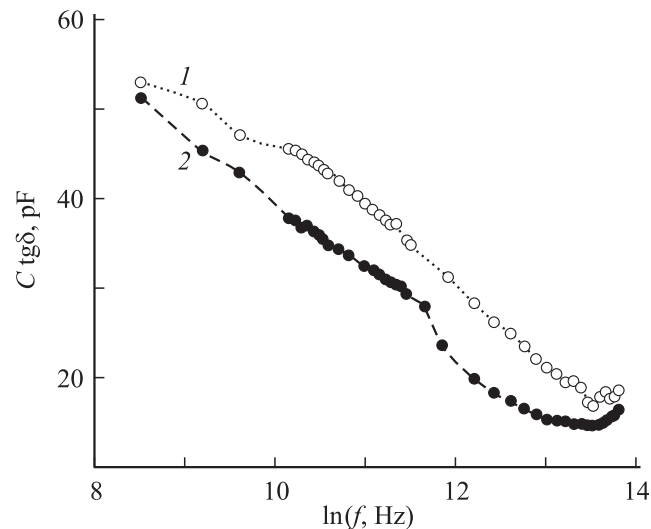


Рис. 2. Зависимость параметра  $C \text{ tg } \delta$  от частоты для образцов структур поли-H<sub>2</sub>mSalpn-1,3 (1) и поли-[CumSalpn-1,3] (2).

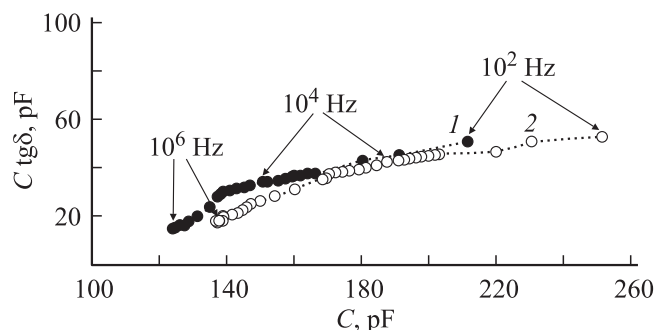


Рис. 3. Круговая диаграмма  $C \text{ tg } \delta - C$  для образцов структур поли-[CumSalpn-1,3] (1) и поли-H<sub>2</sub>mSalpn (2).

комплекса поли-[CumSalpn-1,3] наблюдается искажение указанной диаграммы, отвечающее эмпирической функции Коула-Дэвидсона [7] и соответствующее сильной связи релаксирующих частиц с ближайшим окружением. Релаксационная поляризация коул-дэвидсоновского типа может быть вызвана, например, нелинейными колебаниями заряженных частиц в полимере под действием переменного электрического поля [8].

Дополнительная информация может быть получена из анализа поведения комплексного электрического модуля [9]

$$M^* = 1/\epsilon^* = M' + M'', \quad (1)$$

где  $M'$  и  $M''$  представляют собой действительную и мнимую составляющие  $M^*$  соответственно.

Согласно выводам [10], компоненты  $M^*$  могут быть определены по формулам

$$M' = \epsilon' / (\epsilon'^2 + \epsilon''^2), \quad (2)$$

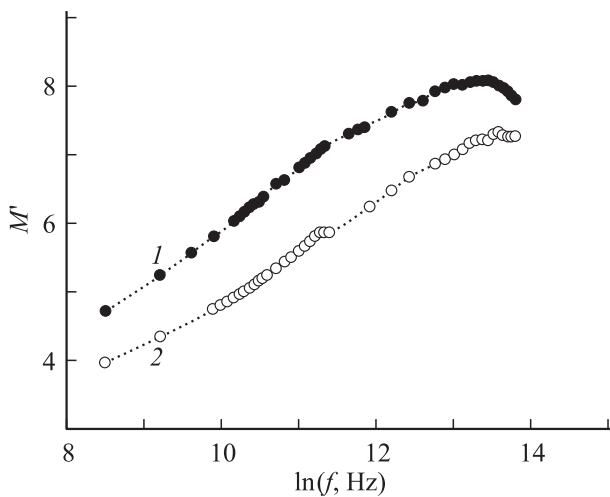
$$M'' = \epsilon'' / (\epsilon'^2 + \epsilon''^2). \quad (3)$$

На практике значения составляющих комплексной диэлектрической проницаемости  $\epsilon'$  и  $\epsilon''$  рассчитываются

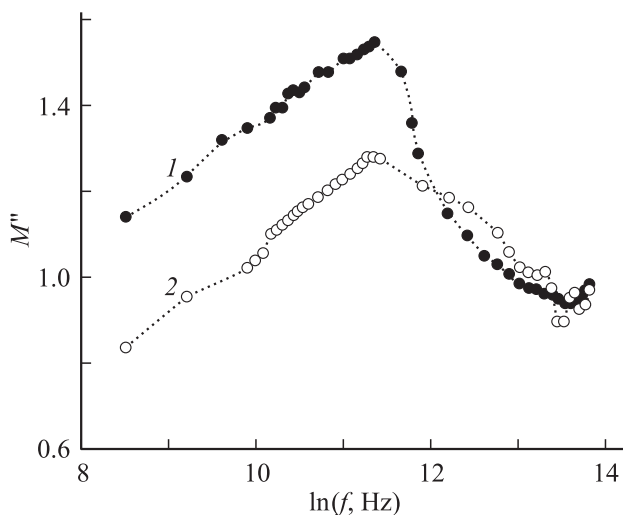
по данным измерения параметров  $C$  и  $\operatorname{tg} \delta$  с учетом геометрии исследуемых образцов.

На рис. 4 и 5 представлены изотермические зависимости компонентов электрического модуля исследуемых полимерных структур от частоты. Как следует из полученных результатов, параметры  $M'$  и  $M''$  характеризуются малым значением в области начальных частот измерения. С ростом частоты поведение дисперсионной характеристики  $M'(f)$  (рис. 4) отвечает возрастающей функции, что обычно связывают с подвижностью носителей заряда в пределах коротких дистанций [11].

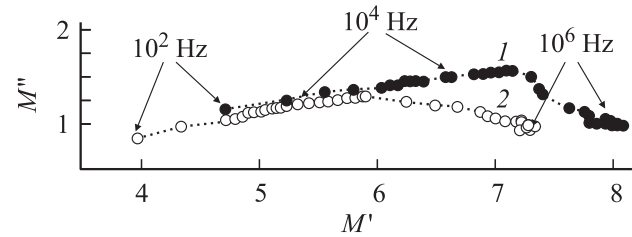
На высоких частотах в зависимости  $M'(f)$  (рис. 4) наблюдается размытый максимум, более заметный для образцов поли-[CumSalpn-1,3]. Кривые  $M''(f)$  (рис. 5) характеризуются наличием пика в средней частотной обла-



**Рис. 4.** Частотная зависимость действительной части электрического модуля образцов структур поли-[CumSalpn-1,3] (1) и поли- $H_2mSalpn$  (2).



**Рис. 5.** Зависимость мнимой части электрического модуля от частоты для образцов структур поли-[CumSalpn-1,3] (1) и поли- $H_2mSalpn$  (2).



**Рис. 6.** Зависимость  $M''(M')$  для образцов структур поли-[CumSalpn-1,3] (1) и поли- $H_2mSalpn$  (2).

сти измерительного диапазона ( $f_{\max} = 8 \cdot 10^4$  Hz), асимметричного для дисперсионных характеристик металлополимерных образцов, при этом величина  $1/(2\pi f_{\max})$  определяет время релаксации для конкретного механизма поляризации.

На рис. 6 приведены диаграммы  $M''-M'$ , анализ формы которых показывает, что для образцов, не содержащих металлических центров, начальный участок зависимости  $M''(M')$  в большей степени приближается по виду к дуговому представлению.

Данные измерений диэлектрических характеристик в полимерных структурах на основе лиганда  $H_2mSalpn-1,3$  и комплекса [CumSalpn-1,3] указывают на наличие ярко выраженной низкочастотной дисперсии, обусловленной распределением релаксирующих групп, включающих структурные элементы полимерной цепи различного типа. Известно [3], что характерные свойства комплексов переходных металлов на основе азометиновых соединений связаны, в частности, с полярностью группы  $C=N$ , строение которой может быть описано резонансом структур, обусловленным различной системой  $\pi$ -связей в молекуле. Азометиновые группы с повышенной поляризуемостью за счет множества донорно-акцепторных взаимодействий, принадлежащих атому азота неподеленных пар, затягиваемых в электронную оболочку атома металла, оказывают влияние на основные свойства металлополимерного комплекса.

В релаксационный процесс также вносят вклад структурные элементы полимерного комплекса, которые отличаются подвижностью (например, фенильные кольца с различной степенью потери ароматичности, а также ряд низкомолекулярных примесей). Определенную роль в области высоких значений частоты могут играть такие типы релаксирующих частиц, как ионы фонового электролита, которые остаются в объеме полимерной фазы по окончании процесса синтеза.

Таким образом, из представленных результатов можно сделать вывод о том, что диэлектрическое поведение исследуемых полимерных комплексов тесно связано с их структурой и электронным строением. Характер диэлектрических спектров отражает межмолекулярные взаимодействия между отдельными структурными единицами с участием металлического центра и азометиновой группы  $C=N$ .

Авторы выражают благодарность А.Н. Борису за предоставление образцов.

## Список литературы

- [1] Т.В. Семенистая, Г.А. Шагисултанова. *ЖНХ* **4**, 602 (2003).
- [2] В.Т. Аванесян, Г.В. Вовк, М.Ю. Пучков, Г.А. Шагисултанова. *Высокомолекуляр. соединения* **50**, 1860 (2008).
- [3] Г.А. Шагисултанова, Н.Н. Кузнецова. *Координац. химия* **29**, 760 (2003).
- [4] Г.А. Шагисултанова. *Теорет. и эксперим. химия* **3**, 300 (1991).
- [5] А.Н. Борисов, А.В. Щукарев, Г.А. Шагисултанова. *ЖПХ* **82**, 7, 1147 (2009).
- [6] В.Т. Аванесян, М.Ю. Пучков. *ЖТФ* **78**, 6, 138 (2008).
- [7] А.К. Jonscher. *Universal relaxation law*. Chelsea Dielectrics Press, London (1996). 415 p.
- [8] Р.Р. Нигматуллин, Я.Е. Рябов. *ФТТ* **39**, 101 (1997).
- [9] E. Barsoukov, J.R. MacDonald. *Impedance spectroscopy: theory, experiment, and applications*. John Wiley & Sons, Inc., N.Y. (2005). 595 p.
- [10] P.B. Macedo, C.T. Moynihan, R. Bose. *J. Chem. Glasses* **13**, 171 (1972).
- [11] P.S. Sahoo, A. Panigrahi, S.K. Patri, R.N.P. Choudhary. *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* **20**, 565 (2009).