

Особенности электропроводности металлополимерной тонкопленочной структуры поли[NiSalen]

© В.Т. Аванесян, М.Ю. Пучков

Российский государственный педагогический университет им. А.И. Герцена,
191186 Санкт-Петербург, Россия

E-mail: avanesyan@mail.ru

(Поступила в Редакцию 24 декабря 2007 г.
В окончательной редакции 21 февраля 2008 г.)

Проведено исследование процесса электропереноса для окисленной и восстановленной форм металлополимерных пленок поли[NiSalen]. Выявлен нелинейный характер зависимости дифференциальной проводимости от напряжения для окисленной формы полимера, что свидетельствует о большей электроактивности данного состояния. В рамках теории токов, ограниченных пространственным зарядом, рассчитаны микропараметры, характеризующие процесс переноса носителей заряда. Методом атомно-силовой микроскопии выявлены различия в морфологии поверхности для обоих состояний поли[NiSalen].

PACS: 73.61-г, 73.61.Ph

Последние десятилетия ведутся активные исследования редокс-полимеров, обладающих при простоте изготовления такими нетривиальными свойствами, как электропроводность, электрохромность и фоточувствительность, что делает их перспективными для использования в качестве базовых материалов для производства электрокаталитических устройств, электрохимических датчиков, транзисторов и др. [1]. Перенос носителей заряда (НЗ) — электронов — в указанных полимерных соединениях происходит за счет окислительно-восстановительных реакций между соседними фрагментами цепи с участием металлических центров при сохранении супрамолекулярной структуры [2].

Расширение практического применения редокс-полимеров ограничивается отсутствием детальной информации о процессе электропереноса в структуре при различных напряженностях прикладываемого электрического поля. В настоящей работе изучаются электрические характеристики пленок поли[NiSalen] вне электролитной среды в постоянном электрическом поле.

Исследуемые металлополимерные пленки были сформированы методом электрохимической окислительной полимеризации исходных мономеров [NiSalen] на стеклянной подложке с нанесенным на нее проводящим слоем SnO₂ согласно методике, приведенной в [3]. Изменение потенциала накопления на формирующем электроде позволяло синтезировать пленки полимера преимущественно в восстановленном (образцы типа А) или окисленном (образцы типа В) состояниях. Толщина полученных образцов составляла величину порядка 1 мкм.

Верхний подводящий электрод был выполнен из станиолевой фольги, при этом площадь контакта составляла $1.6 \cdot 10^{-5} \text{ м}^2$. На исследуемый образец подавалось напряжение в диапазоне $U = 0-2 \text{ В}$ от источника тока Mastech NY3005. Для определения величины тока, протекающего в высокоомных пленках поли[NiSalen], применялся цифровой электрометрический вольтметр

B7-57, позволяющий регистрировать токи до значений 10^{-15} А . Все измерения проводились на свежеприготовленных образцах и при температуре окружающей среды $T = 293 \text{ К}$.

На рис. 1 представлены зависимости проводимости dj/dU (где j — плотность тока) от приложенного к ним напряжения, учитывающие геометрию образцов и степень нелинейности вольт-амперных характеристик (ВАХ) тонких пленок поли[NiSalen]. Анализ приведенных данных показывает, что зависимость $j(U)$ для металлополимерных пленок типа А является омической ($j \sim U$), а для образцов В-типа характеризуется функцией $j \sim U^2$, типичной для токов, ограниченных пространственным зарядом (ТОПЗ) [4], изменение полярности прикладываемого напряжения не оказывало существенного влияния на вид экспериментальных ВАХ. С увеличением напряжения, подаваемого на указанный образец, функция $dj/dU(U)$ возрастает по линейному закону (участок I на рис. 1), а выше значения напряжения $U_0 = 0.75 \text{ В}$ наблюдается ее квадратичная зависимость (участок II на рис. 1). Поведение ВАХ образца типа В на начальном участке измерения может быть обусловлено присутствием равновесных НЗ в объеме металлополимерной пленки, а в области дальнейшего увеличения электрического поля соответствует процессу электропереноса в условиях захвата НЗ на локальные состояния, неравномерно распределенные по энергии [5].

На рис. 2 приведены структурные формулы мономера [NiSalen], соответствующие его восстановленной и окисленной формам. В образцах типа А электронная плотность локализована на атомах кислорода, металлический центр имеет валентность, равную двум, и фенильные кольца характеризуются максимальной ароматичностью. Для образцов типа В повышенную электронную плотность следует отнести к атомам азота при валентности атома металла (Ni), равной трем, и приобретению фенильными кольцами хиноидной структуры. Как видно из

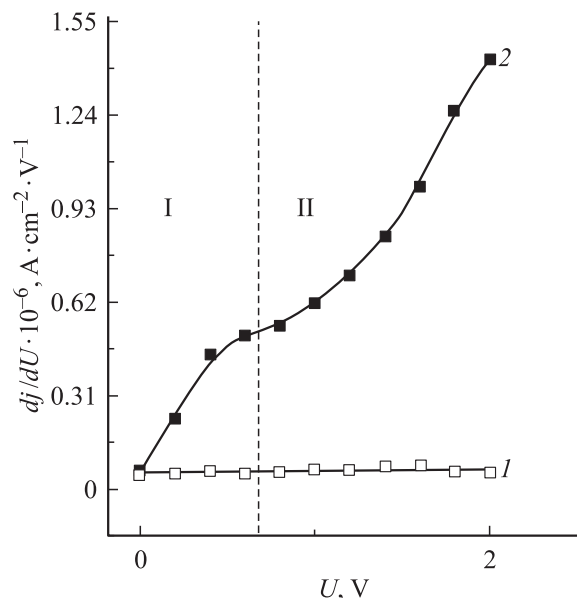


Рис. 1. Зависимость дифференциальной проводимости от напряжения для восстановленной (1) и окисленной (2) форм образцов поли[NiSalen].

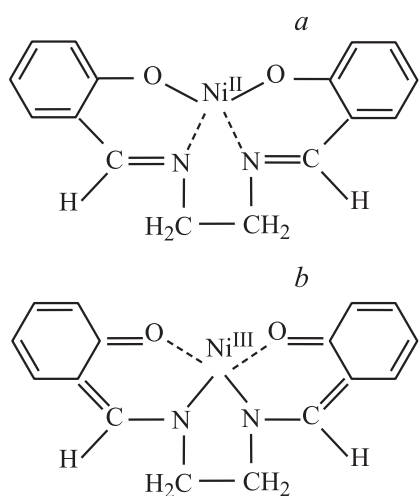


Рис. 2. Структурные формулы комплекса [NiSalen] в восстановленном (а) и окисленном (b) состояниях [6].

рис. 2, π -электронная система макроциклического лиганда в окисленном состоянии обеспечивает большее число возможных траекторий перемещения НЗ, что объясняет повышенное значение плотности тока, протекающего через образец типа В.

Природа пространственного заряда, ограничивающего ток, протекающий через образец, может быть связана с наличием локальных состояний в полимере окисленной формы, формирование которых обусловлено обрывами связей в полимерной цепи, понижением ароматичности фенильных колец, входящих в структуру поли[NiSalen], и образованием в ней олигомеров [7]. Формированию заряда в объеме способствует также

присутствие ионов фонового электролита (ClO_4^-), сохранившихся в структуре после завершения процесса синтеза полимерной пленки. Концентрация указанных анионов по данным рентгенофотоэлектронной спектроскопии [2] в образцах типа В выше, чем в образцах типа А.

Величина удельной проводимости, определенная по омическому участку ВАХ пленки поли[NiSalen] в окисленной форме, характеризуется величиной $\sigma = 4 \cdot 10^{-11} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, которая в общем случае определяется по известному соотношению

$$\sigma = \mu n_e e, \quad (1)$$

где μ — подвижность НЗ, e — заряд электрона, n_e — концентрация свободных НЗ.

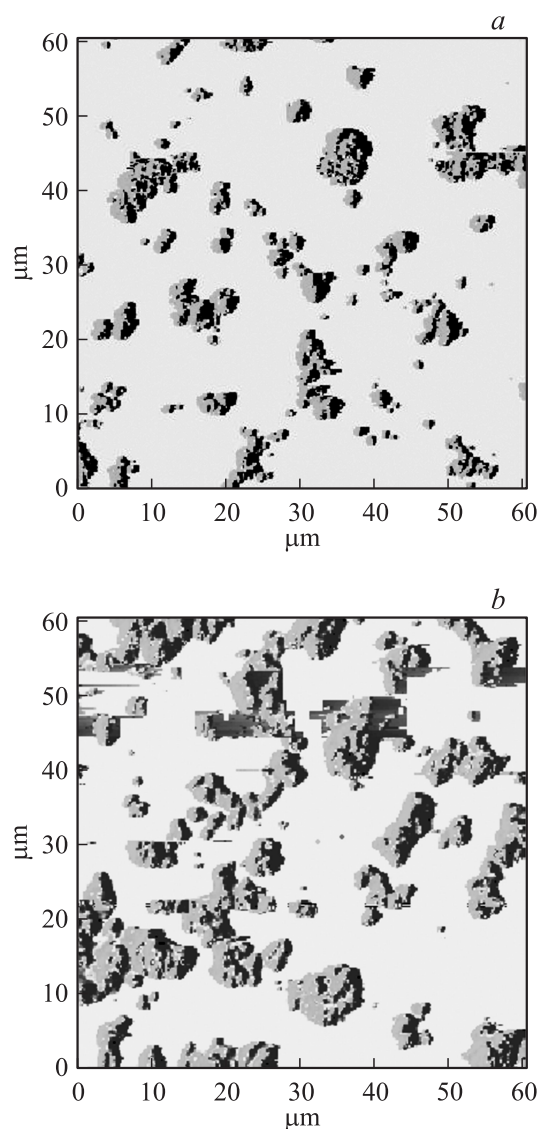


Рис. 3. Морфология поверхности пленки исследуемых тонкопленочных образцов металлополимера. а — восстановленная форма, б — окисленная форма.

Согласно выводам теории ТОПЗ [8], параметр n_e может быть получен из формулы

$$n_e = \varepsilon \varepsilon_0 U_0 / e L^2, \quad (2)$$

где ε — диэлектрическая проницаемость образца, ε_0 — электрическая постоянная, U_0 — напряжение перехода от омической зависимости $j(U)$ к квадратичной, L — толщина полимерной пленки. Расчет концентрации свободных НЗ по формуле (2) с учетом экспериментальных значений U_0 и $\varepsilon = 2.1$ [9] для полимера в окисленном состоянии дает величину $n_e = 1.1 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$. В этом случае значение подвижности НЗ, полученное с применением соотношения (1), соответствует $\mu = 2.27 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$.

Степень разупорядоченности супрамолекулярной структуры, обуславливающая образование спектра локальных состояний, может сказываться и на характере поверхностного рельефа исследуемых образцов. На рис. 3 представлены топографии пленок поли[NiSalen], которые были получены с применением атомно-силового микроскопа (АСМ) Смена А. Приведенные данные свидетельствуют о разной морфологии поверхности полимерных образцов, находящихся в восстановленном (рис. 2, *a*) и окисленном (рис. 2, *b*) состояниях. Средние латеральные размеры столбчатых образований относительно одного уровня на поверхности полимера окисленной формы соответствуют значению порядка $1 \mu\text{m}$. Для восстановленной формы величина этого показателя оказалась на порядок меньше.

Увеличение латеральных размеров образований на поверхности металлополимера окисленной формы может быть связано с электростатическим взаимодействием, а именно с отталкиванием и вращением супрамолекул с некомпенсированным зарядом на металлических центрах [6]. Наличие большего числа анионов фонового электролита в образцах типа *B* по сравнению с данным показателем в образцах типа *A*, на что указывалось выше, также может оказывать влияние на характер поверхности исследуемых образцов.

На основании полученных в работе результатов можно сделать следующие выводы.

Нелинейный характер ВАХ пленки поли[NiSalen] указывает на большую степень электроактивности полимерной структуры, находящейся в окисленном состоянии. Применение теории ТОПЗ для анализа экспериментальных данных позволило определить такие микропараметры, как подвижность и концентрация НЗ, характеризующие процесс электропереноса в исследуемом металлополимере. Методом АСМ подтвержден более развитый характер поверхности образцов окисленной фазы, коррелирующий с квазинепрерывным спектром локальных состояний.

Авторы выражают благодарность за сотрудничество и полезную дискуссию Г.А. Шагисултановой и А.Н. Борису.

Список литературы

- [1] А.М. Тимонов, С.В. Васильева. Сорос. образоват. журн. **6**, 3, 33 (2000).
- [2] Г.А. Шагисултанова, А.В. Щукарев, Т.В. Семенистая. ЖНХ **50**, 991 (2005).
- [3] Г.А. Шагисултанова. Теорет. и эксперим. химия **3**, 300 (1991).
- [4] М. Ламперт, П. Марк. Инжекционные токи в твердых телах. Мир, М. (1976). 416 с.
- [5] V. Avanesyan, S. Potachev, M. Puchkov. Abstract 22nd Int. Conf. on amorphous and nanocrystalline semiconductors. Colorado, USA (2007). P. 72.
- [6] Г.А. Шагисултанова, Н.Н. Кузнецова. Координац. химия **29**, 760 (2003).
- [7] В.Т. Аванесян, М.Ю. Пучков. Письма в ЖТФ **33**, 15, 34 (2007).
- [8] К. Као, В. Хуанг. Перенос электронов в твердых телах. Мир, М. (1984). 219 с.
- [9] В.Т. Аванесян, М.Ю. Пучков. ФТТ **49**, 2088 (2007).