

Частотная дисперсия диэлектрических характеристик в полимерных пленках на основе комплекса [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 28 декабря 2006 г.)

Приведены результаты измерений диэлектрических свойств пленочных металлополимерных структур на основе комплекса Ni(II) в диапазоне частот $f = 10^2 - 10^5$ Hz. Установлено, что в интервале звуковых частот диэлектрическая проницаемость ϵ с возрастанием частоты уменьшается, а тангенс угла диэлектрических потерь $\text{tg } \delta$ увеличивается. При значениях частоты $f > 10^4$ Hz зависимость $\text{tg } \delta(f)$ характеризуется релаксационным максимумом. Рассматриваются возможные механизмы диэлектрической поляризации и переноса заряда в переменном электрическом поле.

PACS: 77.22.Gm, 81.05.Lg

Полимеры на основе координационных соединений переходных металлов являются перспективными материалами для создания сенсорных, хемотронных, фото- и электрокаталитических устройств, твердофазных опто-электронных преобразователей [1,2]. В отличие от чисто органических соединений эти полимерные структуры имеют большие возможности для управления их свойствами за счет варьирования электронной структуры металлического центра. Синтез и изучение указанных материалов привлекательны с точки зрения миниатюризации электронных элементов и перехода к технологиям на молекулярном уровне, позволяющим осуществлять сложные функции направленного переноса заряда и энергии. Наиболее перспективными с прикладной точки зрения являются полимерные структуры на основе соединений переходных металлов и оснований Шиффа (Salen), обладающие достаточной химической стабильностью и электроактивностью [3].

Зарядовые состояния в полимерной системе, как показывает эксперимент [4,5], могут определять молекулярную подвижность, а также внутри- и межмолекулярные взаимодействия. В этом случае одним из информативных методов, определяющих корреляцию между структурой молекулы полимера и его макроскопическими свойствами, является метод диэлектрической спектроскопии.

В настоящей работе представлены результаты экспериментального исследования диэлектрических свойств металлополимерных пленок на основе комплекса [NiSalen] в переменном электрическом поле.

Исследуемые металлополимерные пленки были получены электрохимическим методом синтеза исходных мономеров [NiSalen] на подложку из полированного стекла с нанесенным на нее проводящим слоем SnO₂ (нижний электрод). Полученные полимерные пленки имели толщину порядка 1 μm , верхние прижимные электроды были выполнены из станиоловой фольги. С применением широкополосного измерителя иммитанса E7-20 проводилось измерение частотных зависимостей емкости и

диэлектрических потерь при температуре $T = 293$ K в интервале частот $f = 10^2 - 10^5$ Hz. Определение значений ϵ проводилось по стандартному соотношению с учетом величины емкости и геометрических размеров исследуемой конденсаторной структуры. Точность измерения диэлектрических параметров составляла 1%.

К настоящему времени являются установленными закономерности влияния состава исходных соединений, природы растворителя и фонового электролита на механизм образования, структуру, параметры переноса заряда и электрохимические свойства конечных электропроводящих полимерных комплексов [M Schiff] (где $M = \text{Ni, Pd}$; Schiff — тетраденатные основания Шиффа), к которым относятся исследуемые в нашей работе металлополимерные соединения.

В настоящей работе впервые была предпринята попытка получить данные об электрофизических свойствах, отражающих процессы диэлектрической поляризации индивидуальных наноразмерных образцов поли[NiSalen] вне электролитной среды, методом низкочастотной диэлектрической спектроскопии.

На рис. 1 приведены зависимости $\epsilon(f)$ и $\text{tg } \delta(f)$, измеренные при температуре $T = 293$ K для двух значений амплитуды переменного измерительного поля. Приведенные результаты показывают, что диэлектрическая проницаемость образца уменьшается с увеличением частоты измерительного поля, а зависимость $\text{tg } \delta(f)$ обнаруживает наличие максимума.

Диэлектрический отклик на низких частотах может быть обусловлен кинетикой мономерных комплексов [NiSalen], выступающих в качестве структурных единиц полимера. С повышением частоты в релаксационном процессе предположительно начинают принимать участие отдельные элементы мономерных единиц полимерной цепи (фенильные кольца), включающие группы СН.

Рост диэлектрических потерь ($\text{tg } \delta$) с увеличением частоты измерительного поля обусловлен поляризационными процессами, связанными с достаточно малым

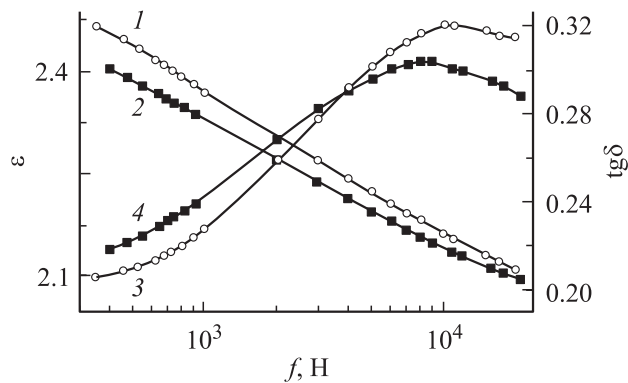


Рис. 1. Частотная зависимость диэлектрической проницаемости (1, 2) и тангенса угла диэлектрических потерь (3, 4) пленки поли[NiSalen] при амплитуде измерительного напряжения 0.04 (1, 3) и 1 V (2, 4).

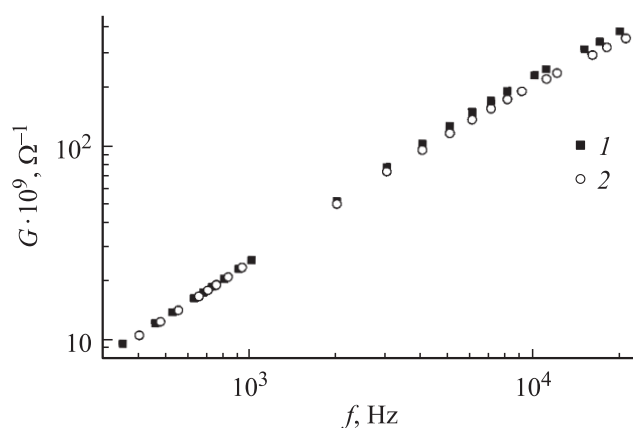


Рис. 2. Частотная зависимость проводимости полимерной пленки поли[NiSalen] при амплитуде измерительного напряжения 0.04 (1) и 1 V (2).

значением времени релаксации по сравнению с величиной $1/2\pi f$. Наблюдаемый максимум в зависимости $\text{tg } \delta(f)$ (рис. 1) в высокочастотной области определяется, по-видимому, релаксационными потерями, что характерно для большинства диэлектриков [6]. В качестве релаксаторов здесь могут выступать структурные элементы полимерного комплекса с различной степенью подвижности, а также ряд низкомолекулярных примесей. Высокочастотной области исследуемого диапазона частот могут соответствовать такие типы релаксирующих частиц, как ионы фонового электролита тетрабутила аммония, $(\text{Bu}_4\text{N})\text{ClO}_4$, $(\text{Bu}_4\text{N}^+, \text{ClO}_4^-)$, которые после синтеза остаются в объеме полимерной фазы. Кроме того, полимеризация может сопровождаться обрывами цепей и образованием олигомеров, которые остаются в полости полимера и также могут вносить вклад в релаксационный процесс.

Полученные данные указывают на то, что амплитуда измерительного напряжения оказывает большее влияние

на результаты диэлектрических измерений в области низких частот (рис. 1). Методом циклической вольт-амперометрии [7] было экспериментально установлено, что для исследуемого электроактивного металлполимерного соединения толщина пленки ($\sim 1 \mu\text{m}$), т.е. длина цепи молекулярных фрагментов комплекса в направлении, перпендикулярном плоскости электродов в измерительной ячейке, изменяется в процессе синтеза. Факторами влияния здесь оказываются как значения потенциала электрополимеризации, так и направление его сканирования. Увеличение амплитуды измерительного поля стимулирует вероятное изменение содержания окисленной и восстановленной форм в составе образца, приводящее к некоторому снижению диэлектрической проницаемости.

На рис. 2 приведена частотная зависимость проводимости в двойном логарифмическом масштабе, определенная расчетным путем по соотношению $G = \omega C \text{tg } \delta$ ($\omega = 2\pi f$, C — емкость исследуемого образца). Дисперсионная зависимость $G(f)$ удовлетворяет условию $G \sim f^s$, где параметр $s < 1$ ($s \approx 0.8$), что типично для прыжкового переноса носителей заряда. Амплитуда измерительного поля оказывает незначительное влияние на поведение зависимостей $G(f)$ лишь в области высоких частот.

Ранее было показано [8], что электропроводность и скорость процесса переноса заряда в полимерных соединениях типа поли[NiSalen] в электролитной среде осуществляются за счет протекания последовательных реакций переноса заряда между звеньями полимерной цепи через полисопряженную систему. Такой перенос заряда отражает так называемую редокс-проводимость, связанную с окислительно-восстановительными процессами и обратимым изменением системы сопряжения в структурных единицах супрамолекул.

Установленная экспериментальная зависимость $G(f)$ еще не позволяет сделать заключительный вывод о конкретном механизме электропроводности, поскольку наблюдаемый характер дисперсии может быть обусловлен поведением как подвижных носителей заряда, так и дипольных образований.

На основе данных рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии полимера и мономера комплекса [NiSalen] [9] предполагаются следующие механизмы переноса заряда: перескок электрона между структурными участками (фенильные кольца) вдоль цепочки полимера или перенос заряда, делокализованного вдоль фенильных колец и атомов металла, при участии металлического центра. В результате прыжкового обмена электронов между малоподвижными редокс-центрами, встроенными в полимерную матрицу с низкой электронной проводимостью, возможно возникновение диполей, приводящее к дополнительной поляризации полимерной структуры.

Авторы выражают благодарность за предоставленные образцы и участие в обсуждении результатов Г.А. Шаги-султановой и Г.В. Вовк.

Список литературы

- [1] H.D. Abruna. *Coord. Chem. Rev.* **86**, 135 (1988).
- [2] Т.Н. Губасова, Г.А. Шагисултанова. *ЖПХ* **73**, 755 (2000).
- [3] M. Vilas-Boas, C. Freire, B. de Castro, P.A. Christensen, A.R. Hillman. *Inorg. Chem.* **36**, 4919 (1997).
- [4] S. Havriliak, S.J. Havriliak. *Dielectric and mechanical relaxation in material: analysis, interpretation, and application to polymers.* Hanser Publ., N.Y. (1997). 710 p.
- [5] V. Avanesyan, V. Bordovskii, M. Puchkov, G. Shagisultanova, G. Vovk. *Mater. of 9th Int. Conf. on Dielectric & Related Phenomena.* Poznan, Poland (2006).
- [6] Б.И. Сажин. *Электрические свойства полимеров.* Химия, Л. (1986). 376 с.
- [7] Т.В. Семенистая. Автореф. канд. дис. РГПУ им. А.И. Герцена, СПб (2004).
- [8] Г.А. Шагисултанова, Л.П. Ардашева, И.А. Орлова. *ЖПХ* **76**, 1675 (2003).
- [9] Г.А. Шагисултанова, А.В. Щукарев, Т.В. Семенистая. *ЖНХ* **50**, 991 (2005).