

## Электрические свойства полимера на основе комплексного соединения Ni(II)

© В.Т. Аванесян, М.Ю. Пучков

Российский государственный педагогический университет им. А.И. Герцена,  
191186 Санкт-Петербург, Россия  
e-mail: avanesyan@mail.ru

(Поступило в Редакцию 30 октября 2007 г.)

Представлены результаты изучения вольт-амперных характеристик тонкопленочных образцов окисленной и восстановленной форм металлополимера поли[Ni(Salen)]. Анализ полученных данных предполагает вероятность протекания в объеме процесса термополевой ионизации локальных состояний. Выявлен более высокий уровень электроактивности полимера, находящегося в окисленном состоянии. Определены параметры термоактивационного механизма переноса заряда.

PACS: 73.61.Ph, 81.05.Lg

Полимеры на основе координационных соединений переходных металлов с основаниями Шиффа (Salen), обладающие достаточной химической стабильностью и электроактивностью [1,2], являются перспективными материалами для создания сенсорных, хемотронных, твердофазных оптоэлектронных преобразователей, фото- и электрокаталитических устройств [3,4]. Отличительной особенностью данных соединений является наличие двух форм полимера — окисленной и восстановленной, различие между которыми заключается в степени окисления металлического центра, что приводит к вероятному отличию параметров, связанных с процессом электропроводности. В отличие от классических органических соединений, эти полимерные структуры имеют более широкие возможности для управления электрофизическими свойствами за счет варьирования электронной структуры металлического центра.

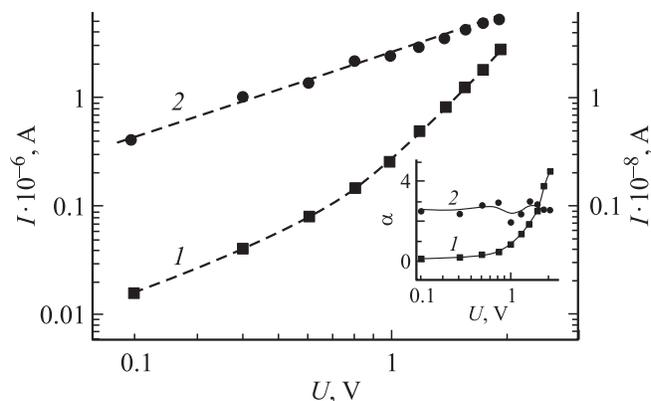
Металлополимерные соединения являются привлекательными с точки зрения миниатюризации электронных элементов и перехода к технологиям на молекулярном уровне, позволяющим осуществлять сложные функции направленного переноса заряда и энергии.

В настоящей работе рассматриваются особенности электрического тока в металлополимерных пленках на основе комплекса [Ni(Salen)] в условиях захвата носителей заряда на локальные состояния.

Исследуемые образцы были получены методом электрохимического синтеза исходных мономеров [Ni(Salen)] на подложке из полированного стекла с нанесенным на нее слоем SiO<sub>2</sub> (нижний электрод). Методика получения образцов позволяла синтезировать пленки полимера преимущественно в окисленном и восстановленном состояниях при варьировании потенциала накопления вещества на электроде. Синтезированные пленки имели толщину порядка 1 мкм; верхний прижимной электрод был выполнен из станиоловой фольги. Напряжение в интервале  $U = 0-2$  В подавалось на образцы от источника постоянного тока Mastech NY3005; измерение

тока, протекающего через полимерную пленку, проводилось с помощью вольтметра В7-57 при температуре  $T = 293$  К.

Как следует из полученных результатов (рис. 1), с увеличением напряжения значение тока, проходящего через образец, возрастает на один и два порядка для восстановленной и окисленной форм полимера соответственно. На основе данных рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии полимера и мономера комплекса [Ni(Salen)] [5] наиболее вероятными являются следующие механизмы электропроводности: перенос заряда, делокализованного вдоль фенильных колец и атомов металла, или перескок электрона между структурными участками (фенильные кольца) вдоль цепочки полимера при участии металлического центра. В результате прыжкового обмена электронами между указанными центрами, встроенными в полимерную матрицу с низкой электронной проводимостью, возможно возникновение диполей, приводящее к дополнительной поляризации полимерной структуры [6,7]. Анализ эксперименталь-



**Рис. 1.** Вольт-амперные характеристики образцов металлополимерной пленки [Ni(Salen)] окисленной (1) и восстановленной (2) форм. Вставка: зависимость  $\alpha(U)$  для окисленной (1) и восстановленной (2) форм образца.

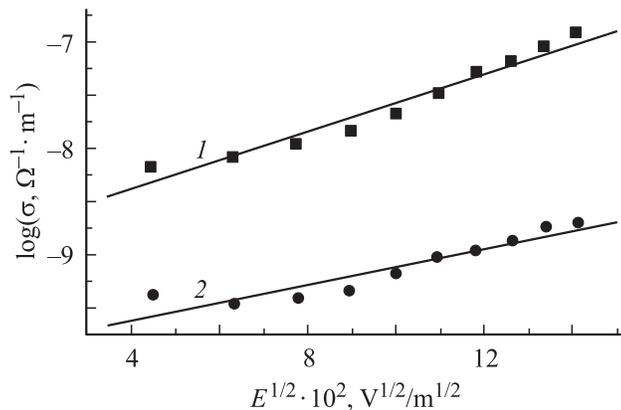


Рис. 2. Зависимость функции  $\log \sigma(\sqrt{E})$  для окисленной (1) и восстановленной (2) форм образца пленки поли[Ni(Salen)].

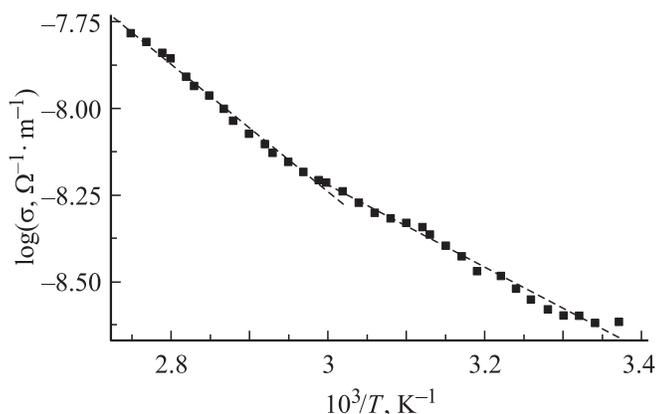


Рис. 3. Температурная зависимость электропроводности пленок металлополимера окисленной формы.

ных вольт-амперных характеристик (ВАХ) может быть выполнен на основе степенной функции, для которой показатель степени  $\alpha$  отвечает выражению [8]:

$$\alpha = d \lg I / d \lg U = (dI/dU)(U/I). \quad (1)$$

С увеличением прикладываемого к образцу напряжения значение параметра  $\alpha$  для исследуемых полимерных пленок восстановленной формы практически не изменяется (рис. 1, вставка). В аналогичных условиях ВАХ полимера в окисленной форме характеризуется монотонным ростом тока и его последующим резким увеличением, что согласуется с механизмом термополевой ионизации локальных состояний. Указанный процесс, согласно теории электротранспорта в сильных электрических полях, описывается соотношением [9]:

$$\sigma = \sigma_0 \exp(\beta \sqrt{E}), \quad (2)$$

где  $\sigma$  — электропроводность в сильных электрических полях,  $\sigma_0$  — электропроводность в области выполнения закона Ома,  $E$  — напряженность электрического поля,  $\beta \frac{\sqrt{e^3}}{kT\sqrt{\pi\epsilon\epsilon_0}}$  — коэффициент Френкеля ( $T$  — абсолютная температура).

На рис. 2 представлены графики функции  $\log \sigma = f(\sqrt{E})$ , отвечающие линиям, наклон которых, по выводам теории, определяется коэффициентом  $\beta$ . Приведенная зависимость для пленки окисленной формы характеризуется большим значением данного коэффициента по сравнению с тем же параметром для восстановленной формы исследуемого металлополимера. Данный факт может указывать на рост числа локальных состояний, способных к ионизации носителей заряда для образца, находящегося в окисленном состоянии. Расчет энергии активации по экспериментальной температурной зависимости электропроводности  $\sigma(T)$  для окисленного состояния полимера (рис. 3) свидетельствует о наличии глубоких локальных состояний с энергиями активации 0.55 и 0.74 eV в интервалах изменения температуры 293–333 и 333–373 К соответственно. Наличие двух участков с разными наклонами на графике зависимости  $\sigma(T)$  обусловлено вероятным повышением дефектности полимерной системы при увеличении подвижности элементов структуры и реорганизации системы  $\pi$ -связей в полимере с ростом температуры. Высокая реакционная способность окисленной формы исследуемого комплексного соединения Ni(II) отвечает понижению в нем ароматичности фенильных колец и обусловлена приобретением макроциклом хиноидной структуры [4].

Таким образом, анализ полученных электрических характеристик показывает, что для образцов окисленной формы поли[Ni(Salen)] характерна электроактивность более высокого уровня, стимулируемая термополевой ионизацией локальных состояний.

Авторы статьи выражают благодарность Г.А. Шагисултановой и Г.В. Вовк за предоставленные образцы.

## Список литературы

- [1] Vilas-Boas M., Freire C., de Castro B., Christensen P.A., and Hillman A.R. // Inorg. Chem. 1997. N 36. P. 4919.
- [2] Шагисултанова Г.А., Щукарев А.В., Семенистая Т.В. // Журн. неорг. хим. 2005. Т. 50. № 6. С. 991.
- [3] Abruna H.D. // Coord. Chem. Rev. 1988. № 86. P. 135–189.
- [4] Губасова Т.Н., Шамсултанова Г.А. // ЖПХ. 2000. № 73. С. 755.
- [5] Шагисултанова Г.А., Щукарев А.В., Семенистая Т.В. // Журн. неорг. хим. 2005. Т. 50. № 6. С. 991.
- [6] Аванесян В.Т., Пучков М.Ю. // ФТТ. 2007. Т. 49. № 11. С. 2088.
- [7] Аванесян В.Т., Пучков М.Ю. // Письма в ЖТФ. 2007. Т. 33. Вып. 15. С. 34.
- [8] Тагиев Б.Г., Мусаева Н.Н., Джаббаров Р.Б. // ФТП. 2002. Т. 36. Вып. 3. С. 292.
- [9] Френкель Я.И. // ЖЭТФ. 1983. № 8. С. 1292.