

МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА ПЛЕНОК, ПОЛУЧЕННЫХ ИЗ 1-АМИНО-9,10-АНТРАХИНОНА ПОЛИМЕРИЗАЦИЕЙ В РАЗРЯДЕ ПОСТОЯННОГО ТОКА

Е.И. Шклярова, Т.В. Дорофеева, А.И. Драчев, А.Б. Гильман, А.А. Кузнецов
Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова
Российской академии наук, 117393, г. Москва, ул. Профсоюзная, 70. plasma@ispm.ru

Полимеры, проявляющие ферромагнетизм, в последнее время привлекают большое внимание исследователей. Такие полимеры, представляющие собой высокоспиновые полирадикальные системы, как правило, получают целенаправленным химическим синтезом. Так, в допированном йодом поли-м-анилине при низких температурах (<50К) был обнаружен ферромагнетизм, обусловленный взаимодействием спинов в полимерной цепи, содержащей катион-радикалы [1]. В других полисопряженных полимерных системах, в частности, в полимере на основе полифениленвиниленовых цепей со стабилизированными боковыми феноксильными радикалами, ферромагнетизм проявлялся в широком диапазоне температур, вплоть до комнатной [2].

Настоящая работа посвящена исследованию магнитных свойств тонких (до 10 мкм) пленок полимера, синтезированного из 1-амино-9,10-антрахинона (ААХ) в разряде постоянного тока (ППААХ) по методике, описанной в [3]. Пленки, полученные на катоде, проявляли необычно высокую для образцов, полученных в плазме, удельную проводимость $\sigma \sim 10^{-4} - 10^{-5} \text{ ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$ в направлении, перпендикулярном плоскости пленки.

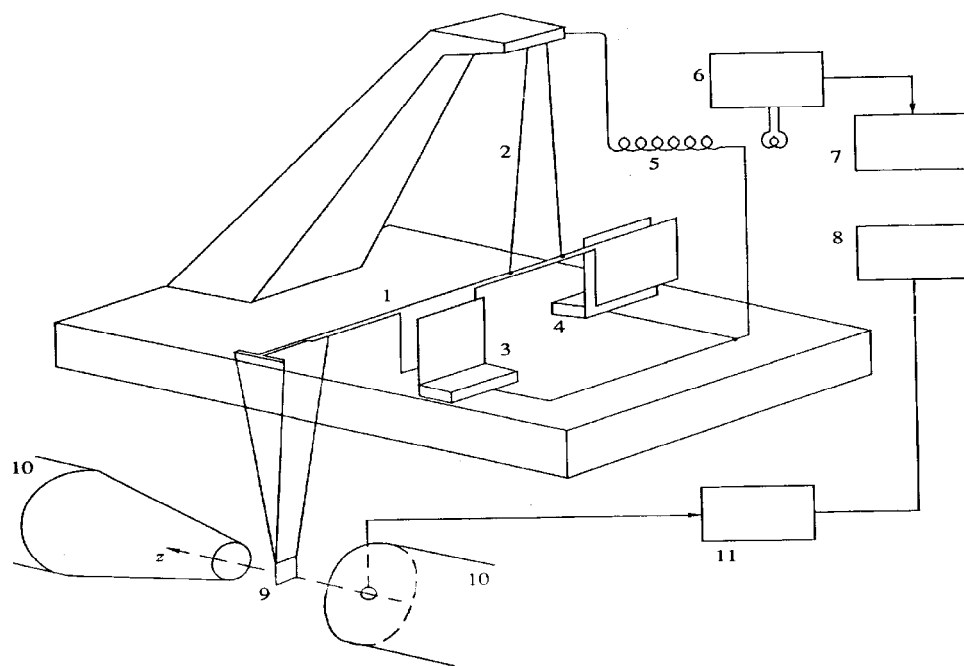


Рис. 1. Принципиальная схема устройства магнитных весов: 1 – коромысло магнитных весов, 2 – двойной подвес коромысла из полиэфирных нитей, 3, 4 – емкостный датчик поворота коромысла, 5 – высокостабильная индуктивность L, 6 – усилитель колебаний LC-контура с катушкой связи, 7 – частотомер, 8 – регистрирующий вольтметр, 9 – подвешенный на коромысле образец, 10 – электромагнит, 11 – измеритель поля H с датчиком Холла на клыке магнита.

Участки пленки отделяли от подложки-электрода из алюминиевой фольги, на которой осаждали полимер в плазме. При снятии с фольги полученная пленка

распадалась на отдельные кусочки площадью до нескольких квадратных мм. Каждый из исследованных образцов представлял собой набор небольших участков пленки общей массой от 0.2–0.4 мг до нескольких мг.

Исследуемые участки полимерной пленки помещали на диамагнитную подложку из тонкой медной фольги (образцы массой несколько десятых мг), либо в карман из такой же фольги (образцы массой более 1 мг) и проводили измерения их магнитных свойств.

Магнитные измерения проводили при 293К на особо чувствительных крутильных магнитных весах, работающих по методу Фарадея, устройство которых подробно описано в [4]. Полученные образцы подвешивали к кварцевому капилляру магнитных весов (рис. 1) в центре воздушного зазора между полюсами магнита. Измеряли силу F , действующую на образец в неоднородном магнитном поле напряженностью H (напряженность поля в центре воздушного зазора) и градиентом $\text{grad}H=0.67H$. Стабильность напряженности магнитного поля была не ниже $\pm 1\%$. Чувствительность измерения силы отброса составляла $F_0 = 10^{-9}H$, что соответствовало смещению 0.1мкм. Постоянная времени весов составляла ~ 10 -12с. Измерения проводили при фиксированных значениях напряженности внешнего магнитного поля $H = 0,5; 1; 2; 3; 4; 5$ и 6 кЭ. Предварительно при тех же значениях H проводили измерения F для подложки без образца. Сигнал образца определяли по разности измерений медной подложки с исследуемым образцом и той же подложки без образца. Значения магнитного момента P_m рассчитывали по результатам измерений F и строили экспериментальные зависимости P_m от напряженности внешнего магнитного поля H (кривые намагниченности). Калибровку магнитных весов проводили по веществам с известной магнитной восприимчивостью: $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, KBr , Bi_2S_3 (масса навесок несколько мг). Отдельно проверяли правильность работы весов при малых навесках (0.1–0.2мг) на образцах диамагнетика KBr и ферромагнетика Ni , для которых были получены типичные кривые намагниченности. Относительная ошибка определения P_m составляла не более $\pm 5\%$, а в поле 0.5 кЭ - не более $\pm 10\%$.

Исходный ААХ является диамагнетиком (рис. 2) со средней объемной магнитной восприимчивостью $\chi = -0.7 \cdot 10^{-6}$. Разный наклон магнитных кривых обусловлен, по-видимому, различной по величине парамагнитной составляющей в разных навесках мономера, что может быть связано с различной концентрацией радикалов.

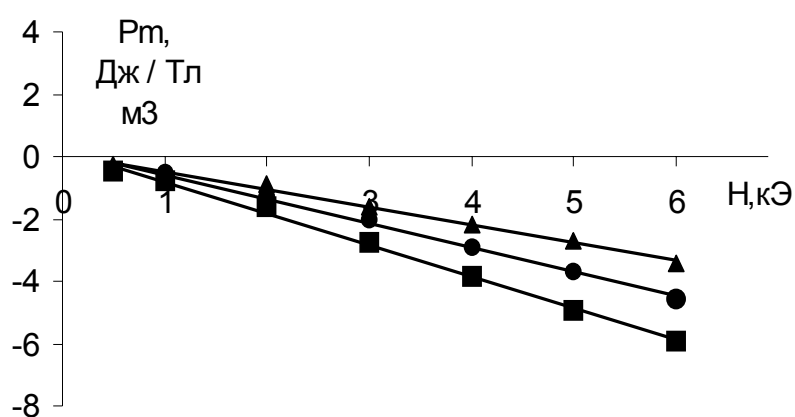


Рис. 2. Магнитный момент P_m разных навесок мономера ($m < 1$ мг).

В отличие от мономера, полимерная пленка, полученная полимеризацией ААХ на катоде, по магнитным свойствам представляла собой диамагнетик с заметным вкладом ферромагнитного состояния. Общая масса образца из кусочков полимерной пленки в этих

экспериментах составляла несколько мг. На рис. 3 приведена типичная экспериментальная магнитная кривая для такого образца. Она представляет собой суперпозицию диамагнитной, парамагнитной и ферромагнитной составляющих магнитного момента. Ферромагнитная (с небольшим вкладом парамагнетизма) составляющая (кривая «в») получена как разность кривой намагниченности полимерного образца (кривая «а») и диамагнитного мономера (кривая «б»).

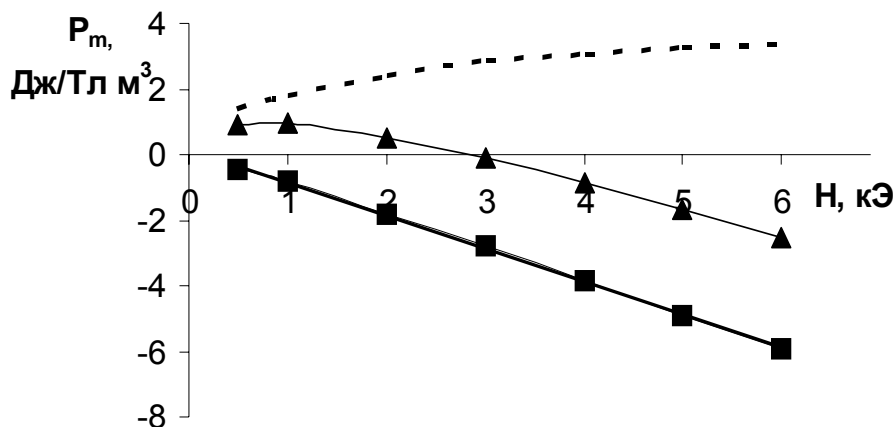


Рис. 3. Магнитные кривые: а – навески пленки ППААХ ($m=4$ мг), б– мономер, в – разность кривых «а» и «б».

Из рис. 3 видно, что для ферромагнетизма полимера характерно поле насыщения, составляющее $\sim 1-2$ кЭ. Некоторая непараллельность кривой «в» по отношению к оси абсцисс в полях, больших поля насыщения, обусловлена вкладом парамагнетизма. Парамагнетизм связан с наличием свободных радикалов, которые всегда присутствуют в полимерных пленках, синтезированных в плазме [5]. Экспериментально измеренная методом ЭПР концентрация радикалов в пленках ППААХ составляла 10^{18} спин/г через 3 суток после полимеризации.

По своим электрическим свойствам пленки, синтезированные в плазме из ААХ, являются анизотропными [3]. В настоящей работе установлено, что наряду с анизотропией электрических свойств имеет место неоднородность магнитных свойств пленок ППААХ. Высокая чувствительность магнитных весов позволяет уменьшить исследуемые навески на порядок (до нескольких десятых мг) и тогда в различных образцах одной и той же пленки наряду с различным по величине ферромагнетизмом были обнаружены участки с преобладанием диамагнитных свойств. На рис. 4 представлены магнитные кривые для различных навесок ($m \leq 0.4$ мг), взятых из одной и той же пленки ППААХ. Видно, что образец (кривая «а»), проявляет более высокий ферромагнетизм по сравнению с образцом той же пленки большей массы (рис. 3, кривая «а»). Второй образец (рис.4, кривая «в») практически диамагнитен, а в третьем образце (кривая «б») заметен небольшой вклад ферромагнитного состояния (отклонение от линейности в полях $1-2$ кЭ). Заметим, что для таких образцов малой массы обнаружены нелинейности магнитных кривых в полях < 1 кЭ (рис. 4), которые в образцах большей массы не проявляются (рис. 3). По-видимому, для образцов массой более 1 мг имеет место наложение различных магнитных свойств разных участков пленки и в результирующих кривых аномалии в малых полях не проявляются. Обнаруженные нелинейности магнитных кривых в полях ≤ 1 кЭ являются весьма устойчивыми, сохраняются после воздействия больших магнитных полей (до 6 кЭ) и не разрушаются при изменении

направления магнитного поля на противоположное. В настоящее время не представляется возможным объяснить обнаруженное явление.

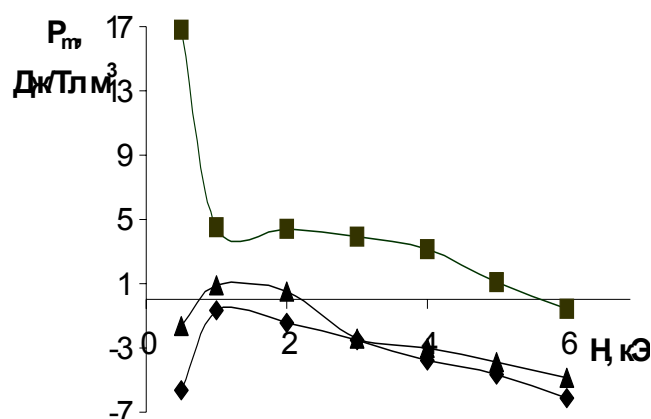


Рис.4 Магнитные кривые для трех различных образцов ($m \leq 0.4$ мг) пленки ППААХ

Таким образом, в пленках ППААХ, полученных методом полимеризации в разряде постоянного тока на катоде [3], наряду с высокой электропроводностью обнаружены необычные магнитные свойства. В образцах наблюдается заметный вклад ферромагнитного состояния, обнаружена неоднородность магнитных свойств пленки и для образцов массой в несколько десятых мг найдено резкое отклонение магнитных кривых от линейности в полях ≤ 1 кЭ. Для понимания природы наблюдаемого ферромагнетизма в тонких пленках ППААХ требуется проведение дальнейших исследований.

ЛИТЕРАТУРА

1. Yoshizawa K., Tanaka K., Yamabe T. // *J. Chem Phys.* 1992. V. 96. №7. P. 5516.
2. Nishide H., Kaneko T., Nii T., Katoh K., Tsuchida E., Lahti P.M. // *J. Am. Chem. Soc.* 1996. V.118. №40. P. 1695.
3. Драчев А.И., Шклярова Е.И., Дорофеева Т.В., Гильман А.Б., Кузнецов А.А. // *Изв. РАН. Сер. хим.* 2002. № 3.
4. Григоров Л.Н., Рогачев Д.Н., Краев А.В. // *Высокомолек. соедин.* 1993. Т.35. №11. С.1921.
5. *Энциклопедия низкотемпературной плазмы. Вводный том IV. Под ред. акад. Фортова В.Е. М.: Наука. 2000. С.386*