

UOT 621.382: 396**PVDF+FE ƏSASLI NANOKOMPOZİT SİSTEMLƏRDƏ
MAQNİT MÜQAVİMƏTİ EFFEKTİ****H.M.MƏMMƏDOV¹, C.R.SULTANOVA²**
Bakı Dövlət Universiteti¹, Milli Aerokosmik Agentliyi²
mhhuseyng@bsu.edu.az, ceyranrehmetova@mail.ru

İşdə polipropilen matrisi və dəmir nanohissəcikləri əsasında nanokompozitlərin alınması, quruluşu, maqnit xassələri və maqnit müqaviməti effekti tədqiq edilmişdir. Nanokompozitlərin quruluş analizi əsasında müəyyən olunmuşdur ki, PVDF matrisində Fe nanohissəciklərinin həcmi miqdarının müəyyən qiymətlərə qədər artması ilə polimerin kristallıq dərəcəsi də artır. PVDF+Fe əsaslı nanokompozitlərin maqnit xassələrinin tədqiqi əsasında maqnit sahəsinin intensivliyinin artması ilə xüsusi maqnitlənmənin artması və onun müəyyən qiymətində asılılıqda doyma, maqnit sahəsinin azalması ilə qalıq maqnitlənmə və histrezis ilgəyi müşahidə edilmişdir. PVDF+Fe əsaslı nanokompozitlərin müqavimətinin maqnit sahəsindən asılılığı araşdırılmış və maqnitorezistiv effektin baş vermə mexanizmi müəyyənləşdirilmişdir.

Açar sözlər: nanokompozit, polivinildenflüorid, dəmir nanohissəcikləri, maqnitorezistiv effekt.

Otaq temperaturunda stabil və optimal parametrlərə malik nanokompozit materiallar hal-hazırda spintronika qurğuları, intellektual qəbuledicilər, nanosensör, yaddaş elementləri, məntiq qurğuları, biomühəndislikdə, habelə iş prinsipi ayrı-ayrı elementləri arasında spin cərəyanının yaranmasına əsaslanmış qurğularda baza materialı kimi geniş tətbiq olunur [1-3, 7, 8]. Digər tərəfdən, maqnitlənmə materiala yazılan informasiyanın həcmi artırılması üçün yükdaşıyıcılarda informasiya bitlərinin nanometr səviyyəsində olması tələbi qoyulur. Son illərin tədqiqatları bu sahədə, eləcə də aviakosmik texnika, cihazqayırma və tibbi texnologiyada ferro- və ferrimaqnit polimer nanokompozitlərin perspektivli ola biləcəyini düşünməyə əsas verir. Özünəməxsus xassələrə malik bir neçə komponentdən ibarət olan polimer əsaslı maqnit nanokompozitlər tərkibinə daxil olan üzvi və qeyri-üzvi komponentlərin sinergetik effekti hesabına unikal xassələr nümayiş etdirir ki, bu xassələri ayrıca götürülmüş üzvi və ya qeyri-üzvi materialda əldə etmək mümkün deyildir. Polimer matris nanokompozitin tələb olunan şəkildə emal olunmasını, eləcə də optimal mexaniki, elektrik, maqnit, optik və s. kimi xassələrə malik olmasını təmin edir. Polimer

matris ilə maqnit doldurucu arasındakı fazalararası qarşılıqlı təsir materiala unikal maqnit xassələr verdiyi kimi, polimer matrisin quruluş formalaşdırma qabiliyyəti doldurucu nanohissəciklər arasında maqnit qarşılıqlı təsirini idarə etməyə imkan verir [4-8]. Belə olduğu halda polimer əsaslı maqnit nanokompozitlər idarə olunan maqnit xarakteristikalı, çoxfunksiyalı, eləcə də unikal kompleks xassəli materialların yaradılmasında perspektivli hesab olunur.

Belə materialların hazırlanma texnologiyasının təkmilləşdirilməsi və onlarda baş verən fiziki proseslərin nanometr səviyyəsində kompleks şəkildə tədqiqinə həsr olunan dissertasiya işinin aktuallığı şübhə doğurmur.

Tədqiqat işinin məqsədi PVDF termoplastik polimeri və Fe nanohissəcikləri əsasında PVDF+Fe maqnit nanokompozitlərinin alınması texnologiyasının və Fe nanohissəciyinin alınmış kompozitlərin quruluşunun, həmçinin maqnit xassələrinin formalaşmasında rolunun müəyyən edilməsindən ibarətdir.

Tədqiqatın materialı və metodları

Tədqiqat materialı olaraq polyar polimer PVDF və Fe nanohissəcikləri əsasında sintez olunmuş PVDF+Fe nanokompozitləri seçilmişdir. PVDF+Fe əsaslı nanokompozit materialının alınması aşağıdakı kimi aparılmışdır: polivinilidenflüorid tozları üzvi həlledicisi olan dimetilformamiddə (DMF) otaq temperaturunda həll edilmişdir. Daha sonra həll olunmuş polimer sisteminə hissəciklərinin ölçüləri 20-100 nm olan 0,1%; 3%; 0,5%; 1%; 3%; 5%; 7% və 10% Fe həcmi miqdarlarında nanotozları əlavə edilmiş və 30-40⁰ C temperaturda 2 saat ərzində maqnit qarışdırıcıda intensiv şəkildə qarışdırılmışdır. Alınmış polimer və nanohissəcik məhlulu 1 sutka ərzində həlledicini buxarlandıraraq nanokompozit külçələr əldə edilmişdir. Həlledicini polimer matrisin həcmindən tam çıxartmaq məqsədi ilə nanokompozitlər vakuum sobasında 1 sutka ərzində qurudulmuşdur. Alınan nanokompozit külçələrdən PVDF-in ərimə temperaturunda 10 MPa təzyiq altında müxtəlif qalınlıqlı nanokompozit təbəqələri alınmışdır.

PVDF+Fe polimer nanokompozitlərinin tərkib və quruluş analizi Rigaku Mini Flex 600 difraktometri vasitəsilə həyata keçirilmişdir. Yüksəksürətli D/teX detektoru və 600 vt gücə malik rentgen şüa mənbəyi hesabına difraktometr yüksək həssaslıq və sürətə malik olur.

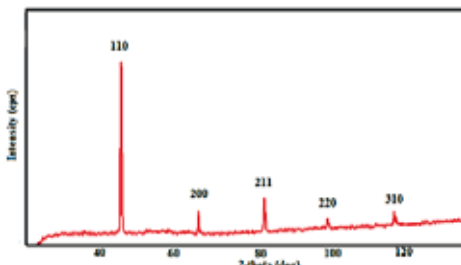
Vibrasiyalı maqnitometr vasitəsilə alınmış maqnit materialların maqnit sahəsinin intensivliyindən asılılıq əyriləri və histrezis ilgəyi alınmışdır. Bu qurğu vasitəsilə toz, plynka, maye və həcmli maqnit materialları tədqiq etmək mümkündür. Bu zaman ölçmələr -196⁰C-dən 900⁰C temperatura qədər aparıla bilər.

Maqnit müqavimətinin təyini ($\Delta R/R$) otaq temperaturunda və stasionar laboratoriya şəraitində aparılmışdır. Bu zaman nümunələr iynəşəkilli kontaktlı tutqaclar vasitəsilə maqnit sahəsinə perpendikulyar yerləşdirilmişdir. Müqavimət dəyişmələri “Универсальный вольтметр В7-26” cihazı vasitəsilə əvvəlcə

maqnit sahəsi olmadıqda, sonra isə sabit maqnit sahəsində ($B=1.3Tl$) ölçülərək təyin edilmişdir.

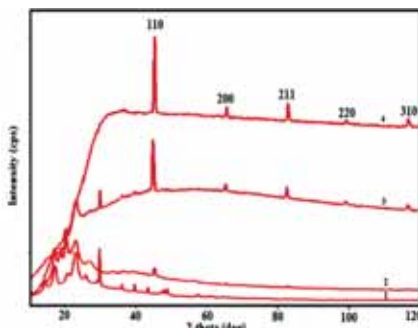
Alınmış nəticələr və onların təhlili

PVDF+Fe əsaslı polimer nanokompozitlərin tərkib və quruluş identifikasiyası qeyd olunduğu kimi Rentgen quruluş analizi metodu ilə aparılmışdır. Bu zaman polivinildenfüorid və dəmir nanohissəcikləri əsasında nanokompozitlərinin skanı 2θ bucağında $20-70^\circ C$ diapazonunda aparılmışdır. Şəkil 1 və 2-də təmiz Fe nanohissəciklərinin və eləcə də PVDF+Fe nanokompozitlərinin XRD difraktoqramı göstərilmişdir. Difraktoqramlardan görüldüyü kimi (şək. 1), 44.72 (110), 65.10 (220), 82.42 (211), 116.43 (310)-də olan əsas piklər dəmir nanohissəciklərinə aiddir və dəmir nanohissəcikləri kristallik quruluşa malikdir.



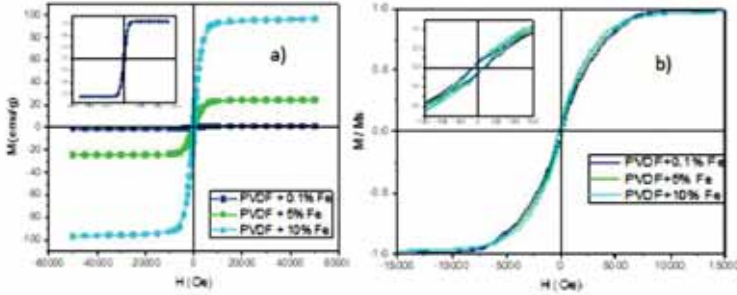
Şək. 1. Fe nanohissəciklərinin XRD difraktoqramı

Şəkil 2-də PVDF+Fe əsaslı polimer nanokompozitlərin XRD difraktoqramları göstərilmişdir. Görüldüyü kimi Fe nanohissəciklərinə məxsus əsas piklər PVDF+Fe nanokompozitlərində də müşahidə olunur və doldurucunun polimerdə həcmi miqdarı artdıqca nanokompozitlərin kristallaşma dərəcəsi artır. Bu isə onunla izah olunur ki, dispers Fe nanohissəcikləri polikristallik quruluşa malik polipropilenin amorf fazasında qərarlaşaraq quruluş mərkəzləşdirici funksiyasını yerinə yetirir və nanokompozitdə amorf fazanın payının azalmasına kristallik fazanın isə artmasına gətirib çıxarır.



Şək. 2. PVDF+Fe əsasında nanokompozitlərin XRD difraktoqramı:
1)PVDF, 2)PVDF+0.1%Fe, 3)PVDF+5%Fe, 4)PVDF+10%Fe

Tədqiqat işində PVDF+Fe əsaslı nanokompozitlərin maqnit xassələri eksperimental metodla tədqiq edilmiş və şəkil 3-də PVDF+Fe əsaslı maqnit polimer nanokompozitlərin xüsusi maqnitlənməsinin maqnit sahəsinin qiymətindən asılılığı verilmişdir.



Şək. 3. PVDF+Fe nanokompozitlərinin ($T=300\text{ K}$): a) maqnitlənmənin xarici sahənin intensivliyindən asılılığı; b) normallaşmış maqnitlənmənin xarici sahənin intensivliyindən asılılığı

$M(H)$ əyrilərindən görüldüyü kimi (şəkil 3) maqnit sahəsinin intensivliyi artdıqca xüsusi maqnitlənmə artır və onun müəyyən qiymətində doyma baş verir. Maqnit sahəsinin azaldılması ilə qalığ maqnitlənmə müşahidə olunur və tsiklin maqnit sahəsinin istiqamətini dəyişməklə təkrarlanması ilə histrezis ilgəyi müşahidə olunur. PVDF+Fe əsaslı nanokompozitlərin doyma maqnitlənməsi, qalığ maqnitlənmə və s. xarakteristikaların təcrübi öyrənilməsi zamanı alınmış nəticələr isə 1-də verilmişdir.

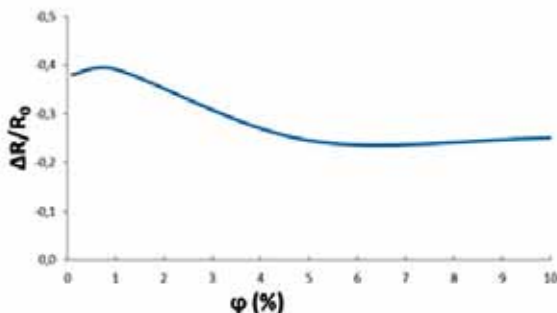
Cədvəl 1

PVDF+Fe əsaslı polimer nanokompozitlərinin maqnit xarakteristikaları

Nümunə	M_d emu/g	M_q emu/g	H_c (Oe)
PVDF + 0.1% Fe	1.023	0.066	152
PVDF + 5% Fe	24.5	1.55	163
PVDF + 10% Fe	96.2	6.17	150

Maqnit nanohissəciyin kiçik həcmi miqdarında nanokompozit çox aşağı maqnitlənmə ilə xarakterizə olunur (cədvəl 1). Belə ki, PVDF+0.1% Fe nanokompozitində qalığ maqnitlənmənin nanohissəciyin qalığ maqnitlənməsinə nisbəti 1.07% təşkil edir və demək olar ki, özünü diamaqnit kimi aparır. Lakin Fe nanohissəciklərinin həcmi miqdarının artmasına uyğun olaraq bu nisbət PVDF+5% Fe üçün 24.7%, PVDF+10% Fe nanokompoziti üçün isə 96.9% təşkil edir. PVDF+Fe əsaslı polimer nanokompozitlərinin doyma maqnitlənməsi Fe nanohissəciklərinin həcmi miqdarının artması ilə qeyri-xətti qanunla artır. Zənnimizcə, bu, nanohissəciklərin polimer matrisdə həcmi miqdarının artması ilə polimer matrisin vasitəçiliyi ilə dipol və digər qarşılıqlı təsirlər nəticəsində

səth spinlərinin istiqamətlənməsi, yaxud da nanohissəciklərin polimer matris, eləcə də öz aralarındakı və fazalararası qarşılıqlı təsirin təbiəti ilə əlaqədardır.



Şəkil 4. PVDF+Fe əsaslı nanokompozitlərin maqnit müqavimətinin doldurucunun həcmi miqdarından asılılığı

PVDF matrisində Fe nanohissəciyinin həcmi miqdarının artması ilə maqnit müqaviməti artır və ən böyük qiymətini nanodoldurucunun 1% konsentrasiyasında alır (şəkil 4). Fe nanohissəciyinin PVDF matrisinə daxil edilməsi ilə PVDF/nanohissəcik fazalararası sərhəddə maqnitoelektrik əlaqənin yaranması nəticəsində nanokompozit multiferroik xassə kəsb edir. Bu zaman polyarlaşmış elektrik sahəsi Fe nanohissəciklərinin maqnitlənmə istiqamətini dəyişərək fazalararası spindən asılı keçid ehtimalını artırır. PVDF matrisində Fe nanohissəciyinin həcmi miqdarının 1%-dən yuxarı qiymətlərində maqnitorezistiv effektdə zəifləmə müşahidə olunur ki, bu da qeyd olunduğu kimi maqnit nanohissəciklərin polimer matrisdə həcmi miqdarının artması nəticəsində ölçülərinin böyüməsi ilə əlaqədardır. PVDF+Fe əsasında nanokompozitlərdə maqnitorezistiv effektin müşahidə olunması onlarda bu tip sistemlər üçün xarakterik olan tunnel maqnitorezistiv effektin mövcudluğu ilə əlaqələndirilir. Bu da belə sistemlərin morfologiyası və polimer tərəfindən yaradılan potensial baryerdən nanohissəciyin elektronlarının spin tunnel keçidi etməsi ilə izah olunur.

ƏDƏBİYYAT

1. Baraton, M.I. Synthesis, Functionalization, and Surface Treatment of Nanoparticles / M.I. Baraton. - Los-Angeles: American Scientific Publisher. 2003, - 302 p.
2. Bidan, G., et al. New nanocomposites based on tailor dressed magnetic nanoparticles in a polypyrrole matrix. *Advanced Materials*, 1994, v. 6 (2), p. 152-155.
3. Bogoyevitch M.A., et al. Taking the cell By stealth or storm? Protein Transduction Domains (PTDs) as versatile vectors for delivery. *DNA and Cell Biology*, 2002, v. 21 (12), p. 879-894.
4. Помогайло А.Д., Розенберг А.С., Уфлянд И.Е. Наночастицы металлов в полимерах, Москва: Химия, 2000, - 672 с.
5. Ю-Винг М., Жонг-Жен Ю. Полимерные нанокomпозиты, Москва: Техносфера, 2011, - 688 с.
6. Ahmed S.R., Ogale S.B., et al. Magnetic properties of CoFe₂O₄ nanoparticles synthesized through a block copolymer nanoreactor route. *Applied Physics Letters*, 2002, v. 80 (9), p. 1616-1618.

7. Susheel K., Sarita K., Amit K., Yuvaraj H., Bandna K. & Rajesh K. Magnetic polymer nanocomposites for environmental and biomedical applications. *Colloid and Polymer Science*, 2014, v. 292, p. 2025–2052.
8. Kinga M., Pawel N., Patryk R., Marta Ziegler-Borowska, Polymer-Coated Magnetite Nanoparticles for Protein Immobilization. *Materials (Basel)*, 2021, v. 14(2), p. 248-256.

ЭФФЕКТ МАГНИТОСОПРОТИВЛЕНИЯ В ПОЛИМЕРНЫХ НАНОКОМПОЗИТНЫХ СИСТЕМАХ НА ОСНОВЕ PVDF+Fe

Г.М.МАМЕДОВ, Дж.Р.СУЛТАНОВА

РЕЗЮМЕ

Данная статья посвящена получению и исследованию структуры, магнитных и магниторезистивных свойств новых магнитных полимерных нанокompозитов на основе наночастиц железа в полимерной матрице поливинилиденфторида. На основе структурного анализа нанокompозитов установлено, что скорость кристаллизации полимера также возрастает с увеличением объемного содержания наночастиц Fe в матрице ПВДФ до определенных значений. При исследовании магнитных свойств нанокompозитов на основе ПВДФ+Fe наблюдалось увеличение удельной намагниченности с увеличением напряженности магнитного поля и насыщение при определенном значении, остаточная намагниченность и петля гистерезиса при уменьшении магнитного поля. Исследована зависимость сопротивления нанокompозитов на основе ПВДФ+Fe от магнитного поля и определен механизм магниторезистивного эффекта.

Ключевые слова: нанокompозит, поливинилиденфторид, наночастицы железа, магниторезистивный эффект

MAGNETORESISTANCE EFFECT IN PVDF+Fe BASED NANOCOMPOSITE SYSTEM

H.M.MAMEDOV, J.R.SULTANOVA

SUMMARY

The paper is devoted to preparation and study of the structure, magnetic and magnetoresistive properties of new magnetic polymer nanocomposites based on iron nanoparticles in a polymer matrix of polyvinylidene fluoride. Based on the structural analysis of nanocomposites, it was found that the rate of polymer crystallization also increases with an increase in the volume content of Fe nanoparticles in the PVDF matrix to certain values. The increase in the specific magnetization with an increase in the magnetic field strength and saturation at a certain value, residual magnetization, and a hysteresis loop with a decrease in the magnetic field were observed at studying the magnetic properties of nanocomposites based on PVDF + Fe. The dependence of the resistance of nanocomposites based on PVDF + Fe on the magnetic field has been studied, and the mechanism of the magnetoresistive effect has been determined.

Keywords: nanocomposite, polyvinyldefluorid, iron nanoparticles, magnetoresistance.