05,06,12

Исследование магнитоэлектрического эффекта в композитной пленке на основе PVDF с добавлением наночастиц $SrFe_{12}O_{19}$

© А.А. Игнатов[1], В.В. Савин[1], В.Д. Сальников[1], В.Г. Колесникова[1], Л.В. Панина[1,2], В.В. Родионова[1]

[1] Балтийский федеральный университет им. Иммануила Канта,
Калининград, Россия
[2] Национальный исследовательский технологический университет „МИСиС“,
Москва, Россия

E-mail: AAIgnatov@stud.kantiana.ru

Поступила в Редакцию 20 ноября 2024 г.
В окончательной редакции 23 ноября 2024 г.
Принята к публикации 25 ноября 2024 г.

Исследованы магнитоэлектрические (МЭ) свойства композитных пленок на основе пьезо-полимера PVDF с добавлением наночастиц гексаферрита $SrFe_{12}O_{19}$ (10 wt.%). Представлен разработанный комплекс экспериментального оборудования для исследования электрических и МЭ-эффектов.

Ключевые слова: магнитоэлектрический отклик, поливинилиденфторид, гексаферрит стронция, пьезоэлектрическая константа d_{33}.

DOI: 10.61011/FTT.2024.12.59608.315

1. Введение

Магнитоэлектрические (МЭ) композитные материалы, включающие сегнетоэлектрическую и ферро- или ферримагнитную фазы, как правило, обладают повышенными значениями МЭ-коэффициента по сравнению с природными материалами, что делает их перспективными для широкого круга применений в биомедицине, электронике, логических элементах, терагерцовых излучателях и других многофункциональных приборах [1–5]. МЭ-взаимодействие возникает из-за связи между соответствующими параметрами упорядочения — электрической поляризацией P и намагниченностью M, при этом P может переключаться магнитным полем H, а M может управляться электрическим полем E. МЭ-связь осуществляется через передачу механических напряжений, поэтому соответствующие фазы должны иметь высокие пьезоэлектрические и магнитострикционные коэффициенты. Возможный механизм передачи механических напряжений сегнетоэлектрической фазе включает вращение и/или смещение ферромагнитных частиц, помещенных внутрь сегнетоэлектрической матрицы во внешнем магнитном поле [6]. Благодаря механической связи между фазами данный эффект приводит к деформации пьезоэлектрической компоненты, что, в свою очередь, вызывает изменение его электрической поляризации. Для достижения обратного магнитоэлектрического эффекта используется тот же механизм косвенной упругой деформации, вызывающий изменение намагниченности в ферромагнитной фазе при приложении внешнего электрического поля [7].

Наиболее эффективной МЭ-структурой является т. н. архитектура 0−3 — эластичная матрица с включениями сегнетоэлектрических и магнитных частиц, благодаря потенциалу применения таких материалов в промышленности и биомедицине. Важным аспектом является понимание механизмов взаимодействия между магнитными и электрическими фазами, что позволит регулировать свойства композитов на микро- и наноуровне. В последнее время исследовательский интерес сместился в сторону композитных материалов на основе полимерных матриц. В частности, полимерное семейство PVDF (поливинилиденфторид), демонстрирующее пьезоэлектрический эффект, лежит в основе значительных научных и технологических достижений [8]. Среди полимеров, PVDF и его сополимеры вызывают интерес с точки зрения электроактивных свойств, хотя они показывают более низкие пьезоэлектрические и пироэлектрические коэффициенты, чем пьезоэлектрическая керамика, например, цирконат-титанат свинца. Тем не менее, они обладают некоторыми преимуществами. Среди них — низкая диэлектрическая проницаемость и теплопроводность, хорошее соответствие импедансу воздуха и воды, гибкость[9], повышенная прочность и устойчивость к механическим воздействиям, химическая стойкость, широкий температурный диапазон применения (от -30 до $+140^{\circ}$C) и высокая температура размягчения [8].

Также PVDF обладает биосовместимостью, что открывает возможности его использования в биомедицинских приложениях [10–13]. Известно, что величина МЭ-эффекта в эластичных полимерно-связанных композитах из микронных частиц цирконата-титаната свинца и неодима-железа-бора ($\sim 700\,\mathrm{mV/(cm \cdot Oe)}$ [14]) на порядок больше по сравнению с композитами на основе пьезоэлектрической полимерной матрицы и магнитных наночастиц ($\sim 40\,\mathrm{mV/(cm \cdot Oe)}$ [15,16]), однако полимерно-связанные композиты не отвечают требованиям биосовместимости. Поэтому исследования композитных муль-

тиферроидных пленок на основе пьезоактивной матрицы PVDF и наполнителя в виде ферромагнитных наночастиц для биомедицинских приложений является актуальным [2].

Изготовление полимерных МЭ-пленок типа PVDF/ферромагнитные наночастицы с контролируемой толщиной композита производится методом „ракельного ножа“ (*англ.* Dr. Blade) [2], в процессе чего изготавливается раствор полимера с замешанным ферромагнитным наноразмерным наполнителем и сушится (полимеризуется) тонким слоем на плоской подложке [9]. В процессе изготовления важную роль играет большое количество технических параметров (вид и качество растворителя, температура сушки полимера, молярная масса полимерной основы, способ диспергации наполнителя и пр.), так как от этого зависят наличие в нем пор [17] и однородность распределения наполнителя в объеме матрицы. Структура композита формирует механическую связь между наполнителем и матрицей. Одним из ключевых аспектов является понимание механизмов взаимодействия между магнитными и электрическими фазами, что позволит регулировать свойства композитов на микро- и наноуровне [17]. В работе [6] развиваются модельные подходы для описания влияния отдельно магнитострикционного эффекта наночастиц и вращения наночастиц в матрице на создаваемую деформацию матрицы, которая вызывает пьезоэлектрический эффект. Именно комбинация и наличие двух механизмов позволяют достичь наиболее высокого значения пьезоэффекта. В композитах, изготавливаемых методом ракельного ножа, после полимеризации смещение частиц сильно ограничено, однако при приложении внешнего магнитного поля частицы стремятся повернуться и тем самым увеличивают механическое напряжение в матрице.

Как в теоретических [6], так и в экспериментальных работах [2] авторы в качестве ферромагнитного наполнителя отдают предпочтение ферримагнитным наночастицам $CoFe_2O_4$, обладающим достаточно большим значениям намагниченности насыщения, выраженной магнитокристаллической анизотропией и, соответственно, наибольшим значением коэффициента магнитострикции ($\approx 200-220$ ppm) [18,19]. Представляет также интерес исследовать композит с наночастицами гексаферрита стронция $SrFe_{12}O_{19}$, который является магнитожестким материалом с высокой константой магнитокристаллической анизотропии ($K = 0.35\,\mathrm{MJ/m^3}$) [20], что является целью настоящей работы. При этом наночастицы $SrFe_{12}O_{19}$ в качестве наполнителя для МЭ-композита исследованы в меньшей степени по сравнению с наночастицами феррита кобальта. Между тем в некоторых работах указывается на возможность сосуществования мультиферроидных свойств в однофазных гексаферритах [21]. В настоящей работе исследованы магнитные, сегнетоэлектрические и МЭ-свойства композитных пленок на основе PVDF с добавлением наночастиц $SrFe_{12}O_{19}$. Кроме того, представлен разработанный комплекс экспериментального оборудования для всестороннего исследования МЭ-эффектов.

2. Исследуемые образцы и методика эксперимента

Для получения наночастиц (НЧ) гексаферрита стронция $SrFe_{12}O_{19}$ [22] использовали нитрат железа и нитрат стронция, взятые в соответствии с требуемым стехиометрическим соотношением. Для получения НЧ соли металлов и лимонная кислота отдельно друг от друга растворялись в деионизированной воде в течение 30 min при постоянном перемешивании. Отношение лимонной кислоты к солям металлов составило 1 : 1. Далее растворы смешивали при постоянном интенсивном перемешивании в течение 30 min. После в раствор добавлялся водный аммиак (30%) для достижения значение pH 7. Раствор нагревался при 135°C в течение 5 h с последующим повышением температуры до 250°C. При этой температуре происходила реакция самосгорания с образованием НЧ. Далее производили отжиг НЧ в печи при скорости увеличения температуры 5°C/min до 950°C в течение 3 h на воздухе. Приготовленный порошок измельчали в агатовой ступке.

Композитные пленки были получены методом ракельного ножа [9]. Частицы были диспергированы в диметилформамиде (ДМФ) с помощью ультразвука (Elmasonic S15H, 35 W) в течение 30 min. Порошок PVDF растворяли отдельно в ДМФ. Полученные растворы смешивали, добавляя раствор частиц к раствору с полимером, и перемешивали до растворения. Затем растворы наносили на стекло и равномерно распределяли ракельным лезвием с зазором 70 μm. Полученные композиты помещали в сухожаровой шкаф при 65°C и выдерживали в течение 12 h для испарения растворителя и образования пленок PVDF.

Магнитные измерения проводились с помощью вибрационного магнитометра (Lakeshore 7400 System) в диапазоне полей до 13 kOe при комнатной температуре (~ 295 K). Измерения пленок размером 5×5 mm проводились при приложении внешнего магнитного поля перпендикулярно плоскости образцов. Для анализа МЭ-свойств композитов требуется специализированная установка для электрической поляризации образца и измерения пьезоэлектрического коэффициента d_{33}, а также МЭ-коэффициента a_{33}. Величина МЭ-эффекта напрямую связана с пьезоэлектрическими свойствами сегнетоэлектрической фазы [2]. Поэтому точное измерение пьезоэлектрических параметров имеет важное значение. Их улучшение может быть достигнуто с помощью процесса, известного как электрическая поляризация, которая включает приложение к образцу электрического поля высокой напряженности (5 MV/m или более) [23]. Электрическая поляризация образцов происходила методом униполярного коронного разряда с помощью разработанной и собранной нами установки [23].

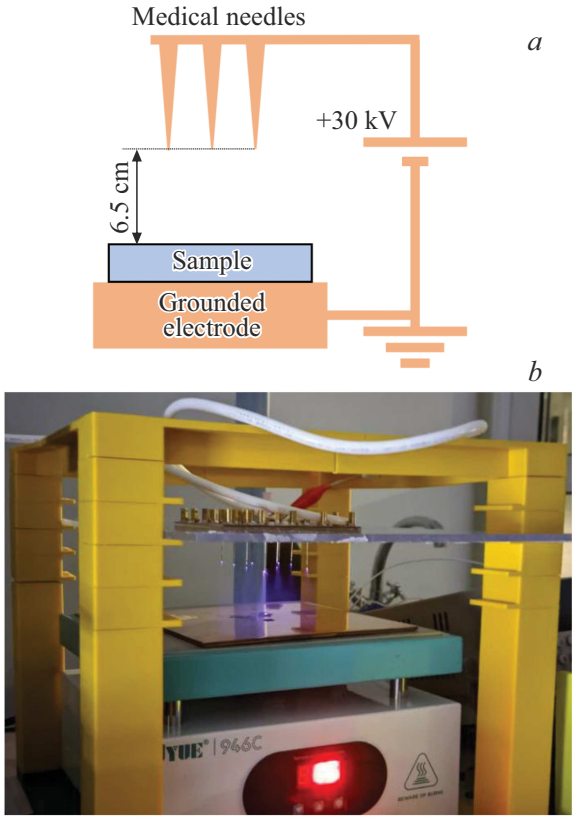


Рис. 1. Установка для электрической поляризации образцов: *a*) принципиальная схема; *b*) фотография.

Образцы помещались на плоский заземленный электрод, который нагревался для поддержания постоянной температуры образцов во время поляризации. Для создания коронного разряда на электроды с малым радиусом кривизны подавался положительный потенциал величиной 30 kV. В данной установке использовались медицинские иглы, кончики которых располагались на расстоянии 6.5 cm от поверхности заземленного электрода. Принципиальная схема установки и ее фотография представлены на рис. 1.

Пьезоэлектрический отклик материала характеризуется пьезоэлектрическими константами d_{ij}, которые связывают значения механического напряжения s и электрической поляризации P [24]:

$$P = d \cdot s.$$

Для прямого пьезоэлектрического эффекта индексы i и j указывают направления измерения электрического напряжения и приложения механического напряжения соответственно. Ненулевые значения d_{ij} зависят от группы симметрии кристалла [24]. Для PVDF, поляризованного вдоль третьей оси, только d_{31}, d_{13} и d_{33} не равны нулю [24]. Одним из эффективных методов характеристики пьезоэлектрических свойств материала является прямое измерение d_{33}. Коэффициент d_{33} образца был измерен квазистатическим методом посредством измерения заряда, индуцированного на образце при приложении низкочастотной силы, а также величины индуцированной силы и емкости образца [24]. Измерение величины продольного МЭ-коэффициента a_{33}, при котором направление внешнего магнитного поля совпадает с направлением поляризации образца, производилось с помощью динамического метода на разработанной и собранной в рамках проведения исследования установке [25]. Постоянное магнитное поле смещения HDC величиной до 10 kOe, в которое помещался образец, создавалось с помощью электромагнитов вибрационного магнитометра (7400 System VSM;

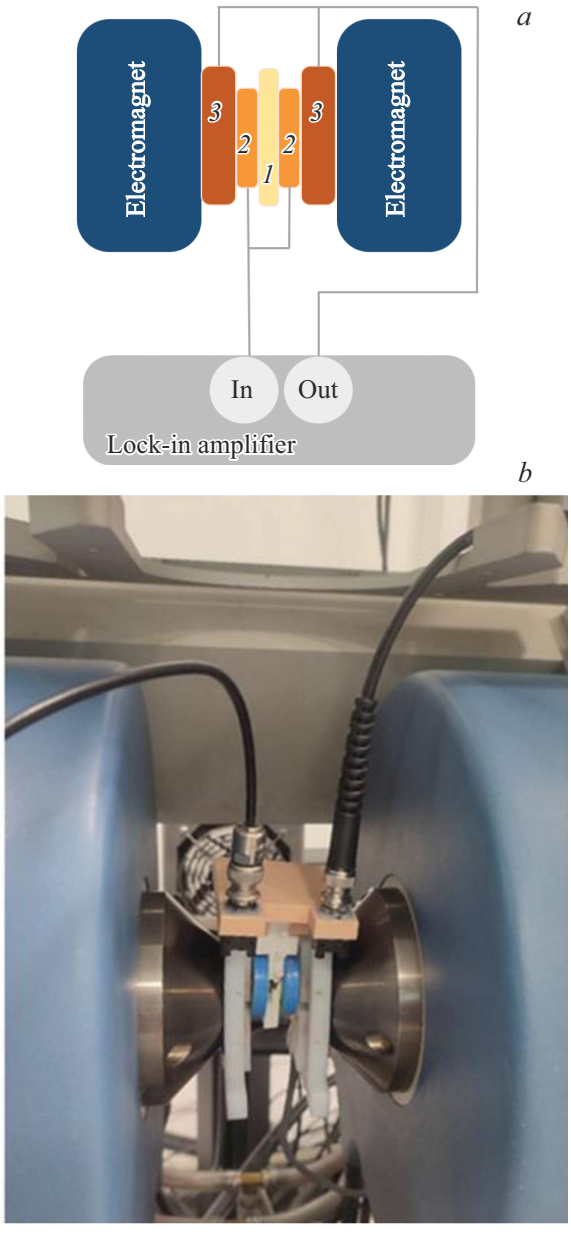


Рис. 2. *a*) Принципиальная измерительная схема (*1* — образец, *2* — контакты, *3* — катушки Гельмгольца) и *b*) фотография установки по измерению магнитоэлектрического коэффициента.

Lake Shore Cryotronics Inc). Переменное магнитное поле HAC величиной 1.5 Oe и частотой 770 Hz, направленное вдоль постоянного магнитного поля, создавалось с помощью катушек Гельмгольца. Напряжение генерируемого на поверхности образца сигнала Vout детектировалось с помощью синхронного усилителя SR 830 (Stanford Research Systems). Величина МЭ-коэффициента была рассчитана по формуле

$$a_{33} = V_{\text{out}}/(t \cdot H_{\text{AC}}),$$

где t — толщина образца.

Принципиальная измерительная схема и фотография установки представлены на рис. 2.

3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

На рис. 3 представлены петли магнитного гистерезиса для порошка наночастиц $SrFe_{12}O_{19}$ и композита с наночастицами $SrFe_{12}O_{19}$/PVDF. Оба материала характеризуются высокими значениями коэрцитивной силы: $H_c = 5.9$ и 6.3 kOe соответственно. Значения H_c для обоих материалов близки, что свидетельствует о значительном влиянии одноосной анизотропии частиц [20]. Небольшое увеличение значения H_c в композите может быть обусловлено образованием агломератов больших размеров и формированием более сложной доменной структуры.

Для исследования сегнетоэлектрических свойств изготовленного композита были экспериментально получены значения сегнетоэлектрического коэффициента d_{33} для исходно изготовленного композита и после проведения электрической поляризации. Из пленки композита большой площади было вырезано 7 образцов размерами 10×10 mm. По результатам измерений 7 образцов

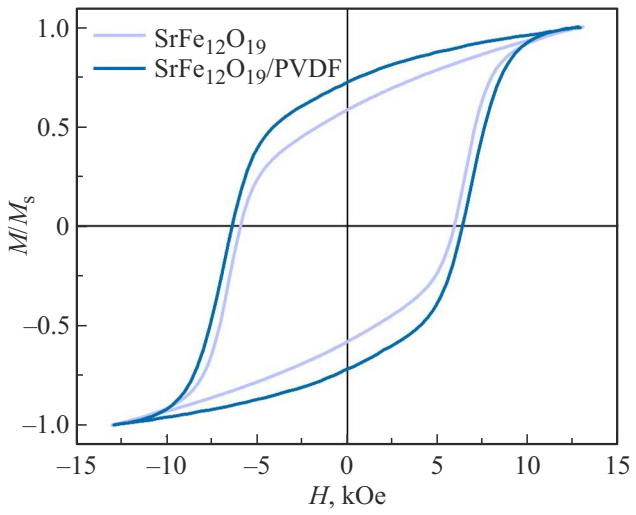


Рис. 3. Петли магнитного гистерезиса для порошка наночастиц $SrFe_{12}O_{19}$ и композита с наночастицами $SrFe_{12}O_{19}$/PVDF (нормированные на намагниченность насыщения M_s.

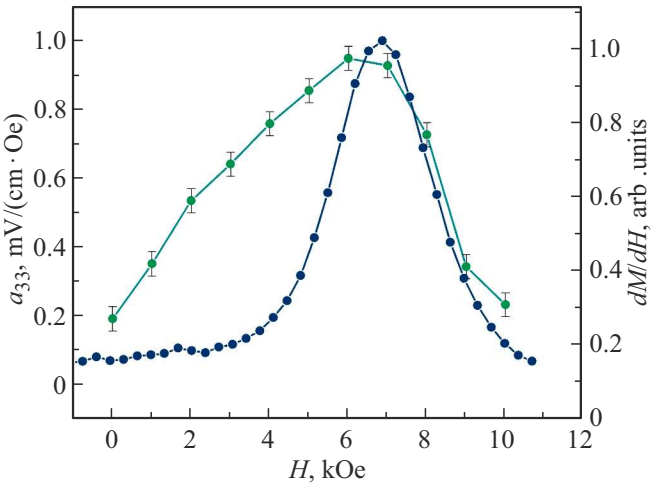


Рис. 4. Зависимость усредненной величины продольного МЭ-коэффициента a_{33} и дифференциальной магнитной восприимчивости dM/dH композита $SrFe_{12}O_{19}$/PVDF от внешнего постоянного магнитного поля.

было получено усредненное значение коэффициента $d_{33} = 2 \pm 1$ pC/N в исходном состоянии до электрической поляризации и $d_{33} = 23 \pm 2$ pC/N после электрической поляризации. Рост значения d_{33} более чем в 10 раз обусловлен поворотом легких осей поляризации сегнетоэлектрических доменов в PVDF под действием внешнего электрического поля высокой напряженности (порядка 7 MV/cm) [26].

Измерение продольного МЭ-коэффициента композитной пленки $SrFe_{12}O_{19}$/PVDF проводилось на той же серии из 7 образцов. Средняя толщина образцов составляла $39 \pm 1\,\mu$m. Полевая зависимость усредненной величины продольного МЭ-коэффициента представлена на рис. 4. Усредненный МЭ-коэффициент достигает максимума 0.94 mV/(cm · Oe) при значении постоянного магнитного поля 6.00 kOe, близком к значению 6.75 kOe, при котором наблюдается максимальное значение магнитной восприимчивости образцов (для сравнения на рис. 4 представлена дифференциальная магнитная восприимчивость). Можно предположить, что в этом интервале полей будет наблюдаться максимальный градиент изменения коэффициента магнитострикции во внешнем магнитном поле.

4. Заключение

Проведен анализ магнитоэлектрических свойств композита, состоящего из пьезоактивной матрицы PVDF с внедренными наночастицами $SrFe_{12}O_{19}$ массовой доли 10%. Установлено, что при использовании электрической поляризации композита методом коронного разряда значение пьезокоэффициента d_{33} возрастает более чем в 10 раз. Максимальная величина МЭ-эффекта для поляризованного композита достигает 0.94 mV/(cm · Oe) при

внешнем магнитном поле, соответствующем максимальному значению дифференциальной магнитной восприимчивости композита. Это указывает, что МЭ-эффект в композите вызван магнитострикционными напряжениями в матрице.

Результаты работы проясняют механизмы взаимодействия фаз в полимерных композитах с архитектурой 0−3, что может быть использовано для оптимизации состава таких композитов и получения улучшенных характеристик для конкретных приложений.

Финансирование работы

Исследования были выполнены при финансовой поддержке Российского научного фонда в рамках проекта № 21-72-30032.

Конфликт интересов

Авторы декларируют отсутствие конфликтов интересов.

Список литературы

[1] A.V. Sonawane, Z.V.P. Murthy. Process Saf. Environ. Prot. **171**, 680 (2023). https://doi.org/10.1016/j.psep.2023.01.062
[2] A. Omelyanchik, V. Antipova, C. Gritsenko, V. Kolesnikova, D. Murzin, Y. Han, A.V. Turutin, I.V. Kubasov, A.M. Kislyuk, T.S. Ilina, D.A. Kiselev, M.I. Voronova, M.D. Malinkovich, Y.N. Parkhomenko, M. Silibin, E.N. Kozlova, D. Peddis, K. Levada, L. Makarova, A. Amirov, V. Rodionova. Nanomater. **11**, *5*, 1154 (2021). https://doi.org/10.3390/nano11051154
[3] N.A. Spaldin, R. Ramesh. Nature Mater. **18**, *3*, 203 (2019). https://doi.org/10.1038/s41563-018-0275-2
[4] J. Zhang, T. Yang, G. Tian, B. Lan, W. Deng, L. Tang, Y. Ao, Y. Sun, W. Zeng, X. Ren, Z. Li, L. Jin, W. Yang. Adv. Fiber Mater. **6**, *1*, 133 (2024). https://doi.org/10.1007/s42765-023-00337-w
[5] C.A.F. Vaz, J. Hoffman, C.H. Ahn, R. Ramesh. Adv. Mater. **22**, *26−27*, 2900 (2010). https://doi.org/10.1002/adma.200904326
[6] O.V. Stolbov, Y.L. Raikher. Nanomater. **14**, *1*, 31 (2024). https://doi.org/10.3390/nano14010031
[7] А.П. Пятаков, А.К. Звездин. УФН **182**, *6*, 593 (2012). https://doi.org/10.3367/ufnr.0182.201206b.0593 [A.P. Pyatakov, A.K. Zvezdin. Phys. — Uspekhi **55**, *6*, 557 (2012).]
[8] P. Martins, A.C. Lopes, S. Lanceros-Mendez. Prog. Polym. Sci. **39**, *4*, 683 (2014). https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2013.07.006
[9] C. Ribeiro, C.M. Costa, D.M. Correia, J. Nunes-Pereira, J. Oliveira, P. Martins, R. Gonçalves, V.F. Cardoso, S. Lanceros-Méndez. Nature Protoc. **13**, *4*, 681 (2018). https://doi.org/10.1038/nprot.2017.157
[10] P. Hitscherich, S. Wu, R. Gordan, L.-H. Xie, T. Arinzeh, E.J. Lee. Biotechnol. Bioeng. **113**, *7*, 1577 (2016). https://doi.org/10.1002/bit.25918
[11] P. Martins, M. Silva, S. Reis, N. Pereira, H. Amorín, S. Lanceros-Mendez. Polymers (Basel) **9**, *2*, 62 (2017). https://doi.org/10.3390/polym9020062
[12] L.A. Makarova, Y.A. Alekhina, A.S. Omelyanchik, D. Peddis, V.V. Spiridonov, V.V. Rodionova, N.S. Perov. J. Magn. Magn. Mater. **485**, 413 (2019). https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2019.04.001
[13] P. Martins, X. Moya, L.C. Phillips, S. Kar-Narayan, N.D. Mathur, S. Lanceros-Mendez. J. Phys. D. Appl. Phys. **44**, *48*, 482001 (2011). https://doi.org/10.1088/0022-3727/44/48/482001
[14] L. Makarova, Y. Alekhina, E. Kramarenko, A. Omelyanchik, V. Rodionova, O. Malyshkina, N. Perov. EPJ Web Conf. **185**, 07008 (2018). https://doi.org/10.1051/epjconf/201818507008
[15] P. Martins, S. Lanceros-Méndez. Adv. Funct. Mater. **23**, *27*, 3371 (2013). https://doi.org/10.1002/adfm.201202780
[16] P. Martins, Y.V. Kolen'ko, J. Rivas, S. Lanceros-Mendez. ACS Appl. Mater. Interfaces **7**, *27*, 15017 (2015). https://doi.org/10.1021/acsami.5b04102
[17] H. Palneedi, V. Annapureddy, S. Priya, J. Ryu. Actuators **5**, *1*, 9 (2016). https://doi.org/10.3390/act5010009
[18] О.В. Столбов, Ю.Л. Райхер. Изв. РАН. Сер. физ. **88**, *4*, 677 (2024). [O.V. Stolbov, Y.L. Raikher. Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. **88**, *4*, 586 (2024). https://doi.org/10.1134/S1062873823706372]
[19] K. Jin, J. Aboudi. Int. J. Eng. Sci. **94**, 226 (2015). https://doi.org/10.1016/j.ijengsci.2015.06.002
[20] R.C. Pullar. Prog. Mater. Sci. **57**, *7*, 1191 (2012). https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2012.04.001
[21] K. Zhai, D.S. Shang, Y.S. Chai, G. Li, J.W. Cai, B.G. Shen, Y. Sun. Adv. Funct. Mater. **28**, *9*, 1705771 (2018). https://doi.org/10.1002/adfm.201705771
[22] P. Maltoni, T. Sarkar, G. Barucca, G. Varvaro, F. Locardi, D. Peddis, R. Mathieu. J. Phys. Chem. C **125**, *10*, 5927 (2021). https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.1c00355
[23] T. Kaura, R. Nath, M.M. Perlman. J. Phys. D **24**, *10*, 1848 (1991). https://doi.org/10.1088/0022-3727/24/10/020
[24] IEEE Standard on Piezoelectricity Standards Committee of the IEEE Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency Control Society IEEE Standards Board American National Standards Institute (1987).
[25] M. Mahesh Kumar, A. Srinivas, S.V. Suryanarayana, G.S. Kumar, T. Bhimasankaram. Bull. Mater. Sci. **21**, *3*, 251 (1998). https://doi.org/10.1007/BF02744978
[26] M. Smith, S. Kar-Narayan. Int. Mater. Rev. **67**, *1*, 65 (2022). https://doi.org/10.1080/09506608.2021.1915935

Редактор Е.В. Толстякова