

Magnetoelectric nanocomposites with a polymeric matrix as a promising direction for the development of modern material science

S.O. Umerova, A.V. Ragulya

Frantsevich Institute for Problems of Materials Science of NASU, 3, Krzhyzhanovsky St., Kyiv, 03142, Ukraine

Tel.: +380633379959

E-mail: Saidealexumerova@gmail.com

Article info: received 18.09.2017, revised 23.08.2017, accepted 30.09.2017

Umerova, S.O., Ragulya, A.V. (2017) Magnetoelectric nanocomposites with a polymeric matrix as a promising direction for the development of modern material science, 3(36), doi: 10.26909/csl.3.2017.2

The magnetoelectric (ME) effect is a appearing of the electrical polarization of a material in the presence of an applied magnetic field or the magnetization in the presence of an applied electric field and can be seen as the bridge between the electric and magnetic properties of matter. When a magnetic field is applied to the composite, strain in the magnetostrictive phase is induced and transmitted to the piezoelectric constituent causing a change in its electrical polarization. Similarly, the reverse effect can be observed: when an electric field is applied to the composite, strain is induced in the piezoelectric phase and transmitted to the magnetostrictive phase, leading to a change in the magnetization. Unlike the single-phase ME materials so far available at room temperature, the larger design flexibility of ME composites permits the design of multifunctional properties in which the coupling between the piezoelectric and magnetostrictive components produces an ME response several orders of magnitude higher than those in single-phase ME materials. Thus, composites can be used to generate an ME response from the combination of materials which themselves do not allow the ME effect. In turn, formation of magnetoelectric nanocomposites with a polymer matrix is an extremely relevant and interesting task of modern material science, which links the branches of fundamental and applied research. Moreover, using of nanosized functional particles allows significantly enhancing ME effect due to increasing of contact surface area between magnetostrictive and piezoelectric phases. Discovered in 1970, the ferroelectric properties of the poly(vinylidene fluoride) nowadays allow the developing of an organic high-sensitivity devices of a new generation of various forms with pre-determined mechanical properties, flexibility, versatility, ease and low cost of production and even biocompatibility.

Key words: polymer nanocomposites, magnetoelectric effect, multiferroics, structure, piezoelectric effect

Магнітоелектричні нанокompозити з полімерною матрицею як перспективний напрямок розвитку сучасного матеріалознавства

С.О. Умерова, А.В. Рагуля

Інститут проблем матеріалознавства Національної академії наук України ім. І.М. Францевича

Створення магнітоелектричних нанокompозитів із полімерною матрицею є надзвичайно актуальною та цікавою задачею сучасного матеріалознавства, яка слугує своєрідною з'єднувальною ланкою між галузями фундаментальних та прикладних досліджень. Відкриті у 1970 роках фероелектричні властивості полімеру полі(вініліденфториду) сьогодні дозволяють застосовувати органічний підхід до створення високочутливих пристроїв нового покоління різної форми з наперед заданими механічними властивостями, гнучкістю, універсальністю, легкістю та низькою вартістю виробництва і у деяких випадках навіть біосумісністю.

Вступ

Магнітоелектричний ефект (МЕ-ефект) полягає у зміні електричної поляризації матеріалу у зовнішньому магнітному полі (прямий МЕ-ефект) або у зміні його намагніченості у зовнішньому електричному полі (зворотний МЕ-ефект) [1 - 3], який слугує своєрідним зв'язком між електричними та магнітними властивостями матеріалу. Явище МЕ-ефекту може активно використовуватись у галузі

розроблення пристроїв для зберігання інформації, високочутливих датчиків, трансформаторів, мікрохвильових пристроїв, діодів, гіратів та ін. [2-6]. Вперше МЕ-ефект був експериментально зафіксований у 1960 році для сегнетомагнетика Cr_2O_3 , а з часом і для інших сегнетомагнетиків [7]. Проте однофазні мультифероїки (матеріали, що одночасно проявляють фероелектричні, феромагнітні та феропружні властивості [1, 8, 9] характеризуються малими значеннями МЕ-ефекту, а сам ефект

проявляється за температур, значно нижчих за кімнатну, що обмежує їх практичне застосування. Цей факт послугував стимулом для розроблення гетерофазних мультифероїків (МЕ – композитів), для яких МЕ-ефект існує за температур значно вище кімнатної, а його величини на декілька порядків перевищують аналогічні для сегнетомагнетиків.

МЕ-ефект у композиційних матеріалах відноситься до ефектів II порядку, що обумовлений механічною взаємодією магнітострикційної та п'єзоелектричної підсистем. Існує три основних типи магнітоелектричних гетероструктур [9, 10]: 0-3, 1-3 та 2-2 композити, у яких під дією магнітного поля внаслідок явища магнітострикції у феритовому компоненті виникають механічні напруження, які передаються у п'єзоелектричну фазу і завдяки п'єзоелектричному ефекту спричиняють виникнення поляризації [3, 9, 11].

Підхід створення композиційних матеріалів дозволяє оптимізувати існуючі технології виготовлення та розроблення нових через можливість вибору матеріалів магнітострикційної та п'єзоелектричної складових, їх поєднання та тримірного розташування [10]. Оскільки МЕ-ефект композитів тісно пов'язаний з механічним з'єднанням через межу розділу між магнітострикційною та п'єзоелектричною фазами, одним із перспективних шляхів посилення МЕ-ефекту є збільшення межі розділу фаз за рахунок

використання нанорозмірних функціональних структур [3, 13, 14]. Поряд із цим активно розвивається підхід формування нанокомпозиційних магнітоелектричних полімерних матеріалів [2, 8, 10, 14-18], основними перевагами якого є можливість розроблення композитів різної форми з наперед заданими механічними властивостями, гнучкістю, універсальністю, легкістю та низькою вартістю виробництва і у деяких випадках навіть біосумісністю [2, 17, 18].

Полімерні магнітоелектричні композити

Згідно з [2, 10], існує три типи полімерних магнітоелектричних композитів: нанокомпозиції з наночастинками (рис. 1, а), шаруваті композити (рис. 1, б) і композити з полімерним в'язучим (рис. 1, в). Для формування полімерного композиту першого типу (рис. 1, а) зазвичай використовують полімери – п'єзоелектрики, такі, як поліуретан (PU) [2, 14, 15] і полі(вініліденфторид-трифторетилен) (P(VDF-TrFE)), сополімер вініліденфториду (PVDF) [2, 12, 18, 19]. Автори [2, 10] відмічають, що, на відміну від традиційних матеріалів, п'єзоелектричний полімер P(VDF-TrFE) має такі переваги як м'якість, гнучкість, легкість, високий п'єзоелектричний коефіцієнт $d_{31} = 4,34 \cdot 10^{-12}$ Кл/Н і $d_{32} = 4,34 \cdot 10^{-12}$ Кл/Н [20]. Модуль Юнга P(VDF-TrFE) дорівнює $950 \cdot 10^6$ Па [10, 20].

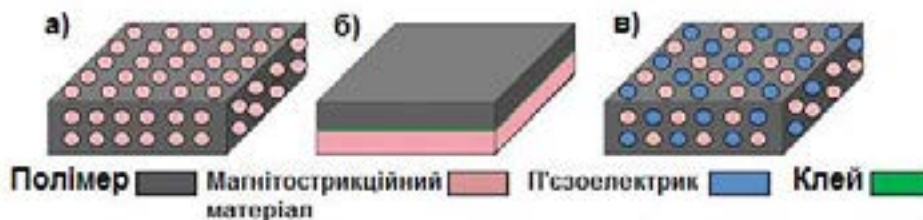


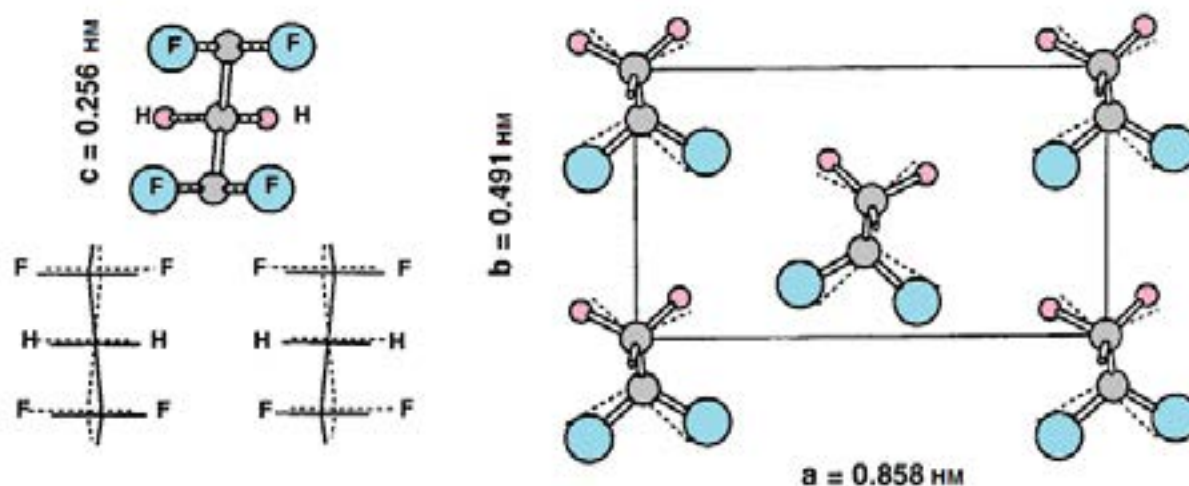
Рис. 1. Типи полімерних магнітоелектричних композитів: а) – нанокомпозиції з наночастинками; б) - шаруваті композити; в) - композити з полімерним в'язучим [3].

Сегнетоелектрична природа полімерів

Найяскравішим чином передумови виникнення сегнетоелектричних властивостей полімерів можна пояснити на прикладі полівініліденфториду. Відомо, що PVDF має яскраво виражений поліморфізм. Зазвичай 3 з 4 виявлених кристалографічних модифікацій мають відмінний від 0 дипольний момент комірки, обумовлюючи передумови для формування сегнетоелектричної структури. Кристали або їх ділянки можуть бути уподібнені до доменів із певним значенням спонтанної поляризації. Згідно з [12, 20 - 24], сегнетоелектричні властивості PVDF та його сополімерів переважним чином мають дипольну природу і найяскравіше проявляються у фероелектричній β -фазі [2, 14, 15, 20, 21]. Як показано на рисунку 2, молекула має великий дипольний момент за рахунок того, що дипольні

моменти двох молекул у одній елементарній комірці орієнтовані в однаковому напрямку. Згідно [25], п'єзоелектричний коефіцієнт при цьому становить $6,7 \text{ pCn}^{-1}$.

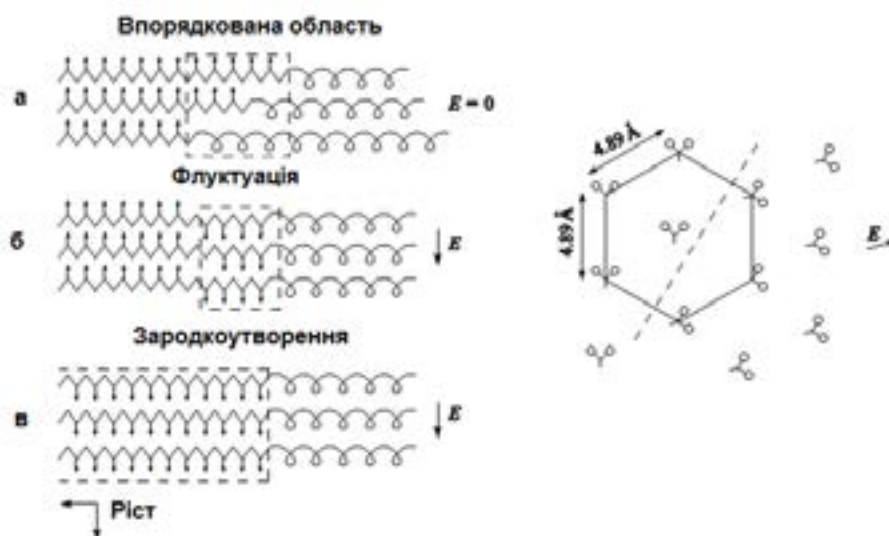
Проте, подібно до інших полімерів, що кристалізуються, 50 – 60 % об'єму PVDF займає неупорядкована аморфна фаза, яка також впливає на сегнетоелектричні властивості [20, 21, 24]. Як відмічається у [21], кристалічна і аморфна фази PVDF суттєво відрізняються за електричними параметрами, зокрема, діелектричною проникністю. Автор пов'язує це із тим, що за кімнатної Т аморфна фаза знаходиться у високоеластичному стані і її ланцюги здійснюють кооперативний рух із великою амплітудою. Внаслідок цього на межах сегнетоелектричних кристалів може виникати деполаризуюче поле E_d , напрямком якого є протилежним до напрямку прикладеного поля.

Рис. 2. Кристалічна структура фероелектричної β -фази PVDF [20, 26]

Механізм зародкоутворення доменів за переключення поляризації

Враховуючи вірогідність виникнення великих флуктуацій руху поблизу точки Кюрі, виходячи із реальної конформаційної структури полімеру, автори статті [27] висунули гіпотезу про механізм зародкоутворення доменів за переключення поляризації. Згідно з рисунком 3, переключення поляризації у плівках PVDF відбувається у дві стадії. На першій стадії (найшвидшій) відбувається флуктуаційне формування нових доменів. При цьому необхідно враховувати можливість належності одного ланцюга як до кристалу, так і до аморфної області. Якщо релаксаційні явища останньої враховуються у процесах зародження нового домену, з'являється додатковий обертальний момент для

ланцюгів у кристалі. Таким чином відбувається переорієнтування доменів внаслідок поворотів диполів за 60° обертання ланцюгів. Подібна структурна гетерогенність обумовлює виникнення другої стадії – коли просторовий заряд за рахунок переміщення носіїв вздовж неупорядкованої міжфазної області релаксує у стан, який відповідає новоутвореним доменам. Як відмічає автор [21], достовірність даної гіпотези підтверджується присутністю у даному полімері прохідних ланцюгів, характерних лише для полімерних систем, що кристалізуються. Двостадійність переключення поляризації була також підтверджена недавньою публікацією [28].

Рис. 3. Схема механізму флуктуаційного руху (а), появи зародку (б) і його росту (в) у процесах переключення заряду; пакування ланцюгів PVDF у кристалічній ґратці β -фази. Пунктирна лінія - межа між доменами [21]

МЕ-композити із п'єзоелектричною полімерною матрицею

Згідно з авторами [17, 18], МЕ-композити на основі магнітострикційних наночастинок, розміщених у п'єзоелектричній полімерній матриці, дозволяють вирішити цілу низку проблем. Зазвичай у таких композитах напруження зчеплення не порушується під час експлуатації, оскільки магнітострикційний матеріал знаходиться у безпосередньому контакті і повністю оточений п'єзоелектричним матеріалом. Також МЕ-композити із полімерною матрицею можуть бути отримані традиційними низькотемпературними методами із наперед заданими механічними властивостями. У роботі [17] відмічається, що, використовуючи суміш двох ароматичних діамінів 1,3-біс-2-ціано-3-(3-амінофеноксі) феноксилбензолу (2CN) та 1,3-біс-(3-амінофеноксі) бензолу (0CN) у якості п'єзоелектричної матриці, був зафіксований п'єзоелектричний відклик 11 pCn^{-1} . Окрім цього, температура експлуатації була підвищена до $135 \text{ }^\circ\text{C}$, при цьому складова 0CN підвищувала механічні властивості, а 2CN покращувала п'єзоелектричний відклик до необхідних значень.

У свою чергу, автори [18] у якості магнітострикційної складової використовували 1-D наноструктури у вигляді Fe стержнів, а полімерна п'єзоелектрична матриця складалась із (P(VDF-TrFE)) і співвідношенням 70/30%. Одержаний композит характеризувався МЕ-ефектом $156 \text{ мВ/см}\cdot\text{Е}$. У даному випадку використання саме 1-D наноструктур є надзвичайно ефективним рішенням, оскільки МЕ-ефект сильно залежить від характеру міжфазної межі між полімерною матрицею та феромагнітним наповнювачем. Таким чином, використання довгомірних наноструктур перед сферичними наночастинами є більш перспективним.

Висновки

На основі приведенного аналізу літературних даних можна зробити важливий висновок про перспективність розвитку галузі полімерних нанокомпозитів, здатних проявляти високий МЕ-ефект. Знання фізико-хімічних властивостей п'єзоелектричних полімерів, здатних до впорядкування та особливостей їхньої взаємодії з магнітострикційним наповнювачем різної форми, відкриває необмежені можливості дизайну майбутніх виробів традиційними низькотемпературними методами. З цієї точки зору надзвичайно перспективними представляються методи колоїдного формування полімерних суспензій нуль-мірних та одномірних функціональних матеріалів. Таким чином перед сучасним матеріалознавством ставиться необхідність вирішення комплексної багаторівневої задачі, яка полягає у необхідності стабілізації нанорозмірності, обов'язкового виявлення

особливостей взаємодії довгомірних молекул полімеру зі значно меншим за розміром дисперсним наповнювачем, врахування закономірностей їх структурування під дією зовнішньої сили (вплив електромагнітних полів і зсувних напружень), а також розробка оптимальних складів нанокомпозитів, здатних проявляти необхідний комплекс експлуатаційних властивостей.

References

1. Eerenstein W. Multiferroic and magnetoelectric materials / W. Eerenstein, N.D. Mathur, J.F. Scott // *Nature*. – 2006. – Vol. 442, No. 7104. – P. 759.
2. Martins P. Polymer-based magnetoelectric materials / P. Martins, S. Lanceros-Méndez // *Advanced Functional Materials*. – 2013. – Vol. 23, No. 27. – P. 3371-3385.
3. Fiebig M. Revival of the magnetoelectric effect / M. Fiebig // *Journal of Physics D: Applied Physics*. – 2005. – Vol. 38, No. 8. – P. R123.
4. Ma J. Recent progress in multiferroic magnetoelectric composites: from bulk to thin films / J. Ma, J. Hu, Z. Li, C.W. Nan // *Advanced Materials*. – 2011. – Vol. 23, No. 9. – P. 1062-1087.
5. Katsura H. Spin current and magnetoelectric effect in noncollinear magnets / H. Katsura, N. Nagaosa, A.V. Balatsky // *Physical review letters*. – 2005. – Vol. 95, No. 5. – P. 057205.
6. Chu Y.H. Electric-field control of local ferromagnetism using a magnetoelectric multiferroic / Y.H. Chu, L.W. Martin, M.B. Holcomb, M. Gajek, S.J. Han, Q. He, Q. Zhan // *Nature materials*. – 2008. – Vol. 7, No. 6. – P. 478.
7. Scott J.F. Applications of modern ferroelectrics / J.F. Scott // *Science*. – 2007. – Vol. 315, No. 5814. – P. 954-959.
8. Qin W. An organic approach for nanostructured multiferroics / W. Qin, B. Xu, S. Ren // *Nanoscale*. – 2015. – Vol. 7, No. 20. – P. 9122-9132.
9. Andrew J.S. Prospects for nanostructured multiferroic composite materials / J.S. Andrew, J.D. Starr, M.A.K. Budi // *Scripta Materialia*. – 2014. – Vol. 74. – P. 38-43.
10. Kulkarni A. Giant magnetoelectric effect at low frequencies in polymer-based thin film composites / A. Kulkarni, K. Meurisch, I. Teliban, R. Jahns, T. Strunskus, A. Piorra, F. Faupel // *Applied Physics Letters*. – 2014. – Vol. 104, No. 2. – P. 022904.
11. Fiebig M. The evolution of multiferroics / M. Fiebig, T. Lottermoser, D. Meier, M. Trassin // *Nature Reviews Materials*. – 2016. – Vol. 1. – P. 16046.
12. Martins P. Effect of filler dispersion and dispersion method on the piezoelectric and magnetoelectric response of CoFe₂O₄/P(VDF-TrFE) nanocomposites / P. Martins, R. Gonçalves, S. Lanceros-Mendez, A. Lasheras, J. Gutiérrez, J.M. Barandiarán // *Applied Surface Science*. – 2014. – Vol. 313. – P. 215-219.
13. Varghese J. Ferroelectric nanoparticles, wires and tubes: synthesis, characterisation and applications / J. Varghese, R.W. Whatmore, J.D. Holmes // *Journal of*

- Materials Chemistry C. – 2013. – Vol. 1, No. 15. – P. 2618-2638.
14. *Kim P.* High energy density nanocomposites based on surface-modified BaTiO₃ and a ferroelectric polymer / P. Kim, N.M. Doss, J.P. Tillotson, P.J. Hotchkiss, M.J. Pan, S.R. Marder, J.W. Perry // ACS nano. – 2009. – Vol. 3, No. 9. – P. 2581-2592.
15. *Rodríguez C.* High magnetostriction polymer-bonded Terfenol-D composites / C. Rodríguez, A. Barrio, I. Orue, J.L. Vilas, L.M. León, J.M. Barandiarán, M.F.G. Ruiz // Sensors and Actuators A: Physical. – 2008. – Vol. 142, No. 2. – P. 538-541.
16. *Kalia S.* Magnetic polymer nanocomposites for environmental and biomedical applications / S. Kalia, S. Kango, A. Kumar, Y. Haldorai, B. Kumari, R. Kumar // Colloid and Polymer Science. – 2014. – Vol. 292, No. 9. – P. 2025-2052.
17. *Maceiras A.* High-temperature polymer based magnetoelectric nanocomposites / A. Maceiras, P. Martins, R. Gonçalves, G. Botelho, E.V. Ramana, S.K. Mendiratta, L.M. León // European Polymer Journal. – 2015. – Vol. 64. – P. 224-228.
18. *Alnassar M.* Magnetolectric polymer nanocomposite for flexible electronics / M. Alnassar, A. Alfadhel, Y.P. Ivanov, J. Kosel // Journal of Applied Physics. – 2015. – Vol. 117, No. 17. – P. 17D711.
19. *Zhang Q.M.* Giant electrostriction and relaxor ferroelectric behavior in electron-irradiated poly (vinylidene fluoride-trifluoroethylene) copolymer / Q.M. Zhang, V. Bharti, X. Zhao // Science. – 1998. – Vol. 280, No. 5372. – P. 2101-2104.
20. *Kepler R.G.* Ferroelectric polymers / R.G. Kepler, R.A. Anderson // Advances in physics. – 1992. – Vol. 41 No. 1. – P. 1-57.
21. *Кочервинский В.В.* Сегнетоэлектрические свойства полимеров на основе винилиденфторида / В.В. Кочервинский // Успехи химии. – 1999. – Т. 68, № 10. – С. 904-943.
22. *Furukawa T.* Ferroelectric properties of vinylidene fluoride copolymers / T. Furukawa // Phase Transitions: A Multinational Journal. – 1989. – Vol. 18, No. 3-4. – P. 143-211.
23. *Gomes J.* Influence of the β -phase content and degree of crystallinity on the piezo-and ferroelectric properties of poly (vinylidene fluoride) / J. Gomes, J.S. Nunes, V. Sencadas, S. Lanceros-Méndez // Smart Materials and Structures. – 2010. – Vol. 19, No. 6. – P. 065010.
24. *Katsouras I.* The negative piezoelectric effect of the ferroelectric polymer poly (vinylidene fluoride) / I. Katsouras, K. Asadi, M. Li, T.B. Van Driel, K.S. Kjaer, D. Zhao, M.M. Nielsen // Nature materials. – 2016. – Vol. 15, No. EPFL-ARTICLE-212796. – P. 78.
25. *Kawai H.* The piezoelectricity of poly (vinylidene fluoride) / H. Kawai // Japanese Journal of Applied Physics. – 1969. – Vol. 8, No. 7. – P. 975.
26. *Hasegawa R.* Crystal structures of three crystalline forms of poly (vinylidene fluoride) / R. Hasegawa, Y. Takahashi, Y. Chatani, H. Tadokoro // Polymer Journal. – 1972. – Vol. 3, No. 5. – P. 600-610.
27. *Tajitsu Y.* Switching phenomena in vinylidene fluoride/trifluoroethylene copolymers near the curie point / Y. Tajitsu, T. Masuda, T. Furukawa // Japanese journal of applied physics. – 1987. – Vol. 26, No. 10R. – P. 1749.
28. *Wu Y.* Two-step polarization switching in ferroelectric polymers / Y. Wu, X. Li, A.M. Jonas, Z. Hu // Physical review letters. – 2015. – Vol. 115, No. 26. – P. 267601.