

Polymer Fe-Rh/PVDF multicaloric composite

A. A. Amirov^{†,1,2}, D. M. Yusupov^{1,2}, K. V. Sobolev¹

[†]amiroff_a@mail.ru

¹Immanuel Kant Baltic Federal University, Kaliningrad, 368014, Russia

²Institute of Physics, Dagestan Federal Research Center of RAS, Makhachkala, 367015, Russia

A technological protocol has been developed and a polymer magnetoelectric Fe-Rh/PVDF composite consisting of magnetocaloric particles of $\text{Fe}_{50}\text{Rh}_{50}$ embedded in a polymer piezoelectric matrix of polyvinylidenefluoride has been manufactured by solvent casting method. The particles of $\text{Fe}_{50}\text{Rh}_{50}$ used for the composite fabrication were obtained from an ingot of the same composition by mechanical filing. The average size of the $\text{Fe}_{50}\text{Rh}_{50}$ particles fabricated by the mechanical treatment was about 50 μm . X-ray diffraction analysis demonstrates the presence of an electroactive β -phase of polyvinylidenefluoride and an ordered B2 phase corresponding to a crystal structure with a base-centered crystal lattice of $\text{Fe}_{50}\text{Rh}_{50}$, which can exhibit magnetoelectric and multicaloric effects. It was shown that the temperature of the transition from the antiferromagnetic to the ferromagnetic state for $\text{Fe}_{50}\text{Rh}_{50}$ microparticles is shifted towards higher temperatures of about 500 K as a result of the mechanical action in the process of obtaining Fe-Rh particles, and in the region of about 670 K, a transition from the ferromagnetic state to the paramagnetic one was observed. It has been demonstrated that annealing of the $\text{Fe}_{50}\text{Rh}_{50}$ particles at a temperature of 1000°C for 20 minutes is able to recover the magnetic properties close to the bulk sample with a same composition. It should be noted that the annealing in this protocol does not completely eliminate the content of the disordered phase corresponding to the crystal structure with a face-centered cubic lattice, to the ordered structure with base-centered lattice that is seen from the data of magnetic and X-ray diffraction measurements. For the Fe-Rh/PVDF composite, a wide magnetic phase transition of at about 387 K (AFM-FM) in the heating mode and at approximately 364 K (FM-AFM) in the cooling mode was observed, which coincides with the results of magnetic measurements obtained for the heat-treated $\text{Fe}_{50}\text{Rh}_{50}$ particles. The proposed method can be used for the design of new composite magnetoelectric composites with caloric effects.

Keywords: Fe-Rh alloys, magnetic phase transitions, magnetoelectric composites, polymer magnetoelectric composites, multicalorics, multiferroics.

УДК: 537.9

Полимерный мультикалорический композит Fe-Rh/PVDF

Амиров А. А.^{†,1,2}, Юсупов Д. М.^{1,2}, Соболев К. В.¹

¹Балтийский федеральный университет И. Канта, Калининград, 368014, Россия

²Институт физики им. Х. И. Амирханова Дагестанского федерального исследовательского центра РАН, Махачкала, 367015, Россия

Разработан технологический протокол и изготовлен методом растворения полимерный магнитоэлектрический композит Fe-Rh/PVDF типа связности 0–3, состоящий из микрочастиц магнитокалорического сплава $\text{Fe}_{50}\text{Rh}_{50}$, распределенных в полимерной пьезоэлектрической матрице поливинилденфторида. Частицы $\text{Fe}_{50}\text{Rh}_{50}$ использованные для изготовления композита были получены из заготовки соответствующего состава механическим способом. Средний размер частиц $\text{Fe}_{50}\text{Rh}_{50}$ полученных в результате механической обработки составил 50 мкм. Рентгеноструктурный анализ полученного композита Fe-Rh/PVDF подтвердил наличие электроактивной β - фазы поливинилденфторида и упорядоченной B2 фазы, соответствующей кристаллической структуре с объемноцентрированной кристаллической решеткой $\text{Fe}_{50}\text{Rh}_{50}$, при которых могут наблюдаться магнитоэлектрические и мультикалорические эффекты. Обнаружено, что температура перехода из антиферромагнитного состояния в ферромагнитное для частиц $\text{Fe}_{50}\text{Rh}_{50}$ смещается в сторону высоких температур в область ≈ 500 K в результате механического воздействия в процессе получения порошка $\text{Fe}_{50}\text{Rh}_{50}$, а в области ≈ 670 K наблюдается переход из ферромагнитного состояния в парамагнитное. Было продемонстрировано, что отжиг порошка $\text{Fe}_{50}\text{Rh}_{50}$ при температуре $\approx 1000^\circ\text{C}$ в течение 20 минут способен восстановить магнитные свойства близкие к объемному образцу аналогичного состава. Следует отметить, что отжиг

при таком протоколе не позволяет полностью перевести разупорядоченную фазу, соответствующую кристаллической структуре с гранецентрированной кубической решеткой в упорядоченное состояние с объемноцентрированной кристаллической решёткой, что видно из данных магнитных и рентгеноструктурных измерений. Для композита Fe-Rh/PVDF наблюдается широкий магнитный фазовый переход ≈ 387 К (АФМ-ФМ) в процессе нагрева и ≈ 364 К (ФМ-АФМ) в процессе охлаждения, который совпадает с результатами магнитных измерений, полученных для частиц $\text{Fe}_{50}\text{Rh}_{50}$, прошедших термообработку. Предложенный метод может быть использован для дизайна новых композитных магнитоэлектрических композитов с калорическими эффектами.

Ключевые слова: сплавы Fe-Rh, магнитные фазовые переходы, магнитоэлектрические композиты, полимерные магнитоэлектрические композиты, мультикалорики, мультиферроики.

1. Введение

На сегодняшний день достаточно активно исследуется класс материалов, у которых физические свойства одной природы (температура, размеры, плотность и др.) значительно меняются под действием внешних сил (электрическое поле, магнитное поле, свет, давление и т.д.) совершенно другой природы. Эти материалы известны как «умные» и находятся в постоянном фокусе исследований, благодаря широким перспективам их практического применения [1]. Кроме того, ведется постоянный поиск материалов с новыми «умными» свойствами и эффектами. Одними из таких объектов являются мультикалорики — материалы, демонстрирующие сосуществование известных калорических эффектов различной природы [2]. В частности, в случае мультикалориков с парными магнитокалорическими (МКЭ) и электрокалорическими (ЭКЭ) эффектами, результатом взаимодействия магнитной и электрической подсистем может быть магнитоэлектрический (МЭ) эффект, который характерен для известного класса «умных» материалов — мультиферроиков. Материалами, демонстрирующими мультикалорические эффекты, могут быть как «природные» мультиферроики, так и магнитоэлектрические композиты различного типа связности.

Сравнительно недавно было предложено использовать полимерные композиты — мультикалорики, которые помимо калорических эффектов, еще демонстрируют и магнитоэлектрический эффект, как результат взаимодействия магнитной и сегнетоэлектрической компонент [3]. Для получения таких материалов как правило, используются аналогичные технологические подходы и классификация по типу компоновки, применяемые для композитных МЭ материалов: смесевые (тип связности 0-3), слоистые (тип связности 2-2), цилиндрические (тип связности 1-3) [4].

Таким образом, для мультиферроиков-композитов с комбинированными калорическими и МЭ эффектами конечным полезным «умным» свойством могут быть:

1. Адиабатическое изменение температуры под действием магнитного (электрического) поля в результате МКЭ (ЭКЭ).

2. Индуцирование электрического напряжения в результате приложения магнитного поля и, наоборот, изменение намагниченности под действием электрического поля (прямой и обратный МЭ эффект).

В настоящее время предложенные подходы по получению мультикалорических композитов различного

типа связности (0-3, 2-2, 1-3) активно реализовываются и зависят от конкретных решаемых практических задач [5-9].

Целью настоящей работы являлось разработка технологических основ получения полимерных мультикалорических композитов типа связности 0-3 с использованием частиц магнитокалорических материалов (МКМ). Существуют различные методы получения магнитокалорических частиц в микро (нано) масштабе. Механические способы получения, основанные на шаровом помоле (ball milling) являются одними из простых и доступных для получения частиц МКМ. Недостатком этого метода является деградация магнитокалорических свойства в результате механического воздействия в процессе помола. Для получения магнитокалорических частиц в качестве магнитной компоненты композита были рассмотрены сплавы $\text{Fe}_{1-x}\text{Rh}_x$ (Fe-Rh) с концентрацией x близкой к эквивалентной, которые имеют кристаллическую структуру B2 с объемноцентрированной кристаллической (ОЦК) решеткой (тип CsCl) и демонстрируют рекордные значения МКЭ в области комнатных температур [10]. В качестве полимерной матрицы был рассмотрен поливинилденфторид (PVDF) — один из наиболее распространенных полимеров с выраженными пьезоэлектрическими свойствами и электрокалорическим эффектом [11].

2. Материалы и методы исследования

Полимерный композит Fe-Rh/PVDF был изготовлен из частиц магнитокалорического сплава $\text{Fe}_{50}\text{Rh}_{50}$ и пьезоэлектрического полимера поливинилденфторида (PVDF) методом растворения (solvent casting) на основе протокола приведённого в работе [12]. Заготовка сплава $\text{Fe}_{50}\text{Rh}_{50}$, использованная для изготовления магнитокалорических частиц, была получена методом дуговой плавки из чистых порошков элементов родия Rh (99.9%) и железа Fe (99.98%) в атмосфере гелия (0.013 Па). После плавки слиток был подвергнут механической очистке и химическому травлению с использованием «царской водки» для удаления шлаков с поверхности образца. Затем для снятия механических напряжений, возникающих в результате охлаждения после плавки и получения лучшей гомогенности сплава слиток, отжигался при температуре 1000°C в течение недели в кварцевой ампуле под вакуумом. Финальный образец для изготовления порошка был вырезан в форме параллелепипеда размерами 4×4×2 мм. Частицы

$\text{Fe}_{50}\text{Rh}_{50}$ были изготовлены из полученной заготовки соответствующего состава механическим способом. Для изучения влияния условий термообработки на магнитные свойства частицы $\text{Fe}_{50}\text{Rh}_{50}$ отжигались в кварцевой ампуле в атмосфере аргона (~ 1 Па) при выбранных температурах. Частицы были изучены с помощью методов оптической микроскопии и средний размер полученных частиц составил ~ 50 мкм.

Технологический протокол получения полимерных композитов Fe-Rh/PVDF состоял из 5 последующих этапов.

1. Подготовка базового раствора (Рис. 1a). Порошок полимера PVDF был разведен в диметилформамиде (DMF), который выполнял роль растворителя в массовом соотношении 1:10. Полное растворение порошка PVDF и получение гомогенного раствора было достигнуто при использовании ультразвуковой ванны в течение 45 мин с температурой подогрева около 40°C .

2. Добавление наполнителя (Рис. 1b). В подготовленный раствор PVDF были добавлены частицы $\text{Fe}_{50}\text{Rh}_{50}$ и перемешаны в течение времени не менее 60 мин с использованием ультразвуковой ванны.

3. Смешивание (Рис. 1c). Полученный раствор PVDF с добавками частиц $\text{Fe}_{50}\text{Rh}_{50}$ повторно был перемешан перед финальной заливкой с использованием лабораторного смесителя (тип Vortex).

4. Заливка финального раствора (Рис. 1d). Финальный раствор был нанесен на стеклянную подложку и выровнен с помощью специального лезвия (blade) для получения однородного слоя.

5. Сушка (Рис. 1e). На конечном этапе композит Fe-Rh/PVDF был получен путем выпаривания растворителя, для чего подготовленный на стеклянной подложке раствор помещался в сухожаровой шкаф

и сушился при постоянной температуре 85°C в течение 30 минут. Расчетная массовая доля микрочастиц $\text{Fe}_{50}\text{Rh}_{50}$ составила 18% от общей массы композита. Полученный композит был снят со стеклянной подложки, промыт в дистиллированной воде и высушен повторно при 40°C . Из полученного образца для дальнейших исследований был вырезан квадратный кусок размерами 10 на 10 мм. Толщина образца составила около 150 мкм.

Анализ микроструктуры был выполнен с помощью сканирующего электронного микроскопа JEOL JSM-6510. Элементный анализ сплава выполненный с помощью метода энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии подтвердил соотношение концентраций Fe и Rh, соответствующий эквиатомному $\text{Fe}_{50}\text{Rh}_{50}$. Структура полученного образца была исследована методом рентгеноструктурного анализа с помощью дифрактометра D8 DISCOVER (Bruker) с использованием $\text{Cu}_{K\alpha}$ -излучения. Изображения морфологической структуры поверхности образца были получены методом атомно-силовой микроскопии при помощи микроскопа SmartSPM (AIST-NT, Россия). Изображения были получены в полуконтактном режиме работы с использованием зондов длиной 225 мкм, совершающих колебания с амплитудой 50 нм. Сканирование проводилось по площади размером 90 на 90 мкм с разрешением 1000 на 1000 точек, скорость сканирования составляла 1.42 с на линию. Полученные изображения были обработаны при помощи программного обеспечения Gwyddion версии 2.49 с целью устранения аппаратных дефектов. Магнитные свойства были исследованы методами вибрационной магнитометрии с использованием магнитометров PPMS (Quantum Design) и LakeShore (7400 System). Скорость изменения температуры при магнитных измерениях не превышала ≈ 2 К/мин.

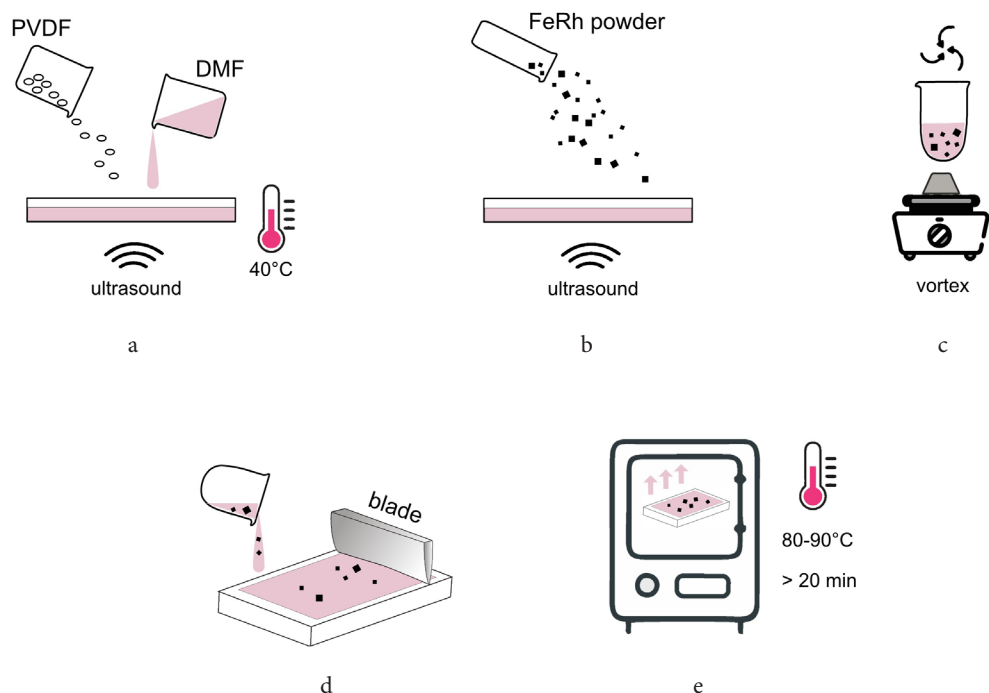


Рис. 1. (Color online) Технологическая схема получения полимерного композита Fe-Rh/PVDF.

Fig. 1. (Color online) Schematic representation of Fe-Rh/PVDF polymer composite fabrication.

3. Результаты и обсуждение

На Рис. 2а представлена дифрактограмма образца Fe-Rh/PVDF снятого при комнатной температуре. Анализ пиков, соответствующих PVDF показывает, преобладание моноклинной кристаллической α фазы с тремя пиками интенсивности при 18.3° , 20.0° 25.8° , соответствующих $[020]$, $[110]$ $[021]$ направлениям. Кроме того, также наблюдается характерный дифракционный пик при 20.6° электроактивной β фазы, которая частично перекрывается пиком α -фазы. Анализ пиков интенсивности для Fe-Rh показывает преобладание упорядоченной фазы B2, соответствующей кристаллической структуре с ОЦК решеткой (bcc). Также, присутствуют пики, которые относятся к фазе с гранцентрированной кубической (ГЦК) решеткой (fcc).

На Рис. 2б приведено изображение морфологической структуры поверхности образца, полученного методом атомно-силовой микроскопии. Наблюдаемая морфология поверхности характерна для полимерных композитов на основе PVDF. На поверхности заметны неоднородности, связанные с образованием пор в результате выпаривания растворителя в процессе сушки композита и его неравномерным высыханием.

На Рис. 3 приведены температурные зависимости приведенной M/M_{\max} намагниченности в магнитном поле 1 Т исходного порошка $\text{Fe}_{50}\text{Rh}_{50}$ и композита Fe-Rh/PVDF, изготовленного с использованием термообработанного порошка $\text{Fe}_{50}\text{Rh}_{50}$. Как видно, в результате механического воздействия в процессе получения порошка Fe-Rh, температура АФМ-ФМ перехода сдвигается в сторону высоких температур ≈ 500 К, а в области ≈ 670 К наблюдается переход из ферромагнитного состояния в парамагнитное (Рис. 3, кривая 1). Известно, что одной из основных проблем получения порошков Fe-Rh механическими способами является переход в разупорядоченную ГЦК фазу в процессе обработки. В работах [13,14] была изучена эволюция структурного состояния в порошках Fe-Rh в зависимости от условий механической и термической обработки. Так, например,

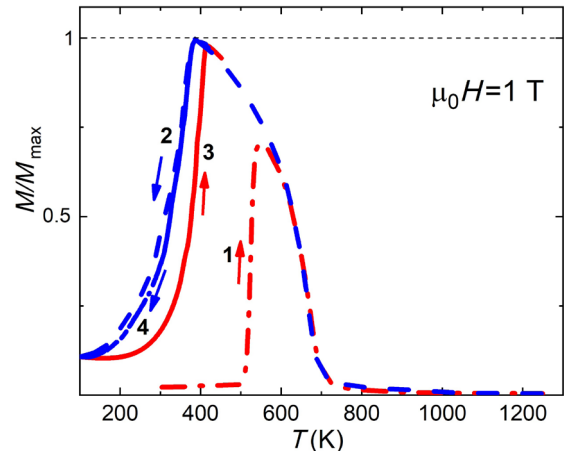


Рис. 3. (Color online) Температурные зависимости нормализованной M/M_{\max} намагниченности исходного порошка $\text{Fe}_{50}\text{Rh}_{50}$ (кривые 1 и 2) и полимерного композита Fe-Rh/PVDF (кривые 3 и 4) изготовленного из термообработанного порошка $\text{Fe}_{50}\text{Rh}_{50}$ в магнитном поле 1 Т.

Fig. 3. (Color online) Temperature dependence of normalized magnetization M/M_{\max} at 1 T magnetic field for as-cast $\text{Fe}_{50}\text{Rh}_{50}$ microparticles (curves 1 and 2) and Fe-Rh/PVDF composite (curves 3 and 4 prepared with using $\text{Fe}_{50}\text{Rh}_{50}$ microparticles after heat treatment).

в работе [14], было показано что механический помол в течение 90 минут приводит к полному переходу структуры частиц Fe-Rh из упорядоченного ОЦК состояния в разупорядоченное ГЦК. Согласно данным работы [13] отжиг при температуре 700 К позволяет восстановить порошок в упорядоченную ОЦК фазу. В нашем случае, как видно из Рис. 3 медленный нагрев до $\approx 1000^\circ\text{C}$ с кратковременной выдержкой (≈ 20 мин.) в верхней точке позволяет восстановить ФМ-АФМ переход в области ≈ 360 К характерной для объемного сплава $\text{Fe}_{50}\text{Rh}_{50}$ (Рис. 3, кривая 2) Как видно, небольшое время выдержки при отжиге достаточно для восстановления структуры порошка в исходное состояние вследствие малой интенсивности и времени меха-

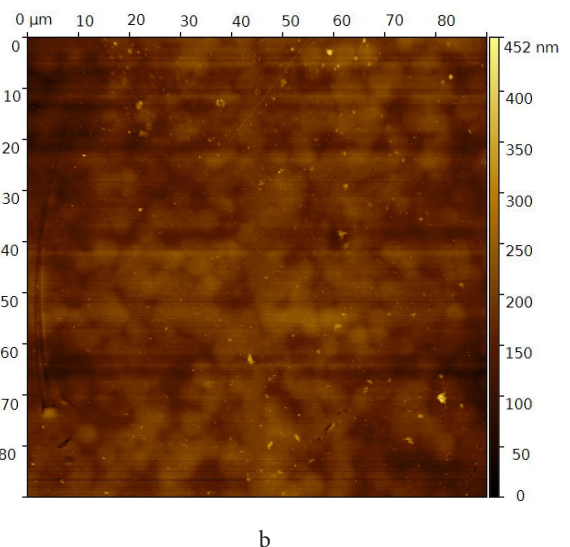
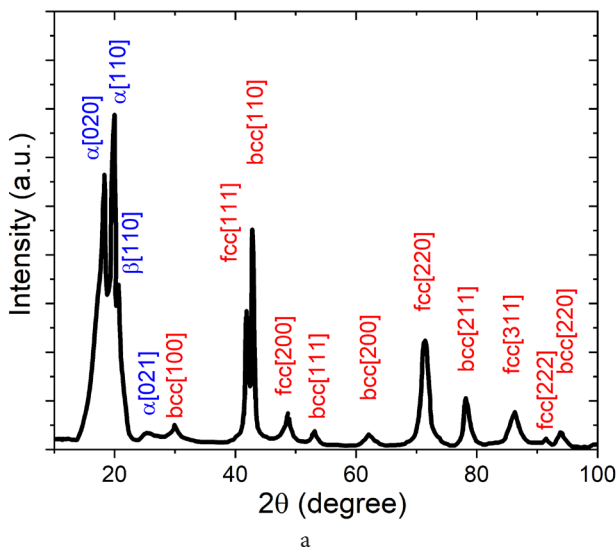


Рис. 2. (Color online) Дифрактограмма (а) и АСМ изображение (б) поверхности образца Fe-Rh/PVDF при комнатной температуре.

Fig. 2. (Color online) XRD patterns (a) and AFM image (b) of Fe-Rh/PVDF at room temperature.

нического воздействия в результате которого не происходит полного ОЦК→ГЦК структурного превращения, в отличие шарового помола, использованного в работе [14]. Для изготовления полимерного композита Fe-Rh/PVDF был использован порошок прошедший такую термообработку –отжиг при 1000°C в течение 20 мин. Как видно из Рис. 3 (кривые 3 и 4) для композита Fe-Rh/PVDF наблюдается широкий магнитный фазовый переход, который имеет диапазон от ≈ 387 К (АФМ-ФМ, при нагреве) до ≈ 364 К (ФМ-АФМ, при охлаждении) с шириной температурного гистерезиса ≈ 23 К. Стоит отметить, что отжиг при выбранном протоколе не приводит к полному переходу примесной ГЦК фазы в упорядоченную ОЦК, что подтверждается результатами магнитных и рентгеноструктурных измерений.

Для МЭ композитов характерно влияние механической связи между магнитной и сегнетоэлектрической компонентами на параметры магнитного перехода. В частности, для МЭ композитов на основе Fe-Rh с монокристаллической или керамической сегнетоэлектрической компонентой (например, пленочные композиты Fe-Rh/BaTiO₃) характерно изменение температуры магнитного перехода и ширины гистерезиса [9,15]. Механическое воздействие в этом случае управляется электрическим напряжением, приложенным к подложке в результате обратного пьезоэлектрического эффекта. В случае полимерных композитов такого поведения не наблюдается [3]. Полимерная матрица механически более податлива, модуль Юнга PVDF равен $E_{\text{PVDF}}=2.17$ ГПа, что существенно меньше соответствующего параметра для Fe-Rh $E_{\text{Fe-Rh}}=40-250$ ГПа (в области АФМ-ФМ перехода для закаленного образца Fe₄₉Rh₅₁ [16,17]). Таким образом, матрица PVDF не оказывает заметного воздействия на магнитные свойства частиц Fe-Rh распределенных по ее объему, что видно из температурных зависимостей намагниченности для композита Fe-Rh/PVDF

В заключении отметим, что была предложена методика и отработан технологический протокол получения полимерных магнитоэлектрических композитов типа связности 0-3 на основе микрочастиц с магнитокалорического материала Fe-Rh. Показано, что микропорошок Fe₅₀Rh₅₀ полученный механическим способом восстанавливает магнитные свойства близкие к исходному объемному при отжиге $\approx 1000^\circ\text{C}$ в течение 20 минут. Предложенные подходы могут быть использованы для получения новых композитных структур с комбинированными магнитокалорическими и магнитоэлектрическими свойствами.

Благодарности/Acknowledgements. Работа выполнена при поддержке Российского Научного Фонда (проект №18-79-10176). Авторы выражают благодарность Ph.D. Ольге Шулешиной (IFW Dresden) и Ph.D. А. Чирковой (Materials Science, Technische Universität Darmstadt) за помощь в организации и выполнении экспериментов. Обсуждение результатов было выполнено благодаря программе мобильности в рамках проекта повышения конкурентоспособности «5–100» при Балтийском

федеральном университете им И. Канта. / This work was supported by the Russian Science Foundation (№18-79-10176). The authors are grateful to Dr. O. Shuleshova (IFW Dresden) and Dr. A. Chirkova (Materials Science, Technische Universität Darmstadt) for help in organizing and performing the experiments. The discussion of results has been made possible through the mobility grant provided by the 5 top 100 Russian Academic Excellence Project at the Immanuel Kant Baltic Federal University.

Литература/References

1. M. Schwartz. Encyclopedia of smart materials. Wiley Online Library (2003). [Crossref](#)
2. E. Stern-Taulats, T. Castán, L. Mañosa, A. Planes, N. D. Mathur, X. Moya. MRS Bull. 43, 295 (2018). [Crossref](#)
3. V.M. Andrade, A. Amirov, D. Yusupov, B. Pimentel, N. Barroca, A.L. Pires, J.H. Belo, A.M. Pereira, M. A. Valente, J. P. Araújo, M.S. Reis. Sci. Rep. 9, 18308 (2019). [Crossref](#)
4. C.-W. Nan, M.I. Bichurin, S. Dong, D. Viehland, G. Srinivasan. J. Appl. Phys. 103, 31101 (2008). [Crossref](#)
5. A. A. Amirov, V. V. Rodionov, I. A. Starkov, A. S. Starkov, A. M. Aliev. J. Magn. Magn. Mater. 470, 77 (2019). [Crossref](#)
6. A. A. Amirov, D. M. Yusupov, A. M. Mukhuchev, A. Zhukov, V. Zhukova, V. V. Rodionova, A. M. Aliev. J. Magn. Magn. Mater. 510, 166884 (2020). [Crossref](#)
7. I. Starkov, A. Amirov, L. Khanov, A. Starkov. Ferroelectrics. 569, 222 (2020). [Crossref](#)
8. A. A. Amirov, A. S. Starkov, I. A. Starkov, A. P. Kamantsev, V. V. Rodionov. Lett. Mater. 8 (3), 353 (2018). (in Russian) [А. Амиров, А. С. Старков, И. А. Старков, А. П. Каманцев, В. В. Родионов. Письма о материалах. 8 (3), 353 (2018).] [Crossref](#)
9. Y. Liu, L. C. Phillips, R. Mattana, M. Bibes, A. Barthélémy, B. Dkhil. Nat. Commun. 7, 11614 (2016). [Crossref](#)
10. A. Chirkova, K. P. Skokov, L. Schultz, N. V. Baranov, O. Gutfleisch, T. G. Woodcock. Acta Mater. 106, 15 (2016). [Crossref](#)
11. X. Li, S.-G. Lu, X. Qian, M. Lin, Q. M. Zhang. Electrocaloric Polymers. In: Electrocaloric Materials. Engineering Materials (ed. by T. Correia, Q. Zhang), vol. 34. Springer, Berlin, Heidelberg (2014) pp. 107-124. [Crossref](#)
12. C. Ribeiro, C. M. Costa, D. M. Correia, J. Nunes-Pereira, J. Oliveira, P. Martins, R. Gonçalves, V. F. Cardoso, S. Lanceros-Méndez. Nat. Protoc. 13, 681 (2018). [Crossref](#)
13. J. M. Lommel, J. S. Kouvel. J. Appl. Phys. 38, 1263 (1967). [Crossref](#)
14. E. Navarro, A. R. Yavari, A. Hernando. Nanostructured Mater. 11, 81 (1999). [Crossref](#)
15. Q. B. Hu, J. Li, C. C. Wang, Z. J. Zhou, Q. Q. Cao, T. J. Zhou, D. H. Wang, Y. W. Du. Appl. Phys. Lett. 110, 1 (2017). [Crossref](#)
16. H. S. Kim, D. W. Lee, D. H. Kim, D. S. Kong, J. Choi, M. Lee, G. Murillo, J. H. Jung. Nanomaterials. 8 (10), 777 (2018). [Crossref](#)
17. S. A. Nikitin, M. P. Annaorazov, V. Y. Bodriakov, A. L. Tyurin. Phys. Lett. A. 176, 275 (1993). [Crossref](#)