

Федеральное Государственное Автономное Образовательное Учреждение
Высшего Образования «Балтийский Федеральный Университет имени
Иммануила Канта»
Образовательно-научный кластер «Институт высоких технологий»

На правах рукописи

Игнатов Артём Артурович

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ
ПРЯМОГО МАГНИТОЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ЭФФЕКТА В КОМПОЗИТНЫХ
ПОЛИМЕРНЫХ МУЛЬТИФЕРРОИДНЫХ ПЛЕНКАХ

1.3.8 – «Физика конденсированного состояния»

Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-
математических наук

Научный руководитель: к.ф.-м.н. Родионова Валерия Викторовна

Калининград – 2026

Оглавление

Перечень условных обозначений и сокращений	5
Введение.....	6
Глава 1. Особенности прямого магнитоэлектрического эффекта в композитных мультиферроиках	20
1.1. Мультиферроики	20
1.2. Теоретическое обоснование и методы моделирования прямого магнитоэлектрического эффекта в мультиферроиках	22
1.3. Экспериментальные методы исследования прямого магнитоэлектрического эффекта в мультиферроиках	26
1.4. Современное состояние исследований свойств мультиферроидных пленок	28
1.5. Современные практические приложения мультиферроидных пленок.....	30
1.6. Заключение к обзору литературы.....	34
Глава 2. Описание исследуемых образцов и методик исследования...	36
2.1. Теоретическая модель для построения компьютерного эксперимента расчета МЭ отклика полимерного композита.....	36
2.2. Экспериментальные методы исследования и улучшения МЭ отклика полимерных композитов	38
2.2.1. Изготовление полимерных магнитоэлектрических композитов ПВДФ с магнитными наночастицами	38
2.2.2. Методы исследования структурных свойств композитов.....	40
2.2.3. Метод исследования магнитных свойств с помощью вибрационной магнитометрии.....	42
2.2.4. Методика электрической поляризации композитных пленок .	43

2.2.5. Методика измерения величины пьезоэлектрического коэффициента d_{33}	47
2.2.6. Методика измерения величины продольного магнитоэлектрического коэффициента	48
Глава 3. Теоретические методы исследования прямого магнитоэлектрического отклика мультиферроидных пленок на основе ПВДФ	50
3.1. Теоретическое описание мультиферроидной композитной пленки типа 003	51
3.1.1. Основные уравнения	51
3.2. Построение компьютерного эксперимента	58
3.3. Исследование влияния параметров мультиферроидной пленки на прямой магнитоэлектрический отклик	60
3.3.1. Модуль Юнга матрицы	60
3.3.2. Межчастичное расстояние	62
3.3.3. Ориентация оси спонтанной электрической поляризации мультиферроидной пленки	66
3.4. Основные результаты и выводы	70
Глава 4. Экспериментальные методы исследования прямого магнитоэлектрического отклика мультиферроидных пленок на основе ПВДФ	72
4.1. Роль сегнетоэлектрической фазы в магнитоэлектрическом эффекте	73
4.1.1. Поляризация и измерение d_{33} композитов на основе ПВДФ	73
4.2. Роль магнитной фазы в магнитоэлектрическом эффекте: магнитострикция и «магнитодеформация»	78

4.2.1. Исследование магнитных свойств наночастиц и композитов на их основе	79
4.3. Основные результаты и выводы	89
Заключение	90
Список использованных источников	92
Приложение 1. Основная часть кода, решающая задачу поиска минимума энергии системы для компьютерного эксперимента по расчету магнитоэлектрического отклика для полимерной пленки ПВДФ с внедренными наночастицами кобальтового феррита	105
Благодарности	107

Перечень условных обозначений и сокращений

МЭ	—	магнитоэлектрик
МЭ-эффект	—	магнитоэлектрический эффект
ДМСО	—	диметилсульфоксид
ДМФ	—	диметилформамид
RVE	—	Representative Volume Element
ПВДФ	—	поливинилиденфторид
ТрФЭ	—	трифторэтилен
CFO	—	феррит кобальта, CoFe_2O_4
SFO	—	гексаферрит стронция $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$
BTO	—	титанат бария BaTiO_3
ММСК	—	Мультипотентные мезенхимальные стромальные клетки
МСК	—	Мезенхимальные стволовые клетки МСК
ВСМ	—	Вибрационный магнитометр
СЭМ	—	сканирующая электронная микроскопия

Введение

Магнитоэлектрические (МЭ) материалы представляют собой класс мультиферроиков, в которых существует взаимосвязь между магнитными и электрическими свойствами. Эти материалы способны к двунаправленному преобразованию магнитных и электрических сигналов через механические напряжения в качестве посредников [1–7]. Прямой магнитоэлектрический эффект (ME_H) заключается в возникновении электрической поляризации под действием магнитного поля, в то время как обратный эффект проявляется в изменении намагниченности при приложении электрического поля.

Композитные магнитоэлектрические материалы превосходят однофазные мультиферроики по величине МЭ-эффекта на несколько порядков благодаря сильной механической связи между ферроэлектрической и ферромагнитной фазами [8,9]. Это делает их перспективными для широкого спектра применений, включая датчики магнитных и электрических полей [10–12], актуаторы, устройства сбора энергии [1], биомедицинские приложения [9,13].

Одним из наиболее успешных современных направлений является создание композитов на основе пьезоэлектрических полимерных матриц с гранулированными ферромагнетиками или ферритами [14]. Наиболее популярными матрицами являются поливинилиденфторид (ПВДФ) и его сополимер с трифторэтиленом (ТрФЭ), пьезоэлектрические свойства которых тем выше, чем больше содержание β -фазы [15–18]. Важными преимуществами полимерных композитов являются простота изготовления, гибкость, легкость обработки [19,20], а также биосовместимость [13], что открывает возможности их применения в биомедицинских технологиях.

Особый интерес представляет применение МЭ-композитов в тканевой инженерии для создания управляемых магнитным полем структур (умных скаффолдов), способных размещать и культивировать как *in vitro*, так и *in vivo* отдельные клетки и их колонии [21,22]. Эти скаффолды работают как

суррогатные внеклеточные матрицы, на которые высеваются стволовые клетки для дальнейшего развития. Варьированием приложенного магнитного поля, которое индуцирует общие и/или внутренние деформации МЭ-скаффолда, можно электрически поляризовать его желаемым образом, тем самым способствуя адсорбции/дифференциации/пролиферации клеток по заданному пути [15].

Присутствие ферромагнитной фазы играет ключевую роль, поскольку магнитное поле, благодаря крайне низкой магнитной восприимчивости природных и искусственных материалов, воспринимается исключительно магнитным компонентом МЭ-пленки на расстоянии и независимо от наличия какого-либо органического вещества (ткани, кожи и т.д.) между ними [23].

Последовательность взаимодействий в композитном МЭ-материале типа 0-0-3 (003), приводящая к необходимому результату, следующая: внешнее магнитное поле воздействует на ферромагнитные частицы и заставляет их двигаться/вращаться внутри полимерной матрицы. Вследствие этого внутри пленки индуцируются локальные деформации и, таким образом, внутренние механические напряжения. Эти напряжения действуют на пьезоэлектрические частицы, которые становятся источниками генерации электрической поляризации [23].

Несмотря на то, что значение МЭ-эффекта в полимерных композитах ниже, чем в керамиках, следует отметить, что полимерные композиты обладают рядом преимуществ: простота и скорость изготовления-синтеза, наличие гибкости материала и возможность изготовления различных сложных форм композитов, легкость и простота обработки готового композита [24]. Помимо этого, полимерные композиты демонстрируют свойства биосовместимости с клеточными культурами, соответственно могут применяться в биомедицинских приложениях, где необходимо использовать МЭ-эффект. Например, для создания поверхностей для культивирования нейрональных стволовых клеток и контроля направления их роста, на таких полимерных поверхностях создается контролируемый электрический заряд

путем приложения внешнего магнитного поля, которое вызывает механические напряжения внутри матрицы за счет движения частиц, тем самым провоцируя сегнетоэлектрический эффект полимерной основы [15,25].

При производстве мультиферроидных композитов на основе полимера с магнитными включениями необходимо учитывать ряд факторов: тип, размер и концентрацию включений, механические свойства фаз композита и другие параметры [26,27]. Ввиду большого числа степеней свободы подобных сложных многокомпонентных сред, в настоящее время компьютерное моделирование является лучшим подходом для расчета свойств таких систем [28].

Одним из основных направлений повышения эффективности МЭ-материалов является поиск новых композитных структур, в которых преобразование происходит через прямой контакт между гранулированными фазами — магнитострикционной и пьезоэлектрической — и организовано наилучшим образом [28,29]. Другим успешным современным направлением является введение гранулированных ферромагнетиков/ферритов в пьезоэлектрические полимерные матрицы, где частицы полностью окружены полимером, чтобы последний в полной мере испытывал механическое напряжение, генерируемое магнитострикцией [25,28].

Ключевую роль играет изучение того, как взаимодействуют магнитная и электрическая фазы — это открывает путь к целенаправленному управлению характеристиками композитных материалов в микро- и наномасштабе [25,28]. Возникновение МЭ-эффекта в полимерных мультиферроидных композитах в первую очередь обусловлено двумя факторами: во-первых, магнитострикцией (изменением формы магнитных частиц в магнитном поле), и, во-вторых, их поворотом внутри полимерной матрицы под влиянием внешнего магнитного момента, что приводит к магнитодеформации [30]. Магнитный момент, побуждающий частицы к вращению, присущ как магнитомягким (например, Terfenol), так и магнитотвердым (например, CoFe_2O_4) частицам. Это означает, что эффект магнитодеформации неизбежно присутствует в любом МЭ-

материале, как только его ферромагнитные частицы обладают магнитной анизотропией [14].

Дополнительным способом повышения МЭ-эффекта является улучшение механической связи между наполнителем и матрицей, что может быть достигнуто путем упаковки частиц внутри матрицы или увеличения межмолекулярных взаимодействий путем выбора соответствующего покрытия [31]. Покрытие магнитных частиц органическими кислотами, такими как олеиновая и лимонная кислоты, является перспективным подходом для модификации поверхности наночастиц феррита кобальта. Использование лимонной кислоты помогает увеличить плотность упаковки частиц в матрице, что положительно влияет на механическую связь и, следовательно, на эффективность передачи деформации между фазами. Олеиновая кислота, в свою очередь, благодаря своей длинной углеводородной цепи, может дополнительно снизить поверхностное натяжение, улучшая распределение частиц в полимерной матрице и обеспечивая более равномерное распределение нагрузок [31].

Таким образом, актуальность исследования магнитоэлектрического эффекта в композитных полимерных пленках обусловлена как фундаментальной значимостью понимания физических механизмов взаимодействия магнитной и пьезоэлектрической фаз, так и широкими перспективами практического применения этих материалов в современных технологиях, включая биомедицину, сенсорику и энергетику.

Исследования магнитоэлектрических композитных материалов активно ведутся в течение последних двух десятилетий. Значительный вклад в развитие теории и практики МЭ-композитов внесли ряд работ, посвященных исследованию именно полимерных пленочных материалов для приложений техники и биомедицины С.-W. Nan, M. I. Bichurin, G. Srinivasan и других исследователей [1,2,4].

Для высокомоощных МЭ-устройств оптимум часто достигается путем склеивания монолитных слоев соответствующих фаз [14].

Магнитоэлектрические преобразователи такого типа обычно проектируются как колебательные системы, такие как кантилеверы, мембраны и т.д. [5,6]. Магнитоэлектрическая эффективность этих устройств зависит от частоты приложенного переменного поля и является наилучшей либо на одной резонансной частоте, либо, в зависимости от конструкции, на дискретном наборе таких частот.

Полимерные МЭ-композиты на основе ПВДФ и его сополимеров интенсивно изучаются в последние годы [9,32–34]. Показано, что пьезоэлектрическая способность этих полимеров тем выше, чем больше содержание β -фазы, количество которой преднамеренно увеличивается, например, механической предварительной обработкой [17].

В качестве магнитной фазы наиболее часто применяются наночастицы феррита кобальта (CoFe_2O_4). Данный выбор магнитного наполнителя обусловлен достаточно большим значением намагниченности насыщения, коэффициентом магнитокристаллической анизотропии и большим значением коэффициента магнитострикции (~ 220 ppm) наночастиц феррита кобальта [9,30]. Еще одним перспективным магнитным наполнителем являются наночастицы гексаферрита стронция $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$, которые также обладают высокой константой магнитокристаллической анизотропии ($\sim 3,5 \cdot 10^5$ Дж/м³) [30].

Теоретическое описание МЭ-композитов развивается в нескольких направлениях. Макроскопические (например, эффективной среды) подходы, безусловно, полезны, если проблема повышения магнитоэлектрического эффекта рассматривается в основном с точки зрения выбора значений материальных параметров ингредиентов [14]. С другой стороны, детали как пространственной, так и угловой внутренней структуры композита выходят далеко за рамки феноменологии. Численное моделирование, очевидно, предоставляет наиболее удобный способ понять и проанализировать этот аспект поведения композита [14].

Для исследования полимерных мультиферроиков сегодня применяются такие подходы компьютерного моделирования, как метод конечных элементов и метод виртуальных пружин (последний успешно зарекомендовал себя в расчетах магнитоактивных эластомеров) [30]. Проведение полномасштабных численных экспериментов требует анализа огромных массивов частиц, что неизбежно влечет за собой высокие затраты вычислительных мощностей [30].

Тем не менее, даже расчеты систем с малым количеством частиц способны дать качественное представление о механизмах формирования отклика магнитоэлектрического композита на внешнее поле [30]. В этом контексте перспективным является подход на основе представительного объемного элемента (RVE — Representative Volume Element), который позволяет явно учитывать внутреннюю пространственную и угловую структуру композита [14].

Несмотря на значительный прогресс в исследовании МЭ-композитов, ряд вопросов остается недостаточно изученным. В частности, требуется более глубокое понимание роли пространственного и углового распределения частиц в формировании МЭ-отклика, влияния механических свойств матрицы на эффективность преобразования, а также относительного вклада различных физических механизмов (магнитострикции и вращения частиц) в общий МЭ-эффект. Кроме того, недостаточно изучено влияние модификации поверхности магнитных частиц на механическую связь между фазами и, соответственно, на величину МЭ-коэффициента.

Цель и задачи исследования

Цель работы: разработка теоретических и экспериментальных подходов к исследованию магнитоэлектрического эффекта в композитных полимерных пленках, содержащих магнитную и сегнетоэлектрическую фазы, а также установление факторов, определяющих величину магнитоэлектрического отклика.

Для достижения поставленной цели были сформулированы следующие задачи:

1. Разработать двумерную модель типа RVE (Representative Volume Element) для расчета магнитоэлектрического коэффициента композитной пленки, состоящей из эластомерной матрицы, наполненной магнитными (феррит кобальта) и сегнетоэлектрическими (титанат бария) частицами.
2. Исследовать влияние механических параметров композита (модуля Юнга матрицы) и геометрических параметров (расстояния между частицами, объемного содержания наполнителей) на величину магнитоэлектрического отклика.
3. Определить влияние ориентации электрической поляризации композитной пленки на величину магнитоэлектрического коэффициента.
4. Разработать экспериментальную систему для электрической поляризации полимерных пленок методом коронного разряда и измерения пьезоэлектрического коэффициента d_{33} композитных полимерных магнитоэлектрических пленок.
5. Исследовать влияние электрической поляризации методом коронного разряда на пьезоэлектрические и магнитоэлектрические свойства композитов на основе ПВДФ с магнитным наполнителем.
6. Установить доминирующий физический механизм магнитоэлектрического эффекта (магнитострикция или вращение частиц) в пленках на основе ПВДФ с различными типами магнитного наполнителя.

Объектом исследования являются композитные полимерные мультиферроидные пленки, состоящие из пьезоэлектрической полимерной матрицы (поливинилиденфторид, ПВДФ) с включениями магнитных (феррит кобальта CoFe_2O_4 , гексаферрит стронция $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$) и сегнетоэлектрических (титанат бария BaTiO_3) частиц.

Предметом исследования является прямой магнитоэлектрический эффект в композитных полимерных пленках, а именно: физические механизмы

возникновения электрической поляризации под действием магнитного поля, зависимость величины магнитоэлектрического коэффициента от структурных, механических и электрических параметров композита, а также методы оптимизации магнитоэлектрического отклика.

Положения, выносимые на защиту

1. Разработана двумерная теоретическая модель типа RVE для расчета магнитоэлектрического коэффициента α_{33} композитной пленки на основе эластомерной матрицы с магнитными частицами феррита кобальта и сегнетоэлектрическими частицами титаната бария. Показано, что в композите с 10 об.% сегнетоэлектрического и 3 об.% магнитного наполнителя изменение модуля Юнга матрицы от 50 кПа до 10 МПа изменяет α_{33} менее чем на 1%.

2. Установлено, что в теоретической модели композитной пленке на основе эластомерной матрицы с 3 об. % магнитных частиц феррита кобальта и 10 об. % сегнетоэлектрических частиц титаната бария в конфигурации равномерного распределения частиц вектор поляризации P и связанный с ним α_{33} слабо зависят от расстояния между частицами разных фаз: увеличение этого расстояния от 0,5 до 10 мкм уменьшает P на 9%.

3. Показано, что максимальный α_{33} в композитной пленке на основе эластомерной матрицы с 3 об. % магнитных частиц феррита кобальта и 10 об. % сегнетоэлектрических частиц титаната бария реализуется при ориентации электрической поляризации перпендикулярно плоскости пленки в конфигурации с послойным структурированием пленки.

4. Разработана экспериментальная система для поляризации композитных полимерных пленок методом коронного разряда и измерения их пьезоэлектрического коэффициента d_{33} . Установлено, что коронная поляризация приводит к увеличению d_{33} более чем в 11 раз — с 2 до 23 пКл/Н, вследствие переориентации сегнетоэлектрических доменов в ПВДФ во внешнем электрическом поле высокой напряженности порядка 7 МВ/см, что сопровождается ростом α_{33} .

5. Установлено, что механизм магнитоэлектрического эффекта в композитных пленках на основе ПВДФ с 10 об.% магнитных частиц гексаферрита стронция определяется преимущественно магнитострикционной деформацией частиц, на что указывает близость положений локальных максимумов полевых зависимостей α_{33} и производной dM/dH , наблюдаемых при $H = 6,00$ и $6,75$ кОе соответственно.

Научная новизна

Разработана двумерная теоретическая модель типа RVE для расчета магнитоэлектрического коэффициента в композитных пленках типа 0-0-3, явно учитывающая пространственное и угловое распределение магнитных и сегнетоэлектрических частиц в эластомерной матрице.

Установлено, что в рассмотренной теоретической модельной системе при содержании 10 об.% сегнетоэлектрических (титанат бария) и 3 об.% магнитных частиц (феррит кобальта) изменение модуля Юнга матрицы в диапазоне 50 кПа–10 МПа приводит к незначительному изменению магнитоэлектрического коэффициента (менее чем на 1%).

Показано, что в рассмотренной теоретической модельной системе при содержании 10 об.% сегнетоэлектрических (титанат бария) и 3 об.% магнитных частиц (феррит кобальта) влияние взаимного расположения частиц и ориентации их осей поляризации может проявляться как в изменении величины, так и знака магнитоэлектрического коэффициента – для ряда рассмотренных конфигураций максимальное значение магнитоэлектрического коэффициента достигается при ориентации электрической поляризации перпендикулярно плоскости пленки.

Экспериментально показано, что электрическая поляризация композита на основе ПВДФ методом коронного разряда приводит к увеличению пьезоэлектрического коэффициента d_{33} более чем в 11 раз (с 2 пКл/Н до 23 пКл/Н). Сопоставление FTIR-данных и d_{33} указывает на то, что увеличение пьезоэлектрического отклика связано преимущественно с

переориентацией полярных доменов без выраженного изменения фазового состава PVDF.

Экспериментально установлено, что для композитных пленок на основе ПВДФ с гексаферритом стронция доминирующим механизмом магнитоэлектрического эффекта является магнитострикционная деформация частиц, о чем свидетельствует смещение локальных максимумов полевых зависимостей магнитоэлектрического коэффициента $\alpha(H)$ и производной намагниченности dM/dH .

Теоретическая и практическая значимость работы

Теоретическая значимость работы заключается в развитии мезоскопического подхода к описанию магнитоэлектрического эффекта в композитных полимерных материалах. Разработанная модель типа RVE позволяет явно учитывать пространственное и угловое распределение частиц, что выходит за рамки феноменологических подходов эффективной среды. Полученные результаты углубляют понимание физических механизмов взаимодействия магнитной и пьезоэлектрической фаз в полимерных композитах и могут быть использованы для целенаправленного проектирования МЭ-материалов с заданными свойствами.

Установленная слабая зависимость магнитоэлектрического коэффициента от модуля Юнга матрицы в широком диапазоне значений (50 кПа – 10 МПа) является важным теоретическим результатом, упрощающим выбор полимерной основы для МЭ-композитов. Выявленная оптимальная ориентация электрической поляризации (перпендикулярно плоскости пленки) дает теоретическое обоснование для выбора направления поляризации при изготовлении МЭ-устройств.

Разделение вкладов магнитострикционного и ротационного механизмов в общий МЭ-эффект имеет фундаментальное значение для понимания физики композитных мультиферроиков и открывает возможности для оптимизации их свойств путем выбора магнитных частиц с определенными характеристиками анизотропии и магнитострикции.

Практическая значимость работы определяется возможностью применения полученных результатов для создания эффективных магнитоэлектрических устройств различного назначения. Разработанная экспериментальная система для поляризации и измерения характеристик композитных пленок может быть использована для оптимизации технологии изготовления МЭ-материалов на основе ПВДФ.

Установленные закономерности влияния конфигурации композитной пленки на величину МЭ-эффекта открывают практический путь к повышению эффективности полимерных МЭ-композитов. Это особенно важно для биомедицинских применений, где требуется сочетание биосовместимости с достаточно высоким МЭ-откликом.

Полученные результаты могут быть использованы при разработке:

- датчиков магнитного поля для биомедицинских применений;
- умных скаффолдов для тканевой инженерии, управляемых магнитным полем;
- гибких МЭ-преобразователей для устройств сбора энергии;
- актуаторов и сенсоров для носимой электроники.

Разработанная теоретическая модель может быть расширена для более реалистичных систем с трехмерным распространением частиц и произвольным их количеством, что делает ее перспективным инструментом для компьютерного проектирования новых МЭ-материалов.

Методология и методы исследования

Методология исследования основана на сочетании теоретического моделирования и экспериментальных методов исследования магнитоэлектрических композитных материалов.

Теоретическое моделирование проводилось с использованием мезоскопического подхода на основе представительного объемного элемента (RVE). Композитный материал представлялся как система частиц, погруженных в непрерывную среду — матрицу. В двумерной постановке матрица определялась как прямоугольник, размер которого значительно

превышает суммарные размеры всех частиц. Частицы рассматривались как идеальные несжимаемые сферы (круг в двумерной постановке) с высоким модулем упругости (порядка единиц ГПа). Расчеты проводились с использованием линейной теории упругости.

Ферромагнитные и сегнетоэлектрические частицы, а также матрица рассматривались как несжимаемые материалы; адгезия частиц обоих типов к матрице считалась абсолютной. Предполагалось, что как ферромагнитные, так и сегнетоэлектрические частицы находятся в однодоменном состоянии. Ферритные частицы рассматривались как магнитотвердые; т.е. изменение ориентации их магнитных моментов происходит только вместе с изменением ориентации самой частицы.

Экспериментальные методы включали: исследование структурных (методами рентгеноструктурного анализа и ИК-Фурье спектроскопии) и магнитных (методом вибрационной магнитометрии) свойств композитных пленок, изготовленных методом Dr. Blade (ракельного нанесения) и состоящих из пьезоэлектрической матрицы ПВДФ с внедренными магнитными частицами (CoFe_2O_4 или $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$, а также частицами CoFe_2O_4 с модифицированной поверхностью). Также, для оптимизации и исследования сегнетоэлектрических свойства композитов была использована методика электрической поляризации композитных пленок и разработана установка для электрической поляризации композитов методом коронного разряда, измерения величины пьезоэлектрического коэффициента d_{33} и установка для измерения продольного магнитоэлектрического коэффициента.

Личный вклад автора

Формулировка цели и постановка задач проведены диссертантом совместно с научным руководителем. Экспериментальные данные по части исследования сегнетоэлектрических свойств композитов на основе полимеров, отработка методик, сборка установок для поляризации и измерения коэффициента d_{33} , постановка экспериментов – были выполнены

диссертантом самостоятельно. Концептуализация модели и анализ полученных результатов проводились соавторами соответствующих работ совместно, роль автора диссертации – ключевая. В двух публикациях по теме диссертации диссертант является основным автором.

Апробация работы

Основные результаты диссертационной работы были представлены на **12 российских и международных конференциях и школах** в виде стендовых и устных докладов: Международная научно-практическая конференция «Мультиферроики: получение, свойства, применение» (онлайн, 2024), Новое в Магнетизме и Магнитных Материалах НМММ-2024 (онлайн, 2024), Пятая Российская конференция по магнитной гидродинамике (Пермь, Россия, 2024), XXIII Зимняя школа по механике сплошных сред (Пермь, Россия, 2023), V International Baltic Conference on Magnetism (Светлогорск, Россия, 2023), Samarkand International Symposium on Magnetism SISM-2023 (Самарканд, Узбекистан, 2023), Smart Composites International School (Светлогорск, Россия, 2023), Smart Composites International School (Калининград, Россия, 2022), I Научный семинар «Математическое и компьютерное моделирование свойств мягких магнитных материалов: от теории к экспериментам и приложениям» (онлайн, 2022), Smart Composites International School (Светлогорск, Россия, 2021), International Baltic Conference on Magnetism (Светлогорск, Россия, 2021), Ломоносов-2022 (онлайн, 2022).

По материалам работы опубликовано **4 статьи** в зарубежных журналах, индексируемых по базам данных Web of Science и Scopus:

1. O. V. Stolbov, **A.A. Ignatov**, V. V. Rodionova, Y.L. Raikher, Modelling the effect of particle arrangement on the magnetoelectric response of a polymer multiferroic film, Soft Matter 19 (2023) 4029–4040. <https://doi.org/10.1039/d3sm00275f>. (Q1).

2. **A.A. Ignatov**, O. V Stolbov, Y.L. Raikher, V. V Rodionova, Magnetoelectric Response of a Polymer Composite Filled with a Mixture of CoFe 2

O 4 and BaTiO 3 Particles, Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 89 (2025) 556–561. <https://doi.org/10.1134/S1062873825710803>. (Q3).

3. **A.A. Ignatov**, V. V Savin, V.D. Salnikov, V.G. Kolesnikova, L. V Panina, V. V Rodionova, Study of magnetoelectric effect in composite film based on PVDF with addition of nanoparticles SrFe₁₂O₁₉, Phys. Solid State 66 (2024) 2185–2189. <https://doi.org/10.61011/PSS.2024.12.60214.315>. (Q3).

4. V. Salnikov, V. Savin, **A. Ignatov**, P. Vorontsov, P. Ershov, A. Omelyanchik, V. Rodionova, Use of Citric and Oleic Acid to Enhance the Magnetoelectric Effect in PVDF-based Composites, Nanobiotechnology Reports 20 (2025) 226–230. <https://doi.org/10.1134/S2635167624602560>. (Q4).

Результаты диссертационного исследования были получены в рамках выполнения проекта № 123120700040-2 из средств программы стратегического академического лидерства «Приоритет 2030» БФУ им. И. Канта «Исследование пьезоэлектрического отклика композитных пленок на основе ПВДФ с различными наполнителями», гранта РНФ 21-72-30032 «Разработка и исследование мультиматериалов с магнитными наноконпонентами для аддитивных 3d-5d технологий» и гранта РНФ 22-72-10137 «Новые композитные мультиферроидные материалы на основе магнитоактивных эластомеров и пьезоэлектрических компонент».

Структура и объем

Диссертационная работа состоит из списка сокращений, введения, четырех глав, основных результатов, заключения, списка литературы из 119 наименования. Общий объем работы составляет 107 страниц, включая 39 рисунков, 7 таблиц и 1 приложение.

Глава 1. Особенности прямого магнитоэлектрического эффекта в композитных мультиферроиках

1.1. Мультиферроики

Магнитоэлектрические материалы (мультиферроики, МФ) представляют собой системы, способные к двунаправленному преобразованию магнитных и электрических сигналов с использованием механических напряжений в качестве посредников [4,29]. МФ используются в широком спектре технологий, включая сохранение и сбор энергии [35,36].

К мультиферроикам относят материалы, обладающие как минимум двумя типами упорядочения — например, ферромагнитным в комбинации с сегнетоэлектрическим либо ферроэластическим [37,38]. Совместное присутствие ферромагнитного и сегнетоэлектрического порядков обеспечивает возникновение в таких структурах магнитоэлектрических (МЭ) свойств (Рисунок 1) [37]. На практике это выражается во взаимном влиянии подсистем: внешнее магнитное поле модулирует электрическую поляризацию материала, а электрическое поле, в свою очередь, управляет его намагниченностью. В физике эти явления классифицируются как прямой и обратный МЭ-эффекты соответственно.

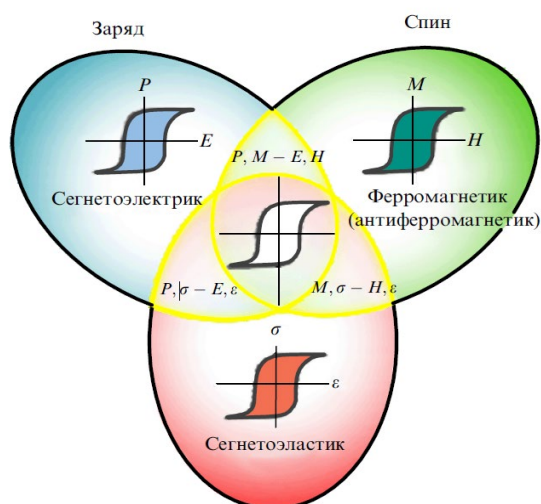


Рисунок 1 – Иллюстрация трёх классов мультиферроиков и их взаимодействия [37]

Появление электрической поляризации P в ответ на приложенное магнитное поле H называется прямым магнитоэлектрическим эффектом и может быть фундаментально охарактеризовано восприимчивостью $\chi_{ij} = dP_i/dH_j$. Однако не менее распространено использование коэффициента МЭ напряжения $\alpha_{ij} = dE_i/dH_j$, где E — электрическое поле, индуцированное поляризацией P . В литературе по данной тематике оба этих материальных параметра часто обозначаются одним и тем же символом, что требует внимательного отношения к используемым определениям, поскольку эти две величины различаются в обеих общепринятых системах единиц [37].

В системе СГС электрическое поле примерно в 4π раз превышает поляризацию при отсутствии внешнего электрического поля, тогда как в СИ в той же ситуации $E = -P/\epsilon_0$, где диэлектрическая проницаемость вакуума составляет $4\pi \times 9 \times 10^9 \text{ Ф} \cdot \text{м}^{-1}$. Хотя отношение [Фарад·метр⁻¹] фактически безразмерно, формальное численное различие оказывается огромным. В то время как теоретические работы в основном имеют дело с восприимчивостью ($\chi = dP/dH$), все наблюдаемые результаты всегда приводятся в терминах коэффициента напряжения $\alpha = dE/dH$, выраженного в общепринятой «межсистемной» единице [В·см⁻¹·Э⁻¹] [14,29].

Сегодня композитные МЭ-материалы, состоящие из сегнетоэлектрической и ферро- либо ферромагнитной фаз, демонстрируют существенно более высокие значения магнитоэлектрического коэффициента по сравнению с их природными аналогами. Это превосходство в характеристиках открывает широкие перспективы для их внедрения в биомедицинские технологии [39–41], современную электронику [42–44], логические элементы [45], а также в создание различных multifunctional устройств [42,46,47].

Благодаря выраженному механическому взаимодействию между сегнетоэлектрической и ферромагнитной подсистемами, композитные материалы демонстрируют МЭ эффект, на несколько порядков ($\sim 10^5$ – $10^6 \text{ мВ} \cdot \text{см}^{-1} \cdot \text{Э}^{-1}$ [48,49]) превосходящий показатели однофазных

мультиферроиков ($\sim 10^2\text{-}10^3 \text{ мВ}\cdot\text{см}^{-1}\cdot\text{Э}^{-1}$ [50,51]). Разработка таких МЭ-композитов открыла путь к созданию высокочувствительных сенсоров электрических и магнитных полей (востребованных, в частности, в биомедицине), а также эффективных устройств для сбора энергии (energy harvesting) [34,52,53].

На сегодняшний день одним из главных векторов повышения эффективности мультиферроиков (МФ) выступает поиск новых композитных архитектур. В них процесс преобразования должен быть максимально оптимизирован за счет прямого межфазного контакта гранулированных твердых компонентов — сегнетоэлектрика и ферромагнетика [14]. Для мощных МФ-устройств оптимальные характеристики обычно достигаются посредством склеивания монолитных слоев активных фаз.

Для получения МЭ-композитов применяются различные технологические подходы. Самый распространенный из них — адгезионное соединение плоскопараллельных пластин из ферромагнитных и сегнетоэлектрических материалов [9,54–56]. Альтернативный метод предполагает использование микро- или наночастиц, которые спекаются либо внедряются в полимерную матрицу [19,57–59]. Обе технологии имеют как сильные, так и слабые стороны: первый метод технологически прост и гарантирует высокий МЭ-отклик, однако строго ограничивает геометрию изделий плоскопараллельной формой. Второй подход характеризуется более низкими значениями МЭ-эффекта, но его неоспоримым достоинством является возможность придавать образцам любую произвольную форму.

1.2. Теоретическое обоснование и методы моделирования прямого магнитоэлектрического эффекта в мультиферроиках

Другим успешным современным направлением является введение гранулированных ферромагнетиков/ферритов в пьезоэлектрические полимерные матрицы. В этих МФ частицы полностью окружены полимером,

чтобы последний в полной мере испытывал механическое напряжение, создаваемое магнитострикцией. Наиболее популярными матрицами являются либо ПВДФ (поливинилиденфторид), либо его сополимер с ТрФЭ (трифторэтиленом) [60], пьезоэлектрическая способность которых тем выше, чем больше содержание так называемой β -фазы, количество которой намеренно увеличивается, например, механической предварительной обработкой [61,62]. Введение керамических включений способствует росту диэлектрической проницаемости композита. Контакт полярных макромолекул ПВДФ (или его сополимеров) с заряженной поверхностью наполнителя инициирует структурное упорядочение, генерацию дополнительного заряда и нуклеацию электроактивной β -фазы [63–66] (Рисунок 2). Степень фазообразования в пьезоэлектрическом полимере определяется размером и концентрацией частиц: максимальный выход электроактивной фазы достигается при небольшом содержании наполнителя (до 15 мас. %) [63,64]. Альтернативный способ усиления пьезоэлектрического отклика – использовать сополимер (например, в случае ПВДФ, ТрФЭ), что стимулирует формирование β -фазы [67] за счет внедрения дополнительного атома фтора в полимерную цепь [68].

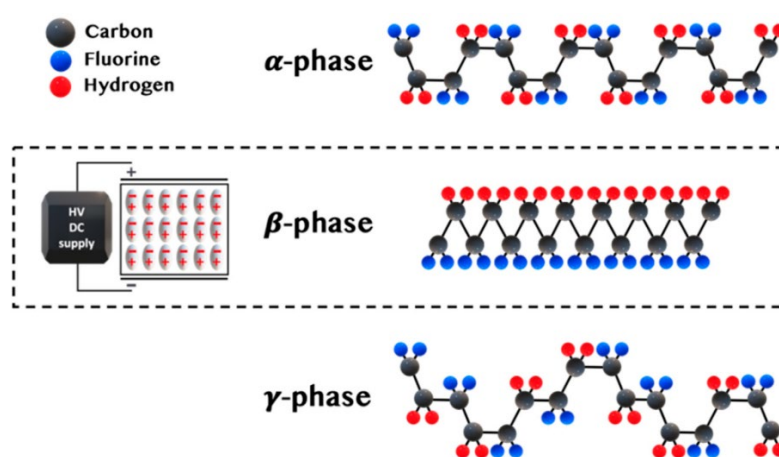


Рисунок 2 – Схематичное изображение основных фаз поливинилиденфторида (ПВДФ) и β -ПВДФ, образующиеся в результате растяжения и поляризации высоким напряжением [67]

Еще один эффективный подход к созданию МФ с балансом механических и пьезоэлектрических характеристик — комбинирование пьезокерамики с пьезополимером [69]. Для оптимизации МЭ-свойств композитов на базе ПВДФ применяются различные форм-факторы магнитных и электрических наполнителей: нанонити, проволоки, микрочастицы, ламели и нанодиски [58] (Рисунок 3). МЭ-связь в подобных структурах имеет упругую природу, реализуясь через деформационное взаимодействие магнитного наполнителя с матрицей или пьезочастицами [16,70,71]. Стоит отметить, что эластичные композиты с микронными частицами ЦТС и NdFeB демонстрируют МЭ-отклик ($\sim 700 \text{ мВ} \cdot \text{см}^{-1} \cdot \text{Э}^{-1}$ [72]), который на порядок превышает показатели систем «пьезополимер — магнитные наночастицы» ($\sim 40 \text{ мВ} \cdot \text{см}^{-1} \cdot \text{Э}^{-1}$ [15,60]). Однако использование таких материалов ограничено из-за их несовместимости с биологическими тканями.

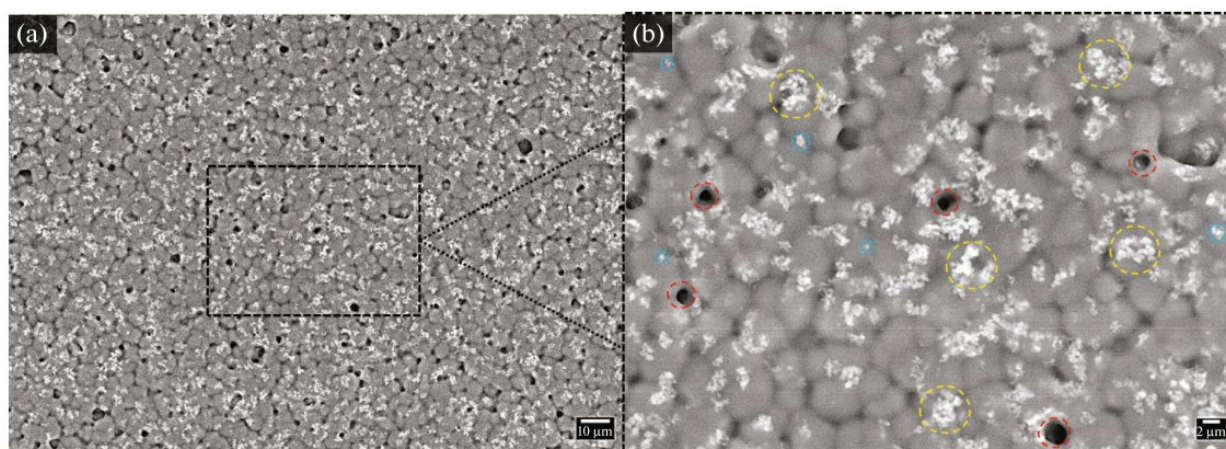


Рисунок 3 – Изображения композита $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{OA}/\text{ПВДФ}$, полученные с помощью сканирующего электронного микроскопа: (а) общий план, (б) увеличенная область: поры (красный), крупные агломераты (желтый), мелкие агломераты (синий) [58]

Синтез МЭ-пленок (ПВДФ/ферромагнитные наночастицы) заданной толщины обычно осуществляется методом рапельного литья (Dr. Blade) [9,34]. Эта технология включает подготовку полимерного раствора с

диспергированным нанонаполнителем, его распределение тонким слоем по подложке и последующую сушку (полимеризацию) [73] (Рисунок4).

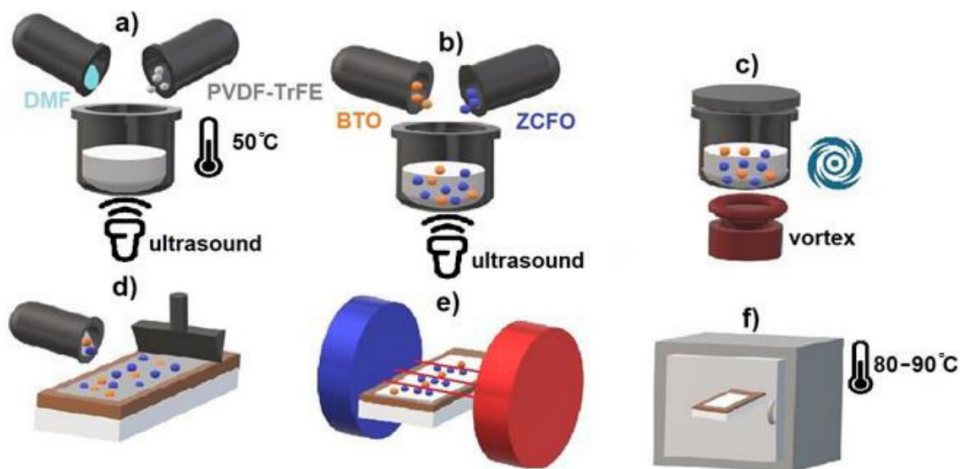


Рисунок 4 – Схема изготовления полимерных мультиферроидных пленок методом Dr. Blade [9,34]

Качество и однородность композита, а также его пористость (Рисунок 5 и 6) [74,75], критически зависят от технологических режимов: типа растворителя, качества диспергирования наполнителя, температуры сушки и молекулярной массы полимера. Варьируя эти параметры, можно напрямую управлять МЭ-коэффициентом. Тем не менее, для прецизионной настройки свойств композитов на микро- и наноуровне принципиально важно глубокое понимание фундаментальных механизмов взаимодействия электрической и магнитной фаз [76,77].

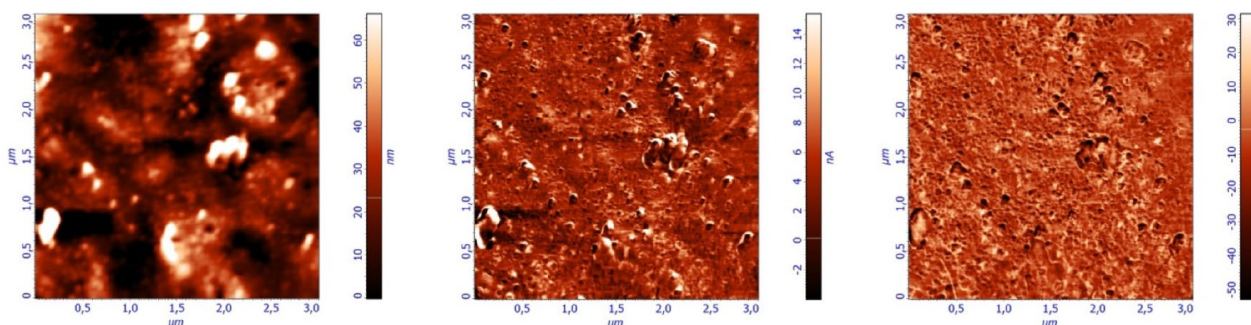


Рисунок 5 – ПФМ изображение (топология, амплитуда и фаза соответственно) композита на основе ПВДФ с добавлением порошка $\text{Ba}_{12}\text{Fe}_{28}\text{Ti}_{15}\text{O}_{84}$ [75]

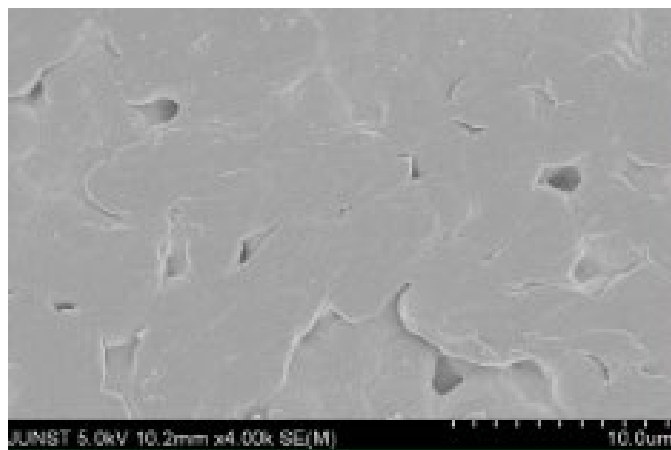


Рисунок 6 – Микрофотография для композитной плёнки состава ПВДФ с наполнителем в виде наночастиц Fe_3O_4 концентрации 5 мас. долей. Темные области – поры, линии – неровности поверхности, связанные с агломерацией наночастиц внутри композита [74]

1.3. Экспериментальные методы исследования прямого магнитоэлектрического эффекта в мультиферроиках

Магнитоэлектрический эффект в полимерных композитах представляет собой явление, при котором воздействие магнитного поля приводит к возникновению электрического отклика материала. В отличие от однофазных мультиферроиков, в полимерных системах данный эффект, как правило, реализуется по непрямому механизму, основанному на взаимодействии магнитной и пьезоэлектрической фаз через механические напряжения. В этой связи полимерные магнитоэлектрические композиты следует рассматривать как материалы с сопряжением магнитных и электрических подсистем на уровне интерфейса фаз [31,78,79].

Последовательность взаимодействий в 003-МФ, которая приводит к необходимому результату: внешнее магнитное поле воздействует на ферромагнитные частицы и заставляет их двигаться/вращаться внутри полимерной матрицы. Благодаря этому внутри пленки индуцируются локальные деформации и, таким образом, внутренние механические напряжения. Эти напряжения действуют на пьезоэлектрические частицы,

которые становятся местами генерации электрической поляризации и, соответствующего магнитоэлектрического эффекта.

МЭ взаимодействие возникает благодаря связи между соответствующими параметрами упорядочения — электрической поляризацией P и намагниченностью M , причем P может переключаться магнитным полем H , а M может контролироваться электрическим полем E . МЭ связь достигается посредством передачи механических напряжений, поэтому соответствующие фазы должны иметь высокие пьезоэлектрические и магнитострикционные коэффициенты (Рисунок 7) [29].

Наночастицы феррита кобальта CoFe_2O_4 (CFO) обладают кристаллической структурой обратной шпинели. Поскольку они являются однодоменными, процесс их перемагничивания хорошо согласуется с классической моделью Стонера-Вольфарта [80,81]. Ключевым фактором, определяющим как макроскопический магнитный отклик этой системы, так и характер межчастичных взаимодействий, выступает магнитокристаллическая анизотропия.

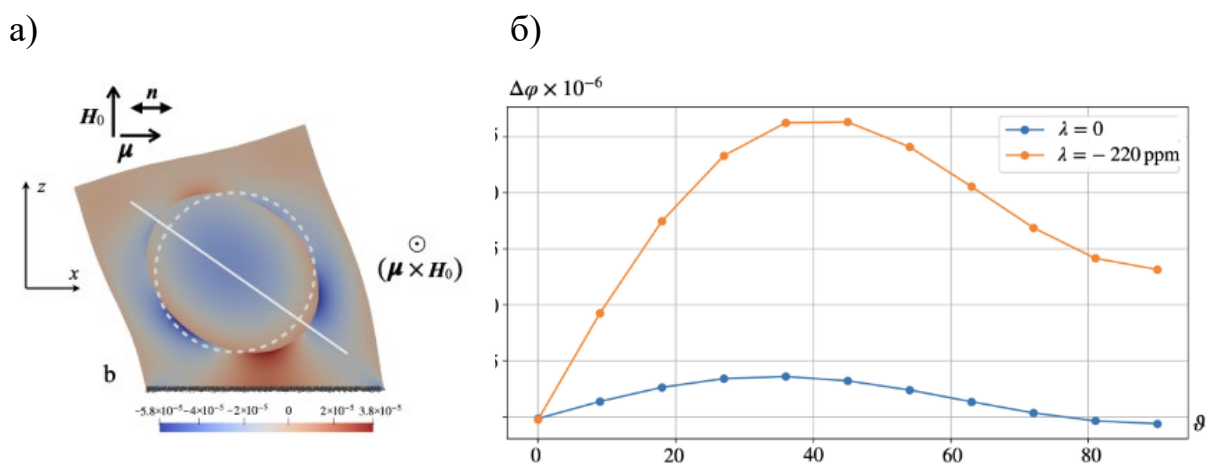


Рисунок 7 – а) Двумерная ячейка, включающая однодоменную одноосную частицу, испытывающую совместное действие магнитострикционных и магниторотационных эффектов; белые линии - направление длинной оси частицы, деформированной за счет эффекта стрикции. Цветом изображено распределение сдвиговых напряжений, соответствующие деформации; б) Зависимость поперечного напряжения в матрице от ориентации пьезоэлектрической оси для $\lambda_s = -220 \text{ ppm}$ и $\lambda_s = 0$ [29]

1.4. Современное состояние исследований свойств мультиферроидных пленок

Современные научные работы в области исследования мультиферроидных композитов предлагают несколько стратегий для усиления МЭ эффекта[57,82]. К ним относятся настройка электрических свойств полимера для увеличения остаточной поляризации и диэлектрической проницаемости при одновременном снижении диэлектрических потерь [54,83], или оптимизация магнитных свойств, таких как анизотропия, магнитострикция и намагниченность насыщения[59]. Кроме того, улучшение механической связи между наполнителем и матрицей может усилить МЭ эффект. Этого можно достичь путем упаковки частиц внутри матрицы или увеличения межмолекулярных взаимодействий путем выбора соответствующего покрытия (Рисунок 8)[84].

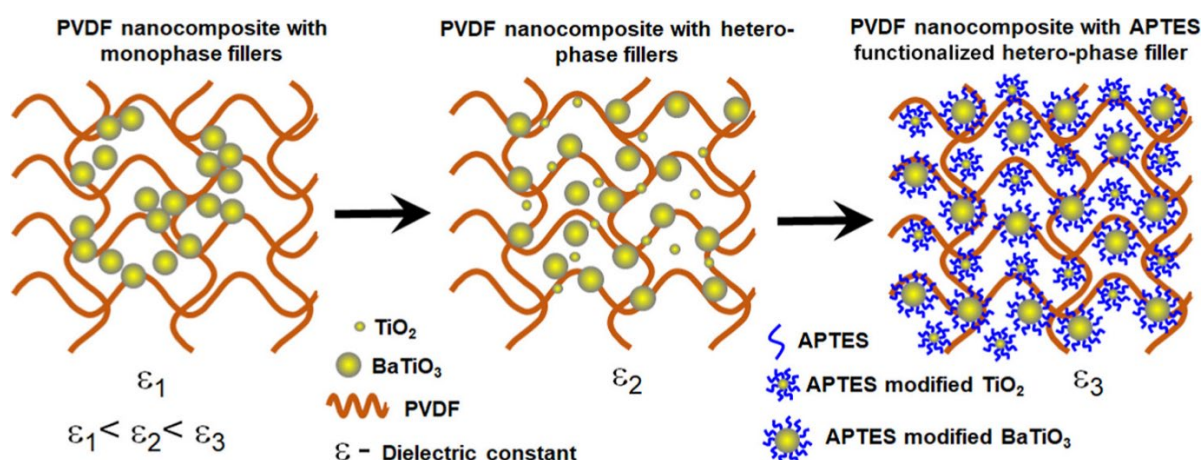


Рисунок 8 – Схематичное изображение влияния функционализации покрытия наночастиц на образование структуры нанокомпозита ПВДФ [84]

Формирование полиметилметакрилатной (ПММА) оболочки на наночастицах феррита кобальта обеспечивает их гомогенное распределение в объеме матрицы ПВДФ-ТрФЭ [85]. Однородность получаемой микроструктуры интенсифицирует межфазное сопряжение на границе раздела «наполнитель - пьезоматрица», благодаря чему величина магнитоэлектрического коэффициента возрастает до 750 ± 30 мВ/(см·Э) [85]. В

целом для гибридных органико-неорганических систем характерно улучшение механических и электрических характеристик при функционализации поверхности наполнителя, что объясняется активизацией физико-химического взаимодействия между оболочкой частиц и полимерной цепью ПВДФ [86–88]. Высоким потенциалом в качестве такого модификатора обладает полиэтиленгликоль (ПЭГ). Пассивация наночастиц ПЭГом повышает их коллоидную устойчивость в стандартных растворителях, применяемых при формировании ПВДФ-композитов [89,90]. Предотвращение коагуляции обеспечивает регулярное пространственное размещение дисперсной фазы в объеме отвержденного материала, что напрямую определяет характер межчастичных магнитных взаимодействий [74,91]. Следовательно, глубинное понимание механизмов взаимодействия ферромагнитных включений как между собой, так и с пьезоэлектрической матрицей выступает базовым условием для прецизионной настройки коэффициента МЭ-связи — определяющего параметра эффективности мультиферроидных материалов.

Для частиц CoFe_2O_4 показано [80], что присутствие органического поверхностно-активного вещества (олеиновой кислоты) на поверхности наночастиц предотвращает прямое обменное взаимодействие между ними. Тем не менее, частицы находятся на достаточном расстоянии, чтобы на них влияли магнитные дипольные взаимодействия. Таким образом, показано, что лимонная и олеиновая кислоты являются перспективными органическими покрытиями для модификации поверхности наночастиц CoFe_2O_4 . Использование лимонной кислоты помогает увеличить плотность упаковки частиц в матрице, что положительно влияет на механическую связь и, следовательно, на эффективность передачи деформации между фазами. Олеиновая кислота, в свою очередь, благодаря своей длинной углеводородной цепи, может дополнительно снизить поверхностное натяжение, улучшая распределение частиц в полимерной матрице и обеспечивая более равномерное распределение нагрузок. Эти эффекты, как показано в ряде

исследований, могут значительно усилить МЭ эффект, что делает эти соединения перспективными покрытиями для создания высокоэффективных мультиферроиков.

1.5. Современные практические приложения мультиферроидных пленок

Полимерные мультиферроидные композиты на основе поливинилиденфторида (ПВДФ) и его сополимеров с магнитными наночастицами представляют собой перспективный класс функциональных материалов для гибкой электроники, сенсорики, энергосбора, биомедицинских устройств и интеллектуальных покрытий. После 2018 года исследования в этой области сместились от описания базовых свойств к разработке прикладных решений. Наиболее активно рассматриваются магнитоэлектрические сенсоры, элементы носимой электроники, самопитающиеся устройства, биомедицинские сенсоры, а также интеллектуальные покрытия и мягкие актуаторы. Существенное внимание уделяется влиянию морфологии композита, равномерности распределения магнитных наночастиц, межфазного взаимодействия и способа получения материала на его конечные функциональные характеристики [59,92,93].

Одним из наиболее значимых направлений являются магнитоэлектрические сенсоры. Такие устройства позволяют регистрировать магнитное поле, слабые механические напряжения и деформации, что делает их полезными для мягкой робототехники, интеллектуальных поверхностей и систем мониторинга. Важную роль в формировании чувствительности играют размер и форма магнитных наночастиц, их концентрация, а также степень кристалличности ПВДФ. Современные исследования показывают, что повышение доли β -фазы ПВДФ и улучшение межфазной адгезии между наполнителем и полимером позволяют существенно увеличить электрический отклик композита при магнитном воздействии [31,78]. Другим перспективным

направлением является носимая электроника. Гибкие и легкие ПВДФ-композиты с магнитными наночастицами могут использоваться в сенсорах изгиба, давления, прикосновения и движения, а также в электронном текстиле. Их преимущества заключаются в малой массе, способности к многократной деформации и возможности интеграции в мягкие конструкции. В работе [94] авторы представляют инновационный подход к повышению производительности трибоэлектрических генераторов (TENG) за счет использования магнитных полимерных композитных пленок ПВДФ-ТрФЭ в качестве материала положительного электрода. Включение наночастиц кобальтового феррита (CFO) в пленки ПВДФ-ТрФЭ не только значительно увеличило межслойное трение, но и создаёт намагниченность композитной пленку, что позволило, с помощью ориентации магнитного поля в процессе изготовления композита, эффективно увеличить площадь контакта фрикционного материала и одновременно улучшить его диэлектрическую постоянную (Рисунок 9).

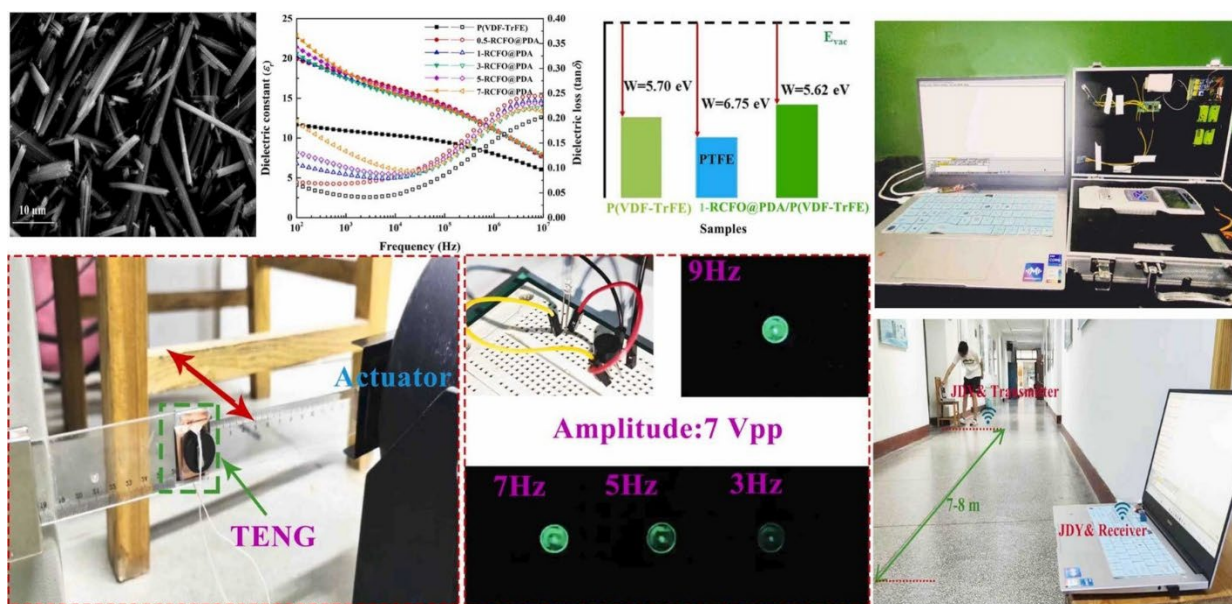


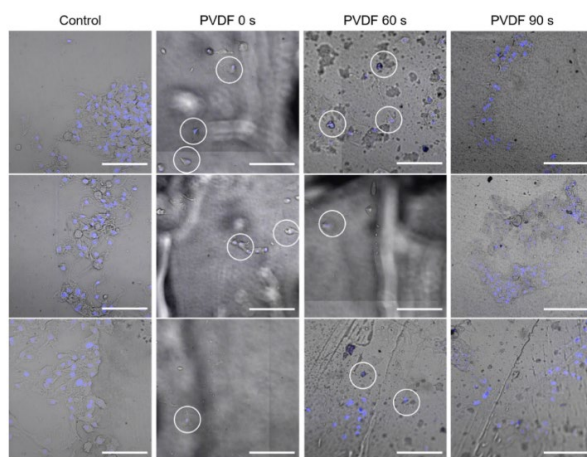
Рисунок 9 – Графический абстракт к работе [94], где показана принципиальная схема работы трибоэлектрического наногенератора, состоящий из ориентированного в магнитном поле нанокомпозита ПВДФ-CFO, в качестве автономного датчика для беспроводных систем дистанционного управления безопасностью

Значительное внимание уделяется и системам энергосбора. Полимер ПВДФ давно рассматривается как одна из основных полимерных основ для пьезоэлектрических наногенераторов, а введение магнитных наночастиц позволяет расширить функциональные возможности системы. Такие композиты могут использоваться в автономных сенсорах, носимых устройствах с низким энергопотреблением и элементах интернета вещей. Перспективность подобных систем связана с тем, что они способны преобразовывать механические и магнитные воздействия в электрический сигнал, обеспечивая частичную или полную самопитку устройства. В ряде работ последних лет показано, что магнитно-ориентированные и гибридные ПВДФ-системы могут демонстрировать повышенный выходной сигнал и улучшенные эксплуатационные характеристики [94–96].

Биомедицинские приложения также представляют большой интерес. Гибкие магнитоэлектрические композиты на основе ПВДФ потенциально могут использоваться в биосенсорах, системах мониторинга деформаций тканей, магнитоуправляемых платформах и устройствах для реабилитации. Для этих применений особенно важны биосовместимость, стабильность в физиологических средах и отсутствие агломерации наночастиц. Хотя данное направление пока развивается менее интенсивно, чем сенсорика и энергосбор, именно оно может стать одним из ключевых в будущем, особенно для имплантируемых и носимых медицинских систем. В этом контексте интерес представляют работы, где предлагаются режимы магнитоэлектрической стимуляции для клеточных систем и обсуждается влияние композита на биологический отклик [34,53,59]. В работе [53] авторы использовали пленки ПВДФ с наночастицами CFO для определения выживаемости адгезивных клеток ММСК на разных поверхностях пленок ПВДФ. Было подтверждено, что обработка плазмой улучшает характеристики подложек на основе ПВДФ, влияя на адгезию клеток. На Рисунок 10(а) представлены репрезентативные изображения клеточных культур, иллюстрирующие различные паттерны адгезии клеток в зависимости от условий культивирования. Было выявлено,

что наличие отдельных прикрепившихся клеток на поверхности субстрата, обработанного в течение 60с, предполагает, что для лучшего использования этих композитов в биомедицинских приложениях, особенно в тканевой инженерии костной ткани перспективно, но требуется более длительное время обработки (более 60-90 с) [53]. В работе [59] авторы используют магнитоэлектрический композит в качестве для определения влияния различных режимов стимуляции нанокompозитов на пролиферацию FetMSC, стволовые клетки инкубировали на поверхности субстратов ПВДФ-CFO в течение 9 дней.

а)



б)

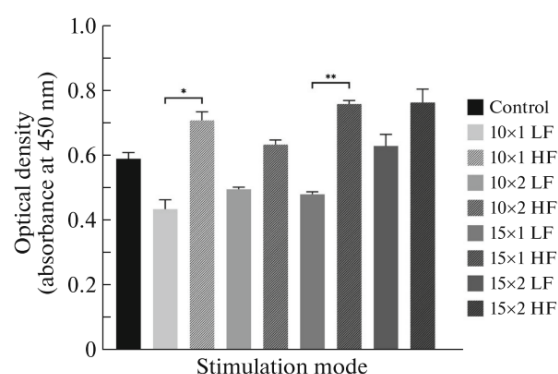


Рисунок 10 – а) Адгезия ММСК на субстратах на основе ПВДФ после 24 часов культивирования. Масштабная линейка – 200 мкм. Обозначения: Control – контрольные клетки, ПВДФ 0 с – немодифицированный ПВДФ, ПВДФ 60 с и ПВДФ 90 с – ПВДФ, обработанный плазмой. Отдельные клетки отмечены белыми кружками [53]; б) Пролиферативная активность мезенхимальных стволовых клеток человека (FetMSCs), культивируемых в течение 9 дней на поверхности стимулированных нанокompозитов CFO–ПВДФ. Контроль — клетки, культивируемые без субстратов CFO–ПВДФ и без стимуляции МЕ. Низкочастотный диапазон (от 3 до 650 Э); высокочастотный диапазон (от 10 до 1300 Э). Значимые различия между группами отмечены звездочками: * $p < 0,05$, ** $p < 0,01$ [59]

Согласно результатам анализа WST-1, для всех экспериментальных групп, стимулированных магнитным полем от 10 до 1300 Э, наблюдается общая тенденция к увеличению пролиферативной активности FetMSC,

культивируемых на поверхности нанокомпозитов ПВДФ-CFO, по сравнению с контрольной группой, культивируемой без субстратов и стимуляции магнитным полем (Рисунок 10(б)). В то же время стимуляция МСК магнитным полем от 3 до 650 Э демонстрирует различные результаты. Наибольшая пролиферативная активность на 9-й день эксперимента наблюдалась в группах, стимулированных ежедневно по 15 минут (1 или 2 раза в день) магнитным полем от 10 до 1300 Э. Согласно полученным результатам, на пролиферативную активность МСК больше влияют длительность и мощность стимуляции, в то время как частота стимуляции не оказывает существенного влияния [59].

Таким образом, ПВДФ-композиты с магнитными наночастицами формируют перспективную платформу для создания гибких multifunctional устройств нового поколения. Наиболее значимыми областями их применения в настоящее время являются магнитоэлектрические датчики, носимая электроника, энергосбор, биомедицина и мягкая робототехника. Дальнейшее развитие данной области связано с повышением однородности структуры, оптимизацией состава, улучшением межфазного взаимодействия и масштабированием технологий получения материалов.

1.6. Заключение к обзору литературы

По данным литературного анализа были рассмотрены современные вопросы, касаемые изготовления, исследования и применения магнитоэлектрических композитных пленок, состоящих из матрицы ПВДФ с внедренными магнитными наночастицами. Актуальность исследования магнитоэлектрического эффекта в композитных полимерных пленках обусловлена как фундаментальной значимостью понимания физических механизмов взаимодействия магнитной и пьезоэлектрической фаз, так и широкими перспективами практического применения этих материалов в современных технологиях, включая биомедицину, сенсорику и энергетику.

Исследования магнитоэлектрических композитных материалов активно ведутся в течение последних двух десятилетий.

Теоретическое описание МЭ-композитов развивается в нескольких направлениях. Макроскопические (например, эффективной среды) подходы, безусловно, полезны, если проблема повышения магнитоэлектрического эффекта рассматривается в основном с точки зрения выбора значений материальных параметров ингредиентов. С другой стороны, детали как пространственной, так и угловой внутренней структуры композита выходят далеко за рамки феноменологии. Численное моделирование, очевидно, предоставляет наиболее удобный способ понять и проанализировать этот аспект поведения композита.

Несмотря на значительный прогресс в исследовании МЭ-композитов, ряд вопросов остается недостаточно изученным. В частности, требуется более глубокое понимание роли пространственного и углового распределения частиц в формировании МЭ-отклика, влияния механических свойств матрицы на эффективность преобразования, а также относительного вклада различных физических механизмов (магнитострикции и вращения частиц) в общий МЭ-эффект. Кроме того, недостаточно изучено влияние модификации поверхности магнитных частиц на механическую связь между фазами и, соответственно, на величину МЭ-коэффициента.

Таким образом, цель диссертационной работы заключается в разработке теоретических и экспериментальных подходов к исследованию магнитоэлектрического эффекта в композитных полимерных пленках, содержащих магнитную и сегнетоэлектрическую фазы, а также установление факторов, определяющих величину магнитоэлектрического отклика. Понимание механизмов магнитоэлектрического взаимодействия, оптимизация состава и структуры композитов, а также разработка методов их получения являются ключевыми задачами для дальнейшего развития этой области.

Глава 2. Описание исследуемых образцов и методик исследования

В работе были применены теоретические и экспериментальные подходы к исследованию возникновения магнитоэлектрического эффекта, а также к механизмам усиления магнитоэлектрического отклика в магнитоэлектрических пленках на основе ПВДФ с внедренными наночастицами.

2.1. Теоретическая модель для построения компьютерного эксперимента расчета МЭ отклика полимерного композита

Мезоскопическая модель и геометрия системы

Поскольку размеры исследуемых частиц существенно превосходят молекулярные масштабы, для описания композита применялся мезоскопический подход: материал моделировался как система дисперсных частиц, погруженных в связующую матрицу. В качестве материалов фаз были выбраны: феррит кобальта (CoFe_2O_4 , CFO) (магнитные частицы); титанат бария (BaTiO_3 , BTO) (сегнетоэлектрические частицы); плотная резина с модулем Юнга $E = 1$ МПа (матрица).

В рамках двумерной постановки несжимаемые частицы аппроксимировались идеальными кругами с высоким модулем упругости (порядка нескольких ГПа). Размер магнитных включений задавался в 5–10 раз меньшим по сравнению с сегнетоэлектрическими. Поскольку модули упругости матрицы и наполнителей отличаются на несколько порядков, в расчетах правомерно использование линейной теории упругости [97].

Задача решалась для трех частиц, помещенных в прямоугольную матрицу, габариты которой многократно превышали суммарные размеры включений. Частицы располагались вдали от границ расчетной области. Для фиксации системы нижняя сторона матрицы была жестко закреплена, а три другие оставались свободными.

Оценка магнитострикционного вклада

Для обоснования модели была проведена оценка сверху магнитострикционного вклада в механические напряжения. Константа магнитострикции ферромагнитных частиц λ была принята положительной и равной $\sim 10^{-5}$ (хотя для CFO она отрицательна [98], в данном случае важен лишь порядок величины).

Относительная магнитострикционная деформация u ($\sim \lambda * \cos^2 \alpha$) вычисляется с учетом угла α между направлением намагниченности и осями кристалла [99]. Для максимальной оценки угол α принят равным нулю. Возникающее механическое напряжение σ зависит от модуля Юнга E матрицы, на которую давит частица, внешнего магнитного поля H и поля анизотропии материала H_A (для CFO $H_A \approx 16$ кЭ).

В предельном случае (при $H = H_A$) напряжение составит $\sigma = E\varepsilon$. Однако эта оценка является сильно завышенной, поскольку МЭ-эффект в данной модели исследуется в полях, которые как минимум на порядок слабее 16 кЭ. В результате для матрицы с модулем Юнга 1 МПа наведенное напряжение составляет $\sigma \sim 10$ Па. Эта величина пренебрежимо мала, особенно с учетом того, что давление на сегнетоэлектрик передается опосредованно через матрицу.

Основные допущения модели

1. Все частицы имеют форму идеального круга; размер ферромагнитных включений в 5–10 раз меньше сегнетоэлектрических. Все компоненты композита (обе фазы и матрица) считаются несжимаемыми. Модули упругости частиц многократно превышают модуль матрицы.

2. Ферромагнитные и сегнетоэлектрические частицы считаются однодоменными. Магнитные включения предполагаются магнитожесткими (ориентация магнитного момента меняется только при физическом повороте самой частицы). Внешняя среда немагнитна и неполяризуема.

3. Магнитострикция и спонтанная поляризация сегнетоэлектрических частиц не учитывались, так как главной целью являлся анализ зависимости прямого МЭ-отклика от параметров композита.

4. Внешнее магнитное поле однородно и квазипостоянно, внешнее электрическое поле отсутствует.

5. Рассматривается квазистатическая постановка (установление равновесия термодинамических параметров происходит значительно быстрее, чем нарастает внешнее магнитное поле).

Численная реализация

Сформулированная краевая задача решалась методом конечных элементов (МКЭ) на языке Python с применением открытой вычислительной платформы FEniCS (пакет DOLFINx). Использование этой библиотеки позволяет эффективно автоматизировать расчеты и решать мультифизические задачи, связывающие механические деформации и электрические поля.

Для дискретизации представительного объема использовалась адаптивная расчетная сетка из треугольных конечных элементов. Вблизи межфазных границ (где ожидаются наибольшие градиенты электрического поля и механических напряжений) сетка локально сгущалась. Стандартная расчетная область состояла из 10^4 – 10^5 элементов, что обеспечивало оптимальный баланс между точностью результатов и затратами вычислительных ресурсов.

2.2. Экспериментальные методы исследования и улучшения МЭ отклика полимерных композитов

2.2.1. Изготовление полимерных магнитоэлектрических композитов ПВДФ с магнитными наночастицами

Для изготовления композитов с наночастицами в качестве полимерной матрицы в работе использовался полимер ПВДФ. Композитные пленки были получены методом ракельного ножа (Dr. Blade) [73]. Для создания композитов были отдельно синтезированы наночастицы кобальтового феррита CoFe_2O_4

(CFO) и гексаферрита стронция $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ (SFO). Наночастицы CFO были синтерированы методом химического соосаждения с последующей термической обработкой [9], наночастицы SFO были синтезированы методом золь-гель самосгорания [46]. Для улучшения совместимости магнитных наночастиц с полимерной матрицей и усиления магнитоэлектрического эффекта проводилась модификация поверхности частиц органическими кислотами: олеиновой и лимонной кислотами. Олеиновая кислота, благодаря своей длинной углеводородной цепи, создает гидрофобное покрытие на поверхности частиц, что способствует их лучшему распределению в полимерной матрице и снижению агломерации. Лимонная кислота образует гидрофильное покрытие, которое увеличивает плотность упаковки частиц в матрице и улучшает механическую связь между магнитной и полимерной фазами. Процесс модификации включал обработку синтезированных наночастиц раствором соответствующей кислоты с последующей промывкой и сушкой. Далее, наночастицы диспергировали в диметилформамиде (ДМФ) под воздействием ультразвука (Elmasonic S15H, 35 Вт) в течение 30 минут. Параллельно в ДМФ растворяли порошок поливинилиденфторида (ПВДФ). Затем суспензию частиц вводили в полимерный раствор и тщательно перемешивали до достижения гомогенного состояния. Полученную смесь наносили на стеклянную подложку и формовали с помощью ракельного ножа с зазором 70 мкм. Для удаления растворителя и окончательного формирования пленок образцы сушили в сушильном шкафу при температуре 65 °C на протяжении 12 часов.

Используемые в работе наночастицы феррита кобальта CoFe_2O_4 (CFO) и гексаферрита стронция $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ (SFO), их модифицированные кислотами аналоги, а также сами композитные материалы были синтезированы на базе НОЦ «Умные материалы и биомедицинские приложения» БФУ им. И. Канта. Полный перечень исследованных образцов представлен в Таблице 1.

Таблица 1 – Состав композитных образцов с наночастицами

№ образца	Обозначение образца	Содержание магнитных частиц, масс. %
1	ПВДФ	0
2	ПВДФ\CFO	10
3	ПВДФ\CFO@CA	10
4	ПВДФ\CFO@OA	10
5	ПВДФ\SFO	10

2.2.2. Методы исследования структурных свойств композитов

Рентгеноструктурный анализ

Рентгеноструктурный анализ (XRD) использовался для определения фазового состава и кристаллической структуры синтезированных наночастиц. Метод основан на дифракции рентгеновских лучей на кристаллической решетке материала.

Основные параметры, определяемые методом XRD:

- Фазовый состав: идентификация присутствующих кристаллических фаз;
- Параметры кристаллической решетки: определение постоянных решетки;
- Размер кристаллитов: оценка среднего размера кристаллитов по уширению дифракционных пиков (формула Шеррера);
- Степень кристалличности: соотношение кристаллической и аморфной фаз.

Рентгенодифракционный анализ (XRD) для данной работы проводился с использованием порошкового дифрактометра TD-3700 (Тонгда, Китай) с монохроматическим излучением $\text{CoK}\alpha 1$ ($\lambda = 1,78896 \text{ \AA}$) в пошаговом режиме (шаг $0,02^\circ$, время измерения 3 с) при комнатной температуре.

Сканирующая электронная микроскопия

Для исследования морфологии композитных пленок использовались метод сканирующей электронной микроскопии. Сканирующая электронная

микроскопия (SEM) позволяет получать изображения поверхности образцов с высоким разрешением и оценивать:

- Размер и форму частиц наполнителя;
- Распределение частиц в полимерной матрице;
- Наличие агломератов;
- Морфологию поверхности пленок;
- Пористость композитов.

Для данного исследования были получены СЭМ-снимки композитов на сканирующем электронном микроскопе Hitachi TM4000Plus на базе ЦОД Калининград.

ИК-Фурье спектроскопия

ИК-Фурье спектроскопия (FTIR) — это высокоэффективный метод молекулярного анализа, использующий инфракрасное излучение для идентификации состава веществ. С помощью интерферометра Майкельсона метод фиксирует интерферограмму, преобразуя ее в спектр поглощения через косинусное Фурье-преобразование, что обеспечивает быстрое и точное определение структуры молекул, включая органические и неорганические соединения. В работе представлены спектры фазообразования в ПВДФ с наночастицами, с помощью ИК-Фурье спектроскопии (FTIR, ИК-спектрометр Simex FT-801). Из каждого композитного материала был вырезан квадратный фрагмент размером приблизительно 3×3 мм², который затем анализировался методом ослабленного полного отражения. Образцы были помещены на алмазную призму с высоким показателем преломления. Состав электроактивной ($\beta + \gamma$) и неэлектроактивной α -фазы определяется по уравнению $F_{EA} = I_{\beta+\gamma} * (1.262I_{\alpha} + I_{\beta+\gamma})^{-1} * 100\%$, где I_{α} и $I_{\beta+\gamma}$ оптическая плотность образца при 763 и 840 см⁻¹ соответственно [100].

2.2.3. Метод исследования магнитных свойств с помощью вибрационной магнитометрии

Анализ магнитных характеристик и получение полевых зависимостей намагничивания (петель гистерезиса) проводились методом вибрационной магнитометрии (Рисунок 11).

В основу метода положен закон электромагнитной индукции Фарадея. Исследуемый образец фиксируется на слабомагнитном (диа- или парамагнитном) держателе и приводится в механические колебания внутри измерительного модуля, состоящего из четырехдетекторной системы катушек (Рисунок 11). Колебательные движения осуществляются параллельно плоскости катушек, в то время как индуцированный внешним электромагнитом магнитный момент ориентирован перпендикулярно ей.

Снимающие сигнал катушки смонтированы на полюсах электромагнита: на каждом полюсе они соединены встречно, а между собой обе пары соединены последовательно. При перемещении образца вверх или вниз индуцируемые в верхнем и нижнем сегментах ЭДС имеют противоположные знаки, однако из-за встречной схемы коммутации происходящий сигнал суммируется. В то же время однородные колебания внешнего поля вызывают взаимно компенсирующие сигналы, что обеспечивает эффективную фильтрацию фоновых помех и выделение полезного отклика от самого образца.



Рисунок 11 – Фото вибрационного магнитометра в БФУ им. И. Канта (слева) и вид рабочей области VSM (справа)

Магнитные измерения проводились с помощью вибрационного магнитометра (VSM, Lakeshore 7400 System) в диапазоне полей до 13 кЭ при комнатной температуре (~ 295 K). Исследовались пленки размером 5x5 mm. Экспериментальные петли гистерезиса для всей серии исследуемых образцов снимались в ориентации, когда вектор внешнего магнитного поля прибора находился в плоскости пленки.

2.2.4. Методика электрической поляризации композитных пленок

Исследование магнитоэлектрических характеристик композитов базируется на использовании специализированного оборудования, предназначенного для электрической поляризации образцов и замера пьезоэлектрического d_{33} и магнитоэлектрического a_{33} коэффициентов. Поскольку величина МЭ-эффекта напрямую определяется пьезоэлектрическими свойствами сегнетоэлектрической фазы [9], точность таких измерений критически важна. Повысить же эти параметры позволяет процесс поляризации, заключающийся в воздействии на материал сильного электрического поля (с напряженностью от 5 МВ/м и выше) [101].

Установка для электрической поляризации методом коронного разряда

Пьезоэлектрические свойства полимера ПВДФ проявляются только после процедуры электрической поляризации, в ходе которой происходит ориентация дипольных моментов сегнетоэлектрических доменов вдоль направления приложенного электрического поля. Существует несколько методов поляризации полимерных пленок: контактная поляризация с использованием электродов, поляризация в коронном разряде и комбинированные методы. В настоящей работе использовался метод коронного разряда, который имеет ряд преимуществ перед контактными методами, включая отсутствие необходимости в нанесении электродов, возможность поляризации пористых и волокнистых материалов, а также более равномерное распределение электрического заряда по поверхности образца.

Коронный разряд представляет собой форму самостоятельного электрического разряда в газе, возникающего вблизи электродов с малым радиусом кривизны (острия, тонкие проволоки) при достаточно высокой напряженности электрического поля. В области коронного разряда происходит ударная ионизация молекул газа, в результате чего образуются положительные ионы и электроны. При положительной полярности коронирующего электрода (положительная корона) положительные ионы отталкиваются от электрода и движутся к заземленному электроду, на котором размещается поляризуемый образец.

Ионы, достигая поверхности диэлектрика (полимерной пленки), создают на ней поверхностный заряд, который генерирует электрическое поле внутри материала. Это поле вызывает переориентацию дипольных моментов в сегнетоэлектрических доменах ПВДФ. Напряженность поля внутри образца может достигать значений порядка 1-10 МВ/см, что достаточно для преодоления энергетического барьера переориентации доменов и обеспечения высокой степени поляризации.

Важным преимуществом метода коронного разряда является возможность поляризации образцов без прямого контакта с электродами, что

исключает риск электрического пробоя и позволяет обрабатывать материалы сложной формы и пористые структуры.

Конструкция установки

Разработанная установка для поляризации методом коронного разряда состоит из следующих основных элементов:

1. Система генерации коронного разряда

Коронирующий электрод выполнен в виде массива игл из нержавеющей стали диаметром 0.5 мм с заостренными концами (радиус кривизны ~ 10 мкм), расположенных в один ряд с шагом 10 мм. Использование массива игл вместо одиночной иглы обеспечивает более равномерное распределение поверхностного заряда на образце большой площади. Иглы закреплены в диэлектрическом держателе из оргстекла и подключены к источнику высокого напряжения положительной полярности.

Источник высокого напряжения (Мантигора, НТ-60-30-Р) обеспечивает регулируемое выходное напряжение в диапазоне 0-30 кВ при максимальном токе 2 мА. Источник оснащен системой стабилизации напряжения и защиты от короткого замыкания. Для контроля выходного напряжения используется встроенный высоковольтный делитель с точностью измерения $\pm 0.3\%$.

2. Система размещения образца

Заземленный электрод представляет собой плоскую металлическую пластину из алюминия толщиной 5 мм и размером 150×150 мм², на которую помещается поляризуемый образец. Пластина установлена на изолирующей подставке и надежно заземлена. Для обеспечения хорошего теплового контакта и равномерного распределения температуры пластина имеет встроенные нагревательные элементы (резистивные нагреватели мощностью 200 Вт), управляемые ПИД-регулятором температуры.

Температура пластины контролируется термопарой типа К, встроенной в пластину на глубине 2 мм от поверхности. Система терморегулирования позволяет поддерживать температуру в диапазоне от комнатной до $+300^\circ\text{C}$ с точностью $\pm 2^\circ\text{C}$. Повышенная температура во время поляризации

способствует увеличению подвижности сегментов полимерных цепей и облегчает переориентацию диполей, что приводит к более высокой степени поляризации.

Расстояние между коронирующими иглами и поверхностью образца может варьироваться в диапазоне 50-100 мм. Оптимальное расстояние определяется экспериментально для каждого типа образцов и обычно составляет 55-65 мм.

3. Система безопасности и управления

Установка размещена в защитном боксе из диэлектрического материала (оргстекло толщиной 10 мм) с блокировкой доступа, которая автоматически отключает высокое напряжение при открывании бокса. Все высоковольтные элементы надежно изолированы.

Управление установкой осуществляется с помощью программируемого контроллера, который позволяет задавать и автоматически поддерживать следующие параметры процесса:

- Напряжение на коронирующем электроде
- Температуру заземленного электрода
- Время поляризации
- Режим охлаждения после поляризации

Все параметры процесса регистрируются в реальном времени и сохраняются для последующего анализа.

Методика поляризации

Электрическая поляризация образцов осуществлялась методом униполярного коронного разряда с использованием установки, спроектированной и собранной лично диссертантом [101]. Обработываемые материалы размещались на плоском заземленном электроде, снабженном системой нагрева для обеспечения стабильного температурного режима в процессе поляризации. Коронный разряд инициировался подачей высокого положительного напряжения (30 кВ) на коронирующие электроды с малым

радиусом кривизны. В качестве последних применялись медицинские иглы, острия которых фиксировались на дистанции 65 мм от поверхности заземленного основания. Принципиальная электрическая схема и внешний вид поляризационной установки представлены на Рисунке 12.

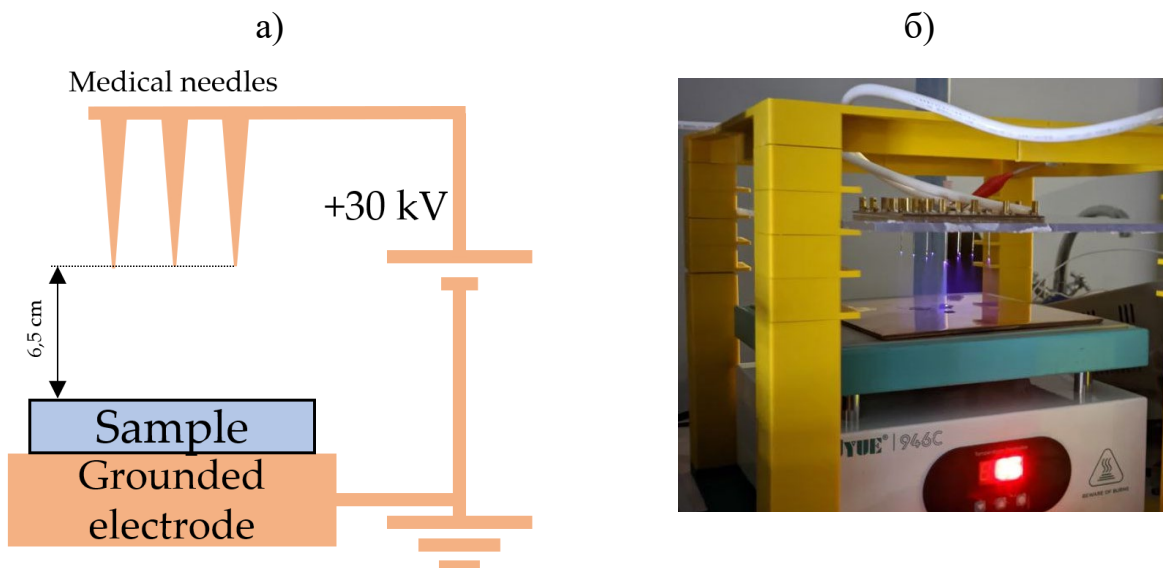


Рисунок 12 – Установка для электрической поляризации образцов: а) принципиальная схема работы установки; б) фотография разработанной установки

2.2.5. Методика измерения величины пьезоэлектрического коэффициента d_{33}

Величина пьезоэлектрического отклика определяется пьезомодулями d_{ij} , которые устанавливают связь между вектором электрической поляризации P и тензором механических напряжений s [102]:

$$P = d \cdot s. \quad (1)$$

При описании прямого пьезоэффекта индекс i соответствует направлению регистрации электрического напряжения, а j — направлению приложения механической нагрузки. Набор ненулевых компонент d_{ij} строго детерминирован кристаллографической симметрией материала [102]. В частности, для ПВДФ, вектор поляризации которого ориентирован вдоль

третьей оси, отличными от нуля остаются лишь константы d_{31} , d_{13} и d_{33} [102]. Прямое определение модуля d_{33} выступает одним из наиболее информативных способов оценки пьезоэлектрических параметров.

В данной работе коэффициент d_{33} определяли квазистатическим методом на оригинальной измерительной установке, спроектированной и собранной диссертантом (Рисунок 13). Процедура измерения [102] заключалась в воздействии на образец низкочастотной механической силы с параллельной регистрацией индуцированного на нем электрического напряжения и величины приложенной силы.

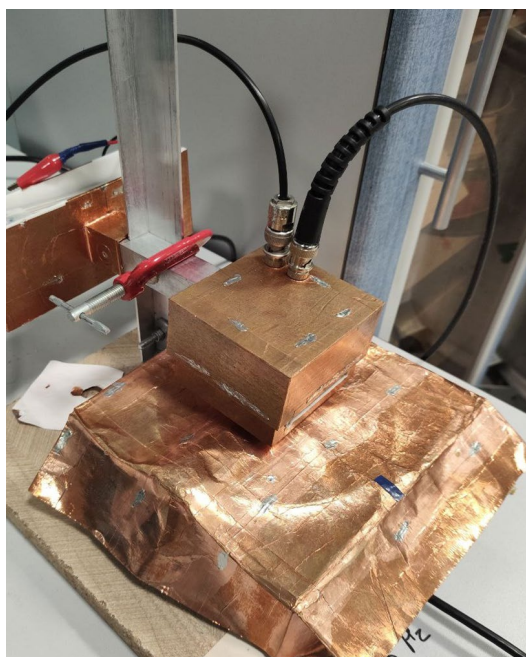


Рисунок 13 – Вид самосборной установки для измерения пьезоэлектрического коэффициента d_{33}

2.2.6. Методика измерения величины продольного магнитоэлектрического коэффициента

Измерение продольного магнитоэлектрического коэффициента α_{33} , при котором вектор внешнего магнитного поля параллелен оси поляризации образца, проводилось динамическим методом. Для реализации этих измерений использовался оригинальный экспериментальный стенд. [103].

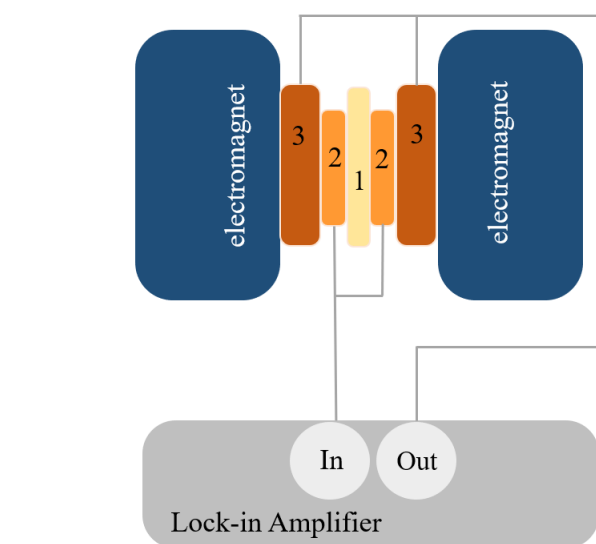
Постоянное подмагничивающее поле H_{DC} напряженностью до 10 кЭ формировалось электромагнитной системой вибрационного магнитометра

Lake Shore VSM 7400. Параллельно ему с помощью катушек Гельмгольца накладывалось переменное магнитное поле h_{AC} с амплитудой 1,5 Э на частоте 770 Гц. Электрический потенциал V_{ME} , возникающий на обкладках исследуемой пленки, регистрировался синхронным услителем SR830 (Stanford Research Systems). Итоговое значение МЭ-коэффициента рассчитывалось по математическому выражению (2):

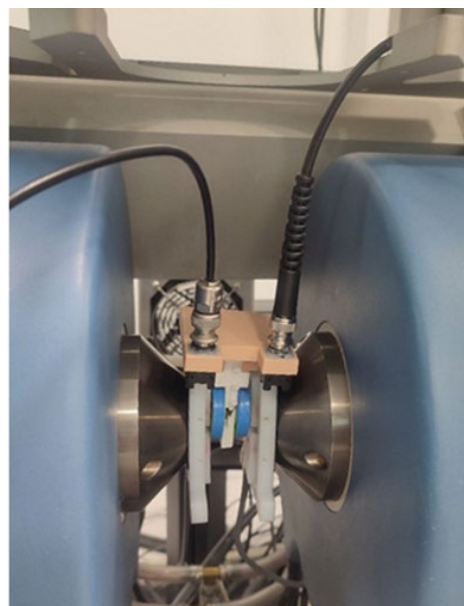
$$\alpha_{33} = V_{\text{ВЫХ}} / (t \cdot H_{AC}), \quad (2)$$

где t – толщина образца.

Принципиальная измерительная схема и фотография установки представлены на Рисунок 14.



а)



б)

Рисунок 14 – Принципиальная измерительная схема (1 – образец, 2 – контакты, 3 – катушки Гельмгольца) (а) и фотография (б) установки по измерению магнитоэлектрического коэффициента

Глава 3. Теоретические методы исследования прямого магнитоэлектрического отклика мультиферроидных пленок на основе ПВДФ

Композитные мультиферроики типа 0–0–3, представляющие собой полимерную матрицу, наполненную смесью пьезоэлектрических и ферромагнитных микро- и наночастиц, являются перспективными материалами для широкого спектра применений. В отличие от монолитных слоистых структур, где магнитоэлектрическое преобразование происходит через прямой контакт между твердыми гранулированными фазами [1], в композитах типа 0–0–3 частицы полностью окружены полимером, что позволяет матрице в полной мере испытывать механические напряжения, генерируемые магнитострикцией и вращением магнитных частиц.

Основной механизм, управляющий магнитоэлектрическим эффектом в рассматриваемых композитах, — это вращение магнитно-жестких частиц внутри матрицы, которое, в свою очередь, передает возникающие механические напряжения на пьезоэлектрические зерна. Важно отметить, что магнитный момент, побуждающий частицы к вращению, присущ как магнитно-мягким (например, Terfenol), так и магнитно-жестким (например, CoFe_2O_4) частицам. Это означает, что эффект магнитодеформации неизбежно присутствует в любом мультиферроике, как только его ферромагнитные частицы обладают магнитной анизотропией.

Для теоретического описания поведения трехкомпонентного композитного мультиферроика, в данной работе, используется мезоскопический подход. Поскольку размеры частиц значительно превышают размеры отдельных молекул, композитный материал описывается как система частиц, погруженных в непрерывную среду — матрицу.

3.1. Теоретическое описание мультиферроидной композитной пленки типа 003

3.1.1. Основные уравнения

Опираясь на работу [99], связь между индуцированной поляризацией и приложенным механическим напряжением можно описать следующим соотношением:

$$D_i = D_{i0} + \varepsilon_{ik} E_i E_k + 4\pi \gamma_{ik,l} \sigma_{kl}, \quad (3)$$

где $\vec{D}$ – вектор электрической индукции, $\vec{E}$ – вектор напряженности внутреннего электрического поля, ε_{ik} – тензор диэлектрической проницаемости образца, $\gamma_{ik,l}$ – тензор пьезомодулей.

Известно, что прямой магнитоэлектрический эффект в таких композитах обусловлен передачей механических деформаций от магнитной фазы к пьезоэлектрической [9]. Исходя из этого, для корректного моделирования данного эффекта уравнение (3) можно упростить, оставив в нем только третье слагаемое:

$$D_i^{(stress)} = 4\pi \gamma_{ik,l} \sigma_{kl}. \quad (4)$$

Векторно-матричное представление соотношения (4) имеет вид:

$$D_i^{(stress)} = 4\pi d_{ik} t_k, \quad (5)$$

где d_{ik} – компонента прямоугольной матрицы 3×6 , которая (матрица) является представлением тензора пьезомодулей, t_k – компонента 6-мерного вектора, который является представлением тензора напряжений:

$$\vec{t} = (\sigma_{11}, \sigma_{22}, \sigma_{33}, \sigma_{23} = \sigma_{32}, \sigma_{13} = \sigma_{31}, \sigma_{12} = \sigma_{21}). \quad (6)$$

Согласно [104], в монокристаллах титаната бария матрица d_{ik} имеет следующий вид:

$$d_{ik} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & d_{15} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & d_{15} & 0 & 0 \\ d_{31} & d_{31} & d_{33} & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}. \quad (7)$$

Учитывая, что $P_i = d_{ik} t_k$, получаем при умножении матрицы (7) на вектор (6) следующие выражения:

$$P_1 = d_{15}\sigma_{13}, \quad P_2 = d_{15}\sigma_{23}, \quad P_3 = d_{31}(\sigma_{11} + \sigma_{22}) + d_{33}\sigma_{33}. \quad (8)$$

Отсюда видно, что компоненты поляризации P_1 и P_2 индуцируются сдвиговыми напряжениями, а компонента P_3 – нормальными компонентами тензора напряжений.

При переходе к двумерной постановке положим легкую ось поляризации по второй оси, тогда уравнения (8) переходят в:

$$P_1 = d_{15}\sigma_{12}, \quad P_2 = d_{31}\sigma_{11} + d_{33}\sigma_{22}. \quad (9)$$

Таким образом, была получена явная связь между механическими напряжениями и вектором поляризации через пьезоэлектрические модули титаната бария.

Сформулируем основные соотношения, определяющие поведение ключевых переменных задачи.

В рамках приближения точечных диполей потенциал магнитного взаимодействия между частицами вычисляется следующим образом:

$$U_{ij}^{(dd)} = \frac{(\vec{m}_i \vec{m}_j)}{r_{ij}^3} - \frac{3(\vec{m}_i \vec{r}_{ij})(\vec{m}_j \vec{r}_{ij})}{r_{ij}^5}, \quad (10)$$

где $\vec{m}$ – вектор магнитного момента частицы, $\vec{r}_{ij}$ – радиус-вектор, соединяющий центры рассматриваемых частиц.

В выбранной постановке магнитоэлектрический композит описывается как сплошная среда, состоящая из различных областей с постоянными материальными параметрами. Поэтому для анализа механического состояния системы используется условие равновесия тензора напряжений, которое должно выполняться как внутри объема образца, так и на межфазных границах [105]:

$$Div \sigma_{ik} \equiv \frac{\partial \sigma_{ik}}{\partial x_k} = 0. \quad (11)$$

Поскольку модуль упругости матрицы достаточно велик, величина относительных деформаций остается малой, что позволяет применить изотропный закон Гука [105]:

$$u_{ik} = \mu_{iklm}\sigma_{lm}, \quad u_{ik} = \frac{1}{2G}\left(\sigma_{ik} - \frac{1}{3}\sigma_{ll}\delta_{ik}\right) + \frac{1}{9K}\sigma_{ll}\delta_{ik} \quad (12)$$

где μ_{iklm} – общий вид тензора коэффициентов линейной податливости, G – модуль сдвига, K – модуль всестороннего сжатия. Выразим компоненты тензора напряженности из (10):

$$\sigma_{ik} = \lambda_{iklm}u_{lm}, \quad \sigma_{ik} = 2Gu_{ik} + \left(K - \frac{2}{3}G\right)u_{ll}\delta_{ik} \quad (13)$$

где λ_{iklm} – тензор модулей упругости.

Таким образом мы определили связь между деформацией материала и напряжениями, возникающими при этой деформации.

3.1.2. Вывод и обезразмеривание функционала свободной энергии системы

Для решения задачи использовался метод минимизации функционала свободной энергии системы. Выведем данный функционал для нашей системы.

Из [105] известно следующее:

$$dF = -SdT + \sigma_{ik}du_{ik} - \frac{1}{4\pi}\vec{D}d\vec{E}. \quad (14)$$

Поскольку в постановке задачи внешнее электрическое поле отсутствует, то выражение (14) переходит в:

$$d\tilde{F} = -SdT + \sigma_{ik}du_{ik}. \quad (15)$$

Подставляя в уравнение (14) уравнение (15) и интегрируя получаем следующее выражение для функционала свободной энергии системы без учета энергии диполь-дипольного взаимодействия ферромагнитных частиц:

$$\tilde{F} = F_0 + G(u_{ik})^2 + \frac{1}{2}\left(K - \frac{2}{3}G\right)u_{ll}^2. \quad (16)$$

Поскольку температурные зависимости не учитываются постановкой задачи, то член F_0 уравнения (16) является постоянным и не влияет на нахождение минимума функционала.

Добавляя к уравнению (16) уравнение (10) и учитывая замечание про F_0 , получаем следующее выражение для функционала свободной энергии системы:

$$\tilde{F} = G(u_{ik})^2 + \frac{1}{2} \left(K - \frac{2}{3} G \right) u_{ll}^2 + U_{ij}^{(da)}. \quad (17)$$

Данный функционал необходимо обезразмерить на характерную величину для дальнейшего компьютерного моделирования. Данное действие необходимо по причине существования ошибки округления машинной арифметики, которая сильно растет при использовании чисел с сильно отличающимися порядками. Для данного функционала лучше всего выбрать G , модуль сдвига матрицы.

Таким образом мы получили обезразмеренный функционал свободной энергии системы.

3.1.3. Определение изучаемых параметров системы

В трехкомпонентных композитах, где связующая матрица не обладает собственными магнитными и сегнетоэлектрическими свойствами, прямой магнитоэлектрический эффект реализуется исключительно за счет механизма опосредованной передачи деформаций. При воздействии внешнего поля ферромагнитные включения оказывают силовое воздействие на полимерную среду, которая, выступая в роли упругого воздействия, передает возникающие напряжения на сегнетоэлектрическую фазу, индуцируя в ней пьезоэлектрическую поляризацию. Сформулируем комплекс ключевых параметров, способных оказывать определяющее влияние на величину результирующего магнитоэлектрического отклика.

В выражение (17) входит энергия диполь-дипольного взаимодействия частиц. Данная энергия зависит от намагниченности материала, его объема (в двумерной постановке площади) и расстояния между частицами. Данные параметры были выбраны для исследования:

1. Зазор между ферромагнитной частицей и сегнетоэлектрической частицей.
2. Намагниченность ферромагнитных частиц.
3. Радиус магнитных частиц.

Схематически данные параметры изображены на Рисунке 15-19:

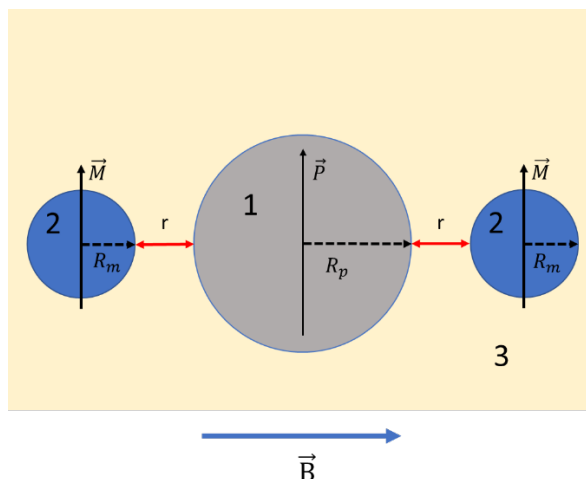


Рисунок 15 – Схематическое изображение конфигурации для исследования влияния зазора на магнитоэлектрический отклик системы. Здесь и далее: 1 – сегнетоэлектрическая частица, 2 – ферромагнитные частицы, 3 – матрица, $\vec{M}$ – намагниченность ферромагнитных частиц, R_p – радиус сегнетоэлектрических частиц, R_m – радиус ферромагнитных частиц, $\vec{P}$ – легкая ось поляризации сегнетоэлектрической частицы, r – зазор между ферромагнитной частицей и сегнетоэлектрической частицей

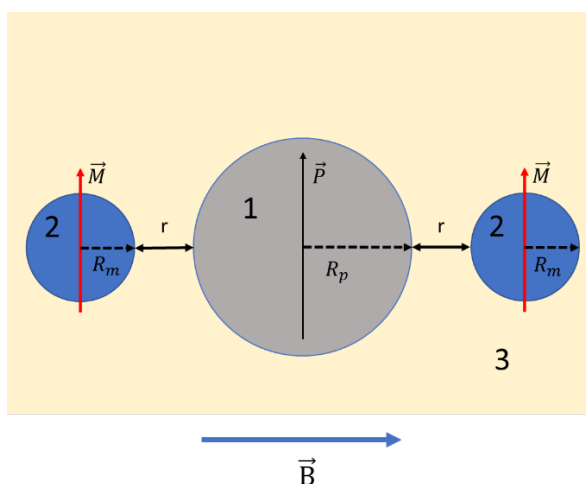


Рисунок 16 – Схематическое изображение конфигурации для исследования влияния намагниченности ферромагнитных частиц на магнитоэлектрический отклик системы

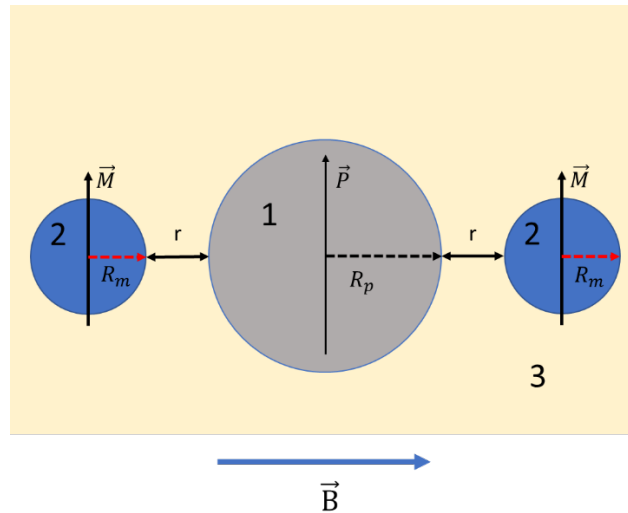


Рисунок 17 – Схематическое изображение конфигурации для исследования влияния радиуса ферромагнитных частиц на магнитоэлектрический отклик системы

В уравнениях (9) компоненты электрической поляризации сегнетоэлектрической частицы зависят от направления приложенных к частице напряжений. На Рисунках 18 и 19 представлены две конфигурации:

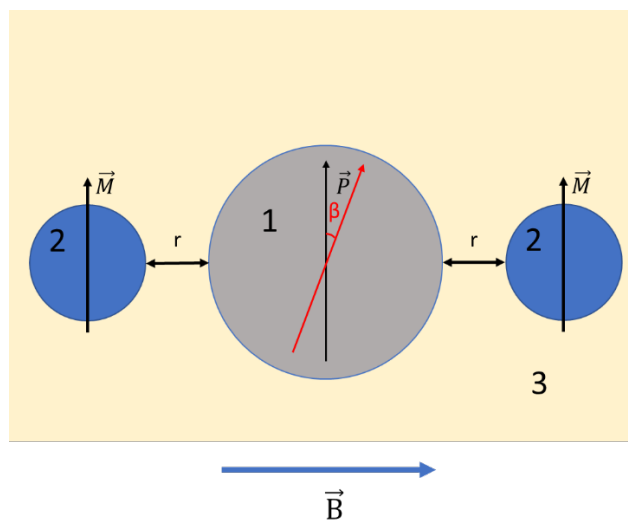


Рисунок 18 – Схематическое изображение конфигурации для исследования влияния ориентации легкой оси поляризации сегнетоэлектрической частицы относительно ферромагнитных частиц на магнитоэлектрический отклик системы

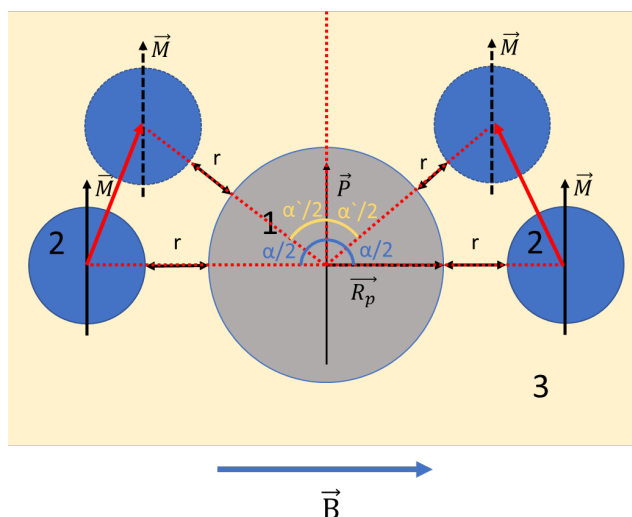


Рисунок 19 – Схематическое изображение конфигурации для исследования влияния ориентации ферромагнитных частиц относительно сегнетоэлектрической частицы на магнитоэлектрический отклик системы

Далее определены материальные параметры фаз композита. Модуль упругости матрицы принят 1 МПа (плотная резина). В качестве ферромагнитной и сегнетоэлектрической фазы использован кобальтовый феррит и титанат бария соответственно. Для них модуль упругости принят величиной 100 ГПа, поскольку это твердые кристаллические вещества. Размеры диаметров для ферромагнитных и сегнетоэлектрических частиц составляет 0,5 мкм и 3 мкм соответственно. Зазор между ферромагнитными и сегнетоэлектрическими частицами 0,5 мкм. Размеры матрицы – 12×24 мкм². Такие размеры матрицы необходимы, для минимизации влияния границы матрица-«вакуум». Значение намагниченности ферромагнитных частиц взята величиной 2500 А/м как характерную по порядку для кобальтового феррита [106]. Максимальную амплитуду магнитного поля была определена в ходе компьютерного эксперимента.

Таким образом, определены пять параметров системы, от которых изучалась зависимость прямого магнитоэлектрического эффекта, и материальные параметры композита.

3.2. Построение компьютерного эксперимента

Для исследования влияния структурных, геометрических и механических параметров композитной мультиферроидной пленки на величину прямого магнитоэлектрического отклика был разработан компьютерный эксперимент на основе математической модели, рассмотренной в разделе 3.1. Расчеты проводились методом конечных элементов с использованием программной платформы FEniCS/DOLFINx. Расчетная область представляла собой двумерную периодическую ячейку, содержащую магнитные и сегнетоэлектрические частицы, погруженные в упругую полимерную матрицу.

В рассматриваемой постановке левая и правая границы расчетной области являлись периодическими, что соответствовало продолжению моделируемой структуры в направлении, лежащем в плоскости пленки. Нижняя граница жестко фиксировалась для устранения перемещения расчетной области как целого, тогда как верхняя граница оставалась свободной. Таким образом, наложенные граничные условия позволяли одновременно исключить нефизическое перемещение всей системы и сохранить возможность механической деформации пленки под действием магнитного поля.

Перед началом каждого компьютерного эксперимента задавалась начальная геометрическая конфигурация системы. Положение и ориентация магнитных частиц, положение сегнетоэлектрической частицы, направление ее оси поляризации, размеры частиц и матрицы, а также механические и магнитные параметры определялись в соответствии с рассматриваемой серией расчетов. Базовая конфигурация соответствовала объемному содержанию магнитных частиц CoFe_2O_4 3% и сегнетоэлектрических частиц BaTiO_3 10%. Модуль Юнга матрицы в базовом случае принимался равным 1 МПа, а модули Юнга частиц — 100 ГПа. Диаметры магнитной и сегнетоэлектрической частиц

составляли соответственно 0,5 и 3 мкм, а размеры расчетной области — 12×24 мкм².

Общий алгоритм численного эксперимента

Компьютерный эксперимент состоял из последовательности следующих основных этапов.

1. Формирование начальной конфигурации.

На первом этапе задавались координаты центров частиц, их начальные ориентации и материальные параметры всех областей расчетной модели. Для магнитных частиц дополнительно задавались величина намагниченности и направление магнитного момента. Для сегнетоэлектрической частицы задавалось направление оси спонтанной поляризации.

2. Построение конечных элементов.

Расчетная область разбивалась на треугольные конечные элементы. Для повышения точности определения напряжений и деформаций использовалось локальное сгущение сетки вблизи межфазных границ, где ожидаются наиболее высокий градиент механических напряжений. В зависимости от конфигурации количество элементов составляло порядка 10^4 – 10^5 .

3. Алгоритм решения и обработка данных

Система нелинейных уравнений решается методом Ньютона с заданными порогами сходимости: относительная погрешность 10^{-6} и абсолютная погрешность 10^{-7} . На каждом шаге по магнитному полю происходит перерасчет положений частиц и их эффективных магнитных моментов. Критерием остановки итерационного процесса служит условие малости нормы разности векторов (ε) перемещений на соседних итерациях ($\varepsilon < 10^{-4}$).

По завершении итераций для каждого значения внешнего поля программный комплекс автоматически переводит полученные величины (напряжения, поляризацию, магнитное поле) из внутренних условных единиц модели в систему СИ с помощью заданных трансляционных множителей. Результаты пространственного распределения полей экспортируются в формат

XDMF для последующей визуализации, а интегральные характеристики отклика композита и исследуемые параметры системы сохраняются в текстовые файлы для построения графиков зависимостей.

3.3. Исследование влияния параметров мультиферроидной пленки на прямой магнитоэлектрический отклик

В работе рассматривалось несколько начальных конфигураций представительного объема – для построения зависимости магнитоэлектрического отклика от того или иного параметра системы проводилась серия экспериментов с постепенным изменением выбранного параметра системы, а, следовательно, и начальных параметров системы.

3.3.1. Модуль Юнга матрицы

Исследование влияния модуля Юнга матрицы на МЭ отклик проводилось на ячейке с начальной конфигурацией, представленной на Рисунке 18: светло-серая круглая частица – сегнетоэлектрическая, две темно-серые вытянутые частицы – ферромагнитные, белый квадрат с серыми границами – матрица (нижняя грань заморожена).

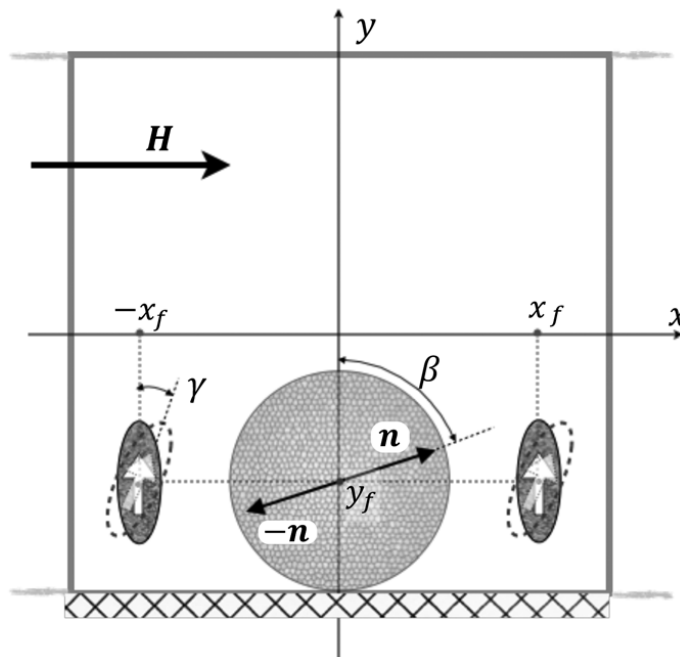


Рисунок 20 – Схематическое изображение элементарной ячейки для исследования влияния модуля Юнга матрицы на МЭ отклик

Преимущество компьютерного эксперимента над натурным в том, что мы можем заранее строго определить список значений любого параметра исследуемой системы. В данном случае был выбран набор значений модуля Юнга матрицы, из которого брались значения для каждой начальной конфигурации - задавалось значение модуля Юнга матрицы, отличное от предыдущей конфигурации, далее прикладывалось магнитное поле и рассчитывались параметры системы. После запускался эксперимент с новым значением модуля Юнга матрицы. И так до тех пор, пока не закончатся уникальные значения в наборе. В результате было получено семейство зависимостей угла поворота магнитных частиц от приложенного магнитного поля для систем с разными модулями Юнга (Рисунок 21).

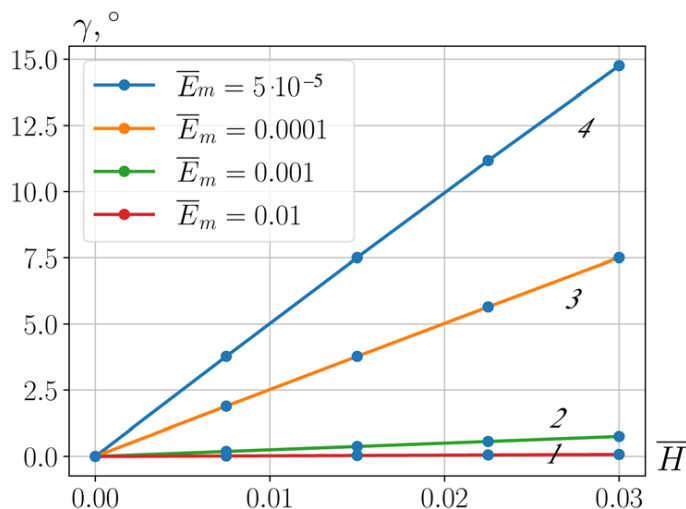


Рисунок 21 – Зависимость угла поворота магнитных частиц от приложенного магнитного поля для систем с разными модулями Юнга

В результате эксперимента также была получена зависимость магнитоэлектрического отклика от модуля Юнга матрицы (Рисунок 22) – данный график демонстрирует изменение МЭ отклика менее чем на 1%.

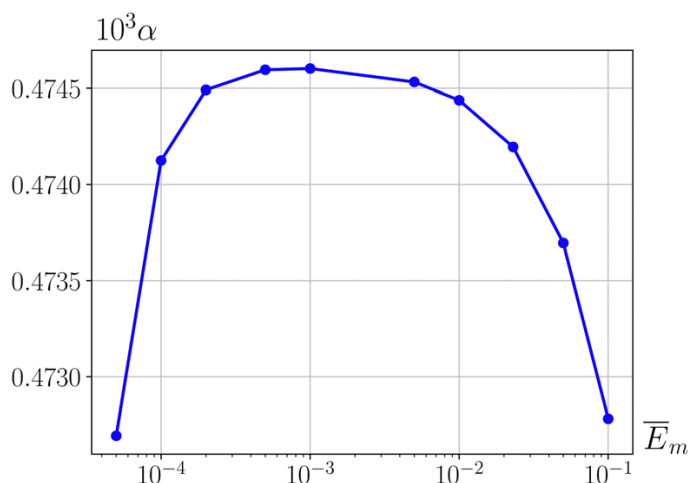


Рисунок 22 – Зависимость магнитоэлектрического отклика от модуля Юнга матрицы

3.3.2. Межчастичное расстояние

Исследование влияния межчастичного расстояния на магнитоэлектрический эффект проводилось на ячейке, представленной на Рисунок 20. Для этого было проведено две серии экспериментов. В первой серии при фиксированной $y_f = -4.5$ изменялась начальная x_f координата магнитных частиц; во второй – изменялась y_f при фиксированной $x_f = \pm 3.7$.

В результате была получена зависимость магнитоэлектрического эффекта от координат x_f и y_f ферромагнитных частиц – представлены на Рисунках 23 и 24.

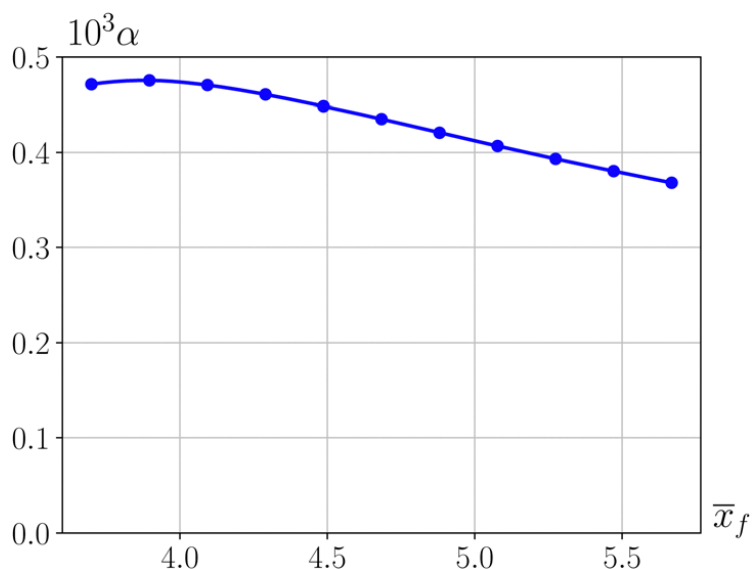


Рисунок 23 – Зависимость магнитоэлектрического эффекта от x_f координаты магнитных частиц

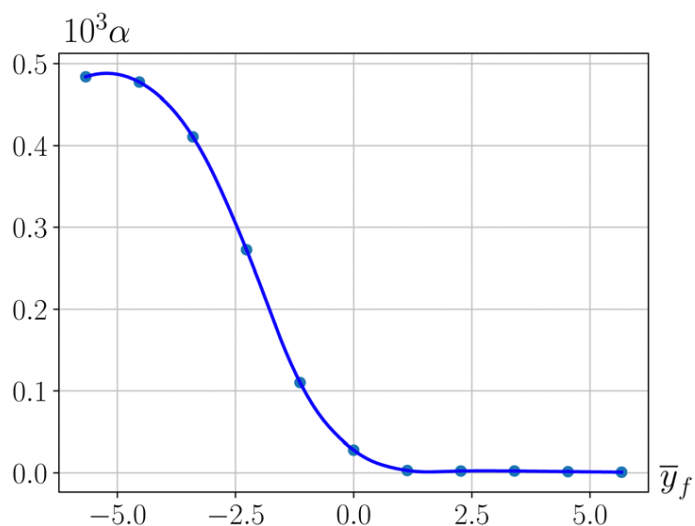


Рисунок 24 – Зависимость магнитоэлектрического эффекта от y_f координаты магнитных частиц

Также для исследования влияния межчастичного расстояния на магнитоэлектрический эффект была выбрана структура с только одной «подвижной» ферромагнитной частицей (Рисунок 25) – в ходе эксперимента изменять свое положение, как и всегда, могут все частицы, однако мы можем изменять начальное положение только одной ферромагнитной частицы (правой).

В ходе эксперимента была получена зависимость, представленная на Рисунке 26.

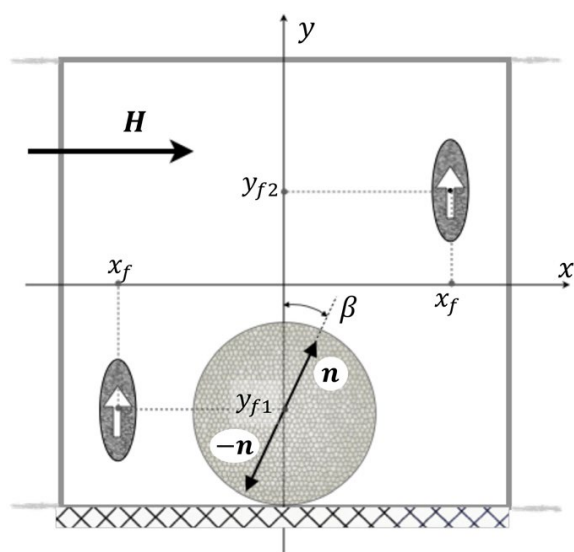


Рисунок 25 – Схематическое изображение структуры с одной «подвижной» (правой) ферромагнитной частицей

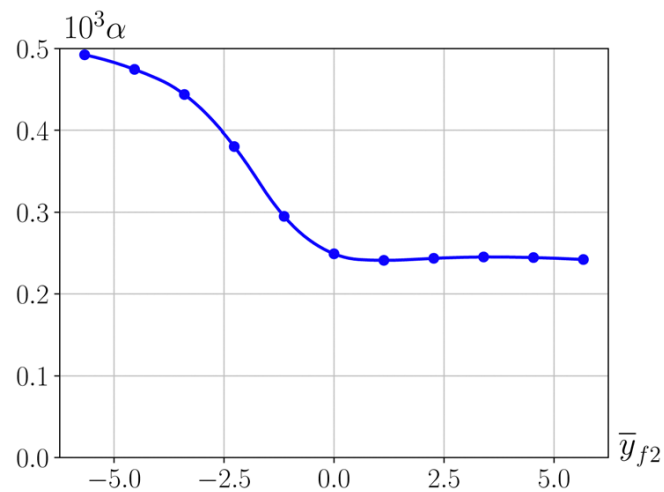


Рисунок 26 – Зависимость магнитоэлектрического отклика от y_{f2} координаты ферромагнитной частицы

Для приближения к случаю изготовления композита методом «склеивания» двух композитных пленок с только одним родом частиц – либо сегнетоэлектрическим, либо ферромагнитным, был проведен эксперимент с конфигурацией, представленной на Рисунке 27.

В ходе эксперимента изменялась x_f координата ферромагнитной частицы – результаты представлены на Рисунке 28.

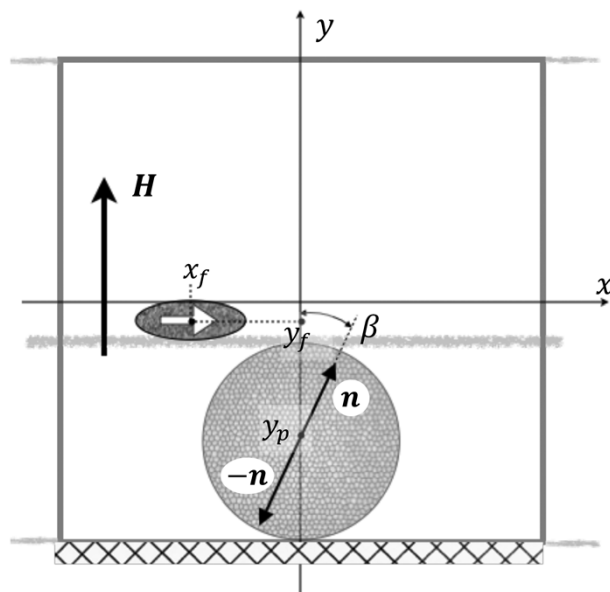


Рисунок 27 – Схематическое изображение структуры «склеенных» пленок

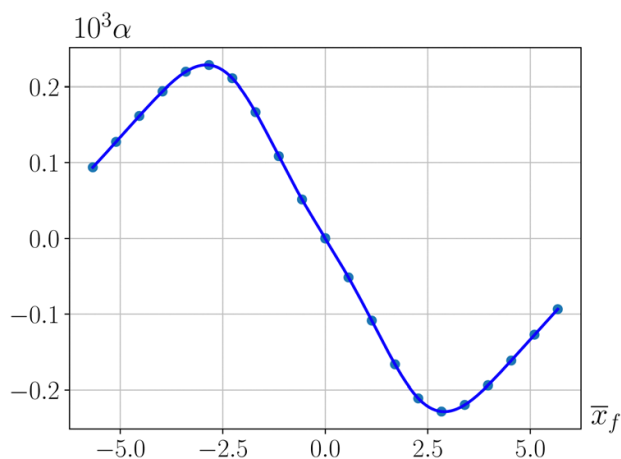


Рисунок 28 – Зависимость магнитоэлектрического отклика от x_f координата ферромагнитной частицы

Для исследования зависимости электрической поляризации сегнетоэлектрической частицы от расстояния между сегнетоэлектрической и магнитными частицами была построена конфигурация, представленная на Рисунке 16. В результате была получена зависимость, представленная на Рисунке 29.

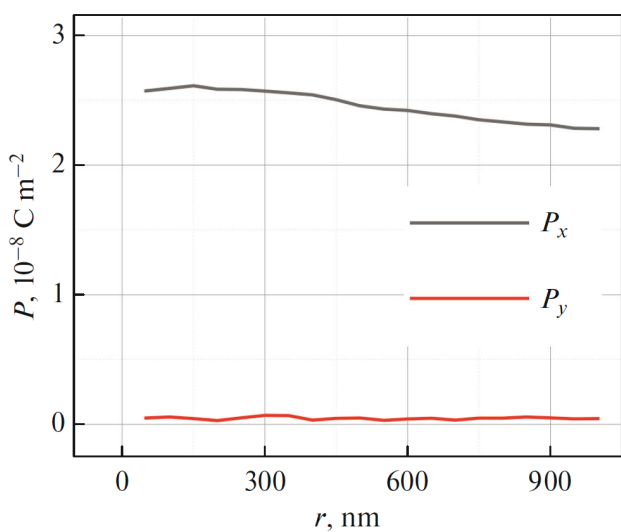


Рисунок 29 – Зависимость компонент поляризации сегнетоэлектрической частицы от расстояния между сегнетоэлектрической и магнитными частицами

3.3.3. Ориентация оси спонтанной электрической поляризации мультиферроидной пленки

Исследования влияния ориентации оси спонтанной поляризации сегнетоэлектрической частицы на магнитоэлектрический отклик проводились на конфигурациях ячеек, представленных на Рисунках 20, 25 и 27. Результаты представлены на Рисунках 30-32 соответственно.

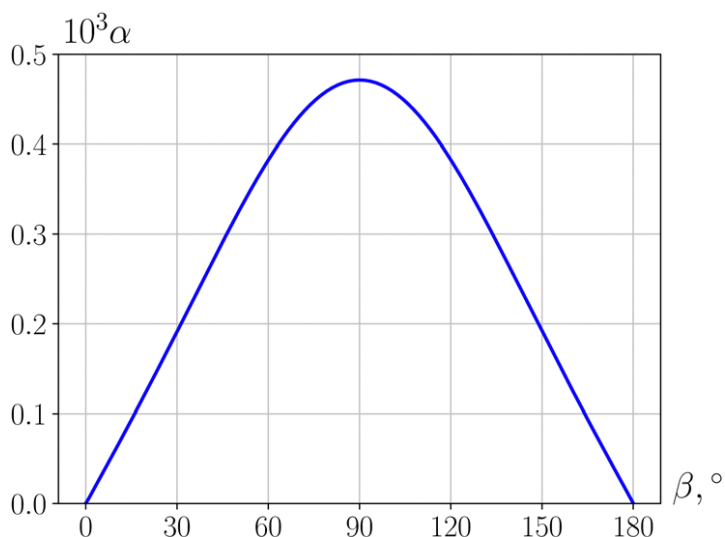


Рисунок 30 – Зависимость магнитоэлектрического отклика от ориентации оси спонтанной поляризации сегнетоэлектрической частицы для конфигурации, представленной на Рисунке 20

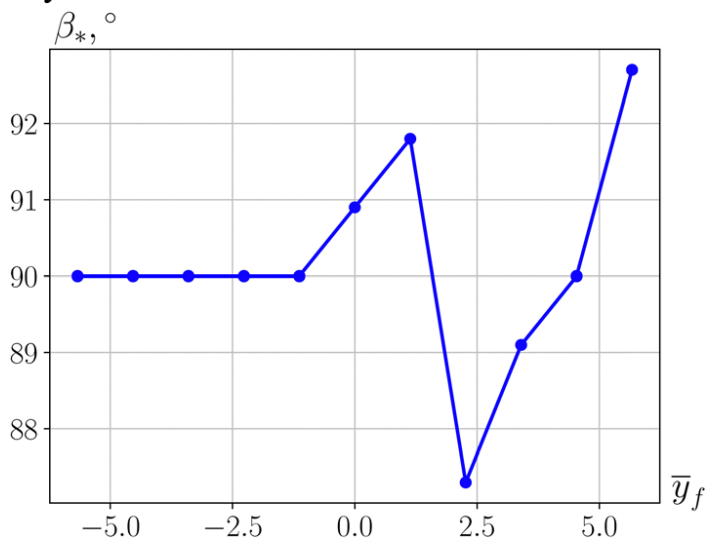


Рисунок 31 – Зависимость магнитоэлектрического отклика от ориентации оси спонтанной поляризации сегнетоэлектрической частицы для конфигурации, представленной на Рисунке 25

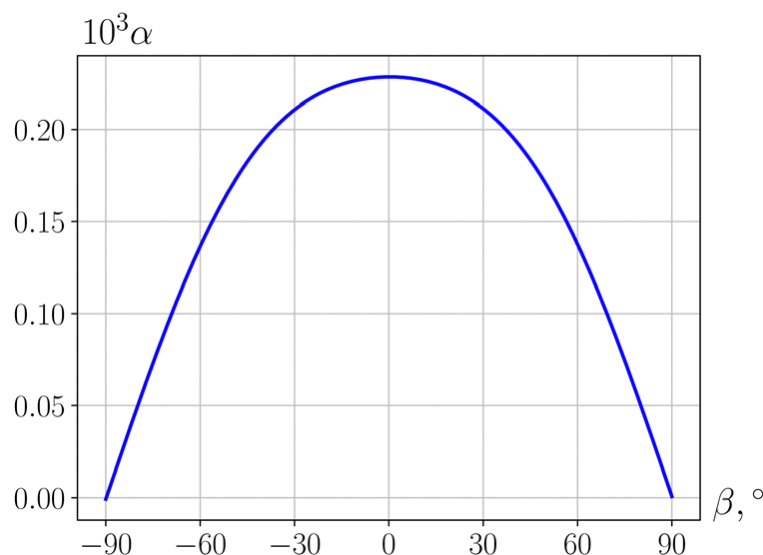


Рисунок 32 – Зависимость магнитоэлектрического отклика от ориентации оси спонтанной поляризации сегнетоэлектрической частицы для конфигурации, представленной на Рисунке 27

Одним из важных результатов моделирования является установление зависимости магнитоэлектрического коэффициента от механических свойств матрицы. Расчеты проводились для композита с 10% объемным содержанием пьезоэлектрического наполнителя (BaTiO_3) и 3% магнитного наполнителя (CoFe_2O_4) при варьировании модуля Юнга матрицы E_{matrix} в диапазоне от 50 кПа до 10 МПа.

Результаты показали, что изменение модуля Юнга матрицы в указанном диапазоне приводит к изменению магнитоэлектрического коэффициента менее чем на 1%. Этот результат объясняется следующим образом.

При фиксированном объемном содержании наполнителей степень жесткости матрицы не является определяющим фактором для магнитоэлектрического отклика. Действительно, вращающий момент, действующий на магнитную частицу, определяется исключительно магнитным полем и магнитным моментом частицы и не зависит от свойств матрицы. Угол поворота частицы определяется балансом между магнитным моментом и упругим сопротивлением матрицы. Однако механические напряжения,

передаваемые на пьезоэлектрическую частицу, зависят не только от угла поворота, но и от жесткости матрицы.

Оказывается, что эти два эффекта — уменьшение угла поворота при увеличении жесткости матрицы и увеличение передаваемых напряжений — практически компенсируют друг друга в рассматриваемом диапазоне параметров. В результате интегральный магнитоэлектрический отклик остается почти постоянным.

Этот вывод имеет важное практическое значение: при разработке композитных мультиферроиков можно выбирать матрицу исходя из других соображений (биосовместимость, технологичность, механическая прочность и т.д.), не опасаясь существенного снижения магнитоэлектрического эффекта [14].

Исследовалось влияние расстояния g между пьезоэлектрической и магнитными частицами на величину магнитоэлектрического коэффициента α . Расчеты проводились для композита с 3% объемным содержанием магнитных частиц CoFe_2O_4 и 10% пьезоэлектрических частиц BaTiO_3 .

Расстояние g варьировалось от 0,5 мкм (практически контакт между частицами) до 10 мкм (частицы разнесены на значительное расстояние). Результаты показали слабую зависимость магнитоэлектрического коэффициента от расстояния: увеличение g с 0,5 мкм до 10 мкм приводит к уменьшению α всего на 9%.

Эта слабая зависимость объясняется дальнодействующим характером упругих полей в матрице. Механические напряжения, создаваемые вращающейся магнитной частицей, распространяются в матрице на расстояния, значительно превышающие размер самой частицы. Хотя амплитуда напряжений убывает с расстоянием, это убывание происходит достаточно медленно (степенным образом), так что даже удаленная пьезоэлектрическая частица испытывает заметные деформации.

Практический вывод из этого результата: структуры типа I (с магнитными частицами, расположенными по обе стороны от

пьезоэлектрической частицы в плоскости пленки) менее чувствительны к точности пространственного распределения частиц. Это делает их более технологичными для практической реализации методами напыления или аддитивного производства.

Для количественной оценки был проведен расчет среднего магнитоэлектрического коэффициента при предположении равномерного распределения расстояний между частицами. Усреднение данных по различным конфигурациям дало безразмерное значение $\chi \approx 4,2 \times 10^{-4}$, что после пересчета в размерные единицы соответствует $\alpha_{film} \approx 40 \text{ мВ} \cdot \text{см}^{-1} \cdot \text{Э}^{-1}$. Это значение находится в хорошем согласии с экспериментальными данными для полимерных композитов.

Влияние ориентации оси поляризации

Ориентация оси легкой поляризации пьезоэлектрической частицы относительно плоскости пленки является критически важным параметром, определяющим величину магнитоэлектрического отклика.

Рассматривались три основные ориентации оси поляризации:

1. Перпендикулярно плоскости пленки (вдоль оси z)
2. В плоскости пленки вдоль направления магнитного поля (вдоль оси x)
3. В плоскости пленки перпендикулярно направлению магнитного поля (вдоль оси y)

Результаты моделирования показали, что максимум магнитоэлектрического коэффициента α достигается при ориентации электрической поляризации перпендикулярно плоскости пленки [14]. В этой конфигурации магнитоэлектрический коэффициент может превышать значения для других ориентаций в несколько раз.

Физическое объяснение этого результата связано с характером деформаций, создаваемых вращающимися магнитными частицами. Вращение частиц в плоскости пленки создает преимущественно сдвиговые деформации в этой плоскости и деформации растяжения-сжатия в направлении, перпендикулярном плоскости. Пьезоэлектрическая частица с осью

поляризации, направленной перпендикулярно плоскости, наиболее эффективно преобразует эти деформации в электрическую поляризацию благодаря пьезоэлектрическому коэффициенту d_{33} , который обычно имеет наибольшую величину среди всех компонент тензора пьезомодулей.

Этот результат имеет важное практическое значение для технологии изготовления композитных мультиферроиков. Выбор направления начальной поляризации (поллинга) является критически важным для достижения максимального магнитоэлектрического эффекта. В полимерных композитах на основе ПВДФ направление поляризации задается в процессе электрической поляризации пленки, например, методом коронного разряда.

3.4. Основные результаты и выводы

В результате этой главы получено несколько важных результатов:

- магнитоэлектрический отклик почти не зависит модуля Юнга матрицы – отклонение магнитоэлектрического отклика менее 1% при изменении модуля Юнга на 3 порядка;
- в зависимости от конфигурации, расстояние между сегнетоэлектрической и ферромагнитными частицами влияет на магнитоэлектрический отклик различными способами – от слабой линейной до знакопеременной зависимости;
- ориентация электрической поляризации пленки перпендикулярно плоскости не для всех конфигураций оптимальна для достижения максимального магнитоэлектрического отклика.

Таким образом, разработана двумерная теоретическая модель типа RVE для расчета магнитоэлектрического коэффициента в композитных пленках типа 0-0-3, явно учитывающая пространственное и угловое распределение магнитных и сегнетоэлектрических частиц в эластомерной матрице. Теоретически показано, что магнитоэлектрический коэффициент композитной пленки, состоящей из эластомерной матрицы с магнитными (феррит кобальта) и сегнетоэлектрическими (титанат бария) частицами, практически не зависит

от модуля Юнга матрицы в диапазоне от 50 кПа до 10 МПа при фиксированном объемном содержании наполнителей (10% сегнетоэлектрика и 3% магнетика).

Впервые теоретически установлено, что максимум магнитоэлектрического коэффициента достигается при ориентации электрической поляризации композитной пленки перпендикулярно плоскости пленки, что связано с оптимальной геометрией передачи механических напряжений от магнитных к сегнетоэлектрическим частицам. Установленная слабая зависимость магнитоэлектрического коэффициента от модуля Юнга матрицы в широком диапазоне значений (50 кПа – 10 МПа) является важным теоретическим результатом, упрощающим выбор полимерной основы для МЭ-композитов. Выявленная оптимальная ориентация электрической поляризации (перпендикулярно плоскости пленки) дает теоретическое обоснование для выбора направления поляризации при изготовлении МЭ-устройств.

Результаты исследований опубликованы автором в работах [14,30].

Глава 4. Экспериментальные методы исследования прямого магнитоэлектрического отклика мультиферроидных пленок на основе ПВДФ

В результате анализа теоретических расчетов для описания механизма возникновения магнитоэлектрического эффекта в композитных мультиферроидных пленках, выполненного в Главе 3 данного диссертационного исследования, были теоретически подтверждены следующие гипотезы:

- Упорядочивание векторов спонтанной поляризации сегнетоэлектрической фазы перпендикулярно плоскости пленки приводит к максимизации магнитоэлектрического коэффициента α_{33} ;
- Роль «магнитодеформационного» вклада в создании магнитоэлектрического отклика значительна;

«Магнитодеформационный» вклад – вклад, возникающий за счет «Броуновской релаксации» (магнитомеханического вращения) и диполь-дипольного взаимодействия ферромагнитных частиц. В композитах, изготавливаемых методом ракельного ножа, после кристаллизации из раствора полимерной матрицы, изготовленной из поливинилиденфторида (ПВДФ), подвижность частиц сильно ограничивается, однако при приложении внешнего магнитного поля частицы стремятся повернуться и тем самым индуцируют механические напряжения в матрице.

В данной главе, в продолжение теоретических подходов к исследованию механизмов возникновения магнитоэлектрического эффекта в мультиферроидных композитных пленках, были разработаны и реализованы экспериментальные методы и установки для электрической поляризации и измерения пьезоэлектрического коэффициента d_{33} , а также экспериментально исследованы магнитные и магнитоэлектрические свойства композитных мультиферроидных пленок на основе ПВДФ различных составов: с добавлением наночастиц гексаферрита стронция $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ (ПВДФ\SFO), наночастиц феррита кобальта CoFe_2O_4 (ПВДФ\CFO) и наночастиц феррита

кобальта CoFe_2O_4 с модификацией поверхности лимонной кислотой (ПВДФ\СFO@СА) и олеиновой кислотой (ПВДФ\СFO@ОА).

4.1. Роль сегнетоэлектрической фазы в магнитоэлектрическом эффекте

Как уже было показано в Главе 3 настоящего диссертационного исследования, электрическая поляризация композита крайне важна для увеличения магнитоэлектрического отклика. Подтвердить данную гипотезу экспериментально можно измерением магнитоэлектрического отклика α_{33} в композитных пленках, с разным значением d_{33} , а, следовательно, и с разной степенью поляризации сегнетоэлектрической фазы.

Поскольку величину d_{33} не представляется возможным задать в ходе изготовления, а только последующей обработкой образца, для анализа влияния пьезоэлектрического отклика на величину α_{33} использовали серию композитов до и после электрической поляризации, характеризующихся различными значениями d_{33} – композитные пленки на основе ПВДФ с добавлением наночастиц гексаферрита стронция $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ и наночастиц феррита кобальта CoFe_2O_4 .

4.1.1. Поляризация и измерение d_{33} композитов на основе ПВДФ

Для проведения поляризации был выбран метод коронного разряда по нескольким причинам:

- Для поляризации ПВДФ требуется напряженность электрического поля, превышающая поле коэрцитивности β -фазы ПВДФ $E_c \sim 50\text{-}150$ МВ/м, поляризация контактным методом требует поместить образец с обкладками в электрически прочную жидкость – например, силиконовые масла (полиметилсилоксановые жидкости). После процедуры поляризации необходимо отмывать диэлектрическую жидкость – дополнительно воздействовать на образец, что нежелательно – существует риск неконтролируемо изменить образец;

- Наночастицы в ПВДФ, с точки зрения электрической прочности, являются дефектами, которые могут привести к электрическому пробоему образца при напряженностях поля значительно ниже E_c , что не позволит провести процесс поляризации.

Метод коронного разряда хоть и обладает недостатками, главный из которых – невозможность точно контролировать напряженность поля в образце – все же является более подходящим для поляризации композитов на основе ПВДФ с добавлением наночастиц. Для реализации данного метода была разработана и изготовлена установка для поляризации методом коронного разряда, подробное описание которой представлено в Главе 2 данной работы.

Для определения механизма поляризации (сопровождается ли переключение сегнетоэлектрической фазы увеличением содержания сегнетоэлектрических γ - и β -фаз ПВДФ) был снят ИК спектр (Рисунок 33) до и после поляризации образцов. Результаты измерений представлены в Таблице 2.

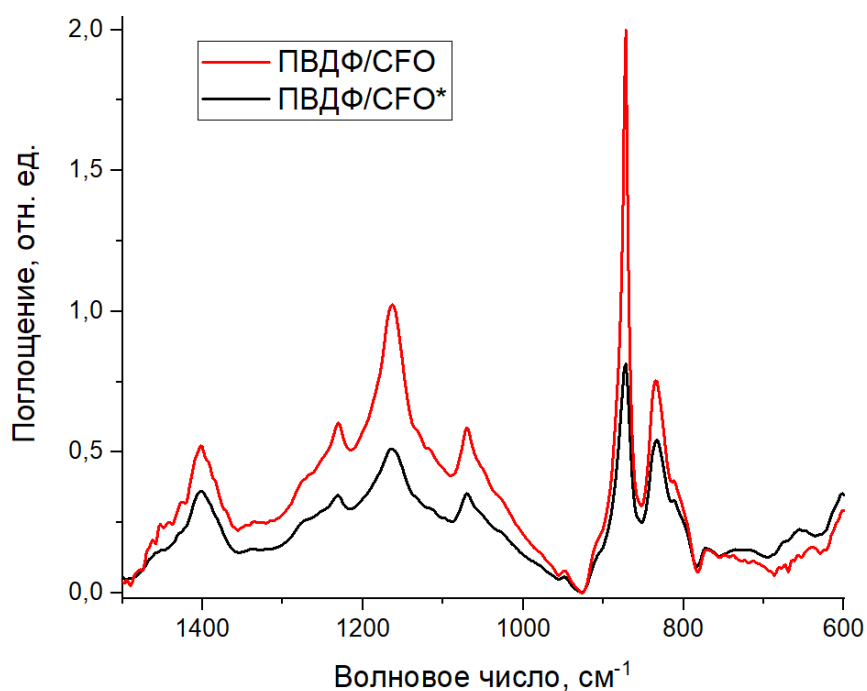


Рисунок 33 – Спектр поглощения композитной пленки ПВДФ\CFO до и после поляризации. Образец, отмеченный *, после поляризации

Таблица 2 – Результат измерений ИК-спектров композитных пленок до и после поляризации. Образцы, отмеченные *, после поляризации

Образец ПВДФ\	$A_{(\sim 1234 \text{ см}^{-1})}$	$A_{(\sim 1275 \text{ см}^{-1})}$	$A_{(\sim 763 \text{ см}^{-1})}$	$A_{(\sim 833-840 \text{ см}^{-1})}$	Доля γ - фазы	Доля α - фазы
SFO	0,381	0,281	0,117	0,800	84%	16%
SFO*	0,345	0,240	0,099	0,743	86%	14%
CFO	0,579	0,398	0,145	0,754	81%	19%
CFO*	0,339	0,254	0,148	0,543	75%	25%
CFO@CA	0,497	0,359	0,711	0,558	38%	62%
CFO@CA*	0,562	0,501	0,944	0,872	42%	58%
CFO@OA	0,438	0,316	0,781	0,547	36%	64%
CFO@OA*	0,575	0,506	1,144	0,973	40%	60%

Коэффициент d_{33} образцов был измерен также до и после поляризации – результаты измерений представлены в Таблице 3.

Таблица 3 – Значение d_{33} композитных пленок до и после поляризации

Образец ПВДФ\	d_{33} , пКл/Н	
	до поляризации	после поляризации
SFO	2	23
CFO	1	8
CFO@CA	0	5
CFO@OA	0	2

Сопоставление изменений FTIR-спектров и значений d_{33} показывает, что увеличение пьезоэлектрического отклика не сопровождается выраженным изменением фазового состава PVDF. Это позволяет предположить, что основной вклад в увеличение d_{33} связан с переориентацией полярных доменов, а не с существенным фазовым переходом.

Поляризация коронным разрядом

Для изучения влияния поляризации полимера на величину его пьезоэлектрического коэффициента d_{33} были проведены измерения d_{33} до и после электрической поляризации рассматриваемых композитных пленках на

основе ПВДФ. Данные образцы изготавливались без приложения внешнего магнитного поля. Результаты измерений представлены в Таблице 4.

Таблица 4 – Магнитоэлектрический отклик и пьезоэлектрическая константа d_{33} пленок CFO/ПВДФ до и после поляризации

Образец ПВДФ\	d_{33} , пКл/Н	Метод постобработки
SFO	23	после поляризации
	2	до поляризации
CFO	8	после поляризации
	1	до поляризации
CFO@CA	5	после поляризации
	0	до поляризации
CFO@OA	2	после поляризации
	0	до поляризации

В результате было установлено, что электрическая поляризация композита методом коронного разряда приводит к увеличению значения пьезоэлектрической константы d_{33} , что приводит к росту величины магнитоэлектрического коэффициента α_{33} .

Ориентирование магнитной фазы

Экспериментальное измерение зависимости величины магнитоэлектрического отклика от ориентации легких осей намагничивания ферромагнитных частиц было проведено на композитных пленках на основе ПВДФ, приготовленных с наложением магнитного поля и без

(ориентированные и неориентированные соответственно). Результаты измерения магнитоэлектрического отклика указанных пленок представлены в Таблице 5.

Таблица 5 – Магнитоэлектрический отклик композитных пленках на основе ПВДФ, приготовленных при (ориентированные) и без (неориентированные) приложения магнитного поля

Образец ПВДФ\	Ориентированные, α_{33} $\text{мВ} \cdot \text{см}^{-1} \cdot \text{Э}^{-1}$	Неориентированные, α_{33} $\text{мВ} \cdot \text{см}^{-1} \cdot \text{Э}^{-1}$
SFO	0,9	0,9
CFO	3,5	3,2
CFO@CA	2,2	2,1
CFO@OA	1,0	1,0

В результате было установлено, что ориентация легких осей намагничивания ферромагнитных наночастиц на этапе изготовления композита не приводит к значительному увеличению магнитоэлектрического отклика.

Пьезоэлектрический коэффициент d_{33}

Для установления зависимости магнитоэлектрического коэффициента α_{33} от пьезоэлектрического коэффициента d_{33} мультиферроидного композита был измерен α_{33} образцов с различными d_{33} – композитных пленок на основе ПВДФ до и после электрической поляризации. Результаты измерений представлены в Таблице 6.

В результате анализа полученных данных было установлено, что увеличение пьезоэлектрического коэффициента d_{33} приводит к увеличению магнитоэлектрического отклика α_{33} .

Таблица 6 – Полученные значения пьезоэлектрического коэффициента d_{33} и магнитоэлектрического отклика α_{33} для серии композитов на основе ПВДФ

Образец ПВДФ\	α_{33} , мВ·см ⁻¹ ·Э ⁻¹	d_{33} , пКл/Н	Метод постобработки
SFO	0,9	23	после поляризации
	0,1	2	до поляризации
CFO	3,2	8	после поляризации
	0,5	1	до поляризации
CFO@CA	8,7	5	после поляризации
	0,7	1	до поляризации
CFO@OA	4,5	2	после поляризации
	0,6	1	до поляризации

4.2. Роль магнитной фазы в магнитоэлектрическом эффекте: магнитострикция и «магнитодеформация»

Как уже было показано в Главе 3 настоящей работы, роль «магнитодеформации» – поворотов частиц и их магнитного момента как единого целого и диполь-дипольные взаимодействия между частиц – следует принимать во внимание при рассмотрении роли магнитной фазы в магнитоэлектрическом эффекте в мультиферроидных композитах. Подтвердить данную гипотезу экспериментально можно измерением магнитоэлектрического отклика α_{33} в композитных пленках, наполненных магнитными наночастицами, отличающимися только константами магнитострикции насыщения.

Поскольку экспериментально невозможно изменить только λ_s , не изменив при этом остальные магнитные свойства, в качестве магнитной фазы композита были выбраны наночастицы наиболее близко отвечающие данным требованиям – CoFe_2O_4 и $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$. Данные наночастицы обладают близкими по значению удельной намагниченностью M_s и константой магнитокристаллической анизотропии K_I : CoFe_2O_4 ($M_s = 53\text{--}72$ emu/g, $K_I = 4,2 \cdot 10^5$ Дж/м³) [31,107] и $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ ($M_s = 55\text{--}68$ emu/g, $K_I = 3,5 \cdot 10^5$ Дж/м³) [108–110], но отличающимися на порядок λ_s – ~ -400 – -200 ppm (CoFe_2O_4) [111–113] и ~ 50 ppm ($\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$) [108,110,114].

Композитные мультиферроидные пленки на основе ПВДФ с добавлением данных наночастиц были изготовлены методом «ракельного ножа» (Dr. Blade) [9,73], процедура описана подробно в Главе 2.

4.2.1. Исследование магнитных свойств наночастиц и композитов на их основе

На Рисунке 34 представлены угловые зависимости намагниченности для полимерных нанокомпозитов гексаферрита стронция, где угол 0° соответствует ориентации пленки перпендикулярно силовым линиям, а 90° параллельно.

При изменении направления измерения с «легкого» на «тяжелое» в пленках с гексаферритом стронция наблюдается снижение коэрцитивного поля H_c с 6,43 до 6,04 кЭ, а также падение отношения остаточной намагниченности к намагниченности насыщения M_R/M_S с 0,62 до 0,5. При этом общая намагниченность насыщения M_S составляет 5,4 emu/г, а поле необратимости H_{irr} достигает 12 кЭ.

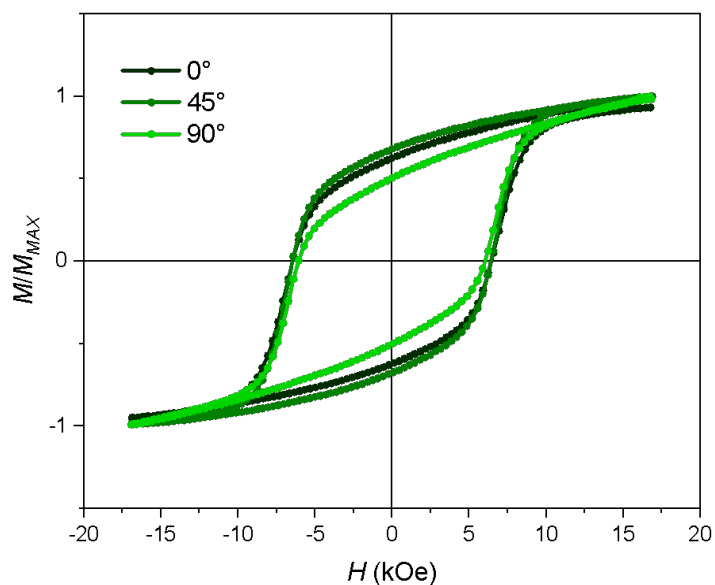


Рисунок 34 – Полевая зависимость намагниченности, измеренная при комнатной температуре для полимерных композитов с гексаферритом стронция (слева) и ферритом кобальта (справа)

Сравнительные петли гистерезиса для исходного порошка $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ и полимерного композита ПВДФ/ $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ приведены на Рисунке 35. Оба материала демонстрируют высокую коэрцитивную силу: 5,9 кЭ и 6,3 кЭ соответственно. Сопоставимость этих значений подтверждает доминирующий вклад одноосной магнитной анизотропии самих наночастиц [108]. Наблюдаемый незначительный рост H_c в композите, по-видимому, связан с объединением частиц в крупные агломераты и формированием более сложной доменной структуры.

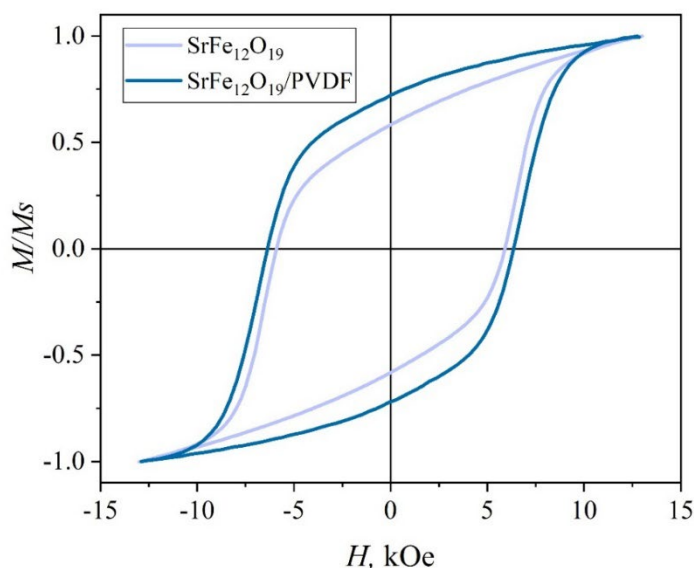


Рисунок 35 – Петли магнитного гистерезиса для порошка наночастиц $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ и композита с наночастицами ПВДФ\($\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$)

Для оценки сегнетоэлектрических характеристик синтезированного композита проводилось экспериментальное определение пьезоэлектрического модуля d_{33} до и после процедуры электрической поляризации. Измерения выполнялись на семи вырезанных из цельного листа образцах площадью $10 \times 10 \text{ мм}^2$. Усредненный коэффициент d_{33} исходных пленок составил $2 \pm 1 \text{ пКл/Н}$, тогда как после поляризации он возрос до $23 \pm 2 \text{ пКл/Н}$. Столь значительное (более чем десятикратное) увеличение пьезоэлектрического отклика может быть объяснено переориентацией осей легкой поляризации сегнетоэлектрических доменов полимерной матрицы ПВДФ под влиянием сильного электрического поля напряженностью около 7 МВ/см [115].

Продольный МЭ коэффициент композитной пленки ПВДФ\($\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$) (толщина 39 мкм , площадь $10 \times 10 \text{ мм}^2$) исследовался в зависимости от напряженности внешнего поля (Рисунок 36). Максимальное значение МЭ-коэффициента, равное $0,94 \text{ мВ} \cdot \text{см}^{-1} \cdot \text{Э}^{-1}$, зафиксировано в постоянном магнитном поле $6,00 \text{ кЭ}$. Эта величина близка к полю $6,75 \text{ кЭ}$, при котором наблюдается пик магнитной восприимчивости (дифференциальная магнитная восприимчивость для сравнения приведена на Рисунке 4). Опираясь на эти

данные, можно сделать вывод, что именно в данном диапазоне полей достигается наибольший градиент коэффициента магнитострикции.

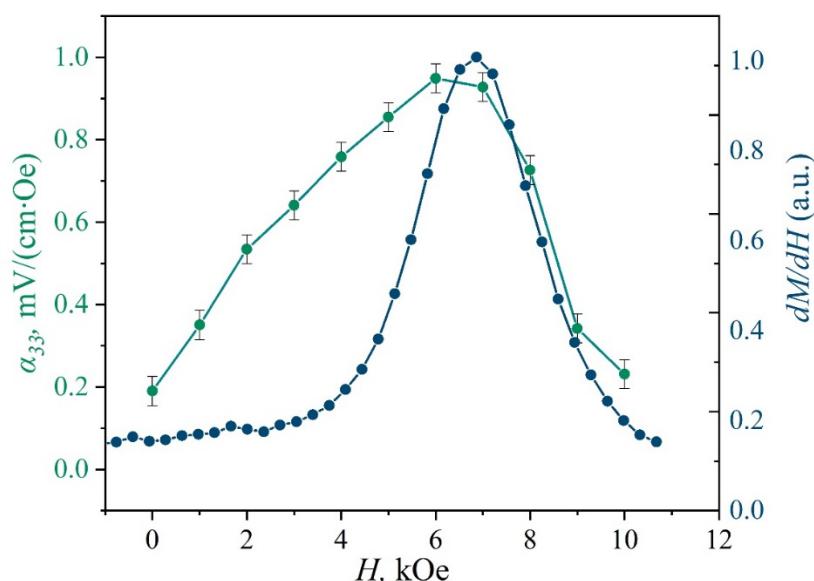


Рисунок 36 – Зависимость величины продольного МЭ коэффициента α_{33} и дифференциальной магнитной восприимчивости dM/dH композита ПВДФ\SrFe₁₂O₁₉ от внешнего постоянного магнитного поля

В ходе исследования были детально изучены магнитоэлектрические свойства композитного материала на основе пьезоэлектрической матрицы ПВДФ и 10 мас.% наночастиц SrFe₁₂O₁₉. Экспериментально показано, что поляризация образцов в поле коронного разряда приводит к более чем десятикратному росту пьезомодуля d_{33} . Для поляризованных пленок максимальный МЭ-коэффициент составил 0,94 мВ·см⁻¹·Э⁻¹, причем этот пик достигается в магнитных полях, соответствующих максимуму дифференциальной магнитной восприимчивости. Данный факт свидетельствует о том, что генерация МЭ-отклика в исследуемом композите обусловлена передачей магнитострикционных напряжений на полимерную матрицу.

Полученные данные раскрывают природу межфазного взаимодействия в полимерных мультиферроиках типа связности «0-3», что открывает пути для

направленной оптимизации их состава с целью получения улучшенных характеристик под конкретные практические задачи.

На Рисунке 37. Представлены рентгенограммы наночастиц CoFe_2O_4 с различными покрытиями (СА – лимонная кислота, ОА – олеиновая кислота). Рентгенограмма подтверждает образование кубической шпинельной структуры CoFe_2O_4 , соответствующей карточке COD № 00-434-4127. Средняя область когерентного рассеяния, связанная с размером кристаллитов, DXRD частиц CFO, равна 23 нм согласно анализу Ритвельда. Расчетное значение постоянной решетки, полученное методом Ритвельда, $a = 8,392\text{\AA}$, отличается от объемного материала и не отличается от такового для наночастиц, что указывает на то, что распределение катионов в решетке не отличается от типичного для наночастиц CoFe_2O_4 [116].

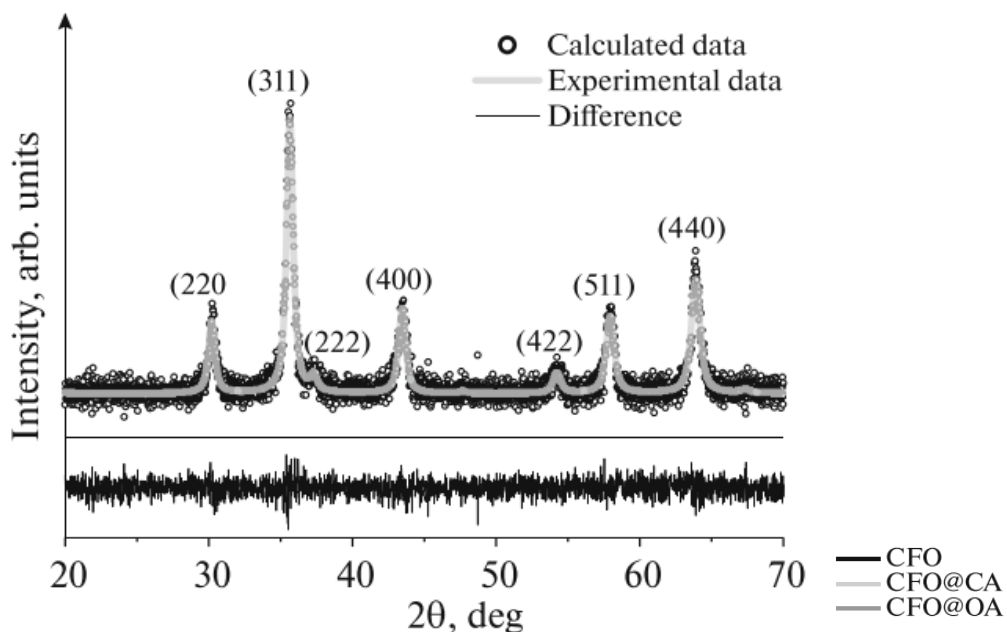


Рисунок 37 – Рентгенограммы наночастиц CoFe_2O_4 с различными покрытиями (СА – лимонная кислота, ОА – олеиновая кислота)

На Рисунке 38 Представлены петли гистерезиса для синтезированных наночастиц CFO, как с покрытием, так и без. Магнитные измерения проводились с помощью вибрационного магнитометра (VSM, Lakeshore 7400

System) в диапазоне полей до 10 кЭ при комнатной температуре. Магнитные свойства образцов приведены в Таблице 7. Остаточная намагниченность (M_R/M_S) для всех образцов составляла порядка 30%, что ниже ожидаемого значения для невзаимодействующих однодоменных частиц согласно модели Стонера-Вольфарта [117].

Таблица 7 – Магнитные свойства наночастиц с различными покрытиями: коэрцитивная сила (H_C), намагниченность насыщения (M_S), отношение остаточной намагниченности к намагниченности насыщения (M_R/M_S).

Образец	H_C , Э	M_S , emu/г	M_R/M_S
CFO	628 ± 7	71 ± 4	0.327
CFO@CA	518 ± 6	72 ± 4	0.329
CFO@OA	640 ± 7	42 ± 2	0.312

Удельная намагниченность насыщения (M_S) наночастиц после покрытия уменьшается из-за покрытия. Коэрцитивная сила (H_C) наночастиц немного увеличивается после покрытия олеиновой кислотой, что указывает на увеличение расстояния между наночастицами [118]. Для лимонной кислоты уменьшение коэрцитивной силы более выражено из-за более сильного разделения частиц.

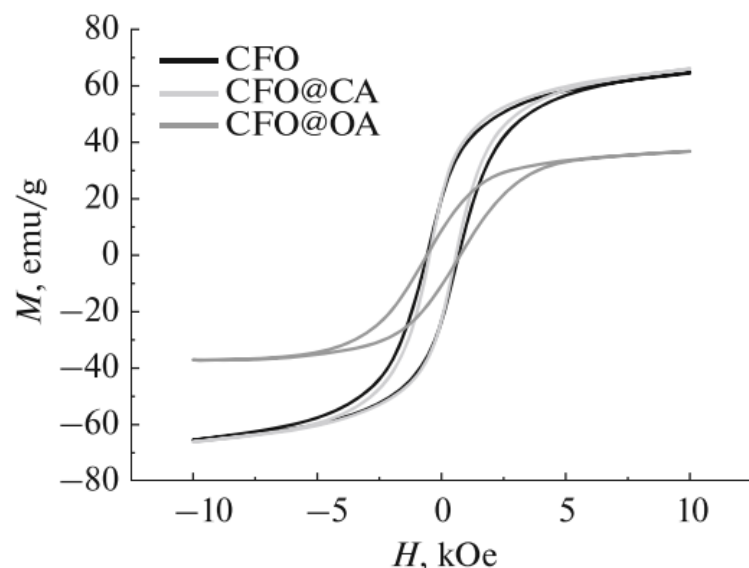


Рисунок 38 – Зависимости намагниченности от внешнего магнитного поля для наночастиц CoFe_2O_4 с различными покрытиями (СА – лимонная кислота, ОА – олеиновая кислота)

На Рисунке 39а Представлены спектры фазообразования в ПВДФ с наночастицами, с помощью ИК-Фурье спектроскопии (FTIR, ИК-спектрометр Simex FT-801). Спектры снимались со стороны композита, при изготовлении обращенной к стеклу (Рисунок 39б). Согласно методу [100], были получены α -, β - и γ -фазы. При выбранном методе изготовления образуется преимущественно пьезоэлектрическая неориентированная γ -фаза [108]. α - и δ -фазы не различимы в выбранном диапазоне измерений FTIR. Кроме того, δ -фаза, согласно известным данным, может быть получена только при поляризации в сильном поле, поэтому в данной работе пики связаны с α -фазой, а не с δ -фазой [119].

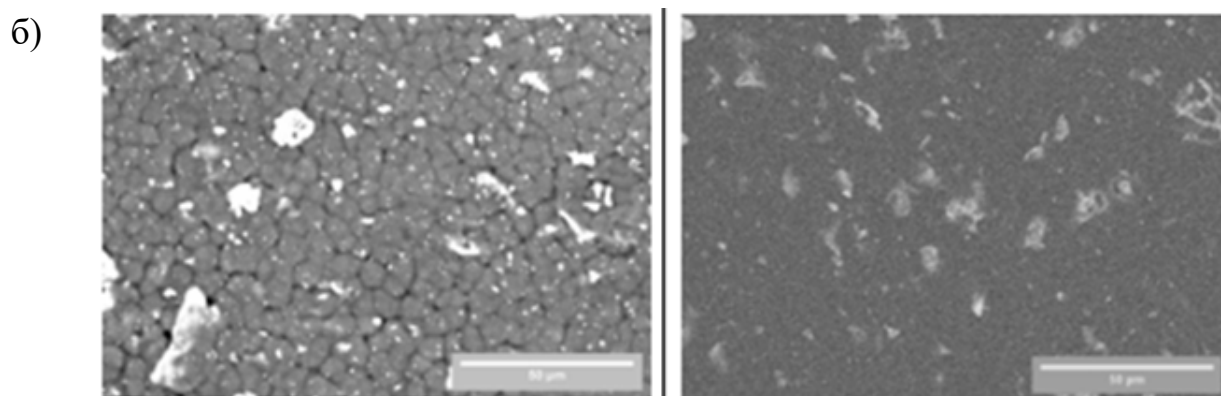
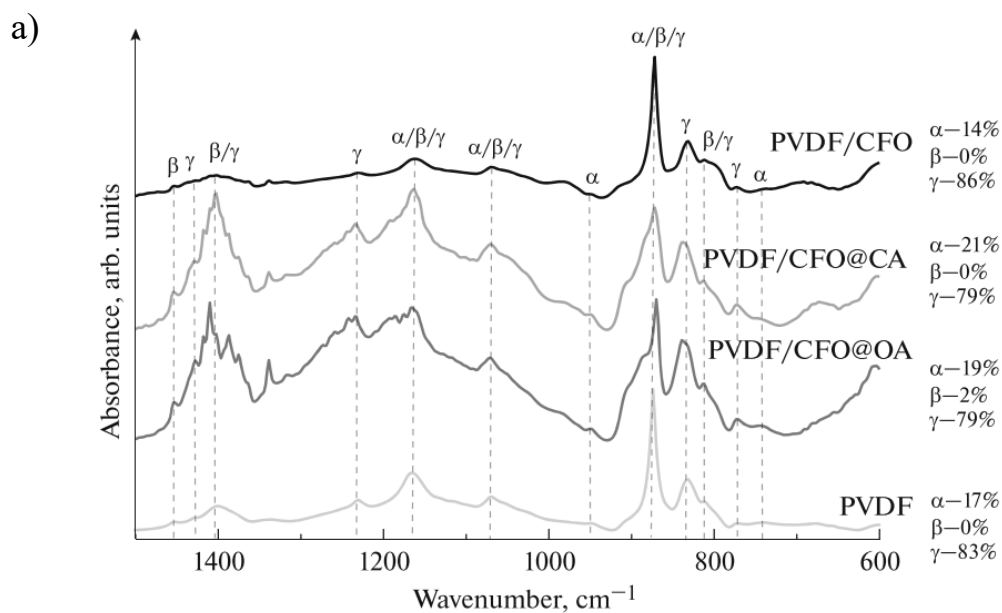


Рисунок 39 – а) ИК-спектры композитов на основе ПВДФ, б) СЭМ-изображения изготовленных композитов (правое изображение – сторона, обращенная при изготовлении к стеклу; левое – наружу)

Далее, для установления влияния пьезоэлектрических свойств на магнитоэлектрический отклик композита была проведена серия экспериментов по измерению магнитоэлектрического отклика в пленках ПВДФ с добавлением магнитных наночастиц CFO, SFO, а также CFO@OA и CFO@CA.

Исследование магнитных характеристик синтезированных наночастиц феррита кобальта (CoFe_2O_4 , CFO) и гексаферрита стронция ($\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$, SFO), а также полимерных композитов на их основе, проводилось методом вибрационной магнитометрии. Измерения полевых зависимостей намагниченности $M(H)$ выполнялись при комнатной температуре (295 K) в диапазоне внешних магнитных полей до 13 кЭ при ориентации поля

перпендикулярно плоскости образцов. Анализ петель гистерезиса для исходных порошков CFO и SFO подтверждает их ферромагнитную природу. Наночастицы SFO демонстрируют характеристическое поведение магнито жесткого материала с высокой константой магнитокристаллической анизотропии. Петля гистерезиса SFO характеризуется значительной коэрцитивной силой H_c и полем анизотропии, что обеспечивает стабильность магнитного момента частицы относительно внешних возмущений. Частицы CFO со структурой обращенной шпинели также обладают выраженным гистерезисом, однако процессы их перемагничивания происходят при меньших полях по сравнению с SFO. Форма петель гистерезиса для обоих типов частиц хорошо согласуется с моделью Стонера-Вольфарта для однодоменных взаимодействующих ансамблей.

При переходе от порошков к композитным пленкам состава ПВДФ с 10 масс.% магнитных наполнителей (образцы №2 и №5 по Таблице 1) наблюдается закономерное снижение удельной намагниченности насыщения M_s образца, которое пропорционально массовой доле магнитной фазы в диамагнитной полимерной матрице. Примечательно, что форма петли гистерезиса и значение коэрцитивной силы H_c композитов в пленке несколько отличаются от характеристик свободного порошка. Предположительно, это обусловлено фиксацией магнитных частиц в упругой среде ПВДФ. В полимерной матрице физическое вращение самих частиц (ротационный механизм) затруднено модулем упругости полимера. Вследствие этого, при воздействии поля частицы стремятся повернуться, передавая механическое напряжение на матрицу, что и является одним из ключевых триггеров магнитоэлектрического отклика.

Особый интерес представляют результаты магнитометрии для композитов с функционализированными поверхностями частиц (образцы ПВДФ\CFO@CA и ПВДФ\CFO@OA). Покрытие наночастиц лимонной (CA) и олеиновой (OA) кислотами создает на их поверхности диамагнитный органический слой. С одной стороны, наличие этого слоя приводит к

незначительному снижению расчетной M_s композита (в пересчете на общую массу наполнителя). С другой стороны, органические покрытия кардинально изменяют характер межчастичных диполь-дипольных взаимодействий. Покрытие предотвращает прямые обменные взаимодействия из-за отсутствия непосредственного контакта магнитных ядер (устранение сильной агломерации). Наблюдается улучшение прямоугольности петли гистерезиса (отношение остаточной намагниченности к намагниченности насыщения, M_r/M_s), что свидетельствует о более однородном распределении осей легкого намагничивания частиц в матрице и снижении влияния паразитных размагничивающих полей крупных агломератов. Сужение распределения полей перемагничивания на магнитных кривых, предположительно, обеспечивается за счет лучшего диспергирования частиц, покрытых олеиновой кислотой. Предположительное структурное и магнитное упорядочение, обеспечивающее равномерное распределение механических нагрузок на пьезоэлектрическую матрицу ПВДФ, может объяснить зафиксированное макроскопическое усиление МЭ-коэффициента для образцов с олеиновой кислотой. В случае лимонной кислоты, вероятно, достигается более высокая локальная плотность упаковки без прямого контакта ядер, что также может способствовать эффективной передаче напряжений, однако, судя по $M(H)$ таких композитов, микромагнитная динамика таких кластеров демонстрирует более выраженное влияние полей рассеяния соседних частиц. Таким образом, результаты магнитных измерений подтверждают, что выбранные типы магнитных наполнителей обладают необходимой магнитной анизотропией для генерации локальных механических напряжений, а модификация их поверхности может являться эффективным инструментом управления не только морфологией композита, но и характером магнитного взаимодействия в объеме пленки.

4.3. Основные результаты и выводы

В данной работе был проведен анализ магнитоэлектрических свойств композита, состоящего из пьезоактивной матрицы ПВДФ с внедренными наночастицами $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ массовой доли 10%. Было установлено, что при использовании электрической поляризации композита методом коронного разряда значение пьезоэлектрического коэффициента d_{33} возрастает более чем в 10 раз. Максимальная величина магнитоэлектрического эффекта для поляризованного композита достигает $0,94 \text{ мВ} \cdot \text{см}^{-1} \cdot \text{Э}^{-1}$ при внешнем магнитном поле, соответствующем максимальному значению дифференциальной магнитной восприимчивости композита. Это может указывать на то, что магнитоэлектрический эффект в композите вызван магнитострикционными напряжениями в матрице.

Влияние покрытия наночастиц на магнитоэлектрические свойства:

Исследование влияния покрытия наночастиц CoFe_2O_4 олеиновой и лимонной кислотами показало значительное улучшение МЭ свойств композитов.

Экспериментальные результаты показали, что покрытие олеиновой кислотой увеличивает МЭ коэффициент α с $0,7 \text{ мВ} \cdot \text{см}^{-1} \cdot \text{Э}^{-1}$ для композита с непокрытыми наночастицами до $4,5 \text{ мВ} \cdot \text{см}^{-1} \cdot \text{Э}^{-1}$. Покрытие лимонной кислотой дает еще более значительное улучшение — до $8,7 \text{ мВ} \cdot \text{см}^{-1} \cdot \text{Э}^{-1}$.

Различие в эффективности двух типов покрытий может быть объяснено природой связи между покрытыми частицами и матрицей. Лимонная кислота, имея гидрофильные карбоксильные группы, образует более прочную связь с полярными группами ПВДФ, обеспечивая лучшую передачу механических напряжений. Олеиновая кислота с длинной углеводородной цепью создает гидрофобную связь, которая также эффективна, но в меньшей степени.

Результаты исследований данной главы опубликованы автором в работах [31,46].

Заключение

1. Впервые разработана двумерная теоретическая модель типа RVE для расчета магнитоэлектрического коэффициента в композитных пленках типа 0-0-3, явно учитывающая пространственное и угловое распределение магнитных и сегнетоэлектрических частиц в эластомерной матрице. Теоретически показано, что магнитоэлектрический коэффициент композитной пленки, состоящей из эластомерной матрицы с магнитными (феррит кобальта) и сегнетоэлектрическими (титанат бария) частицами, практически не зависит от модуля Юнга матрицы в диапазоне от 50 кПа до 10 МПа при фиксированном объемном содержании наполнителей (10% сегнетоэлектрика и 3% магнетика).

2. Впервые теоретически установлено, что максимум магнитоэлектрического коэффициента достигается при ориентации электрической поляризации композитной пленки перпендикулярно плоскости пленки, что связано с оптимальной геометрией передачи механических напряжений от магнитных к сегнетоэлектрическим частицам. Установленная слабая зависимость магнитоэлектрического коэффициента от модуля Юнга матрицы в широком диапазоне значений (50 кПа – 10 МПа) является важным теоретическим результатом, упрощающим выбор полимерной основы для МЭ-композитов. Выявленная оптимальная ориентация электрической поляризации (перпендикулярно плоскости пленки) дает теоретическое обоснование для выбора направления поляризации при изготовлении МЭ-устройств.

3. Экспериментально показано, что электрическая поляризация композита на основе ПВДФ методом коронного разряда приводит к увеличению пьезоэлектрического коэффициента d_{33} более чем в 11 раз (с 2 пКл/Н до 23 пКл/Н), что обусловлено поворотом легких осей поляризации сегнетоэлектрических доменов в ПВДФ под действием внешнего электрического поля высокой напряженности (порядка 7 МВ/см).

4. Впервые экспериментально установлено, что для композитных пленок на основе ПВДФ с гексаферритом стронция доминирующим

механизмом магнитоэлектрического эффекта является магнитострикционная деформация частиц, о чем свидетельствует смещение локальных максимумов полевых зависимостей магнитоэлектрического коэффициента $\alpha(H)$ и производной намагниченности dM/dH .

5. Впервые показано, что покрытие наночастиц феррита кобальта лимонной и олеиновой кислотами приводит к увеличению магнитоэлектрического коэффициента α_{ME} с $0,7 \text{ мВ} \cdot \text{см}^{-1} \cdot \text{Э}^{-1}$ для композита с непокрытыми наночастицами до $4,5$ и $8,7 \text{ мВ} \cdot \text{см}^{-1} \cdot \text{Э}^{-1}$ соответственно, что связано с улучшением механической связи между магнитной и пьезоэлектрической фазами. Установленные закономерности влияния покрытия магнитных частиц органическими кислотами на величину МЭ-эффекта открывают практический путь к повышению эффективности полимерных МЭ-композитов более чем на порядок величины. Это особенно важно для биомедицинских применений, где требуется сочетание биосовместимости с достаточно высоким МЭ-откликом.

Итоги проделанного исследования определяют возможность применения полученных результатов для создания эффективных магнитоэлектрических устройств различного назначения. Разработанная экспериментальная система для поляризации и измерения характеристик композитных пленок может быть использована для оптимизации технологии изготовления МЭ-материалов на основе ПВДФ.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Nan C. W. и др. Multiferroic magnetoelectric composites: Historical perspective, status, and future directions // J. Appl. Phys. 2008. Т. 103, № 3.
2. Bichurin M., Viehland D. Magnetoelectricity in Composites. Singapore: Jenny Stanford Publishing, 2011. 270 с.
3. Wang J. Multiferroic Materials: Properties, Techniques, and Applications. CRC Press, 2016. 408 с.
4. Bichurin M., Petrov V. Modeling of Magnetoelectric Effects in Composites. Springer Dordrecht, 2014. 108 с.
5. Annapureddy V. и др. Exceeding milli-watt powering magneto-mechano-electric generator for standalone-powered electronics // Energy Environ. Sci. Royal Society of Chemistry, 2018. Т. 11, № 4. С. 818–829.
6. Bai Y., Jantunen H., Juuti J. Hybrid , Multi-Source , and Integrated Energy Harvesters // Front. Mater. 2018. Т. 5. С. 65.
7. Jiang J. и др. A review of piezoelectric vibration energy harvesting with magnetic coupling based on different structural characteristics // Micromachines. 2021. Т. 12, № 4. С. 436.
8. Dai J. Ferroic materials for smart systems: From fundamentals to device applications // Ferroic Materials for Smart Systems: From Fundamentals to Device Applications. Weinheim: Wiley-VCH, 2020. 252 с.
9. Omelyanchik A. и др. Boosting magnetoelectric effect in polymer-based nanocomposites // Nanomaterials. 2021. Т. 11, № 5. С. 1154.
10. Vidal J. V. и др. Dual Vibration and Magnetic Energy Harvesting with Bidomain LiNbO₃-Based Composite // IEEE Trans. Ultrason. Ferroelectr. Freq. Control. 2020. Т. 67, № 6. С. 1219–1229.

11. Turutin A. V. и др. Highly sensitive magnetic field sensor based on a metglas/bidomain lithium niobate composite shaped in form of a tuning fork // J. Magn. Magn. Mater. Elsevier B.V., 2019. Т. 486. С. 165209.
12. Pereira N. и др. Magnetic proximity sensor based on magnetoelectric composites and printed coils // Materials (Basel). 2020. Т. 13, № 7. С. 1729.
13. Lima A. C., Lanceros-mendez S., Martins P. Magnetoelectrics: Three Centuries of Research Heading Towards the 4.0 Industrial Revolution // Materials (Basel). 2020. Т. 13, № 18. С. 4033.
14. O. V. Stolbov, **A.A. Ignatov**, V. V. Rodionova, Y.L. Raikher, Modelling the effect of particle arrangement on the magnetoelectric response of a polymer multiferroic film, Soft Matter 19 (2023) 4029–4040.
15. Martins P., Lanceros-Méndez S. Polymer-based magnetoelectric materials // Adv. Funct. Mater. 2013. Т. 23, № 27. С. 3371–3385.
16. Martins P. и др. Wide-range magnetoelectric response on hybrid polymer composites based on filler type and content // Polymers (Basel). 2017. Т. 9, № 2. С. 62.
17. Martins P. и др. Spray-printed magnetoelectric multifunctional composites // Compos. Part B Eng. 2020. Т. 187. С. 107829.
18. Zhang J. и др. Magnetic, mechanical, electrical properties and coupling effects of particle reinforced piezoelectric polymer matrix composites // Compos. Struct. Elsevier Ltd, 2023. Т. 304. С. 116450.
19. Makarova L. A. и др. Multiferroic Coupling of Ferromagnetic and Ferroelectric Particles through Elastic Polymers // Polymers (Basel). 2022. Т. 14, № 1. С. 153.
20. Zubarev A. Y., Iskakova L. Y. Toward a Theory of the Kinetics of Remagnetization in Magnetic Composites // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2024. Т. 88, № 4. С. 563–569.

21. Kopyl S. и др. Magnetoelectric effect: principles and applications in biology and medicine– a review // Mater. Today Bio. The Author(s), 2021. Т. 12. С. 100149.
22. Li X. и др. Electrical charge on ferroelectric nanocomposite membranes enhances SHED neural differentiation // Bioact. Mater. 2023. Т. 20, № February 2022. С. 81–92.
23. Sasmal A., Arockiarajan A. Recent progress in flexible magnetoelectric composites and devices for next generation wearable electronics // Nano Energy. 2023. Т. 115. С. 108733.
24. Kang S. S. и др. Magnetorheological Elastomers: Fabrication, Characteristics, and Applications // Materials (Basel). 2020. Т. 13, № 20. С. 4597.
25. Martins P. и др. Magnetoelectrics for biomedical applications: 130 years later, bridging materials, energy, and life // Nano Energy. Elsevier Ltd, 2024. Т. 126. С. 109569.
26. Yifan Z. и др. Recent advances in shape memory polymeric nanocomposites for biomedical applications and beyond // Biomater. Sci. 2024. Т. 12, № 8. С. 2033–2040.
27. Chengyu L. и др. Advances in magnetoelectric composites for promoting bone regeneration: a review // J. Mater. Chem. B. 2024. Т. 12, № 18. С. 4361–4374.
28. Eerenstein W., Mathur N. D., Scott J. F. Multiferroic and magnetoelectric materials // Nature. 2006. Т. 442, № 7104. С. 759–765.
29. Stolbov O. V., Raikher Y. L. Magnetostrictive and Magnetoactive Effects in Piezoelectric Polymer Composites // Nanomaterials. 2024. Т. 14, № 1. С. 31.
30. **A.A. Ignatov**, O. V Stolbov, Y.L. Raikher, V. V Rodionova, Magnetoelectric Response of a Polymer Composite Filled with a Mixture of CoFe_2O_4 and BaTiO_3 Particles, Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 89 (2025) 556–561.

31. V. Salnikov, V. Savin, **A. Ignatov**, P. Vorontsov, P. Ershov, A. Omelyanchik, V. Rodionova, Use of Citric and Oleic Acid to Enhance the Magnetoelectric Effect in PVDF-based Composites, *Nanobiotechnology Reports* 20 (2025) 226–230.
32. Vorontsov P. A. и др. Phase Composition, Surface Morphology, and Dielectric Properties of Poly(Vinylidene Fluoride)–Cobalt Ferrite Composite Films Depending on Thickness // *Crystals*. 2025. Т. 15, № 1. С. 47.
33. Orudzhev F. и др. Piezo-Enhanced Photocatalytic Activity of the Electrospun Fibrous Magnetic PVDF/BiFeO₃ Membrane // *Polymers (Basel)*. 2023. Т. 15, № 1. С. 246.
34. Sobolev K. и др. Effect of Piezoelectric BaTiO₃ Filler on Mechanical and Magnetoelectric Properties of Zn_{0.25}Co_{0.75}Fe₂O₄/PVDF-TrFE Composites // *Polymers (Basel)*. 2022. Т. 14, № 22. С. 4807.
35. Lasheras A. и др. Energy harvesting device based on a metallic glass / PVDF magnetoelectric laminated composite // *Smart Mater. Struct.* 2015. Т. 24. С. 065024.
36. Sukumaran S., Szewczyk P. K., Knapczyk-korczak J. Optimizing Piezoelectric Coefficient in PVDF Fibers : Key Strategies for Energy Harvesting and Smart Textiles // *Adv. Electron. Mater.* 2023. Т. 9. С. 2300404.
37. Pyatakov A. P., Zvezdin A. K. Magnetoelectric and multiferroic media // *Uspekhi Fiz. Nauk*. 2012. Т. 55. С. 557–581.
38. Spaldin N. A., Ramesh R. Advances in magnetoelectric multiferroics // *Nat. Mater.* 2019. Т. 18, № 3. С. 203–212.
39. Yu Z. и др. 34.3 An 8.2mm³ Implantable Neurostimulator with Magnetoelectric Power and Data Transfer // 2020 IEEE International Solid-State Circuits Conference - (ISSCC). 2020. С. 510–512.
40. McGlynn E., Das R., Heidari H. Encapsulated magnetoelectric composites for

- wirelessly powered brain implantable devices // ICECS 2020 - 27th IEEE International Conference on Electronics, Circuits and Systems, Proceedings. 2020. С. 1–4.
41. Chen J. C. и др. A wireless millimetric magnetoelectric implant for the endovascular stimulation of peripheral nerves // Nat. Biomed. Eng. 2022. Т. 6, № 6. С. 706–716.
 42. Singer A., Robinson J. T. Wireless Power Delivery Techniques for Miniature Implantable Bioelectronics // Adv. Healthc. Mater. 2021. Т. 10, № 17. С. 2100664.
 43. Grover V. P. B. и др. Magnetic Resonance Imaging: Principles and Techniques: Lessons for Clinicians // J. Clin. Exp. Hepatol. 2015. Т. 5, № 3. С. 246–255.
 44. Panagiotopoulos N. и др. Magnetic particle imaging: Current developments and future directions // Int. J. Nanomedicine. 2015. Т. 10. С. 3097–3114.
 45. Zhang B. и др. A quasi-zero adjustable stiffness magnetoelectric generator of an inverted pendulum for ultra-low frequency blue energy harvesting // Nano Energy. 2023. Т. 112. С. 108478.
 46. **A.A. Ignatov**, V. V Savin, V.D. Salnikov, V.G. Kolesnikova, L. V Panina, V. V Rodionova, Study of magnetoelectric effect in composite film based on PVDF with addition of nanoparticles $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$, Phys. Solid State 66 (2024) 2185–2189. 2024. Т. 66, № 12. С. 2185–2189.
 47. Zaeimbashi M. и др. Ultra-compact dual-band smart NEMS magnetoelectric antennas for simultaneous wireless energy harvesting and magnetic field sensing // Nat. Commun. 2021. Т. 12. С. 3141.
 48. Rajaram Patil D. и др. Enhancement of resonant and non-resonant magnetoelectric coupling in multiferroic laminates with anisotropic piezoelectric properties // Appl. Phys. Lett. 2013. Т. 102, № 6. С. 062909.

49. Dong S. и др. Push-pull mode magnetostrictive/piezoelectric laminate composite with an enhanced magnetoelectric voltage coefficient // *Appl. Phys. Lett.* 2005. Т. 87, № 6. С. 062502.
50. Kumar N., Gaur A., Varma G. D. Enhanced magnetization and magnetoelectric coupling in hydrogen treated hexagonal YMnO₃ // *J. Alloys Compd.* 2011. Т. 509, № 3. С. 1060–1064.
51. Liu B. и др. The anti-diarrhea activity of red algae-originated sulphated polysaccharides on ETEC-K88 infected mice // *RSC Adv.* 2019. Т. 9, № 5. С. 2360–2370.
52. Liang X. и др. A Review of Thin-Film Magnetoelastic Materials for Magnetoelectric Applications // *Sensors.* 2020. Т. 20, № 5. С. 1532.
53. Antipova V. и др. Enhancing wettability and adhesive properties of PVDF-based substrates through non-thermal helium plasma surface modification // *Polymer (Guildf).* 2024. Т. 290. С. 126567.
54. Dehsari H. S. и др. Thin-Film Polymer Nanocomposites for Multi- Ferroic Applications // *ACS Appl. Nano Mater.* 2018. Т. 1, № 11. С. 6247–6257.
55. Li Y. и др. Magnetoelectric quasi-(0-3) nanocomposite heterostructures // *Nat. Commun.* 2015. Т. 6. С. 6680.
56. Bichurin M. I., Petrov V. M. Magnetoelectric effect in magnetostriction-piezoelectric multiferroics // *Low Temp. Phys.* 2010. Т. 36, № 6. С. 544–549.
57. Salnikov V. D. и др. Effect of PEG nanoparticle surface coating on the magnetic and structural properties of CoFe₂O₄/PVDF composites // *J. Magn. Magn. Mater.* 2024. Т. 595. С. 171498.
58. Vorontsov P. A. и др. Enhancing the Magnetoelectric Response in a Composite Based on Polyvinylidene Fluoride and a Cobalt Ferrite Suspension through the Dispersion of Particles // *Bull. Russ. Acad. Sci. Phys.* 2025. Т. 89, № 4. С. 575–579.

59. Salnikov V. и др. Tuning the Magnetoelectric Stimulation Method to Enhance Cell Proliferation in PVDF-based Nanocomposites // Nanobiotechnology Reports. 2025. Т. 20, № 2. С. 219–225.
60. Martins P. и др. Tailored Magnetic and Magnetoelectric Responses of Polymer-Based Composites // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2015. Т. 7, № 27. С. 15017–15022.
61. Martins P., Lopes A. C., Lanceros-Mendez S. Electroactive phases of poly(vinylidene fluoride): Determination, processing and applications // Prog. Polym. Sci. 2014. Т. 39, № 4. С. 683–706.
62. He F. и др. Preparation and characterization of porous poly(vinylidene fluoride-trifluoroethylene) copolymer membranes via electrospinning and further hot pressing // Polym. Test. 2011. Т. 30, № 4. С. 436–441.
63. Meng N. и др. Crystallization kinetics and enhanced dielectric properties of free standing lead-free PVDF based composite films // Polymer (Guildf). 2017. Т. 121. С. 88–96.
64. Supriya S., Kumar L., Kar M. Optimization of dielectric properties of PVDF–CFO nanocomposites // Polym. Compos. 2019. Т. 40, № 3. С. 1239–1250.
65. Gutiérrez J. и др. Synthesis, physical and magnetic properties of BaFe₁₂O₁₉/P(VDF-TrFE) multifunctional composites // Eur. Polym. J. 2015. Т. 69. С. 224–231.
66. Ram F. и др. PVDF/BaTiO₃ films with nanocellulose impregnation: Investigation of structural, morphological and mechanical properties // J. Alloys Compd. 2020. Т. 823. С. 153701.
67. Kalimuldina G. и др. A Review of Piezoelectric PVDF Film by Electrospinning and Its Applications // Sensors. 2020. Т. 20. С. 5214.
68. Liu M. Fabrication, characterization and investigation of novel PVDF/ZnO and PVDF-TrFE/ZnO nanocomposites with enhanced β -phase and

- dielectricity // Mater. Sci. Forum. 2020. T. 977. C. 277–282.
69. Ivanov M. S. и др. Strong impact of LiNbO₃ fillers on local electromechanical and electrochemical properties of P(VDF-TrFe) polymer disclosed via scanning probe microscopy // Appl. Surf. Sci. 2019. T. 470. C. 1093–1100.
 70. Makarova L. A. и др. Magnetorheological foams for multiferroic applications // J. Magn. Magn. Mater. 2019. T. 485. C. 413–418.
 71. Martins P. и др. Linear anhysteretic direct magnetoelectric effect in Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe₂O₄/poly(vinylidene fluoride-trifluoroethylene) 0-3 nanocomposites // J. Phys. D: Appl. Phys. 2011. T. 44, № 48. C. 482001.
 72. Makarova L. и др. Composite multiferroic materials consisting of NdFeB and PZT particles embedded in elastic matrix: The appearance of electrical polarization in a constant magnetic field // EPJ Web of Conferences. 2018. T. 185. C. 07008.
 73. Ribeiro C. и др. Electroactive poly(vinylidene fluoride)-based structures for advanced applications // Nat. Protoc. 2018. T. 13, № 4. C. 681–704.
 74. Bhattacharjee S. и др. Dielectric and piezoelectric augmentation in self-poled magnetic Fe₃O₄/poly(vinylidene fluoride) composite nanogenerators // Mater. Res. Express. 2020. T. 7, № 4. C. 044001.
 75. Gheorghiu F. и др. PVDF–ferrite composites with dual magneto-piezoelectric response for flexible electronics applications: synthesis and functional properties // J. Mater. Sci. 2020. T. 55, № 9. C. 3926–3939.
 76. Stolbov O. V., Raikher Y. L. Striction-Induced Stresses in a Magnetoactive Elastomer // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2024. T. 88, № 4. C. 586–590.
 77. Palneedi H. и др. Status and perspectives of multiferroic magnetoelectric composite materials and applications // Actuators. 2016. T. 5, № 1. C. 9.
 78. Chen S. и др. Improvement of magnetoelectric properties of 1 - 3 - type PVDF

- based flexible composite films based on size effect // J. Mater. Sci. 2025. T. 60, № 37. С. 16877–16898.
79. Makarova L. A. и др. New Multiferroic Composite Materials Consisting of Ferromagnetic , Ferroelectric , and Polymer Components // IEEE Trans. Magn. 2017. T. 53, № 11. С. 1–7.
80. Muscas G. и др. Magnetic Interactions Versus Magnetic Anisotropy in Spinel Ferrite Nanoparticles // IEEE Magn. Lett. 2019. T. 10. С. 6200214.
81. Omelyanchik A. и др. Magnetocrystalline and surface anisotropy in CoFe_2O_4 nanoparticles // Nanomaterials. 2020. T. 10, № 7. С. 1399.
82. Vorontsov P. A. и др. Phase Transitions in Poly(Vinylidene Fluoride)-Based Composite under Mechanical Stresses // Crystallogr. Reports. 2025. T. 70, № 1. С. 24–30.
83. Yang M. и др. Polymer nanocomposite dielectrics for capacitive energy storage // Nat. Nanotechnol. 2024. T. 19. С. 588–603.
84. Mandal S. и др. Surface Modification of Hetero-phase Nanoparticles for Low-Cost Solution-Processable High-k Dielectric Polymer Nanocomposites // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2023. T. 15, № 5. С. 7371–7379.
85. Sharifi Dehsari H., Hassanpour Amiri M., Asadi K. Solution-Processed Multiferroic Thin-Films with Large Magnetoelectric Coupling at Room-Temperature // ACS Nano. 2023. T. 17, № 9. С. 8064–8073.
86. Mandal S. и др. Surface Modification of Hetero-phase Nanoparticles for Low-Cost Solution-Processable High-k Dielectric Polymer Nanocomposites // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2023. T. 15, № 5. С. 7371–7379.
87. Xie Y. и др. Fabrication of stretchable nanocomposites with high energy density and low loss from cross-linked PVDF filled with poly(dopamine) encapsulated BaTiO_3 // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2017. T. 9, № 3. С. 2995–3005.

88. Botvin V. и др. Effect of Fe₃O₄ Nanoparticles Modified by Citric and Oleic Acids on the Physicochemical and Magnetic Properties of Hybrid Electrospun P(VDF-TrFE) Scaffolds // *Polymers (Basel)*. 2023. Т. 15, № 14. С. 3135.
89. Ivanis G. R. и др. Liquid-liquid and solid-liquid equilibria in the solutions of poly(ethylene glycol) with several organic solvents // *Fluid Phase Equilib.* 2012. Т. 316. С. 74–84.
90. Özdemir C., Güner A. Solubility profiles of poly(ethylene glycol)/solvent systems, I: Qualitative comparison of solubility parameter approaches // *Eur. Polym. J.* 2007. Т. 43, № 7. С. 3068–3093.
91. Tai M. F., Lai C. W., Abdul Hamid S. B. Facile Synthesis Polyethylene Glycol Coated Magnetite Nanoparticles for High Colloidal Stability // *J. Nanomater.* 2016. Т. 2016. С. 8612505.
92. Bhagyaraj S. и др. Poly (vinylidenefluoride) based nanocomposites - structural and functional materials for the future // *Adv. Compos. Hybrid Mater.* 2026. Т. 9. С. 30.
93. Hemamalini V. и др. Fe₂O₃ / PVDF - HFP nanocomposite : a study of dielectric behaviour and electromagnetic interference shielding performance in the X band frequency range // *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 2026. Т. 37, № 3. С. 1–18.
94. Zhou Z. и др. Flexible triboelectric nanogenerator via magnetic field-orientated nanocomposites as a self-powered sensor for wireless transmission-based remote security systems // *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 2025. Т. 726. С. 137775.
95. Fortunato M. и др. Modeling and characterization of enhanced piezoelectric PVDF - TrFE / CoFe₂O₄ nanocomposites // *Appl. Nanosci.* 2025. Т. 15, № 5. С. 1–15.
96. Liang X. и др. Roadmap on Magnetoelectric Materials and Devices // *IEEE*

Trans. Magn. 2021. Т. 57, № 8. С. 1–57.

97. Stolbov O. V, Raikher L., Balasoiu M. Modelling of magnetodipolar striction in soft magnetic elastomers // *Soft Matter*. 2011. Т. 7. С. 8484–8487.
98. Комогорцев С. В. и др. Наночастицы кобальтового феррита на основе мезопористого диоксида кремния // *Письма в ЖТФ*. 2009. Т. 35, № 19. С. 6–11.
99. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Электродинамика сплошных сред. Москва: Наука, 1982. 621 с.
100. Cai X. и др. A critical analysis of the a, b and g phases in poly(vinylidene fluoride) using FTIR // *RSC Adv*. 2017. Т. 7, № 25. С. 15382–15389.
101. Yu Y. и др. Simultaneous stretching and corona I poling of PVDF films // *J. Phys. D Appl. Phys*. 1991. Т. 24. С. 1848–1852.
102. Board I. S. IEEE Standard on Piezoelectricity. New York: Institute of Electrical and Electronics Engineers, 1987. 55 с.
103. Mahesh Kumar M. и др. An experimental setup for dynamic measurement of magnetoelectric effect // *Bull. Mater. Sci*. 1998. Т. 21, № 3. С. 251–255.
104. Желудев И. С. Электрические кристаллы. 2-е-е изд., изд. Москва: Наука, 1979. 200 с.
105. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Механика сплошных сред. 2-е-е изд., изд. Москва: Гостехиздат, 1953. 788 с.
106. Гайдук Ю. С. и др. Получение и характеристика ферритов кобальта и кобальта-цинка для магнитореологических материалов // *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2022. Т. 24, № 1. С. 19–28.
107. Satish M. и др. Effect of High-Anisotropic Co²⁺ Substitution for Ni²⁺ on the Structural, Magnetic, and Magnetostrictive Properties of NiFe₂O₄:

- Implications for Sensor Applications // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2023. T. 15, № 12. C. 15691–15706.
108. Pullar R. C. Hexagonal ferrites: A review of the synthesis, properties and applications of hexaferrite ceramics // Prog. Mater. Sci. 2012. T. 57, № 7. C. 1191–1334.
109. Omelyanchik A. и др. A do-it-yourself approach for developing a magnetic field mapping setup using a 3D printer // Meas. Sci. Technol. 2023. T. 34, № 10. C. 107001.
110. Jing P. и др. Width-controlled M-type hexagonal strontium ferrite ($\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$) nanoribbons with high saturation magnetization and superior coercivity synthesized by electrospinning // Sci. Rep. 2015. T. 5. C. 15089.
111. Mohaideen K. K., Joy P. A. Enhancement in the magnetostriction of sintered cobalt ferrite by making self-composites from nanocrystalline and bulk powders // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2012. T. 4, № 12. C. 6421–6425.
112. Noh B. Il, Yang S. C. Ferromagnetic, ferroelectric, and magnetoelectric properties in individual nanotube-based magnetoelectric films of $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{BaTiO}_3$ using electrically resistive core-shell magnetostrictive nanoparticles // J. Alloys Compd. 2022. T. 891. C. 161861.
113. Khaja Mohaideen K., Joy P. A. High magnetostriction and coupling coefficient for sintered cobalt ferrite derived from superparamagnetic nanoparticles // Appl. Phys. Lett. 2012. T. 101, № 7. C. 072405.
114. Prathipkumar S., Hemalatha J. Magnetoelectric behavior and magnetic field-tuned energy storage capacity of $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ nanofiber reinforced P(VDF-HFP) composite films // J. Magn. Magn. Mater. 2022. T. 555. C. 169378.
115. Smith M., Kar-Narayan S. Piezoelectric polymers: theory, challenges and opportunities // Int. Mater. Rev. 2022. T. 67, № 1. C. 65–88.
116. da Silva F. G. и др. Structural and Magnetic Properties of Spinel Ferrite

- Nanoparticles // J. Nanosci. Nanotechnol. 2019. T. 19, № 8. C. 4888–4902.
117. García-Otero J., Porto M., Rivas J. Henkel plots of single-domain ferromagnetic particles // J. Appl. Phys. 2000. T. 87, № 10. C. 7376.
118. Salnikov V. и др. Effects of PEG surface modification of magnetic nanoparticles on sonocatalysis and photocatalysis in PVDF composites // J. Polym. Res. 2025. T. 32. C. 168.
119. Li M. и др. Revisiting the δ -phase of poly(vinylidene fluoride) for solution-processed ferroelectric thin film // Nat. Mater. 2013. T. 12, № 5. C. 433–438.

Приложение 1. Основная часть кода, решающая задачу поиска минимума энергии системы для компьютерного эксперимента по расчету магнитоэлектрического отклика для полимерной пленки ПВДФ с внедренными наночастицами кобальтового феррита

```
def calc(alfa_list, Ms_list, rc_list_mag, rc_list_piez, bbox=bbox, chi=chi,
Nmesh=Nmesh, H0_max=H0_max,
        Nmax=Nmax,      G0_mag=G0_mag,      lam0_mag=lam0_mag,
R_mag=R_mag,
        R_piez=R_piez, Ed=Ed, plot_flag=plot_flag, d15 = d15, d31 = d31,
d33 = d33, angle=angle, gap=gap, H0dir='x', conf_type="", main_dir=""):

    bcs = [
        DirichletBC(V, Constant([0, 0]), bottom),
    ]
    Pi += Ed*psi*dx(10)

    for i in range(num_mag_part):
        f_list.append(Constant([0, 0]))
        M0_list.append(Constant([Ms_list[i]*np.sin(alfa_list[i]),
Ms_list[i]*np.cos(alfa_list[i]))])
        Pi += Ed*psi*dx(10 + num_piez_part + i) - inner(f_list[i], u)*dx(10 +
num_piez_part + i) - inner(F*M0_list[i], vH0)*dx(10 + num_piez_part + i)

    FF = derivative(Pi, u, v)

    H_list = list(np.linspace(0, H0_max, Nmax))
    vols = [assemble(1*dx(10 + num_piez_part + i)) for i in range(num_part-
1)]
```

```

for h0 in H_list:
    vH0.assign(Constant([h0*np.sin(angle), h0*np.cos(angle)]))
    while True:
        F_pr = project(F, Vt)
        Mr_list = [F_pr(rc_list_mag[i]).reshape(2, 2).dot(M0_list[i].values())
for i in range(num_mag_part)]
        rc_list_curr = [rc_list_mag[i] + u(rc_list_mag[i]) for i in
range(num_mag_part)]
        mu_list_curr = [(Mr_list[i] + chi*(vH0.values() -
4/3*pi*Mr_list[i]))/(1 + 4/3*pi*chi))*vols[i]
        for i in range(num_mag_part)]
        calc_Fdd(f_list, rc_list_curr, mu_list_curr, vols)
        u_old.assign(u)
        solve(FF == 0, u, bcs, solver_parameters={"newton_solver":
{"relative_tolerance": 1e-6, "absolute_tolerance": 1e-7}})
        if assemble(inner(u - u_old, u - u_old)*dx)/assemble(1*dx) < eps:
            break
        sig_xx = Ed*assemble(sigma[0, 0]*dx(10))/assemble(1*dx(10))
        sig_xy = Ed*assemble(sigma[0, 1]*dx(10))/assemble(1*dx(10))
        sig_yy = Ed*assemble(sigma[1, 1]*dx(10))/assemble(1*dx(10))
        R = 0.5*d15
        Q = d31
        S = d33 - d15 - d31
        px = 2*R*sig_xy
        py = Q*sig_xx + (Q + 2*R + S)*sig_yy
    return Px[-1], Py[-1], Sig_xx[-1], Sig_xy[-1], Sig_yy[-1]

```

Благодарности

Автор выражает искреннюю благодарность научному руководителю кандидату физико-математических наук Родионовой Валерии Викторовне за наставления, шефство в исследовательской работе и предоставляемые возможности к развитию. Автор выражает отдельную благодарность профессору, доктору физико-математических наук Райхеру Юрию Львовичу и кандидату физико-математических наук Столбову Олегу Валерьевичу за многогранное обсуждение тематики мультиферроидных композитов – от основ физических явлений до постановки эксперимента, а также искренне благодарит за неоценимую помощь в разработке теоретической модели и компьютерного эксперимента.

Автор выражает коллегам благодарность за содействие в изготовлении материалов, проведении работ и подготовке публикаций: профессору, доктору физико-математических наук Паниной Ларисе Владимировне (МИСИС), профессору, доктору физико-математических наук Солнышкину Александру Валентиновичу (ТвГУ), кандидату физико-математических наук Колесниковой Валерии Григорьевне (БФУ им. И. Канта), кандидату физико-математических наук Макаровой Людмиле Александровне (МГУ им. М.В. Ломоносова), кандидату физико-математических наук Омелянчику Александру Сергеевичу (БФУ им. И. Канта), Савину Валерию Витальевичу (БФУ им. И. Канта), Сальникову Виталию Дмитриевичу (БФУ им. И. Канта), Воронцову Павлу Андреевичу (БФУ им. И. Канта), а также коллегам из НОЦ «Умные материалы и биомедицинские приложения» .

Автор благодарит свою семью за поддержку во всех начинаниях.

Автор хочет поблагодарить свою жену Валерию за безмерную поддержку и веру в неминуемый успех автора.