

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

Игнатов Артём Артурович

**Теоретическое и экспериментальное исследование прямого
магнитоэлектрического эффекта в композитных полимерных
мультиферроидных пленках**

1.3.8. Физика конденсированного состояния

Автореферат диссертации
на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук

Научный руководитель: кандидат физико-математических наук
Родионова Валерия Викторовна

Калининград – 2026

Общая характеристика работы

Актуальность темы исследования. Развитие современных технологий требует создания новых многофункциональных материалов. Магнитоэлектрические (МЭ) материалы представляют собой класс мультиферроиков, в которых существует внутренняя взаимосвязь между магнитными и электрическими свойствами, позволяющая осуществлять двунаправленное преобразование магнитных и электрических сигналов через механические напряжения в качестве посредников. Однофазные мультиферроики обладают слабым МЭ-откликом при комнатных температурах, однако композитные МЭ-материалы превосходят их по величине эффекта на несколько порядков благодаря сильной механической связи между ферроэлектрической и ферромагнитной фазами.

Особое значение приобретает создание композитов на основе пьезоэлектрических полимерных матриц с гранулированными ферромагнетиками или ферритами (тип связности 0-0-3). Наиболее популярными матрицами являются поливинилиденфторид (ПВДФ) и его сополимер с трифторэтиленом (TrFE), интенсивно изучаемые в последние годы [1–4]. Пьезоэлектрические свойства данных полимеров тем выше, чем больше содержание полярной β -фазы, количество которой целенаправленно увеличивают методами механической предварительной обработки [5]. Важными преимуществами полимерных композитов являются простота изготовления, гибкость, легкость обработки, а также биосовместимость [6], что открывает широкие перспективы их практического применения в сенсорике, устройствах сбора энергии [7] и биомедицинских технологиях [6].

Степень разработанности проблемы. Исследования магнитоэлектрических композитных материалов активно ведутся в течение последних двух десятилетий. Значительный вклад в развитие теории и практики МЭ-композитов, в частности полимерных пленочных материалов для приложений техники и биомедицины, внесли фундаментальные работы С.-W. Nan, М. I. Bichurin, G. Srinivasan и других исследователей [7–9]. Тем не менее, несмотря на достигнутый прогресс, ряд вопросов остается недостаточно изученным. 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. 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 [10]. 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 [10].

Современные компьютерные эксперименты, используемые для изучения полимерных мультиферроиков, включают, например, метод виртуальных пружин (который хорошо зарекомендовал себя для описания магнитоактивных эластомеров) и метод конечных элементов [11]. Полномасштабное численное моделирование полимерных мультиферроиков включает рассмотрение больших ансамблей частиц и, соответственно, использование очень больших компьютерных ресурсов [11].

Однако моделирование систем с относительно небольшим числом частиц также может — по крайней мере на качественном уровне — продвинуть понимание того, как формируется отклик МЭ-композита на приложенное поле. 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 [10].

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 (магнотстрикции 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.

Объект исследования: магнитоэлектрические композиционные материалы на основе пьезоэлектрических полимерных матриц и магнитных гранулированных наполнителей, таких как частицы феррита кобальта (CoFe_2O_4), обладающие высокой намагниченностью насыщения, выраженной магнитокристаллической анизотропией и высоким коэффициентом магнитострикции ($\sim 200\text{--}220$ ppm) [6] или гексаферрита стронция ($\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$), который является магнитотвердым материалом с высокой константой магнитокристаллической анизотропии ($\sim 3,5 \cdot 10^5$ Дж/м³).

Предмет исследования: микроструктурные физические механизмы МЭ-преобразования, процессы взаимодействия магнитной и электрической фаз, а также влияние модификации поверхности наполнителя органическими кислотами на величину МЭ-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 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 $6,75$ кЭ соответственно.

Научная новизна

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.

2. Впервые 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).

3. 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.

4. Впервые 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).

5. 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 .

6. Впервые показано, что покрытие наночастиц феррита кобальта лимонной и олеиновой кислотами приводит к увеличению магнитоэлектрического коэффициента α_{33} с 0,7 мВ/(см·Э) для композита с непокрытыми наночастицами до 4,5 и 8,7 мВ/(см·Э) соответственно, что связано с улучшением механической связи между магнитной и пьезоэлектрической фазами.

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. 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.

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. Результаты работы закладывают основу для реализации реальных проектов для индустрии в области высокочувствительной сенсорики и биомедицинских платформ. Материалы исследования интегрируются в образовательный процесс, в том числе для вовлечения молодых исследователей в проектную деятельность, результатом которой становятся совместные научные публикации со школьниками и студентами.

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 сканирующей электронной микроскопии и ИК-Фурье спектроскопии) и магнитных (методом вибрационной магнитометрии) свойств композитных пленок, изготовленных методом Dr. Blade (ракельного нанесения) и состоящих из пьезоматрицы 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 пьезокоэффициента d_{33} и установка для измерения продольного магнитоэлектрического коэффициента.

Достоверность полученных результатов

Достоверность и обоснованность полученных результатов обеспечивается использованием современного высокоточного оборудования и технологий, комплекса взаимодополняющих исследовательских методик и необходимого количества повторов измерений при обработке экспериментальных данных.

Апробация результатов

Основные результаты научно-квалификационной 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).

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 нанокomпонентами для аддитивных 3d-5d технологий» и гранта РНФ 22-72-10137 «Новые композитные мультиферроидные материалы на основе магнитоактивных эластомеров и пьезоэлектрических компонент».

Публикации

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

Структура и объем работы

Диссертационная работа состоит из списка сокращений, введения, четырех глав, основных результатов, заключения, списка литературы из 121 наименования. Общий объем работы составляет 110 страниц, включая 38 рисунков, 7 таблиц и 1 приложение.

Личный вклад автора

Формулировка цели и постановка задач проведены диссертантом совместно с научным руководителем к.ф.-м.н. Родионовой Валерией Викторовной. 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.

Основное содержание работы

Глава 1. Особенности прямого магнитоэлектрического эффекта в композитных мультиферроиках

В первой главе представлен подробный аналитический обзор научной литературы и современного состояния исследований в области магнитоэлектрических материалов. Рассмотрены фундаментальные физические принципы функционирования мультиферроиков, сочетающих в себе несколько типов упорядочения (ферромагнитный, сегнетоэлектрический или ферроэластический), что обуславливает протекание прямого и обратного магнитоэлектрических (МЭ) эффектов. Показано, что композитные системы на несколько порядков превосходят однофазные природные мультиферроики по величине МЭ-отклика благодаря эффективной межфазной механической связи между магнитным и электрическим компонентами. Особое внимание в обзоре уделено мезоструктурным МЭ-композитам типа 0-0-3 на основе пьезоэлектрических полимерных матриц (поливинилиденфторида ПВДФ и его

сополимеров), наполненных гранулированными ферритами (ферритом кобальта CoFe_2O_4 , гексаферритом стронция $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$) и сегнетоэлектриками (титанатом бария BaTiO_3). Проанализированы ключевые физические механизмы МЭ-взаимодействия в полимерных пленках, к которым относятся магнитострикционная деформация включений и их магнитомеханическое вращение (эффект «магнитодеформации») под действием внешнего поля. Рассмотрены технологические методы повышения коэффициента МЭ-связи, в частности, функционализация поверхности наночастиц органическими кислотами (лимонной и олеиновой) для оптимизации плотности упаковки, снижения поверхностного натяжения и предотвращения агломерации включений. Изложены перспективные области применения гибких мультиферроидных пленок: высокочувствительные датчики магнитных полей, носимая электроника, трибоэлектрические наногенераторы (TENG) для систем энергосбора, мягкие актуаторы, а также биомедицинские технологии, включая создание «умных скаффолдов» для тканевой инженерии и дистанционной стимуляции пролиферации стволовых клеток. В заключении к обзору литературы выявлены малоизученные аспекты проблемы, сформулированы цель и задачи исследования.

Глава 2. Описание исследуемых образцов и методик исследования

Во второй главе приведено детальное описание разработанных теоретических подходов, технологических процессов контролируемого синтеза композитных пленок, а также комплекса использованных экспериментальных методик и установок. Состав главы включает следующие ключевые компоненты: Теоретическое моделирование и компьютерный эксперимент: Описан мезоскопический подход и оригинальная двумерная модель представительного объемного элемента (RVE) для расчета МЭ-коэффициента, в которой композит рассматривается как ансамбль жестких несжимаемых круговых включений (CoFe_2O_4 и BaTiO_3), распределенных в непрерывной изотропной упругой матрице. Сформулированы основные уравнения линейной теории упругости (закон Гука), диполь-дипольного магнитного взаимодействия и пьезоэлектрического отклика, а также изложены базовые допущения модели (одномоментность фаз, магнито жесткое поведение феррита, квазистатический характер однородных внешних полей). Для численного решения связанной мультифизической краевой задачи минимизации функционала свободной энергии описано применение метода конечных элементов (МКЭ) на вычислительной платформе FEniCS с пакетом DOLFINx на языке Python.

Технология изготовления и модификации образцов: описан процесс получения гибких мультиферроидных пленок методом рапельного нанесения (Dr. Blade) с контролируемой толщиной зазора (70 мкм) на основе раствора ПВДФ в диметилформамиде. Приведены методики синтеза магнитных наполнителей, осуществленного методами химического соосаждения (для наночастиц CoFe_2O_4) и золь-гель самосгорания (для наночастиц $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$). Изложена процедура химической модификации поверхности наночастиц лимонной и олеиновой кислотами с целью улучшения их коллоидной стабильности и повышения

качества межфазной механической связи с полимерной матрицей. Наночастицы CoFe_2O_4 (CFO), $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ (SFO), а также частицы, модифицированные кислотами и композиты на их основе для данного исследования были синтезированы в группе НОЦ «Умные материалы и биомедицинские приложения» БФУ им. И. Канта. Перечень исследуемых образцов приведён в **Таблице 1**.

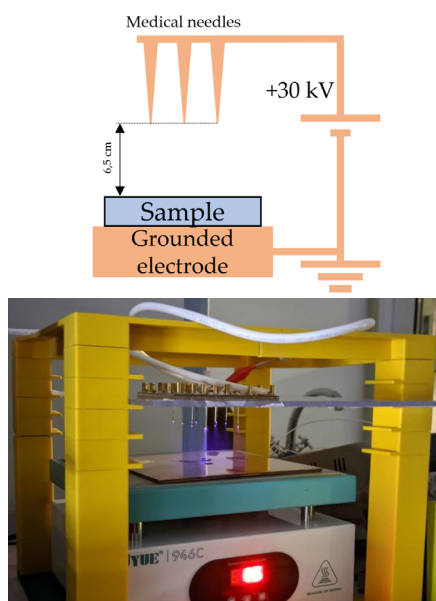
Таблица 1. Состав композитных образцов с наночастицами

№ 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

Методы структурной аттестации: Описано применение рентгеноструктурного анализа (дифрактометр TD-3700, $\text{CoK}\alpha_1$ -излучение) для идентификации фазового состава, параметров кристаллической решетки и размеров кристаллитов наполнителей. Для исследования морфологии поверхности, характера распределения частиц и оценки пористости пленок привлечен метод сканирующей электронной микроскопии (SEM, микроскоп Hitachi TM4000Plus). С целью количественной оценки фазообразования полимера и определения массовой доли электроактивной ($\beta + \gamma$) фазы ПВДФ использована ИК-Фурье спектроскопия (спектрометр Simex FT-801) в режиме ослабленного полного отражения. Исследование магнитных свойств: Описана методика измерения полевых зависимостей намагниченности и построения петель гистерезиса в плоскостной и перпендикулярной геометриях при комнатной температуре в магнитных полях до 13 кЭ с использованием вибрационного магнитометра (VCM) Lake Shore 7400.

Электрическая поляризация и пьезоэлектрический отклик: подробно представлена разработанная и собранная автором экспериментальная установка для высоковольтной поляризации пленок методом коронного разряда под действием положительного потенциала (30 кВ) (Рис.1 а). Описана конструкция системы, содержащей массив коронирующих игл из нержавеющей стали, заземленный нагреваемый алюминиевый электрод со встроенным ПИД-регулятором и термопарой для поддержания температуры образцов во время поляризации. Описана методика прямого определения пьезоэлектрического коэффициента d_{33} квазистатическим методом на специализированной самосборной установке по величине индуцированного низкочастотной силой заряда (Рис.1б).

а)



б)

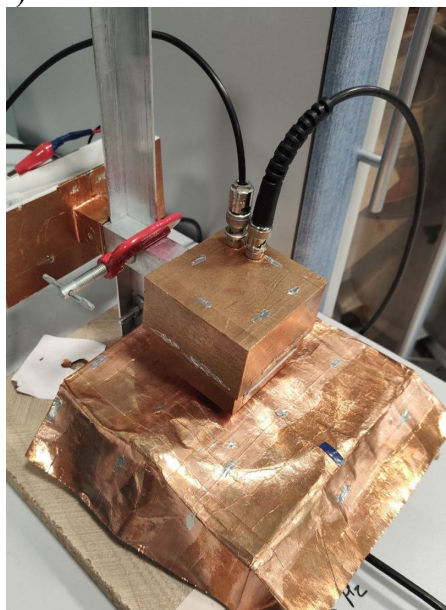


Рис.1 а) Схема установка для электрической поляризации образцов и фотография разработанной установки; б) вид самосборной установки для измерения пьезоэлектрического коэффициента d_{33} .

Измерение продольного магнитоэлектрического коэффициента было проведено с помощью установки, измерительная схема которой, а также методика динамического определения коэффициента α_{33} , представлена в работе. Образец помещался в постоянное магнитное поле смещения H_{DC} (до 10 кЭ), создаваемое электромагнитом ВСМ, и одновременно подвергался воздействию сонаправленного переменного магнитного поля H_{AC} (1.5 Э, 770 Гц), генерируемого катушками Гельмгольца. Возникающий на обкладках образца электрический сигнал регистрировался с помощью синхронного усилителя (Lock-in) SR830.

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

В третьей главе изложены мезоскопические подходы к описанию трехкомпонентных композитных мультиферроиков типа 0–0–3, представляющих собой полимерную матрицу с внедренными частицами феррита кобальта (CoFe_2O_4 , CFO) и титаната бария (BaTiO_3 , BTO). Основное внимание уделено разработке двумерной теоретической модели представительного объемного элемента (RVE) и численному анализу факторов, определяющих величину прямого магнитоэлектрического (МЭ) отклика. 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.

В работе представлена математическая модель и основные уравнения, позволяющие оценить величину прямого магнитоэлектрического (МЭ) отклика. Взаимосвязь между индуцированной электрической поляризацией P и механическими напряжениями в пьезоэлектрической фазе описывается уравнениями связи на основе тензора пьезомодулей монокристаллов титаната бария:

$$D_i = D_{i0} + \varepsilon_{ik} E_i E_k + 4\pi \gamma_{ik,l} \sigma_{kl}, \quad (1)$$

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

Поскольку прямой магнитоэлектрический эффект в магнитоэлектрическом композите возникает за счет механического воздействия магнитной фазы на пьезоэлектрическую [4], то для моделирования прямого магнитоэлектрического эффекта достаточно ограничиться рассмотрением третьего слагаемого в уравнении (1):

$$D_i^{(stress)} = 4\pi \gamma_{ik,l} \sigma_{kl}. \quad (2)$$

Соотношение (2) можно записать в векторном виде:

$$D_i^{(stress)} = 4\pi d_{ik} t_k, \quad (3)$$

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:

$$\vec{t} = (\sigma_{11}, \sigma_{22}, \sigma_{33}, \sigma_{23} = \sigma_{32}, \sigma_{13} = \sigma_{31}, \sigma_{12} = \sigma_{21}). \quad (4)$$

Согласно [12], в монокристаллах титаната бария матрица d_{ik} имеет следующий вид:

$$d_{ik} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & d_{15} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & d_{15} & 0 & 0 \\ d_{31} & d_{31} & d_{33} & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}. \quad (5)$$

Учитывая, что $P_i = d_{ik} t_k$, получаем при умножении матрицы (5) на вектор (4) следующие выражения:

$$P_1 = d_{15} \sigma_{13}, \quad P_2 = d_{15} \sigma_{23}, \quad P_3 = d_{31} (\sigma_{11} + \sigma_{22}) + d_{33} \sigma_{33}. \quad (6)$$

При переходе к двумерной постановке задачи, где легкая ось поляризации направлена по второй оси, получены уравнения (6), связывающие компоненты вектора поляризации P_1 и P_2 со сдвиговыми и нормальными напряжениями в матрице.

Магнитное диполь-дипольное межчастичное взаимодействие в приближении точечных диполей рассчитывается с использованием потенциала (7):

$$U_{ij}^{(dd)} = \frac{(\vec{m}_i \vec{m}_j)}{r_{ij}^3} - \frac{3(\vec{m}_i \vec{r}_{ij})(\vec{m}_j \vec{r}_{ij})}{r_{ij}^5}, \quad (7)$$

где $\vec{m}$ – магнитный момент частицы, $\vec{r}_{ij}$ – радиус-вектор расстояния между их центрами.

Механическое поведение среды описывается уравнением равновесия тензора напряжений (8) и изотропным законом Гука [13] (уравнения (9)–(10)), связывающим тензоры деформаций и напряжений через модули сдвига G и всестороннего сжатия K :

$$\text{Div } \sigma_{ik} \equiv \frac{\partial \sigma_{ik}}{\partial x_k} = 0. \#(8)$$

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

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

$$\sigma_{ik} = \lambda_{iklm} u_{lm}, \quad \sigma_{ik} = 2G u_{ik} + \left(K - \frac{2}{3} G \right) u_{ll} \delta_{ik} \quad (10)$$

где λ_{iklm} – тензор модулей упругости.

Для решения краевой задачи сформулирован функционал свободной энергии системы (уравнения (11)–(13)), который был обезразмерен на величину модуля сдвига матрицы G (уравнение (14)) для минимизации вычислительной ошибки при компьютерном моделировании методом конечных элементов (МКЭ):

$$dF = -SdT + \sigma_{ik} du_{ik} - \frac{1}{4\pi} \vec{D} d\vec{E}, \quad (11)$$

$$d\tilde{F} = -SdT + \sigma_{ik} du_{ik}, \quad (12)$$

$$\tilde{F} = F_0 + G(u_{ik})^2 + \frac{1}{2} \left(K - \frac{2}{3} G \right) u_{ll}^2, \quad (13)$$

$$\tilde{F} = G(u_{ik})^2 + \frac{1}{2} \left(K - \frac{2}{3} G \right) u_{ll}^2 + U_{ij}^{(dd)}. \quad (14)$$

Благодаря разработанной математической модели, были получены основные результаты компьютерного моделирования:

Влияние механических свойств матрицы: на примере элементарной ячейки (Рис. 2) исследовано влияние модуля Юнга матрицы в диапазоне от 50 кПа до 10 МПа. Показано, что угол поворота магнитных частиц зависит от упругого сопротивления среды (Рис. 3), однако интегральный МЭ-отклик изменяется менее чем на 1% (Рис. 4), что обусловлено взаимной компенсацией упругих эффектов.

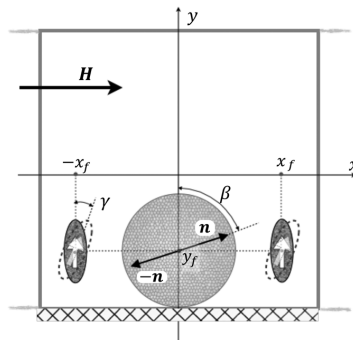


Рис.2 Схематичное изображение элементарной ячейки для исследования влияния модуля Юнга матрицы на МЭ отклик.

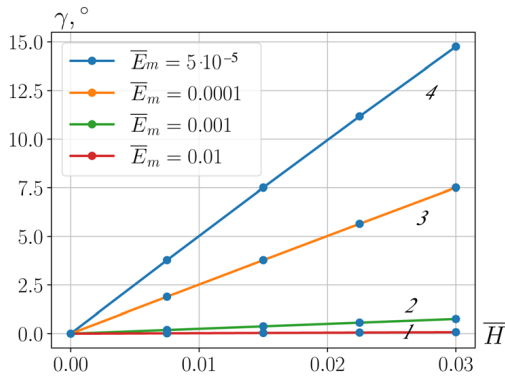


Рис.3 Зависимость угла поворота магнитных частиц от приложенного магнитного поля для систем с разными модулями Юнга.

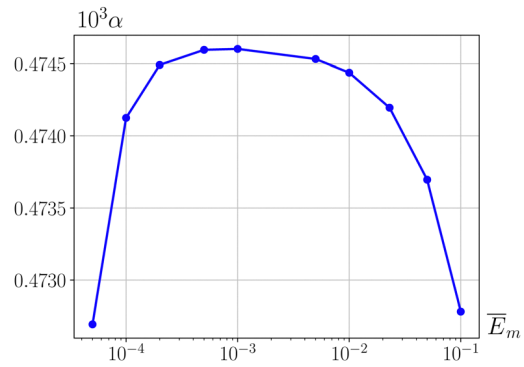


Рис.4. Зависимость магнитоэлектрического отклика от модуля Юнга матрицы.

Влияние межчастичного расстояния: проведены серии расчетов зависимости МЭ-эффекта от пространственных координат магнитных частиц (x_f и y_f) для различных конфигураций (Рис. 5), включая структуры с одной подвижной частицей (Рис. 6) и случай «склеенных» пленок (Рис. 7). Установлено, что в конфигурации равномерного распределения частиц (Рис. 8а) компоненты поляризации и связанный с ними МЭ-коэффициент слабо зависят от расстояния: увеличение зазора от 0,5 до 10 мкм уменьшает поляризацию всего на 9% (Рис. 8б) из-за дальнодействующего характера упругих полей.

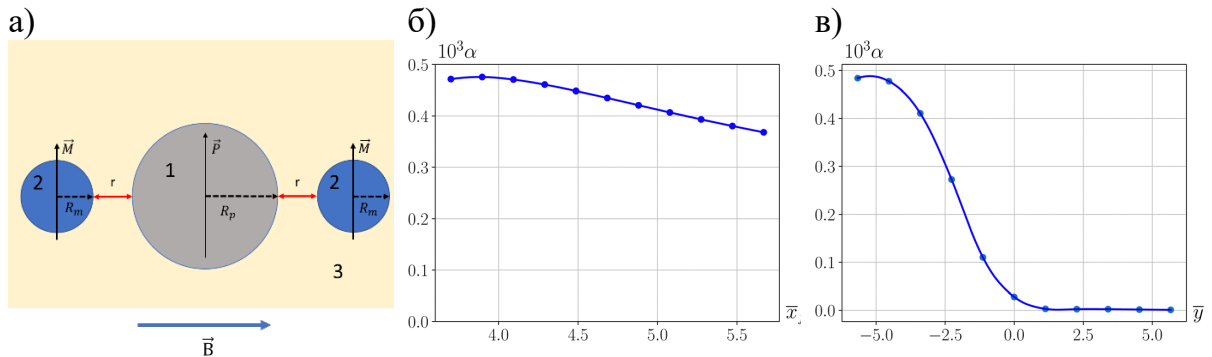
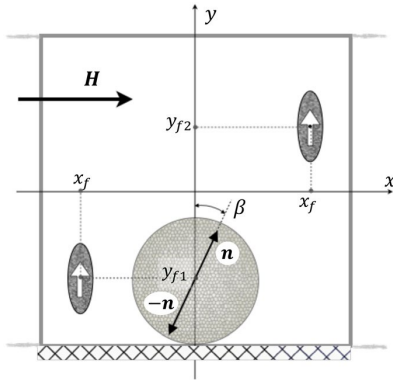


Рис.5 а) Схематическое изображение конфигурации для исследования влияния зазора на магнитоэлектрический отклик системы. Зависимость магнитоэлектрического эффекта от x_f (б) и y_f (в) координаты магнитных частиц. Здесь и далее: 1 – СЭ частица, 2 – ФМ частицы, 3 – матрица, $\vec{M}$ – намагниченность ФМ частиц, R_p – радиус СЭ частиц, R_m – радиус ФМ частиц, $\vec{P}$ – легкая ось поляризации СЭ частицы, r – зазор между Ф частицей и СЭ частицей.

а)



б)

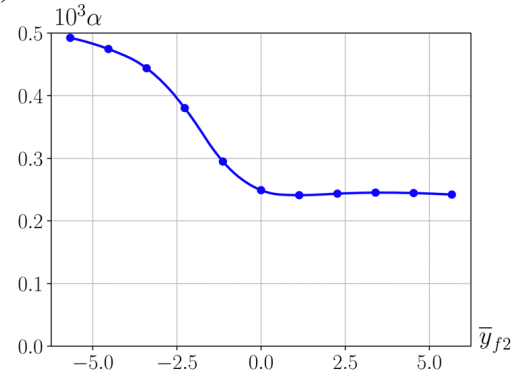
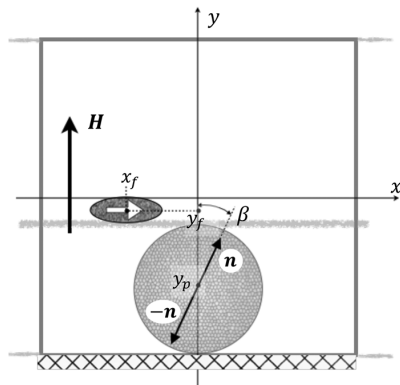


Рис.6. а) Схематическое изображение структуры с одной «подвижной» (правой) ферромагнитной частицей; б) зависимость магнитоэлектрического отклика от y_{f2} координаты ферромагнитной частицы.

а)



б)

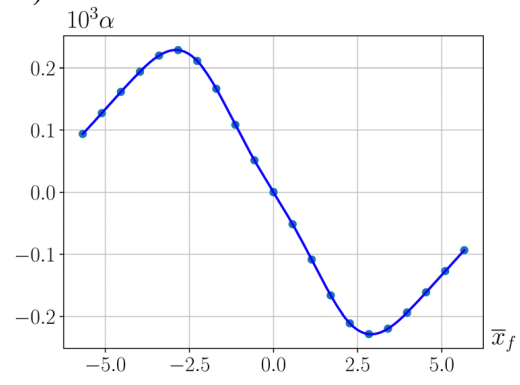
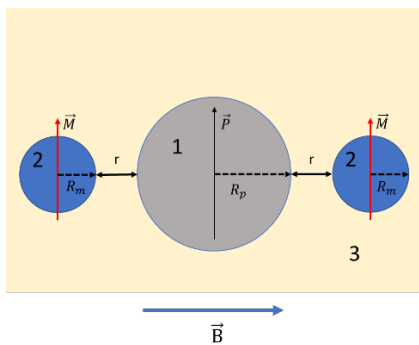


Рис.7. а) Схематическое изображение структуры «склеенных» пленок; б) зависимость магнитоэлектрического отклика от x_f координаты ферромагнитной частицы.

а)



б)

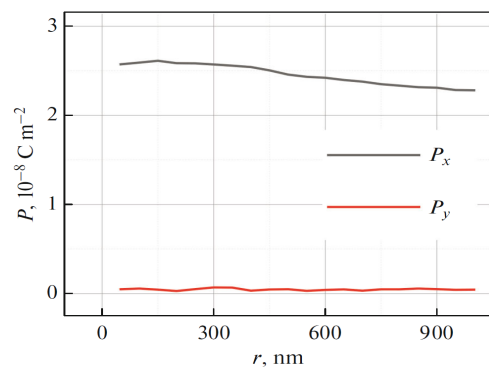


Рис.8 а) Схематическое изображение конфигурации для исследования влияния намагниченности ферромагнитных частиц на магнитоэлектрический отклик системы; б) зависимость компонент поляризации сегнетоэлектрической частицы от расстояния между сегнетоэлектрической и магнитными частицами.

Влияние ориентации оси поляризации: рассмотрены различные направления оси спонтанной поляризации пьезоэлектрической фазы. Теоретически установлено, что максимальный МЭ-коэффициент реализуется при ориентации электрической поляризации перпендикулярно плоскости пленки, что связано с эффективной трансформацией сдвиговых и нормальных деформаций через пьезокоэффициент d_{33} (Рис.9).

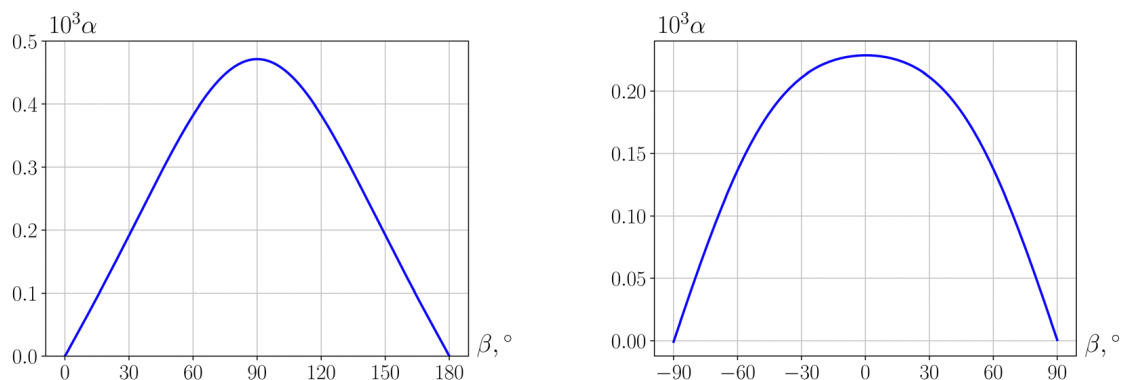


Рис.9 Зависимость магнитоэлектрического отклика от ориентации оси спонтанной поляризации сегнетоэлектрической частицы для конфигурации смешанных сегнетоэлектрической и ферромагнитной фаз (левый график) и разделенных послойно (правый график)

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.

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

Четвертая глава посвящена экспериментальной проверке разработанных теоретических подходов и исследованию магнитных, пьезоэлектрических и магнитоэлектрических характеристик композитных пленок на основе матрицы поливинилиденфторида (ПВДФ) с различными типами наполнителей (CoFe_2O_4 и $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$).

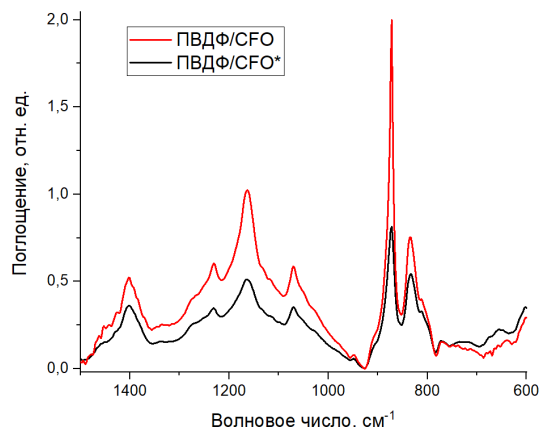


Рис.10. Спектр поглощения композитной пленки ПВДФ\СФО до и после поляризации. Образец, отмеченный *, после поляризации.

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 $\gamma+\beta$ фазы	Доля α - фазы
СФО	0,579	0,398	0,145	0,754	81%	19%
СФО*	0,339	0,254	0,148	0,543	75%	25%
СФО@ОА	0,438	0,316	0,781	0,547	36%	64%
СФО@ОА*	0,575	0,506	1,144	0,973	40%	60%
СФО@СА	0,497	0,359	0,711	0,558	38%	62%
СФО@СА*	0,562	0,501	0,944	0,872	42%	58%
СФО	0,381	0,281	0,117	0,800	84%	16%
СФО*	0,345	0,240	0,099	0,743	86%	14%

Экспериментально подтверждена гипотеза о необходимости упорядочения векторов спонтанной поляризации перпендикулярно плоскости пленки для максимизации МЭ-коэффициента α_{33} . Для реализации этого состояния разработана и собрана экспериментальная установка для поляризации пленок методом униполярного коронного разряда с использованием массива медицинских игл (Рис. 1а). Воздействие внешнего электрического поля высокой напряженности (порядка 7 МВ/см) при повышенной температуре обеспечивает поворот легких осей сегнетоэлектрических доменов ПВДФ, что подтверждено с

помощью анализа ИК спектра поглощения (Рис. 10), с соответствующей таблицей результатов, представленных в Таблице 2, а также был получен коэффициент d_{33} до и после поляризации (Таблица 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

С использованием разработанной квазистатической измерительной системы (Рис. 1б) зафиксировано увеличение пьезоэлектрического коэффициента d_{33} более чем в 11 раз — с 2 до 23 пКл/Н, что напрямую обеспечивает рост результирующего МЭ-коэффициента.

Дальнейшие исследования были сфокусированы на определении роли магнитной фазы, в частности вкладов магнитострикции и «магнитодеформации» в общий МЭ-отклик системы. Разделение физических механизмов МЭ-эффекта производилось на основе динамического метода измерения продольного коэффициента α_{33} , реализованного на базе измерительной установки для магнитоэлектрического коэффициента. Анализ экспериментальных данных для пленок ПВДФ, содержащих 10 об. % гексаферрита стронция, выявил доминирующий характер магнитострикционного механизма деформации. Физическим подтверждением данного вывода служит установленная прямая корреляция: локальные максимумы на полевых зависимостях МЭ-коэффициента α_{33} , при значении напряженности магнитного поля $H = 6,00$ кЭ практически совпадают с максимумами производной намагниченности dM/dH , наблюдаемыми при $H = 6,75$ кЭ (Рис.11).

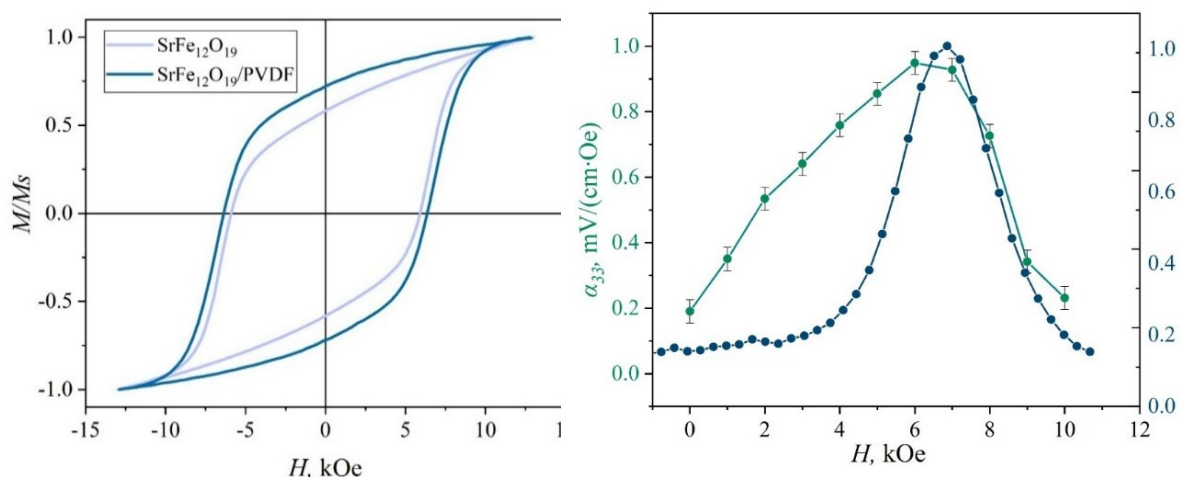


Рис.11. а) Петли магнитного гистерезиса для порошка наночастиц $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ и композита с наночастицами $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}/\text{ПВДФ}$; б) зависимость величины продольного МЭ коэффициента α_{33} и дифференциальной магнитной

восприимчивости (dM/dH) композита $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ /ПВДФ от внешнего постоянного магнитного поля.

Отдельное внимание в главе уделено проблематике межфазного взаимодействия. Для пленок на основе феррита кобальта (CoFe_2O_4 , CFO) изучено влияние модификации поверхности наночастиц органическими кислотами на образование фаз ПВДФ (Рис. 12).

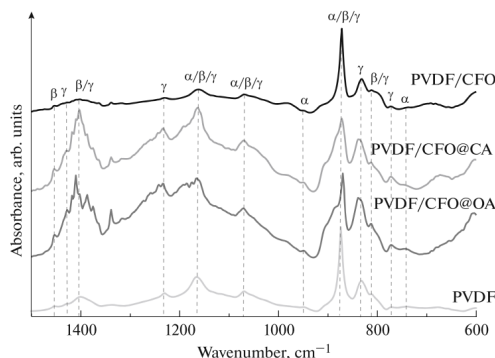


Рис.12. ИК-спектры композитов на основе ПВДФ

Предположительно покрытие лимонной (СА) и олеиновой (ОА) кислотами приводит к уменьшению агломератов наночастиц в матрице ПВДФ, что приводит к значительному росту коэффициента α_{33} с 0,7 мВ/(см·Э) (для непокрытых частиц) до 4,5 и 8,7 мВ/(см·Э) соответственно.

В конце диссертационной работы приводятся основные результаты и выводы исследования, а также список литературы, приложение 1 и благодарности.

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 магнестрикционная 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_{33} с 0,7 мВ/(см·Э) для композита с непокрытыми наночастицами до 4,5 и 8,7 мВ/(см·Э) 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 ЦИТИРУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. 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. 1–12.
2. Orudzhev F. и др. Piezo-Enhanced Photocatalytic Activity of the Electrospun Fibrous Magnetic PVDF/BiFeO₃ Membrane // *Polymers (Basel)*. 2023. Т. 15, № 1. С. 1–14.
3. 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.
4. Omelyanchik A. и др. Boosting magnetoelectric effect in polymer-based nanocomposites // *Nanomaterials*. 2021. Т. 11, № 5.
5. Martins P. и др. Spray-printed magnetoelectric multifunctional composites // *Compos. Part B Eng.* 2020. Т. 187, № January. С. 1–6.
6. Salnikov V. и др. Use of Citric and Oleic Acid to Enhance the Magnetoelectric Effect in PVDF-based Composites // *Nanobiotechnology Reports*. 2025. Т. 20, № 2. С. 226–230.
7. Nan C. W. и др. Multiferroic magnetoelectric composites: Historical perspective, status, and future directions // *J. Appl. Phys.* 2008. Т. 103, № 3.
8. Mirza Bichurin D. V. *Magnetoelectricity in Composites*. Jenny Stanford Publishing, 2011. 270 с.
9. Bichurin M., Petrov V. *Modeling of Magnetoelectric Effects in Composites*. Springer Dordrecht, 2014. 108 с.
10. Stolbov O. V. и др. Modelling the effect of particle arrangement on the magnetoelectric response of a polymer multiferroic film // *Soft Matter*. Royal Society of Chemistry, 2023. Т. 19, № 22. С. 4029–4040.
11. Ignatov A. A. и др. Magnetoelectric Response of a Polymer Composite Filled with a Mixture of CoFe₂O₄ and BaTiO₃ Particles // *Bull. Russ. Acad. Sci. Phys.* 2025. Т. 89, № 4. С. 556–561.
12. Электрические кристаллы. Москва: Наука, 1979. 200 с.
13. Ландау Л.Д. Л. Е. М. *Механика сплошных сред*. Москва: Наука, 1982.

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

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 CoFe₂O₄ and BaTiO₃ 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).