

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
“МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени М.В. ЛОМОНОСОВА”

ФИЗИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

КАФЕДРА МАГНЕТИЗМА

МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ

**“СЛОИСТЫЕ МУЛЬТИФЕРРОИКИ НА ОСНОВЕ
ПЬЕЗОПОЛИМЕРОВ И МАГНИТНЫХ ЭЛАСТОМЕРОВ”**

Выполнил студент
219м группы
Малиновский Даниил

Научный руководитель:
К.ф.-м.н. Макарова Людмила
Александровна

К защите допущен
Зав. кафедрой

Москва
2024

Оглавление

ВВЕДЕНИЕ	3
1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР.....	5
1.1. Мультиферроики.....	5
1.2. Магнитоэлектрический эффект.....	7
1.3. Многослойные мультиферроики	10
1.4. Пьезополимер	12
1.5. Магнитные эластомеры.....	13
1.6. Мультиферроики на основе полимеров	14
1.7. Текущие проблемы и потенциал метода.....	15
1.8. Цель работы	16
2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ	17
2.1. Материалы:	17
2.2. Синтез	17
2.2.1. Катионная полимеризация	17
2.2.2. Анионная полимеризация.....	18
2.2.3. Состав композиции	18
2.3. Характеризация образцов.	20
2.4. Измерение МЭ эффекта в градиентном поле.....	24
2.5. Математическая модель.....	27
3. РЕЗУЛЬТАТЫ	34
3.1. Экспериментальные результаты.	34
3.2. Результаты численного моделирования.....	43
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	48
ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ	51
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ.....	53

ВВЕДЕНИЕ

Мультиферроики - материалы, обладающие одновременно несколькими ферро-свойствами, например, ферромагнитными, сегнетоэлектрическими, эффектом памяти формы (сегнетоупругими). Исследования мультиферроиков представляют интерес из-за возможности взаимного влияния, например, магнитного поля на сегнетоэлектрические свойства или электрического поля на ферромагнитные свойства. Интерес в их исследовании связан с широкими перспективами их технологических приложений в спинтронике, информационных, энергосберегающих и сенсорных технологиях, а также с возможностью обнаружения новых фундаментальных физических эффектов. В настоящее время мультиферроидные материалы подразделяются на две основные категории: однофазные и многофазные мультиферроики.

В авангарде исследований мультиферроиков находится магнитоэлектрический эффект, при котором взаимосвязь между магнитным и электрическим упорядочиванием позволяет изменять один параметр с помощью другого. В мультиферроиках возможна реализация различных видов магнитоэлектрических эффектов: линейного, квадратичного, нелинейных эффектов более высокого порядка по электрическому и магнитному полю, а также неоднородных магнитоэлектрических эффектов, связанных с пространственной неоднородностью намагниченности и электрической поляризации.

В этой работе исследуются многофазные многослойные мультиферроики, состоящие из пьезополимерной подложки, в частности, двухслойная структура на основе пленки из поливинилиденфторида (ПВДФ) и слоя магнитного эластомера. Магнитные эластомеры относятся к универсальному классу материалов, сочетающему в себе гибкость полимеров с регулируемыми магнитными характеристиками магнитных частиц. Эта синергия позволяет управлять как механическими, так и магнитными свойствами с помощью удаленных внешних воздействий (беспроводное приложение внешнего

магнитного поля), тем самым открывая возможности для применения в таких областях, как мягкая робототехника, биомедицинские устройства и адаптивные структуры.

Двухслойная структура закреплена с одного торца, то есть исследования проводятся в конфигурации кантилевера. Слои пьезополимерной пленки и магнитного эластомера могут быть соединены между собой с помощью силиконового герметика, однако в конфигурации кантилевера нет необходимости в склеивании слоев за счет высокого коэффициента трения между слоями. В ходе этого исследования было установлено, что градиентное магнитное поле вызывает втягивание магнитного эластомера в направлении градиента, вызывая соответствующую деформацию в пьезополимерном слое и, как следствие, возникновение разности напряжений на обкладках. Чтобы количественно описать магнитоэлектрическое явление, введено понятие магнитоэлектрического коэффициента. В частности, магнитоэлектрический коэффициент определяется как отношение результирующей напряженности электрического поля (E) к напряженности магнитного поля (H), ответственного за его возникновение.

Основной целью данной работы является исследование влияния анизотропного распределения магнитных микрочастиц внутри магнитного эластомера по сравнению с изотропным на величину магнитоэлектрического эффекта в слоистых структурах «магнитный эластомер - пьезополимер» под действием градиентных магнитных полей переменного тока.

1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1. Мультиферроики

Мультиферроидные материалы, характеризующиеся сосуществованием ферроидных свойств, таких как ферромагнетизм, сегнетоэлектричество и сегнетоупругость в одной кристаллической структуре, стали интересной областью исследований, находящейся на переднем крае современной физики конденсированных сред. Эта междисциплинарная область предлагает уникальные возможности для изучения сложных явлений, возникающих в результате взаимодействия различных параметров порядка, что приводит к богатому спектру физических свойств и потенциальных технологических применений, включающих широкие перспективы их технологических приложений в спинтронике, информационных, энергосберегающих и сенсорных технологиях и квантовой электроники [1-4], а также к возможности обнаружения новых фундаментальных физических эффектов.

Экспериментальные исследования мультиферроиков восходит к новаторским работам начала 2000-х годов, когда были обнаружены материалы, одновременно проявляющие ферроидные свойства [5]. С тех пор были приложены значительные усилия для понимания основных механизмов, управляющих мультиферроидностью, и использования свойств этих материалов для различных применений.

Одной из фундаментальных задач в области мультиферроиков является поиск материалов, которые демонстрируют устойчивые мультиферроидные свойства при комнатной температуре или выше. Ранние открытия были в основном сосредоточены на оксидах переходных металлов, таких как феррит висмута (BiFeO_3), который проявляет сегнетоэлектричество при комнатной температуре в сочетании с антиферромагнитным упорядочением. Хотя эти материалы многообещающие, их практическому применению часто

препятствуют низкие температуры ферроидного перехода и ограниченная прочность магнитоэлектрической связи.

В последние годы был достигнут значительный прогресс в разработке и синтезе новых мультиферроидных материалов с улучшенными свойствами и функциональностью. Это включает в себя разработку инженерных гетероструктур, нанокомпозитов и гибридных органо-неорганических систем, которые обеспечивают индивидуальные ферроидные свойства и улучшенную магнитоэлектрическую связь [6]. Кроме того, достижения в области технологий нанесения тонких пленок и методов определения характеристик на наноуровне позволили получить беспрецедентное представление о механизмах, лежащих в основе поведения мультиферроиков на наноуровне [7].

Теоретическое и компьютерное моделирование сыграло решающую роль в выяснении сложного взаимодействия между различными параметрами порядка в мультиферроидных материалах. Эти подходы позволяют исследователям предсказывать новые мультиферроидные фазы, понимать динамику доменов и изучать стратегии настройки и оптимизации свойств мультиферроиков [8].

Кроме того, область мультиферроиков все чаще пересекается с другими областями исследований, такими как спинтроника, топологические материалы и квантовые технологии. Возможность манипулировать параметрами множественного порядка в мультиферроидных материалах открывает новые возможности для создания многофункциональных устройств, таких как электрически управляемые магнитные запоминающие устройства, спинтронные устройства, перестраиваемые по напряжению, и магнитоэлектрические датчики [9].

1.2. Магнитоэлектрический эффект

Магнитоэлектрический (МЭ) эффект - явление, при котором применение магнитного поля вызывает электрическую поляризацию или наоборот, - находится на переднем крае междисциплинарных исследований, соединяя области магнетизма и электричества. В контексте мультиферроидных материалов, которые проявляют одновременные ферроидные свойства, такие как ферромагнетизм и сегнетоэлектричество, магнитоэлектрический эффект обладает огромным потенциалом для широкого спектра технологических применений и фундаментальных научных исследований.

Класс материалов, проявляющих МЭ свойства, очень широк [10], в настоящее время принято выделять две основные группы мультиферроидных материалов: однофазные и многофазные мультиферроики – мультиферроидные монокристаллы и композиционные материалы. В свою очередь однофазные мультиферроики подразделяются на мультиферроики 1 и 2 типа. В мультиферроиках 1 типа магнитное и сегнетоэлектрическое упорядочение реализуется при разных температурах, они характеризуются слабой МЭ связью (примерами таких соединений могут служить – ортоферриты, борациты) [11, 12]. Мультиферроики 1 типа имеют собственную спонтанную поляризацию. В мультиферроиках 2 типа существует сильное МЭ взаимодействие, проявление сегнетоэлектрического упорядочения является следствием неколлинеарного магнитного упорядочения [13, 14]. В большинстве случаев этот эффект реализуется при низких температурах. Мультиферроики 2 типа не являются сегнетоэлектриками, (их кристаллическая структура характеризуется инверсионной симметрией), однако определенный тип магнитного упорядочения, проявляющийся в формировании геликоидального упорядочения или другом типе неколлинеарных спиновых структур, нарушает инверсионную симметрию и приводит к возникновению электрической поляризации. Композиционные структуры состоят из двух фаз: магнитной и

пьезоэлектрической подсистем. При воздействии магнитного поля магнитная подсистема изменяет свои размеры и свойства за счёт магнитоэлектрических эффектов и механически воздействует на пьезоэлектрическую компоненту, что приводит к возникновению электрической поляризации. Возможно также проявление обратного эффекта: в электрическом поле в структуре возникает магнитное упорядочение из-за воздействия пьезоэлектрической подсистемы за счет электрострикции [15, 16]. Технологическая необходимость обуславливает интерес к высокотемпературным магнитоэлектрическим материалам, в которых МЭ свойства проявляются при комнатных температурах. К настоящему времени список таких соединений не очень большой (ферриты гранаты) [17, 18].

Магнитоэлектрический эффект в твёрдом теле был предсказан Л.Д. Ландау и Е.М. Лифшицем в 1957 г. [19], в 1959 г. И.Е. Дзялошинский теоретически показал возможность проявления этого эффекта в оксиде хрома [20], экспериментально возникновение намагниченности под действием электрического поля в этом материале зафиксировал Д.Н. Астров [21]. С тех пор были достигнуты значительные успехи в выяснении физики, лежащей в основе магнитоэлектрического эффекта, и изучении его последствий. проявление в различных материальных системах.

Магнитоэлектрический эффект можно описать соотношениями:

$$M_j = \alpha_{ji} E_i + \beta_{jik} E_i E_k + \dots,$$

$$P_i = \alpha_{ij} H_j + \beta_{ijk} H_j H_k + \dots,$$

где H – магнитное поле, E – электрическое поле, P – электрическая поляризация, M – намагниченность. В разложении содержатся линейные, квадратичные по электрическому и магнитному полю слагаемые, а также члены более высоких порядков. Квадратичный магнитоэлектрический эффект проявляется в кристаллах высокой симметрии. Наиболее интересным эффектом является линейный МЭ эффект, необходимым условием его существования является нарушение пространственной инверсии (P) либо временной инверсии

(Т), но сохранение комбинированной РТ-четности. Ранние исследования были сосредоточены на объемных мультиферроидных материалах, таких как редкоземельные манганиты и феррит висмута, которые демонстрируют магнитоэлектрическую связь, возникающую в результате взаимодействия параметров магнитного и электрического порядка [22, 23]. Эти материалы, хотя и являются перспективными, часто страдают от низких коэффициентов магнитоэлектрической связи и ограниченных рабочих температур.

В последние годы исследовательские усилия были направлены на создание искусственных мультиферроидных гетероструктур и наноструктур с целью улучшения магнитоэлектрической связи и адаптации свойств материалов для конкретных применений [7, 24]. Такие методы, как нанесение тонких пленок, разработка деформаций и интерфейсов, позволили создать новые магнитоэлектрические композиты с беспрецедентными показателями производительности.

Наряду с классическими МЭ механизмами, вызванным непосредственно взаимодействием параметрами порядка, активно исследуется также механизмы неоднородных магнитоэлектрических взаимодействий. Исследование неоднородного магнитоэлектрического эффекта теоретически предсказанного Барьяхтаром [25], в наши дни получило активное развитие. Этот эффект обусловлен возникновением электрической поляризации в окрестности магнитной неоднородности. Источниками магнитных неоднородностей могут служить пространственно-модулированные спиновые структуры, такие как доменные структуры неблоховского типа, скирмионы, магнитные вихри, вертикальные линии блоха, границы раздела двухслойных структур и т. д. [26, 27]. В таких структурах наблюдается возникновение электрической поляризации в магнитных по своей природе материалах, также следует отметить, что неоднородное распределение поляризации также [28] способствует появлению намагниченности в классе мультиферроиков с сильной магнитоэлектрической связью.

Теоретическое и компьютерное моделирование сыграло решающую роль в руководстве экспериментальными работами и понимании механизмов, лежащих в основе магнитоэлектрической связи в мультиферроидных материалах [7, 29]. Эти подходы дают представление о микроскопических истоках магнитоэлектрического эффекта, включая взаимодействие спина с решеткой, обменную стрикцию и эффекты взаимодействия на границе раздела.

Кроме того, изучение экзотических явлений, таких как топологическое магнитоэлектричество и невзаимная магнитоэлектрическая связь, открыло новые возможности для исследований в этой области [9, 30]. Эти новые явления, возникающие в результате взаимодействия топологии, симметрии и электронных корреляций, открывают интригующие возможности для реализации новых магнитоэлектрических устройств и функциональных возможностей.

1.3. Многослойные мультиферроики

Однофазные мультиферроидные материалы, такие как феррит висмута и титанат свинца, исторически были на переднем крае исследований мультиферроиков из-за их внутренней связи между ферромагнитными и сегнетоэлектрическими параметрами упорядочения [5, 22]. Хотя эти материалы обладают многообещающими свойствами, они часто страдают от таких ограничений, как низкие температуры перехода и слабые коэффициенты магнитоэлектрической связи, которые ограничивают их практическую полезность в реальных приложениях.

Напротив, многослойные мультиферроики предлагают уникальную платформу для настройки и оптимизации магнитоэлектрических свойств за счет точного контроля толщины слоя, состава и эффектов взаимодействия [31, 32]. Разрабатывая гетероструктуры, состоящие из чередующихся ферроидных слоев,

исследователи могут использовать явления межфазного взаимодействия для усиления магнитоэлектрической связи и настройки свойств материала в широком диапазоне температур и условий эксплуатации.

Одним из ключевых преимуществ многослойных мультиферроиков является их универсальность в проектировании и изготовлении, позволяющая интегрировать различные ферроидные материалы с взаимодополняющими свойствами [33].

Кроме того, межфазная связь в многослойных мультиферроиках может приводить к возникновению таких явлений, как межфазные магнитоэлектрические эффекты и спин-зарядовая связь, которые отсутствуют в однофазных материалах [34, 35]. Эти явления открывают интригующие возможности для изучения новых физических механизмов и реализации новых функциональных возможностей устройств, выходящих за рамки возможностей обычных материалов.

Недавние достижения в области технологий нанесения тонких пленок, методов эпитаксиального выращивания и наноразмерных инструментов для определения характеристик облегчили изготовление и определение характеристик сложных многослойных мультиферроидных гетероструктур с атомной точностью [36, 37]. Эти достижения открыли новые возможности для изучения фундаментальных аспектов магнитоэлектрической связи и изучения потенциальных применений многослойных мультиферроиков в таких областях, как спинтроника, обработка информации и преобразование энергии.

В данной работе рассматривается многофазные слоистые мультиферроики на основе пьезополимера (коммерческой ПВДФ пленки) и магнитного эластомера.

1.4. Пьезополимер

Пьезополимеры, в частности пленки из поливинилиденфторида (ПВДФ), привлекли значительное внимание в области физики и материаловедения благодаря своим уникальным пьезоэлектрическим свойствам и универсальному применению.

ПВДФ — это полукристаллический полимер с полярной структурой, который проявляет пьезоэлектричество при правильной ориентации и обработке [38]. Пленки ПВДФ могут быть изготовлены с использованием различных технологий, включая литье из раствора, нанесение покрытия методом отжима и электроформование, что позволяет точно контролировать толщину пленки, морфологию и ориентацию кристаллов [39]. Эти пленки могут обладать высокими пьезоэлектрическими коэффициентами и механической гибкостью.

Последние достижения в технологии производства пленок ПВДФ были направлены на повышение их производительности и функциональности с помощью новых технологий обработки и материаловедческих подходов. Например, включение наноматериалов, таких как углеродные нанотрубки, графен и наночастицы металлов, в пленки ПВДФ может повысить их пьезоэлектрические свойства, механическую прочность и термостабильность [40]. Кроме того, разработка многослойных и композитных конструкций, сочетающих ПВДФ с другими функциональными материалами, позволяет интегрировать множество функциональных возможностей и повысить производительность в одном устройстве.

1.5. Магнитные эластомеры

Магнитные эластомеры представляют собой класс интеллектуальных материалов, которые вызвали значительный интерес в области физики и материаловедения благодаря своему уникальному сочетанию механической гибкости и настраиваемых магнитных свойств. Эти материалы состоят из полимерных матриц, в которые встроены магнитные частицы.

Одним из ключевых преимуществ магнитных эластомеров является их способность подвергаться значительным деформациям под внешними воздействиями, сохраняя при этом свои магнитные свойства [41].

Механические и магнитные свойства магнитных эластомеров могут быть изменены с помощью дизайна материалов и технологий обработки, что позволяет точно контролировать их эксплуатационные характеристики [42]. Например, тип, размер и распределение магнитных частиц могут быть скорректированы для оптимизации реакции материала на магнитные поля, в то время как состав эластомерной матрицы и плотность сшивки могут быть подобраны таким образом, чтобы повысить механическую прочность и гибкость.

Последние достижения в области технологии изготовления магнитных эластомеров были направлены на повышение их эксплуатационных характеристик и функциональности за счет использования новых материалов и методов изготовления. Например, разработка эластомерных композитов с магнитным выравниванием и магнитореологических жидкостей привела к повышению чувствительности к магнитному воздействию и усилению механических свойств. Кроме того, интеграция реагирующих на раздражители полимеров и наноматериалов в магнитные эластомеры позволила создать многофункциональные материалы с расширенными возможностями, такими как самовосстановление, память формы и настраиваемые оптические свойства.

1.6. Мультиферроики на основе полимеров

Слоистые мультиферроики демонстрируют определенные значения эффектов в различных магнитных полях. Однако использование полимеров в качестве слоев позволяет создавать гибкие структуры. Исследования на тему "пьезополимерный слой - магнитоэластомерный слой" впервые были проведены лабораторией кафедры магнетизма, патент #RU 2 731 416 С1. Была разработана методика исследования МЭ-преобразования с помощью градиентного магнитного поля постоянного тока.

Ранее была исследована двухслойная структура, состоящая из ПВДФ и магнитного эластомера [43–47]. Начальные эксперименты по изучению магнитоэлектрического эффекта проводились в импульсном магнитном поле различной формы, ориентированном поперечно [43–45]. Такая конфигурация также называется Т-Т. Под воздействием различных форм магнитного поля ферромагнитные микрочастицы перемещаются вдоль линий поля. Из-за эластичной полимерной матрицы слой магнитного эластомера изгибается вместе с пьезополимерным слоем в конфигурации кантилевера, то есть структура фиксируется с одного края. Было доказано, что чем больше массовая доля магнитных частиц и толщина слоя магнитного эластомера, тем больший можно получить МЭ эффект, достигающий значений до $50 \text{ В/см} \cdot \text{Э}$ [43, 44]. В одной работе [45] было установлено, что синусоидальное возбуждение более эффективно, чем треугольное, так как в этом случае значение МЭ-эффекта достигает $79 \text{ В/см} \cdot \text{Э}$. Авторы статей [43–45] предполагают, что МЭ-эффект возникает благодаря градиенту магнитного поля внутри слоя МЭЭ.

Также было наблюден резонансное усиление МЭ-эффекта [46, 47]. В одной работе [46] было показано, что резонансная частота в конфигурации Т-Т в переменном градиентном магнитном поле для первого резонансного режима уменьшается до значений $0.77 \text{ В/см} \cdot \text{Э}$ с увеличением магнитного поля. Подобные результаты были получены и в другой работе [43]. Также было

отмечено, что можно предположить генерацию гармоник МЭ-напряжения [47]. В другой работе [46] измерения МЭ-эффекта проводились в однородном магнитном поле, направленном в плоскости структуры (так называемая L-T геометрия). В этом случае МЭ-эффект возникает из-за магнитодеформации слоя МАЭ в этом случае эффект достигает значения: $6.4 \text{ В/см}\cdot\text{Э}$. Было также установлено, что существует оптимальная толщина $t_{\text{МАЭ}} \approx 1,9 \text{ мм}$.

1.7. Текущие проблемы и потенциал метода

Исследования в области мультиферроиков и гибридных материалов, таких как слоистые структуры «магнитный эластомер - пьезополимер», сталкиваются с рядом проблем. Одна из основных трудностей заключается в оптимизации магнитно-электрического эффекта, который зависит от нескольких факторов, включая распределение магнитных частиц внутри магнитного эластомера и тип используемого магнитного поля. На текущий момент достигнутые значения МЭ-эффекта ограничивают их применение в реальных устройствах.

Еще одной проблемой является недостаток гибкости и прочности материалов, что ограничивает их использование в гибкой электронике и сенсорах. Стандартные методы часто не учитывают влияние анизотропного распределения магнитных частиц, что может существенно улучшить характеристики материалов.

Наш метод предлагает использование анизотропного распределения магнитных частиц внутри МАЭ. Это распределение может значительно повысить эффективность МЭ-эффекта за счет более эффективного взаимодействия с градиентными магнитными полями переменного тока. Анизотропное распределение может создать более сильные локальные магнитные поля и увеличить степень деформации МАЭ, что в свою очередь усиливает пьезоэлектрический отклик пьезополимера.

1.8. Цель работы

Исследование влияния анизотропного распределения магнитных частиц внутри магнитного эластомера по сравнению с изотропным на величину магнитоэлектрического эффекта в слоистых структурах «магнитный эластомер - пьезополимер» под действием градиентных магнитных полей переменного тока.

1.9. Задачи работы

- 1) Модернизация установки по измерению магнитоэлектрического эффекта в градиентном магнитном поле;
- 2) Характеризация образцов магнитных эластомеров с изотропным и анизотропным распределением микрочастиц железа;
- 3) Измерение магнитоэлектрического эффекта в градиентных магнитных полях при фиксированных условиях эксперимента (фиксированная амплитуда поля, геометрические параметры установки и образца);
- 4) Построение численной модели и сравнение результатов.

2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Для эксперимента была создана серия образцов магнитных эластомеров на основе микрочастиц карбонильного железа [48].

2.1. Материалы:

Использовали следующие реагенты и вспомогательные вещества:

- 1,1,3,3,5,5 гексаметилциклотрисилоксан (D3) и 1,1,3,3,5,5,7,7-октаметилциклотетрасилоксан (D4), фирма “ABCRC”;
- Винилдиметилхлорсилан, фирма “ABCRC”;
- 1,1,3,3-тетраметилдисилоксан и раствор гексахлорплатиновой кислоты 7% в изопропиловом спирте (катализатор Спайера), фирма “Sigma-Aldrich”;
- Сульфокатионитная смола марки “CT-175”, фирма “Purolite”;
- 2.7 моль/л раствор н-бутиллития в толуоле, фирма “Acros”;
- Гексан и тетрагидрофуран (ТГФ), фирма “Русхим.ру”;
- Толуол, фирма “Химпромторг”;
- α , ω -дивинилполидиметилсилоксан марки “ДВК-5” и полиметилгидросилоксан марки “П-804”, фирма “Пента-91”;
- Карбонильное железо марки “P-20”, фирма “Спектр-Хим”.

Толуол и ТГФ подвергали сушке над металлическим натрием и дистилляции. Остальные указанные вещества применяли без дополнительной очистки.

2.2. Синтез

2.2.1. Катионная полимеризация

- В одnogорлую колбу объемом 250 мл с магнитной мешалкой, обратным холодильником и хлоркальциевой трубкой загружали 50 г

(0.1689 моль) 1,1,3,3,5,5,7,7-октаметилциклотетрасилоксана (D4) и 11.32 г (0.0845 моль) 1,1,3,3-тетраметилдисилоксана.

- Добавляли 1.84 г сульфокатионитной смолы марки “СТ-175” и перемешивали в блоке в течение 15–18 часов при температуре 70°C.

- Полученную смесь растворяли в гексане и пропускали через фильтровальную бумагу для удаления остатков сульфокатионитной смолы. Упаривали на роторном испарителе.

- Переосаждали из толуола в этанол и отгоняли оставшиеся низкомолекулярные вещества при 1 мм рт. ст. и температуре 130°C.

2.2.2. Анионная полимеризация

- В одnogорлую колбу с магнитной мешалкой и обратным холодильником, находящуюся в инертной среде, загружали 100 г (0.4495 моль) гексаметилциклотрисилоксана (D3), 250 мл толуола и 27 мл 2.7 моль/л раствора н-бутиллития в толуоле. Перемешивали в течение 10 часов.

- Добавляли 150 мл ТГФ и перемешивали в течение 6 часов, затем добавляли 19 мл (0.138 моль) винилдиметилхлорсилана и перемешивали еще 10 часов.

- Пропускали через фильтровальную бумагу, упаривали и отгоняли низкомолекулярные продукты реакции при 1 мм рт. ст. и температуре 130°C.

2.2.3. Состав композиции

- 8.0 г α , ω -дивинилполидиметилсилоксана марки “ДВК-5”,
- 0.2584 г телехелевого гидридсодержащего ПДМС,
- 0.0792 г полиметилгидросилоксана марки “П-804”,
- 2.4344 г монофункционального ПДМС.

Полимерную матрицу на основе ПДМС для магнитных композиций синтезировали по ранее описанной методике [48]. Особенностью такой матрицы является отсутствие низкомолекулярных пластификаторов и наличие монофункционального винилсодержащего ПДМС, который при добавлении катализатора прививается к сшивающему агенту в качестве боковых цепей. Это позволяет получать мягкие матрицы, так как боковые цепи не являются эластически активными, но эффективно разбавляют систему. В отличие от низкомолекулярного масла, боковые цепи не имеют тенденции выпотевания из материала со временем, поскольку они химически связаны с матрицей.

После смешивания всех полимерных компонентов и магнитного наполнителя проводили дегазацию смеси для вулканизации, чтобы удалить пузырьки воздуха. Затем смесь для вулканизации заливали в закрытую форму и помещали в нагревательный шкаф с установленной температурой 80°C для проведения вулканизации. Для создания серии анизотропных магнитно-активных эластомеров (МАЭ) форму дополнительно располагали между двумя постоянными неодимовыми магнитами диаметром 50 мм. Образцы для измерений упругих свойств имели форму плоских дисков диаметром 20 мм и высотой 1 мм. В процессе вулканизации анизотропных образцов магнитное поле величиной 0.23 Тл направляли перпендикулярно плоскости диска. Таким образом, были получены две серии образцов МАЭ с концентрацией карбонильного железа 50, 60, 65, 70, 75, 80, 83 масс%: изотропные и анизотропные образцы с вертикальным направлением цепочек магнитного наполнителя. На рисунке 1 представлена фотография частиц, используемых при синтезе, сделанная с помощью СЭМ. На рисунке 2 представлены СЭМ-изображения среза изотропного и анизотропного образцов, содержащего 75 масс% магнитного наполнителя.

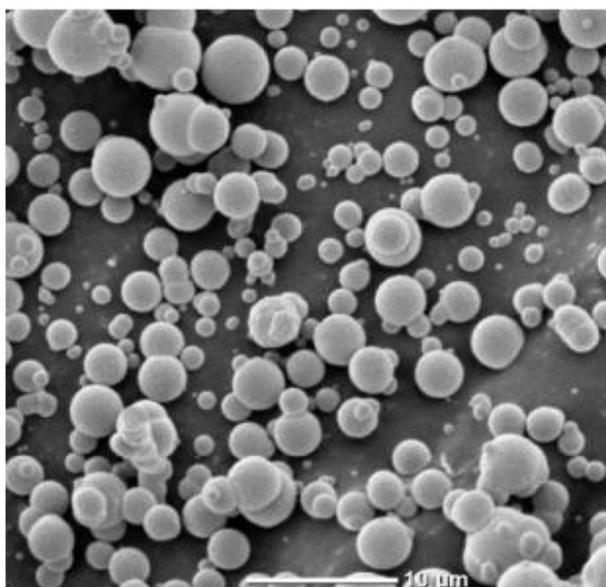


Рисунок 1. Фотография сферических магнитных частиц карбонильного железа.

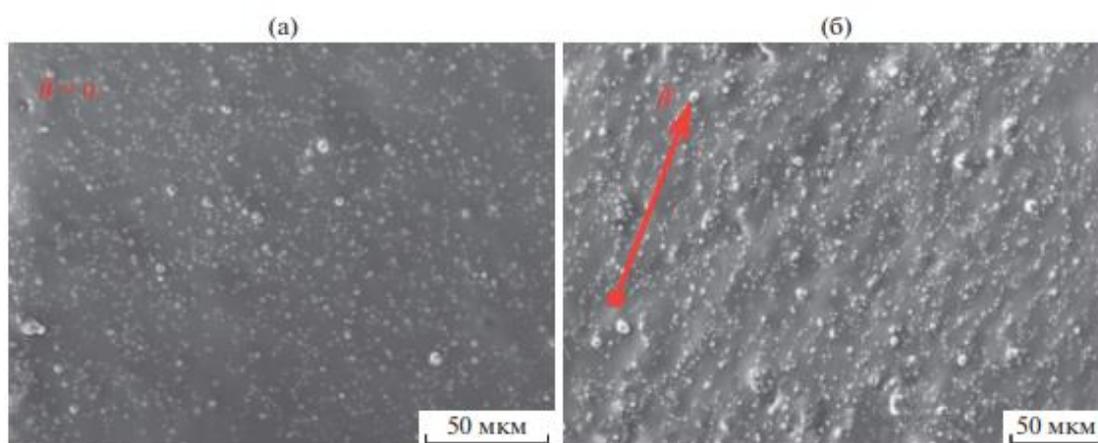


Рисунок 2. СЭМ-изображения среза изотропного (а) и анизотропного образца (б), содержащего 75 масс. % магнитного наполнителя.

2.3. Характеризация образцов.

Упругие свойства исследуемых магнитных эластомеров были изучены с помощью реометра AntonPaar в режиме смещения. Магнитореологический эффект эластомеров с микрочастицами железа достигает нескольких сотен

процентов. В Таблице 1 представлены данные для образцов с изотропным и анизотропным распределением частиц в полимере.

Образец	G'_0 , кПа	G'_{\max} , кПа	G''_0 , кПа	G''_{\max} , кПа	$\Delta G'_r$	$\Delta G''_r$
Isotropic 50	24.5	65.6	5.6	9.6	2.66	0.71
Oriented 50	42.7	135.0	10.8	19.7	3.20	0.82
Isotropic 60	19.7	96.2	5.0	15.3	4.92	2.06
Oriented 60	36.1	326.0	11.4	44.1	9.0	2.86
Isotropic 65	18.8	—	6.1	—	—	—
Oriented 65	39.2	308.0	12.0	39.6	7.90	2.30
Isotropic 70	20.1	207.0	5.9	27.4	10.30	3.64
Oriented 70	57.4	569.0	16.5	73.8	9.90	3.47
Isotropic 75	32.8	348.0	9.3	40.1	10.60	3.31
Oriented 75	75.4	940.0	18.9	104.0	12.50	4.51
Isotropic 80	36.2	689.0	11.0	83.7	19.0	6.61
Oriented 80	112.0	1530.0	31.0	142.0	13.70	3.58
Isotropic 83	60.4	—	19.0	—	—	—
Oriented 83	148.7	1630.0	40.3	160.0	10.90	2.97

Таблица 1. Магнитореологические характеристики изотропных и анизотропных МАЭ с различной концентрацией магнитного наполнителя [49,50]

При одинаковой концентрации частиц железа модуль упругости образцов с анизотропным распределением выше, чем для образцов с изотропным распределением частиц и варьируется от 19 до 165 кПа. При использовании данной методики измерений деформация смещения происходит перпендикулярно оси выстраивания частиц. В магнитном поле микрочастицы могут смещаться в направлении поля в упругой матрице, что подтверждается наличием магнитореологического эффекта в обоих типах образцах.

Для определения магнитных параметров образцов были проведены измерения с помощью вибрационного магнитометра LakeShore 7407 при комнатной температуре в диапазоне магнитного поля до 16 кЭ. Для учета размагничивающего фактора и внутреннего поля были использованы образцы формой прямоугольных параллелепипедов. При этом для анизотропных эластомеров были проведены измерения в двух направлениях – вдоль ориентированного направления выстроенных цепочек и перпендикулярно им; для исключения геометрического фактора изменения измерения сигнала приемными катушками при изменении расстояния между ними и образцом, эти два параметра образца были практически одинаковы.

Все размерные размагничивающие факторы и размеры образцов представлены в Таблицах 2 и 3. Величина размагничивающего фактора была установлена из таблиц Чена [51] для определения размагничивающих факторов прямоугольных параллелепипедов.

МАЕ-65-aniso	h (мм)	0.7
	b (мм)	0.94
	l (мм)	2.73
	V (мм ³)	1.796
МАЕ-70-aniso	h (мм)	0.86
	b (мм)	1.1
	l (мм)	3.17
	V (мм ³)	2.998
МАЕ-80-aniso	h (мм)	1.28
	b (мм)	1.39
	l (мм)	4.32
	V (мм ³)	7.686

Таблица 2. Размеры образцов для измерения магнитных параметров анизотропных образцов

N (Размагничивающий фактор)	S _{par}	S _{per} (Вдоль легкой оси)
65 aniso	0.2997	0.4314
70 aniso	0.2997	0.4314
80 aniso	0.40965	0.3646

Таблица 3. Размерные размагничивающие факторы анизотропных образцов

2.4. Измерение МЭ эффекта в градиентном поле.

Схематическое изображение механизма МЭ эффекта представлено на Рисунке 3. Двухслойная структура «пьезополимер – магнитный эластомер» зафиксирована с одного края. Градиентное магнитное поле, создаваемое одним электромагнитом, распределено таким образом, чтобы ось симметрии поля проходила через центр свободного края образца.

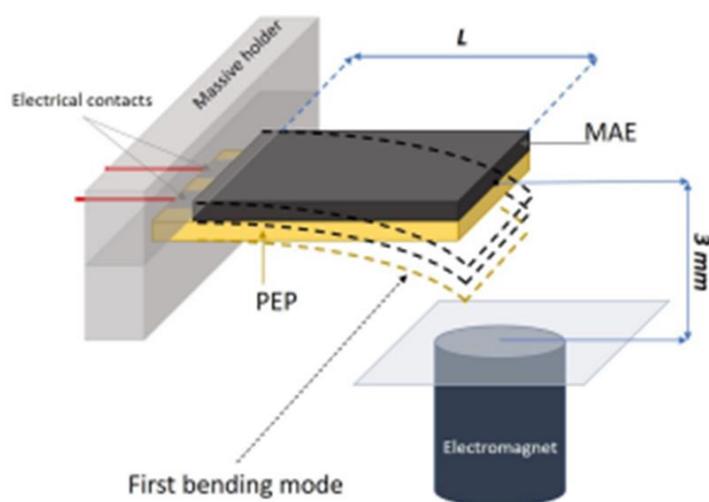


Рисунок 3. Схематичный вид измеряемого процесса.

Установка для измерения магнитоэлектрического преобразования при изгибных деформациях слоистых мультиферроиков представлена на Рисунке 4. Установка состоит из микроконтроллеров Ардуино, управляемого с помощью ПК, источника тока, подключенного через микроконтроллер к электромагниту. Образец также был подключен к АЦП и микроконтроллеру. В экспериментальной установке измерения временных зависимостей тока через электромагнит и индуцированного в пьезослое напряжения ведутся параллельно двумя различными контроллерами. Синхронизация и задание частоты

проводится с помощью третьего микроконтроллера. Такая схема позволяет провести синхронное управление величиной тока в электромагните (следовательно, прикладываемого внешнего магнитного поля) и измерения индуцированного электрического напряжения в пленке ПВДФ на повышенных частотах. (Рисунок 4)

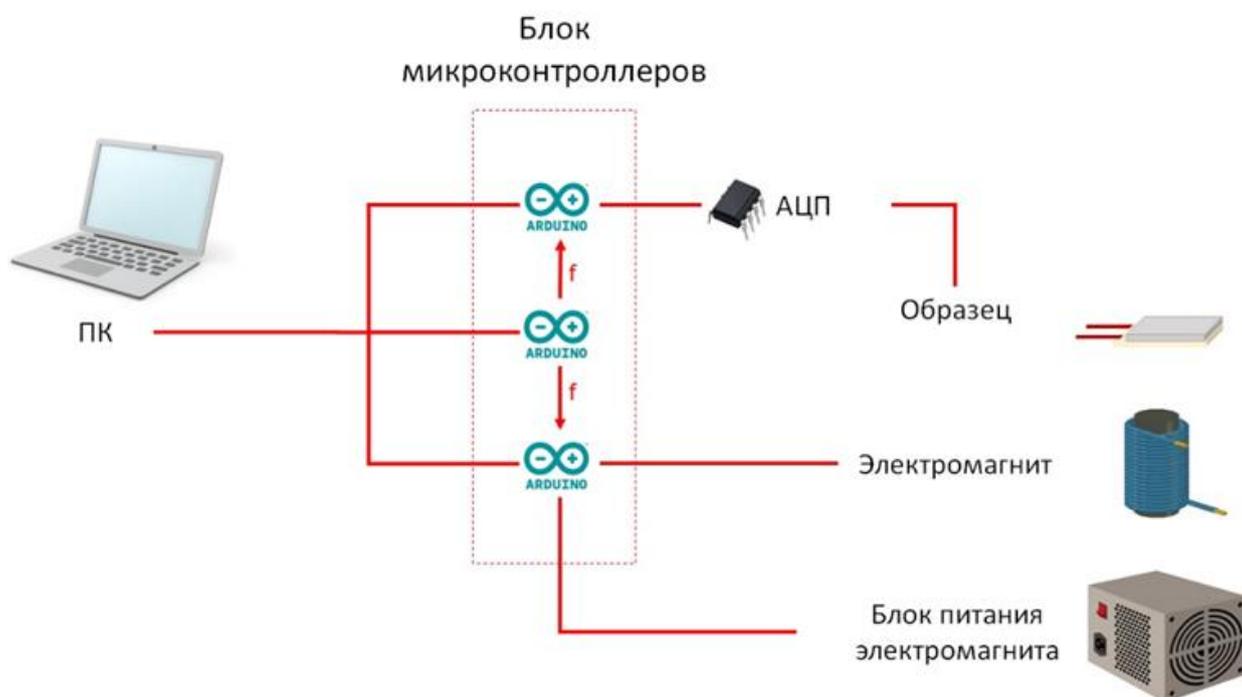


Рисунок 4. Блок-схема модифицированной установки для измерения динамического магнитоэлектрического преобразования в слоистых мультиферроиках при изгибных деформациях

Поиск амплитудного значения сигнала автоматизирован, что позволяет получить частотную зависимость максимального сигнала непосредственно в процессе измерений.

Диапазон частот изменения внешнего магнитного поля составлял 1-200 Гц, магнитное поле, создаваемое электромагнитом, изменялось в диапазоне от 25 до

150 Э с шагом 25 Э. Расстояние между поверхностью недеформированного образца и электромагнитом 3 мм.

Для измерения была использована дополнительная конструкция, напечатанная на 3D-принтере, представленная на рисунке 5, что сделано для достижения контроля геометрического расположения образца. Таким образом, в модернизированной версии установки образец фиксируется с помощью тефлонового держателя, расстояние между образцом и поверхностью электромагнита контролируется с помощью винтового держателя. Возможный наведенный сигнал был нивелирован с помощью использования коаксиального провода, к которому припаивались клеммы с обкладок пьезо пленки.

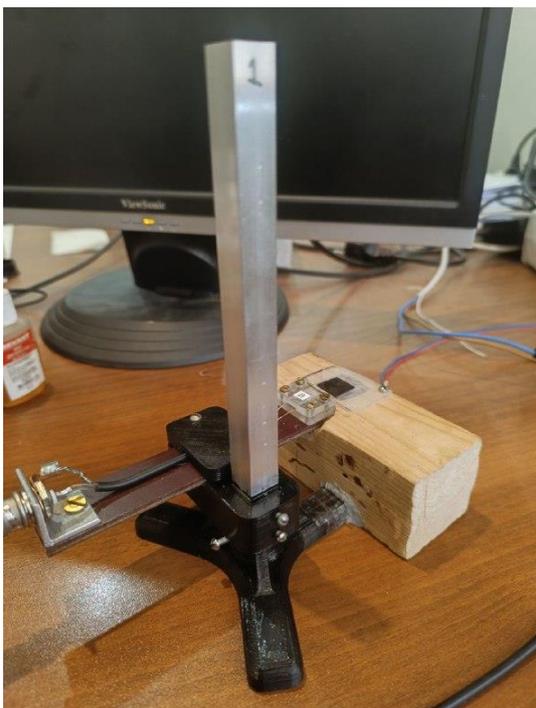


Рисунок 5. Внешний вид установки.

2.5. Математическая модель

Была разработана математическая модель в программном пакете Comsol Multiphysics 6.1, демонстрирующая втягивание магнитного упругого материала в форме прямоугольного параллелепипеда в градиентном поле. Величина деформации свободного края образца (при наличии фиксированного) равна величине изгиба пьезополимерного слоя и прямо пропорциональна индуцируемому электрическому напряжению. В модели проводилось исследование деформации слоя при различных параметрах материала.

Конструкция состоит из постоянного магнита и пластины, окруженной воздухом. (Рисунок 6)

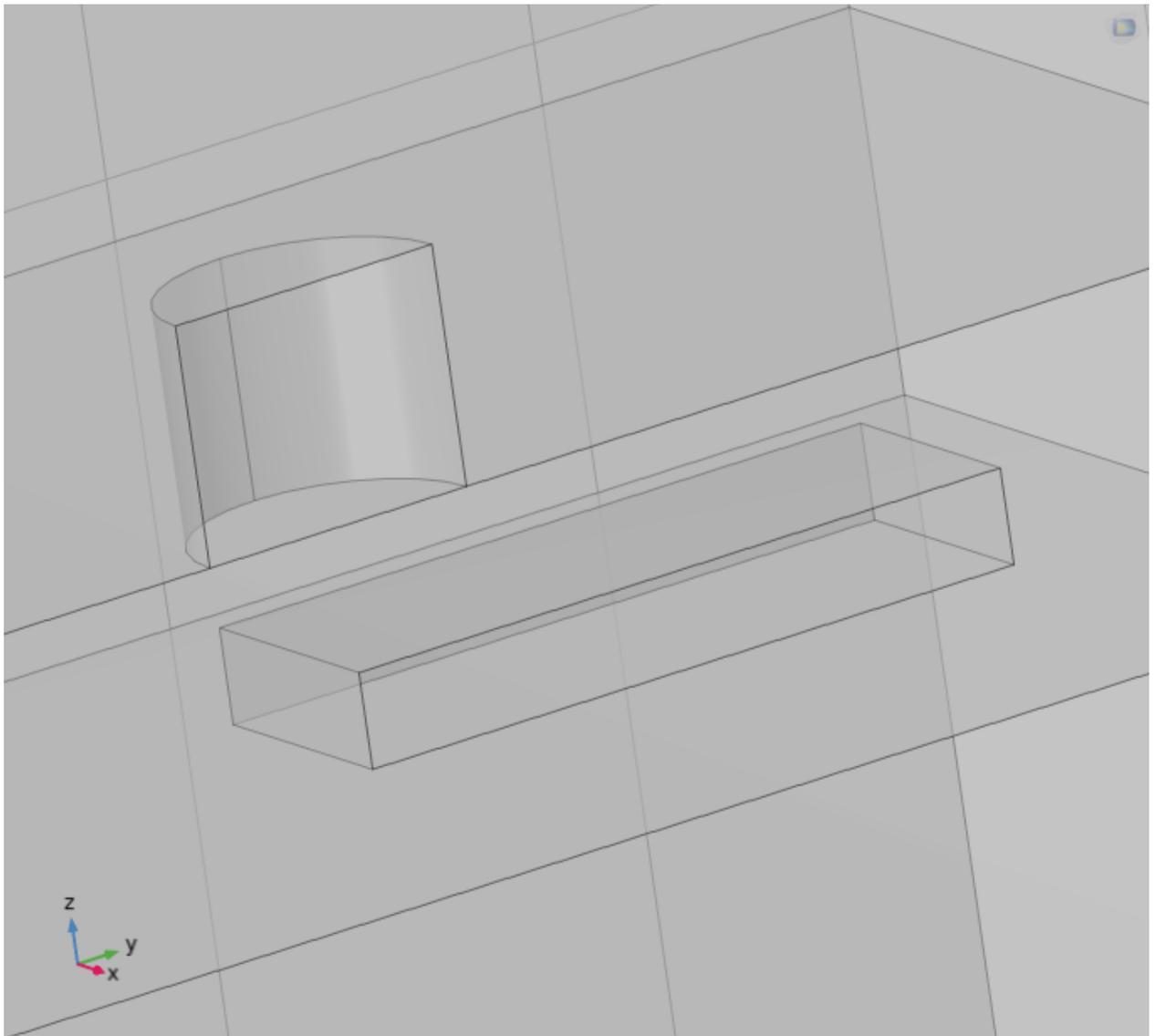


Рисунок 6. Конструкция математической модели.

В качестве образца использован магнитный упругий материал. Магнитные свойства задавались двумя способами: а) задавалось фиксированное значение магнитной проницаемости, б) использовались экспериментальные данные петель гистерезиса магнитных эластомеров.

В первом случае слоя, отвечающего за пьезоэлектрический слой, не было. Начальная толщина пластины составляет 2 мм. Одна более короткая боковые граница пластины, находящаяся дальше от магнита фиксирована, а все остальные границы свободны.

Во втором случае у пластины добавляли слой ПВДФ плёнки толщиной 3 микрометра, Одна более короткая боковые граница пластины, находящаяся дальше от магнита, принадлежащая слою ПВДФ, фиксирована, а все остальные границы свободны.

Магнит состоит из цилиндрического магнита N 35. Магнит закреплен в пространстве и не является частью структурного анализа.

Из-за симметрии можно смоделировать только одну половину магнита и пластины. Кроме того, необходимо рассчитать магнитное поле в окружающем воздухе, используя ограничивающую рамку

Чтобы учесть эффект изменения расстояния при отклонении пластины магнитным полем, была установлена движущаяся сетка в тонком слое, окружающем пластину, как показано на Рисунке 7. Сетка может свободно деформироваться внутри слоя и скользить по границам симметричного среза.

Для структурной задачи и движущейся сетки используются условия симметрии в плоскости среза симметрии. (Рисунок 7)

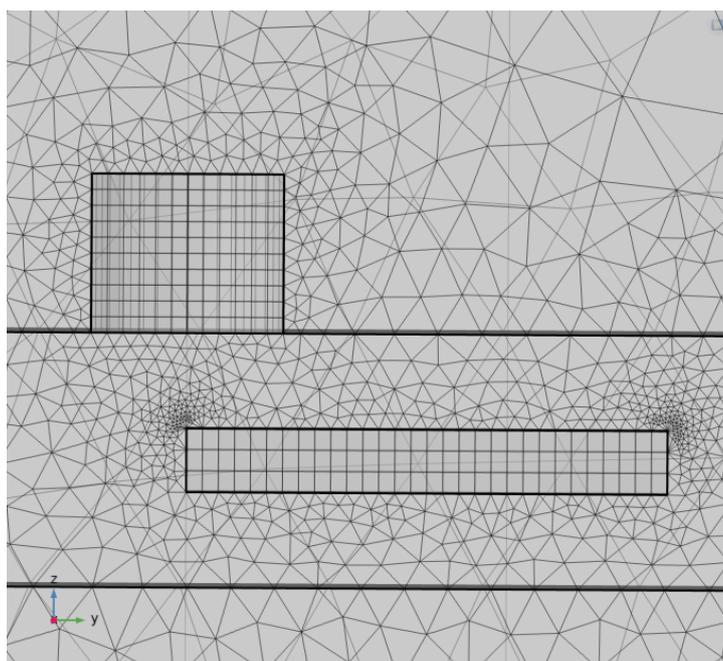


Рисунок 7. Вид сетки для расчётов.

Для построения модели использовались геометрические данные из эксперимента. (Таблица 4)

dm	3[mm]	0.003 m	Distance to magnet
hp	2[mm]	0.002 m	Plate thickness
lp	15[mm]	0.015 m	Plate length
wp	1[cm]	0.01 m	Plate width
H	7[cm]	0.07 m	Distance to bottom wall
h_pvdf	3E-6 [m]	3E-6 m	

Таблица 4. Геометрические данные математической модели.

В COMSOL Multiphysics при использовании сглаживания сетки с типом "Hyperelastic" для деформируемой области используется гиперупругая модель, чтобы описать поведение материала при деформации. Это позволяет эффективно перераспределять элементы сетки в зависимости от приложенных нагрузок и граничных условий. Для этого типа сглаживания COMSOL применяет модель, схожую с гиперупругими моделями материалов, такими как модель Нео-Гука или модель Муна-Ривлина.

Основная идея заключается в использовании энергетического подхода, где деформация сетки минимизируется с учетом потенциала упругой энергии. Это помогает предотвратить чрезмерную деформацию элементов сетки, сохраняя их качество.

Формула потенциальной энергии для гиперупругого материала может быть представлена следующим образом (на примере модели Нео-Гука):

$$W = \frac{\mu}{2} (I_1 - 3) + \frac{\lambda}{2} (\ln J)^2$$

где: W - плотность потенциальной энергии деформации, μ и λ - модули упругости Ламе, I_1 - первый инвариант тензора деформации, J - детерминант тензора градиента деформации.

При моделировании линейно-упругого изотропного материала в модуле Solid Mechanics, используя модуль Юнга и коэффициент Пуассона, применяются классические уравнения теории упругости. Основные формулы, описывающие поведение такого материала, включают закон Гука для трехмерного состояния напряженно-деформированного состояния.

Закон Гука для изотропного материала в тензорной форме можно выразить как:

$$\sigma_{ij} = \lambda \delta_{ij} \epsilon_{kk} + 2\mu \epsilon_{ij},$$

где: σ_{ij} - компоненты тензора напряжения, ϵ_{ij} - компоненты тензора деформации, δ_{ij} - дельта Кронекера.

Параметры Ламе λ и μ связаны с модулем Юнга E и коэффициентом Пуассона ν следующим образом:

$$\lambda = \frac{E\nu}{(1+\nu)(1-2\nu)}$$

$$\mu = \frac{E}{2(1+\nu)}$$

Тензор напряжений σ_{ij} в терминах модуля Юнга и коэффициента Пуассона можно также записать в форме:

$$\sigma_{ij} = \frac{E}{1+\nu} \left(\epsilon_{ij} + \frac{\nu}{1-2\nu} \delta_{ij} \epsilon_{kk} \right)$$

Эти уравнения используются в COMSOL для расчета распределения напряжений и деформаций в линейно-упругих материалах.

В COMSOL Multiphysics для описания сохранения магнитного потока в твердых телах с использованием модели намагниченности применяется уравнение магнитостатического поля в дифференциальной форме. Основным законом, описывающим магнитостатическое поле, - это закон Ампера с учетом намагничивания.

Для материала с намагниченностью \mathbf{M} , уравнение магнитного потока и закон Ампера выглядят следующим образом:

Закон Ампера (в вакууме):

$$\nabla \times \mathbf{H} = \mathbf{J},$$

где: \mathbf{H} - магнитное поле, \mathbf{J} - плотность тока.

Связь между магнитной индукцией и напряженностью магнитного поля:

$$\mathbf{B} = \mu_0(\mathbf{H} + \mathbf{M}),$$

где: \mathbf{B} - магнитная индукция, μ_0 - магнитная постоянная, \mathbf{M} - вектор намагниченности.

Уравнение магнитного потока:

$$\nabla \cdot \mathbf{B} = 0$$

Для магнита эти уравнения комбинируются и используются для решения задач магнитостатического поля. Векторный потенциал \mathbf{A} часто вводится для упрощения, где

$$\mathbf{B} = \nabla \times \mathbf{A}$$

С учетом этих соотношений основное уравнение для магнитного поля в модели намагниченности для магнита будет следующим:

$$\nabla \times (\nabla \times \mathbf{A}) = \mu_0 \mathbf{J} - \mu_0 \nabla \times \mathbf{M}$$

Это уравнение описывает поведение магнитного поля в присутствии намагниченности \mathbf{M} и плотности тока \mathbf{J} . В COMSOL это уравнение решается с

соответствующими граничными условиями для получения распределения магнитного поля, магнитной индукции и других связанных величин.

В воздушном слое используется параметр относительной магнитной проницаемости μ_r , которая характеризует, насколько материал может усиливать магнитное поле по сравнению с вакуумом. Относительная проницаемость определяет связь между магнитной индукцией \mathbf{B} и магнитным полем \mathbf{H} :

$$\mathbf{B} = \mu_0 \mu_r \mathbf{H}$$

В отличие от твердых тел, где намагниченность \mathbf{M} является явной характеристикой материала, в моделях с относительной проницаемостью \mathbf{M} обычно не используется. Вместо этого свойства материала выражаются через μ_r , что упрощает модель.

Для расчета магнитных свойств пластины используется модель намагниченности, основанной на кривой В-Н.

Кривая В-Н определяет нелинейное отношение между \mathbf{B} и \mathbf{H} . Это соотношение является индивидуальной характеристикой материала и учитывает как начальную проницаемость, так и насыщение материала.

Кривая В-Н была выражена в виде таблицы данных, полученных экспериментально.

С помощью данной модели можно предсказать влияние различных параметров на поведение двухслойного мультиферроика.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ

3.1. Экспериментальные результаты.

Известно, что в магнитном поле микрочастицы могут смещаться в направлении поля в упругой матрице образца магнитного эластомера. Такое смещение проявляется в магнитных свойствах эластомеров. Петли гистерезиса исследуемых образцов магнитных эластомеров с концентрациями частиц 66, 70, 80 масс% с изотропным и анизотропным распределением частиц представлены на Рисунке 8. Как и ожидалось, для всех петель наблюдается расширение в области ненасыщенных полей, так называемый механический гистерезис (см. вставку). Это расширение связано с существенным смещением частиц в упругой матрице. При увеличении магнитного поля частицы смещаются, образуя энергетически выгодные состояния из-за диполь-дипольного взаимодействия. При уменьшении поля энергия такого взаимодействия до какого-то момента превышает упругую энергию, стремящуюся вернуть частицы в исходное положение. При исследовании анизотропных эластомеров были обнаружены некоторые особенности свойств. В общем случае кривая намагничивания вдоль легкой оси должна идти выше кривой вдоль трудной оси. Однако в эластомерах с наблюдаемым расширением петель данный анализ не вполне применим. Интересными оказались зависимости производных петель гистерезиса для анизотропных образцов, измеренных вдоль и перпендикулярно предполагаемому выстраиванию частиц (легкой оси) (Рисунок 9).

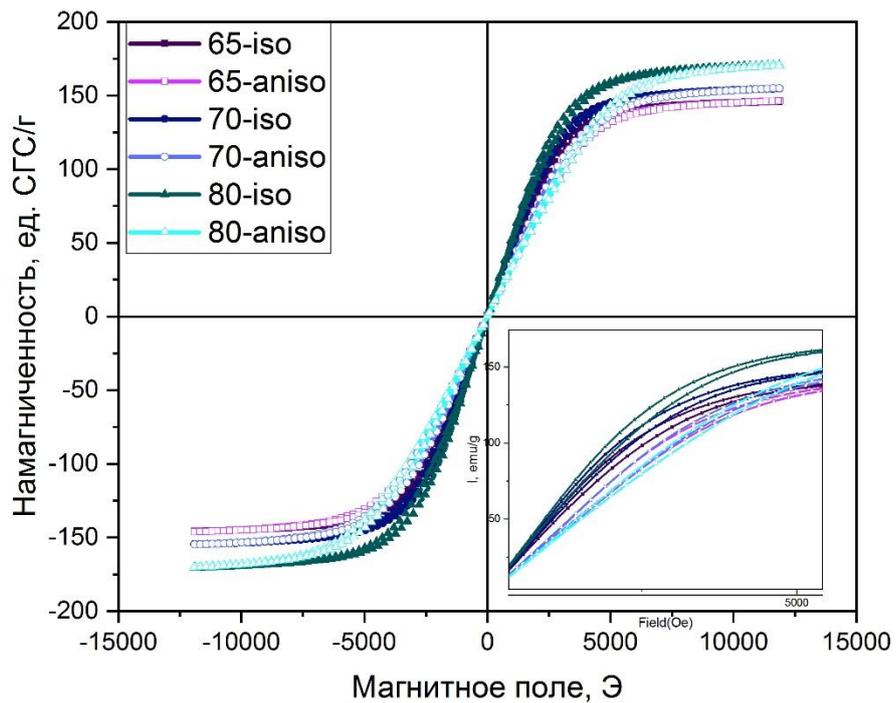


Рис. 8. Петли гистерезиса магнитных эластомеров с различной концентрацией частиц железа, изотропно и анизотропно распределенных в полимере. Для анизотропных образцов представлены петли, измеренные вдоль легкой оси.

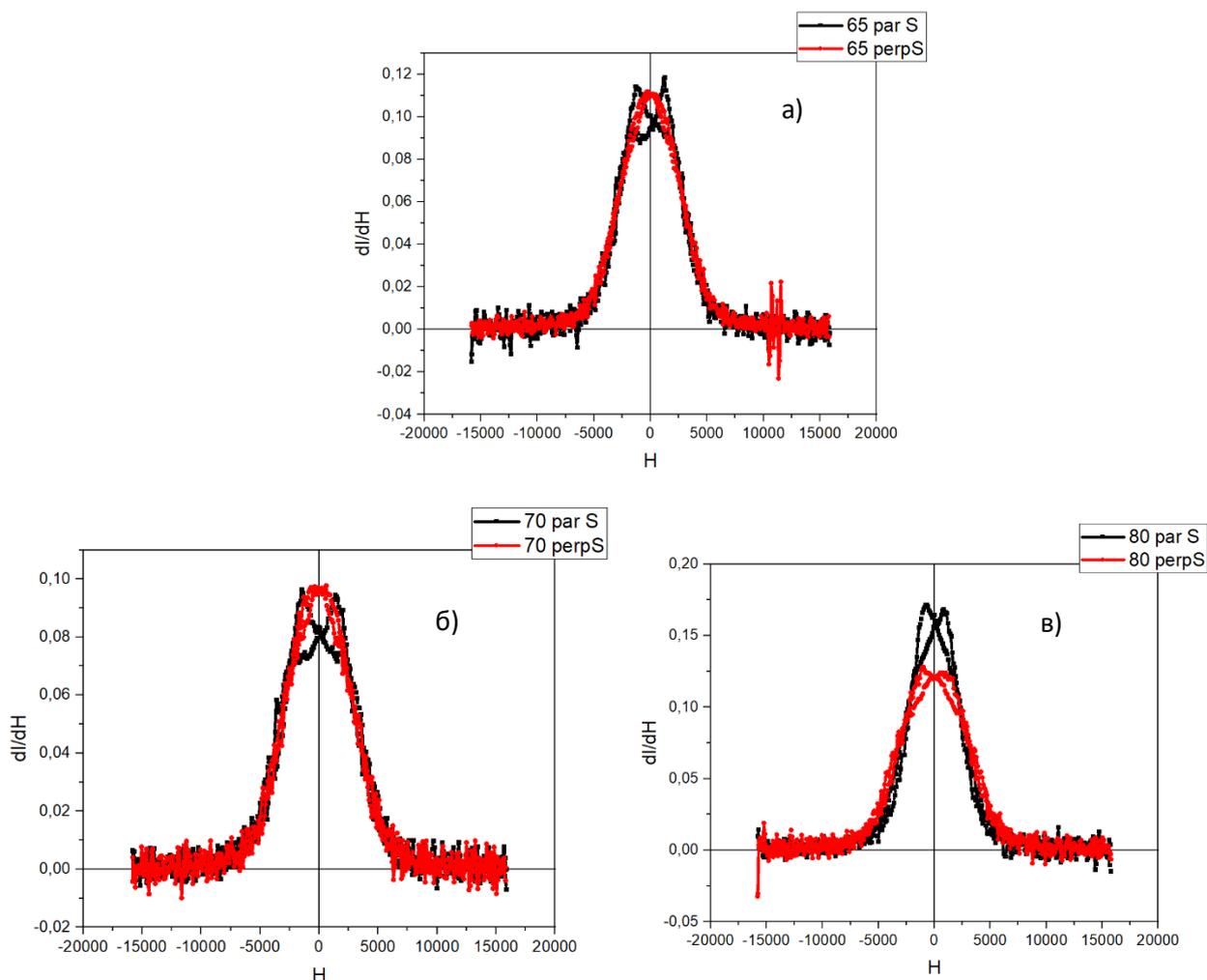


Рисунок 9. Зависимость производных петель гистерезиса для анизотропных образцов, измеренных вдоль и перпендикулярно предполагаемому выстраиванию частиц (легкой оси) для образцов с массовой концентрацией магнитных частиц а) 65%, б)70%, в)80%.

Обычно производная петли гистерезиса железа или железного порошка имеет вид, монотонно убывающий с ростом магнитного поля. Для магнитных эластомеров с упругой матрицей, как было ранее сказано, смещение частиц приводит к расширению петли в ненасыщенных магнитных полях. Это приводит к появлению пика в ненулевом поле в полевой зависимости восприимчивости для эластомеров. Таким образом, мы делаем вывод, что смещение магнитных частиц проявляется раздвоением пика в полевой зависимости магнитной

восприимчивости. На рисунке 9 представлены производные петель гистерезиса одного и того же образца, измеренного в двух направлениях – вдоль легкой оси, то есть вдоль оси распределения частиц, - и вдоль трудной оси, т.е. перпендикулярно легкой оси. Обнаружено, что при измерениях вдоль легкой оси петля гистерезиса все еще расширяется в ненасыщенных полях, однако ее производная имеет только один максимум в нулевом магнитном поле (при этом производная петли для того же образца, измеренного в другом направлении, имеет два стандартных пика). Отсюда следует, что в данном направлении действительно существует ось анизотропии. Предполагается, что частицы уже выстроены в цепочка-подобные структуры, то есть находятся в самом энергетически выгодном состоянии, поэтому смещения частиц уже не происходит при измерениях в данном направлении. Вопрос о том, почему тогда петля гистерезиса имеет расширение, остается открытым. Все эти данные полезны для анализа взаимодействия эластомера с магнитным полем в случае исследования магнитоэлектрического эффекта.

На рисунке 10 представлены частотные зависимости МЭ эффекта для образца с магнитоэластомерным слоем с концентрацией 80 масс% при различных значениях амплитуды магнитного поля (Рис. 10а), а также для образцов с изотропным распределением частиц в эластомерном слое с различными концентрациями частиц (Рис. 10б). Это исходные графики, которые демонстрируют, как изменяется коэффициент магнитоэлектрического эффекта в зависимости от частоты поля и концентрации образцов.

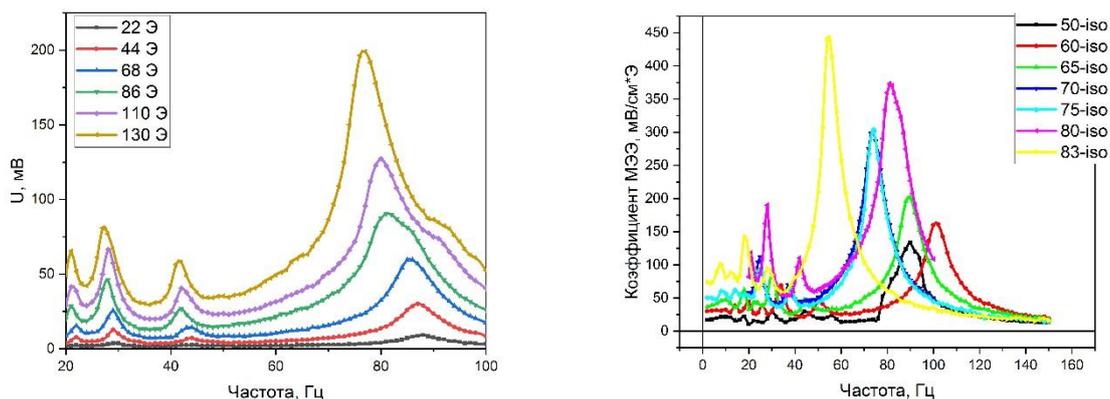


Рисунок 10. Частотные зависимости МЭ эффекта для а) образца с магнитоэластомерным слоем с концентрацией 80 масс% при различных значениях амплитуды магнитного поля, б) для образцов с изотропным распределением частиц в эластомерном слое с различными концентрациями частиц.

Анализ графика показывает, что при увеличении концентрации изотропных образцов коэффициент магнитоэлектрического эффекта увеличивается, в то время как частота внешнего переменного поля снижается. Таким образом, можно сделать вывод, что более высокая концентрация образцов способствует усилению магнитоэлектрического эффекта, несмотря на уменьшение частоты применяемого поля.

На рисунке 11 представлены частотные зависимости коэффициента магнитоэлектрического эффекта для трех пар образцов, включающих изотропное и анизотропное распределение частиц в магнитоэластомерном слое с одинаковой массовой концентрацией частиц.

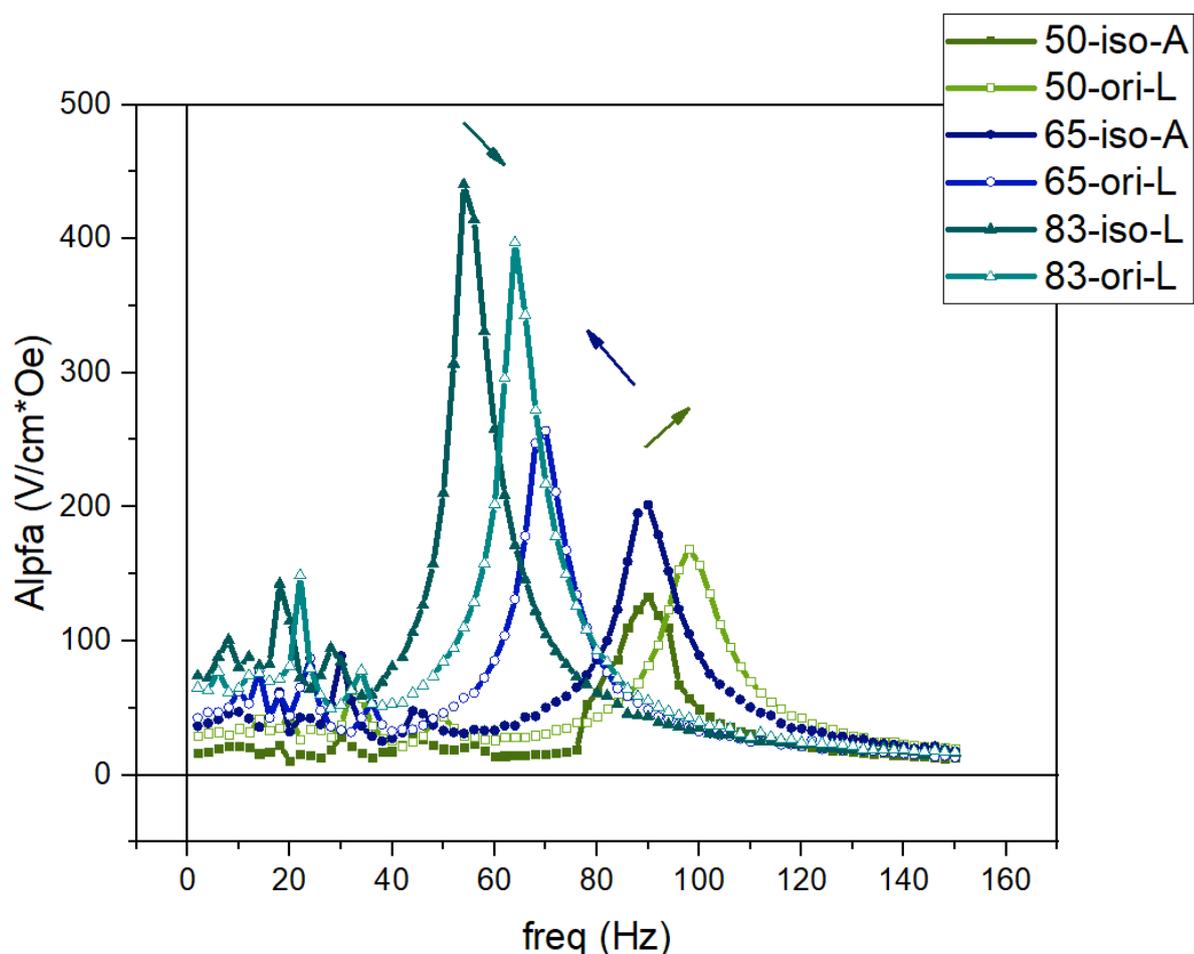


Рисунок 11. Частотные зависимости коэффициента магнитоэлектрического эффекта для трех пар образцов, включающих изотропное и анизотропное распределение частиц в магнитоэластомерном слое с одинаковой массовой концентрацией частиц.

На первый взгляд, для всех трех пар образцов не наблюдается общей тенденции изменения коэффициента магнитоэлектрического эффекта. Кажется, что свойства материалов изменяются непредсказуемо и не подчиняются единой закономерности.

Однако, если рассмотреть данные более комплексно, можно обнаружить тенденции. Таким образом, индивидуальные различия между изотропными и анизотропными образцами могут быть объяснены дополнительными факторами.

На рисунке 12 представлена зависимость индуцируемого напряжения от массовой концентрации магнитных частиц в эластомере. Исследуемая

зависимость демонстрирует квадратичный характер увеличения индуцируемого напряжения с ростом массовой концентрации магнитных частиц.

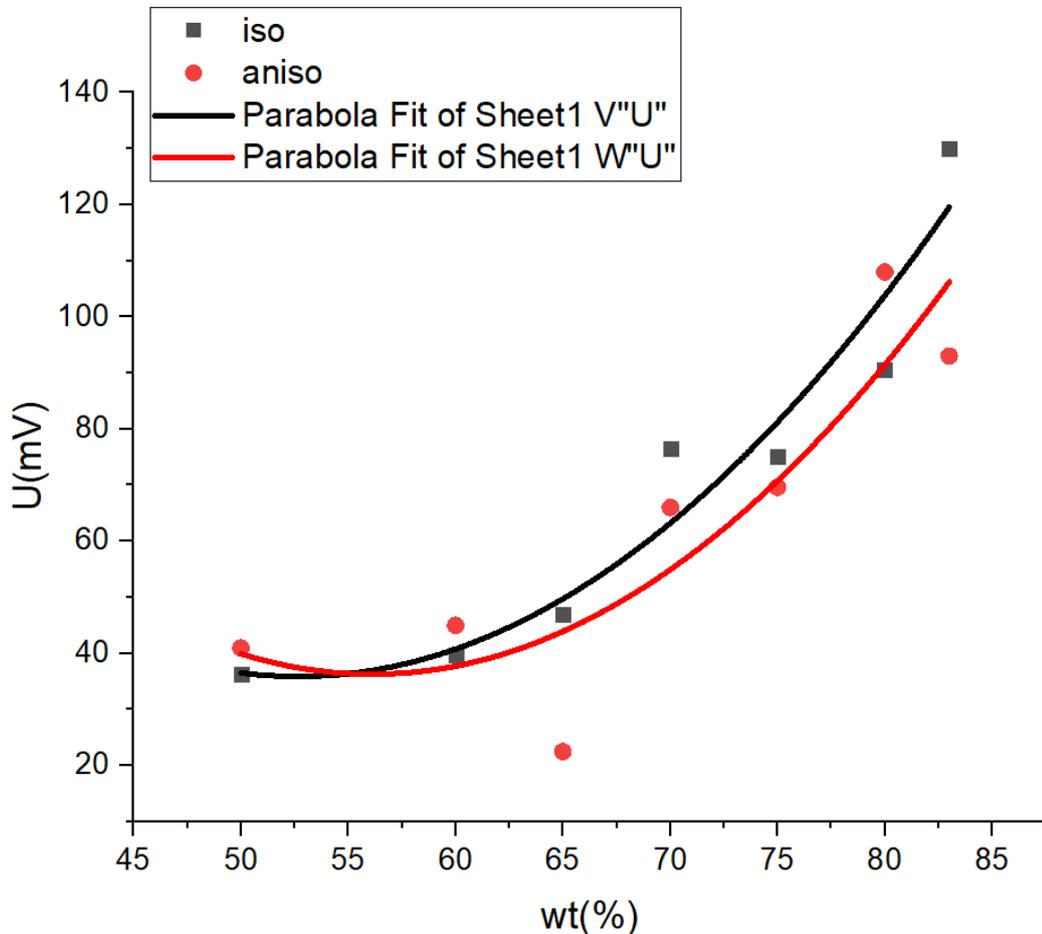


Рисунок 12. Зависимость индуцируемого напряжения от массовой концентрации магнитных частиц в эластомере.

Интересно отметить, что тенденция этой зависимости отличается для изотропных и анизотропных материалов. Для изотропных материалов наблюдается более высокий сигнал индуцируемого напряжения по сравнению с анизотропными материалами при одной и той же массовой концентрации магнитных частиц. Это может указывать на особенности внутренней структуры и магнитных свойств материалов в зависимости от их анизотропии.

На рисунке 13 представлена зависимость резонансной частоты от концентрации образцов. Несмотря на значительную дисперсию данных, наблюдается общий тренд: частота резонанса уменьшается с увеличением концентрации.

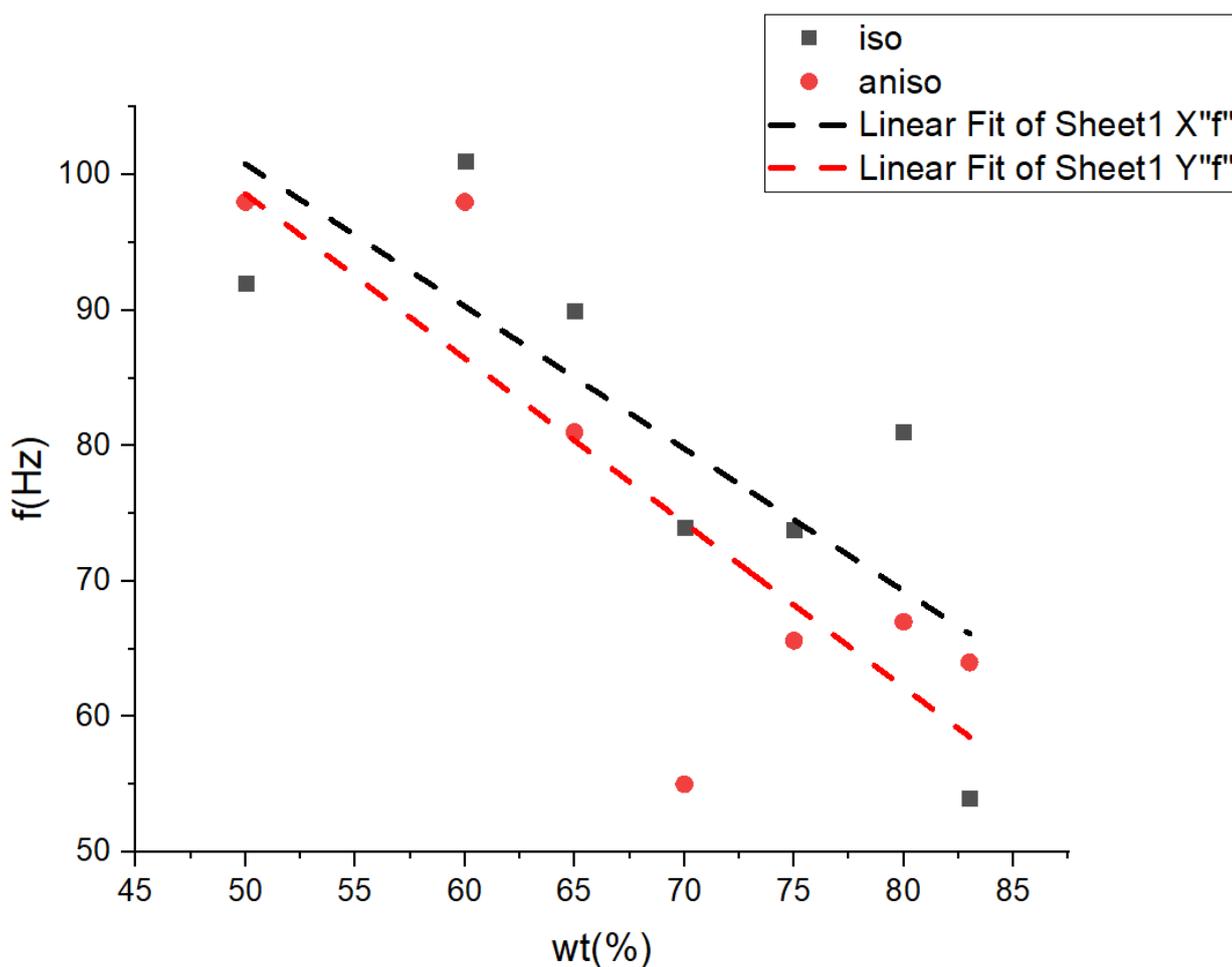


Рисунок 13. Зависимость резонансной частоты от концентрации образцов

Этот убывающий характер зависимости вероятно объясняется увеличением модуля Юнга и массы материала с увеличением его концентрации. Более высокая концентрация может привести к уплотнению материала, что увеличивает его жесткость и массу, что, в свою очередь, снижает резонансную частоту.

Интересно отметить, что для анизотропных образцов наблюдается еще более низкая резонансная частота по сравнению с изотропными образцами при одинаковой концентрации. Это может быть обусловлено не только изменением модуля Юнга и массы, но и внутренним строением материала, которое может варьироваться в зависимости от его анизотропии.

На рисунке 14 представлена зависимость резонансной частоты от модуля Юнга магнитного эластомера. Интересно отметить, что обнаруженная зависимость является убывающей, что может показаться неожиданным, учитывая, что в формуле для частотной зависимости присутствует модуль Юнга в числителе.

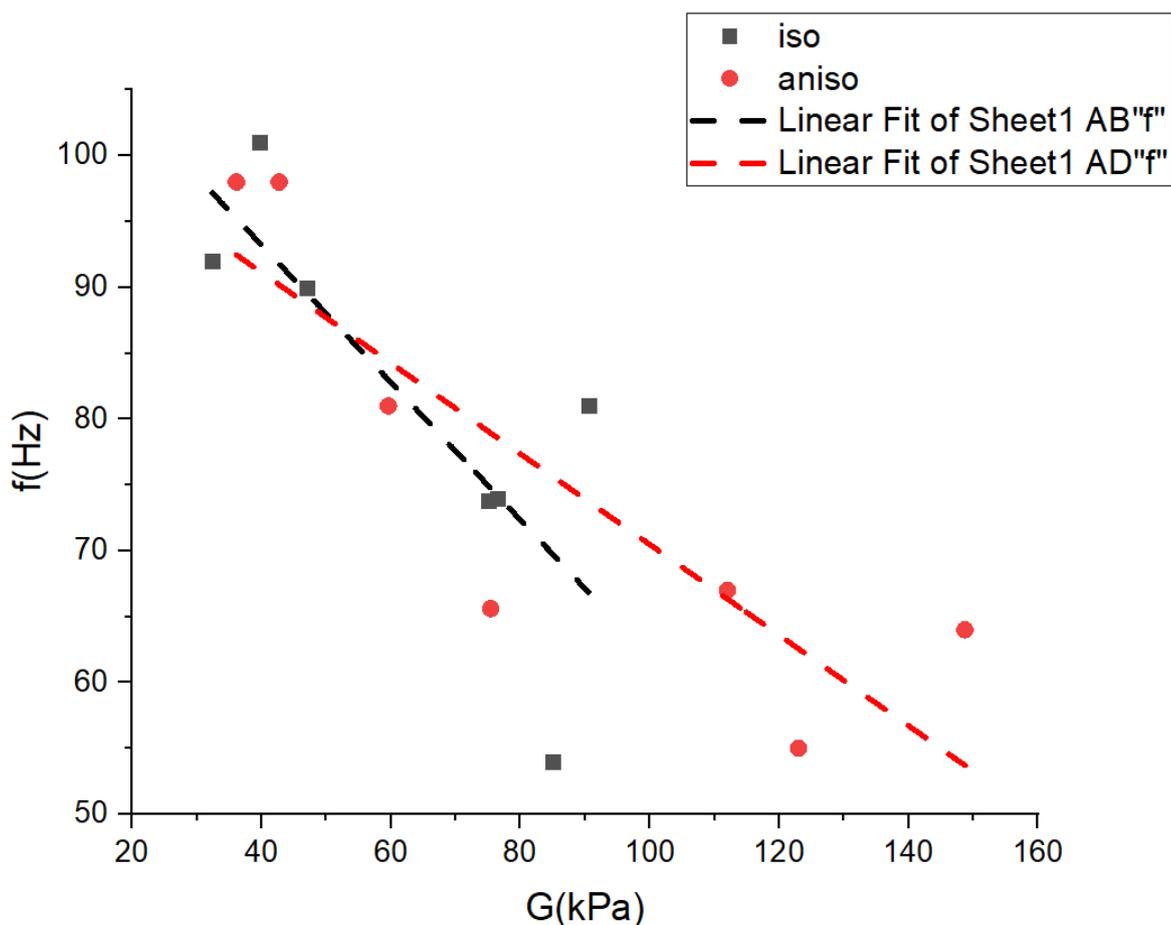


Рисунок 14. Зависимость резонансной частоты от модуля Юнга магнитного эластомера.

Возможно, это связано с тем, что модуль упругости измеряется в другой геометрии, чем измерения на изгиб, что может играть определенную роль в данной зависимости. Возможно, при увеличении модуля Юнга в изгибной геометрии происходят изменения, которые приводят к снижению резонансной частоты.

Это наблюдение подчеркивает важность учета не только самих значений модуля Юнга, но и их влияния на различные механические свойства материала в различных геометриях и условиях эксплуатации.

3.2. Результаты численного моделирования.

Также была построена модель в ПО Comsol Multiphysics. Все параметры модели, такие как расстояние между магнитом и образцом, геометрические размеры образца совпадают с экспериментальными. Была исследована величина статического отклонения края образца при включении градиентного магнитного поля. В данной модели варьировались значения величины поля, модуля упругости, магнитной проницаемости образца. На рисунке 15 и 16 представлены визуализация изгиба образца в градиентном магнитном поле, а также зависимости величины изгиба от различных параметров. Увеличение магнитной проницаемости приводит к увеличению деформации, а увеличение модуля упругости образца – к уменьшению деформации. Это совпадает с полученными ранее экспериментальными данными. Также при увеличении магнитного поля увеличивается деформация.

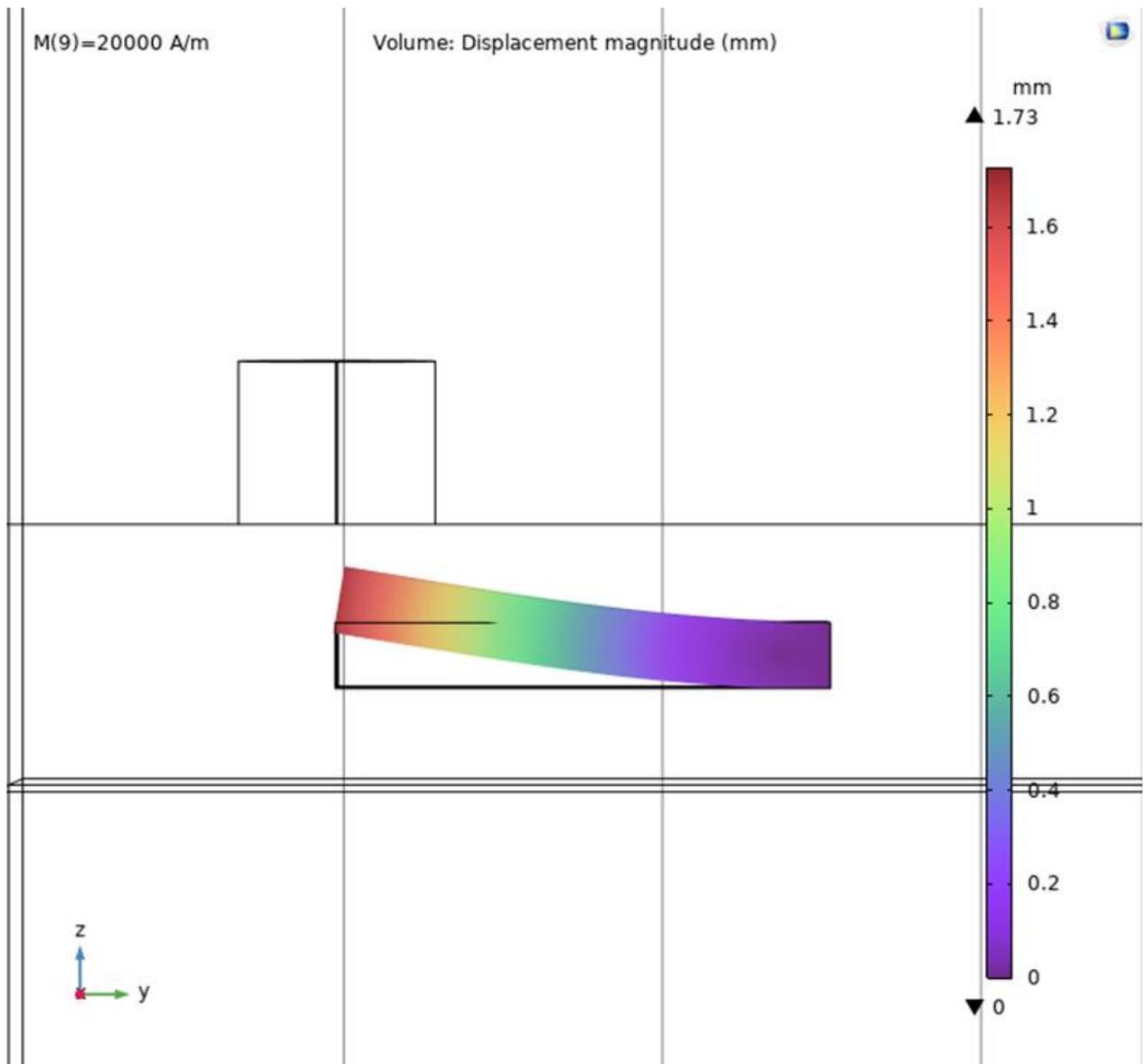


Рисунок 15. Визуализация изгиба образца в градиентном магнитном поле

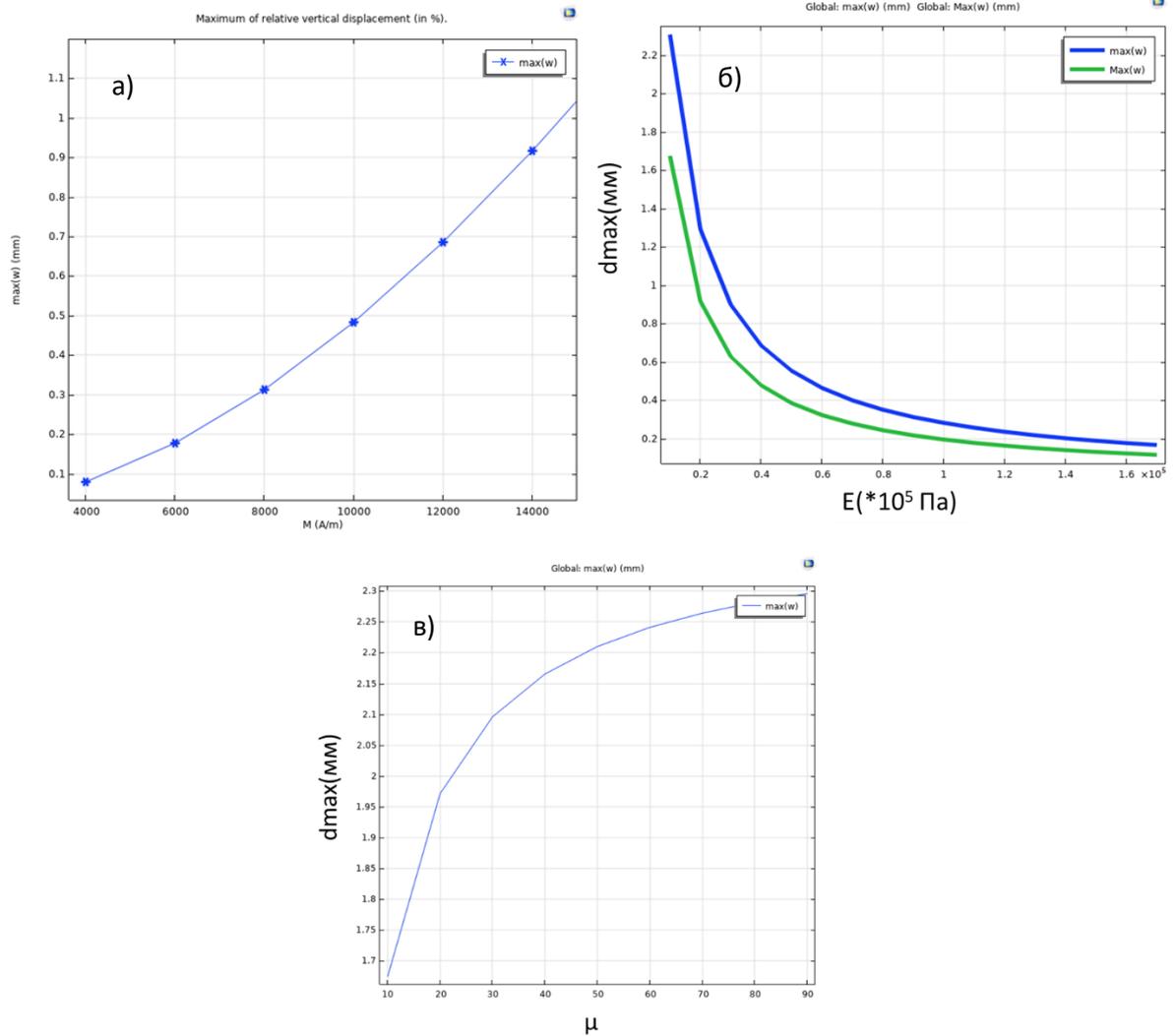


Рисунок 16. Зависимости величины изгиба от различных параметров: а) от внешнего магнитного поля; б) от модуля Юнга; в) от магнитной проницаемости образца.

Интересным результатом моделирования является случай, когда магнитные свойства образца задавались с помощью измеренных ранее петель гистерезиса для эластомеров с частицами железа, изотропно и анизотропно распределенных в полимерной матрице. (Рисунок 17)

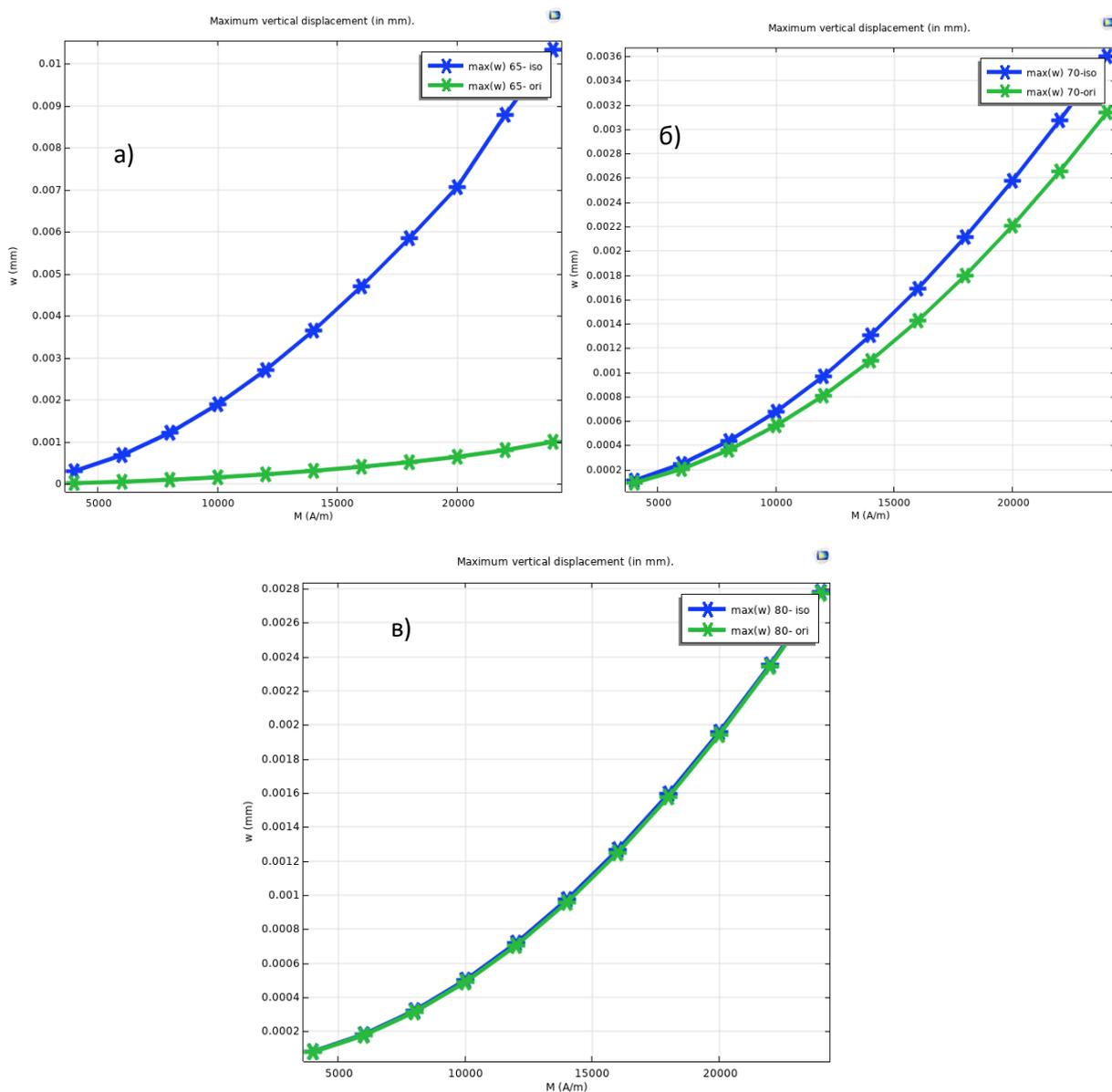


Рисунок 17. Зависимости величины изгиба от внешнего магнитного поля для различных пар образцов (магнитные свойства задавались с помощью измеренных ранее петель гистерезиса): а) образцы с массовой концентрацией: 65%; б) образцы с массовой концентрацией: 70%; в) образцы с массовой концентрацией: 80%;

Было показано, как меняется ход петли гистерезиса при различных типах распределений частиц, как это влияет на полевую зависимость магнитной проницаемости и величину магнитоэлектрического эффекта. В частности, было обнаружено экспериментально уменьшение эффекта в образцах с анизотропным

распределением частиц в магнитоэластомерном слое. В данной модели подтверждается уменьшение деформации образца с «анизотропными» магнитными свойствами. В дальнейшем модель будет модернизирована для поиска резонансной частоты и индуцированию напряжения в пьезополимерном слое. Это позволит исследовать эффект в различных геометриях, не проводя множество экспериментальных измерений. Достаточно будет знать магнитные характеристики образца эластомера и электрические характеристики пьезополимера.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В рамках данной магистерской работы проведено всестороннее исследование магнитных свойств эластомеров с включением микрочастиц железа, как с изотропным, так и с анизотропным распределением частиц. Экспериментальные результаты позволили выявить несколько ключевых аспектов поведения данных материалов в магнитных полях.

Во-первых, установлено, что в магнитном поле микрочастицы могут смещаться в направлении поля в упругой матрице, что приводит к значительным изменениям в магнитных характеристиках эластомеров. В частности, смещение частиц вызывает расширение петли гистерезиса в ненасыщенных полях, что проявляется в раздвоении пика в полевой зависимости восприимчивости.

Во-вторых, для анизотропных эластомеров необходимо учитывать намагничивающий фактор и геометрическую симметрию образца при обработке данных. Вырезание образца в форме прямоугольного параллелепипеда и проведение измерений вдоль различных осей показало, что кривая намагничивания вдоль легкой оси расположена выше кривой вдоль трудной оси. Несмотря на выстраивание частиц в цепочкообразные структуры в направлении легкой оси, петля гистерезиса продолжает расширяться в ненасыщенных полях, что указывает на сложную природу взаимодействий частиц в эластомере и требует дальнейших исследований.

Анализ зависимости производных петель гистерезиса подтвердил наличие оси анизотропии и выявил особенности, связанные с внутренней структурой материала. Исследование магнитоэлектрического эффекта для изотропных и анизотропных образцов показало, что более высокая концентрация частиц способствует усилению эффекта, несмотря на снижение частоты применяемого поля.

Исследование зависимости индуцируемого напряжения от концентрации частиц в эластомере продемонстрировало квадратичный характер этой

зависимости. Более высокий сигнал индуцируемого напряжения был обнаружен для изотропных материалов по сравнению с анизотропными при одинаковой концентрации, что свидетельствует о влиянии внутренней структуры материала на его магнитные свойства.

Кроме того, было выявлено, что резонансная частота эластомеров уменьшается с увеличением концентрации частиц, что может быть связано с увеличением модуля Юнга и массы материала. Для анизотропных образцов наблюдалась еще более низкая резонансная частота, что дополнительно подтверждает влияние анизотропии на магнитные и механические свойства эластомеров.

Интересным результатом стало наблюдение убывающей зависимости резонансной частоты от модуля Юнга магнитного эластомера. Это явление может быть связано с различием в геометрии измерений модуля упругости и изгибной жесткости, что приводит к снижению резонансной частоты при увеличении модуля Юнга. Данное наблюдение подчеркивает важность учета не только абсолютных значений модуля Юнга, но и их влияния на различные механические свойства материала в различных геометриях и условиях эксплуатации.

Дополнительно, моделирование в ПО Comsol Multiphysics позволило исследовать деформации образца при включении градиентного магнитного поля. Увеличение магнитной проницаемости приводило к увеличению деформации, а увеличение модуля упругости — к ее уменьшению. Эти результаты согласуются с экспериментальными данными. Было также показано, как изменение распределения частиц в полимерной матрице влияет на петли гистерезиса, полевую зависимость магнитной проницаемости и величину магнитоэлектрического эффекта. Модель подтвердила уменьшение деформации образца с анизотропными магнитными свойствами, что также было выявлено экспериментально.

В дальнейших исследованиях планируется модернизация модели для определения резонансной частоты и индуцирования напряжения в пьезополимерном слое. Это позволит исследовать эффект в различных геометриях, не проводя множество экспериментальных измерений, а опираясь на магнитные характеристики эластомера и электрические характеристики пьезополимера.

Полученные результаты представляют значительный интерес для дальнейшего изучения взаимодействия эластомеров с магнитными полями, особенно в контексте исследования магнитоэлектрического эффекта и разработки новых материалов с уникальными магнитными свойствами.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Магнитные свойства эластомеров с изотропным и анизотропным распределением микрочастиц железа различаются из-за возможности смещения частиц в полимере. Раздвоение пика в полевой зависимости восприимчивости наблюдается только для изотропных образцов, а для анизотропных при измерениях вдоль легкой оси максимум достигается в околонулевом поле.

2. Магнитоэлектрический эффект был исследован для двухслойной структуры «пьезополимер – магнитный эластомер» при изменении типа магнитного эластомера с изотропным и анизотропным распределением микрочастиц железа. Эффект измерялся в градиентном переменном магнитном поле в конфигурации кантилевера.

3. При увеличении концентрации частиц в магнитоэластомерном слое увеличивается магнитоэлектрический эффект, резонансная частота уменьшается. Первое объясняется увеличением магнитного момента при увеличении концентрации, а второе – возможным уменьшением модуля упругости вдоль цепочек частиц.

4. Магнитоэлектрический эффект квадратично растет при росте концентрации частиц, при этом образцы с изотропным распределением частиц в магнитоэластомерном слое показывают более высокий эффект по сравнению с анизотропным.

5. Резонансная частота МЭ эффекта уменьшается с увеличением концентрации частиц и модуля Юнга магнитоэластомерного слоя. Это может быть связано с различиями в геометрии измерений модуля упругости и МЭ эффекта.

6. Моделирование в ПО Comsol Multiphysics подтвердило экспериментальные результаты: увеличение магнитной проницаемости приводит к увеличению деформации. Изменение распределения частиц в

полимерной матрице влияет на петли гистерезиса, полевую зависимость магнитной проницаемости и величину магнитоэлектрического эффекта.

Данные выводы подчеркивают важность комплексного подхода к изучению магнитных свойств эластомеров, что может способствовать развитию новых материалов с уникальными магнитными и магнитоэлектрическими свойствами.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Wang, J. *Multiferroic Materials: Properties, Techniques, and Applications*/ J. Wang, // Boca Raton, FL: CRC Press, Taylor & Francis Group. Series: Series in Materials Science and Engineering, 2017. – 392 p. 19.
2. Бухараев, А.А. Стрейнтроника — новое направление микро- и наноэлектроники и науки о материалах / А.А. Бухараев, А.К. Звездин, А.П. Пятаков, Ю.К. Фетисов //УФН. – 2018. – Т. 188. – С. 1288-1330. 20.
3. Hur, N. Electric polarization reversal and memory in a multiferroic material induced by magnetic fields / N. Hur, S. Park, P. Sharma, J. Ahn, S. Guha, and S. Cheong. // Nature. – 2004. – V. 429. – P. 392–395. 21.
4. Kleemann, W. Multiferroic and magnetoelectric materials – Developments and perspectives / W. Kleemann, P. Borisov, V. V. Shvartsman, S. Bedanta // The European Physical Journal Conferences. – 2012. – V. 29. – P. 00046 (8).
5. Wang, J., Neaton, J. B., Zheng, H., Nagarajan, V., Ogale, S. B., Liu, B., ... & Ramesh, R. (2003). Epitaxial bifeo₃ multiferroic thin film heterostructures. *Science*, 299(5613), 1719-1722.
6. Spaldin, N. A., & Fiebig, M. (2005). The renaissance of magnetoelectric multiferroics. *Science*, 309(5733), 391-392.
7. Ramesh, R., & Spaldin, N. A. (2007). Multiferroics: progress and prospects in thin films. *Nature materials*, 6(1), 21-29.
8. Benedek, N. A., & Fennie, C. J. (2013). Hybrid improper ferroelectricity: a mechanism for controllable polarization-magnetization coupling. *Physical Review Letters*, 106(10), 107204.
9. Tokura, Y., Seki, S., & Nagaosa, N. (2014). Multiferroics of spin origin. *Reports on Progress in Physics*, 77(7), 076501.
10. Khomskii, D. Classifying multiferroics: Mechanisms and effects / D. Khomskii // *Physics*. – 2009. – V. 2. – P. 1 – 8.
11. Cheong, S-W. Multiferroics: a magnetic twist for ferroelectricity / SW. Cheong, M. Mostovoy // *Nature*. – 2007. – V. 6. – P. 13-20.

12. Catalan, G. Physics and application of bismuthferrite / G. Catalan, J.F. Scott // *Adv. Mater.* – 2009. – V. 21. – P. 2463-2485.
13. Kimura, T. Spiral magnets as magnetoelectrics / T. Kimura // *Annual Review of Materials Research.* – 2007. – V.37. – P. 387–413.
14. Lorenz, B. Ferroelectricity in perovskite BiFeO_3 and YMnO_3 / B. Lorenz, Y.-Q. Wang, C.-W. Chu. // *Physical Review B.* – 2007.–V. 76. – P. 104405.
15. Филиппов, Д.А. Гигантский магнитоэлектрический эффект в композиционных материалах в области электромеханического резонанса / Д.А. Филиппов, М.И. Бичурин, В.М. Петров, В.М. Лалетин, Н.Н. Поддубная, G. Srinivasan // *Письма в ЖТФ.* – 2004. – Т. 30, вып. 1. – С. 15-20. 92
16. Liu, Y. A study of structural, ferroelectric, ferromagnetic, dielectric properties of BiFeO_3 – BaTiO_3 multiferroic composites / Y. Liu, Y. Wu, D. Li, Y. Zhang, J. Zhang, J. Yang // *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* – 2013. – Vol. 24. – P. 1900-1904.
17. Логгинов, А.С. Магнитоэлектрическое управление доменными границами в пленке феррита граната / А.С. Логгинов, Г.А. Мешков, А.В. Николаев, А.П. Пятаков // *Письма в ЖЭТФ.* – 2007. – Т. 86, № 2. – С. 124 - 127.
18. Gareeva, Z.V. Field-induced phase transitions and phase diagrams in BiFeO_3 -like multiferroics / Z.V. Gareeva, A.F. Popkov, S.V. Soloviov, A.K. Zvezdin // *Phys. Rev. B.* – 2013. – V. 87. – P. 214413 (12).
19. Ландау, Л.Д. Электродинамика сплошных сред / Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. – М.: ГИФМЛ, 1959. – 532 с.
20. Дзялошинский, И.Б. К вопросу о магнитоэлектрическом эффекте в антиферромагнетиках / И.Б. Дзялошинский // *ЖЭТФ.* – 1959. – Т. 37. – С. 881-882.
21. Астров, Д.Н. Магнитоэлектрический эффект в окиси хрома / Д.Н. Астров // *ЖЭТФ.* – 1961. – Т. 40. – С. 1035 -1041.
22. Cheong, S. W., & Mostovoy, M. (2007). Multiferroics: a magnetic twist for ferroelectricity. *Nature materials*, 6(1), 13-20.
23. Eerenstein, W., Mathur, N. D., & Scott, J. F. (2006). Multiferroic and magnetoelectric materials. *Nature*, 442(7104), 759-765.

24. Scott, J. F. (2012). Data storage: Multiferroic memories. *Nature materials*, 11(6), 481-482.
25. Lane, W.M. / Bennett clocking of nanomagnetic logic using multiferroic single-domain nanomagnets / W.M. Lane, S. Bandyopadhyay // *Appl. Phys. Lett.* – 2010 – V. 97. – P. 173105 (4).
26. Pyatakov, A.P. Magnetically switched electric polarity of domain walls in iron garnet films / A.P. Pyatakov, D.A. Sechin, A.S. Sergeev, A.V. Nikolaev, E.P. Nikolaeva, A.S. Logginov, A.K. Zvezdin // *Europhysics Letters*. – 2011. – V. 93, № 1 – P. 17001(5).
27. Mostovoy, M. Ferroelectricity in spiral magnets / M. Mostovoy // *Physical Review Letter*. – 2006. – T. 96, № 6. – P. 067601 (10).
28. Gareeva, Z.V. Peculiarities of electric polarization in bi-layered longitudinally magnetized ferromagnetic film / Z.V. Gareeva, R.A. Doroshenko, N.V. Shulga, K. Harbusch // *J. Magn. Magn. Mater.* – 2009. – V. 321, iss. 9. – P. 1163-1166.
29. Fiebig, M., Lottermoser, T., Meier, D., Trassin, M., & Meier, F. (2006). Observation of coupled magnetic and electric domains. *Nature*, 419(6909), 818-820.
30. Xiao, D., Zhu, W., Ran, Y., Nagaosa, N., & Okamoto, S. (2019). Interface engineering of topological magnetoelectric effects. *Nature communications*, 10(1), 1-7.
31. Spaldin, N. A., & Ramesh, R. (2019). Advances in magnetoelectric multiferroics. *Nature materials*, 18(3), 203-212.
32. Bibes, M., & Barthélémy, A. (2008). Multiferroics: towards a magnetoelectric memory. *Nature materials*, 7(6), 425-426.
33. Catalan, G., & Scott, J. F. (2009). Physics and applications of bismuth ferrite. *Advanced Materials*, 21(24), 2463-2485.
34. Heron, J. T., Bosse, J. L., He, Q., Gao, Y., Trassin, M., Ye, L., ... & Ramesh, R. (2011). Deterministic switching of ferromagnetism at room temperature using an electric field. *Nature*, 516(7531), 370-373.

35. Bi, C., Liu, M., Raghavan, S., Gao, X., Li, J., Gao, C., ... & Jia, Q. (2017). Giant electric-field-driven reversible strain in La-doped bifeo₃ films. *Nature communications*, 8(1), 1-9.
36. Chu, Y. H., Martin, L. W., Holcomb, M. B., Gajek, M., Han, S. J., He, Q., ... & Ramesh, R. (2008). Electric-field control of local ferromagnetism using a magnetoelectric multiferroic. *Nature materials*, 7(6), 478-482.
37. Bibes, M., & Barthélémy, A. (2019). Towards a magnetoelectric memory. *Nature materials*, 7(6), 425-426.
38. Bowen, C. R., Kim, H. A., Weaver, P. M., & Dunn, S. (2014). Piezoelectric and ferroelectric materials and structures for energy harvesting applications. *Energy & Environmental Science*, 7(1), 25-44.
39. Sarwar, M. I., Kara, A., & Ponson, L. (2019). Piezoelectric materials and devices for energy harvesting applications. *Energy Technology*, 7(10), 1900287.
40. Zhou, Y., & Hu, C. (2017). Advances in piezoelectric polymer composites. *Composites Science and Technology*, 141, 62-78.
41. Odenbach, S. (Ed.). (2013). *Magnetic microparticles in soft materials*. Springer Science & Business Media.
42. Tournilhac, F., & Leibler, L. (2007). Modeling the physical properties of physical gels. 3. Linear viscoelastic behavior. *Macromolecules*, 40(7), 2194-2204.
43. Makarova, L.A.; Alekhina, Y.A.; Isaev, D.A.; Khairullin, M.F.; Perov, N.S. Tunable layered composites based on magnetoactive elastomers and piezopolymer for sensors and energy harvesting devices. *J. Phys. D Appl. Phys.* **2020**, *54*, 015003.
44. Glavan, G.; Belyaeva, I.A.; Ruwisch, K.; Wollschläger, J.; Shamonin, M. Magnetolectric response of laminated cantilevers comprising a magnetoactive elastomer and a piezoelectric polymer, in pulsed uniform magnetic field. *Sensors* **2021**, *21*, 6390.
45. Glavan, G.; Belyaeva, I.A.; Shamonin, M. Multiferroic cantilevers containing a magnetoactive elastomer: Magnetolectric response to low-frequency magnetic fields of triangular and sinusoidal waveform. *Sensors* **2022**, *22*, 3791.

46. Saveliev, D.V.; Glavan, G.; Belan, V.O.; Belyaeva, I.A.; Fetisov, L.Y.; Shamonin, M. Resonant Magnetoelectric Effect at Low Frequencies in Layered Polymeric Cantilevers Containing a Magnetoactive Elastomer. *Appl. Sci.* **2022**, *12*, 2102.
47. Makarova, L.A.; Alekhina, I.A.; Khairullin, M.F.; Makarin, R.A.; Perov, N.S. Dynamic magnetoelectric effect of the soft layered composites with magnetic elastomer. *Polymers* **2023**, *15*, 2262.
48. Kostrov S.A., Gorodov V.V., Sokolov B.O., Muzafarov A.M., Kramarenko E.Y. // *Polymer Science A.* **2020**. V. 62. № 4. P. 383.
49. С.А. Костров, В.С. Разаков, Г.В. Степанов, Е.А. Оленич, В.В. Городов, Е.Ю. Крамаренко. Влияние анизотропии распределения и формы магнитных частиц на магнитореологические свойства магнитоактивных эластомеров. // *Высокомолекулярные соединения. Серия А*, **2023** г.
50. С. А. Костров, В. В. Городов, А. М. Музафаров, Е. Ю. Крамаренко. Сравнительный анализ магнитореологического эффекта в мягких изотропных и анизотропных магнитоактивных эластомерах. // *Высокомолекулярные соединения. Серия Б.* **2022** г.
51. D.X. Chen, E. Pardo, A. Sanchez. Demagnetizing factors of rectangular prisms and ellipsoids // *IEEE Trans. Magn.* **2002**, 38(4).