

НЕФАРАДЕЕВСКОЕ МАГНИТОЭЛЕКТРИЧЕСТВО В КОНТЕКСТЕ МЕЗОМЕХАНИКИ *

О.В. Столбов, *Институт механики сплошных сред УрО РАН;
Балтийский федеральный университет им. И. Канта*

Ю.Л. Райхер, *Институт механики сплошных сред УрО РАН;
Балтийский федеральный университет им. И. Канта*

Для цитирования:

Столбов О.В., Райхер Ю.Л. Нефарадеевское магнитоэлектричество в контексте мезомеханики // Вестник Пермского федерального исследовательского центра. – 2024. – № 1. – С. 15–32.
<https://doi.org/10.7242/2658-705X/2024.1.2>

Представлены физические основы магнитоэлектрического преобразования, использующего пьезоэлектрический эффект. Весь класс материалов, способных к такому преобразованию, носит название «мультиферроики». Важную для современных технологий группу мультиферроиков составляют композиционные среды, в которых совмещены ферромагнитная (или ферримагнитная) и пьезоэлектрическая компоненты. Магнитное поле, воздействуя на ферромагнетик, через него создает внутренние механические напряжения, которые воспринимаются другой фазой композита и запускают в ней пьезоэлектрический эффект, то есть делает образец источником разности потенциалов. Если ферромагнитная фаза – это всегда твердое вещество, то пьезофаза может быть не только кристаллом, но и полимером, что существенно расширяет возможности применения таких преобразователей. Фундаментальный анализ показывает, что в полимерном композите частицы ферромагнетика под действием внешнего поля возбуждают пьезоэффект сразу по двум путям: через магнитострикцию (изменение формы частицы) и через механическое изменение положения частицы как целого. Хотя эти два способа, в принципе, независимы, в феррит-полимерном композите они всегда сосуществуют и при той или иной комбинации условий их совместное действие может либо повышать, либо понижать эффективность преобразования. Этот общий вывод проиллюстрирован результатами численного моделирования магнитоэлектрического эффекта в пленке композита, состав которого имитирует один из самых известных в настоящее время полимерных мультиферроиков: дисперсию частиц феррита кобальта в матрице из поливинилиденфторида (CFO-PVDF).

Ключевые слова: полимерные мультиферроики, магнитоэлектрическое преобразование, магнитострикция, пьезоэффект, полимерные пьезокompозитные пленки.

* Работа выполнена в рамках проекта РНФ № 21-72-30032.

*Это есть Это.
То есть То.
Все либо то, либо не то.
Что не то и не это, то не это и не то.
Что то и это, то и себе Само.*

Д. Хармс.

Введение

Из трех слов заголовка два первых, определено, нуждаются в пояснениях. Закон электромагнитной индукции Фарадея лежит в основе всей электротехники: генерации, передачи и использования электрической энергии, то есть базовой платформы современной цивилизации. Этот закон изучают все, он – в программе всеобщей средней школы. Его совсем несложно запомнить: переменное магнитное поле порождает электродвижущую силу, а та заставляет двигаться электроны в проводниках, то есть создает электрический ток или ищет возможность его создать, если тому есть диэлектрические препятствия.

Гораздо меньше известно, что разность электрических потенциалов можно получить и с помощью постоянного (или инфракрасного) магнитного поля, то есть, «в обход» закона Фарадея. О таком – нефарадеевском – способе магнитной индукции электрического поля не рассказывают в школе: он бы просто не поместился в программу. Сомнительно, что о нем слышали и студенты университетских физфаков. Вероятная причина – в том, что путь к получению нефарадеевского электричества достаточно сложен: требуется запустить скоординированное взаимодействие двух фундаментальных физических эффектов. Наверное, поэтому не стоит удивляться, что способ преобразования магнитного поля в электрическое, о котором пойдет речь, был придуман сравнительно недавно – где-то в 70-х годах прошлого века [1, 2]. Между тем, каждый из упомянутых эффектов в отдельности известен в физике еще с XIX века.

Открытие первого из них – магнито-стрикции ферромагнетиков – связано с именем Джеймса Джоуля и датируется

1847 годом [3]. По определению, «Магнито-стрикция – это изменение формы и размеров тела при его намагничивании» [4]. Исчерпывающее объяснение появилось много позднее – для этого понадобилась квантовая теория твердого тела, и она выяснила, что есть несколько разных причин и видов магнито-стрикции в ферромагнетиках. Однако в приложениях главное место занимает именно то явление – линейная магнито-стрикция – которое описал Дж. Джоуль. Он обнаружил, что ферромагнитный кристалл в ответ на приложенное магнитное поле не только изменяет свое состояние намагниченности, но также и свою форму. Если влияние поля на намагниченность хорошо заметно и легко измеримо, то регистрация формоизменения требует точности, поскольку для большинства ферромагнетиков и ферритов относительная деформация образца $\lambda = \Delta l / l$ составляет порядка 10^{-5} или, выраженная в миллионных долях, ~ 10 ppm. Заметим, что столь малая величина не означает малости усилия, которое создает ферромагнитный образец, стремясь реализовать свое стремление к деформированию. В самом деле, при модуле Юнга $E_Y \sim 100$ ГПа стрикционное давление (или сдвиговое напряжение), развиваемые частицей ферромагнетика, составляет $E_Y \lambda \sim 1$ МПа. Это усилие можно существенно увеличить, если используются специально подобранные материалы. Так, среди ферритов чемпионом по величине коэффициента магнито-стрикции является феррит кобальта CoFe_2O_4 с $|\lambda| \sim 6 \cdot 10^{-4}$ (в массивном кристалле, согласно справочникам), а среди металлов и сплавов – терфенол-D ($\text{Tb}_{\approx 0.3}\text{Dy}_{\approx 0.7}\text{Fe}_2$) с $|\lambda| \sim 2 \cdot 10^{-3}$. Как следствие, приведенная выше оценка возрастает в 60–200 раз.

Рис.1 иллюстрирует формоизменение, вызванное стрикционным эффектом в сферической частице ферромагнетика с анизотропией типа «легкая ось», когда внешнее магнитное поле приложено перпендикулярно этой оси. В расчете учтено, что коэффициент магнитострикции, который в общем случае описывается тензором четвертого ранга [5], в рассматриваемой ситуации имеет всего три независимых компоненты. Для наглядности на рис. 1 смещения точек поверхности частицы увеличены в 10^3 раз.

Представлен расчет деформации частицы в полях от нулевого до сильного – порядка поля насыщения. Приложенное поле H направлено вдоль оси Ox , а ось магнитной анизотропии частицы при $H=0$ направлено вдоль Oz . Как видно, эволюция носит сложный характер. На начальном этапе стрикция создает, в основном, касательные деформации, но в сильных полях те уступают место осевым. Подчеркнем, что «косое» положение частицы не является ее поворотом как целого: это результат того, что величины смещений в разных точках поверхности различны.

Второй эффект, который используется для реализации нефарадеевского пути, это пьезоэлектричество. Он был открыт в 1880 году братьями Жаком и Пьером Кюри, обнаружившими, что при сдавливании/растяжении кристалла, на его противоположных гранях появляются электрические заряды противоположных знаков, то есть образец поляризуется [6]. В простейшей интерпретации, причина эффекта в том, что под влиянием внешнего воздействия центры совокупных положительного и отрицательного зарядов (учитываются все ионы и электроны в образце), прежде совпадавшие – что обеспечивало электронейтральность – расходятся, и образец, подобно электрическому диполю, становится источником электрического поля. В реальности, из-за того, что межатомные взаимодействия сильны, в большинстве веществ пьезоэлектрический эффект чрезвычайно слаб. Есть, однако, специфический класс кристаллов – они носят название сегнетоэлектриков (“ferroelectrics” в англоязычном физическом тезаурусе) – которые демонстрируют заметную электризацию в ответ на приложенное механиче-

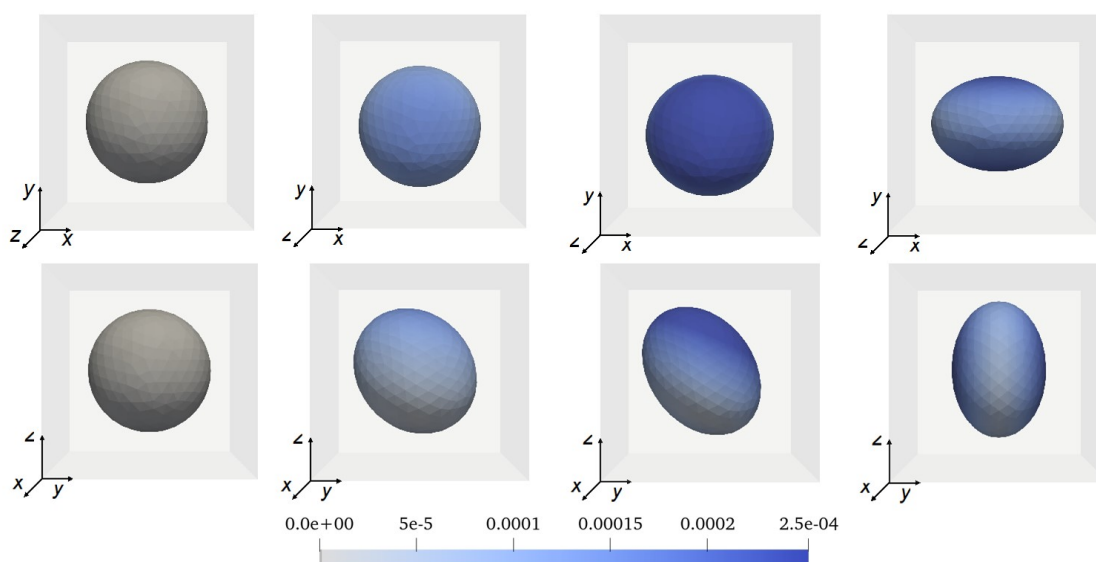


Рис. 1. Изменение формы сферической частицы при магнитострикционном эффекте, частица показана в двух проекциях – см. расположение осей координат. Внешнее поле направлено вдоль оси Ox , его значения (в условных единицах) суть: 0, 6, 13, 25; последнее соответствует состоянию намагниченности, а, значит, и магнитострикции, близкому к насыщению. Цветовая шкала (она общая для всех панелей) отображает величину относительного смещения точек поверхности без использования коэффициента усиления

ское напряжение умеренной величины. В этих кристаллических или частично кристаллических материалах состояние со смещенными центрами зарядов возникает пороговым образом при понижении температуры как термодинамически равновесное (новая фаза). Сравнение показывает, что с формальной точки зрения переход этих кристаллов в сегнетоэлектрическое состояние является весьма близким аналогом возникновения ферромагнетизма. В самом деле, вектор электрической поляризации выполняет здесь роль параметра порядка, температура перехода соответствует точке Кюри ферромагнетика, а возникающий фазовый переход относится ко II роду. Есть, конечно, и важные различия, по мере необходимости они будут упомянуты.

Обладая спонтанной поляризацией, сегнетоэлектрики гораздо «охотнее» поляризуются в ответ на механические напряжения, чем исходно неупорядоченные в электрическом отношении кристаллы. Из-за присущей любому кристаллу структурной анизотропии величина поляризационного отклика зависит от того, как приложено внешнее усилие относительно кристаллографических осей. Поэтому для того, чтобы охарактеризовать пьезосвойства кристалла необходим целый набор констант – пьезокоэффициентов. В теоретическом описании их сводят в некоторый тензор третьего ранга \hat{y} [5]. Сделаем важное замечание. Пьезокоэффициенты трудно рассчитать из первых принципов, они, как правило, находятся экспериментально. Однако ни в одной такой работе читатель не найдет измеренных значений компонент тензора \hat{y} . Дело в том, что в физике пьезо- и сегнетоэлектриков, особенно прикладной, принято использовать для той же цели матрицу размерности (3×6) , стандартно обозначаемую как d_{ik} , поскольку с двумерной таблицей удобнее работать, чем с трехмерной. Общность здесь не нарушается: элементы матрицы d_{ik} однозначно выражаются через компоненты тензора \hat{y} .

Укажем для справки характерные значения пьезомодулей лучших «классических» сегнетоэлектрических пьезоэлектриков – титаната бария (ВТО) и цирконат-титаната свинца (РЗТ). Для них $|d|$ составляют $\sim(1\div 4) \cdot 10^{-10}$ Кл/Н и $\sim(3\div 7) \cdot 10^{-10}$ Кл/Н соответственно; для поляризованных керамик (поликристаллов) этих веществ значения $|d|$ имеют тот же порядок.

При рекордно высоких значениях поляризуемости, классические кристаллы обладают высокой хрупкостью, что сильно ограничивает область их приложения. От этого недостатка свободны полимерные пьезоэлектрики. В принципе, эффект присущ любому соединению из дипольных молекул, но лишь немногие имеют сколь-нибудь заметные значения этих показателей. Наилучшими характеристиками обладают поливинилиденфторид (PVDF) и его сополимеры [7, 8]. Механизм пьезоэлектрического эффекта в PVDF иной по сравнению с неорганическими кристаллами, в нем участвуют только молекулы одного из изомеров, упакованные в квазикристаллические ламели – так называемая β -фаза – в ней молекулярные диполи выстроены параллельно друг другу. В остальных изомерах дипольные моменты хаотизированы, в результате чего скомпенсированы, и при полимеризации дают электрически инертную аморфную фазу. Поэтому при синтезе пленок главное внимание уделяется мерам, позволяющим обогатить образец β -фазой, для чего используются отжиг и вытяжка в постпроцессе [9].

Важнейшей процедурой, повышающей пьезоэлектрическую восприимчивость любого (неорганического или полимерного) материала, является полинг: помещение его в сильное статическое электрическое поле. Для кристаллов эта обработка близко напоминает намагничивание постоянных магнитов. Внешнее поле меняет структуру и ориентацию пьезоэлектрических доменов в образце. Таким образом, в результате полинга пьезоэлектрик приобретает одноосную макроскопическую анизотропию, характеризуемую матрицей пьезоэлектрической восприимчивости d_{ik} . В полимерах, где носителями дипольного момента являются моле-

кулярные кристаллиты (β -фаза), полинг способствует их ориентационному упорядочению и созданию структуры электретного типа. Это придает образцу и исходную поляризацию, и заметную пьезоэлектрическую восприимчивость.

Магнитоэлектрические композиты

После знакомства со свойствами магнитострикционных и пьезоэлектрических материалов идея магнитоэлектрического (МЭ) преобразования, которое названо в заголовке нефарадеевским, становится очевидной. Такую функцию будет выполнять композит, где в максимально тесном соседстве находятся ферромагнитная (ФМ) и пьезоэлектрическая (ПЭ) компоненты. В приложенном магнитном поле стрикционный эффект стремится деформировать феррочастицы, но эта деформация встречает сопротивление окружения. В твердых композитах оно состоит из ПЭ частиц, скажем ВТО или PZT, а в полимерных – это β -фаза матрицы из PVDF. Попав под возникшие механические напряжения, пьезоэлектрик отвечает на них поляризацией. В композите это происходит локально, но вклады различных областей суммируются, и в результате между сторонами образца (удобно говорить о пленке) возникает разность электрических потенциалов $\Delta\phi$. В отличие от случая фарадеевской индукции, величину $\Delta\phi$ определяет вовсе не частота внешнего магнитного поля – оно может быть и квазистатическим – здесь важны материальные константы ФМ и ПЭ фаз и, не в меньшей степени, механика взаимодействия между ними.

Затрагивая механический аспект, отметим, что хотя оба способа выработки электричества – фарадеевский и нефарадеевский – для своей реализации нуждаются в решении задач механики, это очень разные задачи. Если на «фарадеевском» пути используется, в первую очередь, динамика вращательного движения (генераторы, электромоторы), то неотъемлемой составляющей «нефарадеевского» пути являются механика сплошных сред и механика композитов.

Ниже, в разделах 4–8 мы рассмотрим конкретный пример – магнитоэлектрический отклик модельной пленки из PVDF, куда внедрены частицы феррита кобальта (CFO). Однако прежде кратко очертим уже существующие и планируемые области приложения подобных материалов.

Перспективы применения полимерных магнитоэлектриков

С точки зрения мощности преобразования магнитной энергии в электрическую, полимерные мультиферроики, конечно, не могут конкурировать, например, с энергоконвертерами на крупногабаритных квантилеверах ламинатного типа (сплошной слой кристаллического сегнетоэлектрика в контакте с ферритом или метглассом), работающими в резонансном режиме, или с системами, приводящими в движение шаговые двигатели. Основная «ниша» полимерных мультиферроиков – миниатюрная слаботочная электроника, и там они чрезвычайно востребованы. Не имея возможности перечислить все открытые и открывающиеся возможности, укажем, во-первых, несколько полезных обзорных статей последнего времени [10–13] и, во-вторых, опишем некоторые интересные примеры прикладного использования полимерных магнитоэлектриков.

Создание разнообразных датчиков (поля, тока, усилия и т.д.) – вполне очевидная, хотя технически совсем не простая область [14, 15], поскольку там полимерным МЭ материалам приходится конкурировать с системами, основанными на иных физических принципах. Но есть пограничные с биофизикой и медициной области, для которой МЭ композиты уникальны, так как способны служить миниатюрными дистанционно управляемыми генераторами слабых низкочастотных электрических полей и механических вибраций.

Так, благодаря полимерным магнитоэлектрикам в восстановительной медицине появилась и оформилась быстро развивающаяся сейчас концепция смарт-скаффолдов [16–18]. В базовом варианте термином скаффолд обозначают сильнопористую

стые матрицы (каркасы), сделанные из биосовместимого материала; они могут иметь любую размерность – быть волокнами, пленками, 3D объектами. Восстановительная процедура заключается в том, что скаффолд подходящего размера и конфигурации, вживляется на место дефекта и заселяется мультипотентными стволовыми клетками. Затем, эти клетки биохимически стимулируют с целью, сначала, размножения и распространения (пролиферации), а затем – дифференциации, то есть перехода в нужный фенотип, например в клетки костной ткани – остеобласты. В результате, плотно заселенный остеобластами скаффолд вырастает в свое окружение, физиологически корректно ликвидируя повреждение кости или хряща.

Скаффолды становятся смарт-конструкциями, когда они выполнены из МЭ композита, в котором магнитное поле способно бесконтактно создавать и поверхностную электрическую поляризацию, и внутренние механические вибрации. Как оказалось, эти воздействия заметно ускоряют первичную адгезию стволовых клеток, их пролиферацию, а, в дальнейшем, дифференциацию. При этом PVDF – один из лучших материалов для создания полимерной основы смарт-скаффолдов, поскольку обладает хорошей биосовместимостью.

На рис. 2, взятом из работы [16], показаны некоторые результаты представленных там тестов по выращиванию остео-

бластов на пленочных скаффолдах из МЭ композита. Слева схематически показаны стадии эволюции стволовых клеток на подложке (адгезия, пролиферация, дифференциация) с указанием их длительности внутри общего семидневного срока эксперимента. Диаграмма справа демонстрирует уровень активности щелочной фосфатазы (ALP activity), измеренный на идентичных препаратах, но инкубированных на каждой стадии развития клеток при разных уровнях напряженности (указана в эрстедах) однородного магнитного поля. ALP activity – индикатор количества остеобластов, то есть уже сформировавшихся клеток костной ткани.

Согласно результатам [16], МЭ стимулирование дает значительный положительный эффект на стадиях адгезии и пролиферации, однако не влияет на скорость дифференциации; поэтому для всех тестов, представленных на рис. 2, $H_3=0$.

В перспективе, применение МЭ композитов в тканевой инженерии имеет все шансы распространиться и на многие другие виды клеток: различные типы мускульной ткани, нейроны и пр. [19].

Способность МЭ материалов дистанционно воспринимать магнитное поле и преобразовывать его в электрические сигналы дает физиологам уникальную возможность создавать очаги электростимуляции, имплантируя миниатюрные преобразователи (~1 мм) глубоко в организм,

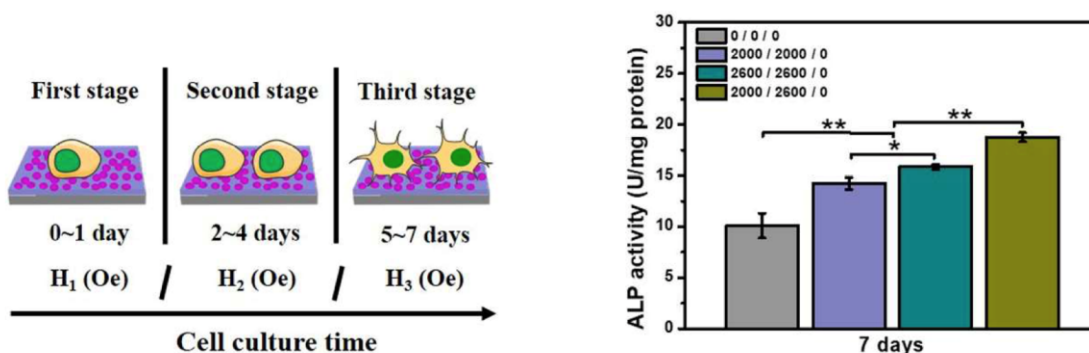


Рис. 2. Иллюстрация из работы [16]. Слева – схематическое представление стадий эволюции стволовых клеток на подложке из МЭ композита состава CFO-PVDF-TrFE.

Справа – относительное количество остеобластов в препаратах, подвергнутых обработке постоянным магнитным полем; на диаграмме указаны значения напряжённости поля на каждой из стадий клеточной эволюции, эти числа соответствуют обозначениям H_{1-3} на схеме слева

в том числе, в мозг [20]. Дистанционное программируемое возбуждение внутри организма электрических импульсов в «терапевтической» полосе частот (100–200 Гц) позволит стимулировать и корректировать мозговую деятельность и тем самым бороться с болезнью Паркинсона и другими дегенеративными поражениями головного мозга [21].

Математическое моделирование полимерных мультиферроиков

Безусловно, полимерные мультиферроики (МЭ композиты) интересны, прежде всего, своими многочисленными, порой уникальными приложениями, число которых непрерывно увеличивается. Однако для успешной инженерии в этой области необходимо иметь платформу базовых знаний, которая должна опираться одновременно на физику ферромагнетиков и ферритов, физику электрических кристаллов и полимеров и механику композиционных материалов. Кроме того, ввиду сложности этой междисциплинарной задачи для успешной работы над ней требуется на равных сочетать эксперимент и теорию.

Между тем, как часто случается с «горячими» темами, из-за чрезвычайно высокого интереса к приложениям изучение МЭ композитов двигалось преимущественно по эмпирическому пути. В результате, к настоящему времени эксперимент сильно опередил теорию. Таким способом удалось найти ряд полезных закономерностей, однако очень большой массив накопившихся данных остается без объяснения, как нет и цельного понимания всего спектра наблюдаемых явлений.

Что касается собственно теории магнитоэлектрических эффектов в полимерных композитах, то и здесь можно увидеть явную диспропорцию между возможными направлениями исследований. Континуальный подход, трактующий МЭ композит как гомогенную сплошную среду, наделенную восприимчивостью к внешнему магнитному полю, стрикционным коэффициентом и механически индуцируемой электрической поляризацией, развит и ос-

воен достаточно хорошо. Имеющиеся модели позволяют связать магнитомеханику этой среды с ее поляризацией, если только известен целый ряд констант, определяемых из эксперимента с конкретным материалом. Однако, как это свойственно любому континуальному приближению, объяснить происхождение указанных констант теория не может.

Ответы на подобные вопросы способен дать мезоскопический подход, где макроскопическое поведение композита выводится из анализа взаимодействий типа частица-частица и частица-матрица. Тем самым явно учитывается, что система является совокупностью многих элементарных объектов, существенно отличающихся по своим характеристикам. Именно такой взгляд дает возможность понять, как формируются наблюдаемые свойства изучаемой системы. В настоящее время мезоскопика полимерных МЭ – как всякая наука, имеющая дело с многочастичными взаимодействиями, она существенно опирается на компьютерное моделирование – только начинает развиваться [22]. Поиск результативных способов решения задач этого плана мы начали в работах [23, 24], используя на первых порах некоторые очень сильные упрощения.

Модельная пленка: сосуществование двух МЭ-эффектов различной природы

В работе [25] модель была существенно изменена для придания большего сходства с реальной системой. Ниже кратко представлены результаты решенной там задачи о магнитоэлектрических свойствах композитной пленки, материальные характеристики которой соответствуют дисперсии наночастиц феррита кобальта (CFO) в матрице поливинилиденфторида (PVDF). Сделанный выбор легко объяснить. Как уже было указано, господствующая парадигма считает единственным источником механического напряжения, запускающим МЭ преобразование, магнитострикцию – изменение размеров феррочастиц при намагничивании. Поскольку CFO по величине коэффициента магнитострикции λ далеко превосходит

другие коммерчески доступные ферриты, нано- или микрочастицы CFO используют в качестве магнитной фазы в подавляющем числе реальных композитов. От полимерной матрицы, куда внедряются частицы CFO, требуются, в первую очередь, высокая пьезочувствительность, а во-вторую – хорошая температурная стабильность. Число таких полимеров крайне невелико, и безусловными лидерами этого списка являются PVDF и его сополимеры.

Для приготовления композитной пленки магнитные частицы добавляют в раствор PVDF и тщательно диспергируют, например, ультразвуком. Затем смесь заливают в форму и отверждают, высушивая растворитель. Полученную пленку подвергают полингу и, возможно, деформированию. Это повышает содержание β -фазы, придает пленке остаточную поляризацию и устанавливает в ней направление оси диэлектрической анизотропии.

Приложение постоянного поля H_0 индуцирует – через описанную выше цепочку взаимодействий – появление поперечной (между сторонами пленки) разности потенциалов $\Delta\varphi$. Значение H_0 подбирается так, чтобы крутизна зависимости $\varepsilon(H_0)$, то есть производная $d\varepsilon/dH_0$, была максимальной; это состояние принимается за рабочую точку¹. Такой выбор гарантирует, что электрический отклик $\delta\varphi$ пленки на приложение пробного поля H будет наибольшим. При $H \ll H_0$ этот отклик всегда линеен по H , что позволяет описывать эффективность МЭ преобразования величиной «удельной магнитоэлектрической восприимчивости» $\alpha_M = \delta\varphi/(l \cdot H)$, где l – толщина пленки.

Казалось бы, источник появления $\Delta\varphi$ ясен – это магнитострикция частиц феррита. Однако последовательный анализ показывает, что стрикционный механизм – не единственный источник МЭ эффекта. В самом деле, магнитную фазу композита

составляют однодоменные частицы CFO, а этот феррит обладает высокой магнитной анизотропией. Для последней предполагается одноосная симметрия, направление легкой оси которой задает единичный вектор $\pm n$. Указанная анизотропия эквивалентна наличию внутри частицы магнитного поля H_A , направленного вдоль $\pm n$; в высокоанизотропном феррите H_A составляет несколько килоэрстед. В частице такого феррита магнитный момент μ «привязан» к оси легкого намагничивания достаточно большой энергией $\sim(H_A/\mu n)^2$, так что в отсутствие внешнего поля вектор μ стационарно ориентирован вдоль одного из допустимых направлений оси анизотропии.

Любое внешнее поле H , неколлинеарное μ , создает момент сил, стремящийся повернуть этот вектор в положение $\mu \parallel H$. Однако из-за сильной связи μ с осью легкого намагничивания поворот магнитного момента влечет за собой и поворот частицы как целого. Полимерная матрица, куда встроена частица, оказывает сопротивление этому повороту и вынужденно деформируется. Вследствие этого в композите возникают внутренние механические напряжения, которые, как любые другие, заставляют пьезоэлектрическую матрицу поляризоваться. Однако причина этой поляризации – стремление частиц к механическому повороту – очевидно, никак не связана с их магнитострикцией, то есть с изменением формы. Будем называть такой способ возбуждения МЭ сигнала *магнитоактивным* по аналогии с магнитоактивными эластомерами [26].

Подчеркнем разницу между двумя представленными разновидностями МЭ эффекта – *магнитострикционным* и *магнитоактивным* (его можно назвать также *магнито-ротационным*). Она касается условий измерения магнитоэлектрического коэффициента α_M . Магнитострикционный эффект подразумевает наличие поля смещения H_0 (иначе разность потенциалов будет нулевой) и взаимную параллельность H_0 и пробного

¹ Здесь $\varepsilon(H) = \Delta l/l$ – относительная деформация тела в ответ на H_0 . В рассматриваемом случае линейной стрикции ε всегда пропорциональна коэффициенту λ данного вещества, но зависит и от приложенного поля, при этом $\varepsilon(0) = 0$

поля H . Для наблюдения магнитоактивного эффекта наличие внешнего поля смещения вовсе не является обязательным. При $H_0=0$ эту роль берет на себя поле анизотропии частицы H_A , вдоль которого ориентирован магнитный момент частицы в отсутствие возмущений. Таким образом, максимальный пьезоэффект и, значит, наибольшую восприимчивость α_M следует ожидать в ситуации, когда H направлено перпендикулярно H_A . Иными словами, в отличие от магнитострикционного, магнитоактивный МЭ эффект будет существовать независимо от наличия H_0 .

Как было указано, в настоящее время в литературе по композитным феррит-полимерным пьезоэлектрикам господствует представление, что наблюдаемый МЭ эффект имеет исключительно стрикционную природу. Иными словами, магнитоактивный механизм полностью игнорируется. Это тем более странно, что среди реальных систем можно найти, хотя их пока и не много, примеры именно магнитоактивных пьезокомпозитов. Вероятно, самый интересный из них описан в работе [27] – это дисперсия нанопластинок ферроксигита ($\delta\text{-Fe}_3\text{O}(\text{OH})$) в PVDF-TrFE. Хотя этот гидроксид железа относительно слабомагнитен, он замечателен тем, что обладает практически нулевой магнитострикцией. Тем не менее, МЭ эффект в этой системе был достоверно зарегистрирован, что доказывает возможность магнитоактивного пути магнитоэлектрического преобразования даже при полном «выключении» стандартного механизма. Резонно предположить, что указанный вклад присутствовал также и в результатах измерений МЭ эффекта на PVDF композитах, наполненных другими анизометричными частицами: нанопластинками феррита бария [28, 29] и гидроксида $\text{Co}(\text{II})\text{Fe}(\text{III})\text{-O}(\text{OH})$ [30], а также металлическими нанопроводами [31].

Совместное действие МЭ-эффектов: качественное рассмотрение

Сразу после признания факта сосуществования в композите двух различных по своим первичным причинам источников

внутренних напряжений возникает вопрос: при каких условиях эти вклады усиливают, а при каких – ослабляют друг друга. Для принципиального ответа на него рассмотрим в двумерной постановке частицу, помещенную в квадратную область упругого массива, одна из сторон которого закреплена. Магнитный момент частицы μ находится под действием внутреннего поля одноосной анизотропии H_A , направление которого задается единичным вектором n ; в отсутствие внешнего поля $\mu \parallel n$. Внешнее поле H накладывается перпендикулярно μ , тем самым создавая, наряду со стрикционной деформацией частицы, еще и момент сил ($\mu \times H$), стремящийся повернуть эту частицу как целое к направлению H .

На рис. 3 показаны найденные по расчетной процедуре, детали которой можно найти в исследовании [24], распределения касательной компоненты σ_{xz} тензора напряжений для двух вариантов взаимной ориентации магнитного момента μ частицы и приложенного поля H . Расчет выполнен при числовых значениях материальных параметров типичных для CFO и PVDF (в том числе, константа магнитострикции считается отрицательной), однако для наглядности полученные значения деформации увеличены на несколько порядков. Благодаря этому хорошо видно, как отражаются рассматриваемые эффекты на форме частиц и форме образца в целом.

Как следует из рисунков, в обеих ситуациях действие магнитострикции одинаково: частица изменяет свою форму со сферической на продолговатую, при этом главная ось нового контура всегда направлена под заметным углом к направлению возмущающего поля. Это объясняется тем, что расчет выполнялся в приближении $H \ll H_A$, когда главную роль играют сдвиговые компоненты тензора напряжений. Магнитоактивный (магниторотационный) эффект не влияет на форму частицы, но стремится установить магнитный момент, а с ним и ось частицы, вдоль направления поля. Важно, однако, что момент магнитных сил меняет знак в зависимости от относительной ориентации

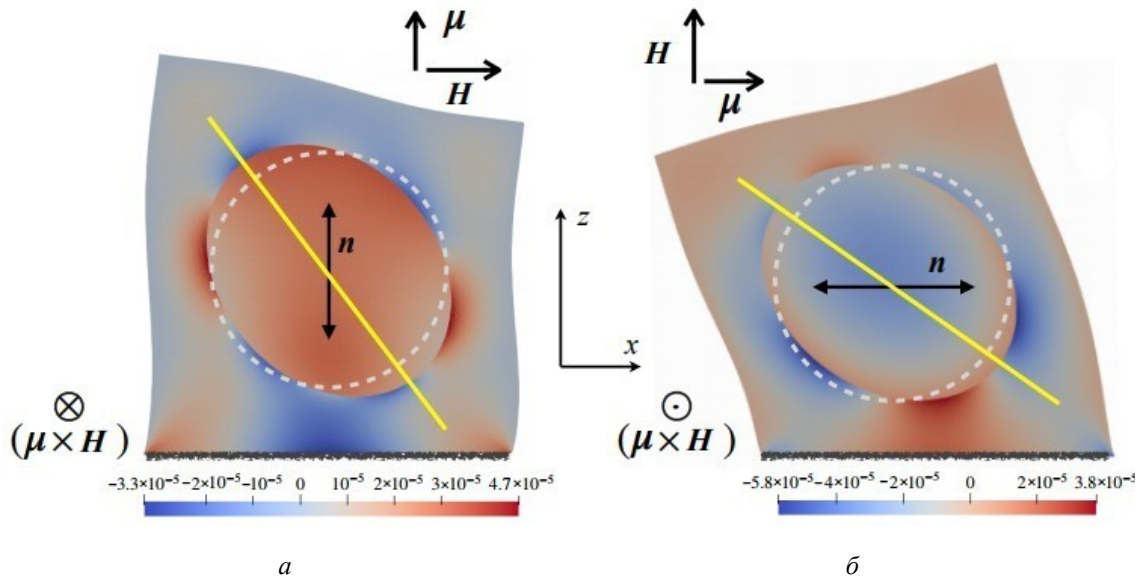


Рис. 3. Квадратная ячейка, содержащая однодомную феррочастицу, находящуюся под одновременным действием магнестрикционного и магнитоактивного (ротационного) эффектов; жёлтые линии отмечают положение длинной оси стрикционно-деформированной частицы. Панели а и б отличаются относительным положением векторов μ и H

векторов μ и H . (Уточним разницу: хотя указанные векторы в обоих случаях перпендикулярны друг другу, воображаемые повороты, которые могли бы их совместить, имеют противоположные знаки.)

Таким образом, хотя рис. 2 никак нельзя рассматривать как буквальное отражение реальной ситуации – стрикционные деформации, в действительности, имеют очень малую величину – он устанавливает принципиальный факт: в зависимости от ориентации характеристических векторов магнестрикционный и магнитоактивный (магниторотационный) эффекты либо противодействуют друг другу (рис. 3, а), либо действуют синергично (рис. 3, б).

**Совместное действие МЭ-эффектов:
количественные результаты**

Полное решение модельной задачи в трехмерной постановке представлено в работе [24]. Там методом компьютерного моделирования рассмотрена бесконечная пленка композита, одна поверхность которой закреплена на твердой подложке. Применяется подход RVE (Representing Volume Element), в нем пленка представляется бесконечным в двух направлениях однослойным массивом одинаковых представительных ячеек. Каждая ячейка имеет форму ку-

ба, в центре которого находится феррочастица, несущая магнитный момент μ постоянной величины. Одноосная магнитная анизотропия связывает направления n и μ внутри частицы. Благодаря этому, момент магнитных сил, создаваемый внешним полем H и непосредственно воздействующий только на μ , передается оси анизотропии n , а значит – в виде механического момента сил – телу частицы.

Размещение в каждой представительной ячейке только одной частицы в постановке RVE означает, что оси анизотропии всех частиц в пленке ориентированы одинаково. Такая ориентационная когерентность не является, однако, чисто модельной. Придать единое направление осям анизотропии частиц можно, высушивая пленку в сильном магнитном поле; отверждение закрепит созданную упорядоченность.

Частица в ячейке полностью окружена упругой сплошной средой (матрицей), свойства которой – плотность, модули упругости, коэффициент Пуассона, низкочастотная диэлектрическая проницаемость, тензор пьезомодулей – соответствуют PVDF, прошедшему процедуру поляризации. Установленное направление поляризации анизотропии матрицы зада-

ется единичным вектором ν . Предполагается, что на границах раздела феррочастица-матрица имеются полный контакт и неразрывное сцепление.

Поля – магнитное, электрическое и механических напряжений – соседних ячеек связаны между собой посредством периодических граничных условий. Таким образом, расчет отклика модельной пленки на внешнее магнитное поле соответствует решению связанной системы уравнений Максвелла и теории упругости, причем последняя используется в полной форме, то есть с учетом конечности деформаций. К этой системе добавлены уравнения состояния, описывающие: (i) магнитную восприимчивость модельной частицы CFO (модель Стонера-Вольфарта) и (ii) пьезоэлектрический отклик матрицы PVDF на создаваемые механические напряжения.

В статье [24] рассмотрены два варианта представительной ячейки, они отличаются направлениями магнитного момента сил, то есть знаком магнитоактивного (магниторотационного) МЭ эффекта. Соответствующие им конфигурации векторов, показаны на рис. 4 и аналогичны тем, что изображены на двумерных схемах рис. 3, иллюстрирующих результаты качественного анализа в разделе 6. Принципиальная разница заключается, однако, в

том, что сейчас решается трехмерная задача, и поэтому рис. 4, а, б – это сечения плоскостью xOz середины кубической ячейки, в которую заключена сферическая частица. Как будет видно ниже, важным конфигурационным параметром решения является направление вектора поляризационной анизотропии ν ; в плоскости рис. 4 его задает угол ϑ .

После того, как взаимные направления векторов \mathbf{n} , \mathbf{H} и ν в ячейке заданы, на первый план выходит задача механики. Действительно, ведь именно механические напряжения управляют МЭ преобразованием – связывают магнитное воздействие (причина) и электризацию (следствие). Таким образом, расчет тензора напряжений σ_{ik} в RVE ячейке данной конфигурации – а значит, во всей пленке с такой структурой – фактически определяет конечный результат.

Пространственное распределение нормальных и сдвиговых напряжений в ячейке не зависит от направления ориентации оси ν в матрице. Для нахождения координатной зависимости $\sigma_{ik}(\mathbf{r})$ описанная выше связанная система уравнений решается методом конечных элементов при фиксированном \mathbf{n} и для каждого последовательного значения \mathbf{H} . В итоге можно определить зависимость $\sigma_{ik}(\mathbf{H})$ в каждой точке ячейки.

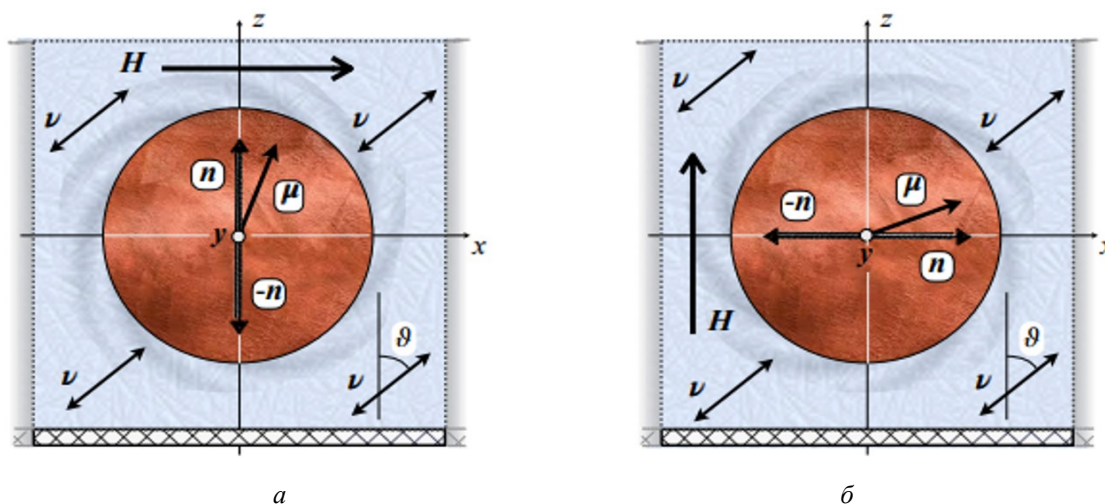


Рис. 4. Взаимное расположение характеристических векторов в RVE ячейках вариантов (а) и (б), их нижние грани закреплены на твёрдой подложке. Векторы магнитного момента μ показаны отклонёнными от равновесных положений в результате воздействия поля \mathbf{H} ; это виртуальные отклонения, их единственная роль – обозначить направление, в котором стремится повернуться частица как целое

Пример расчета распределений некоторых компонент тензора σ_{ik} в центральном сечении ячейки приведены на рис. 5. Поскольку, в отличие от рис. 3, здесь не использован «коэффициент усиления», подчеркивающий деформации частицы, визуально контур частицы кажется неизменным. Однако неоднородное распределение напряжений в ней – оно очевидно на всех кадрах рис. 3 – показывает, что такие деформации имеют место, хотя они и малы из-за высокого значения модуля Юнга CFO.

Напряженное состояние ячейки, подобное тому, что показано на рис. 5, может приводить к существенно различным распределениям электрического потенциала из-за того, что пьезоэлектрическая восприимчивость матрицы, см. раздел 1, является тензором. Для PVDF число независимых компонент тензора \hat{y} (или матрицы \hat{d}) равно трем; из них две определяют реакцию полимера на нормальные напряжения, а одна – на сдвиговые; в единицах СГС они суть $d_{31}=5 \cdot 10^{-7}$, $d_{33}=-10^{-6}$, $d_{15}=-7 \cdot 10^{-7}$. Поэтому в зависимости от того, как направлена ось поляризационной анизотропии ν относительно главных осей тензора σ_{ik} , будет меняться и электрический отклик пленки, измеряемый по поперечной разности потенциалов $\Delta\varphi$ возникающей на ней.

Зависимости $\Delta\varphi(\vartheta)$, полученные описанным выше способом для модельной

пленки CFO-PVDF приведены на рис. 6 (для конфигурации 4, а) и рис. 7 (для конфигурации 4, б). На каждом рисунке две кривые. Одна показывает суммарный магнитоэлектрический эффект, объединяющий магнитострикционный и магнитоактивный вклады. Другая соответствует только магнитоактивному вкладу, при ее расчете магнитострикционный механизм был полностью выключен: коэффициент λ взят тождественно равным нулю.

Графики рис. 6 и 7 указывают на то, что экстремумы обоих эффектов в обеих конфигурациях расположены при ориентации диэлектрической оси поблизости от $\vartheta=45^\circ$. Этот факт связан, скорее всего, с тем, что в приближении линейной восприимчивости (условие $H < H_A$), использованном в источнике [24], главную роль играют сдвиговые компоненты тензора напряжений. Однако исчерпывающее объяснение появится лишь после того, как будет закончено моделирование МЭ эффекта при намагничивании ансамбля частиц феррита полем произвольной величины.

Графики рис. 6, 7 полностью подтверждают выводы качественного анализа из раздела 6. В первом случае магнитострикционный и магнитоактивный эффекты действуют «навстречу» один другому. В самом деле, нижняя кривая на рис. 6 практически целиком лежит в отрицательной области, так что суммарный МЭ эффект в

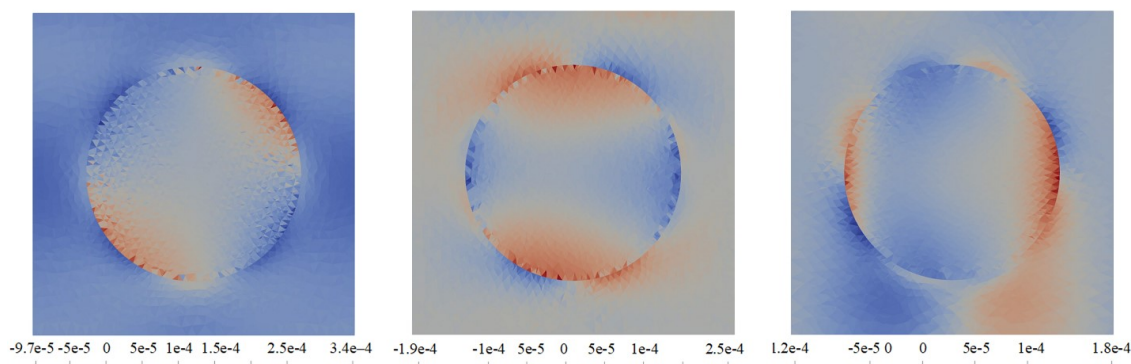


Рис. 5. Пример полного расчёта состояния RVE ячейки. Цветовые карты распределения компонент тензора напряжений в сечении плоскостью xOz ячейки рис. 4, а; слева направо: σ_{xz} , σ_{xx} , σ_{zz} . Значения компонент σ_{ik} приведены в безразмерных единицах, поэтому важны переходы цвета. Результаты получены в поле $H=kЭ$ для ячейки, имеющей следующие размерные параметры, по CFO: диаметр частицы 15 нм, коэффициент магнитострикции $\lambda = -200$ ppm, модуль Юнга 50 ГПа; по PVDF: модуль Юнга 2 ГПа

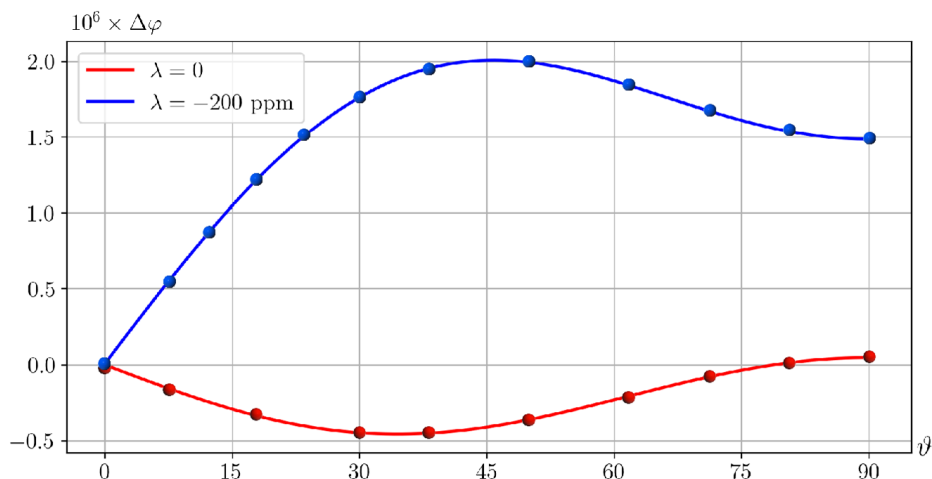


Рис. 6. Зависимость разности электрических потенциалов между сторонами модельной плёнки CFO-PVDF, ячейка которой имеет конфигурацию, показанную на рис. 4, а; приложенное поле $H=kЭ$

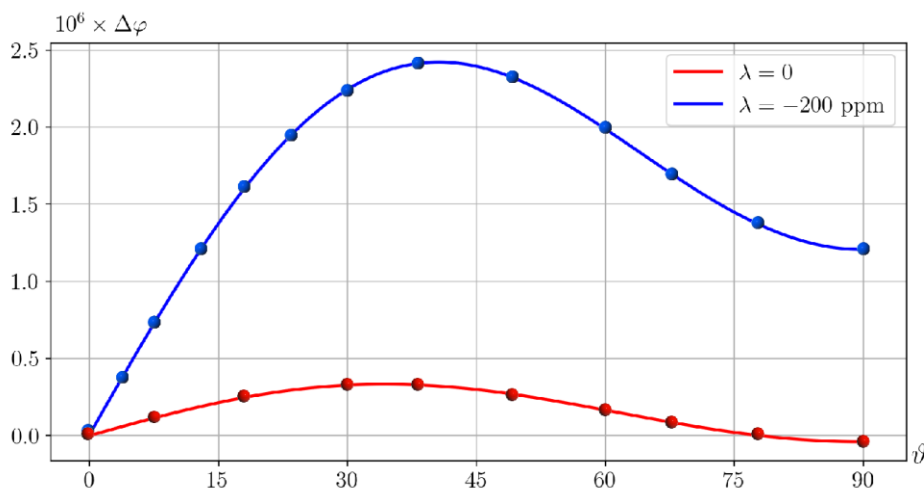


Рис. 7. Зависимость разности электрических потенциалов между сторонами модельной плёнки CFO-PVDF, ячейка которой имеет конфигурацию, показанную на рис. 4, б; приложенное поле $H=kЭ$

максимуме составляет примерно 2.0 в единицах графика. На рис. 7 видно, что оба эффекта «помогают» друг другу: нижняя кривая почти всюду имеет положительные значения, а суммарный МЭ эффект составляет в максимуме около 2.5.

Сопоставление графиков показывает также, что оценивать магнитоактивный (магниторотационный) эффект просто как половину разности между максимальными значениями кривых полного эффекта неверно. В самом деле, такая оценка дает ≈ 0.25 , в то время как парциальные графики, соответствующие условию $\lambda=0$, дают результат (по модулю) $\sim 0.4 \div 0.5$. Дело, ко-

нечно, в том, что конфигурации рис. 6, 7 не полностью эквивалентны: на них по-разному влияет направленность поля H относительно подложки, на которой закреплена пленка.

Обсуждение результатов и перспективы

Задача о магнитоэлектрическом эффекте в полимерном композитном мультiferроике достаточно сложна. Прежде всего из-за своей мультифизической сущности, назовем это так, заимствуя термин у известного программного пакета. Действительно, для понимания МЭ эффекта требу-

ется связать между собой физику магнитных полей и ферромагнетиков, физику электрических полей и пьезоэлектриков и механику деформируемых тел. Причем все элементы этой триады в равной степени важны и существенны.

Сложность обусловлена и композитным составом пленки, что подразумевает зависимость эффекта от большого набора материальных констант ее ингредиентов. Кроме этого, несмотря на то, что геометрия образца в целом задана, число конфигурационных степеней свободы – направления полей и осей анизотропии – которые можно варьировать, формально остается бесконечным. Но оборотной стороной этой сложности является и множество возможностей в выборе конкретных задач, решение которых может вылиться в разработку новых полезных вариантов МЭ преобразователей самого разнообразного назначения – от энергетики до наномедицины.

В этой связи приведем диаграмму из обзора [32], см. рис. 8. На ней показана динамика числа работ по магнитоэлектрикам и устройствам на их основе. Последние данные относятся к 2020 г. и, скорее всего, неполны, тенденция вряд ли поменялась. Знакомясь с этой статистикой, следует учитывать, что в общий

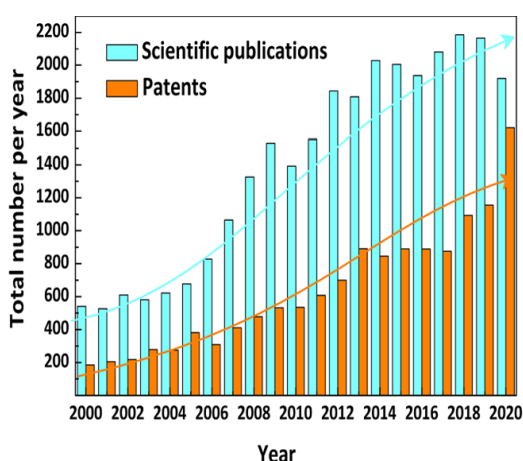


Рис. 8. Инфографика заимствована из работ [32]. Диаграмма показывает годовую динамику публикаций (статей и патентов), содержащих слова *magnetoelectric*, *magneto-electric* и *multiferroic*

подсчет попало, конечно, значительное количество публикаций, где рассматриваются твердотельные системы. Однако даже выборочный анализ (по ключевым словам) статей, вышедших после 2020 г., показывает, что внутри этого растущего в целом множества происходит также и увеличение относительной доли исследований и применений, относящихся к полимерным композитам.

Из всей массы интересных задач, которыми так богата физика МЭ композитов, выберем для обсуждения одну, постановку которой легко усмотреть, осмысливая представленные выше результаты. В сделанной работе был подробно рассмотрен пример классического современного МЭ преобразователя малой мощности – композитной пленки состава CFO-PVDF. Как оказалось, доля магнитоактивного (магниторотационного) эффекта, который прежде при характеристике таких систем вообще не принимался во внимание, измеряется десятками процентов.

Это заметный вклад, но отнюдь не определяющий. Из графиков рис. 6, 7 очевидно, что главную роль в генерации $\Delta\varphi$ всегда играет магнитострикционный компонента эффекта. Тем самым еще раз подтверждена правильность подхода конструкторов преобразователей этого типа, считающих ключевым элементом стратегии использование феррочастиц из материала с как можно более высокой константой магнитострикции. Именно поэтому из ферритов выбирается CFO, а из проводящих ферромагнетиков – Терфенол-D.

Нисколько не отрицая успех стандартного подхода, попытаемся выйти за его рамки, поставив вопрос о том, могут ли МЭ эффекты поменяться ролями так, чтобы главным механизмом преобразования стал магнитоактивный, а не магнитострикционный. Ответ на этот вопрос дает простая оценка, предложенная в работе [24]. Сопоставление вращающего момента, с которым внешнее поле, действуя на магнитный момент частицы,

стремится повернуть ее как целое, и эквивалента такого момента, созданного магнитоупругостью, приводит к критерию в форме

$$\xi \sim M_S H_A / 2 |\lambda_S| E_p; \quad (1)$$

Здесь M_S – намагниченность насыщения феррита, H_A – его внутреннее поле анизотропии, λ_S – константа магнитоупругости феррита в насыщении, E_p – модуль Юнга полимерной матрицы. Для рассмотренной системы CFO-PVDF подстановка характерных значений материальных параметров, действительно, дает для относительной доли магнитоупругого эффекта $\xi \sim 0.2$, в хорошем соответствии с результатами детального расчета, см. графики рис. 6, 7.

Согласно формуле (1), магнитоупругая компонента будет играть преобладающую роль, если окажется выполненным условие $\xi > 1$. Для его реализации нужен композит с не слишком жесткой матрицей, магнитный наполнитель которого обладает высокой магнитной анизотропией и малой константой магнитоупругости. Из литературы можно почерпнуть, что роль матрицы может сыграть полимерная смесь с 70% содержанием PVDF, которая имеет модуль Юнга ~ 700 МПа [33]. В качестве наполнителя в равной мере пригодны ферриты бария и стронция. Они обладают достаточно высокой намагниченностью насыщения, одноосной анизотропией, поле H_A в них составляет порядка 7 кЭ, а константы магнитоупругости обоих ферритов очень близки – 9–13 ppm [4, 34] – что, как минимум, на порядок ниже, чем у CFO. Подстановка этих значений в формулу (1) дает $\xi \sim 20$, то есть двадцатикратное превышение магнитоупругого эффекта над магнитоупругим. Даже если считать эту оценку завышенной, она определенно указывает на возможность создать МЭ преобразователь неупругого типа.

Выводы

Сведения и примеры, представленные в разделах 2–8, демонстрируют существенную роль магнитоупругого

(или, что может быть, точнее – магнитоупругого) механизма магнитоупругого эффекта в полимерных композитах. Высокодисперсный феррит кобальта, используемый в стандартном материале типа CFO-PVDF в качестве упругого наполнителя, одновременно придает этому материалу и способность к магнитоупругому поведению. Хотя главный вклад, бесспорно, дает упругость, даже здесь роль магнитоупругого эффекта отнюдь не исчезающе мала. Альтернативный выбор ингредиентов композита может полностью поменять ситуацию, и тогда ведущая роль перейдет к магнитоупругому эффекту.

В то же время, приведенные соображения ни в коем случае нельзя считать исчерпывающим доказательством преимуществ магнитоупругого принципа МЭ преобразования в сравнении с магнитоупругим, тем более – в практическом отношении. Вполне возможно, что пьезопленки, работающие исключительно на магнитоупругом эффекте, навсегда останутся предметом чисто научного интереса. Однако, с нашей точки зрения, выполненный анализ соотношения вкладов в МЭ эффект на стандартной CFO-PVDF пленке и оценочное сравнение с альтернативным вариантом – это серьезные аргументы в пользу того, что при разработке пленочных магнитоупругих устройств нужно обязательно учитывать оба механизма пьезоэффекта и оптимизировать их в сочетании, а не по отдельности. Отметим в заключение, что обсуждаемые результаты и выводы, которые на них основаны, не могли быть получены иначе, как путем мезоскопического моделирования МЭ композитов в рамках мультифизического подхода.

Авторы благодарят
В.В. Родионову, А.А. Игнатову и П.А. Ершова,
сотрудников НОЦ «Умные материалы
и биомедицинские приложения»
БФУ им. И. Канта, за полезные обсуждения.

Библиографический список

1. *van Suchtelen J.* Product Properties: A new application of composite materials // Phillips Research Reports. – 1972. – Vol. 27. – P. 28–37.
2. *van den Boomgaard J., van Run A.M.J.G., van Suchtelen J.* Magnetolectricity in piezoelectric-magnetostrictive composites // Ferroelectrics. – 1975. – Vol. 10. – P. 295–298.
3. *Joule J.P.* On the effects of magnetism upon the dimensions of iron and steel bars // London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science. Series 3. – 1847. – Vol. 30. – P. 76–87.
4. *Белов К.П.* Магнитострикционные явления и их технические приложения. – М.: Наука, ГИФМЛ. 1987.
5. *Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.* Электродинамика сплошных сред. – М.: Наука, 1982.
6. *Curie J., Curie P.* Développement, par pression, de l'électricité polaire dans les cristaux hémihédres à faces inclinées // Bulletin de Minéralogie. – 1880. – Vol. 3–4. – P. 90–93.
7. *Lovinger A.J.* Recent developments in the structure, properties, and applications of ferroelectric polymers // Japanese Journal of Applied Physics. – 1985. – Vol. 24. – Suppl. 2. – P. 18–22.
8. *Zhao X.-Z., Bharti V., Zhang Q.M., Romotowski T., Tito F., Ting R.* Electromechanical properties of electrostrictive poly(vinylidene fluoride–trifluoroethylene) copolymer // Applied Physics Letters. – 1998. – Vol. 73. – P. 2054–2056.
9. *Goen P.* Introduction to Piezoelectric Materials and Components. Apeldoorn: Stichting Applied Piezo, 2018.
10. *Nan C.-W., Bichurin M.I., Dong S., Viehlan D., Srinivasan G.* Multiferroic magnetolectric composites: Historical perspective, status, and future directions // Journal of Applied Physics. – 2008. – Vol. 103. – P. 031101.
11. *Jiang J., Liu S., Feng L., Zhao D.* A review of piezoelectric vibration energy harvesting with magnetic coupling based on different structural characteristics // Micromachines. – 2021. – Vol. 12. – P. 436.
12. *Kopyl S., Surmenev R., Surmeneva M., Fetisov Y., Kholkin A.* Magnetolectric effect: principles and applications in biology and medicine – A review // Materials Today. – 2021. – Vol. 12. – P. 100149.
13. *Zhang J., Chen X., Wang X., Fang C., Weng G.J.* Magnetic, mechanical, electrical properties and coupling effects of particle reinforced piezoelectric polymer matrix composites // Composite Structures. – 2023. – Vol. 304. – P. 116450.
14. *Martins P., Kolen'ko Yu.V., Rivas J., Lanceros-Méndez S.* Tailored magnetic and magnetolectric responses of polymer-based composites // ACS Applied Materials and Interfaces. – 2015. – Vol. 7. – P. 15017–15022.
15. *Leung C.M., Li J., Viehland D., Zhuang X.* A review on applications of magnetolectric composites: from heterostructural uncooled magnetic sensors, Energy harvesters to highly efficient power converters // Journal of Physics D: Applied Physics. 2018. – Vol. 51. – P. 263002.
16. *Tang B., Zhuang J., Wang L., Zhang B., Lin S., Jia F., Dong L., Wang Q., Cheng K., Weng W.-J.* Harnessing cell dynamic responses on magnetolectric nanocomposite films to promote osteogenic differentiation // ACS Applied Materials and Interfaces. – 2018. – Vol. 10. – P. 7848–7851.
17. *Mushtaq F., Torlakcik H., Vallmajo-Martin Q., Siringil E.C., Zhang J., Röhrig C., Shen Y., Yu Y., Chen X.-Z., Müller R., Nelson B.J., Pané S.* Magnetolectric 3D scaffolds for enhanced bone cell proliferation // Applied Materials Today. – 2019. – Vol. 16. – P. 290–300.
18. *Ferson N.D., Uhl A.M., Andrew J.S.* Piezoelectric and magnetolectric scaffolds for tissue regeneration and biomedicine: A review // IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics and Frequency Control. – 2020. – Vol. 68. – P. 229–241.
19. *Costa C.M., Cardoso V.F., Martins P., Correia D.M., Gonçalves R., Costa P., Correia V., Ribeiro C., Fernandes M.M., Martins P.M., Lanceros-Méndez S.* Smart and multifunctional materials based on electroactive poly(vinylidene fluoride): recent advances and opportunities in sensors, actuators, energy, environmental, and biomedical applications // Chemical Reviews. – 2023. – Vol. 123. – P. 11392–11437.
20. *Guduru R., Liang P., Hong J., Rodzinski A., Hadjikhani A., Horstmyer J., Levister E., Khizroev S.* Magnetolectric 'spin' on stimulating the brain // Nanomedicine. – 2015 – Vol. 10. – P. 2051–2061.
21. *Singer A., Dutta S., Lewis E., Chen Z., Chen J.C., Verma N., Avants B., Feldman A.K., O'Malley J., Beierlein M., Kemere C., Robinson J.T.* Magnetolectric materials for miniature, wireless neural stimulation at therapeutic frequencies // Neron. – 2020. – Vol. 107. – P. 631–643.
22. *Chen X., Zhang J., Gao Y., Weng G.J.* Correlation between meso-structures and magnetolectric properties in 0-3 magnetolectric composites // International Journal of Mechanical Sciences. – 2024. – Vol. 262. – P. 108746.
23. *Столбов О.В., Райхер Ю.Л.* Моделирование пьезоэффекта в полимерной плёнке, наполненной дисперсным пьезоэлектриком // Вычислительная механика сплошных сред. – 2023. – Т. 16. – С. 517–527.

24. Stolbov O.V., Ignatov A.A., Rodionova V.V., Raikher Yu.L. Modelling the effect of particle arrangement on the magnetoelectric response of a polymer multiferroic film // *Soft Matter*. – 2023. – Vol. 19. – P. 4029–4040.
25. Stolbov O.V., Raikher Yu.L. Magnetostrictive and magnetoactive effects in piezoelectric polymer composites // *Nanomaterials*. – 2024. – Vol. 14. – P. 31.
26. Farshad M., Benine A. Magnetoactive elastomer composites // *Polymer Testing*. – 2004. – Vol. 23. – P. 347–353.
27. Martins P., Larrea A., Gonçalves R., Botelho G., Ramana E.V., Mendiratta S.K., Sebastian V., Lanceros-Méndez S. Novel anisotropic magnetoelectric effect on #-FeO(OH)/P(VDF-TrFE) multiferroic composites // *ACS Applied Materials and Interfaces*. – 2015. – Vol. 7. – P. 11224–11229.
28. Gutiérrez J., Martins P., Gonçalves R., Sencadas V., Lasheras A., Lanceros-Méndez S., Barandiar J.M. Synthesis, physical and magnetic properties of BaFe12O19/P(VDF-TrFE) multifunctional composites // *European Polymer Journal*. – 2015. – Vol. 69. – P. 224–231.
29. Anithakumari P., Mandal B.P., Abdelhamid E., Naik R., Tyagi A.K. Enhancement of dielectric, ferroelectric and magneto-dielectric properties in PVDF-BaFe12O19 composites // *RSC Advances*. – 2016. – Vol. 6. – P. 16073–16080.
30. Gonçalves R., Larrea A., Zheng T., Higgins M.J., Sebastian V., Lanceros-Méndez S., Martins P. Synthesis of highly magnetostrictive nanostructures and their application in a polymer-based magnetoelectric sensing device // *European Polymer Journal*. – 2016. – Vol. 84. – P. 685–692.
31. Alnassar M.Y., Ivanov Yu.P., Kosel J. Flexible magnetoelectric nanocomposites with tunable properties // *Advanced Electronic Materials*. – 2016. – Vol. 2. – P. 1600081.
32. Liang X., Matyushov A., Hayes P., Schell V., Dong C., Chen H., He Y., Will-Cole A., Quandt E., Martins P., McCord J., Medarde M., Lanceros-Méndez S., van Dijken S., Sun N.X., Sort J. Roadmap on magnetoelectric materials and devices // *IEEE Transactions on Magnetics*. – 2021. – Vol. 57. – P. 400157.
33. Seraji S.M., Guo Q. Polymorphism and crystallization in poly(vinylidene fluoride)/poly(ϵ -caprolactone)-block- poly(dimethylsiloxane)-block- poly(ϵ -caprolactone) blends // *Polymers International*. – 2020. – V. 69. – P. 173–183.
34. Licci F., Rinaldi S. Magnetostriction of some hexagonal ferrites // *Journal of Applied Physics*. – 1981. – Vol. 52. – P. 2442–2443.

NON-FARADAY MAGNETOELECTRICITY IN THE CONTEXT OF MESOMECHANICS

Stolbov O.V., Raikher Yu.L.

Institute of Continuous Media Mechanics UB RAS

For citation:

Stolbov O.V., Raikher Yu.L. Non-faraday magnetoelectricity in the context of mesomechanics // *Perm Federal Research Center Journal*. – 2024. – № 1. – P. 15–32. <https://doi.org/10.7242/2658-705X/2024.1.2>

The paper outlines the physical basis of magnetoelectric conversion by means of the piezoelectric effect. The whole class of materials capable of such conversion is termed as *multiferroics*. An important group of those make composite media in which the ferromagnetic (or ferrimagnetic) and piezoelectric components dwell in close contact. The magnetic field, acting on the ferromagnet arises internal mechanical stresses via it, which are perceived by the other phase of the composite and launches the piezoelectric effect in it, i.e. makes the sample a source of potential difference. Whereas the ferromagnetic phase is always a solid substance, the piezophase can be not only a solid but also a polymer, and this expands considerably the application prospects of such convertors. Fundamental analysis shows that in a polymeric composite, ferromagnet particles under the action of an external field excite the piezoeffect in two ways simultaneously: through magnetostriction (change of the particle shape) and through a mechanical displacement of the particle body. Although these two methods are, in principle, independent, in a ferrite-polymer composite they always coexist, and under a given set of conditions their joint action might either enhance or reduce the conversion efficiency. This general conclusion is illustrated by the results of numerical modelling of the magnetoelectric

effect in a composite film whose content mimics one of the currently best known polymer multiferroics: the dispersion of cobalt ferrite particles in a matrix of polyvinylidene fluoride (CFO-PVDF).

Keywords: polymer multiferroics, magnetoelectric conversion, magnetostriction, piezoeffect, polymer piezocomposite films.

Сведения об авторах

Столбов Олег Валерьевич, кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник, Институт механики сплошных сред УрО РАН – филиал Пермского федерального исследовательского центра УрО РАН («ИМСС УрО РАН»), 614013, г. Пермь, ул. Академика Королева, 1, старший научный сотрудник, ФГАОУ ВО «Балтийский федеральный университет имени Иммануила Канта», 236041, г. Калининград, ул. А. Невского, 14; e-mail: sov@icmm.ru

Райхер Юрий Львович, доктор физико-математических наук, профессор, главный научный сотрудник, «ИМСС УрО РАН», старший научный сотрудник, ФГАОУ ВО «Балтийский федеральный университет имени Иммануила Канта»; e-mail: raikher@icmm.ru

Материал поступил в редакцию 19.03.2024 г.