

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

имени М.В. ЛОМОНОСОВА

На правах рукописи

Колесникова Валерия Григорьевна

**Исследование магнитных взаимодействий в гибких композитных
системах с нано- и микроразмерными ферромагнетиками**

1.3.12 Физика магнитных явлений

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Москва - 2025

Диссертация подготовлена в Образовательно-научном кластере «Институт высоких технологий» Балтийского федерального университета имени Иммануила Канта

Научный руководитель **Родионова Валерия Викторовна** - кандидат физико-математических наук

Официальные оппоненты **Елфимова Екатерина Александровна** - доктор физико-математических наук, доцент, Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, Институт естественных наук и математики, кафедра теоретической и математической физики, заведующий кафедрой

Ховайло Владимир Васильевич - доктор физико-математических наук, доцент, Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС», Институт новых материалов, кафедра функциональных наносистем и высокотемпературных материалов, профессор

Семенова Елена Михайловна - кандидат физико-математических наук, доцент, Тверской государственный университет, физико-технический факультет, кафедра физики конденсированного состояния, заместитель декана по учебной работе, доцент

Защита диссертации состоится **«2» октября 2025 г. в 17 часов 30 минут** на заседании диссертационного совета МГУ.013.5 Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова по адресу: 119991, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 8, криогенный корпус, конференц зал.

E-mail: perov@magn.ru

С диссертацией можно ознакомиться в отделе диссертаций научной библиотеки МГУ имени М.В. Ломоносова (Ломоносовский просп., д. 27) и на портале: <https://dissovet.msu.ru/dissertation/3475>

Автореферат разослан «___» _____ 2025 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
кандидат физико-математических наук

Т.Б. Шапаева

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Современные вызовы в области развития технологических решений для улучшения качества жизни человека, включающие разработку новых материалов и наиболее эффективное использование их свойств, требуют постоянного совершенствования методик изготовления прикладных систем, глубокого анализа их свойств и возможности создания материалов с заданными свойствами. Магнитные материалы и композиты на их основе, обладающие заданными и управляемыми магнитными свойствами, занимают лидирующие позиции при использовании их в устройствах, разрабатываемых в областях создания интеллектуальных логических систем и устройств, датчиков различных физических, химических и биологических сигналов, улучшенных элементов памяти, преобразователей энергии и устройств для биомедицинских приложений.

Так, например, перспективными магнитномягкими материалами, имеющими быстрый отклик на изменение внешнего магнитного поля и обладающими свойством магнитострикции, являются ферромагнитные аморфные микропровода в стеклянной оболочке, изготовленные методом Улитовского-Тейлора. Такие провода, как самостоятельный материал, обладают уникальными магнитномягкими свойствами и находят применение в различных сферах жизни сегодня [1, 2]. За счёт того, что микропровода обладают ярко выраженными анизотропными свойствами, они перспективны для использования в качестве ферромагнитного наполнителя в мультиферроидном композите на основе полимера, причем магнитная мягкость микропроводов обеспечивает возможность преобразовывать магнитную энергию слабых переменных магнитных полей в полезный электрический сигнал.

В настоящее время, развитие методов создания и управления свойствами мультиферроидных композитов на основе полимеров является перспективным направлением [3, 4]. Одним из ключевых аспектов является понимание механизмов взаимодействия между магнитной и пьезоэлектрической фазами, которое позволяет регулировать свойства композитов на микро- и наноуровне [5]. Выбор типа матрицы обусловлен рядом требований к её свойствам: легкость, простота в обработке, гибкость и износостойкость. В последнее время пьезоэлектрическая керамика заменяется на пьезоэлектрические гибкие полимеры, такие как поливинилиденфторид (ПВДФ, PVDF) и его сополимеры [6], которые не только обладают перечисленными выше свойствами, но также являются дешевым экологически чистым и биосовместимым материалом [7]. Для получения заданных магнитоэлектрических свойств могут быть выбраны различные комбинации материалов, такие как частицы в матрице, провода в матрице или анизотропные слоистые структуры [5], в которых усилены связи между ферромагнитной и

сегнетоэлектрической фазы в композите. Для композитов на основе полимеров с нано- и микрочастицами ключевым механизмом возникновения магнитоэлектрического эффекта является образование электрического отклика в пьезоэлектрическом слое за счет механических напряжений, вызванных вращением и смещением частиц.

Исследования мультиферроидных композитов перспективны, поскольку открывают новые возможности для создания материалов с уникальными свойствами. Современные исследования направлены на установление механизмов взаимодействия фаз, оптимизацию состава и методов синтеза композитов, что позволит создавать материалы с прецизионно контролируемыми характеристиками для различных приложений. По этой причине, несмотря на достаточно глубокую **разработанность темы**, задача исследования магнитных свойств систем ферромагнитных микропроводов, систем нано- и микрочастиц и композитов на их основе, задача фундаментального исследования механизмов магнитных взаимодействий ферромагнитных фаз композитных систем и задача установления способов усиления связи между ферромагнитной и пьезоэлектрической компонентами для мультиферроидных композитных материалов на основе полимеров с целью дальнейшего управления прямым и обратным магнитоэлектрическим эффектом, являются **актуальными**.

Цель и задачи исследования

Цель диссертационной работы заключалась в исследовании магнитных межфазных взаимодействий в гибких композитных системах с нано- и микроразмерными ферромагнетиками, установлении механизмов усиления взаимодействий с использованием методов FORC (First Order Reversal Curve)-анализа и анализа кривых IRM (Isothermal Remanent Magnetization) и DCD (Direct Current Demagnetization).

Для достижения поставленной цели были решены следующие задачи:

1) экспериментальные исследования магнитостатического взаимодействия бистабильных микропроводов, включающие анализ устойчивости бистабильности микропровода при перемагничивании в переменном магнитном поле и проведение FORC-анализа микропроводов при постоянной низкой частоте перемагничивающего поля с определением вклада концевых эффектов в микропроводах на величины полей перемагничивания;

2) исследования структурных и магнитных особенностей двухфазных микропроводов с асимметричной внешней оболочкой, включая исследование магнотриксционного изгиба данной системы и сопоставление результатов с данными аналитических и численных расчетов;

3) экспериментальное исследование магнитных взаимодействий в магнитоактивных эластомерах со смесью ферромагнитных и сегнетоэлектрических микрочастиц; определение влияния концентрации ферромагнитной и сегнетоэлектрической фаз на интенсивность магнитных взаимодействий магнитоактивных эластомеров;

4) экспериментальное исследование магнитных взаимодействий в магнитоэлектрических композитах с ферромагнитными наночастицами; определение влияния составов наночастиц и их покрытия на характер взаимодействий по результатам анализа частных кривых гистерезиса (IRM и DCD, и FORC-анализа);

5) экспериментальное исследование магнитных взаимодействий в магнитоэлектрических композитах со смесью магнитномягких и магнитнотвердых наночастиц, включая проведение FORC-анализа магнитных взаимодействий в каждой исследуемой системе.

Достоверность результатов

Достоверность и обоснованность полученных соискателем результатов подтверждается применением современных технологий и использованием современного высокоточного научного оборудования для характеристики структурных, морфологических и магнитных свойств; обеспечивалась использованием комплекса взаимодополняющих экспериментальных методик и воспроизводимостью результатов, а также соответствием полученных экспериментальных и теоретических результатов. Кроме того, получаемые данные и результаты их анализа коррелируют с имеющимися по теме в литературе данными других научных коллективов.

Положения, выносимые на защиту

1. В системах магнитоэлектрически взаимодействующих бистабильных микропроводов из сплавов на основе Fe, помимо полей рассеяния от соседних микропроводов, существенную роль в механизме перемагничивания системы играют поля рассеяния концевых доменов, для оценки которых проводится FORC-анализ при измерении частных кривых перемагничивания для микропроводов, в исходном состоянии намагниченных в противоположные стороны.

2. В системах композитных микропроводов, состоящих из магнитномягкого ферромагнитного микропровода из сплава на основе Fe в стеклянной оболочке и магнитнотвердого материала, асимметрично напыляемого на поверхность стекла, магнитное взаимодействие между металлической жилой и напыляемым внешним слоем практически отсутствует (для толщины слоя меньше 300 нм), однако, нанесение такого слоя

приводит к уменьшению объёма аксиального домена металлической жилы магнитномягкого микропровода.

3. Для полимерных пьезоактивных композитов ПВДФ с магнитным наполнителем (с концентрацией наполнителя до массовой доли 10%) в виде ферромагнитных наночастиц CoFe_2O_4 и $\text{Zn}_{0.25}\text{Co}_{0.75}\text{Fe}_2\text{O}_4$ диполь-дипольное магнитное взаимодействие между наночастицами в агломератах является доминирующим над диполь-дипольным взаимодействием агломератов наночастиц, что отражается на диаграмме FORC-распределения в отсутствии дополнительного пика; при добавлении сегнетоэлектрических частиц интенсивность магнитных диполь-дипольных взаимодействий между агломератами наночастиц увеличивается, что отражается в увеличении значений величины полей взаимодействий ΔH_u на FORC-диаграмме.

4. Покрытие поверхности наночастиц полиэтиленгликолем, обуславливающее их лучшую диспергацию в полимерном композите ПВДФ, не влияет на макроскопические магнитные свойства композитов при концентрациях магнитной компонент до 10%, однако уменьшает магнитное дипольное межчастичное взаимодействие.

Научная новизна

В современных производственных технологиях ежедневно растет интерес к проектированию новых материалов с заданными магнитными свойствами, поэтому тема исследований магнитных взаимодействий, особенно в композитных системах, сейчас находится на пике научной новизны. В данной работе используется новый подход к анализу магнитных взаимодействий для ферромагнитных микропроводов и систем на их основе, а также к полимерным композитам с микро- и наноразмерными ферромагнитными частицами. Особенностью работы является использование неразрушающих методов исследования – FORC-анализ и анализ кривых IRM и DCD.

В работе впервые проводятся исследования магнитостатически взаимодействующих микропроводов из сплавов на основе Fe методом FORC-анализа, включающие анализ влияния эффектов от концевых доменов микропроводов на процессы их перемагничивания, что важно для создания связанных устройств на основе ансамблей микропроводов. Также, впервые проводятся исследования магнитных и магнитострикционных свойств двухфазных микропроводов с асимметричной внешней магнитной наноразмерной оболочкой, анализируется влияние дополнительного магнитного слоя на их полевые магнитные характеристики.

Для гибких магнитоактивных эластомеров с ферромагнитными и сегнетоэлектрическими микрочастицами, распределёнными в объеме материала, впервые проведён анализ влияния наличия сегнетоэлектрических добавок на магнитные

взаимодействия ферромагнитных частиц методом FORC-анализа. Для гибких композитных систем из пьезоактивной полимерной матрицы и распределёнными в ней ферромагнитными наночастицами в дополнение к методу FORC-анализа был задействован метод анализа кривых IRM и DCD, который внёс уточняющие положения в общий анализ магнитных межчастичных взаимодействий на макроуровне. Также, впервые было проведено исследование влияния полимерного покрытия полиэтиленгликоля (ПЭГ) на интенсивность межчастичных взаимодействий для ферромагнитных наночастиц CoFe_2O_4 в полимерной среде.

Практическая значимость

Поскольку большая часть современных электронных устройств и различных технических приспособлений содержит в себе магнитные материалы, а тенденция в развитии конструкций таких систем заключается в стремлении к их миниатюризации и подвижности для использования в быту и промышленности, то исследования магнитных взаимодействий микро- и наноразмерных материалов помогут улучшить качество композитов для изготовления из них элементов датчиков (например, магнитного поля), микрогенераторов, преобразователей энергии в системах «умный дом». В биомедицинских приложениях исследования магнитных взаимодействий в магнитоэлектрических композитах помогут улучшить конструкцию элементов для контролируемой дифференцировки стволовых клеток.

Личный вклад автора

Формулировка цели и постановка задач проведены диссертантом совместно с научным руководителем. Экспериментальные данные по части исследования магнитных свойств ферромагнитных микропроводов и их систем, композитов на основе полимеров и нано- и микрочастиц, анализ взаимодействий методом FORC-анализа для всех систем, отработка методик, сборка установок, постановка экспериментов – были выполнены диссертантом самостоятельно. Концептуализация модели и анализ полученных результатов проводились соавторами соответствующих работ совместно, роль автора диссертации – ключевая. В двух публикациях по теме диссертации диссертант является основным автором.

Апробация работы

Основные результаты научно-квалификационной работы были представлены на **26 российских и международных конференциях и школах** в виде стендовых и устных докладов: Международная научно-практическая конференция «Мультиферроики: получение, свойства, применение» (онлайн, 2024), НМММ-2024 (онлайн, 2024), II Всероссийская научная школа для молодых исследователей по проблемам исследований в

сильных и сверхсильных магнитных полях» (Саров, Россия, 2024), Пятая Российская конференция по магнитной гидродинамике (Пермь, Россия, 2024), XXIII Зимняя школа по механике сплошных сред (Пермь, Россия, 2023), Ломоносов-2023 (Москва, Россия, 2023), V International Baltic Conference on Magnetism (Светлогорск, Россия, 2023), Samarkand International Symposium on Magnetism SISM-2023 (Самарканд, Узбекистан, 2023), Smart Composites International School (Светлогорск, Россия, 2023), APRICOT: Magnetic nanomaterials in biomedicine: synthesis and functionalization (Ереван, Армения, 2023), Smart Composites International School (Калининград, Россия, 2022), I Научный семинар «Математическое и компьютерное моделирование свойств мягких магнитных материалов: от теории к экспериментам и приложениям» (онлайн, 2022), Научный семинар «Математическое и компьютерное моделирование свойств мягких магнитных материалов» (онлайн, 2022), International Conference "Functional Materials" (Алушта, Россия, 2021), The 11th International work-shop "Waves in inhomogeneous media and integrable system" (Калининград, Россия, 2021), Smart Composites International School (Светлогорск, Россия, 2021), International Baltic Conference on Magnetism (Светлогорск, Россия, 2021), НМММ 2021 (онлайн, 2021), Advances in Magnetism 2020-21 (онлайн, 2021), Ломоносов-2020 (онлайн, 2020), Joint European Symposia on Magnetism (онлайн, 2020), IEEE International Conference on "Nanomaterials: Applications & Properties" (онлайн, 2020), 3-я Всероссийская конференция «Методы исследования состава и структуры функциональных материалов» МИССФМ-3 (онлайн, 2020), 24th Soft Magnetic Materials Conference (Познань, Польша, 2019), International Workshop on Magnetic Wires (Светлогорск, Россия, 2019), Ломоносов-2019 (Москва, Россия, 2019).

По материалам работы **опубликовано 5 статей** в зарубежных журналах, индексируемых по базам данных Web of Science и Scopus.

Результаты диссертационного исследования были получены в рамках выполнения проекта № 123012700017-2 из средств программы стратегического академического лидерства «Приоритет 2030» БФУ им. И. Канта «Восстановление трёхмерной микромагнитной структуры ферромагнитных микропроводов» и гранта РНФ 21-72-30032 «Разработка и исследование мультиматериалов с магнитными наноконпонентами для аддитивных 3d-5d технологий».

Структура и объем

Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, основных результатов, заключения, списка литературы из 221 наименования. Общий объем работы составляет 118 страниц, включая 56 рисунков и 4 таблицы.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность темы диссертационной работы, сформулированы цели и определены задачи исследования, изложены основные положения, выносимые на защиту, отмечаются актуальность, научная новизна и практическая значимость полученных результатов, а также приводятся сведения об апробации результатов, личном вкладе автора и структуре диссертации.

В **первой главе** проводится обобщение литературных данных о магнитных свойствах гибких магнитных композитов. Рассмотрены работы, связанные с изучением структурных, механических и магнитных свойств единичных микропроводов, формируемых при их изготовлении методом Улитовского-Тейлора, и с возможностью контроля магнитных свойств микропроводов, как в процессе постобработки, так и при изменении технических параметров изготовления. Проанализированы особенности исследований свойств композитов на основе микропроводов, для которых процесс магнитного взаимодействия всех магнитных фаз системы несет определяющую роль в формировании магнитных свойств. Рассмотрены работы, связанные с изучением магнитных свойств магнитоэлектрических композитных систем. Особое внимание уделяется исследованиям, посвященным изготовлению и характеристике композитов с нано- и микроразмерными магнитными частицами, распределёнными в полимерной матрице, особое внимание уделено работам с исследованием сегнетоэлектрической матрицы поливинилиденфторида (ПВДФ). Как экспериментальные результаты, так и теоретические расчеты, подтверждают, что в таких композитах механизм возникновения магнитоэлектрического эффекта напрямую определяется структурными и магнитными свойствами магнитного наполнителя и его подвижностью в полимерной среде. Отмечается, что исследования внутренних магнитных взаимодействий в композитных системах открывают широкий спектр научных и практических приложений, что делает эту область важной для дальнейших разработок.

Во **второй главе** приводятся описания исследованных в диссертационной работе материалов, а также использованных методик измерений и теоретических подходов к анализу экспериментальных данных.

В работе рассмотрены три вида материалов: системы композитов на основе аморфных ферромагнитных микропроводов в стекле; полимерные магнитоактивные эластомеры с ферромагнитными микрочастицами и магнитоэлектрические полимерные плёнки с магнитными наночастицами.

Исследуемые ферромагнитные микропровода в стеклянной оболочке были изготовлены методом Улитовского-Тейлора, который заключается в вытяжке

расплавленного металлического сплава, находящегося в стеклянной трубке, и последующей быстрой закалке в воде. В данной работе исследуются микропровода из сплава $\text{Fe}_{74}\text{V}_{13}\text{Si}_{11}\text{C}_2$ с диаметром металлической жилы $d = 18,8$ мкм и полным диаметром $D = 28,0$ мкм. Образцы проводов были получены группой Проф. А. Жукова (Университет страны Басков, г. Сан-Себастьян, Испания). Исследования магнитных свойств и магнитного взаимодействия методом FORC-анализа были выполнены с помощью индукционного магнитометра с самостоятельно изготовленной приёмной катушкой во время стажировки автора работы в группе Проф. М. Ривас (Университет Овьедо, г.Хихон, Испания).

Были исследованы композиты на основе ферромагнитного микропровода из сплава $\text{Fe}_{77,5}\text{V}_{15}\text{Si}_{7,5}$ в стеклянной оболочке (параметры: $d = 10,2$ мкм, $D = 26,0$ мкм), на поверхность стекла которого была ассиметрично нанесена дополнительная магнитная оболочка методом магнетронного напыления в группе Проф. Баскеса (Институт Материаловедения Мадрида, г. Мадрид, Испания). Были получены два вида композитов: с ассиметричной оболочкой из кобальта (Co) и из пермаллоя (состав $\text{Ni}_{84}\text{Fe}_{16}$). Анализ структурных свойств полученных образцов проводился с помощью методов сканирующей электронной микроскопии в группе Проф. Баскеса (микроскоп FEI Nova NanoSEM 230) и с помощью атомно-силовой микроскопии (NTEGRA (ЭМТИОН, Россия)) в БФУ им. И. Канта. Магнитные свойства были исследованы с помощью метода вибрационной магнитометрии (Lake Shore, 7404) и методом ферромагнитного резонанса с помощью сетевого анализатора (Agilent, модель E8362B). Поверхностные магнитные свойства были изучены с помощью магнитно-силовой микроскопии (NTEGRA (ЭМТИОН, Россия)) и Керр-микроскопии (NanoMOKE2).

Дополнительно в главе описан метод изготовления магнитоэлектрических эластомеров на основе компаунда СИЭЛ. В качестве наполнителя использовались частицы карбонильного железа средним размером 2–5 мкм и частицы цирконата титаната свинца (ЦТС-19) со средним размером 5 мкм. Магнитные исследования, включая FORC-анализ были выполнены с помощью вибрационного магнитометра Lake Shore.

В главе также описана методика изготовления полимерных магнитоэлектрических композитов методом рабельного ножа (Dr. Blade). Для изготовления композитов с наночастицами, в качестве полимерной матрицы в работе использовались два различных типа полимеров: поливинилиденфторид (ПВДФ) и его сополимер с трифторэтиленом (ПВДФ-ТрФЭ). Ферромагнитные наночастицы CoFe_2O_4 (CFO), $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (FO), $\text{Zn}_{0,25}\text{Co}_{0,75}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (ZCFO) для данного исследования были синтезированы коллегами в группе НОЦ «Умные материалы и биомедицинские приложения» БФУ им. И. Канта. В процессе изготовления сегнетоэлектрические частицы BaTiO_3 (BTO) добавляли на том же

этапе, что и ферромагнитные частиц. Была изготовлена серия нанокомпозитов с массовыми долями магнитного наполнителя 5, 10 и 15 масс.%. Магнитные свойства как изготовленных наночастиц, так и композитов, исследовались с помощью вибрационного магнитометра.

Особое внимание было сделано на описание метода исследования магнитных взаимодействий путем получения частных кривых намагничивания. Метод FORC-анализа (FORC: First Order Reversal Field - Обратная кривая первого рода), основан на математической модели гистерезиса Прейзаха, в которой единица магнитного домена описывается магнитным гистероном. Гистерон представляет собой функцию распределения Прейзаха $P(H_c, H_u)$, описывающую идеальную прямоугольную петлю гистерезиса, зависящую от поля переключения (коэрцитивной силы в случае прямоугольной петли) – H_c и от поля взаимодействий – H_u . В системе набора гистеронов именно наличие сдвига гистерона по величине на оси внешнего прикладываемого магнитного поля (H) свидетельствует о том, что на систему оказывается магнитное воздействие. Если для многофазной системы построить функцию распределения в координатах поля переключения и поля взаимодействия, то получится диаграмма магнитных взаимодействий – диаграмма Прейзаха. Экспериментальный метод FORC-анализа основан на получении большого количества частных кривых намагничивания (FORC-кривых) образцов. Для получения FORC-кривых необходимо приложить магнитное поле насыщения к образцу, т. е. намагнитить его. Далее уменьшить внешнее магнитное поле до значения H_r (return field - поле возвращения) и снова постепенно увеличивать внешнее магнитное поле до насыщения, измеряя при этом значения магнитного момента образца. Измеренная кривая от поля возвращения (H_r) до поля насыщения называется одна FORC - кривая [8]. После получения экспериментальных FORC-кривых необходимо провести их сравнение с истинной кривой намагничивания (кривая от отрицательного, до положительного поля насыщения). Сравнительный анализ происходит путём построения SFD-кривых (SFD: Switching Field Distribution – Распределения полей переключения) или дифференциальной восприимчивости:

$$SFD = \frac{\partial M}{\partial H}; \quad (1)$$

Для систем, в которых нет взаимодействий между магнитными элементами, например, невзаимодействующих однодоменных частиц, SFD-кривые, соответствующие полученным FORC-кривым, должны быть наложены друг на друга в диапазоне прикладываемого внешнего поля ($k = 0$). В свою очередь, магнитные взаимодействия вызывают сдвиг SFD-кривых: когда магнитное взаимодействие положительно (параллельно намагниченности источника, например, ферромагнитный обмен) SFD-кривые

смещаются влево, в сторону отрицательных приложенных полей, при увеличении значений внешнего магнитного поля ($k > 0$). В случае отрицательного взаимодействия (например, размагничивающее поле) сдвиг происходит вправо, в сторону больших приложенных внешних магнитных полей ($k < 0$)[9].

Далее происходит построение FORC-диаграммы, с помощью вычисления FORC-распределения, определяемого как

$$\rho(H, H_r) = -\frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 M}{\partial H \partial H_r} \right) \quad (2)$$

на плоскости (H, H_r) , где H – внешнее прикладываемое магнитное поле, H_r – поле возвращения. Можно также, провести построение плоскости Прейзаха в координатах величин (H_c, H_u) , заменой переменных:

$$H_c = \frac{H - H_r}{2}; \quad H_u = \frac{H + H_r}{2} \quad (3)$$

где H_c – поле коэрцитивности, а H_u - поле взаимодействия образца. Такая замена практически производит поворот FORC-диаграммы на 45° . В данной работе будет использоваться представление FORC-распределение в плоскости (H, H_r) с указанием осей коэрцитивности (H_c) и осей взаимодействия (H_u). При этом, можно определить диапазон величин полей взаимодействий в системе (ΔH_u) , который выражается в виде ширины пика функции распределения $\rho(H, H_r)$ вдоль оси взаимодействий.

Для получения FORC-кривых с помощью вибрационного магнитометра использовалось программное обеспечение 7400 VSM FORC Utility. Полученные наборы данных были импортированы в программный пакет анализа DoFORC для построения FORC-диаграмм и импортированы в математический пакет Origin Pro для расчета и построения SFD-кривых.

Для оценки характера и интенсивности межчастичных взаимодействий в композитных системах на основе полимера описан метод построения графика остаточной намагниченности, основанный на модели гистерезиса Стонера-Вольфарта. В этом методе были получены кривые изотермической остаточной намагниченности (IRM: isothermal remanent magnetization) и кривые размагничивания постоянным током (DCD: direct current demagnetization). Для получения кривой намагничивания IRM необходимо, чтобы образец изначально был в размагниченном состоянии. Для получения значений остаточной намагниченности $m_{IRM}(H_{app})$ к образцу прикладывается постепенно увеличивающееся положительное внешнее магнитное поле до значения поля насыщения, которое затем снимается. Кривая $m_{DCD}(H_{app})$ получается, путем насыщения образца в отрицательном магнитном поле $-H_{max}$ и последующего измерения остаточной намагниченности $m_{DCD}(H_{app})$

с приложением полей возвращения вплоть до поля насыщения образца H_{max} . Для ансамбля одноосных магнитных частиц с одноосной анизотропией справедливо соотношение в модели Вольфарта:

$$m_{DCD}(H_{app}) = 1 - 2 \cdot m_{IRM}(H_{app}). \quad (4)$$

График Хенкеля представляет собой график m_{DCD} в зависимости от аргумента $1 - 2 \cdot m_{IRM}$. Отклонение точек от линейной зависимости указывает на наличие межчастичных взаимодействий. График Келли может быть использован для количественного анализа интенсивности взаимодействия:

$$\delta m(H_{app}) = m_{DCD} - (1 - 2 \cdot m_{IRM}). \quad (5)$$

где $\delta m(H_{app})$ можно рассматривать как количественный параметр межчастичных взаимодействий (в случае отсутствия взаимодействий, $\delta m = 0$) [10].

Дифференцированные кривые остаточной намагниченности представляют необратимую составляющую восприимчивости. Эту величину можно рассматривать как меру распределения энергетического барьера, которое в системе наночастиц связано с распределением поля переключения (SFD). Для систем частиц Стонера-Вольфарта, SFD можно считать пропорциональным распределению переключения индивидуального магнитного момента частицы во внешнем магнитном поле, близком к полю анизотропии. Величины H_C^{DCD} и H_C^{IRM} можно рассматривать как значения остаточной коэрцитивной силы [11].

Третья глава посвящена экспериментальным исследованиям магнитостатических взаимодействий бистабильных микропроводов $Fe_{74}B_{13}Si_{11}C_2$ с диаметром металлической жилы $d = 18,8$ мкм и полным диаметром $D = 28,0$ мкм, включающим анализ бистабильности микропровода при перемагничивании в переменном магнитном поле и проведение FORC-анализа для микропроводов при постоянной низкой частоте перемагничивающего поля с определением вклада концевых участков в микропроводах на величины полей перемагничивания.

Следуя теории Прейзаха, данная модель перемагничивания одиночного ферромагнитного микропровода эквивалентна поведению гистерона с параметрами $H_c = 63$ А/м и $H_u = 0$ во внешнем магнитном поле. Два одинаковых бистабильных микропровода из сплава $Fe_{74}B_{13}Si_{11}C_2$ были использованы для анализа магнитостатического взаимодействия. Петля каждого микропровода имела прямоугольный вид, который является подобием гистерона. Для описания магнитостатического взаимодействия двух параллельно уложенных микропроводов следует учитывать отрицательное взаимодействие между объектами при перемагничивании. Для такой системы, благодаря модели

гистерезиса Прейзаха, можно спрогнозировать три вида FORC-кривых, соответствующих процессам перемагничивания каждого микропровода (Рисунок 1а). Наблюдаемый сдвиг на петле гистерезиса указывает на наличие размагничивающего поля одного микропровода, которое влияет на перемагничивание другого. Такая система представляется в виде двух гистеронов с координатами $(H_c, -|H_u|)$ и $(H_c, |H_u|)$ на плоскости Прейзаха, эквивалентной координатам $(H = H_c - |H_u|, H_r = -(H_c + |H_u|))$ и $(H = H_c + |H_u|, H_r = -(H_c - |H_u|))$ на FORC-диаграмме. FORC-диаграмма, в этом случае, предполагает наличие двух пиков распределения.

Экспериментальные FORC-кривые (Рисунок 1б) для системы, состоящей из двух склеенных в параллельном положении микропроводов, показывают три набора FORC-кривых (не считая флуктуаций поля переключения из-за случайного распределения мелких дефектов на концах и температурной нестабильности): (1) Для $H_r > 46$ А/м кривые плоские, причем оба микропровода всегда положительно намагничены; (2) для $H_r < -76$ А/м видно, что FORC-кривые имеют два переключения намагниченности в симметричных полях: $H_{sw1} = 46$ А/м и $H_{sw2} = 76$ А/м, соответственно, можно определить, что значение поля взаимодействия $H_u = 15$ А/м; (3) для промежуточных полей возвращения: -76 А/м $< H_r < -46$ А/м происходит единственное переключение намагниченности при $H_{sw3} = 63$ А/м.

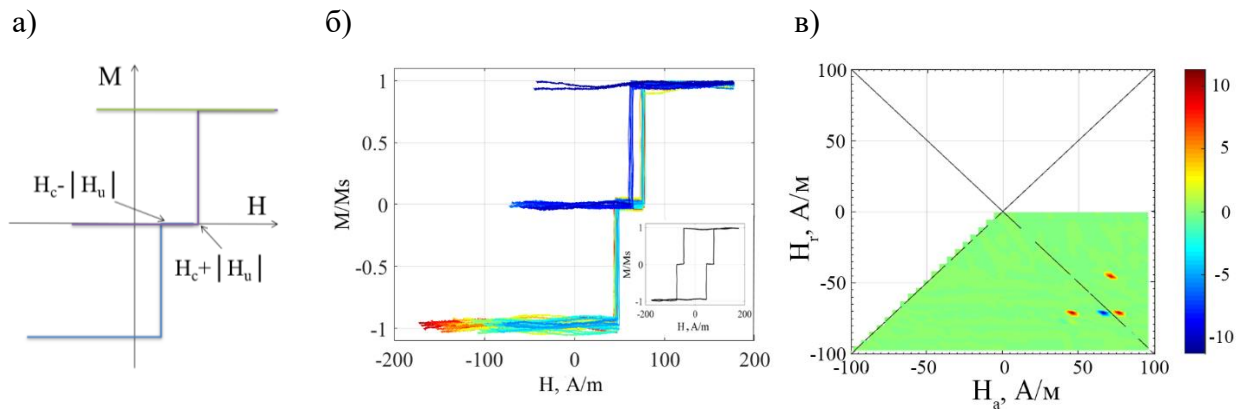


Рисунок 1. а) Схема FORC-кривых для набора двух необратимых магнитостатически взаимодействующих гистеронов; б) FORC-кривые двух бистабильных микропроводов $Fe_{74}B_{13}Si_{11}C_2$; в) FORC-диаграмма двух бистабильных микропроводов [A1].

Разница между экспериментально полученными (Рисунок 1б) и теоретически предсказанными (Рисунок 1а) FORC-кривыми заметна для части FORC-кривых, соответствующих перемагничиванию одного микропровода в присутствии второго. В идеальном случае, ожидаемое значение для H_{sw3} равно H_{sw2} . Такое отличие может быть объяснено влиянием полей рассеяния от домена на конце провода [12]. Когда величина поля возвращения находится в диапазоне -76 А/м $< H_r < -46$ А/м, доменная стенка первого

микропровода еще не достигла его конца, а, значит, на конце существует неперемагниченная область, которая при увеличении поля будет способствовать переключению намагниченности остальной части провода. В таком случае, поле переключения будет $H_{sw3} = H_c + H_u - H_{u2}$, где H_u - магнитоэстатическое поле, возникшее во втором микропроводе, а H_{u2} - поле взаимодействия, вызванное изменением магнитной структуры на концах микропроводов из-за увеличения концевых доменов [A1].

Если рассматривать взаимодействие двух бистабильных микропроводов, как взаимодействие идеальных гистеронов, то координаты таких гистеронов на плоскости Прейзаха имеют значения $H_c = 61$ А/м и $H_u = \pm 15$ А/м, соответственно, координаты на плоскости FORC-диаграммы будут принимать значения $H = 76$ А/м, $H_r = -46$ А/м и $H = 46$ А/м, $H_r = -76$ А/м. Экспериментально видно наличие предсказанных теорией точек по обе стороны от диагональной линии FORC-диаграммы (Рисунок 1в), но также присутствует дополнительная пара красно-синих точек, возникающих при появлении и исчезновении промежуточного пика переключения намагниченности. Эти точки на FORC-диаграмме являются отображением положительных взаимодействий со стороны концевого домена в жиле микропровода. Появление отрицательных областей функции на FORC-диаграмме не вписывается в теоретическую модель Прейзаха, где функции распределения « $\rho(H, H_r)$ » может принимать только положительные значения. В данном случае отклонение от теоретической модели связано с тем, что нельзя считать бистабильные микропровода идеальным примером существования гистерона в природе из-за наличия концевых доменов, которые вносят вклад в вид функции распределения, определяя для неё отрицательные значения.

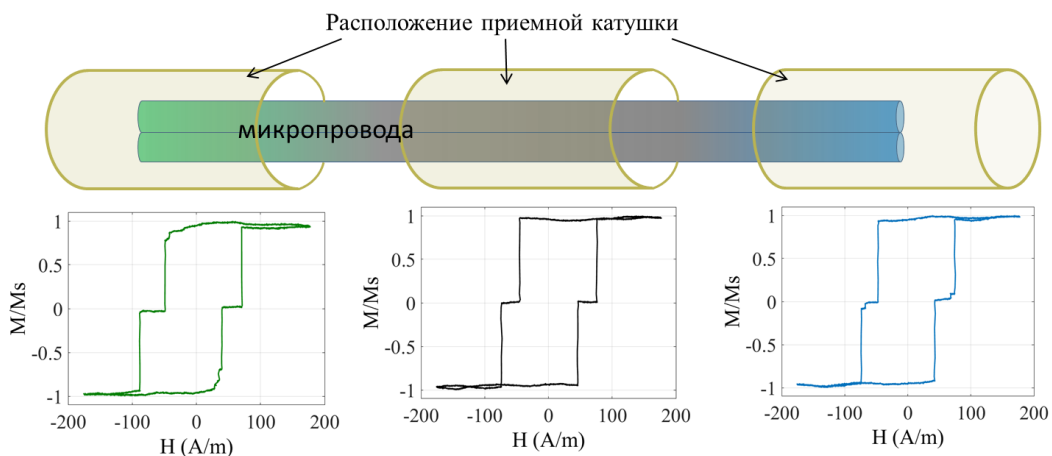


Рисунок 2. Петли гистерезиса для левой (зеленой), центральной (черной) и правой (синей) частей системы двух связанных микропроводов [A1].

Последнее объясняется тем, что измерения FORC-кривых проводятся в центральной области проводов. Схематическое изображение двух проводов и петель гистерезиса,

измеренных на обоих концах и в средней области, показано на Рисунке 2. В соответствии с экспериментальными данными, видно, что концевой домен сформирован на левой стороне (соответствующее округление левой части петли). Во втором проводе большой концевой домен сформирован с правой стороны, на что указывает прерывистое изменение намагниченности в промежуточной области поля при значениях $76 \text{ А/м} < H < 46 \text{ А/м}$. Результаты представлены в работе [А1].

Четвертая глава посвящена исследованиям структурных и магнитных особенностей двухфазных микропроводов из сплава $\text{Fe}_{77,5}\text{B}_{15}\text{Si}_{7,5}$ (параметры: $d = 10,2 \text{ мкм}$, $D = 26,0 \text{ мкм}$, $\lambda_s \sim 3 \times 10^{-5}$), с асимметричной напыляемой внешней оболочкой в одном случае из поликристаллического Co ($\lambda_s \sim -5 \times 10^{-5}$ [13]), во втором случае из пермаллоя $\text{Ni}_{84}\text{Fe}_{16}$ ($\lambda_s \sim -3 \times 10^{-6}$ [14]). С помощью структурного анализа получены данные о максимальной толщине напыляемого магнитного слоя, которая достигала 300 нм. Установлено, что слой Co растет с большим зерном ($\sim 30\text{-}40 \text{ нм}$), по сравнению с FeNi ($\sim 20\text{-}30 \text{ нм}$). По данным магнитно-силовой микроскопии и было выявлено, что покрытие FeNi имеет типичную лабиринтообразную доменную структуру со средним периодом – 470 нм. Покрытие из Co имеет более хаотичную микроструктуру, в которой домены не вытянуты. У обоих покрытий типичный размер домена достигает $\sim 200\text{-}250 \text{ нм}$.

На Рисунке 3а показаны петли гистерезиса для одиночного (однофазного) и двух двухфазных микропроводов. По параметрам петли гистерезиса можно определить величины коэрцитивных полей: $H_c \approx 1,5 \pm 0,1 \text{ Э}$ для однофазного микропровода и $H_c \approx 0,9 \pm 0,1 \text{ Э}$ и $H_c \approx 0,4 \pm 0,1 \text{ Э}$ для двухфазных микропроводов с оболочкой FeNi и Co , соответственно. Хотя бистабильное магнитное поведение сохраняется, наличие асимметричной оболочки вызывает уменьшение величины поля переключения и изменения коэффициента прямоугольности, который сопоставим с параметрами аксиально-намагниченного домена:

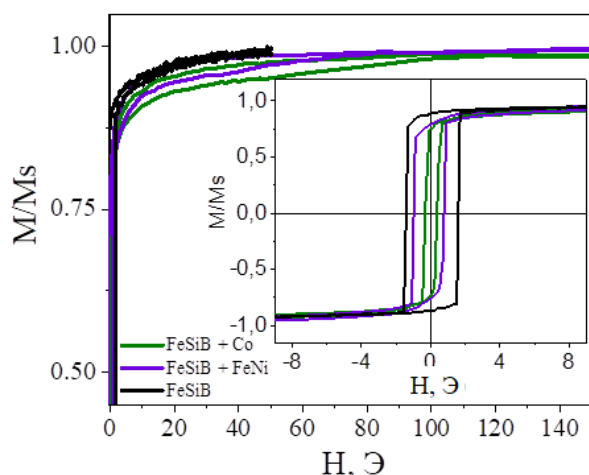
$$K_{\text{пр}} = \frac{M_r}{M_s} = \frac{V_{\text{керна}}}{V_{\text{жилы}}}, \quad (6)$$

где $V_{\text{керна}}$ – объем керна (аксиально-намагниченного осевого цилиндрического домена) объём, а $V_{\text{жилы}}$ – объем металлической жилы микропровода.

Выявлено уменьшение объёма аксиально-намагниченного домена металлической жилы магнитномягкого микропровода с 89% от объема металлической жилы для однофазного микропровода до 78% - для микропровода со слоем пермаллоя $\text{Ni}_{84}\text{Fe}_{16}$ и до 75% - для микропровода со слоем Co , что связано с уменьшением осевой эффективной магнитной анизотропией двухфазных микропроводов. Этот эффект больше в случае Co -оболочки, его следует приписать индуцированным сжимающим напряжениям,

вызывающим увеличение радиальных напряжений в жиле микропровода за счет повышенной магнитоупругой анизотропии, вызванной нанесением внешней оболочки.

а)



б)

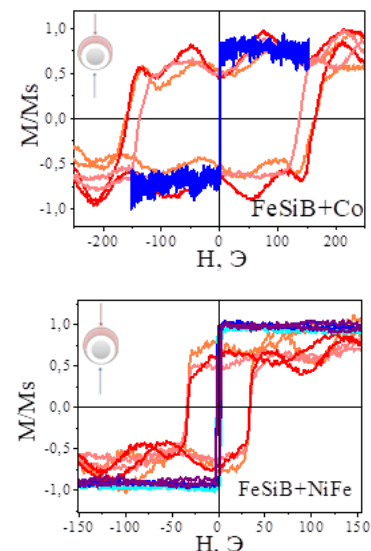


Рисунок 3.а) Увеличенная область петель гистерезиса в большом магнитном поле; на вставке: нормированные петли гистерезиса для однофазного и двухфазных микропроводов (NiFe и Co). б) Локальные петли гистерезиса ненапыляемой части (синий) и напыляемой части (красный) двухфазных микропроводов с оболочкой из FeNi и оболочкой из Co. В каждом случае показаны петли в разных продольных положениях [A2].

На Рисунке 3а также показана увеличенная область петель гистерезиса при больших магнитных полях. Заметно, что у двухфазных микропроводов имеются дополнительные уширения петель в больших магнитных полях. Наличие уширения объясняется наличием последовательных процессов перемагничивания, происходящих сначала в металлической жиле, а затем во внешней оболочке NiFe или Co. На Рисунке 3б показаны локальные петли гистерезиса для микропроводов вдоль оси провода и для двух положений со стороны напыляемого слоя (красные оттенки на графике) и со стороны ненапыляемой части провода (синие оттенки на графике). Было выявлено, что поле коэрцитивности принимает значение $H_c \approx 32 \pm 5$ Э для оболочки NiFe, в различных точках по оси провода, что подтверждает однородность покрытия FeNi. В случае Co-оболочки наблюдается более широкий диапазон разброса значений поля коэрцитивности (от 30 до 160 Э) со средним значением $H_c \approx 150$ Э, что обусловлено градиентом толщины оболочки вдоль провода. Следует отметить, что для обеих оболочек преобладает осевая магнитная анизотропия и она значительно сильнее для оболочки Co по сравнению с оболочкой NiFe.

Для получения более подробной информации о магнитных свойствах были проведены измерения ферромагнитного резонанса. Спектры однофазных аморфных микропроводов FeSiB со стеклянным покрытием показывают типичный одиночный пик

поглощения на частоте ФМР, которая увеличивается от 4 до 10 ГГц при увеличении приложенного поля до 45 кА/м[15].

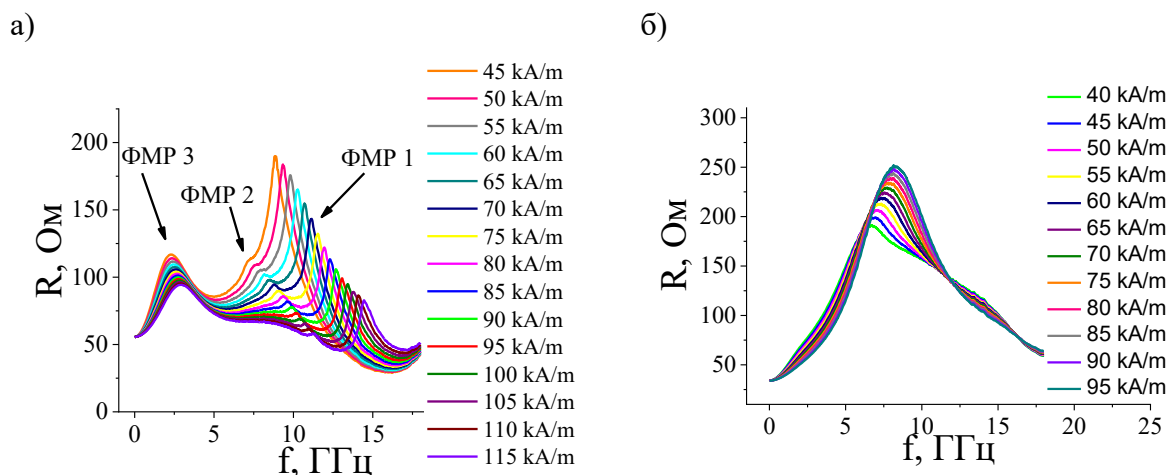


Рисунок 4. Спектры ФМР (действительная часть импеданса, R) с приложенным полем для двухфазного микропровода а) $FeSiB+FeNi$; б) $FeSiB+Co$. [A2].

Для спектров двухфазных микропроводов с напылением $FeNi$ ($FeSiB+FeNi$) наблюдаются два пика поглощения (Рисунок 4а): высокочастотный (ФМР1) относится к резонансному пику металлической жилы $FeSiB$, а второй пик (ФМР2) связан с резонансом магнитномягкой оболочки $FeNi$. Третий пик (ФМР3) может быть описан емкостным эффектом, возникающим из-за двух магнитных проводников и изолирующего слоя стекла (Pyrex)[14]. Для двухфазных микропроводов $FeSiB+Co$ (Рисунок 4б) четко детектируется только один пик поглощения, который приписывается жиле микропровода. Из-за более магнитнотвердого поведения оболочки Co микропровод не является магнитно-насыщенным в максимально возможном приложенном поле. Пик ФМР2 четко не наблюдается или перекрывается с ФМР1. Наличие дополнительных аномальных пиков, возникающих из-за иных факторов не выявлены. Данные исследования опубликованы в работе [A2].

Также, в данной главе описан эксперимент по исследованию магнитного эффекта, посредством которого спонтанная деформация, обнаруженная на всех образцах изменяется под действием внешнего магнитного поля. Эксперимент заключался в фиксации конца провода таким образом, что другой конец мог свободно смещаться под действием магнитного поля возрастающей амплитуды. Была построена зависимость смещения конца микропровода под действием внешнего магнитного поля $\delta(H)$ и определено, что в однофазном микропроводе самопроизвольный изгиб принимает наибольшее значение $\delta_0 = 0,5$ мм, а при максимальном приложенном поле $H_{max} = 8$ кЭ микропровод практически восстанавливает прямолинейную форму. В случае двухфазных микропроводов начальное отклонение $\delta_0 = 0,26$ мм и $\delta_0 = 0,37$ мм для внешних оболочек $FeNi$ и Co , соответственно.

При максимальном внешнем магнитном поле они не восстанавливают исходную форму. Был проведен теоретический анализ такого магнитострикционного изгиба провода и выявлено, что под действием приложенного вдоль оси провода внешнего магнитного поля, H , его составляющая, параллельная микропроводу, заставляет вращаться намагниченность в сжатой половине микропровода, что приводит к магнитострикционной деформации, частично уравнивающей деформацию сжатия внутри провода. Та часть провода, которая находится под растягивающими напряжениями, не меняет ориентацию намагниченности, поэтому магнитострикционная деформация в её части отсутствует. В результате этого магнитострикционного эффекта удлинение конца при изгибе $\delta(H)$ уменьшается, а радиус кривизны R_c увеличивается. При этом, можно вычислить напряжение, за счёт которого происходит начальный изгиб микропровода $\langle \sigma_0 \rangle = \langle \varepsilon \rangle \times Y \approx 500$ МПа, где $\langle \varepsilon \rangle$ - значение деформации изгиба, Y – модуль Юнга. Это значение напряжения сравнимо со средними механическими напряжениями, возникающими во время закалки микропровода при его изготовлении, которые, по теоретическим оценкам [16], составляют 400-500 МПа. Также, была построена компьютерная модель, с использованием программного обеспечения Comsol Multiphysics, визуализирующая распределение внутренних напряжений в микропроводе при его изгибе и описывающая зависимость изгибной деформации двухфазных микропроводов в зависимости от величины внешнего магнитного поля.

Пятая глава посвящена исследованию магнитных свойств и магнитных взаимодействий в полимерных композитах на основе матриц из силикона и ПВДФ с микро- и наноразмерным магнитным наполнителем.

Магнитные свойства магнитоактивных эластомеров (МАЭ) исследовались экспериментально на образцах с различной концентрацией ферромагнитных (ФМ) микрочастиц Fe и смеси ферромагнитных Fe и сегнетоэлектрических ЦТС (ФМ+СЭ) частиц. В результате анализа полученных кривых магнитного гистерезиса было обнаружено уширение петель в ненасыщающих магнитных полях, что является следствием конкуренция между диполь-дипольным взаимодействием ФМ-частиц и их упругим взаимодействием. Существенные изменения прослеживаются при построении FORC-диаграмм, где при увеличении концентрации железа в МАЭ появляются дополнительные пики, связанные с изменением упругих свойств образца. При добавлении немагнитных частиц СЭ вид пиков FORC-распределения увеличивается значительно, что отвечает усилению интенсивности магнитных диполь-дипольных взаимодействий. Это происходит за счет двух основных факторов: 1) частицы ФМ модулируют механические свойства полимерной матрицы, снижая эластичность, что влияет на способность частиц ФМ

двигаться; 2) Частицы СЭ, выступая в качестве исключенного объема, модулируют пространственное распределение и агломерацию частиц ФМ, тем самым косвенно влияя на магнитные межчастичные взаимодействия.

Особое внимание в данной главе уделено исследованию магнитных взаимодействий в композитах с магнитными наночастицами. Исследовались композиты, состоящие из пьезоактивной полимерной матрицы ПВДФ и его сополимера ПВДФ- ТрФЭ, в которой распределены наночастицы состава CoFe_2O_4 (CFO), $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (FO), $\text{Zn}_{0.25}\text{Co}_{0.75}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (ZCFO) (средние размеры наночастиц 25-30 нм, концентрации наночастиц составляли от 5 до 15 массовых долей), также, в некоторых композитах содержались добавки сегнетоэлектрических частиц BaTiO_3 (ВТО) концентрацией 10 и 15 масс. долей. Из полученных петель гистерезиса установлено, что поле коэрцитивной силы композитов на основе ПВДФ и порошка CFO практически одинаково $\sim 1,3$ кЭ. Это значит, что матрица полимера ПВДФ имеет достаточную жесткость, которая предотвращает механическое вращение частиц при перемагничивании [17]. Для композитов на основе ПВДФ-ТрФЭ значение поля коэрцитивности составило $\sim 1,5$ кЭ, что указывает на лучшее распределение наночастиц в полимерной матрице сополимера, чем в чистой матрице ПВДФ. Также, были получены петли гистерезиса для композитов, в процессе которых при полимеризации, наночастицы были упорядочены внешним магнитным полем. Стоит подчеркнуть, что формирование упорядоченных цепочек наночастиц в композитах не вызывает наведенной магнитной анизотропии образцов. Этот факт объясняется наличием доминирующей роли межчастичных магнитных диполь-дипольных взаимодействий внутри образованных агломератов.

Таким образом, внешнее магнитное поле ориентирует агломераты из нескольких наночастиц, но внутри этих агломератов легкие оси магнитной анизотропии отдельных наночастиц распределены случайным образом. Из структурных исследований с помощью анализа ПЭМ-изображений [A3] известно, что полученный порошок наночастиц CFO состоит из агломератов субмикронных размеров плотно упакованных наночастиц. Магнитный диполь-дипольный характер межчастичных взаимодействий внутри агрегатов наночастиц был подтвержден с помощью δm -кривой на графике Келли, которая принимает отрицательные значения с пиком при $\delta m \sim -0,1$ для порошка наночастиц CFO. Для более глубокого анализа магнитных взаимодействий в композитах были построены FORC-диаграммы (Рисунок 5).

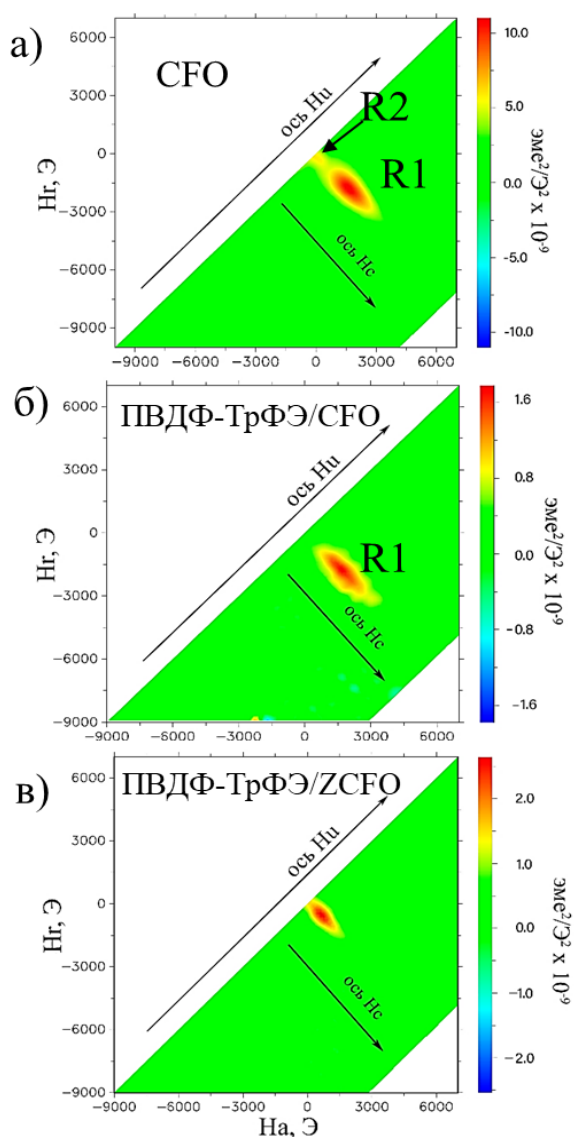


Рисунок 5. FORC-диаграммы для композитов а) порошка наночастиц CFO, б) ПВДФ-ТрФЭ/CFO [A3], в) ПВДФ-ТрФЭ/ZCFO [A4].

магнитокристаллической анизотропией их магнитных частиц и диполь-дипольными взаимодействиями внутри образованных агломератов.

В случае использования в качестве магнитного наполнителя наночастиц феррита кобальта, частично замещенного Zn - ZCFO того же размера, с помощью IRM-DCD-анализа видно, что для наночастиц ZCFO интенсивность диполь-диполь взаимодействия в частицах больше, чем для частиц CFO, что отражается в увеличении отрицательного значения пика функции δm с -0.1 до -0.15 на графике Келли и связано с увеличением величины намагниченности насыщения для наночастиц ZCFO. Изменения также видны на FORC-диаграмме (Рисунок 5в): для композитов с наночастицами ZCFO происходит смещение пика магнитных взаимодействий ближе к области около-нулевых значений по оси

FORC-распределение для порошка наночастиц CFO представлено в виде двух основных максимумов (R1 и R2), лежащих на оси H_c (Рисунок 5 а). Доминирующая область R1 отражает дипольное взаимодействие частиц внутри агломератов. Незначительный разброс по оси H_u указывает на то, что дипольное магнитное взаимодействие между частицами в агломератах является доминирующим для системы. Область R2 возникает в результате взаимодействия между отдельными агломератами. В случае частиц, распределенных в полимере ПВДФ-ТрФЭ (Рисунок 5б), меньшая область R2 не видна из-за большего расстояния между агломератами; в случае образца порошка (Рисунок 5а) агломераты наночастиц расположены близко друг к другу, поэтому можно выделить две отдельные области, R1 и R2. Области R1 на Рисунке 5а и 5б схожи, это означает, что для композита межагломератное взаимодействие оказывает незначительное влияние, тогда как макроскопические магнитные свойства образцов определяются в основном

коэрцитивности из-за уменьшенной магнитокристаллической анизотропии частиц ZCFO ($H_c \sim 0.6$ кЭ) по сравнению с наночастицами CFO ($H_c \sim 1.5$ кЭ).

При добавлении сегнетоэлектрических ВТО в состав магнитоэлектрических композитов как с наночастицами CFO, так и с наночастицами ZCFO, существенно не изменяется ход петли гистерезиса композитов, в то время как на диаграмме взаимодействий видны незначительные изменения в величинах полей взаимодействия: для композитов с наночастицами CFO значения полей взаимодействия увеличивается с $\Delta H_u \sim 1000$ Э до $\Delta H_u \sim 1100$ Э с частицами ВТО; для композитов с наночастицами ZCFO значения полей взаимодействий увеличивается с $\Delta H_u \sim 900$ Э до $\Delta H_u \sim 1000$ Э с частицами ВТО. Изменения могут быть связаны с тем, что частицы ВТО могут выступать в качестве исключенного объема, который не могут занять агломераты наночастиц в полимере, поэтому они вынуждены располагаться ближе друг к другу, а также влиять на структурные свойства полимера, тем самым косвенно вносить незначительные изменения в магнитные свойства композита. Результаты опубликованы в работах [A3, A4].

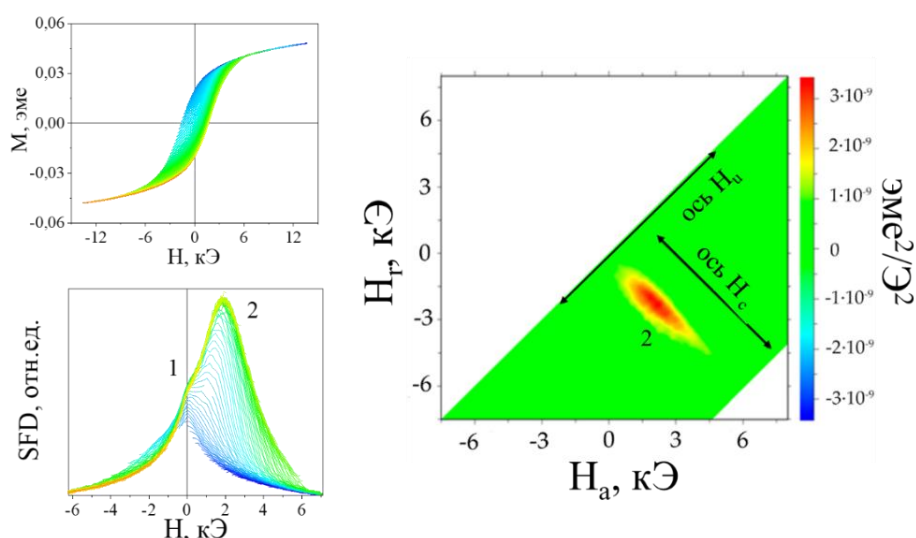


Рисунок 6. FORC-кривые, SFD-кривые и FORC-диаграмма для композита ПВДФ/CFO@ПЭГ[A5].

Также, в главе представлены результаты исследования эффекта наличия полимерного покрытия на поверхности наночастиц кобальтовых ферритов, способствующего лучшему распределению частиц в полимерной матрице, на интенсивность диполь-дипольных взаимодействий в композите. По результатам FORC-анализа для композитов с наночастицами CFO и наночастицами CFO, модифицированными полиэтиленгликолем (ПЭГ) на SFD-кривых отчетливо видно выделение двух магнитных фаз (два пика на SFD-графике Рисунка 6), однако, на FORC-диаграммах пик взаимодействий магнитномягкой фазы (в околонулевом поле) практически не заметен из-

за интенсивности пика от сильного диполь-дипольного взаимодействия наночастиц в агломератах (область 2 на FORC-диаграмме Рисунка 6), что справедливо для обоих видов нанокompозитов.

В случае нанокompозита с традиционными наночастицами значения полей взаимодействий составляет $\Delta H_u \sim 900$ Э, а в случае нанокompозита с частицами, модифицированными ПЭГ $\Delta H_u \sim 800$ Э. Можно сделать вывод о том, что модификация наночастиц не приводит к значительным изменениям макроскопических магнитных свойств композитов, но имеет влияние на интенсивность дипольных межчастичных взаимодействий. Результаты данного исследования опубликованы в работе [A5].

Описаны исследования магнитных взаимодействий в системе композита со смесью магнитномягких $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (FO) и магнитнотвердых CFO наночастиц. По результатам FORC-анализа определено, что добавление смеси магнитномягких и магнитнотвердых наночастиц в полимерную основу композита приводит к увеличению полей магнитных взаимодействий магнитнотвердой фазы с $\Delta H_u \sim 1300$ Э до $\Delta H_u \sim 1500$ Э и к образованию магнитномягкой фазы кластеров частиц FO, взаимодействующих с кластерами CFO, на что указывает усиление яркости около-нулевого пика FORC-распределения и его уширение как по оси взаимодействия, так и по оси коэрцитивности.

В конце диссертационной работы приводятся **основные результаты и выводы**, а также **список используемой литературы и благодарности**.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Исследованы системы магнитостатически взаимодействующих бистабильных микропроводов из сплава $\text{Fe}_{74}\text{V}_{13}\text{Si}_{11}\text{C}_2$ с диаметром металлической жилы $d = 18$ мкм и полным диаметром $D = 28$ мкм. Показано, что существенный вклад в процесс перемагничивания системы, помимо магнитостатического поля рассеяния со стороны соседнего намагниченного микропровода, вносит поле рассеяния концевых доменов. Разработана методика оценки вклада полей рассеяния от концевых доменов в перемагничивание микропроводов при измерении частных кривых перемагничивания. При этом, величина шага измерений определяется величиной поля возвращения частной кривой H_r , которая должна удовлетворять следующим условиям: для первой кривой – $|H_r| < |H_{sw1}|$; для второй кривой – $|H_{sw1}| < |H_r| < |H_{sw2}|$; для третьей кривой – $|H_r| > |H_{sw2}|$, где H_{sw1} и H_{sw2} – значения полей переключения первого и второго микропровода, соответственно. Смещение поля переключения, вызванное полями рассеяния концевого домена, размер которого достигает сотен микрон, оценивается величиной 15 А/м.

2. Исследованы магнитные свойства композитных микропроводов, состоящих из магнитномягкого ферромагнитного микропровода $\text{Fe}_{77,5}\text{B}_{15}\text{Si}_{7,5}$ в стеклянной оболочке с асимметрично нанесенным на поверхность стекла поликристаллическим слоем Co или $\text{Ni}_{84}\text{Fe}_{16}$, достигающим толщины 300 нм. Установлено, что магнитостатическое взаимодействие между жилой и напыляемым внешним слоем отсутствует. Влияние напыляемого слоя отражается в уменьшении объема аксиально-намагниченного домена металлической жилы магнитномягкого микропровода с 89% от объема металлической жилы для однофазного микропровода до 78% - для микропровода со слоем пермаллоя $\text{Ni}_{84}\text{Fe}_{16}$ и до 75% - для микропровода со слоем Co . Уменьшение объема аксиально-намагниченного ядра связано с увеличением радиальных напряжений в жиле микропровода за счет повышенной магнитоупругой анизотропии, вызванной нанесением внешней оболочки.

3. Для пьезоактивных полимерных композитов на основе ПВДФ с магнитным наполнителем (при концентрациях 5, 10 и 15 масс. %) в виде магнитных наночастиц CoFe_2O_4 (CFO) и $\text{Zn}_{0,25}\text{Co}_{0,75}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (ZCFO) (со средним диаметром наночастиц 25-30 нм) диполь-дипольное взаимодействие между частицами является доминирующим. С помощью анализа кривых IRM и DCD показано, что для наночастиц ZCFO интенсивность диполь-диполь взаимодействия в частицах больше, чем для частиц CFO, что отражается в увеличении отрицательного значения пика функции δm с -0.1 до -0.15 на графике Келли и связано с увеличением величины намагниченности насыщения для наночастиц ZCFO. Изменения видны на диаграмме взаимодействий: для композитов с наночастицами ZCFO происходит смещение пика магнитных взаимодействий ближе к области около нулевых значений по оси коэрцитивности из-за уменьшенной магнитокристаллической анизотропии частиц ZCFO ($H_C \sim 0.6$ кЭ) по сравнению с наночастицами CFO ($H_C \sim 1.5$ кЭ).

4. Добавление сегнетоэлектрических частиц BaTiO_3 (ВТО) в состав магнитоэлектрических композитов как с наночастицами CFO, так и с наночастицами ZCFO, существенно не влияет на ход петли гистерезиса композитов, однако, на диаграмме взаимодействий видны изменения в величинах полей взаимодействий: для композитов с наночастицами CFO значения полей взаимодействий увеличивается с $\Delta H_u \sim 1000$ Э до $\Delta H_u \sim 1100$ Э с частицами ВТО; для композитов с наночастицами ZCFO значения полей взаимодействий увеличивается с $\Delta H_u \sim 900$ Э до $\Delta H_u \sim 1000$ Э с частицами ВТО. Изменения связаны с тем, что частицы ВТО могут выступать в качестве исключенного объема, который не могут занять агломераты наночастиц в полимере, поэтому они вынуждены располагаться ближе друг к другу, тем самым увеличивая диполь-дипольные взаимодействия.

5. Исследовано влияние наличия полимерного покрытия полиэтиленгликоля (ПЭГ) на поверхности наночастиц CFO (со средним диаметром наночастиц 25-30 нм). Такое покрытие приводит к улучшенной гомогенности распределения магнитного наполнителя в полимерном композите на основе ПВДФ, что в свою очередь приводит к уменьшению значения полей взаимодействий с $\Delta H_u \sim 900$ Э для композитов с непокрытыми наночастицами CFO, до значения $\Delta H_u \sim 800$ Э для композита с наночастицами, модифицированными ПЭГ. Данный эффект также отражается в изменении функции распределения величины взаимодействий на диаграмме (H_c , H_u) в методе FORC-анализа. Уменьшение межчастичных взаимодействий связано с более равномерным распределением наночастиц и агломератов наночастиц в полимерной матрице ПВДФ за счет наличия химической связи между молекулами полимеров ПЭГ и ПВДФ.

Список сокращений и обозначений:

IRM – кривые изотермической остаточной намагниченности;

DCD - кривые размагничивания постоянным током;

FORC – обратная кривая первого рода;

SFD – распределение полей переключения

МЭ – магнитоэлектрический;

ФМР – ферромагнитный резонанс;

МАЭ – магнитоактивный;

ФМ – ферромагнитный;

СЭ – сегнетоэлектрический;

ЦТС – цирконат-титанат свинца;

ПВДФ – поливинилиденфторид;

ПВДФ- ТрФЭ - поливинилиденфторид с добавлением трифторэтилена;

CFO - CoFe_2O_4 ;

ZCFO - $\text{Zn}_{0.25}\text{Co}_{0.75}\text{Fe}_2\text{O}_4$;

FO - $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$;

ВТО - BaTiO_3 ;

ПЭГ – полиэтиленгликоль.

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Статьи в рецензируемых научных журналах, индексируемых в базах данных Web of Science, Scopus, RSCI, а также в изданиях, рекомендованных для защиты в диссертационном совете МГУ по специальности:

A1. **V. Kolesnikova**, J.C. Martínez-García, V. Rodionova, M. Rivas. Study of bistable behaviour in interacting Fe-based microwires by first order reversal curves// Journal of Magnetism and Magnetic Materials.– 2020. – Vol. 508. – Art. 166857. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2020.166857>. Импакт-фактор 2,5 (JIF). Объём: 0,3125 п.л. Вклад автора: 0,8.

A2. **V. Kolesnikova**, I. Baraban, R. Perez del Real, V. Rodionova, M. Vazquez, Core/shell bimagnetic microwires with asymmetric shell: MOKE and FMR behavior// Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2023. – Vol. 588. – Art. 171399. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2023.171399>. Импакт-фактор 2,5 (JIF). Объём: 0,3125 п.л. Вклад автора: 0,7.

A3. K. Sobolev, **V. Kolesnikova**, A. Omelyanchik, Y. Alekhina, V. Antipova, L. Makarova, D. Peddis, Y.L. Raikher, K. Levada, A. Amirov, V. Rodionova, Effect of Piezoelectric BaTiO₃ Filler on Mechanical and Magnetoelectric Properties of Zn_{0.25}Co_{0.75}Fe₂O₄/PVDF-TrFE Composites// Polymers. – 2022. – Vol. 14, no. 22. – Art. 4807. <https://doi.org/10.3390/polym14224807>. Импакт-фактор 4,7 (JIF). Объём: 1 п.л. Вклад автора: 0,5.

A4. A. Omelyanchik, V. Antipova, C. Gritsenko, **V. Kolesnikova**, D. Murzin, Y. Han, A. V Turutin, I. V Kubasov, A.M. Kislyuk, T.S. Plina, D.A. Kiselev, M.I. Voronova, M.D. Malinkovich, N. Yuriy, M. Silibin, E.N. Kozlova, D. Peddis, K. Levada, V. Rodionova. Boosting magnetoelectric effect in polymer-based nanocomposites // Nanomaterials. – 2020. – Vol. 11, no. 5. – Art. 1154. – P. 1-23. <https://doi.org/10.3390/nano11051154>. Импакт-фактор 4,4 (JIF). Объём: 1,375 п.л. Вклад автора: 0,3.

A5. V.D. Salnikov, S.E. Aga-Tagieva, **V.G. Kolesnikova**, A.O. Tovpinets, A.S. Omelyanchik, V. V. Rodionova. Effect of PEG nanoparticle surface coating on the magnetic and structural properties of CoFe₂O₄/PVDF composites// Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2023. – Art. 171498. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2023.171498>. Импакт-фактор 2,5 (JIF). Объём: 0,4375 п.л. Вклад автора: 0,2.

СПИСОК ЦИТИРУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. M. Al Ali, P. Platko, V. Bajzecerova [et al.] Application of bistable glass-coated microwire for monitoring and measuring the deformations of metal structural members // *Measurement: Journal of the International Measurement Confederation*. – 2023. – Vol. 208. – P. 112458.
2. M. Vázquez, H. Chiriac, A. Zhukov [et al.] On the state-of-the-art in magnetic microwires and expected trends for scientific and technological studies // *Physica Status Solidi (A) Applications and Materials Science*. – 2011. – Vol. 208. – № 3. – P. 493-501.
3. M. Kumar, S. Shankar, A. Kumar [et al.] Progress in multiferroic and magnetoelectric materials: applications, opportunities and challenges // *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. – 2020. – Vol. 31. – № 22. – P. 19487-19510.
4. A. P. Pyatakov, A. K. Zvezdin. Magnetoelectric and multiferroic media // *Uspekhi Fizicheskikh Nauk*. – 2012. – Vol. 182. – № 6. – P. 593.
5. H. Palneedi, V. Annapureddy, S. Priya, J. Ryu. Status and perspectives of multiferroic magnetoelectric composite materials and applications // *Actuators*. – 2016. – Vol. 5. – № 1.
6. P. Martins, S. Lanceros-Méndez. Polymer-based magnetoelectric materials // *Advanced Functional Materials*. – 2013. – Vol. 23. – № 27. – P. 3371-3385.
7. N. D. Ferson, A. M. Uhl, J. S. Andrew. Piezoelectric and Magnetoelectric Scaffolds for Tissue Regeneration and Biomedicine: A Review // *IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency Control*. – 2021. – Vol. 68. – № 2. – P. 229-241.
8. D. A. Gilbert, G. T. Zimanyi, R. K. Dumas [et al.]. Quantitative decoding of interactions in tunable nanomagnet arrays using first order reversal curves // *Scientific Reports*. – 2014. – Vol. 4. – P. 1-5.
9. J. C. Martínez-García, M. Rivas, J. A. García. FORC analysis of ferro-ferromagnetic exchange bias in nanocrystalline ribbons // *Physica B: Condensed Matter*. – 2016. – Vol. 486. – P. 84-87.
10. D. Peddis, P. E. Jönsson, S. Laureti, G. Varvaro. Magnetic interactions: A tool to modify the magnetic properties of materials based on nanoparticles // *Frontiers of Nanoscience* Vol. 6 – 2014. – 129-188 p.
11. A.S. Omelyanchik. Magnetic anisotropy of oxide nanoarchitectures – 2022.
12. M. Vázquez, A. P. Zhukov. Magnetic properties of glass-coated amorphous and nanocrystalline microwires // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 1996. – Vol. 160. – P. 223-228.
13. R.M. Bozorth. *Ferromagnetism* // Van Nostrand Co., New Jersey, Princeton. – 1951.
14. R. El Kammouni, M. Vázquez, L. Lezama [et al.] Temperature dependence of microwave absorption phenomena in single and biphasic soft magnetic microwires // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2014. – Vol. 368. – P. 126-132.
15. J. Torrejón, G. A. Badini-Confalonieri, M. Vázquez. Double-absorption ferromagnetic resonance in biphasic magnetic microwires // *Journal of Applied Physics*. – 2009. – Vol. 106. – № 2.
16. A. Zhukov, M. Vázquez, J. Velázquez [et al.] Magnetic properties of Fe-based glass-coated microwires // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 1997. Vol. 170. № 3. – P. 323-330.
17. M. V. Vaganov, D. Y. Borin, S. Odenbach, Y. L. Raikher. Training effect in magnetoactive elastomers due to undermagnetization of magnetically hard filler // *Physica B: Condensed Matter*. – 2020. – Vol. 578. – P. 411866.

Колесникова Валерия Григорьевна

**ИССЛЕДОВАНИЕ МАГНИТНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ В ГИБКИХ
КОМПОЗИТНЫХ СИСТЕМАХ С НАНО- И МИКРОРАЗМЕРНЫМИ
ФЕРРОМАГНЕТИКАМИ**

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Подписано в печать 18.06.2025 г.
Формат 60×90 ¹/₁₆. Усл. печ. л. 1,75
Тираж 100 экз. Заказ 21

Отпечатано в Полиграфическом центре
Балтийского федерального университета им. И. Канта
236001, г. Калининград, ул. Гайдара, 6