

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

*На правах рукописи*

**Колесникова Валерия Григорьевна**

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

Специальность 1.3.12 Физика магнитных явлений

**ДИССЕРТАЦИЯ**

на соискание ученой степени

кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:  
кандидат физико-математических наук  
Родионова Валерия Викторовна

Калининград – 2024

## Оглавление

Введение .....	4
Глава 1. Особенности магнитных свойств гибких композитных систем с нано- и микроразмерными ферромагнетиками (по данным литературы).....	13
1.1 Особенности магнитных свойств одиночных ферромагнитных микропроводов .	13
1.2 Особенности магнитных свойств композитных систем на основе ферромагнитных микропроводов.....	18
1.3 Магнитные свойства магнитоактивных эластомеров с ферромагнитными микрочастицам и их применения.....	21
1.4 Особенности магнитных свойств магнитоэлектрических полимерных пленок с магнитными наночастицами.....	26
1.5 Заключение к обзору литературы .....	32
Глава 2. Описание исследуемых образцов и методики экспериментальных исследований.....	34
2.1. Методики синтеза и изготовления материалов исследования. Состав исследуемых образцов	34
2.1.1. Методика Улитовского-Тейлора для изготовления ферромагнитных микропроводов.....	34
2.1.2 Метод магнетронного распыления .....	35
2.2. Методики структурной характеристики материалов исследования.....	38
2.2.1. Методика исследования поверхности образцов с помощью сканирующей электронной микроскопии высокого разрешения.....	38
2.2.2. Методика исследования морфологии поверхности образцов с помощью сканирующей зондовой микроскопии.....	40
2.3. Методики магнитной характеристики материалов исследования.....	42
2.3.1. Методика исследования магнитных свойств с помощью индукционной магнитометрии.....	42
2.3.2. Методика получения петель гистерезиса с помощью Керр-магнитометрии.....	44
2.3.3. Методика исследования магнитных свойств с помощью ферромагнитного резонанса .....	45
2.3.4. Методика исследования магнитных свойств с помощью вибрационной магнитометрии.....	45
2.4. Методики исследований магнитных взаимодействий .....	46
2.4.1. Метод FORC-анализа .....	46
2.4.2. Метод анализа кривых IRM и DCD (анализ кривых Келли).....	49
Глава 3. Исследование магнитостатического взаимодействия бистабильных микропроводов.....	52
3.1 Анализ бистабильности микропровода при перемагничивании в переменном магнитном поле.....	52

3.2 FORC-анализ микропроводов при постоянной низкой частоте перемещающегося поля .....	54
3.3 Основные результаты и выводы.....	59
Глава 4. Исследование структурных и магнитных особенностей двухфазных микропроводов с асимметричной внешней оболочкой.....	61
4.1 Структурные свойства двухфазных микропроводов с асимметричной внешней оболочкой.....	61
4.2 Магнитные свойства двухфазных микропроводов с асимметричной внешней оболочкой.....	64
4.3 Исследование магнестрикционного изгиба двухфазных микропроводов.....	69
4.3.1 Экспериментальное исследование магнестрикционной деформации двухфазных микропроводов во внешнем магнитном поле .....	69
4.3.2 Теоретический анализ магнестрикционного изгиба .....	72
4.3.3 Компьютерная модель магнестрикционного изгиба двухфазных микропроводов.....	75
4.4 Основные результаты и выводы.....	79
Глава 5. Исследование магнитных взаимодействий в композитах с микро- и наноразмерным ферромагнитным наполнителем .....	81
5.1. Исследование магнитных взаимодействий в полимерных композитах со смесью ферромагнитных и сегнетоэлектрических микрочастиц.....	81
5.2. Исследование магнитных взаимодействий в композитах с наноразмерными магнитными частицами.....	85
5.3. Исследование магнитных взаимодействий в композитах со смесью магнитномягких и магнитнотвердых наночастиц.....	95
5.4. Основные результаты и выводы.....	99
Основные результаты и выводы .....	101
Список литературы: .....	103
Благодарности.....	118

## Введение

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 [1]. Такие провода, как самостоятельный материал, обладают особенными магнитномягкими свойствами, которые находят применение в различных сферах жизни сегодня [2–5], среди которых сенсорика [6,7], спинтроника [1,3,8] и биомедицина [9–12] (благодаря наличию биосовместимого стеклянного покрытия на поверхности микропровода). В процессе изготовления, ферромагнитные микропровода подвергаются вытяжке и быстрой закалке, что определяет микромагнитную структуру металлической жилы провода, которая, в свою очередь, определяет его магнитные свойства [13,14]. Благодаря ярко выраженной анизотропии формы, микропровода состоят из продольного осевого цилиндрического домена и периферии, которая, в зависимости от состава сплава металлической жилы (Fe или Co), может состоять либо из радиально-намагниченных периферийных доменов, либо из циркулярно-намагниченных периферийных доменов [1,15–18]. Размер осевого цилиндрического домена зависит также от технологических параметров изготовления провода, от условий постобработки, в том числе, приложения к проводу различных механических и электрических напряжений [13,14,19,20]. За счёт того, что микропровода обладают ярко выраженными анизотропными свойствами, они перспективны для использования их в качестве ферромагнитного наполнителя в мультиферроидном композите. При равном массовом соотношении, нанопровода обладают большей площадью соприкосновения с полимером, однако микропровода намного дешевле в производстве и так же способны привести к возникновению значительного

магнитоэлектрического отклика в полимерных композитах [21,22]. Магнитная мягкость микропроводов обеспечивает возможность преобразовывать магнитную энергию слабых переменных магнитных полей в полезный электрический сигнал.

Также, существуют перспективы в развитии методов создания и управления свойствами мультиферроидных композитов — материалов, в которых объединены свойства нескольких ферроидных фаз, таких как ферромагнитные, сегнетоэлектрические и ферроупругие [23–25]. При использовании прямого магнитоэлектрического эффекта (МЭ) – переход энергии от ферромагнитной фазы к сегнетоэлектрической – приложение внешнего магнитного поля приводит к изменению макроразмеров магнитострикционной компоненты, что, за счет механической связи фаз, приводит к деформации пьезоэлектрической компоненты, индуцируя, тем самым, изменение электрической поляризации в ней [24]. Для реализации обратного эффекта используется тот же самый механизм опосредованной упругой деформации для того, чтобы вызвать изменение намагниченности в ферромагнитной фазе под действием электрического поля. Новые направления исследований этих материалов включают в себя разработку новых композитов с использованием различных наполнителей и их покрытий, матриц, в том числе изучение их структурных, магнитных, электрических и механических свойств, механизмов их связи, оптимизацию методов синтеза и обработки, и нацелены на получение композитов, обладающих высоким магнитоэлектрическим эффектом [26,27]. Одним из ключевых аспектов является понимание механизмов взаимодействия между магнитной и электрической фазами, которое позволит регулировать свойства композитов на микро- и наноуровне [28]. Вместе с тем, определяющую роль в формировании свойств композита, играет выбор комбинации структуры – ламельные (с включениями наполнителя в виде микро- и наночастицы, микро- и нанопроводов), системы ядро-оболочка (соединения металлов переходной группы и их оксидов в качестве ядра) и ферроэлектрические материалы, (титаната бария, нитрид алюминия или цирконата свинца) в качестве оболочки). Выбор типа матрицы обусловлен рядом требований к её свойствам: легкость, простота в обработке, гибкость и износостойкость [27,29,30]. Классические керамические материалы не обладают данными свойствами, поэтому в последнее время пьезоэлектрическая керамика заменяется на пьезоэлектрические гибкие полимеры, такие как поливинилиденфторид (ПВДФ, PVDF) и его сополимеры [31,32], которые не только обладают перечисленными выше свойствами, а также являются дешевым экологически чистым и биосовместимым материалом [33].

Для получения оптимальных магнитоэлектрических свойств могут быть выбраны различные варианты композиции, такие как частицы в матрице, провода в матрице или анизотропные ламельные структуры [28], в которых усилены связи между ферромагнитной и пьезоэлектрической фазами в композите. Кроме того, выбор типа наполнителя также зависит от величины магнитострикции и магнитной восприимчивости [34]. Для композитов с нано- и микрочастицами ключевой механизм образования магнитоэлектрического эффекта заключатся в реакции ансамбля частиц на внешнее магнитное поле. Выделяется два основных механизма возникновения магнитоэлектрического эффекта в таких системах: магнитострикционный и смещения (поворот) магнитных частиц в пьезоактивной матрице. Именно комбинация и наличие этих двух механизмов позволяет достичь наиболее высокого значения пьезоэффекта [35]. При приложении однородного магнитного поля магнитные частицы стремятся к движению за счет диполь-дипольного взаимодействия в упругой среде и могут образовать цепочечные или столбчатые структуры. Возможные смещения ферромагнитных частиц, в свою очередь, влияют на диполь-дипольные межчастичные взаимодействия из-за уменьшения расстояний между ближайшими соседними частицами, магнитные свойства композитов и величины магнитоэлектрического эффекта [36–39].

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 магнитострикционного 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 магнитотвердых 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 их 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. Представленные на защиту результаты опубликованы в индексируемых журналах (Web of Science, Scopus) и неоднократно докладывались на научных семинарах и конференциях.

#### **Положения, выносимые на защиту**

1. В системах магнитостатически 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  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  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  $\Delta H_{ii}$  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  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  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 их в быту и промышленности, то исследования магнитных взаимодействий микро- и наноразмерных материалов помогут улучшить качество изготавливаемых 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), Новое в Магнетизме и Магнитных Материалах НМММ-2024 (онлайн, 2024), II Всероссийская научная школа для молодых исследователей, аспирантов и студентов старших курсов 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), Новое в Магнетизме и Магнитных Материалах (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:

1. **V. Kolesnikova**, J.C. Martínez-García, V. Rodionova, M. Rivas, Study of bistable behaviour in interacting Fe-based microwires by first order reversal curves, *J. Magn. Magn. Mater.* 508 (2020) 166857. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2020.166857> (Q2).

2. **V. Kolesnikova**, I. Baraban, R. Perez del Real, V. Rodionova, M. Vazquez, Core/shell bimagnetic microwires with asymmetric shell: MOKE and FMR behavior, *J. Magn. Magn. Mater.* 588 (2023) 171399. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2023.171399> (Q2).

3. 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 BaTiO<sub>3</sub> Filler on Mechanical and Magnetoelectric Properties of Zn<sub>0.25</sub>Co<sub>0.75</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/PVDF-TrFE Composites, *Polymers (Basel)*. 14 (2022). <https://doi.org/10.3390/polym14224807> (Q1).

4. 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 CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/PVDF composites, *J. Magn. Magn. Mater.* (2023) 171498. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2023.171498> (Q2).

5. A. Omelyanchik, V. Antipova, C. Gritsenko, **V. Kolesnikova**, D. Murzin, Y. Han, A. V Turutin, I. V Kubasov, A.M. Kislyuk, T.S. Ilina, 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) 1–23. doi:10.3390/nano11051154 (Q1).

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.

## **Глава 1. Особенности магнитных свойств гибких композитных систем с нано- и микроразмерными ферромагнетиками (по данным литературы)**

В данном диссертационном исследовании проводится анализ магнитных взаимодействий в системах гибких композитов с нано- и микроразмерными ферромагнетиками. Среди объектов исследований были выбраны такие материалы как ферромагнитные микропровода в стеклянной оболочке, магнитоактивные эластомеры с ферромагнитными микрочастицами и полимерные пленочные композиты с ферромагнитными наночастицами. Поэтому в Главе, посвященной литературному обзору, будут изучены вопросы исследования и анализа особенностей магнитных свойств перечисленных объектов исследования.

### **1.1 Особенности магнитных свойств одиночных ферромагнитных микропроводов**

Ферромагнитные микропровода из сплавов на основе Fe микронных размеров являются примерами магнитномягких материалов, интересных для их применения в качестве чувствительных сенсоров, элементов магнитной логики и компонентов электротехнических устройств [40,41]. Благодаря такому спектру приложений, данные материалы активно исследуются с середины 60-х годов, и остаются перспективными в настоящее время. Метод изготовления ферромагнитных проводов основан на принципе быстрой закалки металлического расплава с его одновременной вытяжкой для достижения микронного размера диаметра провода [42]. Такие материалы изготавливаются в стекле [43] и без стеклянного покрытия (методами вытяжки из расплава, подобно аморфным лентам) [44]. Большое количество современных исследований посвящено свойствам ферромагнитных микропроводов, изготавливаемых методом Улитовского-Тейлора, в стеклянной оболочке (Рисунок 1), так как наличие биосовместимого стеклянного покрытия открывает дополнительные области применения – биомедицинские приложения [1,12,45].

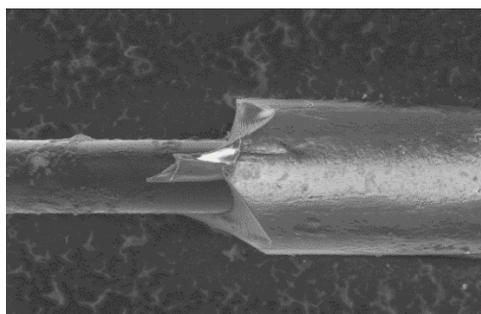


Рисунок 1. СЭМ-изображение микропровода со стеклянным покрытием [46].

При изготовлении ферромагнитных микропроводов важна, помимо химического состава металлического расплава, роль технических параметров (температура металлического расплава, скорость закалки, наличие водяного охлаждения, скорость вытяжки (скорость вращения наматывающего барабана)), так как эти параметры влияют на формирование напряжений в структуре металлической жилы микропровода и на его дальнейшие магнитные свойства [14]. Если при вытяжке микропровода было включено водяное охлаждение (т.е. происходила быстрая закалка провода со скоростью  $\sim 10^4\text{-}10^7$  К/сек), то жила ферромагнитного микропровода образует аморфную структуру с радиально распределенными механическими напряжениями внутри. Для изотропного аморфного напряженного материала с ненулевой константой магнитострикции магнитный момент может быть ориентирован перпендикулярно или параллельно направлению внутренних упругих напряжений в зависимости от их направления и знака константы магнитострикции материала  $\lambda_s$  [47]. Коэффициент  $\lambda_s$  постоянен и, в основном, зависит от состава металлического сплава (для сплавов на основе Fe  $\lambda_s \approx 10^{-5}$ , для сплавов на основе Co  $\lambda_s \approx -0,5 \cdot 10^{-6}$  и для сплавов на основе FeCo  $\lambda_s \approx 0$  [1,20,48]). Возникающие механические напряжения состоят из двух компонент: закалочные напряжения в жиле микропровода (их еще называют остаточными) которые возникают вследствие неравновесного процесса закалки, и напряжения, возникающие из-за разницы коэффициентов теплового расширения для металла и стекла. Значения остаточных напряжений можно рассчитать с помощью моделей, описанных в работах [49–51]. Данные напряжения образуются в аксиальном, радиальном и азимутальном направлениях внутри металлической жилы и напрямую влияют на формирование микромагнитной структуры микропровода [49]. В работах [49–51] были теоретически рассчитаны упругие напряжения, делая акцент на определении знаков упругих напряжений, которые определяют их направление - сжатие или растяжение, и их распределение по сечению микропровода. На Рисунке 2 приведено радиальное распределение компонент напряжения.

Таким образом, в центральной части металлической жилы преобладают растягивающие осевые напряжения, а на периферии - сжимающие, направленные по касательной к поверхности микропровода. Направление оси легкого намагничивания зависит как от знака константы магнитострикции насыщения  $\lambda_s$ , а также и от направления напряжений.

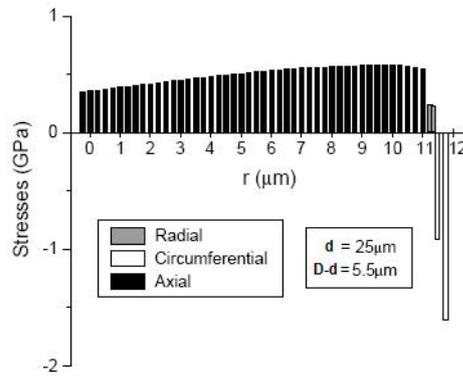
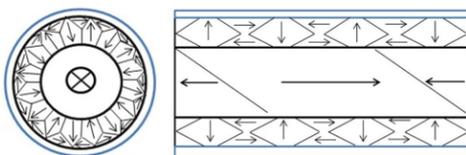


Рисунок 2. Радиальное распределение механических напряжений в металлическом сердечнике для микропровода в стеклянной оболочке [52].

Для микропроводов из сплава на основе Fe доменная структура представлена на Рисунке 3. Доменная структура представляет собой ядро - цилиндрический аксиально-намагниченный домен (занимающий большой объем металлической жилы микропровода), окруженный радиально-намагниченной периферией. Структура схожа с микромагнитной структурой Ландау-Лифшица [20]. Положение доменной границы (ДГ) между аксиально-намагниченным ядром и периферией определяется значением радиуса, при котором происходит смена знака механических магнитоупругих напряжений (Рисунок 2). Объем ядра существенно влияет на магнитоэластические и магнитодинамические свойства микропроводов: поле переключения, коэрцитивную силу, прямоугольность, диапазон движения одиночных доменных границ, скорость и подвижность доменных границ и другие. Объем ядра можно оценить экспериментально [53]. Если осевой домен (ядро) занимает более 97% объема металлической жилы – такой микропровод принято называть магнитно-бистабильным.

а)



б)

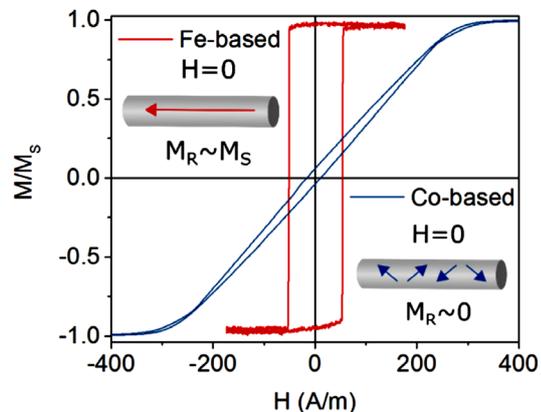


Рисунок 3. а) Схематичное изображение магнитной доменной структуры микропровода из сплава на основе Fe [20]; б) Петли гистерезиса для микропроводов, изготовленных из сплавов с различной константой магнитострикции насыщения:  $\lambda_s > 0$  (красная линия),  $\lambda_s < 0$  (синяя линия) [10].

Для бистабильных микропроводов петля гистерезиса имеет прямоугольную форму (Рисунок 3б (красная линия)), то есть существует два стабильных магнитных состояния у такого материала – микропровод намагничен вдоль оси либо в одну, либо в другую сторону. Соответственно, магнитный момент микропровода принимает два значения:  $+M_s$  и  $-M_s$ . Процесс перемагничивания такого микропровода происходит посредством быстрого движения доменной границы, что отражается в виде скачка Баркгаузена.

Для исследования доменной структуры приповерхностного слоя металлической жилы микропровода используют Керр-микроскопию и Керр-магнитометрию. Так, благодаря работам [54,55] были получены одни из первых результатов по оценке размеров концевых доменов для микропроводов из сплавов на основе Fe и получены микрофотографии эволюции микромагнитной структуры поверхности микропровода при перемагничивании. В работах [56,57] авторы исследуют форму и размеры доменной границы на поверхности микропровода при его перемагничивании, отмечая, что создаваемые напряжения различного рода (отжиг, скручивание, растягивание и пр.) вносят существенный вклад в формирование доменной структуры поверхности микропровода. В то же время, в работе [58] была исследована микромагнитная структура для тонкого аморфного микропровода из сплава на основе Fe магнитооптическим методом с применением магнитооптической индикаторной пленки (MOIF), в работе оценены размеры радиальных доменов поверхности ( $\sim 5\mu\text{м}$ ) и получены данные о толщине доменных границ на поверхности ( $\sim 2\mu\text{м}$ ). Стоит отметить, что процессы перемагничивания, связанные с перемагничиванием радиально-намагниченной части металлической жилы, сложно описать по данным петли гистерезиса, так как за счёт малого объёма данного типа структуры, её вклад в общий процесс перемагничивания не значительный.

Прямоугольная форма петли гистерезиса, наблюдаемая в микропроводах с положительной магнитострикцией – результат быстрого распространения доменной границы при перемагничивании провода [59,60]. Известно, что процесс перемагничивания в таких микропроводах начинается с концов в результате роста ДГ между осевым и концевыми доменами и последующего ее распространения [58,61,62]. Скорость распространения ДГ достигает нескольких километров в секунду [60,63].

Ранее было установлено, что скорость движения ДГ пропорциональна разнице между приложенным полем и некоторым критическим полем  $H_0$ , в котором граница движется бесконечно медленно:

$$V = C \cdot (H - H_0), \quad (1)$$

где постоянная  $C$  называется подвижностью стенки [64]. Экспериментальный метод Сикстуса-Тонкса [65] для измерения скорости распространения доменных границ позволяет получить зависимость скорости ДГ от внешнего магнитного поля, которая рассчитывается как:

$$V = \frac{l}{\Delta t}, \quad (2)$$

где  $l$  — расстояние между приемными катушками,  $\Delta t$  — разница во времени между максимумами ЭДС индукции [66].

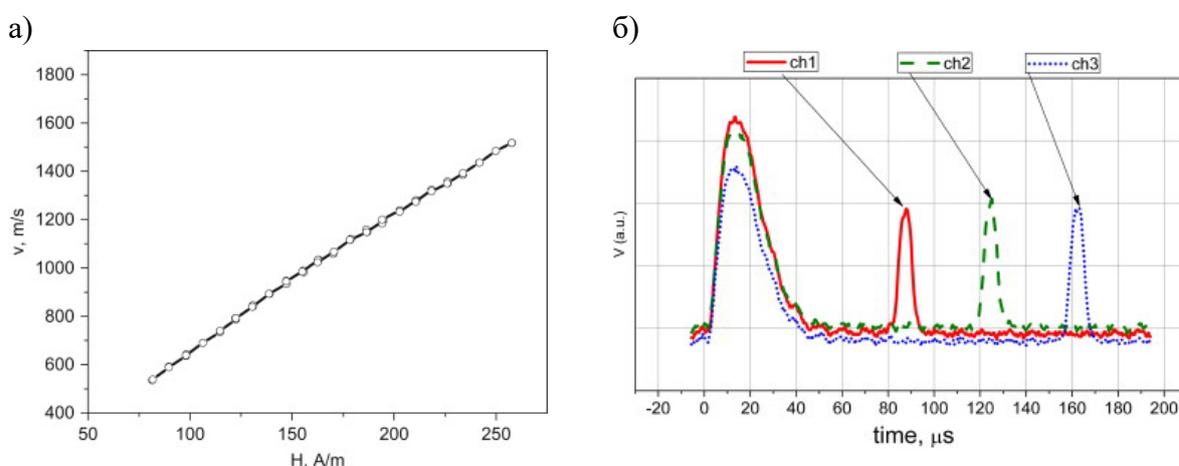


Рисунок 4. а) Зависимость скорости ДГ от внешнего магнитного поля для микропровода состава  $\text{Fe}_{74}\text{Si}_{11}\text{B}_{13}\text{C}_2$ ; б) ЭДС в приемных катушках при измерении скорости ДГ в микропроводах  $\text{Fe}_{74}\text{Si}_{11}\text{B}_{13}\text{C}_2$  [66].

Распространение доменной границы в микропроводах отвечает за быстроедействие устройств на основе таких материалов, поэтому актуальный вопрос о возможности влиять на динамику движения доменных границ и процессы перемагничивания открыт до сих пор. В работах [19,66] авторы проводят исследования влияния внешних напряжений на динамику доменных границ и их подвижность. Показано, что при снятии стеклянной оболочки с жилы микропровода происходит перераспределение внутренних напряжений и величина скорости движения ДГ возрастает, так же, как и возрастает значение подвижности ДГ. При отжиге микропроводов (как токовым, так и температурном) также происходит процесс частичного снятия остаточных напряжений (релаксация), вследствие чего изменяется и динамика ДГ при перемагничивании — скорость движения доменных границ возрастает [68–70].

## 1.2 Особенности магнитных свойств композитных систем на основе ферромагнитных микропроводов

Для одиночных микропроводов магнитные свойства, формируемые при их изготовлении, в литературе изучены достаточно полно. Однако применения единичного микропровода из сплава на основе Fe – не является актуальным вопросом, поскольку зачастую в приложениях микропровода используют в системах из нескольких образцов, образуя ансамбли, где вопросы о магнитных взаимодействиях в таких системах становятся на первый план. В работах [71–73] экспериментально и теоретически исследуются магнитостатические взаимодействия бистабильных микропроводов, уложенных рядом. Авторы отмечают, что процессы перемагничивания в таких системах происходят в каждом микропроводе последовательно, образуя ступени и плато на петле гистерезиса, свидетельствующие о магнитостатическом взаимодействии. Также утверждается, что количество ступенек на петле гистерезиса коррелирует с количеством бистабильных микропроводов в исследуемой системе. В работах уделено внимание исследованию изменения формы петли гистерезиса при изменении частоты и амплитуды переменного магнитного поля и обсуждается сложный механизм перемагничивания, которые является результатом влияния дополнительных размагничивающих полей соседних проводов на динамику движения доменных границ. Отдельно, в работе [74] проводится исследование магнитостатического взаимодействия между микропроводами из сплавов на основе Fe методом FORC-анализа, при этом авторы утверждают, что при магнитостатическом взаимодействии происходят изменения полей переключения каждого провода, что связано лишь с флуктуациями поля переключения для каждого провода, не обсуждая возможных эффектов, связанных с концевыми доменами.

В работе [21] авторы используют микропровода сплава  $Fe_{77.5}B_{15}Si_{17.5}$  в качестве магнитной компоненты для магнитоэлектрического композита на основе пьезоэлектрической пластины ЦТС (цирконат-титанат свинца). Система рядом расположенных микропроводов в структуре сэндвича находится между пластинами ЦТС, таким образом, что при помещении композита во внешнее магнитное поле микропровода изменяют свои макроразмеры вследствие возникновения в них эффекта магнитострикции, при этом изменяется микронапряжение в пластинах ЦТС и на обкладках композита генерируется электрический заряд. Изучаемый композит является примером магнитоэлектрического материала, который можно использовать для приложений типа микрогенераторов преобразователей энергии. В работе исследовались магнитные свойства одиночных микропроводов, их зависимость от внешних напряжений (механическое снятие стекла, температурный отжиг до и после снятия

стекла). Также были изготовлены композиты с различным набором микропроводов после обработки и исследовано влияние постобработки микропроводов на значения магнитоэлектрического эффекта во всём композите (Рисунок 5). Установлено, что наибольшее значение коэффициента магнитоэлектрического эффекта ( $\alpha_{ME(max)} = 99,32 \text{ mV/cm} \times \text{Oe}$ ) получается при использовании следующей постобработки ферромагнитных микропроводов: механическое снятие стеклянного покрытия и дальнейший отжиг микропроводов при температуре  $420^\circ\text{C}$  в течении 20 минут.

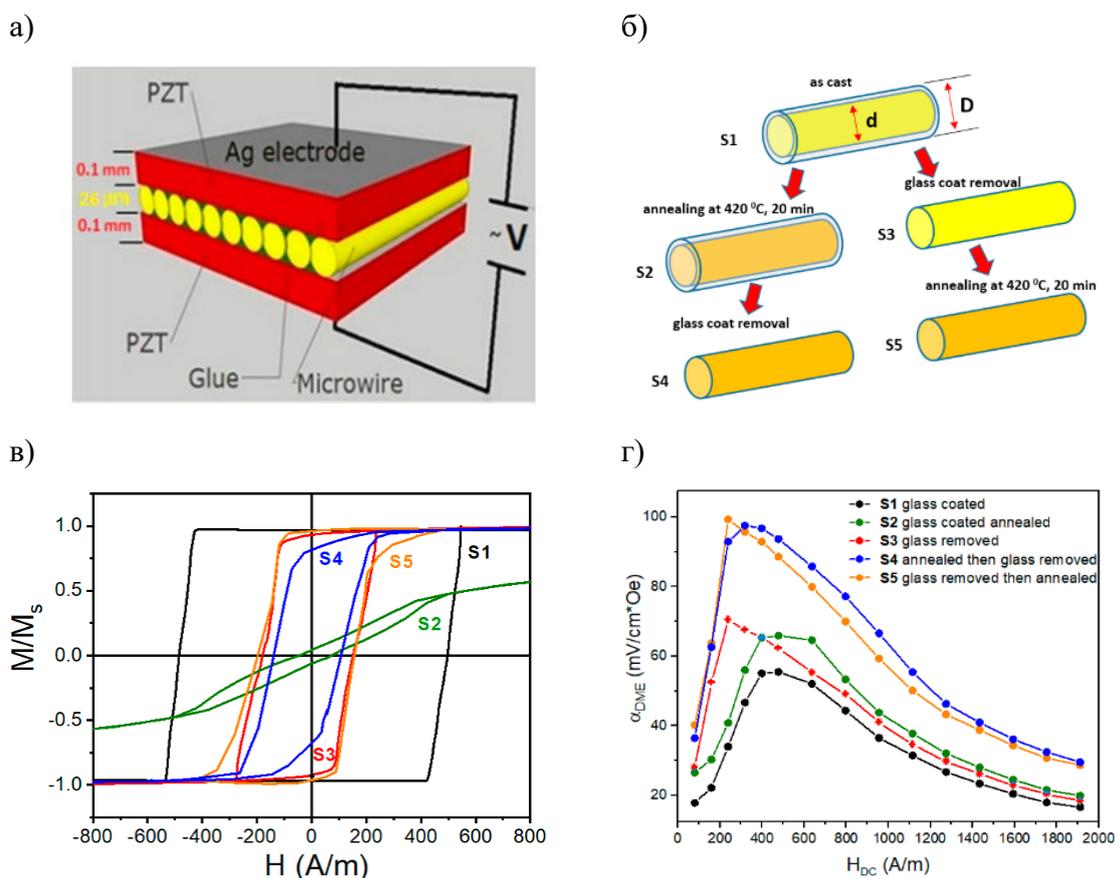


Рисунок 5. а) Схема композита на основе микропровода из сплава  $\text{Fe}_{77.5}\text{B}_{15}\text{Si}_{117.5}$  и ЦТС-пластин; б) схема постобработки микропроводов в работе; в) петли гистерезиса для микропроводов, исследуемых в работе; г) график зависимости магнитоэлектрического коэффициента  $\alpha$  от внешнего магнитного поля для композита с микропроводами различной постобработки [21].

В работах [75,76] авторы описывают возможность использования коротких микропроводов из сплавов на основе Fe совместно с микропроводами из сплавов на основе Co для создания композитных материалов, применимых в радиочастотных приложениях. Авторы пишут, что ключевым аспектом, которое влияет на эффективность полученного метаматериала, является регулировка магнитного взаимодействия между кусочками проводов и резонансных свойств отдельных проводов, на что влияет, в том числе, состав комбинации систем микропроводов. Равномерное расположение

параллельных проводов из сплава на основе Fe и коротких проводов из сплава на основе Co в композитах приводит к смещению окна передачи микроволнового сигнала в диапазоне от 1 до 6 ГГц [76].

Среди работ по усовершенствованию магнитных свойств ферромагнитных микропроводов также стоит отметить целый ряд работ, посвященный созданию композитных систем, где основой композита является сам ферромагнитный провод, а на его поверхность или на поверхность стеклянного покрытия наносятся дополнительные магнитные материалы. Такие композитные провода называются мультифазными, если слоёв несколько, двухфазными – если внешний магнитный слой – один (Рисунок 6). Полностью покрытые двухфазные микропровода, состоящие из ферромагнитного сердечника и оболочки, были впервые разработаны в 2007 году группой Проф. М. Баскеса ICMM/CSIC [77]. Многофазные микропровода могут быть изготовлены двумя способами: электроосаждением дополнительного магнитного материала [78], тогда толщина внешнего магнитного слоя может достигать от нескольких микрон, до десятков микрон, или нанесением магнитного слоя методом магнетронного напыления – в таком случае толщина внешнего магнитного слоя достигает сотен нанометров [79]. В работах [78,80] представлены магнитные свойства двухфазных микропроводов двух типов: 1) магнитномягкий микропровод в стеклянной оболочке с нанесенной внешней магнитнотвердой оболочкой; 2) магнитнотвердый микропровод в стеклянной оболочке с нанесенной внешней магнитномягкой оболочки. Полученные петли гистерезиса на микропроводах в сильных магнитных полях показаны на Рисунке 6б.

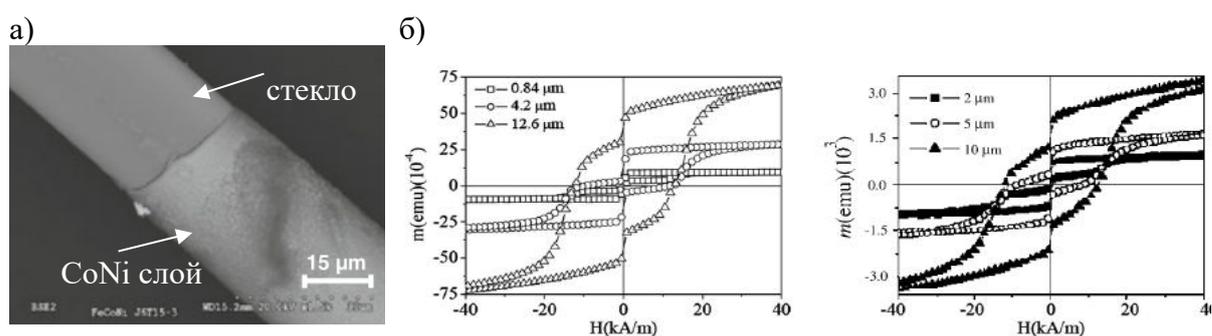


Рисунок 6. а) СЭМ-изображение двухфазного микропровода [78]; б) петли гистерезиса двухфазных микропроводов с различной толщиной магнитных оболочек [78,80].

В последние годы интерес сосредоточен вокруг многослойных магнитных систем с высоким потенциалом применения в области магнитной записи и в области разработки сенсорных устройств (датчики поля, температуры или давления). Магнитный отклик таких двухфазных микропроводов может быть сформирован за счет изменения

параметров системы; изменение состава приводит к формированию специфического для магнитномягкого и/или магнитнотвердого ферромагнетика отклика за счет выбора соответствующей комбинации магнитных характеристик каждой магнитной фазы [81,82]. В частности, магнитоупругая связь играет важную роль в изменении магнитного отклика композитного микропровода. Доказано, что наличие внешней оболочки вызывает значительные механические напряжения в металлической жиле, которые могут приводить к изменению его магнитных свойств. Более того, повышенная магнитоупругая анизотропия, вызванная увеличением толщины оболочки, может внести существенный вклад в радиальное распределение коэффициента анизотропии в металлической жиле микропровода [83]. В работах [81,84,85] для анализа магнитного взаимодействия между внешней магнитной оболочкой и внутренней металлической жилой дополнительно к Керр-магнитооптическому анализу проводился анализ ферромагнитного резонанса. Было показано, что для двухфазных микропроводов ядро-оболочка с различной толщиной дополнительной магнитной оболочки наблюдаются многопиковые спектры поглощения, которые могут быть связаны с разными магнитными фазами, причем расстояние между пиками может быть связано с магнитостатическим взаимодействием между магнитных фаз [84,86,87]. Тем не менее, в литературе нет данных, описывающих магнитные взаимодействия для микропроводов с наноразмерным внешним магнитным слоем.

Таким образом, не смотря на достаточную обширную область исследования магнитных свойств ферромагнитных микропроводов и композитных систем на их основе, для непосредственного применения микропроводов в качестве элементов датчиков, детектирующих физические свойства конструкций и сложных систем, используемых в технологических приложениях, необходимо более детально исследовать вопросы, связанные с исследованиями магнитных взаимодействий таких объектов.

### **1.3 Магнитные свойства магнитоактивных эластомеров с ферромагнитными микрочастицам и их применения**

Магнитоактивные эластомеры (МАЭ) относятся к композиционным материалам, состоящим из полимерной матрицы и магнитных микро- или наночастиц. Уникальные свойства МАЭ, такие как магнитоупругий, магнитодеформационный и магнитореологический эффекты [88–92], позволяют использовать эти композиты в различных областях техники [93,94] и биомедицины [95,96]. Возобновление внимания к МАЭ было вызвано развитием технологии 3D-печати для изготовления функциональных устройств и магнитов [97,98]. Традиционно МАЭ в лабораторных условиях изготавливаются в три этапа: 1) Смешивание сырья: например, смешивание

силиконового полимера, добавок, в основном, с использованием механического метода с последующей обработкой ультразвуком; 2) Полимеризация: полимеризация суспензии в форме как при отсутствии, так и в присутствии магнитного поля (если необходимо для исследований); 3) Постполимеризация: производятся два типа МРЭ на основе методов полимеризации (Рисунок 7). Также, существуют работы по исследованию эластомеров, изготовленных методами 3D-печати [91]. Свойства таких сложных систем зависят от свойств каждого компонента, а также от их пространственного распределения и расположения. Для изучения пространственного распределения частиц использовались различные методы, такие как атомно-силовая и оптическая микроскопия [99,100], 3D-микротомография и другие [101,102]. Распределение ферромагнитных частиц внутри полимерной матрицы влияет на модуль Юнга, величину деформации в магнитном поле, магнитные свойства и другие макрохарактеристики МАЭ.

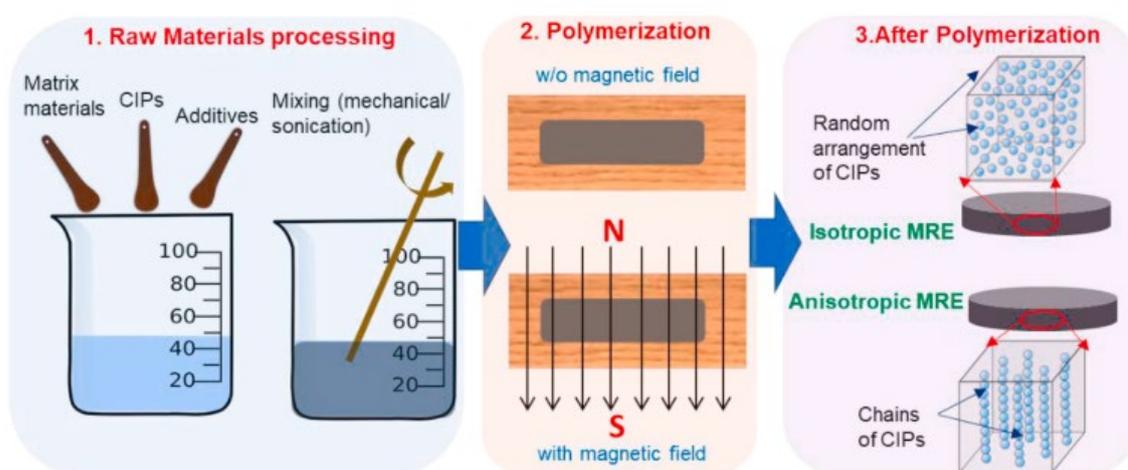


Рисунок 7. Принципиальная схема протокола изготовления магнитоактивных эластомеров[91].

На возможные смещения ферромагнитных частиц в магнитном поле влияют как расстояние между частицами, зависящее от их концентрации, так и свойства матрицы полимера. При приложении однородного магнитного поля магнитные частицы движутся в упругой среде и образуют цепочечные или столбчатые структуры за счет диполь-дипольного взаимодействия. Возможные смещения ферромагнитных частиц, в свою очередь, влияют на магнитные свойства МАЭ и диполь-дипольные межчастичные взаимодействия из-за уменьшения расстояний между ближайшими соседними частицами [36–39].

Функциональные свойства МАЭ можно улучшить за счет включения дополнительных компонентов, например, сегнетоэлектрические частицы могут придать образцу свойства электрической поляризации [31,39]. МАЭ с сегнетоэлектрическими

частицами могут обладать взаимосвязанными магнитными и электрическими свойствами, поэтому этот класс материалов относится к магнитоэлектрическим мультиферроикам. Магнитоэлектрические МАЭ обычно обладают более низким магнитоэлектрическим коэффициентом, чем твердотельные наноконпозиты, ламинаты или композиты с электроактивной матрицей (например, полимеры на основе поливинилиденфторида) [31]. По сравнению с другими магнитоэлектрическими композитами МАЭ с пассивной матрицей, где в качестве связующего используется полимер, обеспечивают лучшие механические свойства и проще в изготовлении. Сочетание этих свойств позволяет использовать магнитоэлектрические МАЭ в биомедицине в качестве каркаса для стимулирования дифференцировки клеток, в качестве носимых датчиков магнитного поля или устройств беспроводной передачи энергии [103,104].

Мультиферроидные свойства эластомеров со смесью ферромагнитных и сегнетоэлектрических частиц были подтверждены экспериментально [105,106] и объяснены теоретически [107]. Сегнетоэлектрические и ферромагнитные частицы упруго связаны через полимер: смещение одного типа частиц в соответствующем поле вызывает смещение другого типа частиц (Рисунок 8).

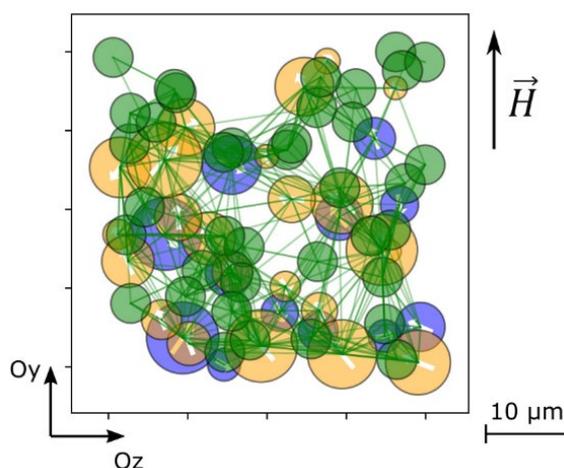


Рисунок 8. Снимок теоретического испытательного бокса; синие сферы — ферромагнитные частицы, оранжевые — сегнетоэлектрические частицы, белые стрелки показывают их магнитную/электрическую поляризацию, зеленые сферы — полимерные звенья, зеленые линии обозначают упругие связи; область снимка составляет  $10 \times 50 \times 50$  мкм вдоль осей  $Ox$ ,  $Oy$  и  $Oz$  соответственно [107].

Немагнитный сегнетоэлектрический наполнитель может влиять на эластичность МАЭ и, таким образом, также изменять его магнитные свойства [108]. Петля гистерезиса МАЭ отражает общие процессы намагничивания ферромагнитных частиц, на которые влияют эффекты их смещений и дипольных магнитных взаимодействий (уширение петли при увеличении внешнего магнитного поля) [109]. В то же время трудно отследить

процессы перемагничивания различных магнитных фаз и их локальные переключения, так как петля гистерезиса (Рисунок 9) МАЭ несёт информацию о интегральных свойствах системы. Процессы перемагничивания отдельных магнитных фаз сложных композитных магнитных систем можно исследовать методом FORC-анализа [110–113], включающий в себя получение как можно большего числа частных кривых перемагничивания для материала и сравнивая их между собой с помощью построения графиков кривых полей переключения и построения FORC-диаграмм (Рисунок 10).

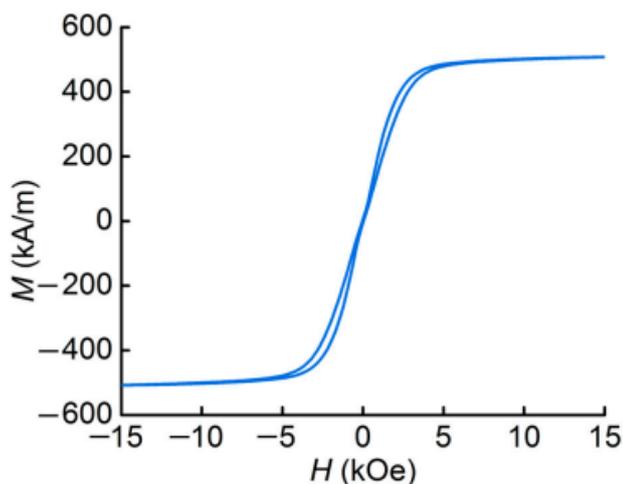


Рисунок 9. Петля гистерезиса магнитоактивного эластомера [109].

Исследования внутренних взаимодействий МАЭ различного состава использованием FORC-диаграмм проводилось экспериментально [114,115] и теоретически [116–118]. Например, в работе [114] с помощью FORC-анализа исследован тип взаимодействия между магнитномягкими и магнитножесткими частицами в полимерных матрицах различной жесткости.

FORC-анализ для системы двух магнитных частиц, а также для сборки таких двухчастичных систем, погруженных в упругие среды, полученные теоретическим подходом, показали хорошее качественное согласие с экспериментальными данными [116]. Подход к анализу методом построения и анализа FORC-кривых был также использован для исследования полей внутреннего локального взаимодействия в композиционных материалах на основе пьезоэлектрического полимера и наночастиц феррита кобальта [117]. Сравнение FORC-диаграмм исходного порошка и композита выявило эффект кластеризации магнитных наночастиц в полимере, который влияет на смещение частиц и величину магнитоэлектрического коэффициента. Макрохарактеристики МАЭ не позволяют обнаружить различия в намагниченности различных магнитных субфаз, тогда как исследования, проведенные методом FORC-

анализа, дают новую интересную информацию. В частности, эффект добавления различных типов немагнитных наполнителей (например, частиц ЦТС). Поскольку МАЭ со смесью ферромагнитных и сегнетоэлектрических частиц обладает мультиферроидными свойствами, такие результаты полезны для будущих исследований магнитоэлектрической конверсии. Важно определить не только общий принцип магнитоэлектрического эффекта, но и влияние сегнетоэлектрических частиц и их смещения в электрическом поле на число магнитных субфаз и их изменение, на локальные поля переключения и взаимодействия.

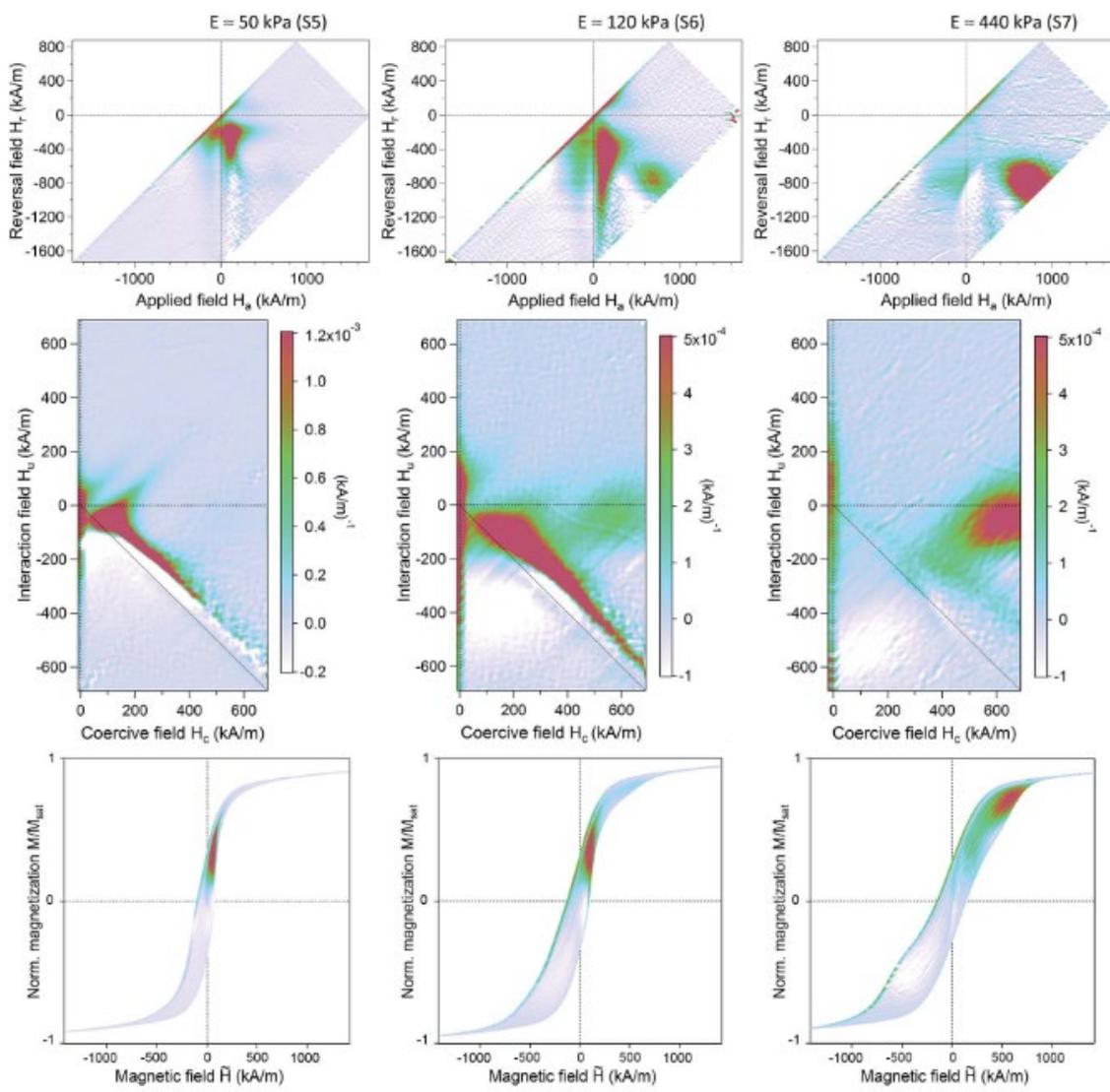


Рисунок 10. FORC-диаграммы в плоскостях приложенных полей и полей возврата (сверху) и их проекции в плоскостях полей взаимодействия и полей коэрцитивности (середина) совместно с наборами FORC-кривых для магнитоактивных эластомеров на основе полимера PDMS с различным модулем Юнга  $E$  [114].

#### 1.4 Особенности магнитных свойств магнитоэлектрических полимерных пленок с магнитными наночастицами

Магнитоэлектрические полимерные композиты в виде пленок, на сегодняшний день, обрели перспективы применений в качестве материалов для биомедицинских приложений. Тканевая инженерия и регенеративная медицина предлагают новые стратегии восстановления костной ткани с использованием клеточных каркасов (скаффолдов), стимулирующих дифференцировку стволовых клеток в остеогенном направлении [119,120]. Для воспроизведения оптимальных условий дифференцировки стволовых клеток *in vitro/in vivo* на скаффолдах необходимо учитывать структурные особенности костей (жесткость, пористость, внутреннюю наноструктуру), а также обеспечивать действие комбинации различных физических стимулов, таких как магнитный, электрический и механический [121] (Рисунок 11), поскольку они играют важную роль в регуляции активности стволовых клеток, поскольку они играют ключевую роль в регуляции активности стволовых клеток [119,122].

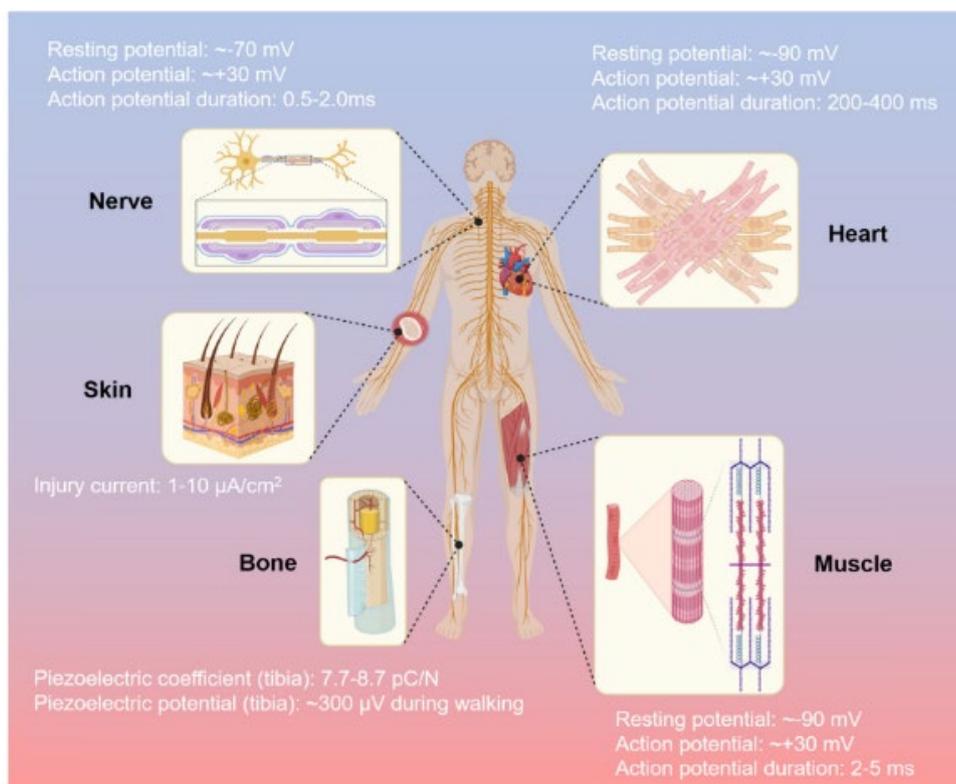


Рисунок 11. Параметры электрической активности в теле человека [121].

Среди разнообразия материалов, потенциальных для использования в качестве скаффолдов для инженерии костной ткани, обеспечить такой набор свойств могут полимерные композиты, обладающие магнитоэлектрическим (МЭ) эффектом. Прямой МЭ эффект – переход энергии от ферромагнитной фазы к сегнетоэлектрической: приложение внешнего магнитного поля приводит к изменению размеров

магнитострикционной компоненты, что за счет механической связи фаз приводит к деформации пьезоэлектрической компоненты, которая, в свою очередь, изменяет электрическую поляризацию (смена знака или величины поляризации) (Рисунок 12) [24]. Разработке таких мультиферроидных материалов, с контролируемым магнитоэлектрическим откликом, в последние годы уделяется большое внимание [26,31,123]. Изменять свойства магнитоэлектрических композитов на микро- и наноуровне возможно путем изменения механической связи магнитной и пьезоэлектрической фаз [28]. Поэтому, важную роль при создании композита с заданными свойствами играет выбор типа матрицы, который обусловлен рядом дополнительных требований к ней: легкость, миниатюрность, простота в обработке, гибкость и износостойкость, бионейтральность [30]. Классические керамические материалы, используемые при создании МЭ композитов, не обладают данными свойствами, поэтому для биомедицинских приложений пьезоэлектрическая керамика заменяется на пьезоэлектрические гибкие полимеры, такие как поливинилиденфторид (ПВДФ – англ. «PVDF») или поли(винилиденфторидтрифторэтилен) (ПВДФ-ТрФЭ – англ. «PVDF-TrFE»), а также другие сополимеры и полимерные смеси на основе ПВДФ [32].

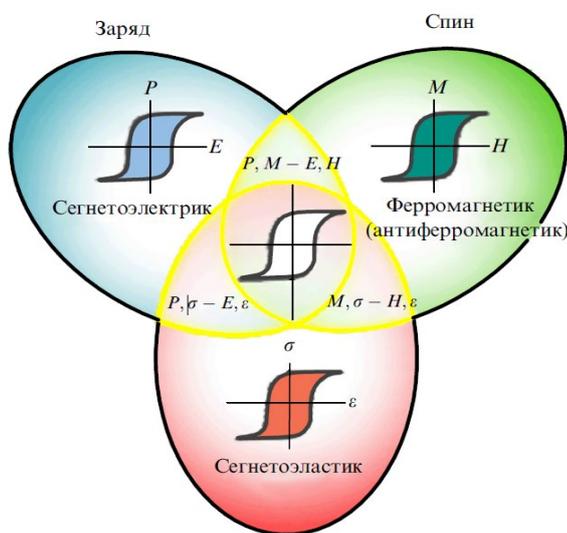


Рисунок 12. Иллюстрация трёх классов мультиферроиков и их взаимодействия [24].

ПВДФ имеет несколько различных полиморфов, среди которых поляризованная  $\beta$ -фаза является наилучшей с точки зрения пьезоэлектрических свойств [124,125]. Добавление керамического наполнителя приводит к увеличению диэлектрической проницаемости материала: взаимодействие полярных молекул ПВДФ или сополимера с заряженной поверхностью частиц включения вызывает упорядочение полимера, зарождение электроактивной  $\beta$ -фазы и появление дополнительного заряда [126–129].

Фазообразование в пьезополимере зависит от размера и объемной доли наполнителя и наибольшая доля электроактивной фазы образуется при низких концентрациях (до 15 мас. долей) наполнителя [126,127]. Полимеризация ПВДФ с другими полимерами, как в ПВДФ-ТрФЭ, сама по себе также увеличивает пьезоэлектрический отклик материала, усиливая образование  $\beta$ -фазы из-за появления дополнительной молекулы фтора в составе [130]. Другим перспективным способом получения каркасов с оптимальным набором пьезоэлектрических и механических свойств является объединение пьезокерамики и пьезополимера в композитный материал [131].

Для получения оптимальных магнитоэлектрических свойств композитов на основе пьезополимера ПВДФ могут быть выбраны различные варианты наполнителей в качестве магнитной и электрической фаз, например, частицы, провода, анизотропные ламельные структуры [28]. При этом, в таких материалах магнитоэлектрическая связь происходит посредством деформационных взаимодействий (упругая связь) магнитного наполнителя и пьезоэлектрических частиц или матрицы [132–134]. Известно, что хотя величина магнитоэлектрического эффекта в эластичных полимерно-связанных композитах из микронных частиц ЦТС и неодима-железа-бора (NdFeB) ( $\sim 700$  мВ/см·Э [135]) на порядок больше по сравнению с композитами на основе пьезоэлектрической полимерной матрицы и магнитных наночастиц ( $\sim 40$  мВ/см·Э [31,32]), однако полимерно-связанные композиты не отвечают требованиям биосовместимости..

Изготовление магнитоэлектрических полимерных пленок типа ПВДФ/ферромагнитная наночастица с контролируемой толщиной композита производится методом «ракельного ножа» (англ. Dr. Blade), в процессе которого изготавливается раствор полимера с замешанным ферромагнитным наноразмерным наполнителем и сушится (полимеризуется) тонким слоем на плоской подложке [136]. В процессе изготовления важную роль уделяют большому количеству технических параметров (вид и качество растворителя, температура сушки полимера, молярная масса полимерной основы, диспергации наноразмерного наполнителя и пр.), так как от этого зависит однородность композита и наличие в нём пор (Рисунок 13) [137]. Соответственно, настраивая каждый параметр можно влиять и на значение магнитоэлектрического коэффициента получаемого композита, однако одним из ключевых аспектов является понимание механизмов взаимодействия между магнитными и электрическими фазами, которое позволит регулировать свойства композитов на микро- и нано-уровне [28,138].

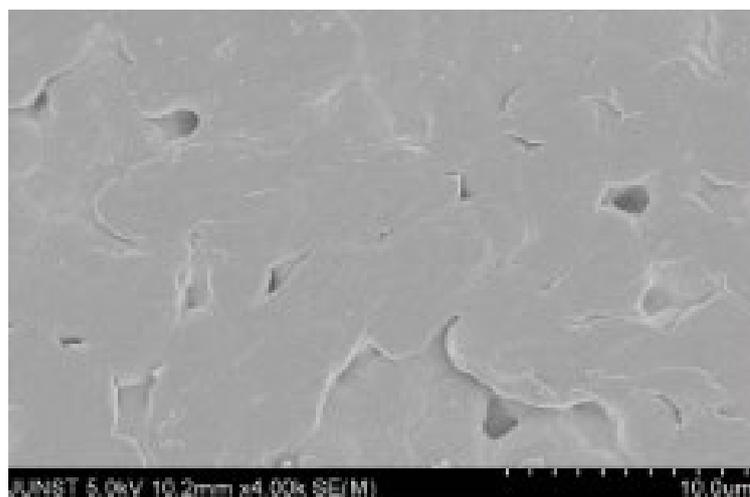


Рисунок 13. Микрофотография для композитной плёнки состава ПВДФ с наполнителем в виде наночастиц  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  концентрации 5 мас. долей. Темные области – поры, линии – неровности поверхности, связанные с агломерацией наночастиц внутри композита [137].

В литературе выделяется два основных механизма возникновения магнитоэлектрического эффекта в таких системах: магнитострикционный и смещения (поворот) магнитных частиц в пьезоактивной матрице. В работе [35] авторы рассматривают теоретически и симулируют влияния отдельно магнитострикционного эффекта наночастиц и вращения наночастиц в матрице на создаваемую этими механизмами деформацию пьезоматрицы, которая вызывает пьезоэлектрический эффект (Рисунок 14). Именно комбинация и наличие этих двух механизмов позволяет достичь наиболее высокого значения пьезоэффекта. Как и в теоретической работе [35], так и в экспериментальных работах авторы в качестве магнитного наполнителя отдают предпочтение наночастицам  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  (CFO) из-за наличия большого значения намагниченности насыщения и коэффициента магнитострикции ( $\approx 200\text{-}220$  ppm) среди ферритовых наночастиц [139,140].

Магнитные наночастицы  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  (CFO) – это наночастицы со структурой обратной шпинели, которые подвергаются процессам перемагничивания по модели Стонера-Вольфарта для однодоменной частицы [141,142]. Магнитокристаллическая анизотропия играет главную роль в магнитном отклике частиц. Феррит кобальта проявляет ферримагнитные свойства вследствие особенностей своей кристаллической структуры шпинели, где магнитные моменты ионов в различных подрешетках упорядочены антипараллельно. Существенная разница в магнитных моментах подрешеток приводит к значительной результирующей намагниченности ( $M_s = 80$  эме/г при комнатной температуре [143]), сопоставимой по величине с классическими ферромагнитными материалами. Учитывая схожесть магнитного отклика на внешнее

поле и близкие значения намагниченности насыщения с ферромагнитными материалами, в рамках данной диссертационной работы для упрощения терминологии все исследуемые ферромагнитные наночастицы будут классифицироваться как ферромагнитные, при этом подразумевая различную природу их магнитного упорядочения.

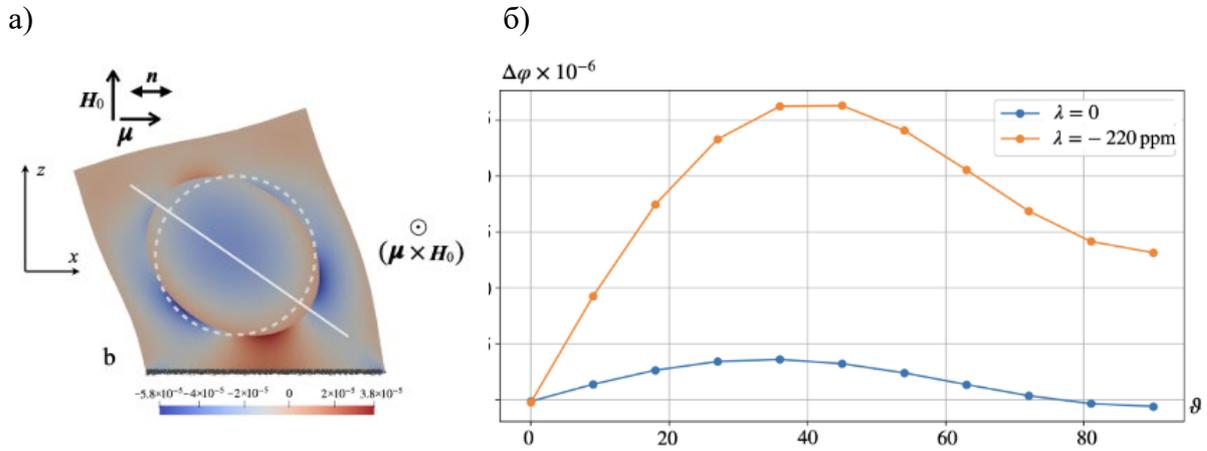
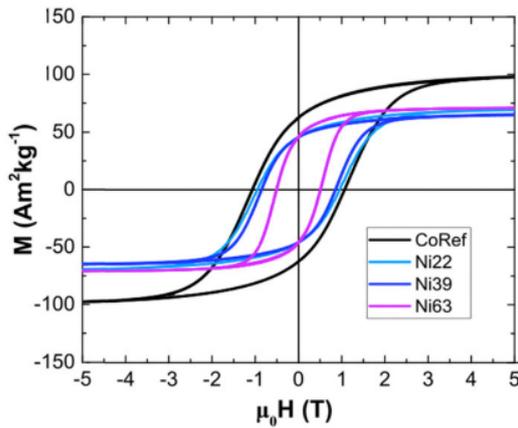


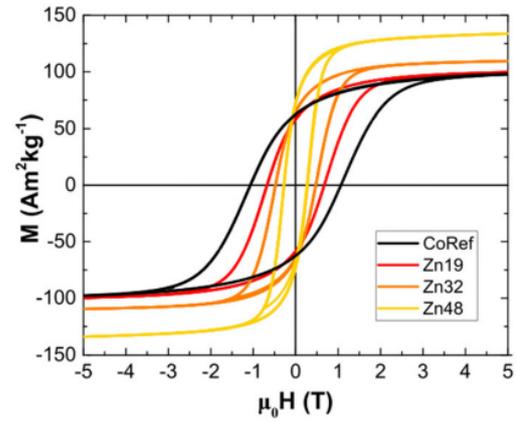
Рисунок 14. а) Двумерная ячейка, включающая однодоменную одноосную частицу, испытывающую совместное действие магнестрикционных и магниторотационных эффектов; белые линии отмечают направление длинной оси частицы, деформированной стрикционно. Цвет передает распределение сдвиговых напряжений, соответствующие деформации увеличены в  $10^5$  раз по сравнению с пространственным масштабом рисунка; б) Зависимость поперечного напряжения в матрице от ориентации пьезоэлектрической оси для  $\lambda_s = -220$ ppm и  $\lambda_s = 0$  [35].

Для модуляции магнитных свойств наночастиц феррита кобальта в процессе синтеза возможно проводить частичное замещение ионов Co ионами Zn [144,145] или Ni [146]. В работе [141] авторы показали, что можно адаптировать магнитную анизотропию, намагниченность насыщения и межчастичные взаимодействия наночастиц на этапе синтеза (Рисунок 15), так как замена  $\text{Co}^{2+}$  на 48% ионов  $\text{Zn}^{2+}$  привела к увеличению намагниченности насыщения примерно на 40% с  $\sim 103$  А м<sup>2</sup>/кг до  $\sim 143$  А м<sup>2</sup>/кг, тогда как добавление  $\text{Ni}^{2+}$  в аналогичном процентном соотношении привело к снижению намагниченности насыщения примерно на  $\sim 30\%$  до 68–72 А м<sup>2</sup>/кг.

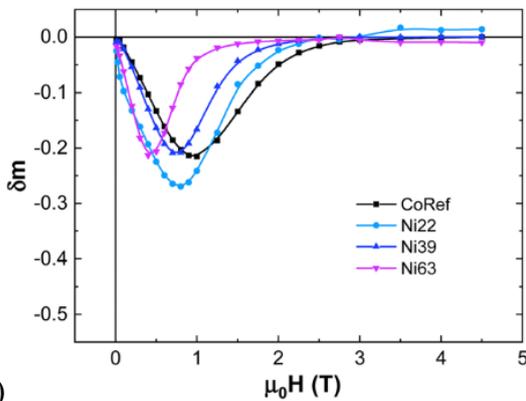
а)



б)



в)



г)

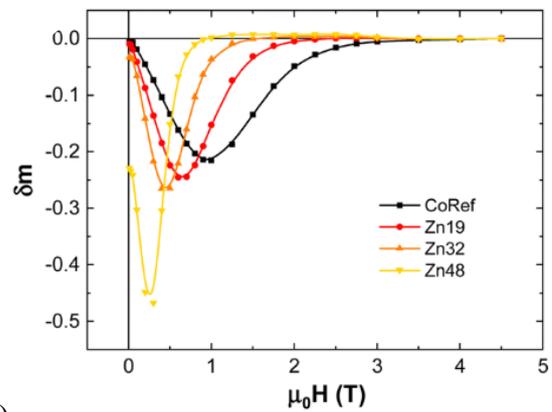


Рисунок 15. Петли гистерезиса, полученные при температуре 5K для наночастиц CFO с частичным замещением, характеризующие влияние концентрации ионов Ni (а) и Zn (б) и  $\delta m$ -графики для наночастиц CFO с частичным замещением, характеризующие влияние концентрации ионов Ni (в) и Zn (г) на величину межчастичного (дипольного при  $\delta m < 0$ ) взаимодействия [147].

Также, среди методов оптимизации свойств магнитоэлектрических композитов выделяются работы по функционализации магнитных наночастиц. Так, в работе [141] для частиц CFO показано, что присутствие органического поверхностно-активного вещества (олеиновой кислоты) на поверхности наночастиц предотвращает прямое обменное взаимодействие между ними. Тем не менее, частицы находятся на достаточном расстоянии, чтобы на них влияли магнитные дипольные взаимодействия. В работе [148] было продемонстрировано, что допирование кобальтовых ферритовых наночастиц полиметилметакрилатом (ПММА) позволило им равномерно диспергироваться в матрице ПВДФ-ТрФЭ. Эта равномерная дисперсия максимизировала интерфейсные взаимодействия между наночастицами и пьезоэлектрической полимерной матрицей, что привело к увеличению значения магнитоэлектрического коэффициента до

750 ± 30 мВ/см·Э. Более того, было показано, что поверхностная модификация частиц наполнителя в неорганических/органических композитах улучшает их механические и электрические свойства, поскольку поверхностная модификация способствует взаимодействию покрытия частиц с матрицей ПВДФ [149–151]. Одним из перспективных материалов, которые могут выступать в качестве такого поверхностного модификатора, является полиэтиленгликоль (ПЭГ). Покрытие ПЭГом повышает коллоидную стабильность ферромагнитных наночастиц в типичных растворителях, используемых для изготовления композитов на основе ПВДФ [152,153]. Это приводит к их более равномерному распределению в полученном композите, что, в свою очередь, повлияет на межчастичные магнитные взаимодействия [137,154]. Таким образом, фундаментально важно понимание взаимодействия ферромагнитных наночастиц друг с другом и с пьезоэлектрической матрицей имеет решающее значение для оптимизации коэффициента магнитоэлектрической связи – ключевого параметра магнитоэлектрических материалов.

### **1.5 Заключение к обзору литературы**

По данным литературного анализа были рассмотрены структурные и магнитные свойства нескольких семейств гибких магнитных систем, начиная от микронных ферромагнитных микропроводов, которые находят применение своих магнитномягких свойств в элементах сенсорных устройств, в магнитной логике и биомедицине, заканчивая магнитоактивными магнитоэлектрическими полимерными плёнками с наполнителем в виде ферромагнитных наночастиц, которые перспективны в области тканевой инженерии. Не смотря на наличие большого числа уже опубликованных научных работ по данной тематике, в каждой затрагиваются вопросы о взаимодействиях различных фаз.

Для единичных микропроводов магнитные свойства, формируемые при их изготовлении и различные возможности их настраивания в процессе постобработки в литературе изучены достаточно полно. Однако для различных применений авторы пишут об использовании массива таких элементов, что в свою очередь, поднимает открытый вопрос о магнитных взаимодействиях в таких системах и о процессах перемагничивания в них.

Для магнитоэлектрических композитных систем, фундаментальное понимание природы магнитной составляющей, возможность настраивать магнитные свойства под определённые приложения и влиять за счёт магнитной составляющей на сопутствующие сегнетоэлектрические и магнитоэлектрические свойства, является ключевыми задачами

в исследовании и также, не теряет своей актуальности. Существует множество работ, как экспериментальных, так и теоретических, в которых взаимодействия магнитных фаз в сложных композитных системах выносятся во главу обсуждений результатов. Понимание магнитных взаимодействий способствует развитию моделей, которые могут быть использованы для предсказания поведения композитных систем в различных условиях, включая изменения температуры, давления и внешних магнитных полей. Также, оптимизируя магнитные параметры системы (значения намагниченности насыщения, величины полей взаимодействий) можно влиять на другие функциональные свойства композита, например, изменять значение коэффициента магнитоэлектрического эффекта, положение пика максимума на магнитоэлектрической кривой, что может быть полезно для работ по разработке новых устройств на основе таких материалов. Исследование внутренних магнитных взаимодействий в композитных системах имеет широкий спектр научных и практических приложений, что делает эту область важной для дальнейших исследований и разработок.

Таким образом, цель диссертационного исследования заключается в исследовании магнитных взаимодействий в гибких композитных системах на микро и нано-уровне для понимания возможности контроля магнитных свойств материалов, которые могут быть основой новых систем для передовых технологий.

## Глава 2. Описание исследуемых образцов и методики экспериментальных исследований

В работе были исследованы магнитные свойства и магнитные взаимодействия в системах гибких композитов на основе ферромагнитных микропроводов, изготовленных методом Улитовского-Тейлора и полимерных композитов, изготовленных методами ракельного ножа и методом запекания в печи.

### 2.1. Методики синтеза и изготовления материалов исследования. Состав исследуемых образцов

#### 2.1.1. Методика Улитовского-Тейлора для изготовления ферромагнитных микропроводов

Исследуемые ферромагнитные микропровода были изготовлены методом Улитовского-Тейлора, который заключается в вытяжке расплавленного сплава в провод и последующей быстрой закалке в воде или в воздухе (Рисунок 16). Суть механизма изготовления заключается в том, что затравку из нескольких граммов металла помещают в стеклянную трубку с герметичным дном, которую вводят в высокочастотный индуктор установки. Металл в индукторе плавится, а стенки стеклянной трубки размягчаются. Подхватывается нижняя часть стеклянной трубки и заполненный расплавом капилляр подается на приемный быстровращающийся барабан. Данный метод позволяет производить километры микропровода со скоростью от 100 до 500 м/мин. В результате быстрой закалки ( $10^4$ – $10^7$  К/сек) микропровода формируются с аморфной структурой. Металлический сплав может иметь разный состав. В данной работе исследуются микропровода из сплавов на основе Fe. Образцы были получены группой Проф. Жукова (Университет страны Басков, г. Сан-Себастьян, Испания) и группой Проф. Баскеса (Институт Материаловедения Мадрида, г. Мадрид, Испания).

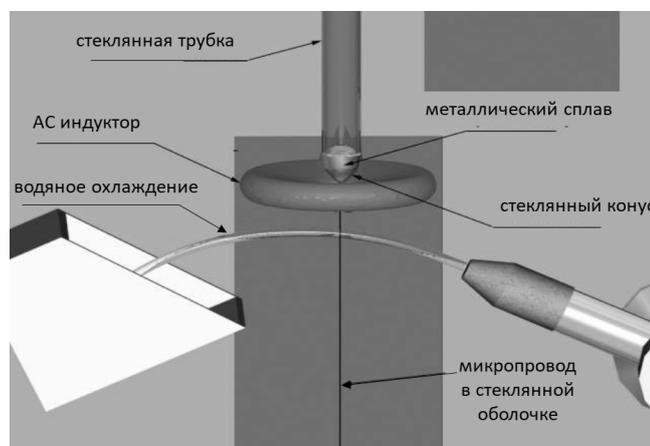


Рисунок 16. Схема изготовления микропровода методом Улитовского-Тейлора (модифицировано[155])

## 2.1.2 Метод магнетронного распыления

Создание двухфазных микропроводов с частичным дополнительным ферромагнитным покрытием (описанных в Главе 4 диссертационного исследования) выполнено методом магнетронного напыления в Институте Материаловедения Мадрида в группе Проф. М. Баскеса (г. Мадрид, Испания) (Рисунок 17).

В рабочей камере магнетронного распыления основными частями являются: катод, анод и мишень распыляемого материала. Также имеется система постоянных магнитов, предназначенная для локализации плазмы на поверхности мишени. Система магнитов располагается под катодом. Камера заполнена разреженным рабочим газом (например, аргон). Принцип действия установки для магнетронного распыления основан на распылении материала мишени, который располагается под катодом. Процесс распыления обусловлен ионизацией рабочего газа: на катод подается постоянное напряжение от источника питания. Под действием электрического поля, положительные ионы направляются к катоду и бомбардируют мишень, при этом из материала мишени высвобождаются атомы, которые распыляются на подложке, расположенной на аноде. Система магнитов в камере магнетрона позволяет ускорить процесс распыления, создавая магнитное поле, способствующее локализации ионов рабочего газа у поверхности катода и, соответственно, высвободить больше атомов распыляемого вещества.



Рисунок 17. Фотография установки магнетронного напыления в Институте Материаловедения Мадрида [156].

Магнетронное напыление позволяет получать покрытия практически из любых металлов, сплавов и полупроводниковых материалов без нарушения стехиометрического состава. В зависимости от состава рабочего газа могут быть получены пленки оксидов, нитритов, карбидов, сульфитов различных материалов. Скорость конденсации при магнетронном распылении зависит от тока или мощности разряда и от давления рабочего газа в камере магнетрона, что определяет жесткие требования к источникам питания и химической чистоте используемых материалов.

В данной работе для нанесения внешней оболочки микропровод со стеклянным покрытием образец был закреплён и помещён внутрь камеры напыления, таким образом, однофазный микропровод образовывал подложку, на которой происходил рост распыленного материала NiFe или Co. Магнетронное напыление на стеклянную поверхность провода осуществлялось в установке радиочастотного распыления при рабочем давлении  $P_w \approx 1,2 \times 10^{-3}$  мбар и высокочастотной (ВЧ) мощности 60 Вт. Расстояние между мишенью и подложкой образца составляло 10 см. Были использованы металлические мишени из NiFe и Co с отрицательной магнитострикцией.

Состав исследуемых образцов в Главе 3 и 4 диссертационной работы представлен в таблице 1.

Таблица 1. Список исследуемых образцов.  $d$  – диаметр металлического сердечника,  $D$  – диаметр микропровода в стеклянной оболочке.

№	Состав металлической жилы	$d$ , мкм	$D$ , мкм	$p=d/D$
1	Fe <sub>74</sub> B <sub>13</sub> Si <sub>11</sub> C <sub>2</sub>	18,8	28,0	0,64
2	Fe <sub>77.5</sub> B <sub>15</sub> Si <sub>7.5</sub> + слой FeNi (300 нм)	10,2	26,0	0,38
3	Fe <sub>77.5</sub> B <sub>15</sub> Si <sub>7.5</sub> + слой Co (300 нм)	10,2	26,0	0,38

### 2.1.3. Методика изготовления полимерных эластомеров

Процесс изготовления эластомеров с ферромагнитным наполнителем описан в работе [157], метод подготовки образцов в данной работе тот же. Все образцы были приготовлены на основе компаунда СИЭЛ™, состоящего из двух компонентов: А и Б. Для уменьшения модуля Юнга исходной матрицы было добавлено силиконовое масло. Полимерные компоненты А и Б, силиконовое масло и частицы были смешаны в необходимой массовой концентрации, суспензия была обработана вальцовым диспергатором для равномерного распределения частиц и затем полимеризована при

температуре 100–150 °С. В данной работе использовались частицы карбонильного железа средним размером 2–5 мкм и частицы цирконата титаната свинца (ЦТС-19) средним размером 5 мкм. Модуль Юнга исходного полимера составил 10 кПа, что было установлено по содержанию силиконового масла. Состав образцов, включая концентрацию частиц, представлен в таблице 2.

Таблица 2. Состав образцов

№ образца	Обозначение образца	Содержание частиц Fe, об. %	Содержание частиц ЦТС, об. %	Общее содержание частиц, об. %
1	МАЭ-Fe-6	6	—	6
2	МАЭ-Fe-23	23	—	23
3	МАЭ-Fe+ЦТС-23	6	17	23

#### 2.1.4. Методика изготовления полимерных композитов методом Ракельного ножа (Dr. Blade)

Композиты для диссертационного исследования (Глава 5) были изготовлены методом испарения растворителя с помощью техники ракельного ножа (Dr. Blade) [158,159]. Такой метод является одним из простых методов лабораторного производства тонких полимерных композитов. В этом методе раствор полимера помещается на подложку перед движущимся лезвием и разглаживается им. Толщина слоя контролируется путем регулировки зазора между ножом (лезвием) и подложкой. Толщина конечного испаренного слоя зависит от зазора между ножом и подложкой, скорости нанесения покрытия, температуры подложки и физических свойств раствора (вязкости, плотности и т. д.). Технологический протокол изготовления композита сильно зависит от типа полимера, наполнителей и типа растворителя.

Для изготовления композитов с наночастицами в качестве полимерной матрицы в работе использовались два различных типа полимеров: ПВДФ и его сополимер с трифторэтиленом ПВДФ-ТрФЭ. Для приготовления раствора полимера, гранулы ПВДФ и ПВДФ-ТрФЭ были соединены с растворителем диметилформамидом (ДМФ) при температуре 40 °С в массовом соотношении 1:4 по весовому соотношению для ПВДФ/ДМФ и 1:6 для раствора ПВДФ-ТрФЭ/ДМФ. Процесс растворения гранул занял 45 мин. для раствора ПВДФ и 90 мин. для ПВДФ-ТрФЭ. Общие концентрации ПВДФ/ДМФ и ПВДФ-ТрФЭ /ДМФ составили 1:8 и 1:12 соответственно, поскольку на следующем этапе вместе с наночастицами вводилось дополнительное количество ДМФ.

Наночастицы  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  (CFO),  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (FO),  $\text{Zn}_{0.25}\text{Co}_{0.75}\text{Fe}_2\text{O}_4$  (ZCFO), а также частицы  $\text{BaTiO}_3$  (ВТО) для данного исследования были синтезированы в группе НОЦ «Умные материалы и биомедицинские приложения» БФУ им. И. Канта. Наночастицы были диспергированы в приготовленных растворах ПВДФ и ПВДФ 2 часа с помощью ультразвуковой ванны. Диспергация в ультразвуковой ванне с ДМФ способствует уменьшению агломераций частиц и их более однородного распределения в полимерных растворах. Далее, полученный раствор полимера с частицами наносится на чистую стеклянную подложку с помощью лезвия (ракельного ножа) на фиксированном расстоянии от стекла. После этого происходит процесс полимеризации композита путем испарения растворителя в печи при  $75\text{ }^\circ\text{C}$  в течение 15 мин. Для изготовления упорядоченных магнитным полем частиц в композитах этот протокол был модифицирован следующим образом: агломераты магнитных наночастиц выравнивали в магнитном поле от постоянных магнитов до испарения растворителя в полимере. Магнитное поле прикладывалось в плоскости чашки с раствором полимера с частицами во время полимеризации. После испарения частицы иммобилизовались в полимерной матрице, при снятии магнитного поля получались однородные образцы. Перечень исследуемых образцов приведён в Таблице 3.

Таблица 3. Состав композитных образцов с наночастицами.

№ образца	Обозначение образца	Содержание частиц, мас. %			
		CFO	ВТО	ZCFO	FO
1	CFO	100	-	-	-
2	ПВДФ-ТрФЭ /CFO	10	-	-	-
3	ПВДФ /CFO	10	-	-	-
4	ПВДФ-ТрФЭ /CFO+ВТО	10	10	-	-
5	ПВДФ-ТрФЭ/ZCFO	-	-	15	-
6	ПВДФ-ТрФЭ/ZCFO+ВТО	-	15	15	-
7	ПВДФ/CFO@PEG	10	-	-	-
8	ПВДФ/FO-CFO	5	-	-	5

## 2.2. Методики структурной характеристики материалов исследования

### 2.2.1. Методика исследования поверхности образцов с помощью сканирующей электронной микроскопии высокого разрешения

Исследование качества поверхности напыляемого наноразмерного ферромагнитного слоя и проверка адгезии на стеклянную поверхность ферромагнитного микропровода была осуществлена с помощью низко вакуумного микроскопа FEI Nova NanoSEM 230 (Рисунок 18).



Рисунок 18. Фото сканирующего электронного микроскопа FEI Nova NanoSEM 230 в Институте Материаловедения Мадрида [160].

Оборудование представляет собой микроскоп FEI Nova NanoSEM 230, который позволяет визуализировать образцы в высоком и низком вакууме ( $< 200$  Па) при переменном потенциале (от 50 В до 30 кВ) без необходимости предварительной металлизации даже для непроводящих образцов с использованием опции низкого вакуума. Оборудование включает в себя несколько детекторов для визуализации образцов: вторичные электроны (SE) Эверхарта-Торнли для высокого вакуума (SED), низковакуумный детектор вторичных электронов (LVD), через линзовый детектор вторичных электронов (TLD), детектор обратно рассеянных электронов (BSE) через линзу (TLD-BSE), низковакуумный детектор SED (Helix) сверхвысокого разрешения и новое поколение детектора BSE для высококонтрастных изображений при низких потенциалах как в высоком вакууме, так и в низком вакууме (детектор vCD). Количественный анализ образцов возможен с помощью детектора EDX нового поколения (EDAX Genesis XM2i), который позволяет идентифицировать элементы с атомным номером  $> 5$  (бор) и разрешением до 133 эВ, который включает программное обеспечение для получения быстрого анализа и быстрого картирования образцов. Микроскоп позволяет визуализировать и характеризовать состав образцов различной природы, включая органические материалы и полимеры, оксиды, полупроводники, пористые твердые тела, углеродные нанотрубки, стеклянные подложки и т. д. (камера для образцов 284 мм).

### 2.2.2. Методика исследования морфологии поверхности образцов с помощью сканирующей зондовой микроскопии

Топология поверхности как микропроводов, так и соответствующих контрольных пленок в Главе 3 диссертационной работы была исследована методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) с использованием сканирующего зондового микроскопа (СЗМ) NTEGRA (EMTION, Россия) (Рисунок 19), адаптированного для получения сканов  $5 \times 5$  мкм на оболочках Co или FeNi двухфазных микропроводов и пленок. Магнитные зонды с радиусом кривизны 8 нм, со сканами, имеющими размерность  $500 \times 500$  точек, использовались для получения магнитных изображений стандартным двухпроходным методом с подъемом зонда 50 нм. Полученные данные были проанализированы для оценки шероховатости поверхности и размера зерна, а также структуры поверхностных магнитных доменов.



Рисунок 19. Сканирующий зондовый микроскоп NTEGRA (EMTION, Россия).

Атомно-силовой микроскоп (АСМ) представляет собой сканирующий зондовый микроскоп высокого разрешения. С его помощью определяют рельеф поверхности с разрешением от десятков ангстрем до атомарного (и даже субатомного).

Принцип работы атомно-силового микроскопа основан на регистрации сигнала от взаимодействия между поверхностью исследуемого образца и зондом. В качестве зонда используется наноразмерный наконечник, расположенный на конце эластичной консоли, называемого кантилевером (Рисунок 20).

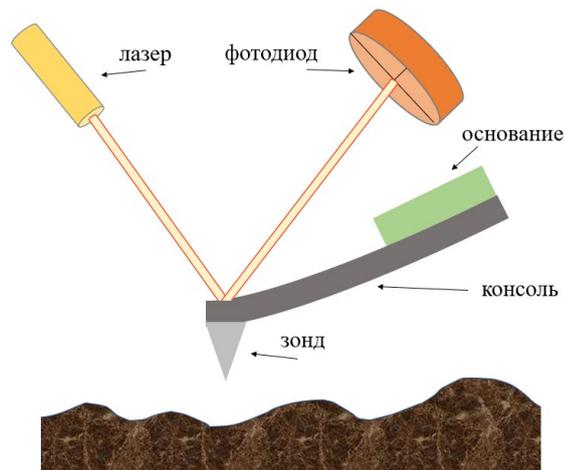


Рисунок 20. Схема принципа работы АСМ.

Сила, действующая на зонд с поверхности, вызывает изгиб консоли. Колебания консоли, чувствительной к деформациям, определяются ее резонансной частотой и межатомными силами. Отклонения консоли детектируется с помощью лазерного луча, отражающегося от ее поверхности на детектор света (фотодиод). По изменению показаний фотодиода можно судить о рельефе исследуемого объекта. Регистрируя величину изгиба, можно контролировать силу взаимодействия зонда с поверхностью. Появление возвышений или впадин под острием кантилевера приводит к изменению силы, действующей на зонд, а значит, и к изменению величины изгиба кантилевера [161]. Режимы работы АСМ зависят от расстояния между кантилевером и поверхностью образца, таким образом можно выделить три режима работы: контактный (зонд выполняет сканирование поверхности непосредственно скользя по ней), бесконтактный (зонд выполняет сканирование поверхности на расстоянии над поверхностью), и полуконтактный метод (кантилевер совершает колебания так, чтобы в нижнем полупериоде колебаний происходило касание зондом поверхности образца (Рисунок 21а). Метод выбора режима работы АСМ зависит как от исследуемого материала, так и от необходимой к исследованию информации, связанной с морфологией поверхности.

Магнитно-силовая микроскопия (МСМ) используется для исследования микромагнитной структуры (магнитной доменной структуры) поверхности образца. Процесс отображения распределения магнитных сил реализуется с помощью двухпроходной методики. Первым проходом (Рисунок 21а) определяется рельеф поверхности образца в полуконтактном режиме. Для проведения второго прохода кантилевер отводится на расстояние  $dZ$  (Рисунок 21б). Затем зонд начинает движение над поверхностью образца на этом постоянном расстоянии по повторяющей уже измеренный рельеф образца траектории (это реализуется за счет сохранённых

параметров ёмкостных датчиков, снятых в процессе первого прохода, по которым и производится второй проход, но с изменённым параметром  $Z-dZ$ ). Расстояние  $dZ$  должно быть достаточно большим, чтобы исключить влияние рельефа поверхности. В таком случае, на зонд действуют только дальнедействующие силы, среди которых основной вклад вносят магнитные.

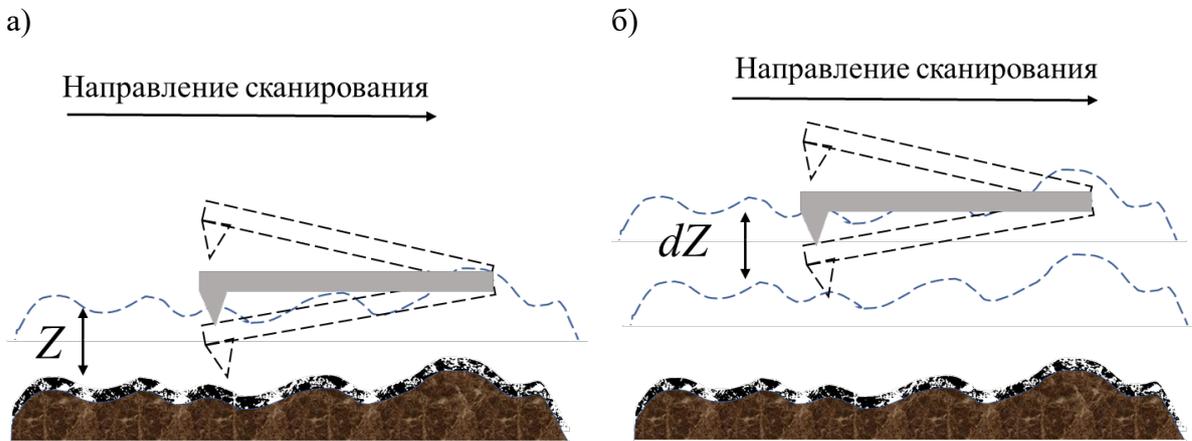


Рисунок 21. а) Первый проход и получение рельефа образца; б) Второй проход и получение фазового (магнитного) рельефа образца.

## 2.3. Методики магнитной характеристики материалов исследования

### 2.3.1. Методика исследования магнитных свойств с помощью индукционной магнитометрии

Петли гистерезиса и наборы FORC-кривых для исследований в Главе 3 диссертационной рабы были получены с помощью метода индукционной магнитометрии, описанного в работах [162,163]. Метод индукционной магнитометрии основывается на явлении электромагнитной индукции — возникновении ЭДС (электродвижущей силы) в измерительной катушке при изменении проходящего сквозь её контур магнитного потока  $\Phi$ . Изменение потока  $\Delta\Phi$  в приемной катушке может быть связано: а) с изменением величины или направления измеряемого поля во времени; б) с периодическим изменением положения (вращением, колебанием) измерительной катушки в измеряемом поле. Нужно принимать во внимание сосуществование магнитных потоков, происходящих от образца намагниченностью  $M$  и от магнитного поля  $H$  [164]:

$$\Phi = \mu_0(A_c H + A_s M), \quad (3)$$

где  $A_c$  и  $A_s$  площади поперечного сечения катушки и образца, соответственно,  $\mu_0$ - магнитная проницаемость вакуума.

Затем индуцированная ЭДС в катушке содержит две компоненты [47]:

$$\mathcal{E} = -\mu_0 N \left( A_c \frac{dH}{dt} + A_s \frac{dM}{dt} \right), \quad (4)$$

где  $N$  – количество витков провода в катушке,  $dt$  – временной параметр.

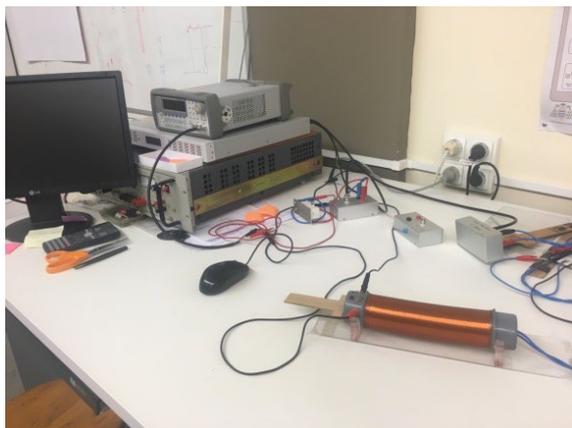
Чтобы исключить компоненту  $A_c \frac{dH}{dt}$ , возникающую из-за внешнего магнитного поля, используется математический алгоритм компенсации.

После интегрирования формулы (4), получаем выражения для намагниченности образца [164]:

$$M = \frac{1}{\mu_0 N A_s} \int \varepsilon dt. \quad (5)$$

Для данной диссертационной работы использовался индукционный магнитометр, в состав которого входит намагничивающий соленоид и самостоятельно собранная соискателем приёмная катушка (Рисунок 22). При исследовании микропроводов индуцированное напряжение в приемных катушках ожидаемо мало из-за размеров образца, что может привлечь к наличию шумов и сложности в обработке ЭДС-сигнала. Во избежание данной проблемы, количество витков приемной катушки было увеличено до 10 000 для усиления интенсивности сигнала.

а)



б)

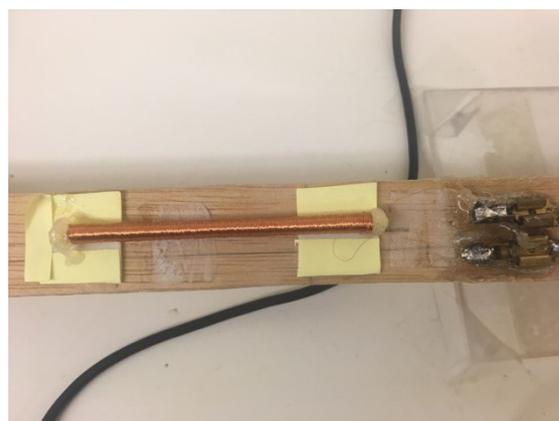


Рисунок 22. а) Фото индукционного магнитометра в Университете Овьедо (Хихон, Испания); б) самосборная приёмная катушка, используемая в данной работе.

Технические характеристики используемого индукционного магнитометра:

- |  |   |
|--|---|
| – Диапазон частот магнитного поля: 0.1 – 1500 Гц;  | – Шаг изменения амплитуды поля: 0.1 А/м;        |
| – Максимальная амплитуда поля: 1500 А/м;           | – Длина катушки: 7 см;                          |
| – Минимальная амплитуда: 50 А/м;                   | – Диаметр входного отверстия соленоида: 0,8 мм; |
| – Чувствительность изменения частоты поля: 0.1 Гц; | – Количество витков: 10 000;                    |
|  | – Диаметр Си для намотки: 0,1 мм.               |

Преимущество индукционного метода (например, перед методом вибрационной магнитометрии или СКВИД-магнитометрии) заключается в том, что есть возможность исследовать достаточно длинные образцы. Также, в данной установке есть возможность изменять параметры внешнего магнитного поля дискретно, что увеличивает диапазон измерений и рассматриваемых магнитных характеристик.

### **2.3.2. Методика получения петель гистерезиса с помощью Керр-магнитометрии**

Для исследования поверхностных магнитных свойств образцов двухфазных микропроводов в Главе 4 настоящей диссертационной работы были получены петли гистерезиса на поверхности микропроводов (в пределах расчетной глубины проникновения 60-80 нм) с помощью высокочувствительного магнитооптического Керр-магнитометра (NanoMOKE2) (Рисунок 23).

Оборудование представляет собой магнитооптический магнитометр высокой чувствительности, используемый для получения петель магнитного гистерезиса магнитных материалов. Магнитометр чувствителен к продольному, поперечному и полярному магнитооптическому эффекту Керра и подходит для изучения поверхностных магнитных свойств тонких магнитных пленок и магнитных микро- и наноструктур. NanoMOKE2 состоит из системы электромагнита в виде квадрупольной конструкции; источника питания и встроенного гауссметра; оптической системы изображения, включая лазер ( $\lambda = 635$  нм), лазерную фокусировку; системы управления (встроенные компьютерные системы; встроенное программное обеспечение; интерфейс для сбора и анализа данных); вращающегося столика для образца с возможностью изменения координат в плоскостях (X-Y- $\Theta$ ). Это оборудование обеспечивает высокую чувствительность и высокое пространственное разрешение, что позволяет использовать его также в качестве Керр-микроскопа для визуализации магнитных доменов.

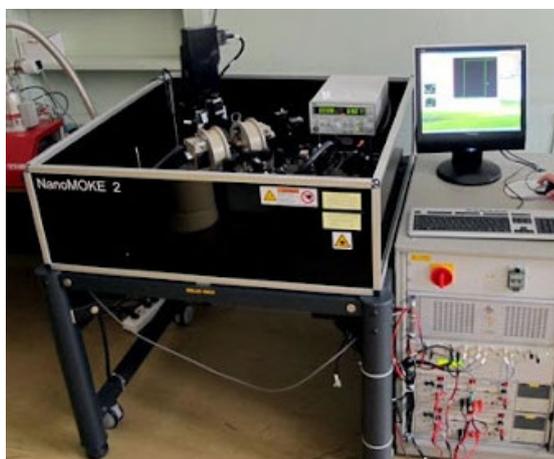


Рисунок 23. Фото NanoMOKE2 в Институте физики им. Л.В. Киренского [165].

Для получения локальных петель гистерезиса в диссертационном исследовании держатель образца и сам микропровод подвергались вращению вокруг своей оси так, чтобы была измерена азимутальная угловая зависимость локальных петель гистерезиса, а также в работе показаны петли гистерезиса, полученные вдоль оси микропровода.

### **2.3.3. Методика исследования магнитных свойств с помощью ферромагнитного резонанса**

Для исследования дополнительной информации о магнитных свойствах двухфазных микропроводов в Главе 4 были проведены исследования ферромагнитного резонанса с помощью сетевого анализатора (Agilent, модель E8362B) в диапазоне частот до 15 ГГц при приложенном поле до 45 кА/м.

Ферромагнитный резонанс проявляется в избирательном поглощении ферромагнетиком энергии электромагнитного поля при частотах, совпадающих с собственной частотой прецессии магнитных моментов электронной системы  $\omega_0$  ферромагнитного образца в эффективном магнитном поле  $H_{эфф}$ . Основные характеристики ферромагнитного резонанса заключаются в определении величин резонансных частот, параметров релаксации системы, в определении формы и ширины линий поглощения и в исследовании нелинейных эффектов, которые определяются коллективной многоэлектронной природой ферромагнетизма. Неоднородность доменной структуры, в том числе, наличие межфазных магнитных взаимодействий в ферромагнетике приводит к возможности появления нескольких резонансных пиков на графике поглощения.

### **2.3.4. Методика исследования магнитных свойств с помощью вибрационной магнитометрии**

Исследования магнитных свойств, включающие получение петель гистерезиса и частных кривых перемагничивания для образцов в Главах 4 и 5 работы проводились с помощью метода вибрационной магнитометрии на вибрационном магнитометре (VCM, VSM) фирмы Lake Shore, модель 7400 (Рисунок 24).

Метод вибрационной магнитометрии основан на законе Фарадея. Образец, удерживаемый на диа- или парамагнитном штоке, приводится в колебательное движение с помощью вибрационного механизма в области системы четырех измерительных катушек (Рисунок 24б). При этом ось колебаний параллельна плоскости катушек. Магнитный момент образца, наведенный внешним магнитным полем, ориентирован перпендикулярно плоскости катушек. Катушки расположены на полюсах электромагнита, являющегося источником магнитного поля. На каждом полюсе пары

катушек соединены «встречно», а пары между собой соединены «последовательно». При движении образца вверх магнитный поток в верхних катушках увеличивается, а в нижних уменьшается. Возникающие в них ЭДС имеют разные знаки, но, за счет встречного включения катушек, складываются. Аналогично ситуация развивается при движении образца вниз. В то же время, изменение однородного магнитного поля создает в катушках взаимно компенсированные сигналы. Такая система подключения катушек позволяет выделить полезный сигнал образца и минимизировать паразитные сигналы от внешних однородных полей.

Для каждого образца были получены петли гистерезиса для плоскостной геометрии магнитного поля ВСМ.

а)



б)

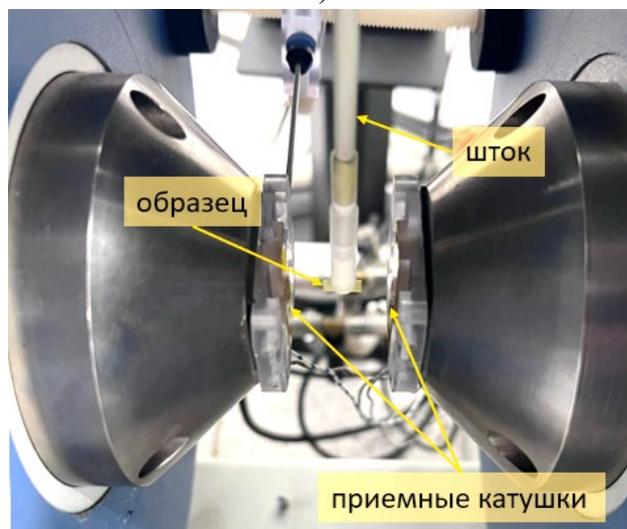


Рисунок 24. а) Фотография вибрационного магнитометра в БФУ им. И. Канта; б) Фото рабочей области ВСМ.

## 2.4. Методики исследований магнитных взаимодействий

### 2.4.1. Метод FORC-анализа

Метод FORC-анализа (FORC: First Order Reversal Field - Обратная кривая первого рода) используется в данной диссертационной работе как ключевой метод исследования магнитных взаимодействий рассматриваемых систем.

Метод FORC-анализа 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 функции распределения в координатах полей переключения и полей взаимодействия, то получится диаграмма магнитных взаимодействий – диаграмма Прейзаха [166,167].

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 внешнее магнитное поле уменьшить до значения  $H_r$  («return field» – поле возвращения) и снова постепенно увеличивать внешнее магнитное поле до насыщения, измеряя при этом значения магнитного момента образца. Полученная кривая от поля возвращения ( $H_r$ ) до поля насыщения называется одна FORC – кривая (Рисунок 25) [168]. Для анализа процессов взаимодействия в магнитных системах необходимо получить по крайней мере 100-150 кривых.

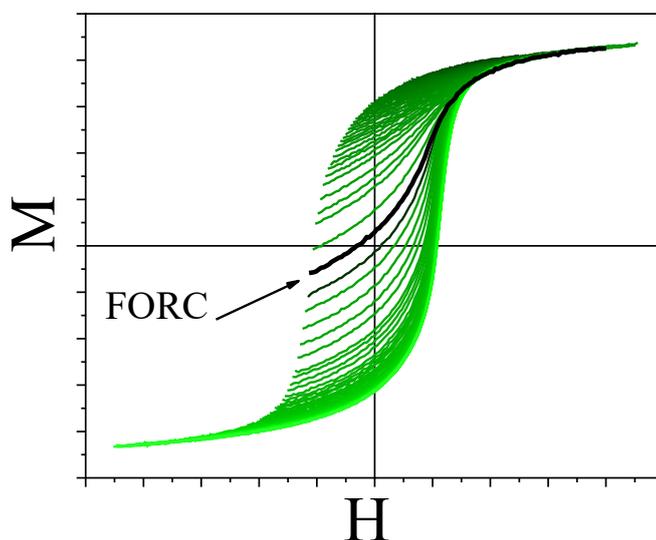


Рисунок 25. Пример FORC-кривых типичного ферромагнетика.

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:

$$SFD = \frac{\partial M}{\partial H}. \quad (6)$$

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 (Рисунок 26 ( $k = 0$ )). 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 (Рисунок 26 ( $k > 0$ )). В случае отрицательного взаимодействия (например, размагничивающее поле,) сдвиг происходит вправо, в сторону больших приложенных внешних магнитных полей (Рисунок 26 ( $k < 0$ )) [163,169].

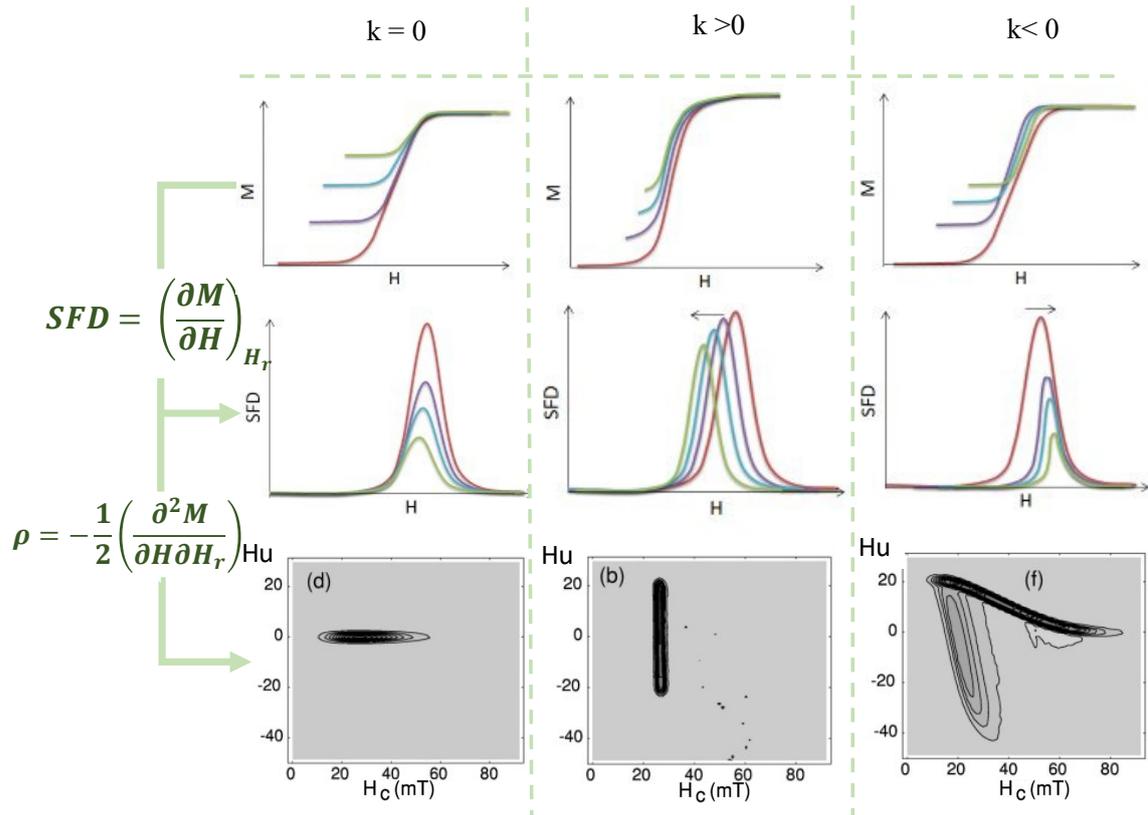


Рисунок 26. Алгоритм FORC- анализа для систем с отсутствующим ( $k=0$ ), положительным ( $k>0$ ) и отрицательным ( $k<0$ ) внутренним магнитным взаимодействием.

Далее происходит построение FORC-диаграммы, FORC-распределения, определяемого как

$$\rho(H, H_r) = -\frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 M}{\partial H \partial H_r}\right) \quad (7)$$

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:

$$H_c = \frac{H - H_r}{2}; \quad H_u = \frac{H + H_r}{2}, \quad (8)$$

где  $H_c$  – поля коэрцитивности, а  $H_u$  - поле взаимодействий. Такая замена практически производит поворот FORC-диаграммы на  $45^\circ$ . Эта практика используется для поиска соответствия между диаграммой FORC и плоскостью Прейзаха. 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, для сложных композитных систем, можно определить диапазон величин полей взаимодействий ( $\Delta H_u$ ), который выражается в виде ширины пика функции распределения  $\rho(H, H_r)$  вдоль оси взаимодействий.

Для получения FORC-кривых с помощью индукционного магнитометра (исследования в Главе 3 работы), принцип работы которого описан выше в данной главе, были написаны математические алгоритмы в среде программирования, анализа и визуализации данных MatLab R2016a. Для данной работы использовалось 6 математических алгоритмов. Алгоритм 1 включал программный код, обрабатывающий ЭДС-сигнал, интегрируя его и переводя его в намагниченность образца, в зависимости от внешнего магнитного поля. Алгоритм 2 включал сбор всех FORC-кривых в один файл. Алгоритм 3 включал в себя интегрирование ЭДС-сигнала от приёмной катушки и построение FORC-кривых на одном графике. Алгоритм 4 включал Фурье-обработку, заключающуюся в сглаживании сигнала и очистки его от шумов по методу сглаживания данных по трём или пяти точкам гармонической функцией. Алгоритмы 5 и 6 включали построения FORC-кривых, SFD-графиков и FORC-диаграмм (визуализацию полученных данных).

Для получения FORC-кривых (исследования в Главе 5 работы) с помощью вибрационного магнитометра использовалось программное обеспечение 7400 VSM FORC Utility. Программа создала экспериментальный профиль для 150 измерений FORC-кривых. Полученные наборы данных были импортированы в программный пакет анализа DoFORC [170] для построения FORC-диаграмм и импортированы в математический пакет Origin Pro для построения SFD-кривых.

#### **2.4.2. Метод анализа кривых IRM и DCD (анализ кривых Келли)**

Для оценки характера и интенсивности межчастичных взаимодействий в композитных системах на основе полимера (исследования Главы 5 работы) был применен метод построения графика остаточной намагниченности, основанный на модели гистерезиса Стонера-Вольфарта [171–174]. В этом методе были получены

кривые изотермической остаточной намагниченности (IRM: isothermal remanent magnetization) и кривые размагничивания постоянным током (DCD: direct current demagnetization) (Рисунок 27). 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 возврата вплоть до поля насыщения образца  $H_{max}$ .

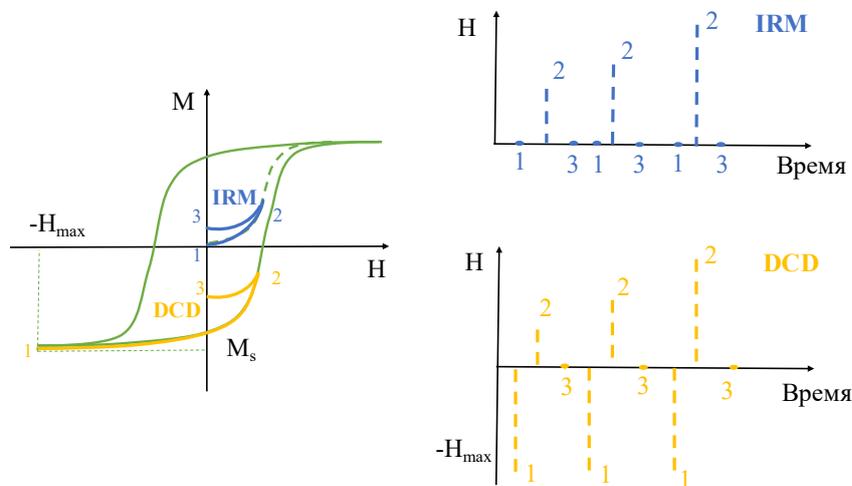


Рисунок 27. Процедура получения кривых IRM (синий цвет) и DCD (оранжевый цвет) : (1) – начальное состояние, (2) – намагниченность при  $H_{app}$  и (3) – остаточная намагниченность [175].

Для ансамбля одноосных магнитных частиц с одноосной анизотропией справедливо соотношение в модели Вольфарта [176]:

$$m_{DCD}(H_{app}) = 1 - 2 \cdot m_{IRM}(H_{app}). \quad (9)$$

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. Значение кривой ниже графика Хенкеля подразумевает отрицательные межчастичные взаимодействия, стабилизирующие размагниченное состояние. Вогнутость вверх подразумевает положительные межчастичные взаимодействия, способствующие намагниченному состоянию [177]. График Келли может быть использован для количественного анализа интенсивности взаимодействия [178]:

$$\delta m(H_{app}) = m_{DCD} - (1 - 2 \cdot m_{IRM}), \quad (10)$$

где  $\delta m(H_{app})$  можно рассматривать как количественный параметр межчастичных взаимодействий (в случае отсутствия взаимодействий,  $\delta m = 0$ ) [179].

Анализ межчастичных взаимодействий можно выполнить путем расчета поля взаимодействия  $\mu_0 H_u$ , определяемого как половина разницы в положении максимума ( $\mu_0 H_C$ ) производных  $dm_{DCD}(H_{app})/dH_{app}$  и  $dm_{IRM}(H_{app})/dH_{app}$ :

$$H_u = \frac{H_C^{DCD} - H_C^{IRM}}{2}. \quad (11)$$

Дифференцированные кривые остаточной намагниченности представляют необратимую составляющую восприимчивости. Эту величину можно рассматривать как меру распределения энергетического барьера, которая в системе наночастиц связана с распределением поля переключения (SFD) [180,181]. 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 [175].

### **Глава 3. Исследование магнитостатического взаимодействия бистабильных микропроводов**

Цилиндрические ферромагнитные микро-размерные провода в стеклянной оболочке проявляют уникальные магнитномягкие свойства, благодаря чему нашли свое применение в качестве элементов магнитной логики, чувствительных элементов сенсоров, сердечников магнитных пинцетов в биомедицине и т.д. Понимание фундаментальных основ формирования их магнитной микроструктуры и магнитостатического взаимодействия внутри подобных материалов поможет повысить эффективность связанных устройств на основе микропроводов, поскольку позволит найти пути более точного контроля процессов перемагничивания (быстродействие дивайсов, управляемость, чувствительность). Таким образом, исследования магнитных взаимодействий в системах бистабильных микропроводов является актуальным вопросом исследований в физике магнитных явлений.

В данной главе исследуются аморфные бистабильные микропровода из сплава  $\text{Fe}_{74}\text{B}_{13}\text{Si}_{11}\text{C}_2$  с параметрами  $d/D=18,8$  мкм/ $28,0$  мкм, где  $d$  – диаметр металлического сердечника,  $D$  – диаметр микропровода в стеклянной оболочке.

#### **3.1 Анализ бистабильности микропровода при перемагничивании в переменном магнитном поле**

Для бистабильного микропровода  $\text{Fe}_{74}\text{B}_{13}\text{Si}_{11}\text{C}_2$  было исследовано влияние амплитуды (при фиксированной частоте) и частоты (при фиксированной амплитуде) внешнего магнитного поля при перемагничивании на форму петли гистерезиса. Метод получения петель гистерезиса на индукционном магнитометре для микропровода описан в Главе 2. Амплитуда магнитного поля изменялась в диапазоне от 80 А/м до 1000 А/м: у микропровода наблюдалась прямоугольная петля гистерезиса при амплитудах до 300 А/м. Амплитудный анализ проводился при частоте магнитного поля 10 Гц (Рисунок 28а). При фиксированной амплитуде магнитного поля (200 А/м) была изменена частота магнитного поля в диапазоне от 5 Гц до 400 Гц, при этом, петля гистерезиса, имела прямоугольный вид при частоте внешнего магнитного поля, величины которого не превышали 50 Гц (Рисунок 28б).

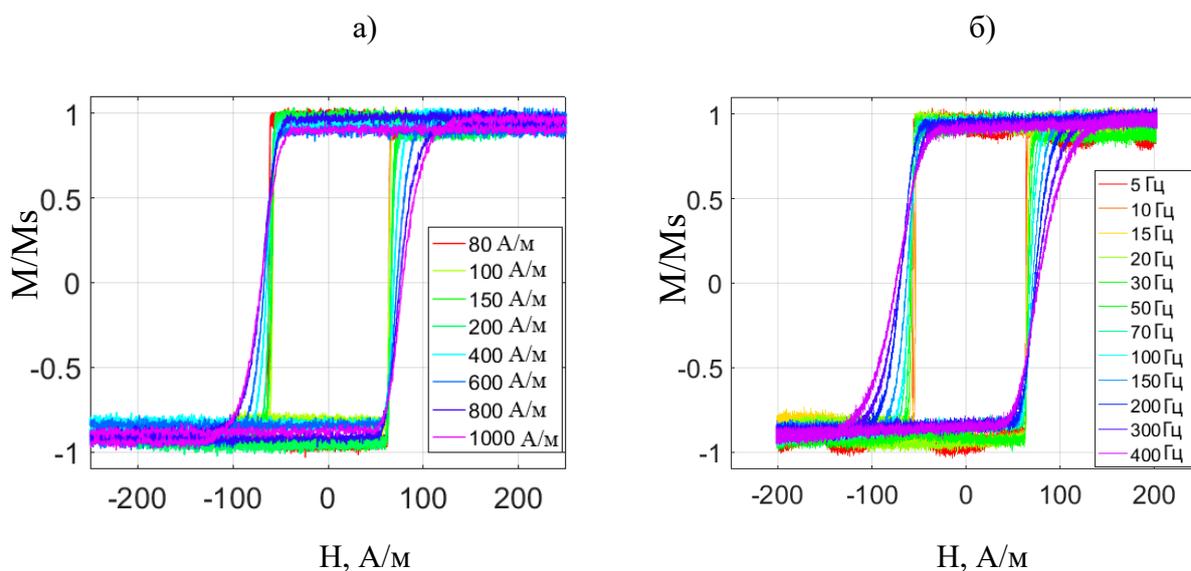


Рисунок 28. Петли гистерезиса для микропровода состава  $Fe_{77.5}Si_{7.5}B_{15}$ , полученные а) при различных значениях амплитуды внешнего магнитного поля; б) при различных частотах внешнего магнитного поля.

Как и при увеличении значений амплитуды (больше 300 А/м), так и при увеличении частоты внешнего магнитного поля (более 50 Гц), петля гистерезиса теряет прямоугольность и приобретает более наклонный вид. С увеличением значений прикладываемого внешнего магнитного поля, концевые домены увеличивают свои размеры [54,182] до тех пор, пока они не станут энергетически нестабильными при приложенном поле, которое соответствует наименьшему полю, необходимому для распространения стенки. Тот же процесс (увеличение концевой домена при увеличении частоты поля перемангничивания) происходит при увеличении частоты внешнего перемангничивающего магнитного поля. Можно предположить, что скорость доменной стенки сопоставима со скоростью изменения магнитного поля. То есть, при увеличении частоты внешнего магнитного поля, доменная стенка не успевает достигнуть конца провода, в то время как поле уже изменяет своё направление, заставляя концевые домены увеличиваться в размерах, накапливая энергию, необходимую для начала распространения доменной границы.

Таким образом, для исследования магнитостатического взаимодействия ферромагнитных микропроводов в переменном магнитном поле необходимо учитывать технические параметры, которые могут вносить дополнительный вклад в интерпретацию результатов. Чтобы исключить влияние размагничивающего фактора от увеличения концевых доменов из-за технических параметров эксперимента, для дальнейшего исследования были выбраны параметры внешнего переменного поля, при которых микропровод имел прямоугольную петлю гистерезиса.

### 3.2 FORC-анализ микропроводов при постоянной низкой частоте перемещающегося поля

Для экспериментального исследования магнитостатических взаимодействий бистабильных микропроводов  $\text{Fe}_{74}\text{V}_{13}\text{Si}_{11}\text{C}_2$  с диаметром металлической жилы  $d = 18,8$  мкм и полным диаметром  $D = 28,0$  мкм, в переменном магнитном поле был проведен FORC-анализ при постоянной низкой частоте перемещающегося поля с определением вклада концевых участков в микропроводах на величины полей перемещения.

Для анализа процессов перемещения бистабильного микропровода, с помощью индукционного магнитометра были получены FORC-кривые. Амплитуда и частота внешнего магнитного поля составляют  $H_0 = 200$  А/м,  $\omega_0 = 10$  Гц. Метод получения FORC-кривых на индукционном магнитометре описан в Главе 2 диссертационного исследования.

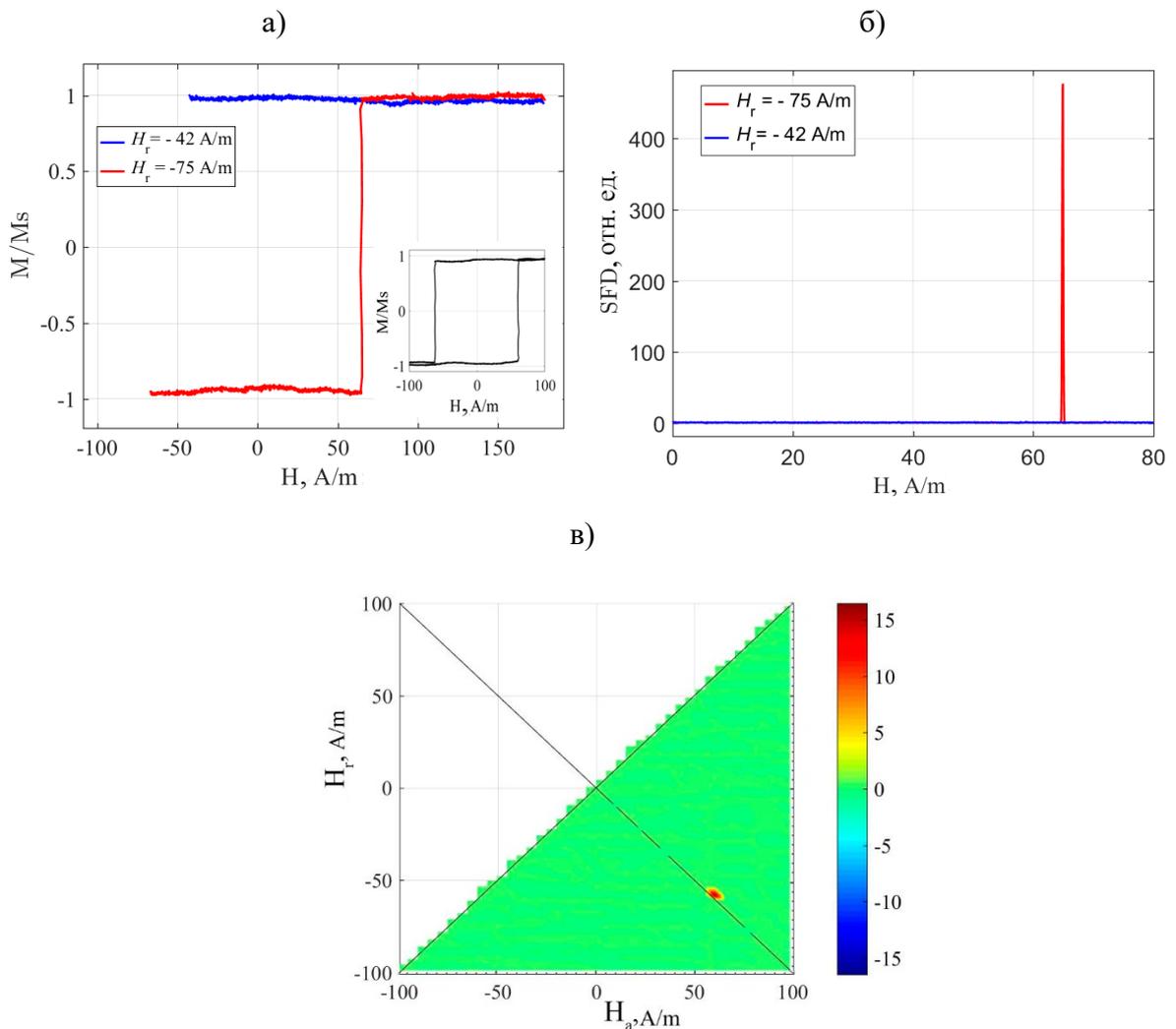


Рисунок 29. (а) FORC-кривые одиночного бистабильного микропровода; Вставка: петля гистерезиса бистабильного микропровода; (б) Кривые распределения полей

переключения (SFD-кривые) одного бистабильного микропровода; (с) FORC-диаграмма одного бистабильного микропровода[183]\*.

Для одного микропровода (Рисунок 29) набор FORC-кривых выглядит так, как предсказано в модели гистерезиса Прейзаха [184]. Для величин полей  $H_r > -H_c$  переключение намагниченности отсутствует, а соответствующие SFD-кривые имеют нулевые значения (синие линии на Рисунке 29) при всех значениях приложенного поля; для  $H_r \leq -H_c$  FORC-кривая начинается с отрицательного поля насыщения, затем, при увеличении внешнего магнитного поля, происходит скачок Баркгаузена при значениях:  $H = -H_c$ , данный скачок также характеризуется соответствующим пиком SFD-кривой (красные линии на Рисунке 29). Такое поведение системы дает единственное ненулевое значение FORC-распределения на диаграмме в точке ( $H = 63$  А/м,  $H_r = -63$  А/м), как видно на рисунке 29 (с). Следуя теории Прейзаха данная модель перемагничивания одиночного ферромагнитного микропровода эквивалентна поведению гистерона с параметрами  $H_c = 63$  А/м и  $H_u = 0$  в внешнем магнитном поле.

Два одинаковых бистабильных микропровода из сплава  $Fe_{74}V_{13}Si_{11}C_2$  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 30). Следует отметить, что первое переключение намагниченности происходит при значениях внешнего поля достигающего значения поля коэрцитивности одного микропровода. Второе переключение при больших значениях, учитывающих вклад взаимодействия:  $H_{sw1} = H_{c1} = H_c - |H_u|$ ;  $H_{sw2} = H_{c2} = H_c + |H_u|$ . 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.

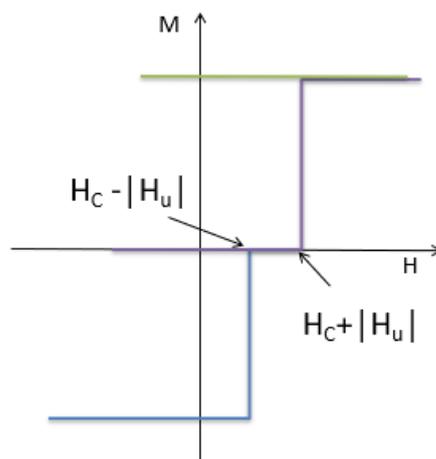


Рисунок 30. Схема FORC-кривых для набора двух необратимых магнитостатически взаимодействующих гистеронов[183]\*.

Экспериментальные FORC-кривые (Рисунок 31) для системы, состоящей из двух склеенных в параллельном расположении микропроводов, показывают три набора FORC-кривых (не считая флуктуаций поля переключения из-за случайного распределения мелких дефектов на концах и температурной нестабильности [185]): (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.

Разница между экспериментально полученными (Рисунок 31а) и теоретически предсказанными (Рисунок 30) 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 доменов на конце проводов [54,186]. Когда величина поля возвращения находится в диапазоне  $-76$  А/м  $< H_r < -46$  А/м, доменная граница 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  $H_u$  - магнитостатическое поле, возникшее во втором микропроводе, а  $H_{u2}$  - поле взаимодействия, вызванное изменением магнитной структуры на концах микропроводов - из-за увеличения концевых доменов[183]\*.

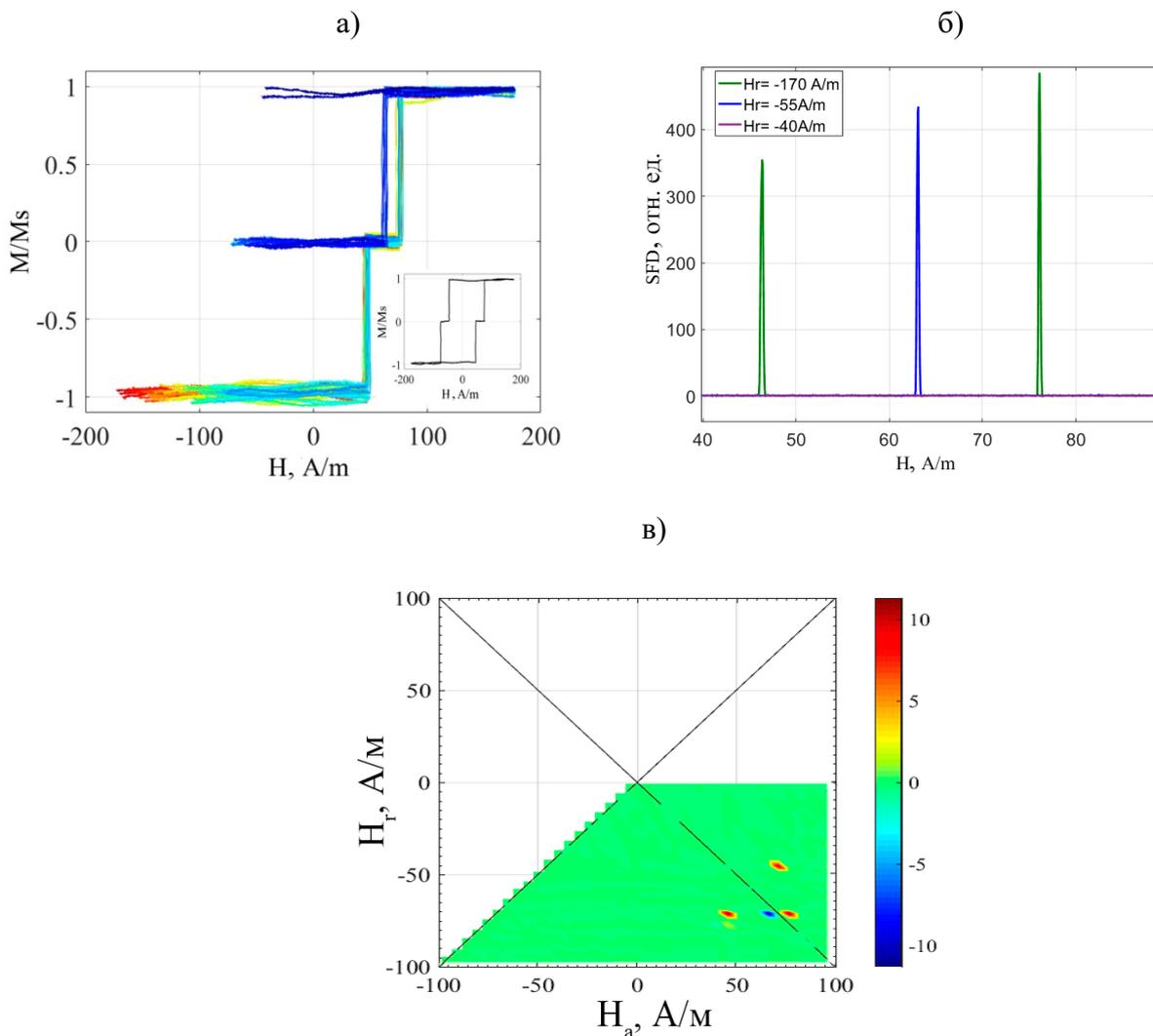


Рисунок 31. (а) FORC-кривые двух бистабильных микропроводов; Вставка: петл. гистерезиса двух взаимодействующих бистабильных микропроводов; (б) Кривые распределения полей переключения (SFD-кривые) двух бистабильных микропроводов; (с) FORC-диаграмма двух бистабильных микропроводов [183]\*.

На Рисунке 31б приведены экспериментальные распределения полей переключения трех типов FORC-кривых. Помимо ожидаемых кривых с двумя пиками при  $H = 46$  А/м и  $76$  А/м, пик при  $H = 63$  А/м (не при  $H = 76$  А/м, как ожидалось теорией) видно наличие дополнительного пика, который выходит за рамки модели Прейзаха. Если рассматривать поведение двух бистабильных микропроводов, как поведение 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, 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, на что указывают некоторые работы [168,187]. В работе [188] уже отмечалось, что 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 строго считать бистабильные микропровода идеальным примером существования гистерона в природе из-за наличия концевых доменов, которые вносят вклад в функцию распределения, определяя для неё отрицательные значения.

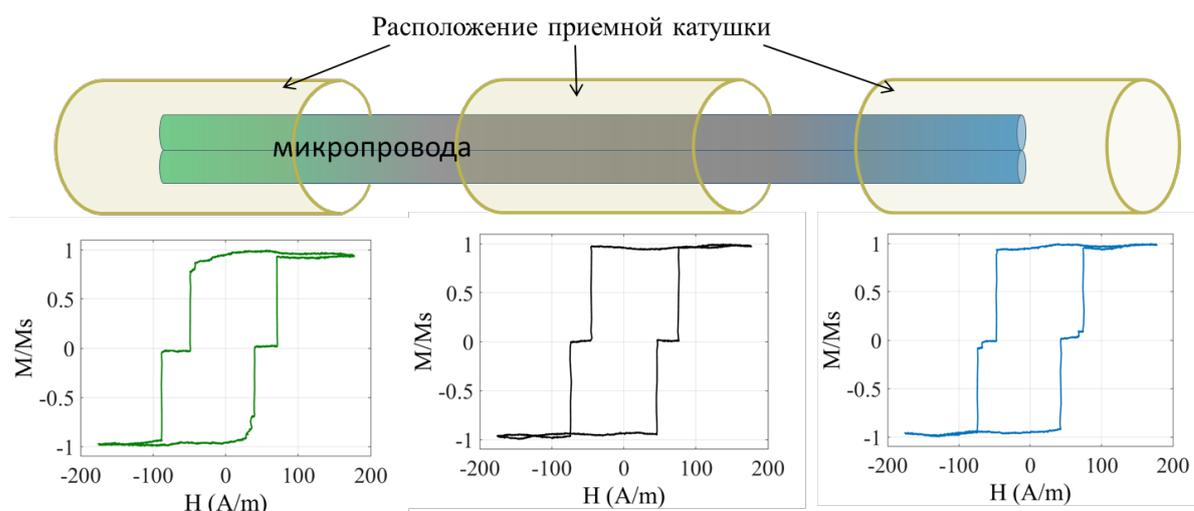


Рисунок 32. Петли гистерезиса для левой (зеленой), центральной (черной) и правой (синей) частей системы двух связанных микропроводов[183]\*.

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 32. 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  $76 \text{ A/m} < H < 46 \text{ A/m}$ . Когда поле возврата также находится в этом диапазоне, тогда второй микропровод является не полностью намагниченным, и величина поля его магнитоэстатического взаимодействия с первым проводом уменьшается, вследствие чего перемагничивание первого провода происходит в меньшем магнитном поле.

Таким образом, впервые было реализовано исследование магнитоэстатического взаимодействия двух бистабильных микропроводов методом FORC-анализа, а также была выявлена необходимая корректировка в интерпретацию метода, учитывающая

влияние концевых доменов на процессы перемагничивания. В то время как одиночный микропровод ведет себя как идеальный магнитный объект, FORC-диаграмма которого идентична ожидаемой плоскости Прейзаха, комбинация двух параллельных проводов, магнитостатически взаимодействующие между собой показывают отличное от плоскости Прейзаха распределение. Особенности, отличающие реальную картину образца, возникают из-за наличия концевых доменов в микропроводах, которые вносят вклад при перемагничивании. Доменные стенки, образующиеся на концах микропроводов, и увеличение замыкающих доменов приводят к снижению эффекта взаимодействия. Это создает на диаграмме отрицательные значения функции распределения на FORC-диаграмме, несовместимые с теорией распределения гистеронов в плоскости Прейзаха. Следовательно, микропровода не могут быть физической реализацией магнитных гистеронов [183]\*.

### 3.3 Основные результаты и выводы

Впервые была реализовано исследование магнитостатического взаимодействия двух бистабильных микропроводов методом FORC-анализа в переменном магнитном поле, учитывающая влияние концевых доменов на процессы перемагничивания:

1) Исследованы системы магнитостатически взаимодействующих бистабильных микропроводов из сплава  $\text{Fe}_{74}\text{B}_{13}\text{Si}_{11}\text{C}_2$  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.

2) Разработана методика оценки вклада полей рассеяния от концевых доменов в перемагничивание микропроводов при получении 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.

3) Был определен диапазон значения полей при перемагничивании, при котором доменная стенка одного микропровода еще успевает достичь его конца, образуя концевой домен с полями рассеяния, способствующие переключению намагниченности остальной части провода при меньшем поле переключения. Таким

образом была установлена поправка на величину поля переключения одного провода в присутствии второго:  $H_{sw3} = H_c + H_u - H_{u2}$ , где  $H_u$  - магнитостатическое поле, возникшее во втором микропроводе, а  $H_{u2}$  - поле взаимодействия, вызванное изменением магнитной структуры на концах микропроводов - из-за увеличения концевых доменов.

4) Смещение поля переключения, вызванное полями рассеяния концевого домена, размер которого достигает сотен микрон, оценивается величиной 15 А/м.

Результаты были опубликованы в работе [183]\*. В публикации диссертантом лично был выполнен эксперимент по проведению FORC-анализа, его интерпретации и модификации относительно анализа для ферромагнитных микропроводов, а также собран приемный модуль для проведения эксперимента. Оформление работы, анализ данных и выводы были сформулированы совместно с коллективом соавторов работы.

## **Глава 4. Исследование структурных и магнитных особенностей двухфазных микропроводов с асимметричной внешней оболочкой**

В работах, посвященных исследованиям двухфазных микропроводов рассматриваются только структуры с азимутальной симметрией, которая является следствием равномерного электроосаждения внешней оболочки по азимутальной ориентации [189]. В настоящей работе представлены исследования структурных и магнитных свойств нового семейства двухфазных микропроводов со стеклянным покрытием с двумя особенностями: 1) внешняя оболочка асимметрична и 2) внешняя оболочка напыляется непосредственно на стеклянное покрытие, поэтому процесс упрощается по сравнению с обычно используемым электрохимическим осаждением оболочки, где дополнительно необходима промежуточная напыляемая металлическая нанотрубка. В частности, в работе сделан фокус на магнитно-мягких/мягких и мягких/твердых двухфазных микропроводах, состоящих из магнитномягкой магнитострикционной жилы из аморфного сплава на основе Fe и внешнего слоя либо с магнитномягким (NiFe), либо с более магнитотвердым (Co) магнитным напылением и определение вклада магнитных взаимодействий между металлической жилой и напыляемой поверхностью в магнитные свойства системы. Цель синтеза таких асимметричных двухфазных микропроводов была в достижении асимметричного магнитного отклика во внешнем магнитном поле, а также исследование магнитного вклада каждой магнитной фазы в магнитные свойства всей системы. Дополнительно, были построены теоретическая и компьютерная модели, описывающие поведение системы во внешнем магнитном поле и влияние асимметричного внешнего слоя на магнитоупругие свойства системы.

### **4.1 Структурные свойства двухфазных микропроводов с асимметричной внешней оболочкой**

В работе были использованы микропровода со стеклянным покрытием с составом металлической жилы  $\text{Fe}_{77,5}\text{B}_{15}\text{Si}_{7,5}$  (параметры:  $d = 10,2$  мкм,  $D = 26,0$  мкм), изготовленные методом Улитовского-Тейлора в Институте материаловедения Мадрида. Данные провода были использованы в качестве основы (далее обозначаемого как однофазный микропровод) двухфазной (бимагнитной) системы. Состав сплава металлической жилы был выбран на основе Fe, так как такой сплав обладает большой положительной константой магнитострикции (например, для сплава в форме ленты и проволоки  $\lambda_s = +3 \times 10^{-5}$  [190,191]).

Для нанесения внешней оболочки микропровод со стеклянным покрытием был закреплён и помещён внутрь камеры напыления, таким образом, однофазный микропровод образовывал подложку, на которой происходил рост распыленного материала NiFe или Co. Точный анализ состава сплава напыляемой оболочки NiFe был проведен с помощью энергодисперсионного анализа, что позволило заключить состав напыляемых слоев:  $Ni_{84}Fe_{16}$ , для которого, отрицательное значение магнитострикции составляет  $\lambda_s \approx -3 \times 10^{-6}$  [83], и поликристаллический Co, для которого коэффициент магнитострикции имеет большее значение  $\lambda_s \approx -5 \times 10^{-5}$  [192].

Благодаря цилиндрической форме однофазного микропровода направленное распыление материала NiFe или Co растет с образованием асимметричной оболочки, как схематически показано на Рисунке 33.

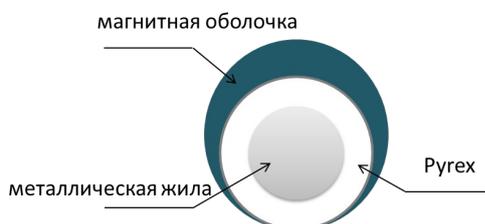


Рисунок 33. Схема поперечного сечения двухфазного микропровода.

По оценкам, наибольшая толщина напыляемой оболочки достигает 280-300 нм, что было установлено исходя из толщины тонких плёнок, изготовленных в том же цикле напыления. Стоит отметить, что в данном случае объем магнитной внешней оболочки мал в сравнении с металлическим однофазным микропроводом.

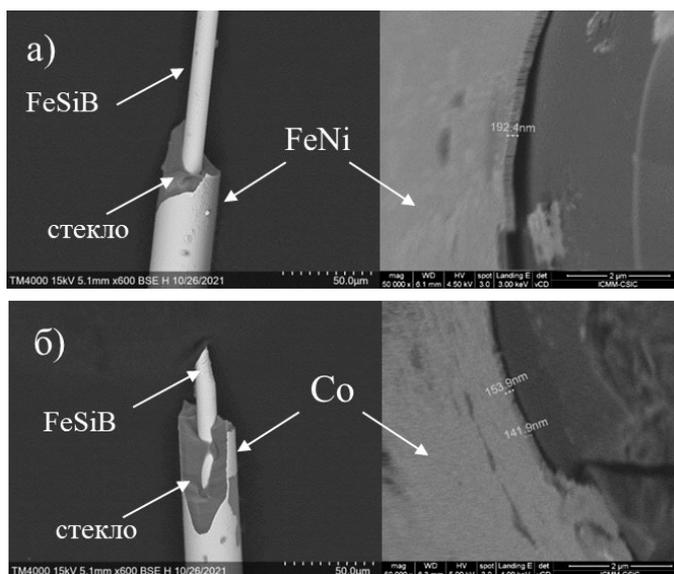


Рисунок 34. СЭМ-изображения двухфазных проводов с оболочками из NiFe (а) и Co (б) полученные с помощью вакуумного микроскопа FEI Nova NanoSEM 230.

На рисунках 34а и 34б видны оболочки NiFe и Co, нанесенные на стекло однофазного микропровода, так же заметно наличие достаточной адгезии напыляемого слоя к стеклу (см. увеличенные участки на Рисунке 34 справа).

Как микропровода, так и соответствующие пленки, нанесенные на плоские подложки, дополнительно исследовались с помощью атомно-силовой микроскопии (АСМ) в морфологическом и магнитном контрасте (МСМ). Изображения АСМ и МСМ, полученные из одних и тех же частей микропроводов, покрытых внешней оболочкой Co и FeNi, показаны на рисунках 35а и 35б соответственно. Отчетливо заметна разница в морфологии поверхности и магнитной микроструктуре. По изображениям АСМ оценена шероховатость поверхности 3,95 и 1,65 нм для внешних оболочек FeNi и Co соответственно. С другой стороны, оболочка Co растет с большим зерном, около 30-40 нм, по сравнению с 20-30 нм для оболочки FeNi.

Исходя из МСМ-изображений, видно, что покрытие FeNi имеет типичную лабиринтообразную доменную структуру со средним периодом магнитной картины – 470 нм. Co-покрытие имеет более хаотичную микроструктуру, в которой домены не вытянуты, как в аналоге из пермаллоя. У обоих покрытий типичный размер домена достигает ~200-250 нм.

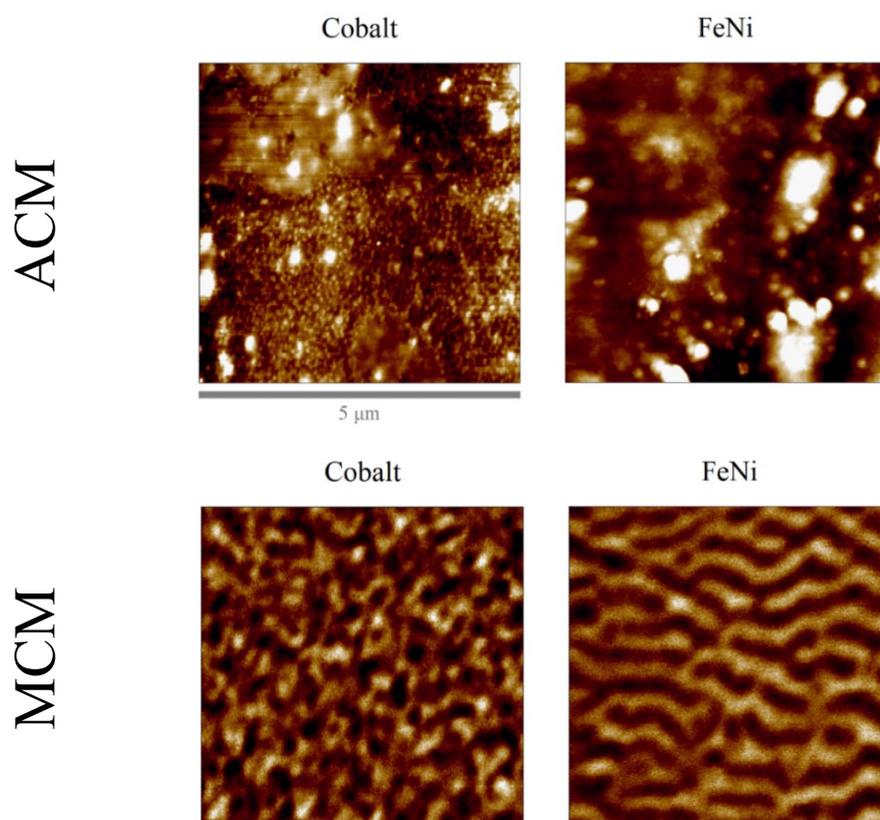


Рисунок 35. АСМ и МСМ изображения для Co (слева) и NiFe (справа) внешних оболочек двухфазных микропроводов соответственно.

## 4.2 Магнитные свойства двухфазных микропроводов с асимметричной внешней оболочкой

Петли гистерезиса для одно- и двухфазных микропроводов впервые были получены с помощью вибрационного магнитометра (VCM, Lake Shore 7400) при комнатной температуре, для измерений использовались микропровода длиной 5 мм.

На Рисунке 36 показаны петли гистерезиса для одиночного (однофазного) и двух двухфазных микропроводов. Процесс намагничивания микропроводов, как микропроводов со стеклянным покрытием, так и двухфазных микропроводов, происходит за счет одного гигантского скачка Баркгаузена, типичного для бистабильного образца, хотя для случаев двухфазных микропроводов видны небольшие изменения формы петли гистерезиса, что указывает на наличие дополнительного вклада в процесс перемагничивания. Процесс перемагничивания основного объема образца (связанного с перемагничиванием металлической жилы) происходит при различном приложенном поле (коэрцитивной силе):  $H_c \approx 1,5 \pm 0,1$  Э для однофазного микропровода и  $H_c \approx 0,9 \pm 0,1$  Э и  $H_c \approx 0,4 \pm 0,1$  Э для двухфазных микропроводов с оболочкой FeNi и Co соответственно. Данные различия в полях переключения указывают на то, что наличие внешней оболочки несёт вклад в процесс перемагничивания, несмотря на малый относительный объем по отношению к жиле. Хотя бистабильное магнитное поведение сохраняется, наличие асимметричной оболочки вызывает уменьшение величины поля переключения и изменения коэффициента прямоугольности, который сопоставим с размером аксиально-намагниченного домена соотношением:  $K_{np} = M_r/M_s = V_{\text{керна}}/V_{\text{жилы}}$ , где  $V_{\text{керна}}$  – объем керна (аксиально-намагниченного осевого цилиндрического домена), а  $V_{\text{жилы}}$  – объем металлической жилы микропровода.

Для данных образцов выявлено уменьшение объема аксиально-намагниченного домена металлической жилы магнитномягкого микропровода с 89% от объема металлической жилы для однофазного микропровода до 78% - для микропровода со слоем пермаллоя Ni<sub>84</sub>Fe<sub>16</sub> и до 75% - для микропровода со слоем Co, что связано с уменьшением осевой константой магнитной анизотропии двухфазных микропроводов. Этот эффект больше в случае Co-оболочки, его следует приписать индуцированным сжимающим (или изгибающим) напряжениям, которые образуются при нанесении магнитного слоя при пониженном давлении  $P_w \approx 1,2 \times 10^{-3}$  мбар в камере магнетронного напыления.

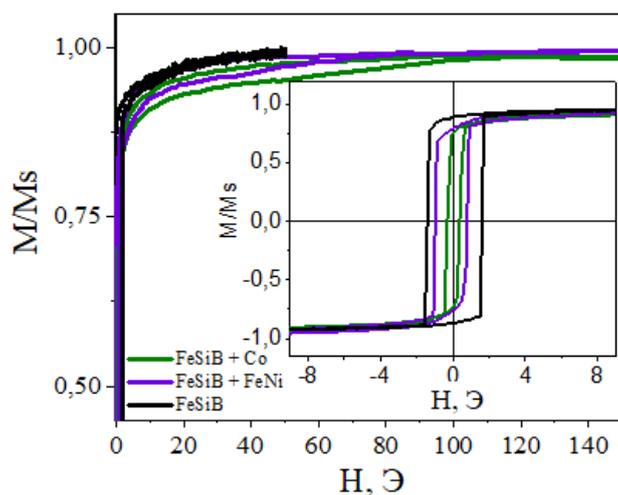


Рисунок 36. Увеличенная область петель гистерезиса в большом магнитном поле; на вставке: нормированные петли гистерезиса однофазного и двухфазных микропроводов (NiFe и Co) в диапазоне малых величин внешнего магнитного поля.

На Рисунке 36 также показана увеличенная область петель гистерезиса при больших магнитных полях. Заметно, что на петлях гистерезиса двухфазных микропроводов имеются дополнительные уширения петель в больших магнитных полях. Наличие уширения объясняется наличием вклада асимметричной оболочки в процесс намагничивания двухфазных микропроводов. Можно предположить, что происходит последовательный процесс намагничивания двухфазных микропроводов, сначала в металлической жиле, а затем на оболочке из NiFe или Co, так как поле коэрцитивности каждой магнитной фазы, отвечающей за уширение петли гистерезиса соответствует номинальному значению поля коэрцитивности тонкой пленки, полученной в процессе напыления на плоскую подложку. Петли гистерезиса для тонких плоских плёнок представлены на Рисунке 37.

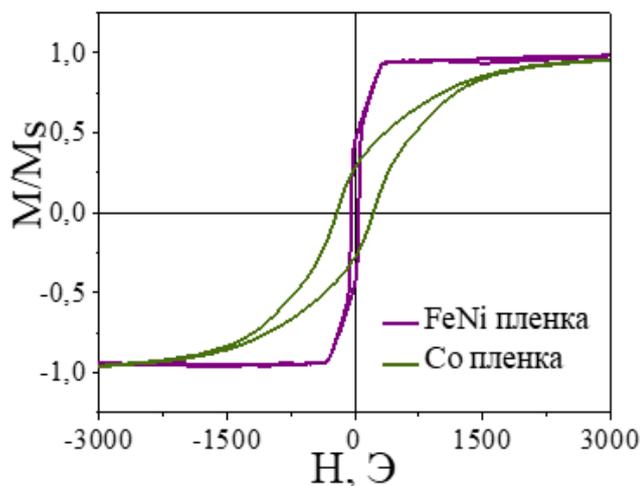


Рисунок 37. Петли гистерезиса NiFe и Co тонких плоских пленок.

Для исследования поверхностных магнитных свойств были получены петли гистерезиса на поверхности микропроводов с помощью чувствительного магнитооптического Керр-магнитометра. Для получения локальных петель гистерезиса держатель образца и сам микропровод подвергались вращению вокруг своей оси так, чтобы была измерена азимутальная угловая зависимость локальных петель гистерезиса. Таким образом были получены петли гистерезиса в области, соответствующей дополнительно покрытой напыляемым слоем оболочке и непокрытой части микропровода.

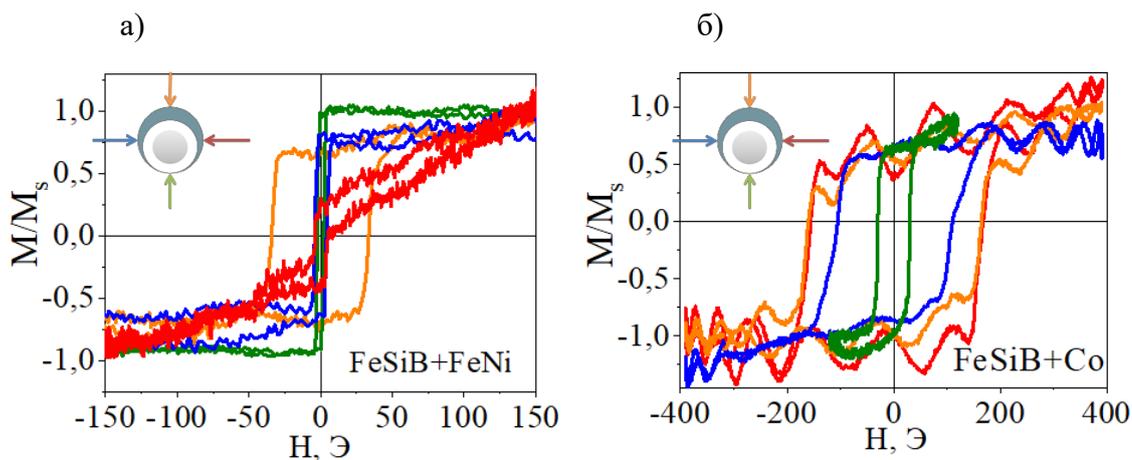


Рисунок 38. Локальные петли гистерезиса поверхности двухфазных микропроводов с а) оболочкой FeNi и б) оболочкой Co.

На Рисунках 38а и 38б показаны локальные петли гистерезиса поверхности оболочки для двухфазных микропроводов с оболочкой из FeNi и Co при различных углах поворота, следуя цветам на вставке. Петли гистерезиса представлены с различными значениями поля коэрцитивности в процессе вращения образцов, что указывает на асимметричный магнитный отклик между областью с нанесенной оболочкой и противоположной областью. По данным литературы определено, что каждая петля магнитного гистерезиса соответствует гистерезису тонкой пленки такого же состава разной толщины (для FeNi-[32], для Co-[33]). В частности, петли гистерезиса области без нанесенной оболочки демонстрируют почти прямоугольный вид со значениями коэрцитивности  $H_c \approx 2,5 \text{ Э}$  (FeSiB+NiFe) и  $H_c \approx 6,4 \text{ Э}$  (FeSiB+Co), значительно превышающими значение, полученное для интегральных петель гистерезиса (снятых с помощью вибрационного магнитометра). Данное наблюдение указывает на то, что внешняя часть металлической жилы однофазного микропровода имеет более магнитнотвердый характер по отношению к центральной части, что обусловлено наличием распределения внутренних напряжений, образованных при закалке и вытяжке микропровода во время его изготовления [195–197].

На Рисунках 39а и 39б показаны локальные петли гистерезиса для двухфазных микропроводов вдоль оси провода и для двух положений со стороны напыляемого слоя (красные оттенки на рисунке) и со стороны не покрытой дополнительно части провода (синие оттенки на рисунке).

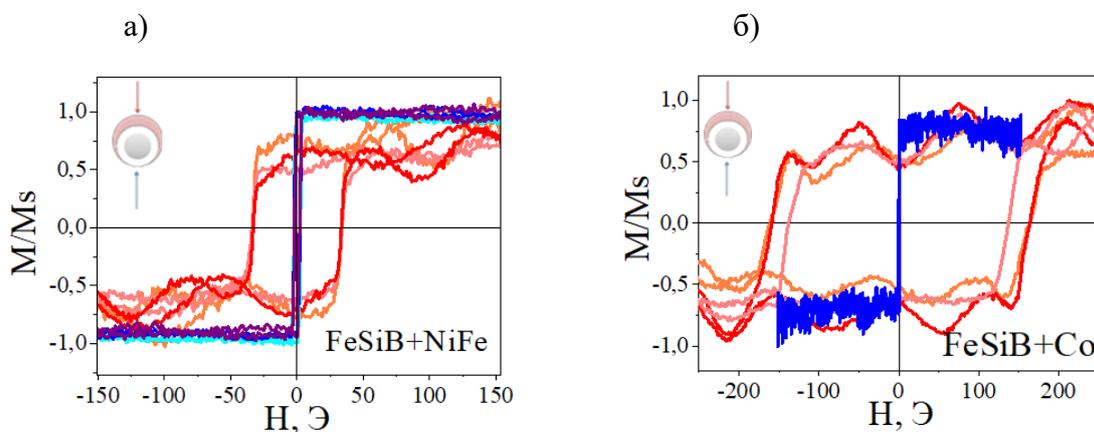


Рисунок 39. Локальные петли гистерезиса не напыляемой части (синий) и напыляемой части (красный) двухфазных микропроводов с а) оболочкой из FeNi и б) оболочкой из Co. В каждом случае показаны петли в разных продольных положениях[79]\*.

Процесс перемагничивания как для оболочек NiFe, так и для Co показывает наличие большого скачка Баркгаузена. 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 анизотропия значительно сильнее для оболочки Co по сравнению с оболочкой NiFe.

Для получения более глубокой информации о магнитных свойствах и возможном наличии магнитного взаимодействия между напыляемой оболочкой и металлической жилой, были проведены исследования ферромагнитного резонанса для двухфазных микропроводов. Ферромагнитный резонанс для микропровода из сплава состава FeSiB обычно наблюдается в диапазоне частот от 7 до 12 ГГц [198]. 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 [86].

Действительная составляющая (R) импеданса двухфазных микропроводов с напылением FeNi (FeSiB+FeNi) показана на Рисунке 40а. Наблюдаются два пика поглощения: высокочастотный (ФМР1) относится к резонансному пику металлической жилы FeSiB, поскольку он наблюдается на тех же частотах, что и для однофазного

микропровода FeSiB, а второй пик (ФМР2) связан с резонансом магнитномягкой оболочки FeNi. Согласно работе Проф. Каммуни [199] третий пик (ФМР3) может быть описан емкостным эффектом, возникающим из-за двух магнитных проводников и изолирующего слоя стекла (Pyrex) [79]\*.

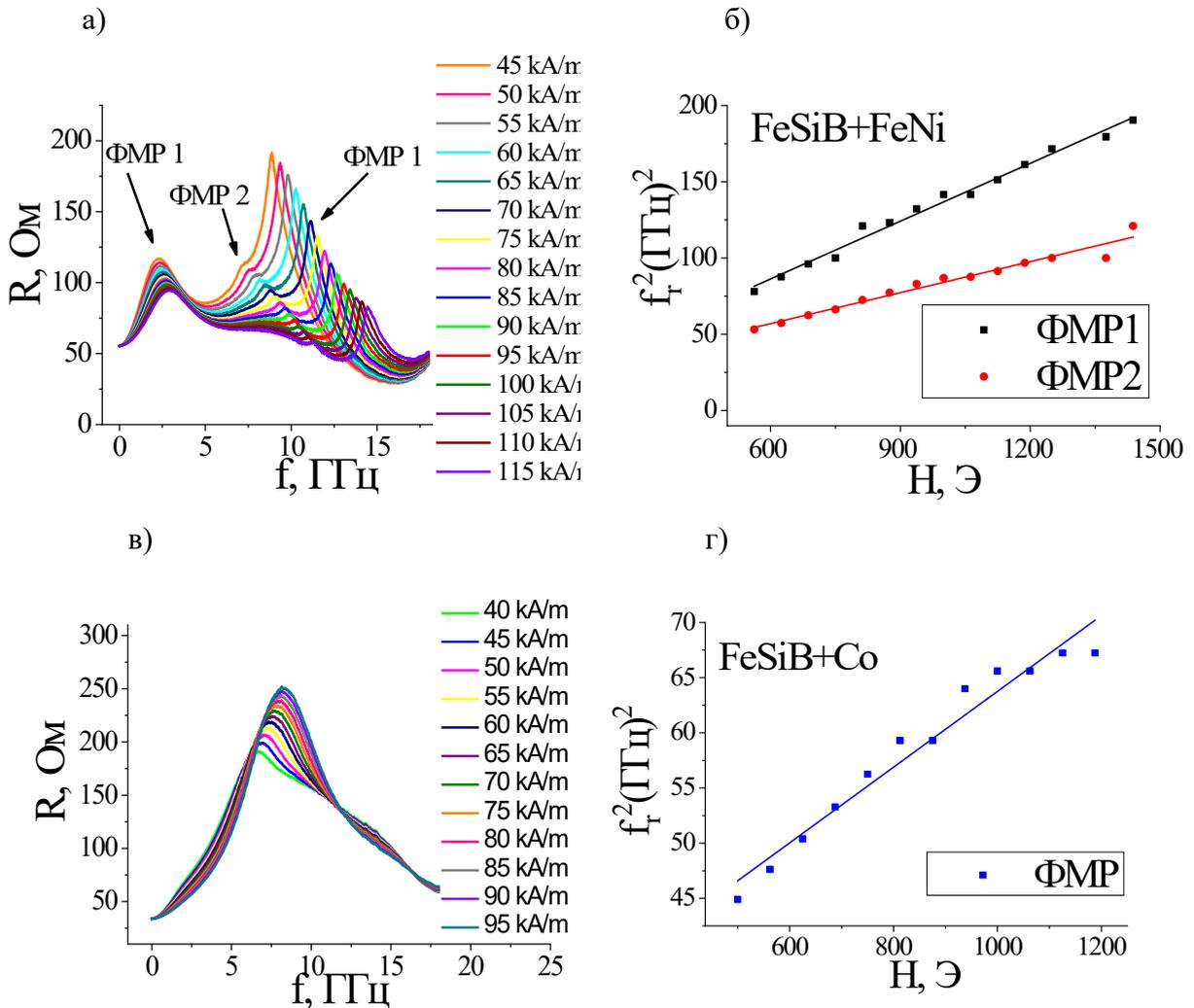


Рисунок 40. ФМР-анализ двухфазных микропроводов а) спектры ФМР (действительная часть импеданса,  $R$ ) с приложенным полем для двухфазного микропровода FeSiB+FeNi; б) квадрат резонансной частоты как функция приложенного статического магнитного поля; в) спектры ФМР (действительная часть импеданса,  $R$ ) с приложенным полем для двухфазного микропровода FeSiB+Co; г) квадрат резонансной частоты как функция приложенного статического магнитного поля[79]\*.

Действительная составляющая ( $R$ ) импеданса для двухфазного микропровода с напылением Co (FeSiB+Co) показана на Рисунке 40б, где четко детектируется только один пик поглощения, который соответствует металлической жиле. Из-за более магнитнотвердого характера асимметричной оболочки Co микропровод не является магнитно-насыщенным в максимально возможном приложенном поле. Таким образом, пик ФМР3 четко не наблюдается или, возможно, перекрывается с ФМР1.

На Рисунке 40б и 40г представлена зависимость резонансной частоты от магнитного поля для микропроводов с асимметричной оболочкой FeNi и Co соответственно. Как и ожидалось, в обоих случаях наблюдается непрерывное увеличение резонансных частот  $f$  с увеличением приложенного поля. Показано, что эволюция частоты ФМР под действием аксиального поля постоянного тока в однофазных аморфных магнитных микропроводах удовлетворяет условию резонанса Киттеля для одноосной тонкой пленки, намагниченной вдоль плоской легкой оси [200],

$$\omega/\gamma = \sqrt{(H + H_k)(H + H_k + 4\pi M_s)} \approx \sqrt{(H + H_k)4\pi M_s} \quad (12)$$

где  $\omega$  – угловая частота микроволнового поля,  $\gamma$  гиромагнитное отношение,  $H_k$  поле анизотропии и  $4\pi M_s$  – намагниченность насыщения. Экспериментальная зависимости частоты ФМР с приложенным статическим полем,  $H$ , соответствует зависимости для однофазных микропроводов состава FeSiB для которых было получено в работе [201] значение намагниченности насыщения  $4\pi M_s \approx 1.6 T$ . Пик ФМР1, относящийся к магнитномягкой жиле, соответствует условию резонанса, заданному формулой (12), со значением намагниченности  $4\pi M_s \approx 2.25 T$  соответственно. Пик ФМР2 соответствует оболочке FeNi и соответствует условию резонанса по формуле (12), с подобранным значением  $4\pi M_s \approx 2.25 T$  соответственно. Данные для ФМР3 не соответствуют условию резонанса и объясняются упомянутым емкостным эффектом. Наличие дополнительных аномальных пиков, возникающих из-за иных факторов не выявлены [79]\*.

#### 4.3 Исследование магнитострикционного изгиба двухфазных микропроводов

##### 4.3.1 Экспериментальное исследование магнитострикционной деформации двухфазных микропроводов во внешнем магнитном поле

В ходе исследования магнитных свойств одно- и двухфазных микропроводов текущей серии было выявлено наличие изначальной спонтанной кривизны (деформации) образцов в отсутствие внешнего магнитного поля (Рисунок 41 б), что может быть свидетельством наличия закалочных напряжений в процессе изготовления, которые сохранились и привели к изгибу. Согласно исследованиям [52,196] эти напряжения возникают из-за: а) резкого температурного градиента, создаваемого закалкой, б) различий в коэффициентах теплового расширения стекла и металлической жилы и в) растягивающего напряжения, вызванного вытяжкой провода. Радиальное распределение напряжений отражает сложное распределение магнитоупругой анизотропии, возникающей из-за растягивающих, сжимающих и сдвиговых напряжений [202]. В этих

исследованиях азимутальная симметрия рассматривается для всех компонентов напряжения.

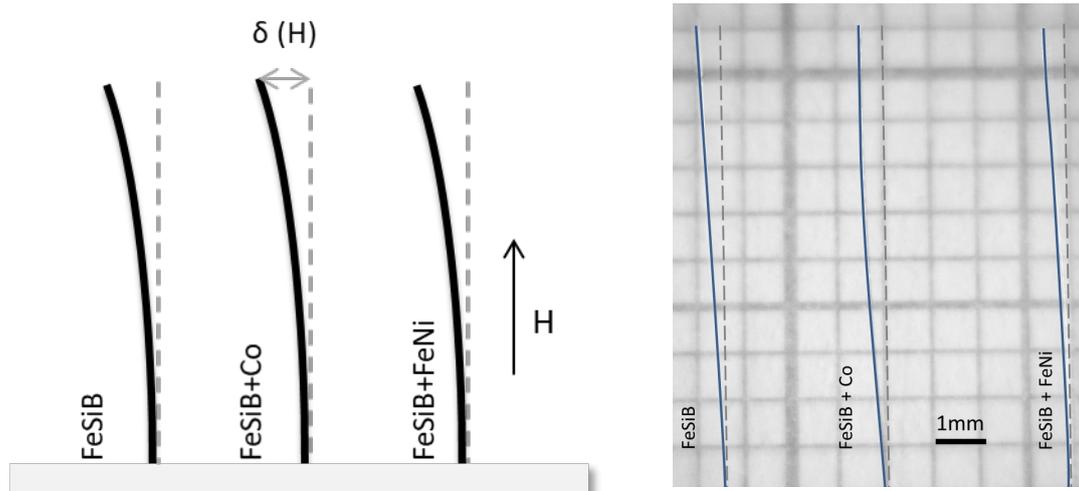


Рисунок 41: а) Схема, иллюстрирующая экспериментальный процесс восстановления изгиба под действием приложенного поля; б) Фотография, сделанная микроскопом, показывающая состояние изгиба однофазного микропровода FeSiB со стеклянным покрытием (слева) и двухфазных микропроводов с асимметричными внешними оболочками из Co (в центре) и FeNi (справа).

Хотя количественный теоретический расчет таких изгибающих напряжений не является целью настоящей работы, эксперимент в данной работе направлен на исследование магнитного эффекта, посредством которого спонтанная деформация изменяется под действием внешнего магнитного поля как для однофазного так и для двухфазных микропроводов. Эксперимент проводился следующим образом: отрезки микропроводов длиной 1,1 см были уложены в горизонтальной плоскости, один конец фиксировался таким образом, что другой конец мог свободно изгибаться под действием внешнего прикладываемого магнитного поля возрастающей амплитуды (максимальная величина приложенного поля 8000 Э). На Рисунке 41а представлена схема процесса эксперимента с указанием изгиба конца микропровода,  $\delta$ , который является функцией приложенного поля  $H$  в вертикальном направлении. Рисунок 41б — фотография с микроскопа в начале эксперимента при  $H=0$ . Следует отметить, что все микропровода (как однофазный, так и двухфазные) демонстрируют спонтанное искривление, описанное ранее.

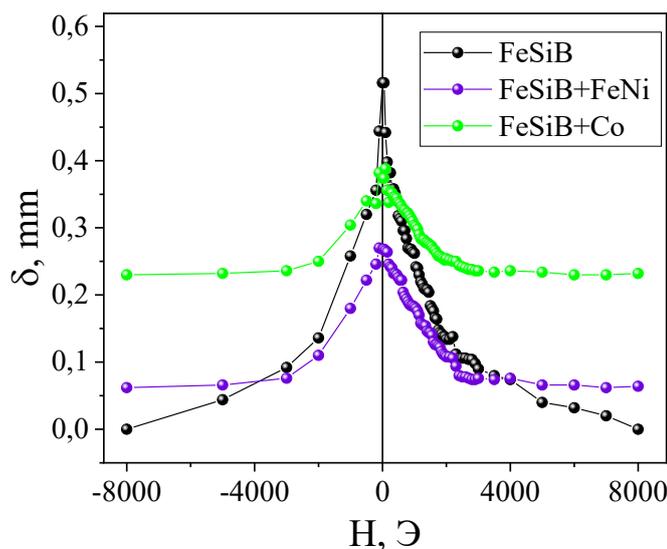


Рисунок 42. Зависимость смещения конца микропроводов под действием внешнего магнитного поля для однофазных микропроводов и двухфазных микропроводов.

График зависимости смещения конца микропровода при изгибе изображен на Рисунке 42 в зависимости от приложенного магнитного поля  $\delta(H)$ . Смещение непрерывно уменьшается с приложенным полем от спонтанного удлинения  $\delta_0$  при отсутствии приложенного поля до достижения значения насыщения  $\delta_{sat}$ . Стоит отметить, что спонтанное смещение и смещение насыщения отличаются для одно- и двухфазных микропроводов. В однофазном микропроводе на Рисунке 42 самопроизвольный изгиб принимает наибольшее значение  $\delta_0 = 0,5$  мм, а при максимальном приложенном поле  $H_{max} = 8000$  Э микропровод практически восстанавливает прямолинейную форму, т. е.  $\delta_{sat} = 0$ . В случае двухфазных микропроводов  $\delta_0 = 0,26$  мм и  $\delta_0 = 0,37$  мм для внешних оболочек FeNi и Co соответственно. Смещение насыщения принимает значения  $\delta_{sat} = 0,06$  мм и  $\delta_{sat} = 0,22$  мм соответственно, и они не восстанавливают полную прямую форму.

С другой стороны, толщина промежуточного покрытия стекла достаточно велика, чтобы избежать магнитного взаимодействия между жилой и внешней оболочкой. Более того, из данных исследования локальных петель гистерезиса можно сделать вывод об отсутствии магнитоэластического взаимодействия между ферромагнитной жилой внешней магнитной оболочкой микропровода.

Экспериментальные данные отражают корреляцию между кривизной асимметричного многослойного микропровода в зависимости от приложенного постоянного магнитного поля, которое позволило предложить создание магнитного манипулятора на основе этих многослойных асимметричных микропроводов [203].

Такой микроактюатор может использоваться в двух режимах работы: а) бесконтактный режим, в котором микронаномагнитные частицы (например, биологические приложения) могут захватываться полями рассеяния, генерируемыми на конце микропровода и перемещаться изогнутым микропроводом под действием магнитного поля; и б) контактный режим, когда микроактюатор на основе этих микропроводов позволяет напрямую манипулировать немагнитными объектами и механически перемещать их под действием приложенного поля.

#### 4.3.2 Теоретический анализ магнитоэлектрического изгиба

Полный анализ механического изгиба консольных пластин круглого сечения — достаточно сложная тема, рассматриваемая в классической механике [204], ещё большее усложнение добавляет наличие их магнитоупругого отклика [205]. Задача становится еще более сложной в данном случае, когда используется объект с круглым поперечным сечением, содержащим металлическую жилу, промежуточный стеклянный слой и металлическую внешнюю оболочку, покрывающую лишь частично внешнюю поверхность микропровода. Сложность заключается в том, что каждая часть имеет разные магнитомеханические характеристики. Таким образом, в данной работе рассмотрен качественный подход для объяснения экспериментального результата, представленного в предыдущей части работы.

На Рисунке 43 представлены схемы распределения напряжений и намагниченности при изгибе микропровода. Микропровод имеет спонтанную кривизну радиуса  $R_c$  (Рисунок 43а). Деформация изгиба в модели будет выражена через удлинение и смещение конца провода на величину  $\delta_0$ , такое смещение является следствием спонтанных изгибающих напряжений  $\sigma_b$ , образованных в процессе изготовления провода и в процессе наматывания микропровода на вращающийся цилиндр. В процессе изготовления микропровод самопроизвольно деформируется так, что образуется нейтральная линия, длина которой  $l$  не меняется, а в половине сечения (при растягивающем напряжении) длина увеличивается до  $(l + \delta l)$ , а в другой половине (при сжатии) длина уменьшается  $(l - \delta l)$ . Изгибающие напряжения распределены радиально в поперечном сечении микропровода: от растягивающих  $\sigma_t$  до сжимающих  $\sigma_c$  напряжений через нейтральную ось со сбалансированным напряжением (Рисунок 43б и 43в). Следовательно, половина микропровода находится под растягивающим напряжением (например, намагниченным в осевом направлении), а другая половина —

под сжатием (например, намагниченным в поперечном направлении) (Рисунок 43г) вследствие обратного магнестрикционного эффекта.

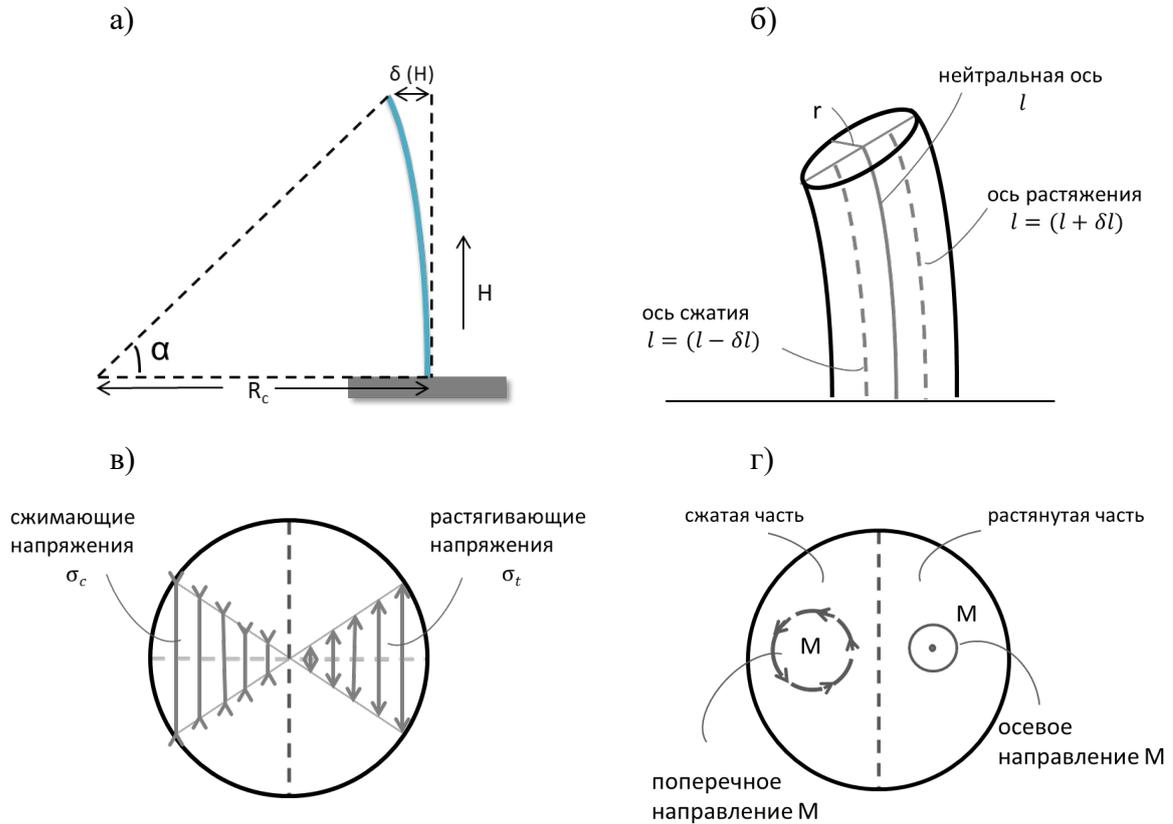


Рисунок 43. Схема напряжений, влияющих на изгиб микропровода: а) общая схема изгиба провода с указанием радиуса кривизны  $R_c$ , смещение конца провода при изгибе  $\delta(H)$  и ориентации приложенного поля  $H$ ; б) схема деформации конца провода с обозначением вкладов сжатия и растяжения; в) радиальный профиль изгибающих напряжений в поперечном сечении; д) схема влияния изгибающих напряжений на направление намагниченности в проводе.

Под действием приложенного вдоль оси провода внешнего магнитного поля  $H$  (см. схему Рисунок 43г) его составляющая, параллельная микропроводу, заставляет вращаться намагниченность в сжатой половине микропровода, что приводит к магнестрикционной деформации, частично уравновешивающей деформацию сжатия внутри провода. Та часть провода, которая находится под растягивающими напряжениями не меняет ориентацию намагниченности, поэтому магнестрикционная деформация в её части отсутствует. В результате этого магнестрикционного эффекта удлинение конца при изгибе  $\delta(H)$  уменьшается, а радиус кривизны  $R_c$  увеличивается.

Полная энергия провода может быть выражена суммой трех составляющих:

$$F_T = F_{el}(\delta) + F_m(m) + F_{me}(m\delta), \quad (13)$$

где  $F_{el}(\delta)$  представляет собой энергию упругости,  $F_m(m)$  - энергия Зеемана и  $F_{me}(m\delta)$  - энергия магнитоупругого взаимодействия. Последние два вклада зависят от величины приложенного внешнего магнитного поля.

В упрощенной модели будем считать изогнутый микропровод состоящим из двух половин, как показано на Рисунке 43б. В этих полусечениях, находящихся под действием растягивающих и сжатых напряжений будет определена усредненная длина частей микропровода  $\langle l_t \rangle$  и  $\langle l_c \rangle$  соответственно, как:

$$\begin{aligned} \langle l_t \rangle &= (l + \delta l) = \alpha(R_c + \langle a_t \rangle); \\ \langle l_c \rangle &= (l - \delta l) = \alpha(R_c - \langle a_c \rangle), \end{aligned} \quad (14)$$

где  $\alpha = l/R_c$  — угол, определяющий кривизну микропровода на Рисунке 44а, и  $\langle a_t \rangle = \langle r/\sqrt{2}\varepsilon \rangle$ , где  $r$  — радиус металлической жилы микропровода. Разная длина микропровода в каждой половине секции является следствием наличия конкуренции растягивающих и сжимающих напряжений. Из уравнений (14) можно вычислить относительную деформацию провода,  $\langle \varepsilon \rangle$ , относительно нейтральной линии как:

$$\langle \varepsilon \rangle = \frac{\delta l}{l} = r/\sqrt{2}R_c. \quad (15)$$

Принимая конкретные значения для однофазного микропровода,  $r = 5$  мкм,  $R_c \approx 1400$  мм,  $\delta l \approx 0,5$  мм, а модуль Юнга  $Y = 200$  ГПа [206], изгибная деформация равна  $\langle \varepsilon \rangle \approx 2,5 \times 10^{-3}$ . Следует отметить, что эта изгибная деформация связана с разницей длин сжимающе-напряженного участка и нейтральной линии. Тогда напряжение, за счёт которого происходит начальный изгиб микропровода (см. Рисунок 43г) будет  $\langle \sigma_0 \rangle = \langle \varepsilon \rangle \times Y \approx 500$  МПа. Это значение напряжения сравнимо со средними механическими напряжениями, возникающими во время закалки микропровода при его изготовлении, которые, по теоретическим расчётам в работах [207] составляют 400-500 МПа.

Под действием приложенного магнитного поля магнитные моменты, стараясь выстроиться по направлению внешнего поля, разворачиваются из поперечного к оси микропровода положения (в сжатой половине), вызывая магнестрикционную деформацию, которая, в свою очередь, способствует увеличению длины сжатой части микропровода  $\langle l_c \rangle$ . Максимальное увеличение длины будет сравнимо с константой линейной магнестрикции сплава металлической жилы микропровода (FeSiB)  $\lambda_s = 3 \times 10^{-5}$ . Следует отметить, что  $\lambda = \frac{\delta l}{l}$  соответствует максимальному магнестрикционному удлинению, достигаемому в магнитно-насыщенной конфигурации. Это указывает на то, что магнестрикционное удлинение провода, вызванное приложенным полем, достаточно велико, чтобы полностью уравновесить

самопроизвольный изгиб однофазного микропровода. Микропровод восстанавливает свою прямую морфологию, как это наблюдается в экспериментальных результатах на Рисунке 43. Случай двухфазных магнитных микропроводов является быть сложнее из-за наличия меньшего самопроизвольного изгиба,  $\delta_0$ , чем у однофазного микропровода, что позволяет предположить, что наличие внешней оболочки само по себе уменьшает самопроизвольный изгиб. Кроме этого, на Рисунке 42 видно, что при максимально приложенном внешнем магнитном поле микропровода не достигают полного выпрямления.

Для решения проблемы полного теоретического магнитомеханического количественного рассмотрения следует принять во внимание:

1) Наличие стеклянного покрытия, окружающего металлическую жилу. Поскольку стекло затвердевает практически одновременно с металлической жилой, это снижает возможность изменения самопроизвольного изгиба. То есть ожидается снижение магнитострикционного эффекта приложенного поля и усложнение точного магнитомеханического решения задачи.

2) Наличие асимметричной внешней оболочки из мало магнитострикционного FeNi или магнитострикционного Co. Ее объем не очень велик по сравнению с объемом металлической жилы, однако такая внешняя оболочка эффективно увеличивает магнитострикционное действие приложенного поля (см.[208]). Асимметричное геометрическое распределение, вероятно, способствует увеличению такого магнитострикционного отклика, который немного больше в случае оболочки Co, что, вероятно, является следствием ее магнитострикционного характера.

### **4.3.3 Компьютерная модель магнитострикционного изгиба двухфазных микропроводов**

Была разработана численная модель на основе метода конечных элементов, реализованная с использованием программного обеспечения Comsol Multiphysics [209]. Расчет упругих деформаций, вызванных внешним магнитным полем, проводился для двухфазных микропроводов с оболочкой из Co или FeNi. Разработана самосогласованная мультифизическая модель для описания полевой зависимости изгиба микропровода и распределения магнитострикционной деформации внутри микропровода.

Для решения магнитострикционной задачи допущено, что магнитострикционный эффект можно моделировать с помощью связанных нелинейных уравнений, где связь между механическим напряжением  $S$ , магнитным полем  $H$  и плотностью магнитного потока  $B$  выражается уравнением [210]:

$$\begin{cases} \mathbf{S} = c_H \boldsymbol{\varepsilon}_d - e_{HS}^T \mathbf{H} \\ \mathbf{B} = e_{HS} \boldsymbol{\varepsilon}_d + \mu_0 \mu_{rS} \mathbf{H} \end{cases}, \quad (16)$$

где  $\mu_0$  - магнитная проницаемость свободного пространства, а  $\mu_{rS}$  - относительная магнитная проницаемость при постоянной деформации;  $e_{HS}$  - матрица пьезомагнитного взаимодействия (верхний индекс «T» означает операцию транспозиции);  $\boldsymbol{\varepsilon}_d$  - матрица деформации. В этом случае напряжения в магнитострикционном материале описываются соотношением:

$$\mathbf{S} = c_H [\boldsymbol{\varepsilon}_{el} - \boldsymbol{\varepsilon}_{me}(\mathbf{M})], \quad (17)$$

где матрица жесткости  $C_H$  определяется двумя параметрами: модулем Юнга ( $Y$  [Па]) и коэффициент Пуассона ( $\nu$ ). Коэффициент магнитострикционной деформации  $\boldsymbol{\varepsilon}_{me}$  представляется в виде квадратичной изотропной функции намагниченности  $M$  [211]:

$$\boldsymbol{\varepsilon}_{me} = \frac{3}{2} \frac{\lambda_s}{M_s^2} \text{dev}(\mathbf{M} \otimes \mathbf{M}), \quad (18)$$

где тензорное произведение двух векторов определяется как  $(\mathbf{M} \otimes \mathbf{M})_{ij} = M_i M_j$ ,  $\lambda_s$  — коэффициент магнитострикции насыщения  $M_s$ . Стоит отметить, что магнитострикционная деформация представлена девиаторным тензором (обозначаемым **dev**). Это связано с тем, что деформация может быть связана с вращением намагниченности, при этом такой процесс не должен изменять объем материала. Нелинейная зависимость намагниченности в магнитострикционном материале выражается следующим уравнением [212]:

$$\mathbf{M} = M_s L(|\mathbf{H}_{eff}|) \frac{\mathbf{H}_{eff}}{|\mathbf{H}_{eff}|}, \quad (19)$$

где  $L$  — функция Ланжевена, а эффективное магнитное поле в материале определяется выражением [212]:

$$\mathbf{H}_{eff} = \mathbf{H} + \frac{3\lambda_s}{\mu_0 M_s^2} S_{ed} \mathbf{M}, \quad (20)$$

где девиаторный тензор упругих напряжений связан с упругой деформацией материала соотношением  $S_{ed} = \text{dev}(C_H \boldsymbol{\varepsilon}_{el})$ . Второе слагаемое в (20) представляет собой вклад механического напряжения в  $H_{eff}$ , связанный с эффектом Джоуля.

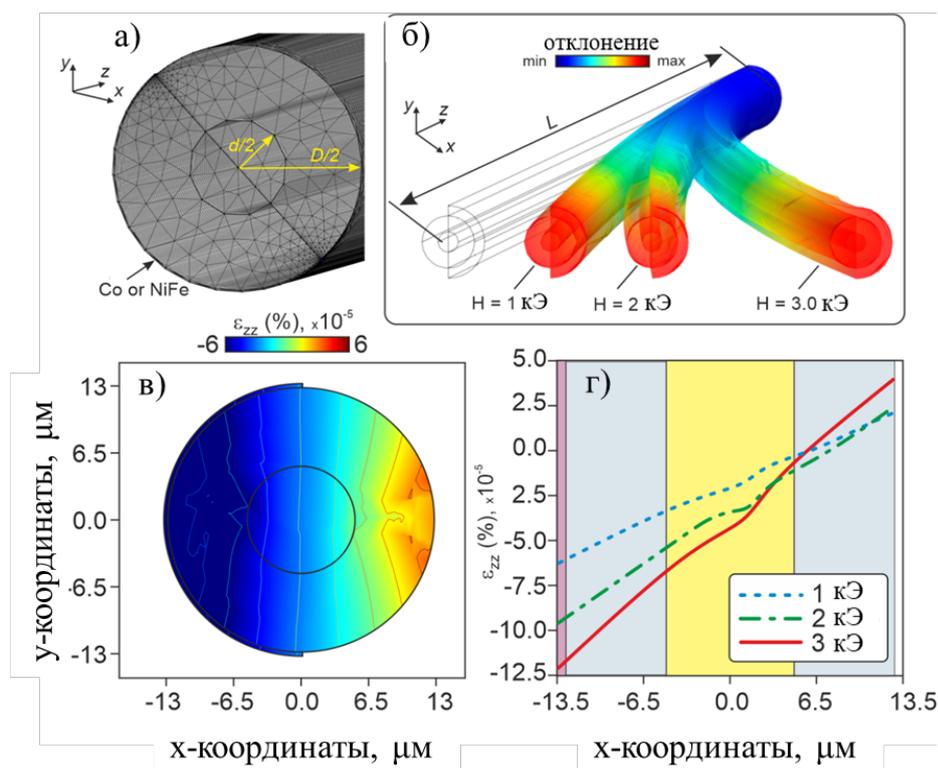


Рисунок 44. а) Тетраэдрическая сетка, созданная для моделирования; б) эскиз изгиба микропровода как демонстрация моделирования с использованием самосогласованной мультифизической модели (толщина оболочки была увеличена и эскиз был построен с масштабным коэффициентом 15); в) градиент смещения, составляющая  $\varepsilon_{zz}$  на микропроводе с оболочкой из FeNi для параметров, как при экспериментальном исследовании, и значения магнитного поля  $H = 5\text{кЭ}$ ; г) профиль градиента смещения  $\varepsilon_{zz}(x)$  поперек линии  $AA'$ , обозначенной на рисунке (б), при различных значениях магнитного поля (показаны в легенде).

При моделировании учитываются следующие параметры:  $L = 1,1\text{ см}$  — длина микропровода (покрытого оболочкой из стекла); модуль Юнга для стекла составил  $700\text{ ГПа}$ ; диаметр жилы микропровода  $d = 10,2\text{ мкм}$ , внешний диаметр оболочки (см. Рисунок 44а)  $D = 26,0\text{ мкм}$ ; толщина внешней оболочки (аксиально закрывающая половину микропровода) составляла  $300\text{ нм}$ . На Рисунке 44а показана тетраэдральная сетка, построенная для проведения моделирования. Структура, изображенная на Рисунке 44а, была окружена цилиндром радиусом  $5\text{ см}$ , чтобы правильно определить равномерную фоновую плотность магнитного потока на границе раздела магнитных полей [213]. Для проверки имитационной модели толщина оболочки была увеличена до  $5\text{ мкм}$  и была проведена серия моделирования, показанная на Рисунке 44б, где эскиз изгиба микропровода был построен с масштабным коэффициентом 15. Таким образом был построен каркас задачи для демонстрации моделирования с использованием самосогласованной мультифизической модели. Далее, для определения распределения деформации внутри микропровода, использовалась оболочка NiFe толщиной  $300\text{ нм}$ . На

Рисунке 44в показан градиент деформации [214] на краю провода в виде карты с цветовой кодировкой. Распределение  $\varepsilon_{zz}(x, y)$  в плоскости  $xu$  на расстоянии 1,2 см от закрепленного конца проволоки показана локальная система координат, связанная с концом микропровода. Видно, что распределение неоднородно. Для значения  $\varepsilon_{zz}$  была построена зависимость от внешнего магнитного поля на сечении  $AA'$  (изображено на Рисунке 44в). Результаты представлены на Рисунке 45. Видно, что наклон  $\varepsilon_{zz}$  увеличивается с увеличением величины приложенного магнитного поля.

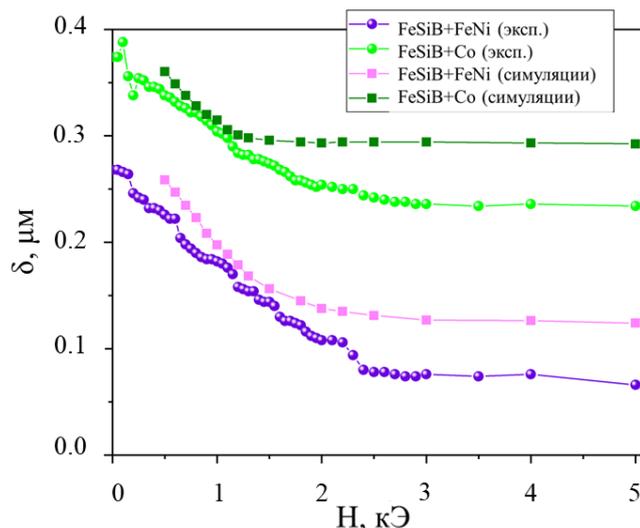


Рисунок 45. Численные расчеты смещения конца проводов во внешнем магнитном поле для двухфазных микропроводов с оболочкой из Co и FeNi (для сравнения график совмещён с экспериментальными данными).

Для сравнения результатов численного моделирования с экспериментальными данными, представленными на Рисунке 45, моделирование для оболочек Co и FeNi было проведено для диапазона внешнего магнитного поля  $0,5 < H < 5$  кЭ. На Рисунке 45 показан результат расчета величины смещения конца микропровода  $\delta(H)$  в зависимости от приложенного поля в сравнении с экспериментальными данными. В таблице 4 приведены значения параметров, которые использовались при моделировании. Значения константы магнитострикции  $\lambda$  использовались из стандартной библиотеки Comsol [213]. Следует отметить, что численное моделирование выполнено для значений внешнего магнитного поля  $H > 500$  Э, что связано с тем, что расчет проводился только для случая полностью насыщенных магнитных материалов, образующих микропровода, в рамках модели намагничивания «Относительная проницаемость» в Comsol [213]. Ограниченное количество точек, полученных при численном моделировании, было связано с построением сетки, достаточно сложной для геометрических размеров проволоки:

толщина оболочки Co или FeNi в 86 раз меньше диаметра всей проволоки. а длина проволоки в 461 раз больше диаметра.

Таблица 4 – Параметры, используемые в моделировании

Состав металлической жилы микропровода	Намагниченность насыщения, кА/м	Магнитострикция насыщения $\lambda_s$ [52]	Модуль Юнга $Y$ , ГПа
Fe <sub>77,5</sub> B <sub>15</sub> Si <sub>7,5</sub>	1500	$3 \times 10^{-5}$	200
Ni <sub>84</sub> Fe <sub>16</sub>	800	$-3 \times 10^{-6}$	210
Co	1200	$-5 \times 10^{-5}$	205

Численные расчеты проводились для микропровода без начального изгиба  $\delta_0 = \delta(H=0) = 0$ . Таким образом, для построения данных на Рисунке 45 суперпозиция значений изгиба  $\delta_0 = 0,268$  мм для оболочки NiFe и  $\delta_0 = 0,374$  мм для оболочки Co была выполнена как  $\delta = \delta_0 + \delta_s$ , где  $\delta_s$  — значение, непосредственно полученное в ходе моделирования. Изменение  $\delta(H)$  показано как функция внешнего магнитного поля  $H$ , приложенного вдоль оси  $z$ . При смене материала с Co на NiFe в слое оболочке более резкое изменение  $\delta$  наблюдалось в области слабых полей. Результат расчета в области малых полей ( $H < 1,5$  кЭ) согласуется с экспериментом. Численные данные описывают общее поведение изгиба, в то время как значения удлинения при насыщении  $\epsilon_{sat}$ , полученные при моделировании, оказались ниже, чем  $\epsilon_{sat}$ , оцененные из эксперимента. В то же время, как в расчете, так и в модели, общий эффект меньше для Co, чем для FeNi. Наблюдаемые расхождения между моделированием и экспериментом были связаны с параметрами насыщения намагниченности и магнитострикции насыщения, использованными при моделировании. Эти параметры могут быть разными из-за поликристаллической природы магнитных оболочек.

#### 4.4 Основные результаты и выводы

Были исследованы структурные и магнитные свойства новых двухфазных микропроводов с асимметричными внешними магнитными оболочками состава FeNi и Co и их поведение во внешнем магнитном поле:

1) Исследованы магнитные свойства композитных микропроводов, состоящих из магнитномягкого ферромагнитного микропровода Fe<sub>77,5</sub>B<sub>15</sub>Si<sub>7,5</sub> в стеклянной оболочке с асимметрично нанесенным на поверхность стекла поликристаллическим слоем Co или Ni<sub>84</sub>Fe<sub>16</sub>, достигающим толщины 300 нм. Установлено, что магнитостатическое взаимодействие между жилой и напыляемым внешним слоем отсутствует.

2) 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  $\text{Co}$ . Уменьшение объема аксиально-намагниченного ядра связано с увеличением радиальных напряжений в жиле микропровода за счет повышенной магнитоупругой анизотропии, вызванной нанесением внешней оболочки.

3) Из ФМР-анализа было определено, что двухфазные микропровода с магнитномягкой асимметричной оболочкой ведут себя аналогично полностью покрытым двухфазным микропроводам, где также имеет место емкостный эффект, тогда как для микропроводов с магнитнотвердой оболочкой обнаруживается только один пик поглощения, приписываемый резонансу магнитномягкой аморфной металлической жилы.

4) Была исследована самопроизвольная изгибная деформация микропровода, отмечено, что изгибная деформация уменьшается под магнитострикционным действием постоянного поля, приложенного вдоль оси микропровода. Для двухфазных микропроводов напряжения, образованные внутри материала при изготовлении, не позволили магнитострикционному влиянию внешнего магнитного поля ориентировать его полностью вдоль направления силовых линий, в отличие от однофазного образца в максимальном поле 8000 Э.

5) Была построена мультифизическая модель, описывающая изменение изгибной деформации двухфазных микропроводов в зависимости от величины внешнего магнитного поля. Как в эксперименте, так и в компьютерной модели, общий эффект удлинения микропровода и отклонение его конца меньше для образца с напылением из  $\text{Co}$ , чем для  $\text{FeNi}$ .

Часть данных исследований опубликована в работе [79]\*. В публикации диссертантом лично было выполнено исследование и анализ структурных и магнитных свойств ферромагнитных двухфазных микропроводов. Оформление работы, анализ данных и выводы были сформулированы совместно с коллективом соавторов работы.

## **Глава 5. Исследование магнитных взаимодействий в композитах с микро- и наноразмерным ферромагнитным наполнителем**

Мультиферроидные гибкие полимерные композиты с разноразмерным ферромагнитным активным компонентом (нано- и микрочастицы) находятся на пике популярности в исследованиях, посвященных созданию технологий, предназначенных для сбора и переработки энергии, а также для биомедицинских приложений – в части создания мультиферроидных скаффолдов, способствующих ускорению процесса пролиферации нейрональных клеток. Такие композиты интересны с точки зрения приложений, однако вопросы, связанные с исследованием внутренних магнитных взаимодействий наполнителя и его влияния на изменение мультиферроидных свойств композита до конца не изучен. В данной Главе проводится исследование магнитных свойств и магнитных взаимодействий в полимерных композитах на основе матриц из силикона и поливинилиденфторида (ПВДФ) с микро- и наноразмерным ферромагнитными частицами, а также влияние концентрации частиц, их покрытия и наличия в композите добавок в виде сегнетоэлектрических частиц на величины полей взаимодействий и процесс перемагничивания композитов. В данной главе проведено исследование магнитных взаимодействий в композитах с микроразмерным ферромагнитным наполнителем на примере исследования магнитных свойств магнитоактивных эластомеров (МАЭ), а также магнитных взаимодействий в композитах с наноразмерным ферромагнитным наполнителем на примере магнитных свойств композитных полимерных пленок (нанокомпозитов).

### **5.1. Исследование магнитных взаимодействий в полимерных композитах со смесью ферромагнитных и сегнетоэлектрических микрочастиц**

Магнитные свойства магнитоактивных эластомеров (МАЭ) исследовались экспериментально на образцах с одинаковым модулем Юнга и различной концентрацией ферромагнитных (ФМ) микрочастиц Fe и смеси ферромагнитных Fe и сегнетоэлектрических ЦТС (ФМ+СЭ). Параметры изготовления описаны в Главе 2, посвященной методикам изготовления исследуемых образцов. Все образцы были приготовлены на основе компаунда СИЭЛ. В данной работе использовались частицы карбонильного железа средним размером 2–5 мкм и частицы цирконата титанат свинца (ЦТС-19) средним размером 5 мкм. Модуль Юнга исходного полимера составил 10 кПа, что было установлено по содержанию силиконового масла. Состав образцов, включая концентрацию частиц, представлен в таблице 2.

Таблица 2. Состав образцов

№ образца	Обозначение образца	Содержание частиц Fe, об. %	Содержание частиц ЦТС, об. %	Общее содержание частиц, об. %
1	МАЭ-Fe-6	6	—	6
2	МАЭ-Fe-23	23	—	23
3	МАЭ-Fe+ЦТС-23	6	17	23

Исходя из структурных особенностей был составлен план сравнительного анализа, позволяющий исследовать магнитные взаимодействия между наполнителями в композитах и влияния различных параметров на взаимодействия, таких как:

- 1) концентрация частиц ФМ (сравнивая образцы 1 и 2);
- 2) добавление частиц СЭ к ФМ (сравнивая образцы 1 и 3);
- 3) частичная замена ФМ частиц на СЭ (сравнивая образцы 2 и 3).

Петли магнитного гистерезиса и FORC-анализ образцов различного состава исследовались экспериментально с помощью вибрационного магнитометра при комнатной температуре. Для получения FORC-кривых из исходного МАЭ вырезался образец в форме диска диаметром 4 мм и толщиной 1 мм. Внешнее магнитное поле было параллельно плоскости образца.

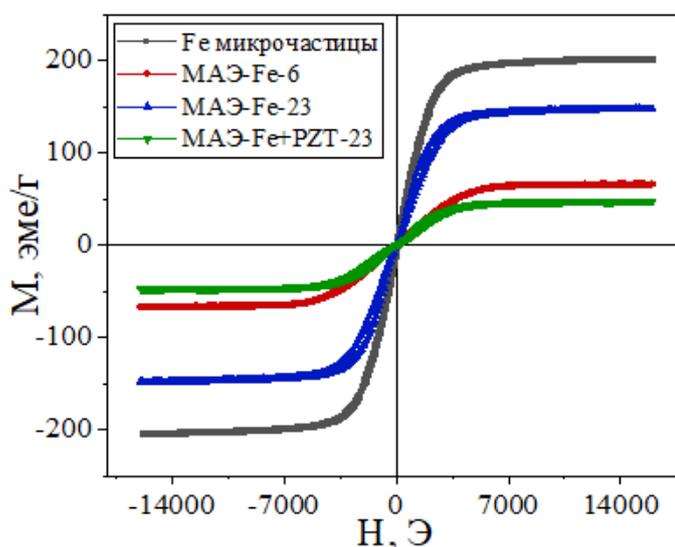


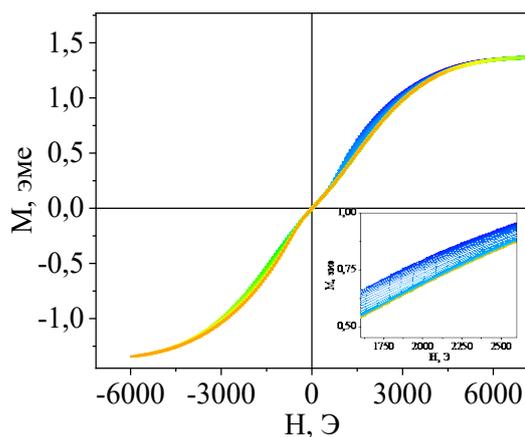
Рисунок 46. Петли гистерезиса исходного порошка частиц железа и образцов МАЭ с различным содержанием [215].

Петли гистерезиса всех образцов и исходного железного порошка представлены на Рисунке 46. Намагниченность насыщения уменьшалась с уменьшением концентрации

железа в образце и соответствовала массовой концентрации ФМ-компонентов в образце (см. таблица 2).

На Рисунке 47 представлены экспериментальные исходные FORC - кривые и SFD-кривые для всех образцов. Градиентным цветом указано увеличение значения поля возврата ( $H_r$ ) от более теплых оттенков к более холодным (Рисунок 47а).

а)



б)

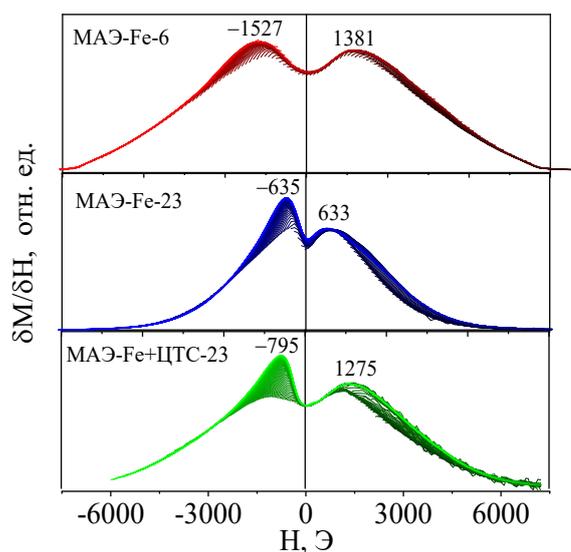


Рисунок 47. а) Исходные кривые, полученные для МАЭ с частицами железа (6 об.%); вставка – эти кривые в деталях; б) зависимости SFD для МАЭ разного состава, красный – МАЭ-Fe-6, синий – МАЭ-Fe-23, зеленый – МАЭ-Fe +ЦТС-23 [215].

Петли гистерезиса эластомерных образцов расширяются в ненасыщенных магнитных полях. Причиной расширения является конкуренция между диполь-дипольным взаимодействием ФМ-частиц и их упругим взаимодействием. В большем магнитном поле частицы движутся и образуют цепочечные или столбчатые структуры. Упругая сила стремится вернуть частицы в исходное состояние, особенно в малом магнитном поле. Однако, энергия диполь-дипольного взаимодействия до определенного момента превышает энергию упругого взаимодействия, что приводит к тому, что кривая намагничивания с уменьшением магнитного поля изменяет свой ход в обратную сторону. Траектории исходной FORC-кривой также зависят от обоих взаимодействий между ФМ-частицами, что приводит к появлению дополнительных пиков с более высоким значением на графике зависимости первой производной FORC-кривых ( $\delta M / \delta H$ , Рисунок 47б).

Основная FORC-кривая соответствует оранжевой кривой, по сути являющейся половиной петли гистерезиса исходного образца. На вставке Рисунка 47а видно, что каждая FORC-кривая отлична друг от друга и они не перекрываются. Все промежуточные FORC-кривые графически расположены выше основного FORCa. Этот

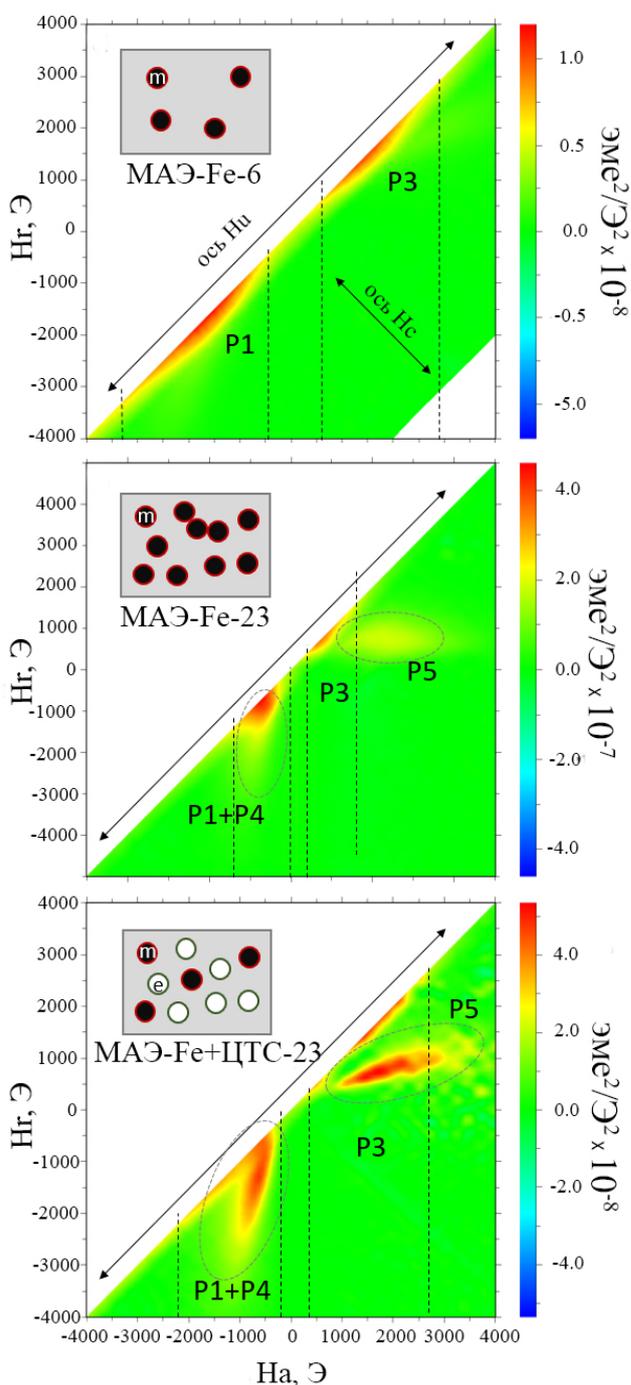


Рисунок 48. FORC-диаграммы для а) МАЭ-Fe-6; б) МАЭ-Fe-23; в) МАЭ-Fe+ЦТС-23. Схематические изображения образцов с частицами представлены вверху слева, где черные частицы соответствуют ФМ, белые – частицам СЭ [215].

факт показывает отсутствие полной релаксации системы, но не влияет на характер взаимодействий. Изменение наклона исходных кривых является непосредственной причиной появления нескольких пиков на SFD- и FORC-диаграммах. Несколько магнитных подфаз наблюдаются в виде пиков на Рисунке 47б. Эти пики относятся к полям переключения каждой фазы. Добавление частиц ЦТС приводит к уменьшению полей переключения примерно на 400 Э (образец 1 – образец 3), а замена части частиц железа на ЦТС приводит к уменьшению полей переключения на ту же величину (образец 1 – образец 2). Это косвенно указывает на увеличение эффективного модуля упругости образца с увеличением концентрации частиц в эластомере.

FORC-диаграммы для всех образцов представлены на Рисунке 48. Диаграмма образца МАЭ-Fe-6 (Рисунок 48а) имеет два пика, аналогичных модели в работе [114]. Расширение области пика вдоль оси поля взаимодействия наблюдается за счет дипольных взаимодействий ФМ-частиц. Увеличение доли агломератов происходит с увеличением

концентрации железа. Это сопровождается появлением на диаграмме дополнительных магнитных фаз P4 и P5, смещенных вдоль обеих осей (Рисунок 48б) [117]. Магнитные фазы P1 и P3, связанные с движением частиц ФМ, в свою очередь, выражены в виде меньших пиков из-за увеличения концентрации железа и соответствующего изменения упругих свойств образца. По тем же причинам увеличились асимметричные фазы P1 и P2, связанные с движением ФМ-частиц [113].

По данным FORC-анализа, немагнитные частицы СЭ сильно влияют на вид FORC-диаграммы для образца МАЭ-Fe+ЦТС-23 (области P5 и P1+P4 на Рисунке 48в стали более яркими). 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. Исходная фаза P2 также наблюдалась для смешанного образца.

Обнаружено как минимум две магнитные фазы в композитах, содержащих только частицы железа МАЭ-Fe-6 и МАЭ-Fe-23. Вторичная магнитная фаза, характеризующаяся более низкими полями переключения, обусловлена мягкой полимерной матрицей, в которой частицы могут перемещаться. Эти фазы взаимодействуют и намагничивают друг друга, образуя различные агломераты частиц. Добавление частиц СЭ в композит с мягким полимером может привести к образованию дополнительных агломератов и изменению локальных магнитных свойств. Частицы ФМ внутри агломератов демонстрируют сильное диполь-дипольное взаимодействие, что приводит к увеличению площади пиков на FORC – диаграммах [215].

## **5.2. Исследование магнитных взаимодействий в композитах с наноразмерными магнитными частицами**

Исследование магнитных взаимодействий в композитах с наноразмерным ферромагнитными частицами проводилось для ряда композитов, представляющих из себя пьезоактивную полимерную матрицу поливинилденфторида (ПВДФ) и его сополимера с добавлением трифторэтилена (ПВДФ -ТрФЭ), в которой распределены ферромагнитные частицы состава  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  (CFO),  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (FO),  $\text{Zn}_{0.25}\text{Co}_{0.75}\text{Fe}_2\text{O}_4$  (ZCFO), или их смеси, также, в некоторых композитах содержались добавки сегнетоэлектрических частиц  $\text{BaTiO}_3$  (ВТО) различной концентрации (Таблица 3). Более подробная информация о составе образцов приведена в Главе, посвященной методам и образцам, используемым в работе.

Таблица 3. Состав образцов.

№ образца	Обозначение образца	Содержание частиц, мас. %			
		CFO	ВТО	ZCFO	FO
1	CFO	100	-	-	-
2	ПВДФ-ТрФЭ/CFO	10	-	-	-
3	ПВДФ/CFO	10	-	-	-
4	ПВДФ-ТрФЭ/CFO+ВТО	10	10	-	-
5	ПВДФ-ТрФЭ/ZCFO	-	-	15	-
6	ПВДФ-ТрФЭ/ZCFO+ВТО	-	15	15	-
7	ПВДФ/CFO@PEG	10	-	-	-
8	ПВДФ/FO-CFO	5	-	-	5

Макроскопические магнитные свойства всех образцов композитов были исследованы с помощью вибрационной магнитометрии при комнатной температуре (300 К) (Рисунок 49). Из полученных петель гистерезиса видно, что значения  $M_s$  для композитных образцов меньше относительно значения намагниченности насыщения порошка CFO, что является следствием присутствия диамагнитного полимера в композите. При этом, поле коэрцитивной силы композитов на основе ПВДФ и порошка CFO практически одинаково  $\sim 1,3$  кЭ (Рисунок 49а). Из этих данных следует, что жесткость матрицы полимера ПВДФ имеет достаточно большое значение, которое предотвращает механическое вращение частиц [118]. В то же время, композиты на основе ПВДФ-ТрФЭ продемонстрировали несколько более высокое значение поля коэрцитивности  $\sim 1,5$  кЭ (Рисунок 49б). Это может быть связано с меньшими магнитными межчастичными взаимодействиями так как, вероятнее всего, наночастицы могут лучше диспергируются в полимерной матрице сополимера ПВДФ-ТрФЭ.

Также, были исследованы петли гистерезиса для композитов, в процессе которых при изготовлении наночастицы были упорядочены в цепочки магнитным полем при полимеризации композита. Видно, что образцы, упорядоченные в магнитном поле, обладают практически такими же магнитными свойствами, как и случайно ориентированные образцы. На Рисунках 49 в,г показана угловая зависимость ( $M-H$ ) петель гистерезиса (см. схему измерений на рисунке).

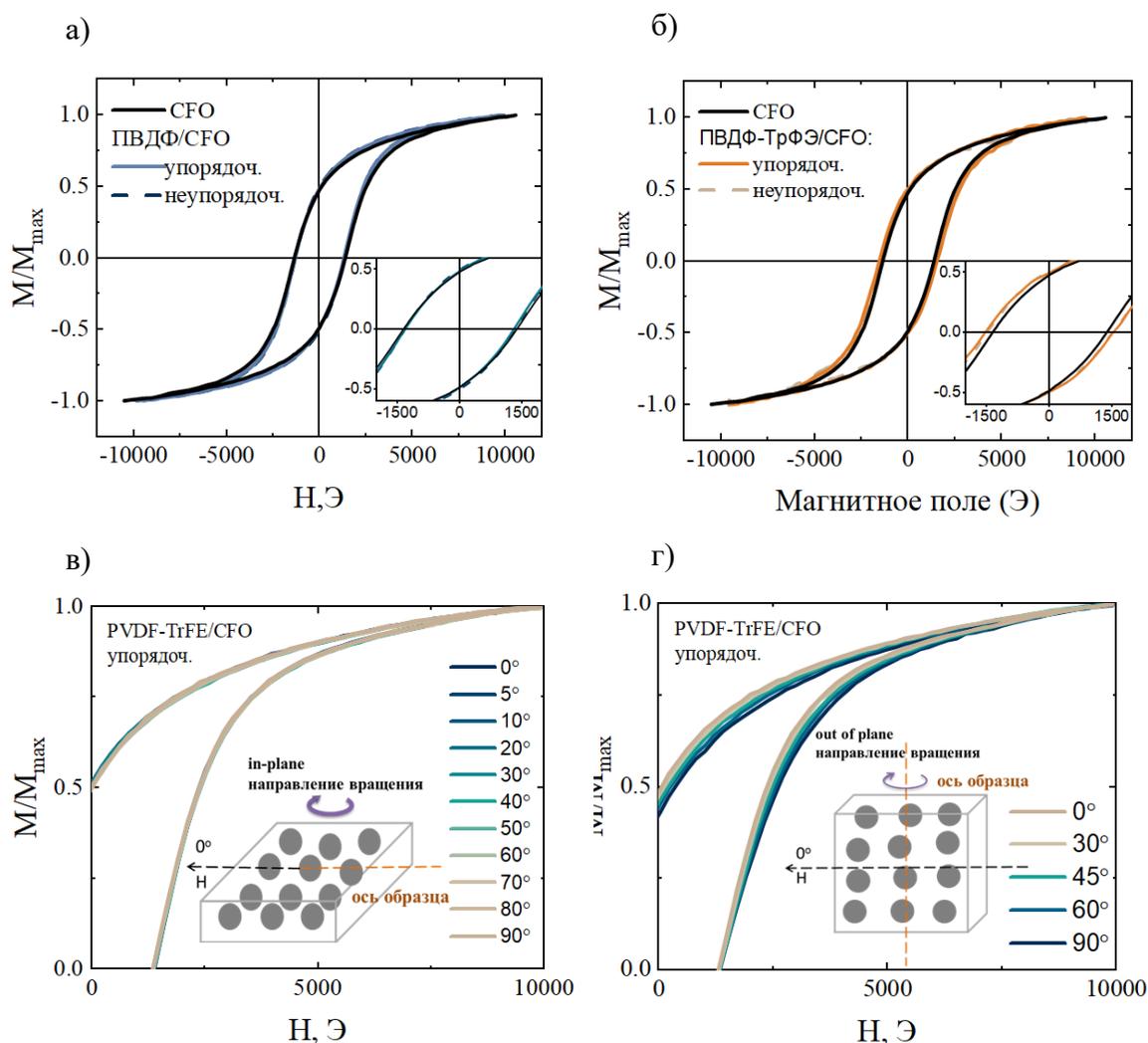


Рисунок 49. Петли гистерезиса ( $M-H$ ) для неупорядоченных и упорядоченных (а) композитов ПВДФ/СФО и (б) композитов ПВДФ-ТрФЭ/СФО в сравнении с петлями гистерезиса наночастиц СФО; Петли гистерезиса ( $M-H$ ) для упорядоченного образца ПВДФ-ТрФЭ/СФО при различных углах ориентации внешнего магнитного поля относительно оси образца «in plane» и (г) вне плоскости образца «out of plane»[159]\*.

Для образца ПВДФ-ТрФЭ/СФО измерения проводились в двух ориентациях магнитного поля: магнитное поле было направлено вдоль оси образца, т.е. вдоль цепочек кластеров наночастиц СФО (Рисунок 49в) и поперёк оси образца (Рисунок 49г). В первом случае, когда ориентация образца всегда была “in-plane”, отличия в петлях гистерезиса в зависимости от ориентации внешнего магнитного поля не прослеживались. Во втором случае, когда направление внешнего магнитного поля изменилось с плоскостного на внеплоскостное, небольшая разница наблюдалась как в неупорядоченных, так и в упорядоченных образцах, что связано с изменением геометрии образца в измерительной системе (взаимное расположение образца и приемных катушек ВСМ).

Стоит подчеркнуть, что формирование упорядоченных цепочек наночастиц в композитах не вызывает магнитной анизотропии для образцов. Этот факт можно объяснить наличием доминирующей роли внутриагрегатных межчастичных магнитных взаимодействий в макроскопических процессах перемагничивания композитов. Таким образом, магнитном поле ориентирует агломераты из нескольких частиц в цепочки, но внутри этих агломератов легкие оси магнитной анизотропии отдельных наночастиц по-прежнему распределены случайным образом [118,216]. Однодоменные магнитные наночастицы в внешнем магнитном поле ведут себя согласно модели Стонера-Вольфарта, поэтому ожидалось, что угловая зависимость намагниченности изменится с прямоугольной на наклонную для легкой и тяжелой осей соответственно. Из структурных исследований с помощью ПЭМ-изображений [159]\*, известно, что полученный порошок наночастиц CFO состоит из агломератов субмикронных размеров плотно уплотненных частиц. Магнитный дипольный характер межчастичных взаимодействий был подтвержден с помощью  $\delta m$ -графиков Келли (Рисунок 50б).

Магнитные межчастичные взаимодействия исследовались путем получения IRM-кривых изотермической остаточной намагниченности и DCD-кривых размагничивания постоянным током. Методика получения кривых описана в Главе, посвященной методикам измерений, использованных в работе.

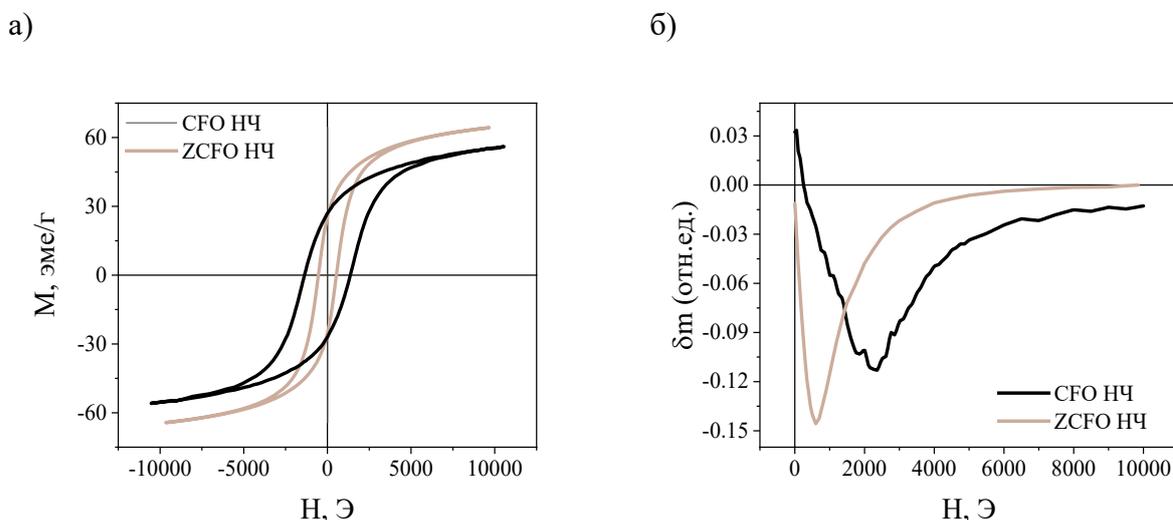


Рисунок 50. а) Полевая зависимость намагниченности (M-H), измеренная при комнатной температуре и б)  $\delta m$ -график для наночастиц  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  и  $\text{Zn}_{0.25}\text{Co}_{0.75}\text{Fe}_2\text{O}_4$  в виде порошка.

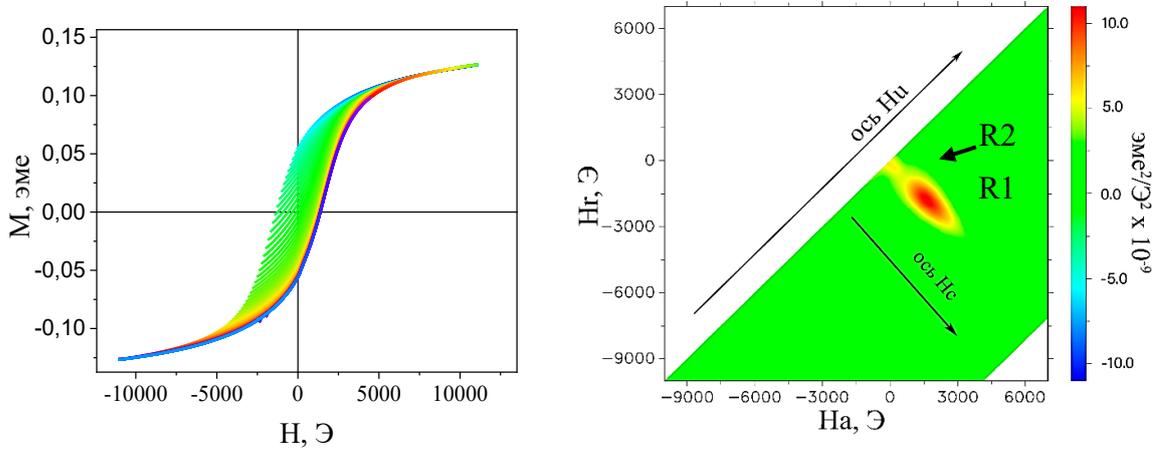
Согласно модели Стонера–Вольфарта влияние межчастичных взаимодействий можно оценить с помощью уравнения Келли [178]:  $\delta m(H) = M_{DCD}(H) - 1 + 2 \cdot M_{IRM}(H)$ , где  $\delta m$  позволяет оценить уровень взаимодействий.  $\delta m = 0$  для идеальной ситуации с отсутствием взаимодействий. Отрицательное значение указывает на преобладание

дипольных взаимодействий, тогда как положительное значение указывает на преобладание обменных взаимодействий. Образец порошка CFO показывает отрицательное отклонение (Рисунок 50б) с интенсивностью около  $\sim 0.1$ , что говорит о том, что в образце порошка преобладают межчастичные дипольные взаимодействия внутри агломератов наночастиц.

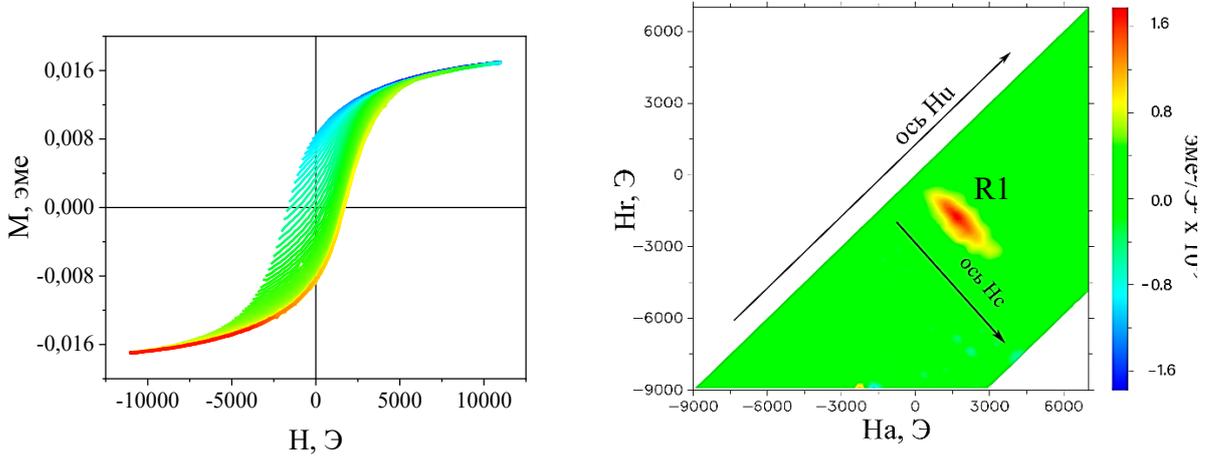
Для более глубокого анализа межчастичных магнитных взаимодействий в исследуемых композитах был проведён FORC-анализ, позволяющий проводить исследования через построение диаграммы взаимодействий (FORC-диаграммы) (Рисунок 51б). Подробная методика анализа описана в главе, посвященной методикам измерений и анализа, использованных в работе. На рисунке 51 приведены FORC-диаграммы в координатах величин  $(H_r, H_a)$ , где  $H_r$  – значения полей возвращения, а  $H_a$  – значения внешнего магнитного поля при измерении кривых намагничивания. Диагональные оси, в свою очередь отражают ось взаимодействий (ось  $H_u$ ) и ось распределения коэрцитивной силы (ось  $H_c$ ) (Рисунок. 51). Для плотноупакованных наночастиц CFO (Рисунок 51а) FORC-распределение представлено в виде наличия двух основных максимумов (R1 и R2) [217] лежащих на оси  $H_u$ . Доминирующая область R1 отражает взаимодействие наночастиц внутри агломератов, а незначительный разброс по оси  $H_u$  указывает на то, что дипольное магнитное взаимодействие между частицами внутри агломератов является доминирующим: согласно работе [218] магнитные однодоменные наночастицы в агломератах характеризуются широким FORC-распределением, чем для отдельных частиц, из-за сильного и локализованного взаимодействия. Область R2 возникает в результате взаимодействия между большими отдельными агломератами. Действительно, в случае частиц, распределенных в полимере ПВДФ-ТрФЭ (Рисунок 51б), меньшая область R2 не видна из-за предела чувствительности устройства ВСМ и из-за большего расстояния между агломератами [219]; в случае образца порошка (Рисунок 51а) агломераты наночастиц расположены близко друг к другу, поэтому можно выделить две отдельные области, R1 и R2. Области R1 на Рисунках 51 а,б схожи, это означает, что для композитов магнитное дипольное взаимодействие между агломератами оказывает незначительное влияние, тогда как макроскопические магнитные свойства образцов определяются в основном их магнитокристаллической анизотропией и взаимодействиями наночастиц внутри агломератов. Для композитов, изготавливаемых в присутствии магнитного поля при и без него (упорядоченная и неупорядоченные композиты соответственно) FORC-анализ не показывает различий в плоскостях  $H_c - H_u$ . Это наблюдение вместе с результатами угловых измерений кривых намагничивания ( $M-H$ ) (Рисунок 49) указывает на то, что

даже в случае упорядоченных кластеров наночастиц образцы магнитно-изотропны, а распределение отдельных легких осей частиц случайно [159]\*.

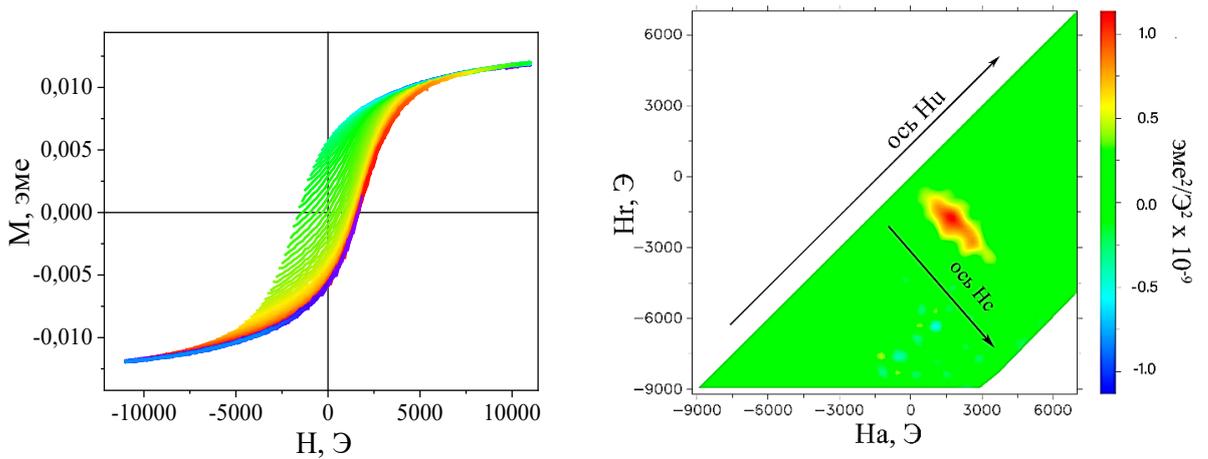
а) CFO



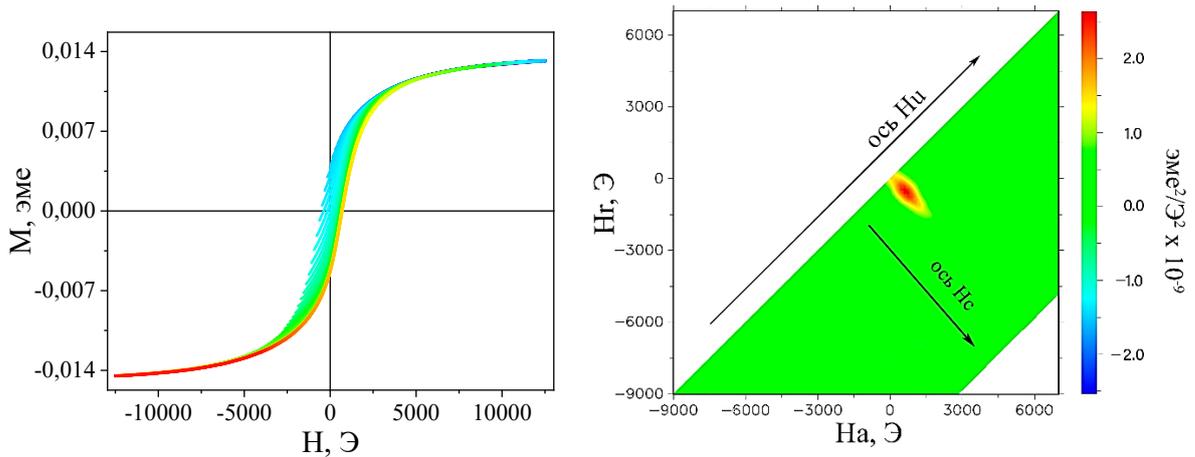
б) ПВДФ-ТрФЭ/CFO



в) ПВДФ-ТрФЭ/CFO+ВТО



г) ПВДФ-ТрФЭ/ZCFO



д) ПВДФ-ТрФЭ /ZCFO+ВТО

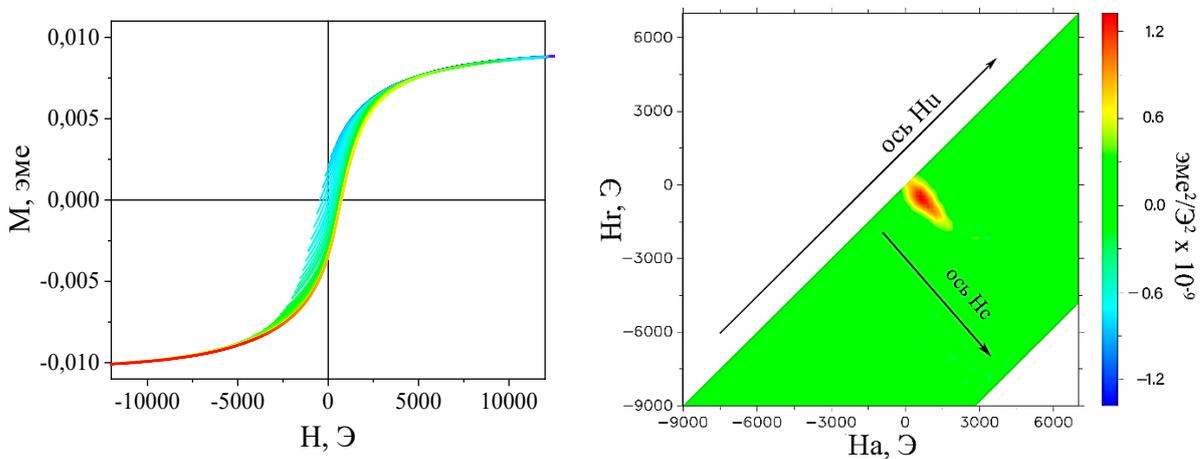


Рисунок 51. FORC-кривые (слева) и FORC-диаграмма для композитов а) порошка наночастиц CFO [159]\*, б) ПВДФ-TrFE/CFO [159]\*, в) ПВДФ-ТрФЭ/CFO+ВТО, г) ПВДФ-ТрФЭ/ZCFO [220]\*, д) ПВДФ-ТрФЭ/ZCFO+ВТО [220]\*.

Дополнительная подробная магнитная характеристика с анализом внутренних взаимодействий была проведена методом FORC-анализа отдельно для композитов из серии: полимеры ПВДФ-ТрФЭ с четырьмя видами наполнителя: ферромагнитными наночастицами кобальтового феррита CFO «ПВДФ-ТрФЭ/CFO» (Рисунок 51б); ферромагнитными наночастицами кобальтового феррита CFO и пьезоэлектрическими микрочастицами титаната бария ВТО «ПВДФ-ТрФЭ/CFO+ВТО» (Рисунок 51в); частично замещенного цинком кобальтового феррита ZCFO «ПВДФ-ТрФЭ/ZCFO» (Рисунок 51г); частично замещенного цинком кобальтового феррита ZCFO и пьезоэлектрическими микрочастицами титаната бария ВТО «ПВДФ-ТрФЭ/ZCFO+ВТО» (Рисунок 51д). Результаты полученных FORC-кривых и FORC-диаграмм представлены на Рисунке 51.

Видно, что при добавлении частиц ВТО к ферромагнитным частицам CFO,

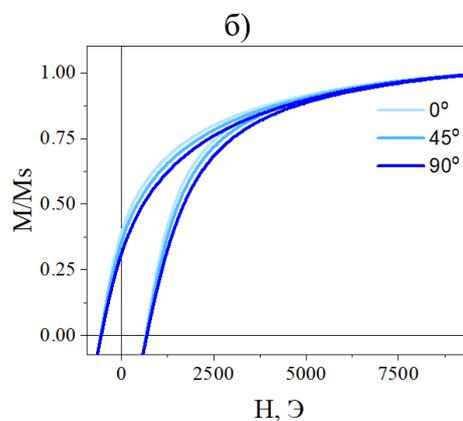
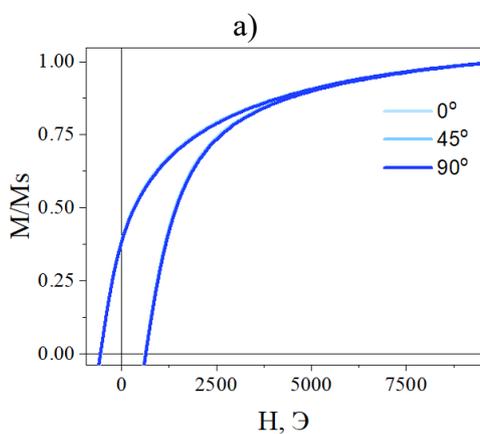
распределенных в полимере ПВДФ-ТрФЭ, (Рисунок 51в) не вносит значительных изменений в FORC-распределение, относительно диаграммы для композита без сегнетоэлектрических частиц (Рисунок 51б). Видно незначительное искажение и неровности FORC-распределения для композита с добавлением ВТО, которые могут свидетельствовать о наличии более неравномерного распределения ферромагнитных малых агломератов в объеме композита. Такой эффект может происходить из-за того, что частицы ВТО выступая в качестве исключенного объема, модулируют пространственное распределение и агломерацию частиц CFO, а также влияют на структуру самого полимера и тем самым косвенно незначительно влияя на магнитные межчастичные взаимодействия [127,215].

В случае использования в качестве ферромагнитного наполнителя наночастиц феррита кобальта, частично замещенного цинком Zn ( $Zn_{0,25}Co_{0,75}Fe_2O_4$ , ZCFO) того же размера, что и наночастицы CFO (Рисунок 51г) и наночастиц ZCFO вместе с добавлением частиц ВТО (Рисунок 51д) видно, что композит ПВДФ-ТрФЭ/ZCFO имеет гораздо более низкую коэрцитивную силу ( $H_c \sim 0,6$  кЭ), чем у семейства композитов ПВДФ-ТрФЭ/CFO ( $H_c \sim 1,5$  кЭ), также, стоит отметить, что для наночастиц ZCFO значение намагниченности насыщения  $M_s$  больше, чем у наночастиц CFO (Рисунок 50а), также, более высокое значение  $M_s$  приводит к более сильным магнитостатическим взаимодействиям и, следовательно, к более сильным взаимодействиям агломератов частиц, что подтверждается  $\delta m$ -графиком (Рисунок 50б). При рассмотрении FORC-распределения для композитов ПВДФ-ТрФЭ/ZCFO (Рисунок 51г) и ПВДФ-ТрФЭ/ZCFO+ВТО (Рисунок 51д) видно, что распределение расположено ближе к пересечению осей коэрцитивности и осей взаимодействия, чем для композитов, в основе которых были частицы CFO (Рисунок 51 б,в). Расположение максимума FORC-распределения ближе к пересечению осей свидетельствует о наличии сильного взаимодействия как между частицами внутри агломератов [166]. Более того, можно увидеть, что FORC-распределение для композита с добавлением частиц ВТО имеет более вытянутую область вдоль оси взаимодействий  $H_u$  и оси коэрцитивности  $H_c$ , чем композит без добавления сегнетоэлектрических частиц, что может свидетельствовать о двух факторах: 1) влиянии частиц ВТО в композите как исключенного объёма из-за которого происходит перераспределение наночастиц и их агломератов в полимере с образованием больших ферромагнитных агломератов и/или расположенных ближе друг к другу; ii) изменение структуры самого полимера (изменение его кристалличности и упругих свойств) из-за внесения сегнетоэлектрических частиц [220]\*.

схема измерений



ПВДФ-ТрФЭ/ZCFO



ПВДФ-ТрФЭ/ZCFO+ВТО

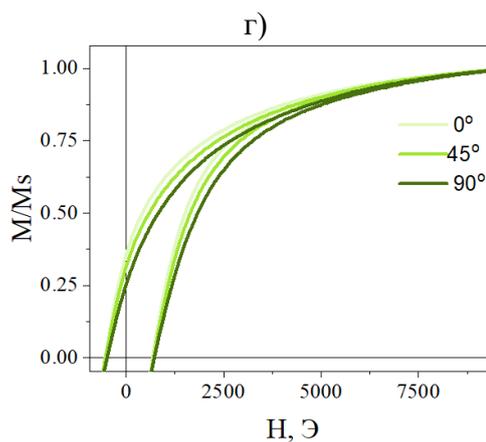
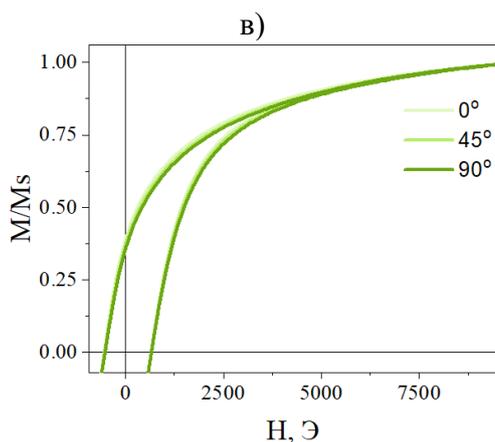


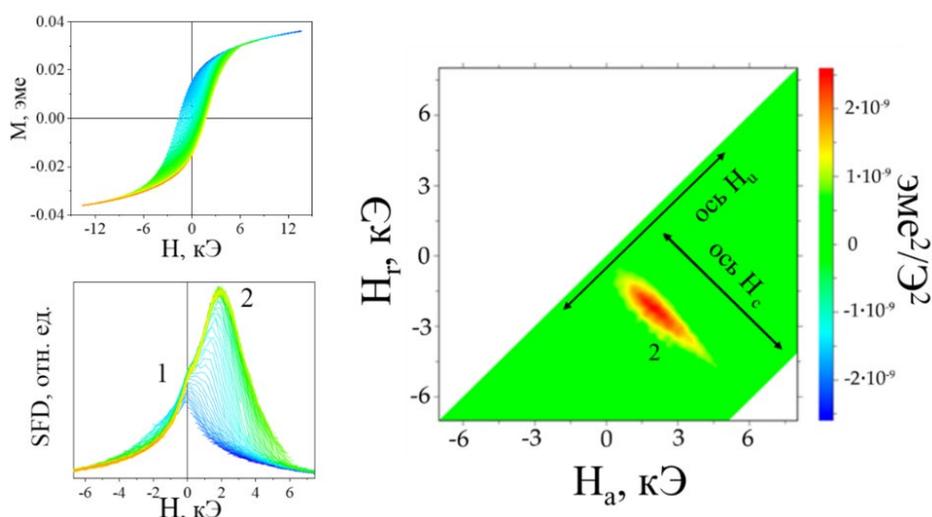
Рисунок 52. Петли гистерезиса ( $M-H$ ) для композитов (а,б) ПВДФ-ТрФЭ/ZCFO и (в,г) ПВДФ-ТрФЭ/ZCFO+ВТО при различных углах ориентации внешнего магнитного поля относительно оси образца (см. схему на рисунке: (а,в) в плоскости образца «in plane» и (б,г) вне плоскости образца «out of plane» [220]\*.

Дополнительно, было проведено исследование наличия наведенной магнитной анизотропии при изготовлении для композитов с наночастицами ZCFO (Рисунок 52). Результаты угловых зависимостей для плоскостной и внеплоскостной ориентаций приложенного поля композитов ПВДФ-ТрФЭ/ZCFO и ПВДФ-ТрФЭ/ZCFO+ВТО аналогичны, как и для композитов, в составе которых наночастицы CFO. Петли гистерезиса в ориентации «in plane» (Рисунок 52а,в) изотропны, в то время как петли гистерезиса, полученные при ориентации измерений «out of plane» вне плоскости (Рисунок 52б,г) демонстрируют небольшое различие, которое может быть связано с форм-фактором пленки при измерении [220]\*. Таким образом, видно, что влияние

включения микрочастиц ВТО в пленки ПВДФ-ТрФЭ/ZCFO детектируемо при глубоком исследовании методом FORC-анализа несёт вклад в магнитные взаимодействия между агломератами внутри композитной системы, однако не является значимым для макроскопических магнитных свойств композита.

Для усиления магнитоэлектрического эффекта в композитах также используют в качестве ферромагнитного наполнителя - наночастицы с модифицированной полимером поверхностью, которая способствует лучшей диспергации наполнителя в полимере и образования наибольшей однородности изготавливаемых композитов. Таким образом, исследования влияния модификации поверхности наночастиц на их магнитные взаимодействия является актуальным.

а) ПВДФ /CFO



б) ПВДФ /CFO@ПЭГ

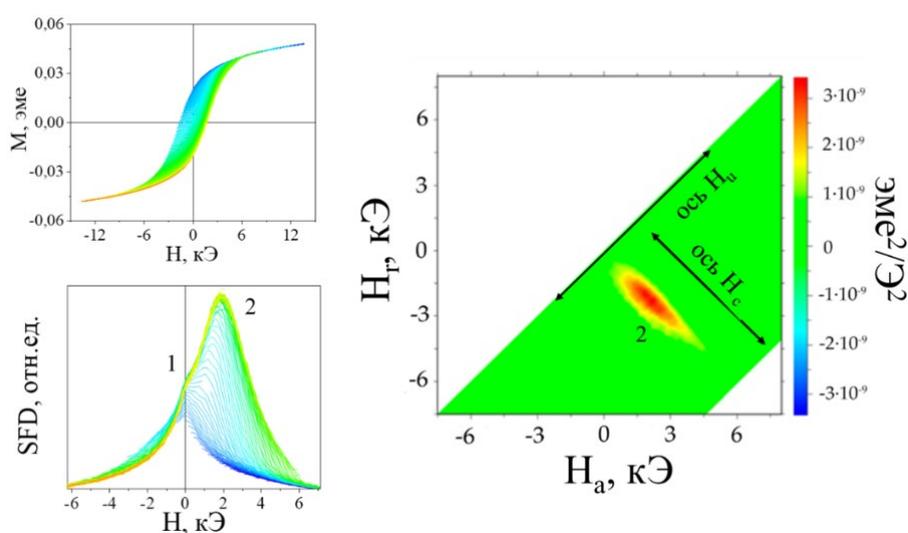


Рисунок 53. FORC-кривые и SFD-кривые (слева), и FORC-диаграммы (справа) а) композитов состава ПВДФ/CFO с наночастицами без модификации б) композитов ПВДФ /CFO@ПЭГ с наночастицами с поверхностной модификацией ПЭГом [221]\*.

На Рисунке 53 представлены FORC-кривые и FORC-диаграммы для композитов с наночастицами CFO (а) и наночастицами CFO, модифицированными ПЭГом (б). На SFD-кривых отчетливо видно выделение двух магнитных фаз (два пика на SFD-графиках Рисунка 53), однако, на FORC-диаграммах пик взаимодействий магнитномягкой фазы (в около-нулевом поле) не заметен из-за яркого пика от сильного диполь-дипольного взаимодействия агломератов наночастиц (область 2 на FORC-диаграммах Рисунка 53), что справедливо для обоих видов композитов. В случае композита с непокрытыми наночастицами значения полей взаимодействий составляет  $\Delta H_{ii} \sim 900$  Э, а в случае нанокompозита с частицами, модифицированными ПЭГом  $\Delta H_{ii} \sim 800$  Э. Можно сделать вывод о том, что модификация наночастиц не приводит к значительным изменениям макроскопических магнитных свойств композитов, но влияет на интенсивность магнитных дипольных межчастичных взаимодействий внутри агломератов[221]\*.

### 5.3. Исследование магнитных взаимодействий в композитах со смесью магнитномягких и магнитнотвердых наночастиц

Для исследования магнитных взаимодействий в системе композита со смесью магнитномягких  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (FO) и магнитнотвердых  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  (CFO), частиц был проведён анализ магнитных характеристик и их сравнение для трёх композитов: ПВДФ с наночастицами CFO и смеси FO-CFO (Рисунок 54).

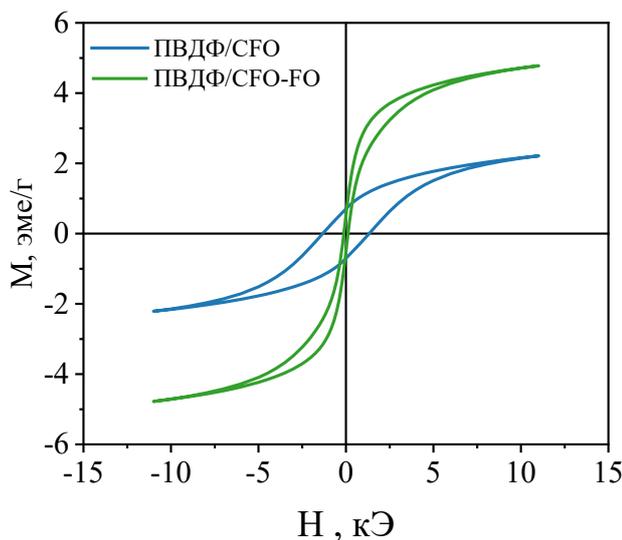


Рисунок 54. Полевая зависимость намагниченности, измеренная при комнатной температуре композитов ПВДФ с наночастицами CFO (синим) и FO-CFO (зеленым).

Распределение полей переключения (SFD) – первая производная кривых  $M_{DCD}(H_R)$ , представлено на графиках Рисунки 55 а и б.

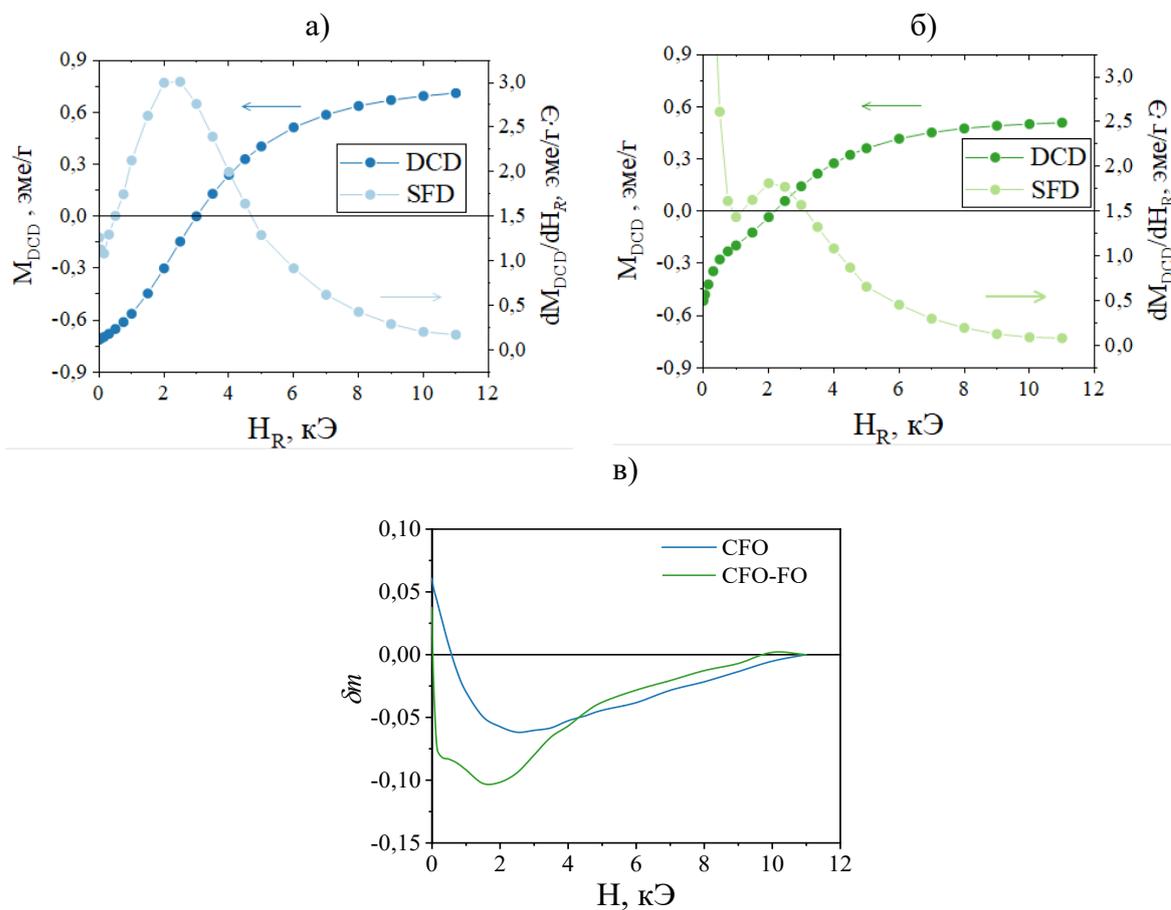


Рисунок 55. Зависимости остаточной намагниченности  $M_{DCD}$  и распределение полей переключения (SFD) для нанокомпозитов а) CFO и б) FO-CFO и в) графики  $\delta m$  для всех образцов, измеренные при комнатной температуре.

Для нанокомпозитов CFO кривая SFD имеет максимум в поле 2.2 кЭ, а для нанокомпозита CFO-FO, максимум SFD, соответствующий полю переключения намагниченности наночастиц кобальтового феррита, смещается в область более низких полей и находится в поле 2 кЭ. Такой эффект может быть вызван результатом межчастичного дипольного взаимодействия. При этом, на кривой SFD наблюдается резкое возрастание восприимчивости при приближении к нулевому полю, что может быть вызвано подмагничивающим взаимодействием магнитномягкой фазы оксидов железа, которые не вносят непосредственного вклада в остаточную намагниченность и, соответственно, не “видны” на кривой SFD в следствии суперпарамагнитных релаксаций. В малых полях суперпарамагнитные наночастицы оксидов железа, взаимодействуя с внешним магнитным полем, намагничиваются и вызывают переключение намагниченности некоторых наночастиц кобальтового феррита. В соответствии с моделью Стонера–Вольфарта, отклонение кривых  $\delta m$  в область отрицательных значений свидетельствует о преобладании магнитных диполь-дипольных межчастичных магнитных взаимодействий в системе. В описанном случае

было обнаружено, что добавка суперпарамагнитных наночастиц вызывает увеличение амплитуды отклонения значения  $\delta t$  в области локального минимума (область, которая соответствует перемagnичиванию наночастиц кобальтового феррита) примерно в два раза (Рисунок 55 в).

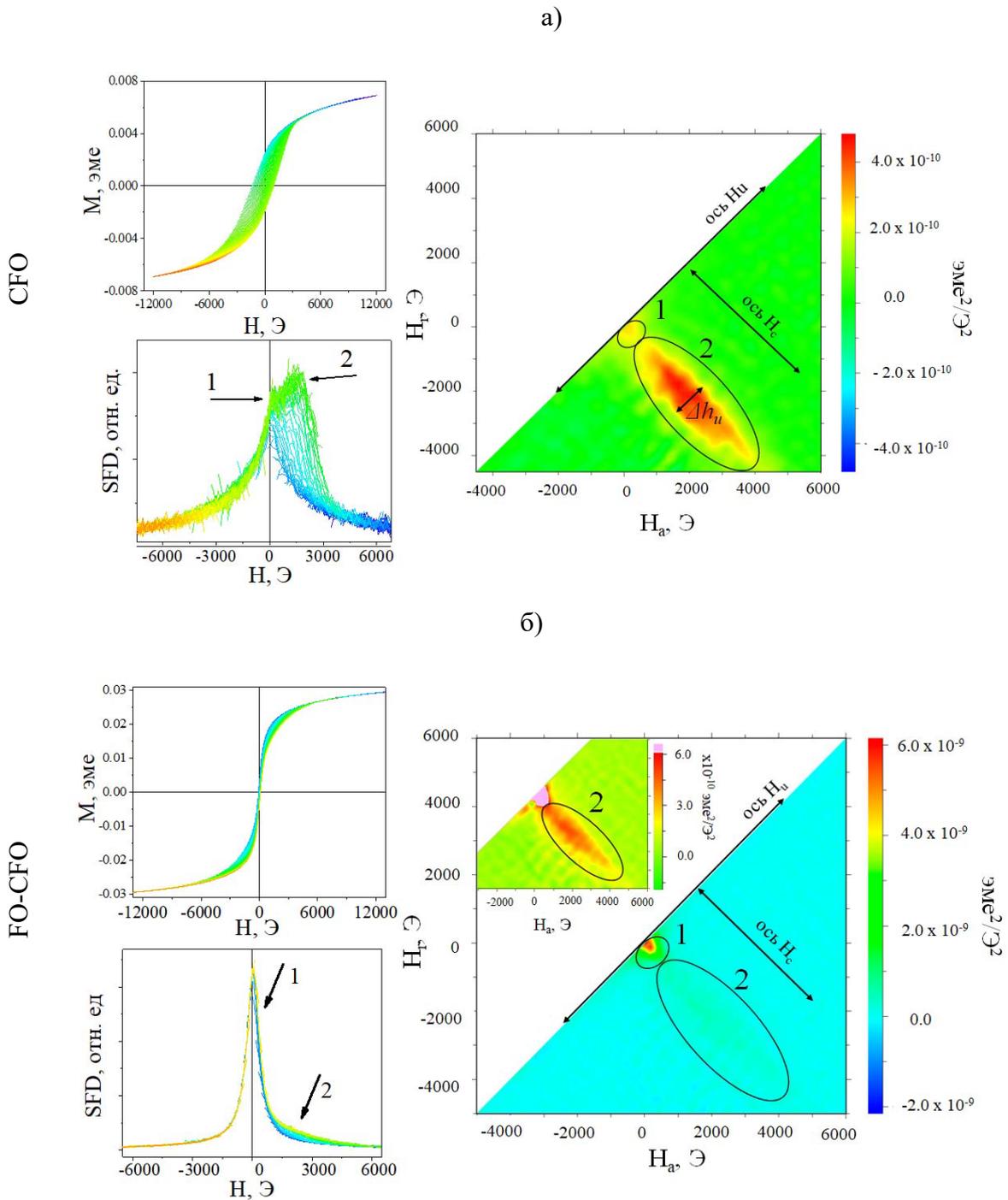


Рисунок 56. FORC-кривые и SFD-график (слева); FORC-диаграммы (справа) для композитов с частицами а) CFO, б) FO-CFO. На вставке FORC-диаграммы для композита б) FO-CFO показана увеличенная область 2 с измененным цветовым контрастом для лучшей визуализации отклика магнитнотвердой фазы.

Для более глубокого исследования магнитных взаимодействий был использован метод FORC -анализа. На рисунке 56 а представлена FORC-диаграмма для композита, содержащего только магнитные наночастицы CFO. Отчетливо прослеживается наличие двух магнитных фаз как на SFD-графике (два пика), так и на FORC-диаграмме (области 1 и 2 на Рисунке 56 а). Их возникновение в композите с магнитотвердыми частицами связано с агрегированием частиц и их распределением в матрице: область 2 на Рисунке 56а характеризует магнитную фазу, связанную с взаимодействием частиц внутри агломератов, а область 1 на Рисунке 56а характеризует магнитную фазу, связанную с взаимодействием между агломератами.

Для композита с частицами CFO на SFD-графиках первый пик (область 1) выделяется достаточно слабо относительно второго пика, а на FORC-распределении область 1 имеет менее интенсивную яркость, чем область 2. Это свидетельствует о слабом диполь-дипольном взаимодействии между агломератами в полимере, что может быть связано с большим расстоянием между ними. При этом, взаимодействие частиц внутри агломератов (область 2 на Рисунке 56 а) характеризуется более широкой областью полей переключения (удлинение вдоль оси  $H_c$  на диаграмме), что свидетельствует о наличии сильного диполь-дипольного взаимодействия внутри агрегатов, согласно работе [218]. Величины полей взаимодействия магнитотвердых частиц CFO в композите определяются по диаграмме как ширина области 2 вдоль оси взаимодействий,  $\Delta H_u \sim 1300$  Э. Для композитов, изготовленных на основе смеси магнитномягких и магнитотвердых наночастиц (Рисунок 56б) FORC-диаграмма имеет отличный от диаграммы Рисунка 55а вид. Явно выражено наличие магнитномягкой фазы с максимумом перемагничивания в около-нулевом внешнем магнитном поле (области 1 на SFD-графике и FORC-диаграмме). Усиление яркости около-нулевого пика и его уширение как по оси взаимодействия, так и по оси коэрцитивности (Рисунок 56б относительно Рисунка 56а), свидетельствуют о сильном диполь-дипольном взаимодействии магнитномягких частиц внутри кластеров. Кроме того, относительное усиление яркости области 1 по сравнению с областью 2 на FORC-диаграмме, а также заостренность пика 1 в около-нулевых полях на SFD-графике, свидетельствуют о том, что часть кластеров магнитотвердых частиц в присутствии агрегатов магнитномягких частиц перемагничивается в меньших полях (заключенных в области 1): при перемагничивании частицы FO создают положительное поле подмагничивания для CFO-частиц [219]; оставшаяся часть магнитотвердой фазы перемагничивается в той же области полей, в которых происходило перемагничивание CFO наполнителя в композитах с CFO (область 2). Величины полей взаимодействия магнитных частиц в

магнитнотвердой фазе увеличивается,  $\Delta H_u \sim 1500$  Э (увеличенная область 2 на вставке FORC-диаграммы Рисунок 566 с измененным цветовым контрастом для лучшей визуализации отклика магнитнотвердой фазы).

#### 5.4. Основные результаты и выводы

1. Анализ магнитных взаимодействий для магнитоактивных эластомеров из силикона с наполнителем в виде микрочастиц Fe (2-3 мкм) показывает конкуренцию между упругим и диполь-дипольным взаимодействием между ферромагнитными частицами. На FORC-диаграммах наблюдалось как минимум две магнитные субфазы, обусловленные конкуренцией таких взаимодействий. Дополнительные магнитные субфазы возникали при увеличении концентрации частиц железа или добавлении сегнетоэлектрических частиц. Уширение пиков на FORC-диаграммах свидетельствует об изменении модуля упругости в образцах при изменении состава, а также об образовании агломератов ферромагнитных частиц.

2. Для пьезоактивных полимерных композитов на основе ПВДФ с магнитным наполнителем (при концентрациях 5, 10 и 15 масс. %) в виде ферромагнитных наночастиц  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  (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  $\delta m$  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).

3. Добавление сегнетоэлектрических частиц  $\text{BaTiO}_3$  (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.

4. Исследовано влияние наличия полимерного покрытия полиэтиленгликоля (ПЭГ) на поверхности наночастиц CFO (со средним диаметром наночастиц 25-30 нм). Его появление приводит к улучшенной гомогенности магнитного наполнителя в полимерном композите на основе ПВДФ и отражается в уменьшении 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, что отражается в изменении функции распределения величины взаимодействий на диаграмме  $(H_c, H_u)$ . 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.

Данные исследования опубликованы в работах [159,220,221]\*. В публикациях диссертантом лично были выполнены эксперименты по исследованию магнитных и магнитно-анизотропных свойств порошков наночастиц и композитов с помощью вибрационной магнитометрии и проведены анализы магнитных взаимодействий с помощью построения кривых IRM, DCD и FORC. Оформление работ, анализ данных и выводы были сформулированы совместно с коллективом соавторов работ.

## Основные результаты и выводы

1. Исследованы системы магнитоэлектронно взаимодействующих бистабильных микропроводов из сплава  $\text{Fe}_{74}\text{B}_{13}\text{Si}_{11}\text{C}_2$  с диаметром металлической жилы  $d = 18$  мкм и полным диаметром  $D = 28$  мкм. Показано, что существенный вклад в процесс перемагничивания системы, помимо магнитоэлектронного 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 концевых доменов, 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  $\text{Co}$  или  $\text{Ni}_{84}\text{Fe}_{16}$ , достигающим толщины 300 нм. Установлено, что магнитоэлектронное 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  $\text{Co}$ . 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  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  (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  $\delta m$  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<sub>3</sub> (BTO) 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 BTO; 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 BTO. Изменения связаны с тем, что частицы BTO 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 литературы:

- [1] J. Alam, C. Bran, H. Chiriac, N. Lupu, T.A. Óvári, L. V. Panina, V. Rodionova, R. Varga, M. Vazquez, A. Zhukov, Cylindrical micro and nanowires: Fabrication, properties and applications, *J. Magn. Magn. Mater.* 513 (2020) 167074. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2020.167074>.
- [2] M. Al Ali, P. Platko, V. Bajzecerova, S. Kusnir, S. Kmet, S. Nalevanko, A. Spegarova, L. Galdun, R. Varga, Application of bistable glass-coated microwire for monitoring and measuring the deformations of metal structural members, *Meas. J. Int. Meas. Confed.* 208 (2023) 112458. <https://doi.org/10.1016/j.measurement.2023.112458>.
- [3] M. Vázquez, H. Chiriac, A. Zhukov, L. Panina, T. Uchiyama, On the state-of-the-art in magnetic microwires and expected trends for scientific and technological studies, *Phys. Status Solidi Appl. Mater. Sci.* 208 (2011) 493–501. <https://doi.org/10.1002/pssa.201026488>.
- [4] M. Churyukanova, A. Stepashkin, A. Sarakueva, V. Mashera, Y. Grebenschchikov, V. Odintsov, V. Petrov, S. Gudoshnikov, Application of Ferromagnetic Microwires as Temperature Sensors in Measurements of Thermal Conductivity, *Metals (Basel)*. 13 (2023). <https://doi.org/10.3390/met13010109>.
- [5] A. Chizhik, A. Zhukov, J. Gonzalez, A. Stupakiewicz, Basic study of magnetic microwires for sensor applications: Variety of magnetic structures, *J. Magn. Magn. Mater.* 422 (2017) 299–303. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2016.09.011>.
- [6] L. V. Panina, A. Dzhumazoda, M.G. Nematov, J. Alam, A. Trukhanov, N.A. Yudanov, A.T. Morchenko, V. Rodionova, A. Zhukov, Soft Magnetic Amorphous Microwires for Stress and Temperature Sensory Applications, *Sensors* 19 (2019). <https://doi.org/10.3390/s19235089>.
- [7] M. Ipatov, L. Gonzalez-legarreta, A. Zhukov, Magnetic Microwires with Unique Combination Sensor Applications, *Sensors* (2020) 1–21. <https://doi.org/10.3390/s20247203>.
- [8] K. Chichay, V. Rodionova, V. Zhukova, M. Ipatov, N. Perov, M. Gorshenkov, N. Andreev, A. Zhukov, Tunable domain wall dynamics in amorphous ferromagnetic microwires, *J. Alloys Compd.* 835 (2020) 154843. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.154843>.
- [9] K. Hoshino, Y.Y. Huang, N. Lane, M. Huebschman, J.W. Uhr, E.P. Frenkel, X. Zhang, Microchip-based immunomagnetic detection of circulating tumor cells, *Lab Chip* 11 (2011) 3449–3457. <https://doi.org/10.1039/c1lc20270g>.
- [10] A. Omelyanchik, A. Gurevich, S. Pshenichnikov, **V. Kolesnikova**, B. Smolkova, M. Uzhytchak, I. Baraban, O. Lunov, K. Levada, L. Panina, V. Rodionova, Ferromagnetic glass-coated microwires for cell manipulation, *J. Magn. Magn. Mater.* 512 (2020) 166991. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2020.166991>.
- [11] O. Mitxelena-Iribarren, J. Campisi, I. Martínez de Apellániz, S. Lizarbe-Sancha, S. Arana, V. Zhukova, M. Mujika, A. Zhukov, Glass-coated ferromagnetic microwire-induced magnetic hyperthermia for in vitro cancer cell treatment, *Mater. Sci. Eng. C* 106 (2020) 110261. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2019.110261>.
- [12] I. Sulla, R. Sabol, P. Klein, R. Varga, J. Galik, Utilizing Magnetic Microwires for Sensing in Biological Applications, *J. Electr. Eng. Cas.* (2015).
- [13] I. Baraban, M. Gorshenkov, N. Andreev, K. Chichay, V. Rodionova, The role of structural properties on magnetic characteristics of glass-coated microwires, *J. Magn. Magn. Mater.* 459 (2018) 61–65. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2017.12.048>.

- [14] V. V. Rodionova, I.A. Baraban, L. V. Panina, A.I. Bazlov, N.S. Perov, Tunable Magnetic Properties of Glass-Coated Microwires by Initial Technical Parameters, *IEEE Trans. Magn.* 54 (2018). <https://doi.org/10.1109/TMAG.2018.2855977>.
- [15] V. Zhukova, A. Zhukov, J. Gonzalez, J.M. Blanco, M. Vázquez, Processing of magnetic properties of nearly-zero magnetostrictive glass coated microwires by current annealing, *Intermag 2003 - Progr. 2003 IEEE Int. Magn. Conf.* 39 (2003) 3613–3615. <https://doi.org/10.1109/INTMAG.2003.1230761>.
- [16] S.A. Baranov, D. Laroze, P. Vargas, M. Vazquez, Domain structure of Fe-based microwires, *Phys. B Condens. Matter* 372 (2006) 324–327. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2005.10.077>.
- [17] J. Olivera, M. Provencio, V.M. Prida, B. Hernando, J.D. Santos, M.J. Pérez, P. Gorria, M.L. Sánchez, F.J. Belzunce, Magnetic structure of Fe-based amorphous and thermal annealed microwires, *J. Magn. Magn. Mater.* 294 (2005) 3–6. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2005.03.076>.
- [18] M.G. Nematov, **V. Kolesnikova**, S.A. Evstigneeva, J. Alam, N.A. Yudanov, A.A. Samokhvalov, N. Andreev, S. V Podgornaya, I. Soldatov, R. Schaefer, V. Rodionova, L. V Panina, Excellent soft magnetic properties in Co-based amorphous alloys after heat treatment at temperatures near the crystallization onset, *J. Alloys Compd.* 890 (2021) 161740. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.161740>.
- [19] I. Baraban, A. Litvinova, **V. Kolesnikova**, M. Vereshchagin, M. Gorshenkov, V. Molokanov, L. Panina, V. Rodionova, Effect of shell-induced stresses on the magnetic properties of Fe-based glass-coated microwires: Accounting of initial technical parameters, *J. Magn. Magn. Mater.* 588 (2023) 171400. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2023.171400>.
- [20] I. Baraban, L. Panina, A. Litvinova, V. Rodionova, Effect of glass-removal on the magnetostriction and magnetic switching properties in amorphous FeSiB microwires, *J. Magn. Magn. Mater.* 481 (2019) 50–54. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2019.02.066>.
- [21] A. Amirov, I. Baraban, L. Panina, V. Rodionova, Direct magnetoelectric effect in a sandwich structure of PZT and magnetostrictive amorphous microwires, *Materials (Basel)*. 13 (2020) 1–12. <https://doi.org/10.3390/ma13040916>.
- [22] A.A. Amirov, D.M. Yusupov, A.M. Mukhuchev, A. Zhukov, V. Zhukova, V. V. Rodionova, A.M. Aliev, Multiferroic polymer composite based on Heusler-type magnetic microwires with combined magnetocaloric and magnetoelectric effects, *J. Magn. Magn. Mater.* 510 (2020) 166884. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2020.166884>.
- [23] M. Kumar, S. Shankar, A. Kumar, A. Anshul, M. Jayasimhadri, O.P. Thakur, Progress in multiferroic and magnetoelectric materials: applications, opportunities and challenges, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 31 (2020) 19487–19510. <https://doi.org/10.1007/s10854-020-04574-2>.
- [24] A.P. Pyatakov, A.K. Zvezdin, Magnetoelectric and multiferroic media, *Uspekhi Fiz. Nauk* 182 (2012) 593. <https://doi.org/10.3367/ufnr.0182.201206b.0593>.
- [25] N.A. Spaldin, R. Ramesh, Advances in magnetoelectric multiferroics, *Nat. Mater.* 18 (2019) 203–212. <https://doi.org/10.1038/s41563-018-0275-2>.
- [26] L.N. Pereira, J.C.A. Pastoril, G.S. Dias, I.A. dos Santos, R. Guo, A.S. Bhalla, L.F. Cotica, Designing Multifunctional Multiferroic Composites for Advanced Electronic Applications, *Electron.* 13 (2024) 1–15. <https://doi.org/10.3390/electronics13122266>.
- [27] J.M. Hu, T. Nan, N.X. Sun, L.Q. Chen, Multiferroic magnetoelectric nanostructures for novel device applications, *MRS Bull.* 40 (2015) 728–735. <https://doi.org/10.1557/mrs.2015.195>.

- [28] H. Palneedi, V. Annapureddy, S. Priya, J. Ryu, Status and perspectives of multiferroic magnetoelectric composite materials and applications, *Actuators* 5 (2016). <https://doi.org/10.3390/act5010009>.
- [29] C.W. Nan, M.I. Bichurin, S. Dong, D. Viehland, G. Srinivasan, Multiferroic magnetoelectric composites: Historical perspective, status, and future directions, *J. Appl. Phys.* 103 (2008). <https://doi.org/10.1063/1.2836410>.
- [30] N. Ortega, A. Kumar, J.F. Scott, R.S. Katiyar, Multifunctional magnetoelectric materials for device applications, *J. Phys. Condens. Matter* 27 (2015) 504002. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/27/50/504002>.
- [31] P. Martins, S. Lanceros-Méndez, Polymer-based magnetoelectric materials, *Adv. Funct. Mater.* 23 (2013) 3371–3385. <https://doi.org/10.1002/adfm.201202780>.
- [32] P. Martins, Y. V. Kolen'Ko, J. Rivas, S. Lanceros-Mendez, Tailored Magnetic and Magnetoelectric Responses of Polymer-Based Composites, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 7 (2015) 15017–15022. <https://doi.org/10.1021/acsami.5b04102>.
- [33] N.D. Ferson, A.M. Uhl, J.S. Andrew, Piezoelectric and Magnetoelectric Scaffolds for Tissue Regeneration and Biomedicine: A Review, *IEEE Trans. Ultrason. Ferroelectr. Freq. Control* 68 (2021) 229–241. <https://doi.org/10.1109/TUFFC.2020.3020283>.
- [34] G. Lawes, G. Srinivasan, Introduction to magnetoelectric coupling and multiferroic films, *J. Phys. D. Appl. Phys.* 44 (2011). <https://doi.org/10.1088/0022-3727/44/24/243001>.
- [35] O. V. Stolbov, Y.L. Raikher, Magnetostrictive and Magnetoactive Effects in Piezoelectric Polymer Composites, *Nanomaterials* 14 (2024) 1–17. <https://doi.org/10.3390/nano14010031>.
- [36] L. V. Nikitin, G. V. Stepanov, L.S. Mironova, A.I. Gorbunov, Magnetodeformational effect and effect of shape memory in magnetoelastics, *J. Magn. Magn. Mater.* 272–276 (2004) 2072–2073. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2003.12.838>.
- [37] G.S. Russkikh, Computational Experimental Studies on Magnetoelastic Effects in a Metal Filled Elastomer, *Procedia Eng.* 152 (2016) 620–626. <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2016.07.665>.
- [38] G. Sebald, M. Nakano, M. Lallart, T. Tian, G. Diguët, J.Y. Cavaille, Energy conversion in magneto-rheological elastomers, *Sci. Technol. Adv. Mater.* 18 (2017) 766–778. <https://doi.org/10.1080/14686996.2017.1377590>.
- [39] M. Krautz, D. Werner, M. Schrödner, A. Funk, A. Jantz, J. Popp, J. Eckert, A. Waske, Hysteretic behavior of soft magnetic elastomer composites, *J. Magn. Magn. Mater.* 426 (2017) 60–63. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2016.11.048>.
- [40] V. Zhukova, P. Corte-Leon, J.M. Blanco, M. Ipatov, L. Gonzalez-Legarreta, A. Gonzalez, A. Zhukov, Development of Magnetically Soft Amorphous Microwires for Technological Applications, *Chemosensors* 10 (2022). <https://doi.org/10.3390/chemosensors10010026>.
- [41] A. Zhukov, Glass-coated magnetic microwires for technical applications, *J. Magn. Magn. Mater.* 242–245 (2002) 216–223. [https://doi.org/10.1016/S0304-8853\(01\)01258-6](https://doi.org/10.1016/S0304-8853(01)01258-6).
- [42] Yoshio ABE, T.O. Ken-ichi MIYAZAWA, Masakazu NAKAMURA, The Behavior of Metal Jet in the Spinning Method, *Trans. Iron Steel Inst. Japan* (1987).
- [43] S. A. Baranov, PREPARATION OF CAST GLASS-COATED AMORPHOUS MAGNETIC MICROWIRES, *Mold. J. Phys. Sci.* 15 (2016).

- [44] A. Antonov, A. Prokoshin, A. Granovsky, N. Perov, N. Usov, Magnetic properties and magneto-impedance in cold-drawn composite wires permalloy-copper, *Dig. Intermag Conf.* 35 (1999) 3640–3642. <https://doi.org/10.1109/intmag.1999.837575>.
- [45] D. Kozejova, R. Varga, Bistable magnetic microwire for contactless sensor of intracranial pressure, *J. Magn. Magn. Mater.* 569 (2023) 170473. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2023.170473>.
- [46] I. Baraban, S. Leble, L. V. Panina, V. Rodionova, Control of magneto-static and -dynamic properties by stress tuning in Fe-Si-B amorphous microwires with fixed dimensions, *J. Magn. Magn. Mater.* 477 (2019) 415–419. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2018.12.017>.
- [47] A. Zhukov, V. Zhukova, J.M. Blanco, A.F. Cobeño, M. Vazquez, J. Gonzalez, Magnetostriction in glass-coated magnetic microwires, *J. Magn. Magn. Mater.* 258–259 (2003) 151–157. [https://doi.org/10.1016/S0304-8853\(02\)01029-6](https://doi.org/10.1016/S0304-8853(02)01029-6).
- [48] A. Zhukov, M. Churyukanova, S. Kaloshkin, V. Sudarchikova, S. Gudoshnikov, M. Ipatov, A. Talaat, J.M. Blanco, V. Zhukova, Magnetostriction of Co-Fe-Based Amorphous Soft Magnetic Microwires, *J. Electron. Mater.* 45 (2016) 226–234. <https://doi.org/10.1007/s11664-015-4011-2>.
- [49] V. Madurga, A. Hernando, Radial stress distribution generated during rapid solidification of amorphous wires, *J. Phys. Condens. Matter* 2 (1990) 2127–2132. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/2/9/002>.
- [50] J. Liu, R. Malmhäll, L. Arnberg, S.J. Savage, Theoretical analysis of residual stress effects on the magnetostrictive properties of amorphous wires, *J. Appl. Phys.* 67 (1990) 4238–4240. <https://doi.org/10.1063/1.344935>.
- [51] H. Chiriac, T.A. Vári, G. Pop, Internal stress distribution in glass-covered amorphous magnetic wires, *Phys. Rev. B* 52 (1995) 10104–10113. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.52.10104>.
- [52] H. Chiriac, T.A. Óvári, Switching field calculations in amorphous microwires with positive magnetostriction, *J. Magn. Magn. Mater.* 249 (2002) 141–145. [https://doi.org/10.1016/S0304-8853\(02\)00522-X](https://doi.org/10.1016/S0304-8853(02)00522-X).
- [53] I. Alekhina, **V. Kolesnikova**, V. Rodionov, N. Andreev, L. Panina, V. Rodionova, N. Perov, An indirect method of micromagnetic structure estimation in microwires, *Nanomaterials* 11 (2021) 1–16. <https://doi.org/10.3390/nano11020274>.
- [54] T. Reininger, H. Kronmüller, C. Gomez-Polo, M. Vazquez, Magnetic domain observation in amorphous wires, *J. Appl. Phys.* 73 (1993) 5357–5359. <https://doi.org/10.1063/1.353730>.
- [55] M. Vázquez, C. Gómez-Polo, H. Theuss, H. Kronmüller, Domain structure and magnetization process of bent Fe-rich amorphous wires, *J. Magn. Magn. Mater.* 164 (1996) 319–326. [https://doi.org/10.1016/S0304-8853\(96\)00422-2](https://doi.org/10.1016/S0304-8853(96)00422-2).
- [56] A. Chizhik, J. Gonzalez, A. Zhukov, P. Gawronski, Study of length of domain walls in cylindrical magnetic microwires, *J. Magn. Magn. Mater.* 512 (2020) 167060. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2020.167060>.
- [57] A. Chizhik, A. Stupakiewicz, A. Zhukov, J. Gonzalez, On mechanisms of domain switching in amorphous glass-coated wires, *Phys. Status Solidi Appl. Mater. Sci.* 213 (2016) 350–355. <https://doi.org/10.1002/pssa.201532519>.
- [58] N.N. Orlova, A.S. Aronin, S.I. Bozhko, Y.P. Kabanov, V.S. Gornakov, Magnetic structure and magnetization process of the glass-coated Fe-based amorphous microwire, *J. Appl. Phys.* 111 (2012). <https://doi.org/10.1063/1.3702448>.

- [59] V. Zhukova, P. Corte-Leon, L. González-Legarreta, A. Talaat, J.M. Blanco, M. Ipatov, J. Olivera, A. Zhukov, Review of domain wall dynamics engineering in magnetic microwires, *Nanomaterials* 10 (2020) 1–42. <https://doi.org/10.3390/nano10122407>.
- [60] R. Varga, A. Zhukov, V. Zhukova, J.M. Blanco, J. Gonzalez, Supersonic domain wall in magnetic microwires, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* 76 (2007) 1–3. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.76.132406>.
- [61] V.S. Larin, A. V Torcunov, A. Zhukov, M. Vazquez, L. Panina, Preparation and properties of glass-coated microwires, 249 (2002) 39–45.
- [62] J. Onufer, J. Ziman, M. Kladivová, Dynamics of closure domain structure in bistable ferromagnetic microwire, *J. Magn. Magn. Mater.* 344 (2013) 148–151. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2013.05.033>.
- [63] P. Corte-León, L. Gonzalez-Legarreta, V. Zhukova, M. Ipatov, J.M. Blanco, M. Churyukanova, S. Taskaev, A. Zhukov, Controlling the domain wall dynamics in Fe-, Ni- and Co-based magnetic microwires, *J. Alloys Compd.* 834 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.155170>.
- [64] M.D. Logic, *Magnetic Domain-Wall Logic*, 309 (2005) 1688–1693.
- [65] K.J. Sixtus, L. Tonks, Propagation of large Barkhausen discontinuities. II, *Phys. Rev.* 42 (1932) 419–435. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.42.419>.
- [66] L. V. Panina, M. Ipatov, V. Zhukova, A. Zhukov, Domain wall propagation in Fe-rich amorphous microwires, *Phys. B Condens. Matter* 407 (2012) 1442–1445. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2011.06.047>.
- [67] V. Rodioniva, I. Baraban, K. Chichay, A. Litvinova, N. Perov, The stress components effect on the Fe-based microwires magnetostatic and magnetostrictive properties, *J. Magn. Magn. Mater.* 422 (2017) 216–220. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2016.08.082>.
- [68] K. Chichay, V. Zhukova, V. Rodionova, M. Ipatov, A. Talaat, J.M. Blanco, J. Gonzalez, A. Zhukov, Tailoring of domain wall dynamics in amorphous microwires by annealing, *J. Appl. Phys.* 113 (2013) 10–13. <https://doi.org/10.1063/1.4795617>.
- [69] V. Zhukova, J.M. Blanco, P. Corte-Leon, M. Ipatov, M. Churyukanova, S. Taskaev, A. Zhukov, Grading the magnetic anisotropy and engineering the domain wall dynamics in Fe-rich microwires by stress-annealing, *Acta Mater.* 155 (2018) 279–285. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2018.05.068>.
- [70] A. Talaat, V. Zhukova, M. Ipatov, J.M. Blanco, J. Gonzalez, A. Zhukov, Impact of stress annealing on the magnetization process of amorphous and nanocrystalline co-based microwires, *Materials (Basel)*. 12 (2019). <https://doi.org/10.3390/ma12162644>.
- [71] V. Rodionova, M. Ipatov, M. Ilyn, V. Zhukova, N. Perov, J. Gonzalez, A. Zhukov, Tailoring of magnetic properties of magnetostatically-coupled glass-covered magnetic microwires, *J. Supercond. Nov. Magn.* 24 (2011) 541–547. <https://doi.org/10.1007/s10948-010-0989-0>.
- [72] A. Pereira, J.C. Denardin, J. Escrig, How do magnetic microwires interact magnetostatically?, *J. Appl. Phys.* 105 (2009) 1–5. <https://doi.org/10.1063/1.3098250>.
- [73] J. Velázquez, K.R. Pirota, M. Vázquez, About the Dipolar Approach in Magnetostatically Coupled Bistable Magnetic Micro and Nanowires, *IEEE Trans. Magn.* 39 (2003) 3049–3051. <https://doi.org/10.1109/TMAG.2003.815887>.
- [74] A.M. Cabanas, R. Pérez del Real, D. Laroze, M. Vázquez, First-Order Reversal Curves of Sets of Bistable Magnetostrictive Microwires, *Materials (Basel)*. 16 (2023) 1–15. <https://doi.org/10.3390/ma16062131>.

- [75] F. Qin, H.X. Peng, Ferromagnetic microwires enabled multifunctional composite materials, *Prog. Mater. Sci.* 58 (2013) 183–259. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2012.06.001>.
- [76] Y. Luo, F.X. Qin, F. Scarpa, J. Carbonell, M. Ipatov, V. Zhukova, A. Zhukov, J. Gonzalez, L. V. Panina, H.X. Peng, Microwires enabled metacomposites towards microwave applications, *J. Magn. Mater.* 416 (2016) 299–308. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2016.04.089>.
- [77] J. Torrejón, G. Badini-Confalonieri, M. Vázquez, Fabrication and magnetic properties of hard/soft magnetostatically coupled FePtFeNi multilayer microwires, *J. Appl. Phys.* 103 (2008) 2008–2011. <https://doi.org/10.1063/1.2830537>.
- [78] J. Torrejón, G. Infante, G. Badini-Confalonieri, K.R. Pirota, M. Vázquez, Electroplated bimagnetic microwires: From processing to magnetic properties and sensor devices, *Jom* 65 (2013) 890–900. <https://doi.org/10.1007/s11837-013-0614-3>.
- [79]\* V. Kolesnikova, I. Baraban, R. Perez del Real, V. Rodionova, M. Vazquez, Core/shell bimagnetic microwires with asymmetric shell: MOKE and FMR behavior, *J. Magn. Mater.* 588 (2023) 171399. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2023.171399>.
- [80] J. Torrejón, G. Badini-Confalonieri, M. Vázquez, Fabrication and magnetic properties of hard/soft magnetostatically coupled FePtFeNi multilayer microwires, *J. Appl. Phys.* 103 (2008) 2008–2010. <https://doi.org/10.1063/1.2830537>.
- [81] V. Rodionova, A. Nikoshin, J. Torrejón, G.A. Badini-Confalonieri, N. Perov, M. Vazquez, Temperature-dependent magnetic properties of magnetically biphasic microwires, *IEEE Trans. Magn.* 47 (2011) 3787–3790. <https://doi.org/10.1109/TMAG.2011.2158811>.
- [82] K. Pirota, M. Hernández-Vélez, D. Navas, A. Zhukov, M. Vázquez, Multilayer microwires: Tailoring magnetic behavior by sputtering and electroplating, *Adv. Funct. Mater.* 14 (2004) 266–268. <https://doi.org/10.1002/adfm.200304432>.
- [83] R. El Kammouni, M. Vázquez, L. Lezama, G. Kurlyandskaya, L. Kraus, Temperature dependence of microwave absorption phenomena in single and biphasic soft magnetic microwires, *J. Magn. Mater.* 368 (2014) 126–132. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2014.05.027>.
- [84] B. Tian, X. Li, Q. Lei, J. Ju, Influence of Outer Shell Thickness on LC Resonance and FMR in CoFeSiB/CoNi Microwires, *Integr. Ferroelectr.* 215 (2021) 249–255. <https://doi.org/10.1080/10584587.2021.1911244>.
- [85] R. El Kammouni, I. Iglesias, K. Chichay, P. Svec, V. Rodionova, M. Vazquez, High-temperature magnetic behavior of soft/soft and soft/hard Fe and Co-based biphasic microwires, *J. Appl. Phys.* 116 (2014) 10–15. <https://doi.org/10.1063/1.4894618>.
- [86] J. Torrejón, G.A. Badini-Confalonieri, M. Vázquez, Double-absorption ferromagnetic resonance in biphasic magnetic microwires, *J. Appl. Phys.* 106 (2009). <https://doi.org/10.1063/1.3176477>.
- [87] J. Torrejón, G.A. Badini-Confalonieri, M. Vazquez, Multiplex ferromagnetic resonance behaviour tailored by magnetoelastic coupling in FeSiB/CoNi layered microwires, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 43 (2010). <https://doi.org/10.1088/0022-3727/43/14/145001>.
- [88] P.A. Sánchez, T. Gundermann, A. Dobroserdova, S.S. Kantorovich, S. Odenbach, Importance of matrix inelastic deformations in the initial response of magnetic elastomers, *Soft Matter* 14 (2018) 2170–2183. <https://doi.org/10.1039/c7sm02366a>.
- [89] Y. Zhou, X. Zhao, J. Xu, Y. Fang, G. Chen, Y. Song, S. Li, J. Chen, Giant magnetoelastic effect in soft systems for bioelectronics, *Nat. Mater.* 20 (2021) 1670–1676.

- <https://doi.org/10.1038/s41563-021-01093-1>.
- [90] A. Stoll, M. Mayer, G.J. Monkman, M. Shamonin, Evaluation of highly compliant magneto-active elastomers with colossal magnetorheological response, *J. Appl. Polym. Sci.* 131 (2014) 1–7. <https://doi.org/10.1002/app.39793>.
- [91] A.K. Bastola, M. Hossain, A review on magneto-mechanical characterizations of magnetorheological elastomers, *Compos. Part B Eng.* (2020). <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2020.108348>.
- [92] G. Slawinski, D. Miedzinska, T. Niezgoda, A. Boczkowska, Experimental investigations of MREs behavior under the cyclic load, *Solid State Phenom.* 183 (2012) 163–168. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/SSP.183.163>.
- [93] J. Yang, S.S. Sun, H. Du, W.H. Li, G. Alici, H.X. Deng, A novel magnetorheological elastomer isolator with negative changing stiffness for vibration reduction, *Smart Mater. Struct.* 23 (2014). <https://doi.org/10.1088/0964-1726/23/10/105023>.
- [94] H. Lu, M. Zhang, Y. Yang, Q. Huang, T. Fukuda, Z. Wang, Y. Shen, A bioinspired multilegged soft millirobot that functions in both dry and wet conditions, *Nat. Commun.* 9 (2018). <https://doi.org/10.1038/s41467-018-06491-9>.
- [95] R. Fuhrer, C.M. Schumacher, M. Zeltner, W.J. Stark, Soft iron/silicon composite tubes for magnetic peristaltic pumping: Frequency-dependent pressure and volume flow, *Adv. Funct. Mater.* 23 (2013) 3845–3849. <https://doi.org/10.1002/adfm.201203572>.
- [96] L.A. Makarova, T.A. Nadzharyan, Y.A. Alekhina, G. V. Stepanov, E.G. Kazimirova, N.S. Perov, E.Y. Kramarenko, Magnetoactive elastomer as an element of a magnetic retina fixator, *Smart Mater. Struct.* 26 (2017). <https://doi.org/10.1088/1361-665X/aa82e9>.
- [97] R. Brito-Pereira, C. Ribeiro, N. Peřinka, S. Lanceros-Mendez, P. Martins, Reconfigurable 3D-printable magnets with improved maximum energy product, *J. Mater. Chem. C* 8 (2020) 952–958. <https://doi.org/10.1039/c9tc06072c>.
- [98] A.K. Bastola, V.T. Hoang, L. Li, A novel hybrid magnetorheological elastomer developed by 3D printing, *Mater. Des.* 114 (2017) 391–397. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2016.11.006>.
- [99] G. V. Stepanov, D.Y. Borin, Y.L. Raikher, P. V. Melenev, N.S. Perov, Motion of ferroparticles inside the polymeric matrix in magnetoactive elastomers, *J. Phys. Condens. Matter* 20 (2008). <https://doi.org/10.1088/0953-8984/20/20/204121>.
- [100] G. V. Stepanov, S.S. Abramchuk, D.A. Grishin, L. V. Nikitin, E.Y. Kramarenko, A.R. Khokhlov, Effect of a homogeneous magnetic field on the viscoelastic behavior of magnetic elastomers, *Polymer (Guildf)*. 48 (2007) 488–495. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2006.11.044>.
- [101] M. Schümann, S. Odenbach, In-situ observation of the particle microstructure of magnetorheological elastomers in presence of mechanical strain and magnetic fields, *J. Magn. Magn. Mater.* 441 (2017) 88–92. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2017.05.024>.
- [102] T. Gundermann, S. Odenbach, Investigation of the motion of particles in magnetorheological elastomers by X- $\mu$ CT, *Smart Mater. Struct.* 23 (2014). <https://doi.org/10.1088/0964-1726/23/10/105013>.
- [103] Y. Ling, W. Pang, J. Liu, M. Page, Y. Xu, G. Zhao, D. Stalla, J. Xie, Y. Zhang, Z. Yan, Bioinspired elastomer composites with programmed mechanical and electrical anisotropies, *Nat. Commun.* 13 (2022) 1–11. <https://doi.org/10.1038/s41467-022-28185-z>.
- [104] R. Brito-Pereira, C. Ribeiro, N. Pereira, S. Lanceros-Mendez, P. Martins, Printed

- multifunctional magnetically activated energy harvester with sensing capabilities, *Nano Energy* 94 (2022) 106885. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2021.106885>.
- [105] L.A. Makarova, Y.A. Alekhina, A.S. Omelyanchik, V. V. Rodionova, O. V. Malyshkina, N.S. Perov, Elastically coupled ferromagnetic and ferroelectric microparticles: New multiferroic materials based on polymer, NdFeB and PZT particles, *J. Magn. Magn. Mater.* 470 (2019) 89–92. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2017.11.121>.
- [106] L.A. Makarova, V. V. Rodionova, Y.A. Alekhina, T.S. Rusakova, A.S. Omelyanchik, N.S. Perov, New Multiferroic Composite Materials Consisting of Ferromagnetic, Ferroelectric, and Polymer Components, *IEEE Trans. Magn.* 53 (2017) 1–7. <https://doi.org/10.1109/TMAG.2017.2699740>.
- [107] L.A. Makarova, D.A. Isaev, A.S. Omelyanchik, I.A. Alekhina, M.B. Isaenko, V. V. Rodionova, Y.L. Raikher, N.S. Perov, Multiferroic Coupling of Ferromagnetic and Ferroelectric Particles through Elastic Polymers, *Polymers (Basel)*. 14 (2022). <https://doi.org/10.3390/polym14010153>.
- [108] T.F. Tian, W.H. Li, G. Alici, Study of magnetorheology and sensing capabilities of MR elastomers, *J. Phys. Conf. Ser.* 412 (2013). <https://doi.org/10.1088/1742-6596/412/1/012037>.
- [109] D. V. Savelev, D.A. Burdin, L.Y. Fetisov, Y.K. Fetisov, N.S. Perov, L.A. Makarova, Low-Frequency Resonant Magnetolectric Effect in a Piezopolymer-Magnetoactive Elastomer Layered Structure at Different Magnetization Geometries, *Polymers (Basel)*. 16 (2024). <https://doi.org/10.3390/polym16070928>.
- [110] F. ́Bron, D. ́Mnard, A. Yelon, First-order reversal curve diagrams of magnetic entities with mean interaction field: A physical analysis perspective, *J. Appl. Phys.* 103 (2008) 2008–2010. <https://doi.org/10.1063/1.2830955>.
- [111] C.I. Dobrotă, A. Stancu, What does a first-order reversal curve diagram really mean? A study case: Array of ferromagnetic nanowires, *J. Appl. Phys.* 113 (2013). <https://doi.org/10.1063/1.4789613>.
- [112] A.R. Muxworthy, A.P. Roberts, First-Order Reversal Curve (FORC) Diagrams, *SpringerReference* (2012) 266–272. [https://doi.org/10.1007/springerreference\\_77593](https://doi.org/10.1007/springerreference_77593).
- [113] A.P. Roberts, C.R. Pike, K.L. Verosub, First-order reversal curve diagrams: A new tool for characterizing the magnetic properties of natural samples, *J. Geophys. Res. Solid Earth* 105 (2000) 28461–28475. <https://doi.org/10.1029/2000jb900326>.
- [114] J.M. Linke, D.Y. Borin, S. Odenbach, First-order reversal curve analysis of magnetoactive elastomers, *RSC Adv.* 6 (2016) 100407–100416. <https://doi.org/10.1039/c6ra23435f>.
- [115] M. Schliephake, J.M. Linke, S. Odenbach, Magnetic characterization of magnetoactive elastomers containing magnetic hard particles using first-order reversal curve analysis, *Phys. Sci. Rev.* (2021).
- [116] A.B. Dobroserdova, P.A. Sánchez, V.E. Shapochkin, D.A. Smagin, V.S. Zverev, S. Odenbach, S.S. Kantorovich, Measuring FORCs diagrams in computer simulations as a mean to gain microscopic insight, *J. Magn. Magn. Mater.* 501 (2020) 166393. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2020.166393>.
- [117] M. V. Vaganov, Y.L. Raikher, Effect of mesoscopic magnetomechanical hysteresis on magnetization curves and first-order reversal curve diagrams of magnetoactive elastomers, *J. Phys. D. Appl. Phys.* 53 (2020). <https://doi.org/10.1088/1361-6463/ab9674>.
- [118] M. V. Vaganov, D.Y. Borin, S. Odenbach, Y.L. Raikher, Training effect in

- magnetoactive elastomers due to undermagnetization of magnetically hard filler, *Phys. B Condens. Matter* 578 (2020) 411866. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2019.411866>.
- [119] A.R. Del Bakhshayesh, N. Asadi, A. Alihemmati, H. Tayefi Nasrabadi, A. Montaseri, S. Davaran, S. Saghati, A. Akbarzadeh, A. Abedelahi, An overview of advanced biocompatible and biomimetic materials for creation of replacement structures in the musculoskeletal systems: Focusing on cartilage tissue engineering, *J. Biol. Eng.* 13 (2019) 1–21. <https://doi.org/10.1186/s13036-019-0209-9>.
- [120] G. Ye, F. Bao, X. Zhang, Z. Song, Y. Liao, Y. Fei, V. Bunpetch, B.C. Heng, W. Shen, H. Liu, J. Zhou, H. Ouyang, Nanomaterial-based scaffolds for bone tissue engineering and regeneration, *Nanomedicine* 15 (2020) 1995–2017. <https://doi.org/10.2217/nmm-2020-0112>.
- [121] S. Kopyl, R. Surmenev, M. Surmeneva, Y. Fetisov, A. Kholkin, Magnetolectric effect: principles and applications in biology and medicine– a review, *Mater. Today Bio* 12 (2021) 100149. <https://doi.org/10.1016/j.mtbio.2021.100149>.
- [122] D. Khare, B. Basu, A.K. Dubey, Electrical stimulation and piezoelectric biomaterials for bone tissue engineering applications, *Biomaterials* 258 (2020) 120280. <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2020.120280>.
- [123] A.A. Amirov, A.S. Kaminskiy, E.A. Arkhipova, N.A. Cherkasova, A.O. Tovpinets, V.N. Leucine, A.P. Pyatakov, V.E. Zhivulin, V. V. Rodionova, A Magnetic Field-Controlled Elastomer Composite Based on Porous Polydimethylsiloxane, *Bull. Russ. Acad. Sci. Phys.* 87 (2023) 715–719. <https://doi.org/10.3103/S1062873823702015>.
- [124] P. Martins, A.C. Lopes, S. Lanceros-Mendez, Electroactive phases of poly(vinylidene fluoride): Determination, processing and applications, *Prog. Polym. Sci.* 39 (2014) 683–706. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2013.07.006>.
- [125] F. He, M. Sarkar, S. Lau, J. Fan, L.H. Chan, Preparation and characterization of porous poly(vinylidene fluoride-trifluoroethylene) copolymer membranes via electrospinning and further hot pressing, *Polym. Test.* 30 (2011) 436–441. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2011.03.005>.
- [126] N. Meng, R. Mao, W. Tu, K. Odolczyk, Q. Zhang, E. Bilotti, M.J. Reece, Crystallization kinetics and enhanced dielectric properties of free standing lead-free PVDF based composite films, *Polymer (Guildf)*. 121 (2017) 88–96. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2017.06.009>.
- [127] S. Supriya, L. Kumar, M. Kar, Optimization of dielectric properties of PVDF–CFO nanocomposites, *Polym. Compos.* 40 (2019) 1239–1250. <https://doi.org/10.1002/pc.24840>.
- [128] J. Gutiérrez, P. Martins, R. Gonçalves, V. Sencadas, A. Lasheras, S. Lanceros-Mendez, J.M. Barandiarán, Synthesis, physical and magnetic properties of BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub>/P(VDF-TrFE) multifunctional composites, *Eur. Polym. J.* 69 (2015) 224–231. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2015.06.012>.
- [129] F. Ram, P. Kaviraj, R. Pramanik, A. Krishnan, K. Shanmuganathan, A. Arockiarajan, PVDF/BaTiO<sub>3</sub> films with nanocellulose impregnation: Investigation of structural, morphological and mechanical properties, *J. Alloys Compd.* 823 (2020) 153701. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.153701>.
- [130] M. Liu, Fabrication, characterization and investigation of novel PVDF/ZnO and PVDF-TrFE/ZnO nanocomposites with enhanced  $\beta$ -phase and dielectricity, *Mater. Sci. Forum* 977 MSF (2020) 277–282. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.977.277>.
- [131] M.S. Ivanov, M. V. Silibin, V.A. Khomchenko, T. Nikitin, A.S. Kalinin, D. V. Karpinsky, I. Bdikin, V. V. Polyakov, R. Fausto, J.A. Paixão, Strong impact of LiNbO

- 3 fillers on local electromechanical and electrochemical properties of P(VDF-TrFe) polymer disclosed via scanning probe microscopy, *Appl. Surf. Sci.* 470 (2019) 1093–1100. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.11.213>.
- [132] P. Martins, M. Silva, S. Reis, N. Pereira, H. Amorín, S. Lanceros-Mendez, Wide-range magnetoelectric response on hybrid polymer composites based on filler type and content, *Polymers (Basel)*. 9 (2017) 62. <https://doi.org/10.3390/polym9020062>.
- [133] L.A. Makarova, Y.A. Alekhina, A.S. Omelyanchik, D. Peddis, V. V. Spiridonov, V. V. Rodionova, N.S. Perov, Magnetorheological foams for multiferroic applications, *J. Magn. Magn. Mater.* 485 (2019) 413–418. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2019.04.001>.
- [134] P. Martins, X. Moya, L.C. Phillips, S. Kar-Narayan, N.D. Mathur, S. Lanceros-Mendez, Linear anhysteretic direct magnetoelectric effect in Ni<sub>0.5</sub>Zn<sub>0.5</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/poly(vinylidene fluoride-trifluoroethylene) 0-3 nanocomposites, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 44 (2011) 0–3. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/44/48/482001>.
- [135] L. Makarova, Y. Alekhina, E. Kramarenko, A. Omelyanchik, V. Rodionova, O. Malyshkina, N. Perov, Composite multiferroic materials consisting of NdFeB and PZT particles embedded in elastic matrix: the appearance of electrical polarization in a constant magnetic field, *EPJ Web Conf.* 185 (2018) 07008. <https://doi.org/10.1051/epjconf/201818507008>.
- [136] C. Ribeiro, C.M. Costa, D.M. Correia, J. Nunes-Pereira, J. Oliveira, P. Martins, R. Gonçalves, V.F. Cardoso, S. Lanceros-Méndez, Electroactive poly(vinylidene fluoride)-based structures for advanced applications, *Nat. Protoc.* 13 (2018) 681–704. <https://doi.org/10.1038/nprot.2017.157>.
- [137] S. Bhattacharjee, S. Mondal, A. Banerjee, K.K. Chattopadhyay, Dielectric and piezoelectric augmentation in self-poled magnetic Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/poly(vinylidene fluoride) composite nanogenerators, *Mater. Res. Express* 7 (2020). <https://doi.org/10.1088/2053-1591/ab87d6>.
- [138] O. V. Stolbov, Y.L. Raikher, Striction-Induced Stresses in a Magnetoactive Elastomer, *Bull. Russ. Acad. Sci. Phys.* 88 (2024) 586–590. <https://doi.org/10.1134/S1062873823706372>.
- [139] K. Jin, J. Aboudi, Macroscopic behavior prediction of multiferroic composites, *Int. J. Eng. Sci.* 94 (2015) 226–241. <https://doi.org/10.1016/j.ijengsci.2015.06.002>.
- [140] J. Kaleta, D. Lewandowski, R. Mech, Magnetostriction of field-structural composite with Terfenol-D particles, *Arch. Civ. Mech. Eng.* 15 (2015) 897–902. <https://doi.org/10.1016/j.acme.2015.02.009>.
- [141] G. Muscas, D. Peddis, M. Cobianchi, A. Lascialfari, C. Cannas, A. Musinu, A. Omelyanchik, V. Rodionova, D. Fiorani, V. Mameli, Magnetic Interactions Versus Magnetic Anisotropy in Spinel Ferrite Nanoparticles, *IEEE Magn. Lett.* 10 (2019) 1–5. <https://doi.org/10.1109/LMAG.2019.2956908>.
- [142] A. Omelyanchik, M. Salvador, F. D'orazio, V. Mameli, C. Cannas, D. Fiorani, A. Musinu, M. Rivas, V. Rodionova, G. Varvaro, D. Peddis, Magnetocrystalline and surface anisotropy in coFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles, *Nanomaterials* 10 (2020) 1–11. <https://doi.org/10.3390/nano10071288>.
- [143] C. Maccato, D. Barreca, Tailored Functional Oxide Nanomaterials Ferroic Transition Metal Oxide Nano-heterostructures From Design to Multi-Purpose Applications., (n.d.). <https://doi.org/10.1002/9783527826940.ch12>.
- [144] H.L. Andersen, C. Granados-Miralles, M. Saura-Múzquiz, M. Stingaciu, J. Larsen, F. Søndergaard-Pedersen, J.V. Ahlburg, L. Keller, C. Frandsen, M. Christensen, Enhanced intrinsic saturation magnetization of Zn<sub>x</sub>Co<sub>1-x</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanocrystallites with

- metastable spinel inversion, *Mater. Chem. Front.* 3 (2019) 668–679. <https://doi.org/10.1039/c9qm00012g>.
- [145] V. Mameli, A. Musinu, A. Ardu, G. Ennas, D. Peddis, D. Niznansky, C. Sangregorio, C. Innocenti, N.T.K. Thanh, C. Cannas, Studying the effect of Zn-substitution on the magnetic and hyperthermic properties of cobalt ferrite nanoparticles, *Nanoscale* 8 (2016) 10124–10137. <https://doi.org/10.1039/c6nr01303a>.
- [146] G. Muscas, N. Yaacoub, G. Concas, F. Sayed, R. Sayed Hassan, J.M. Greneche, C. Cannas, A. Musinu, V. Foglietti, S. Casciardi, C. Sangregorio, D. Peddis, Evolution of the magnetic structure with chemical composition in spinel iron oxide nanoparticles, *Nanoscale* 7 (2015) 13576–13585. <https://doi.org/10.1039/c5nr02723c>.
- [147] M. Baričić, P. Maltoni, G. Barucca, N. Yaacoub, A. Omelyanchik, F. Canepa, R. Mathieu, D. Peddis, Chemical engineering of cationic distribution in spinel ferrite nanoparticles: the effect on the magnetic properties, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 26 (2024) 6325–6334. <https://doi.org/10.1039/d3cp06029b>.
- [148] H. Sharifi Dehsari, M. Hassanpour Amiri, K. Asadi, Solution-Processed Multiferroic Thin-Films with Large Magnetoelectric Coupling at Room-Temperature, *ACS Nano* 17 (2023) 8064–8073. <https://doi.org/10.1021/acsnano.2c09769>.
- [149] S. Mandal, Y. Hou, M. Wang, T.D. Anthopoulos, K.L. Choy, Surface Modification of Hetero-phase Nanoparticles for Low-Cost Solution-Processable High-k Dielectric Polymer Nanocomposites, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 15 (2023) 7371–7379. <https://doi.org/10.1021/acсами.2c19559>.
- [150] Y. Xie, Y. Yu, Y. Feng, W. Jiang, Z. Zhang, Fabrication of stretchable nanocomposites with high energy density and low loss from cross-linked PVDF filled with poly(dopamine) encapsulated BaTiO<sub>3</sub>, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 9 (2017) 2995–3005. <https://doi.org/10.1021/acсами.6b14166>.
- [151] V. Botvin, A. Fetisova, Y. Mukhortova, D. Wagner, S. Kazantsev, M. Surmeneva, A. Kholkin, R. Surmenev, Effect of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Nanoparticles Modified by Citric and Oleic Acids on the Physicochemical and Magnetic Properties of Hybrid Electrospun P(VDF-TrFE) Scaffolds, *Polymers (Basel)*. 15 (2023). <https://doi.org/10.3390/polym15143135>.
- [152] G.R. Ivanis, J.M. Vuksanovic, M.S. Calado, M.L. Kijevcanin, S.P. Serbanovic, Z.P. Visak, Liquid-liquid and solid-liquid equilibria in the solutions of poly(ethylene glycol) with several organic solvents, *Fluid Phase Equilib.* 316 (2012) 74–84. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2011.12.013>.
- [153] C. Özdemir, A. Güner, Solubility profiles of poly(ethylene glycol)/solvent systems, I: Qualitative comparison of solubility parameter approaches, *Eur. Polym. J.* 43 (2007) 3068–3093. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2007.02.022>.
- [154] M.F. Tai, C.W. Lai, S.B. Abdul Hamid, Facile Synthesis Polyethylene Glycol Coated Magnetite Nanoparticles for High Colloidal Stability, *J. Nanomater.* 2016 (2016). <https://doi.org/10.1155/2016/8612505>.
- [155] V.S. Larin, A. V. Torcunov, A. Zhukov, J. González, M. Vazquez, L. Panina, Preparation and properties of glass-coated microwires, *J. Magn. Mater.* 249 (2002) 39–45. [https://doi.org/10.1016/S0304-8853\(02\)00501-2](https://doi.org/10.1016/S0304-8853(02)00501-2).
- [156] I. Baraban, Magnetic properties of fully and partially coated magnetic two-phase microwires, 2015.
- [157] L.A. Makarova, D.A. Isaev, A.S. Omelyanchik, I.A. Alekhina, M.B. Isaenko, V. V. Rodionova, Y.L. Raikher, N.S. Perov, Multiferroic Coupling of Ferromagnetic and Ferroelectric Particles through Elastic Polymers, *Polymers (Basel)*. 14 (2022) 1–11. <https://doi.org/10.3390/polym14010153>.

- [158] C. Ribeiro, C.M. Costa, D.M. Correia, J. Nunes-Pereira, J. Oliveira, P. Martins, R. Gonçalves, V.F. Cardoso, S. Lanceros-Méndez, Electroactive poly(vinylidene fluoride)-based structures for advanced applications, *Nat. Protoc.* 13 (2018) 681–704. <https://doi.org/10.1038/nprot.2017.157>.
- [159]\*A. Omelyanchik, V. Antipova, C. Gritsenko, **V. Kolesnikova**, D. Murzin, Y. Han, A. V. Turutin, I. V. Kubasov, A.M. Kislyuk, T.S. Ilina, D.A. Kiselev, M.I. Voronova, M.D. Malinkovich, Y.N. Parkhomenko, M. Silibin, E.N. Kozlova, D. Peddis, K. Levada, L. Makarova, A. Amirov, V. Rodionova, Boosting magnetoelectric effect in polymer-based nanocomposites, *Nanomaterials* 11 (2021). <https://doi.org/10.3390/nano11051154>.
- [160] FE-SEM (Ultra-high resolution low-vacuum FEG-SEM) facility, (n.d.). <https://wp.icmm.csic.es/phbhmg/support-laboratories/fe-sem/>.
- [161] Зондовая Микроскопия Конспект Лекций 1, (n.d.) 1–65.
- [162] M. Rivas, P. Gorria, C. Muñoz-Gómez, J.C. Martínez-García, Quasi-Static AC FORC Measurements for Soft Magnetic Materials and Their Differential Interpretation, *IEEE Trans. Magn.* 53 (2017) 1–7. <https://doi.org/10.1109/TMAG.2017.2696165>.
- [163] J.C. Martínez-García, M. Rivas, J.A. García, FORC analysis of ferro-ferromagnetic exchange bias in nanocrystalline ribbons, *Phys. B Condens. Matter* 486 (2016) 84–87. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2015.12.003>.
- [164] M. Ipatov, *Studies of Magnetic Properties of Amorphous Microwires*, (2008).
- [165] Установка магнитооптическая NanoMOKE 2, (n.d.). [http://kirensky.ru/ru/institute/sci\\_equipment/nanomoke](http://kirensky.ru/ru/institute/sci_equipment/nanomoke).
- [166] A. Stancu, C. Pike, L. Stoleriu, P. Postolache, D. Cimpoesu, Micromagnetic and Preisach analysis of the First Order Reversal Curves (FORC) diagram, *J. Appl. Phys.* 93 (2003) 6620–6622. <https://doi.org/10.1063/1.1557656>.
- [167] I.D. Mayergoyz, G. Friedman, Generalized preisach model of hysteresis (invited), *IEEE Trans. Magn.* 24 (1988) 212–217. <https://doi.org/10.1109/20.43892>.
- [168] D.A. Gilbert, G.T. Zimanyi, R.K. Dumas, M. Winklhofer, A. Gomez, N. Eibagi, J.L. Vicent, K. Liu, Quantitative decoding of interactions in tunable nanomagnet arrays using first order reversal curves, *Sci. Rep.* 4 (2014) 1–5. <https://doi.org/10.1038/srep04204>.
- [169] J.C. Martínez-García, M. Rivas, D. Lago-Cachón, J.A. García, FORC differential dissection of soft biphasic magnetic ribbons, *J. Alloys Compd.* 615 (2015) S276–S279. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.01.080>.
- [170] D. Cimpoesu, I. Dumitru, A. Stancu, DoFORC tool for calculating first-order reversal curve diagrams of noisy scattered data, *J. Appl. Phys.* 125 (2019). <https://doi.org/10.1063/1.5066445>.
- [171] E.C. Stoner, E.P. Wohlfarth, A.E.C. Stoner, E.P. Wohlfarth, A Mechanism of Magnetic Hysteresis in Heterogeneous Alloys, *Philos. Trans. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.* 240 (1948) 599–642. <https://doi.org/10.1098/rsta.1948.0007>.
- [172] G. Bertotti, *Hysteresis in Magnetism*, Elsevier, 1998. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-093270-2.X5048-X>.
- [173] A. Omelyanchik, S. Villa, M. Vasilakaki, G. Singh, A.M. Ferretti, A. Ponti, F. Canepa, G. Margaritis, K.N. Trohidou, D. Peddis, Interplay between inter- and intraparticle interactions in bi-magnetic core/shell nanoparticles, *Nanoscale Adv.* 3 (2021) 6912–6924. <https://doi.org/10.1039/D1NA00312G>.
- [174] A. Omelyanchik, S. Villa, G. Singh, V. Rodionova, S. Laureti, F. Canepa, D. Peddis, *Magnetic Properties of Bi-Magnetic Core/Shell Nanoparticles: The Case of Thin Shells*,

- Magnetochemistry 7 (2021) 146. <https://doi.org/10.3390/magnetochemistry7110146>.
- [175] O. A.S., MAGNETIC ANISOTROPY OF OXIDE NANOARCHITECTURES, 2022.
- [176] E.P. Wohlfarth, Relations between Different Modes of Acquisition of the Remanent Magnetization of Ferromagnetic Particles, *J. Appl. Phys.* 29 (1958) 595–596. <https://doi.org/10.1063/1.1723232>.
- [177] S. Laureti, G. Varvaro, A.M. Testa, D. Fiorani, E. Agostinelli, G. Piccaluga, A. Musinu, A. Ardu, D. Peddis, Magnetic interactions in silica coated nanoporous assemblies of CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles with cubic magnetic anisotropy, *Nanotechnology* 21 (2010) 315701. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/21/31/315701>.
- [178] P.E. Kelly, K. O’Grady, P.I. Mayo, Switching mechanisms in cobalt phosphorus thin films, in: *Int. Magn. Conf., IEEE*, 1989: pp. HA5-HA5. <https://doi.org/10.1109/INTMAG.1989.690222>.
- [179] D. Peddis, P.E. Jönsson, S. Laureti, G. Varvaro, Magnetic interactions: A tool to modify the magnetic properties of materials based on nanoparticles, 2014. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-098353-0.00004-X>.
- [180] E.P. Wohlfarth, Magnetic properties of single domain ferromagnetic particles, *J. Magn. Magn. Mater.* 39 (1983) 39–44. [https://doi.org/10.1016/0304-8853\(83\)90393-1](https://doi.org/10.1016/0304-8853(83)90393-1).
- [181] F. Tournus, A. Tamion, A. Hillion, V. Dupuis, Anisotropy evolution of nanoparticles under annealing: Benefits of isothermal remanent magnetization simulation, *J. Magn. Magn. Mater.* 419 (2016) 1–4. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2016.06.005>.
- [182] R. Varga, K.L. Garcia, M. Vázquez, P. Vojtanik, Single-domain wall propagation and damping mechanism during magnetic switching of bistable amorphous microwires, *Phys. Rev. Lett.* 94 (2005) 1–4. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.94.017201>.
- [183]\*V. Kolesnikova, J.C. Martínez-García, V. Rodionova, M. Rivas, Study of bistable behaviour in interacting Fe-based microwires by first order reversal curves, *J. Magn. Magn. Mater.* 508 (2020) 166857. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2020.166857>.
- [184] M.W. Gutowski, A. Chyao, S. Markovskiy, Preisach images of a simple mechanical system, (n.d.) 1–3.
- [185] V. Zhukova, A. Zhukov, J.M. Blanco, J. Gonzalez, B.K. Ponomarev, Switching field fluctuations in a glass-coated Fe-rich amorphous microwire, *J. Magn. Magn. Mater.* 249 (2002) 131–135. [https://doi.org/10.1016/S0304-8853\(02\)00520-6](https://doi.org/10.1016/S0304-8853(02)00520-6).
- [186] M. Vázquez, A.P. Zhukov, Magnetic properties of glass-coated amorphous and nanocrystalline microwires, *J. Magn. Magn. Mater.* 160 (1996) 223–228. [https://doi.org/10.1016/0304-8853\(96\)00212-0](https://doi.org/10.1016/0304-8853(96)00212-0).
- [187] M. Rivas, J.C. Martínez-García, I. Škorvánek, J. Marcin, P. Švec, P. Gorria, Magnetostatic interaction in soft magnetic bilayer ribbons unambiguously identified by first-order reversal curve analysis, *Appl. Phys. Lett.* 107 (2015). <https://doi.org/10.1063/1.4932066>.
- [188] R. Pike, First-order reversal-curve diagrams and reversible magnetization, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* 68 (2003) 1–5. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.68.104424>.
- [189] R.E.L. Kammouni, Single and biphasic magnetic microwires : Microwave behavior and temperature dependence ., (2015).
- [190] T. Lafont, L.G. Monge, J. Delamare, G. Lebedev, D. Zakharov, B. Viala, O. Cugat, O. Geoffroy, T. Lafont, L.G. Monge, J. Delamare, G. Lebedev, D. Zakharov, T. Lafont, L. Gimeno, J. Delamare, G.A. Lebedev, energy harvesting To cite this version :

- Magnetostrictive – piezoelectric composite structures for energy harvesting, (2020) 0–6.
- [191] K. Chichay, V. Rodionova, V. Zhukova, S. Kaloshkin, M. Churyuknova, A. Zhukov, Investigation of the magnetostriction coefficient of amorphous ferromagnetic glass coated microwires, *J. Appl. Phys.* 116 (2014). <https://doi.org/10.1063/1.4900481>.
- [192] R.M. Bozorth, *Ferromagnetism*, Van Nostrand Co., New Jersey, Princet. (1951).
- [193] K. Vahaplar, S. Tari, H. Tokuc, S. Okur, Effect of Ta buffer layer and thickness on the structural and magnetic properties of Co thin films, *J. Vac. Sci. Technol. B Microelectron. Nanom. Struct.* 27 (2009) 2112. <https://doi.org/10.1116/1.3196784>.
- [194] D. Cao, Z. Wang, E. Feng, J. Wei, J. Wang, Q. Liu, Magnetic properties and microstructure investigation of electrodeposited FeNi/ITO films with different thickness, *J. Alloys Compd.* 581 (2013) 66–70. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.07.050>.
- [195] C. Donnelly, S. Finizio, S. Gliga, M. Holler, A. Hrabec, M. Odstrčil, S. Mayr, V. Scagnoli, L.J. Heyderman, M. Guizar-sicairos, J. Raabe, Time-resolved imaging of three-dimensional nanoscale magnetization dynamics, (n.d.). <https://doi.org/10.1038/s41565-020-0649-x>.
- [196] R. Varga, “Magnetization processes in glass-coated microwires with positive magnetostriction”, *Acta Physica Slovaca* 62 (2012) 411 – 518, (n.d.).
- [197] H.O.T.-A. Chiriac, Magnetic properties of amorphous glass-covered wires, *J. Magn. Magn. Mater.* 249 (2002) 641–645. [https://doi.org/10.1016/S0304-8853\(02\)00875-2](https://doi.org/10.1016/S0304-8853(02)00875-2).
- [198] M. Vázquez, A.L. Adenot-Engelvin, Glass-coated amorphous ferromagnetic microwires at microwave frequencies, *J. Magn. Magn. Mater.* 321 (2009) 2066–2073. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2008.10.040>.
- [199] R. El Kammouni, G. Infante, J. Torrejón, M.R. Britel, J. Brigui, M. Vázquez, Microwave behavior in CoFe-based single- and two-phase magnetic microwires, *Phys. Status Solidi Appl. Mater. Sci.* 208 (2011) 520–525. <https://doi.org/10.1002/pssa.201026407>.
- [200] J. Torrejón, G. Infante, K.J. Merazzo, G.A. Badini-Confalonieri, Circular magnetoelastic anisotropy induced in the nucleus of an FeSiB-CoNi soft-hard bi-phase microwire, *IEEE Trans. Magn.* 44 (2008) 3942–3945. <https://doi.org/10.1109/TMAG.2008.2002193>.
- [201] R. El Kammouni, M. Vazquez, Effects of annealing treatment on low and high frequency magnetic properties of soft/hard biphasic FeSiB/CoNi microwires, *IEEE Trans. Magn.* 49 (2013) 34–37. <https://doi.org/10.1109/TMAG.2012.2220126>.
- [202] *Advanced Magnetic Microwires*” M. Vazquez, Vol.4, Ch. in “*Handbook of Magnetism and Advanced Magnetic Materials*” Ed. H. Kronmüller and S.S.K. Parkin (John Wiley & Sons, Ltd., Chichester UK, in: 2007: pp. 2192–226.
- [203] M. Vazquez, R. El Kammouni, V. Rodionova, N. Perov, K. Chihay and I. Baraban, “Microactuator based on bimagnetic coated core/shell microwires with asymmetric external shell and the use of it”; EU Patent No. 3422429; Russian Pat. 2658108, (n.d.).
- [204] S. Timoshenko and J. N. Goodier, “*Theory of Elasticity*”, Publ. by Urmo (Bilbao, 1968), Chap. 13, Sec. 131. (original in Russian), (n.d.).
- [205] E.T. de Lachaisserie, “*Magnetostriction theory and applications of magnetoelasticity*” CRC Press, Inc. Boca Raton, Florida, 1993. ISBN 0-8493-6934-7, (n.d.).
- [206] W.H. Wang, The elastic properties, elastic models and elastic perspectives of metallic glasses, *Progress in Materials Science* 57 (2012) 487, (n.d.).
- [207] A. Zhukov, M. Vázquez, J. Velázquez, A. Hernando, V. Larin, Magnetic properties of Fe-based glass-coated microwires, *J. Magn. Magn. Mater.* 170 (1997) 323–330. [https://doi.org/10.1016/S0304-8853\(97\)00041-3](https://doi.org/10.1016/S0304-8853(97)00041-3).

- [208] K. Pirota, M. Hernandez-Velez, D. Navas, A. Zhukov and M. Vazquez, *Adv. Funct. Mater.* 14 266, (2004).
- [209] COMSOL Multiphysics® v. 5.6. [www.comsol.com](http://www.comsol.com). COMSOL AB, Stockholm, Sweden., (n.d.).
- [210] Chikazumi, *Physics of Ferromagnetism*, Oxford University Press, New York, 1997.
- [211] X.E. Liu and X.J. Zheng, “A Nonlinear Constitutive Model for Magnetostrictive Materials”, *Acta Mech. Sinica*, vol. 21, pp. 278–285, (2005).
- [212] D.C. Jiles, *Introduction to Magnetism and Magnetic Materials*, 2nd ed., Chapman & Hall, London, (1998).
- [213] Multiphysics, C. (1998). *Introduction to COMSOL multiphysics* extregistered. COMSOL Multiphysics, Burlington, MA, Accessed Feb, 9, 2018., (n.d.).
- [214] L. D. Landau, E. M. Lifshitz (1986). *Theory of Elasticity*. Vol. 7 (3rd ed.). Butterworth-Heinemann., (n.d.).
- [215] **V.G. Kolesnikova**, L.A. Makarova, A.S. Omelyanchik, K. V. Sobolev, D.A. Isaev, I.A. Alekhina, A.S. Komlev, V. V. Rodionova, N.S. Perov, Magnetoactive elastomers based on ferromagnetic and ferroelectric particles: A FORC approach, *J. Magn. Magn. Mater.* 558 (2022) 169506. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2022.169506>.
- [216] M. V. Vaganov, D.Y. Borin, S. Odenbach, Y.L. Raikher, Modeling the magnetomechanical behavior of a multigrain magnetic particle in an elastic environment, *Soft Matter* 15 (2019) 4947–4960. <https://doi.org/10.1039/c9sm00736a>.
- [217] S. Oroujizad, M. Almasi-Kashi, S. Alikhanzadeh-Arani, A FORC investigation into the effect of Cu additive on magnetic characteristics of Co-Ni alloy nanoparticles, *J. Magn. Magn. Mater.* 473 (2019) 169–175. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2018.10.048>.
- [218] C.R. Pike, A.P. Roberts, K.L. Verosub, Characterizing interactions in fine magnetic particle systems using first order reversal curves, *J. Appl. Phys.* 85 (1999) 6660–6667. <https://doi.org/10.1063/1.370176>.
- [219] M. V. Vaganov, J. Linke, S. Odenbach, Y.L. Raikher, Model FORC diagrams for hybrid magnetic elastomers, *J. Magn. Magn. Mater.* 431 (2017) 130–133. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2016.08.084>.
- [220]\*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 BaTiO<sub>3</sub> Filler on Mechanical and Magnetoelectric Properties of Zn<sub>0.25</sub>Co<sub>0.75</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/PVDF-TrFE Composites, *Polymers (Basel)*. 14 (2022). <https://doi.org/10.3390/polym14224807>.
- [221]\*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 CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/PVDF composites, *J. Magn. Magn. Mater.* 595 (2024) 171498. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2023.171498>.

\* Обозначены работы, написанные диссертантом, по материалам которых подготовлена данная диссертация.

## Благодарности

Автор выражает искреннюю благодарность научному руководителю кандидату физико-математических наук Родионовой Валерии Викторовне за наставничество и помощь в реализации исследовательских проектов. Отдельно благодарность за подготовку и содействие в изготовлении материалов, проведении измерений и в выполнении совместной научной работы выражается кандидату физико-математических наук Омелянчику Александру Сергеевичу (БФУ им. И. Канта), кандидату физико-математических наук Барабан Ирине Анатольевне (БФУ им. И. Канта), кандидату физико-математических наук Соболеву Кириллу Владимировичу (БФУ им. И. Канта), научному сотруднику Сальникову Виталию Дмитриевичу (БФУ им. И. Канта), кандидату физико-математических наук Садовникову Александру Владимировичу (СГУ им. Н.Г. Чернышевского), научному сотруднику Мартышкину Александру Александровичу (СГУ им. Н.Г. Чернышевского), профессору Монтсеррат Риваз (Университет Овьедо), профессору Мануэлю Баскесу (Институт науки материалов Мадрида), научному сотруднику Рафаэлю Перес дель Реал (Институт науки материалов Мадрида). Также автор выражает благодарность коллегам из кафедры магнетизма МГУ им. Ломоносова: профессору, доктору физико-математических наук Перову Николаю Сергеевичу, кандидату физико-математических наук Макаровой Людмиле Александровне, кандидату физико-математических наук Алёхиной Юлии Александровне за обучение, совместные научные работы, поддержку, замечания и плодотворные дискуссии. Автор также благодарит всех коллег из Научно-образовательного центра «Умные материалы и биомедицинские приложения» БФУ им. И. Канта за каждодневную поддержку и создание рабочей атмосферы.

Дополнительная благодарность выражается учителю физики МГТЛ Петровой Александре Петровне за возможность прикоснуться к научной деятельности в рамках Турнира Юных Физиков и дальнейшую поддержку научного интереса. Также автор благодарит семью за веру и поддержку во всех начинаниях.