

РАДИОФИЗИКА

УДК 53.098:537.226.86:621.31

DOI: 10.34680/2076-8052.2025.3(141).367-378

Поступила в редакцию / Received 25.07.2025

ГРНТИ 29.19.37+47.59,45+55.09.43

Специальность ВАК 1.3.4.; 1.3.8.

Принята к публикации / Accepted 24.09.2025

Научная статья

МАГНИТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ В КОМПОЗИТАХ С РАЗЛИЧНЫМИ ТИПАМИ СВЯЗНОСТИ

Ивашева Е. Е., Соколов О. В., Бelyшев А. А., Бичурин М. И.

Новгородский государственный университет имени Ярослава Мудрого (Великий Новгород, Россия)

Аннотация. В статье рассмотрены экспериментальные результаты по исследованию магнитоэлектрического эффекта в композитах с различными типами связностей. Представлен широкий спектр исследованных магнитоэлектрических композитов как по форме от макро- до наноструктур, так и по составу материалов. Цель обзора и дальнейших исследований в этом направлении состоит в установлении сложной зависимости величины магнитоэлектрического эффекта от типа связности. Кроме использования данных исследования по магнитоэлектрическим структурам со связностями типа 0–3 и 3–0; 1–1, 2–1 и 3–1, потребуется проведение аналитических расчетов и моделирования в среде Comsol Multiphysics магнитоэлектрических коэффициентов для этих структур. Совокупность полученных результатов позволит найти зависимость величины магнитоэлектрического взаимодействия в композитах от материальных параметров и их типа связности.

Ключевые слова: *пьезоэлектричество, магнитострикция, магнитоэлектрический эффект, связность, магнитоэлектрический композит*

Для цитирования: Ивашева Е. Е., Соколов О. В., Бelyшев А. А., Бичурин М. И. Магнитоэлектрический эффект в композитах с различными типами связности // Вестник НовГУ. 2025. 3 (141). 367–378. DOI: 10.34680/2076-8052.2025.3(141).367-378

Research Article

MAGNETOELECTRIC EFFECT IN COMPOSITES WITH DIFFERENT CONNECTIVITY TYPES

Ivasheva E. E., Sokolov O. V., Belyshev A. A., Bichurin M. I.

Yaroslav-the-Wise Novgorod State University (Veliky Novgorod, Russia)

Abstract. This article reviews experimental results from studies of the magnetoelectric effect in composites with various connectivity types. A wide range of studied magnetoelectric composites is presented, both in terms of shape, from macro- to nanostructures, and in terms of material composition. The objective of this review and further research in this area is to establish the complex dependence of the magnetoelectric effect magnitude on the connectivity type. In addition to using the review data on magnetoelectric structures with 0–3 and 3–0; 1–1, 2–1, and 3–1 connectivity types, analytical calculations and modeling of the magnetoelectric coefficients for these structures in the Comsol Multiphysics software will be required. The combination of the obtained results will allow us to find the dependence of the magnetoelectric interaction magnitude in composites on the material parameters and their connectivity type.

Keywords: *piezoelectricity, magnetostriction, magnetoelectric effect, connectivity, magnetoelectric composite*

For citation: Ivasheva E. E., Sokolov O. V., Belyshev A. A., Bichurin M. I. Magnetoelectric effect in composites with different connectivity types // Vestnik NovSU. 3 (141). 367–378. DOI: 10.34680/2076-8052.2025.3(141).367-378

Введение

Магнитоэлектрические (МЭ) композиты представляют собой перспективный класс материалов, объединяющих ферромагнитные (ФМ) и пьезоэлектрические (ПЭ) фазы. Такие структуры, в которых проявляется МЭ эффект, позволяют реализовывать взаимное изменение магнитных и электрических свойств через механическое взаимодействие. Такой эффект открывает широкие возможности для разработки, например датчиков магнитных и электрических полей, систем сбора энергии (харвестеров), гираторов, различных биомедицинских устройств и т.п.

В настоящее время в области магнитоэлектроники наблюдается значительный прогресс в разработке МЭ композитов. Одним из ключевых параметров, который определяет эффективность МЭ взаимодействия, является тип связности структуры, характеризующий пространственное распределение и взаимное соединение фаз. Каждый тип связности обладает уникальными особенностями передачи механических деформаций, что существенно влияет на величину МЭ отклика, технологичность и практическую применимость материала. Несмотря на огромные достижения в разработке разнообразных МЭ структур, исследователями практически не затрагивается проблема систематизации данных о влиянии типов связности на их функциональные свойства.

В данной работе рассматриваются основные виды связности в МЭ композитах, обсуждаются их преимущества и ограничения, а также освещаются перспективные направления модификации структур для усиления МЭ эффекта. Особое внимание уделяется взаимосвязи между морфологией композита и его функциональными характеристиками, что важно для целенаправленной разработки МЭ структур с заданными свойствами.

Типы связности композитов

Тип связности композита – это характеристика, которая указывает, вдоль какого числа осей прямоугольной системы координат непрерывно распределяется конкретная фаза композита.

Наиболее распространенная в настоящее время классификация композитов по типам связности была предложена в [1, 2] и др. Для структур, состоящих из двух фаз, существует десять связностей: 0–0, 1–0, 2–0, 3–0, 1–1, 2–1, 3–1, 2–2, 3–2 и 3–3. В данном случае цифры указывают, в каком количестве измерений каждая из фаз является самосвязанной, т. е. связанной сама с собой: 0 – фаза изолирована, 1 – фаза самосвязана в одном измерении, 2 – в двух измерениях и 3 – в трех измерениях.

На рисунке 1 схематично изображены различные типы связности твердого тела, состоящего из двух фаз. Стрелки указывают направление связи. Для пояснения рассмотрим, например, связность типа 3–1: заштрихованная фаза трехмерно самосвязана, а незаштрихованная – одномерно.

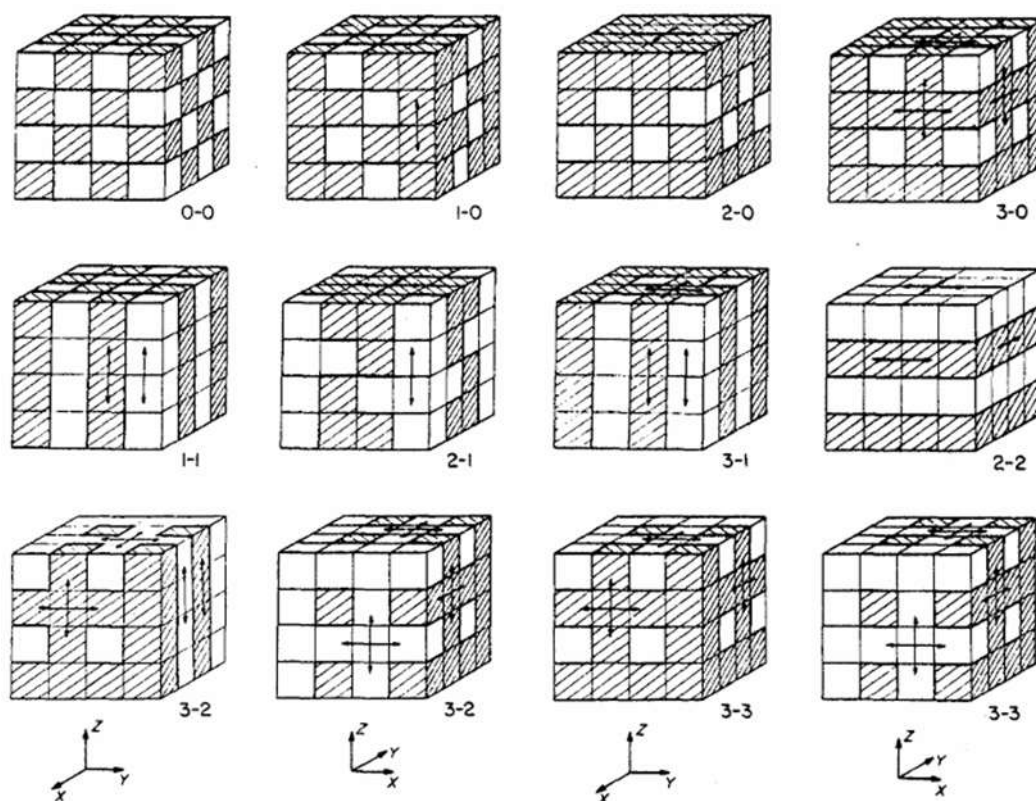


Рисунок 1. Схематичное представление десяти типов связности для двухфазного твердого тела [1]

В работе [1] дан обзор экспериментальных результатов по исследованию МЭ эффекта в композитах с различными типами связностей. Цель обзора и дальнейших исследований в этом направлении состоит в установлении зависимости величины МЭ эффекта от типа связности. Использование данных обзора по МЭ структурам с различными типами связностей позволит в дальнейшем найти зависимость величины МЭ взаимодействия в композитах от материальных параметров и их типа связности.

Основная часть

Экспериментальное и теоретическое изучение МЭ эффекта в композитах с различными типами связности уже довольно давно ведется большим кругом исследователей. Так, например, в статье [3] приведены результаты расчета МЭ эффекта в композитах с типами связности 3–0 и 0–3 из различных пьезоэлектрических и магнитострикционных материалов.

В исследовании [4] приводятся теоретические и экспериментальные результаты, полученные для МЭ структур с 2–2, 3–0 и 0–3 типами связности. В качестве ПЭ фазы использовались BaTiO_3 , PZT–4, PZT–5A, PZT–5H и PZT–8, а в качестве ФМ фазы – CoFe_2O_4 . В ходе экспериментальных работ было выявлено, что в слоистых (2–2) структурах МЭ эффект значительно больше, чем в смесевых

(3–0 и 0–3). Так, например, наибольший МЭ коэффициент α был получен в композите CoFe_2O_4 / PZT-4 и составил $73,9 \times 10^{-3}$ В/(см·Э), а для смесевой структуры максимальный α был достигнут в CoFe_2O_4 / BaTiO_3 (80:20 мол. %) и был равен $7,6 \times 10^{-3}$ В/(см·Э). При этом авторами было отмечено, что α увеличивается с повышением объемной доли ФМ в композитах типа 3–0 с ПЭ фазой, где пьезоэлектрик самосвязан в трех измерениях. Это связано с тем, что диэлектрическая проницаемость феррита как минимум на два порядка меньше, чем у пьезоэлектрической фазы. Однако, такого явления не наблюдается в композитах типа 0–3, где уже пьезомагнитная фаза самосвязана в трех измерениях. Максимальный МЭ эффект в таком случае достигается при объемной концентрации 50:50, поскольку коэффициенты податливости двух фаз имеют сопоставимые величины.

Расчет линейного МЭ эффекта в двухфазных композитах с типами связности 2–2 и 0–3 был представлен в публикации [5], которая посвящена теоретическому определению предельных концентраций компонентов, обеспечивающих максимальную МЭ чувствительность.

В работе [6] исследовали МЭ структуры состава CoFe_2O_4 / $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ с разным соотношением фаз с тремя типами связности: 0–3, 3–3 и 1–3. На рисунке 2 представлены результаты исследования наноструктур. Во всех случаях изменение МЭ отклика в зависимости от величины поля смещения H_{Bias} оказалось различным, при этом наибольшее значение α было получено в структуре с типом связности 1–3 и достигло 390×10^{-3} В/(см·Э) вблизи $H_{\text{Bias}} = 0$.

Другим исследованием, посвященным изучению МЭ композита с типом связности 1–3 является работа [7]. В ней рассматривается структура со стержнем PZT и матрицей Terfenol-D с эпоксидной смолой (TDE). Эпоксидная смола в данном случае является изолирующей матрицей, в которой частицы Terfenol-D равномерно распределены и изолированы друг от друга. На рисунке 3 представлен график частотной зависимости МЭ коэффициента для стержневого композита PZT / TDE. Продольный α был более значительным по сравнению с поперечным, и достигал $18,2$ В/(см·Э).

Статья [8] посвящена исследованию МЭ наноструктур «волокну-оболочка» BaTiO_3 / CoFe_2O_4 , имеющих тип связности 3–1. При этом структуры рассматривались в свободном виде, а также связанные с подложкой. В результате максимальный МЭ эффект был получен в свободном композите и в таком случае α составил 35 В/(см·Э). В случае с подложкой $\alpha = 12$ В/(см·Э).

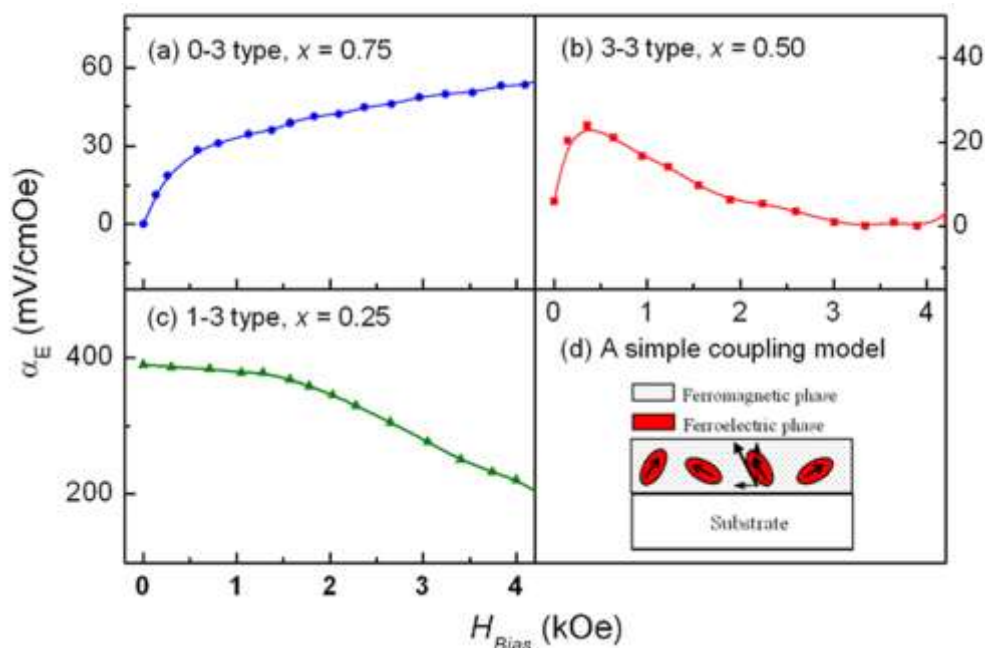


Рисунок 2. Зависимость МЭ коэффициента по напряжению от поля смещения при частоте переменного магнитного поля $f = 10$ кГц для композитных МЭ нанопленок с различным объемным содержанием: (a) $x = 0,75$; (b) $x = 0,50$; (c) $x = 0,25$; (d) схематичная иллюстрация взаимодействия между сегнетоэлектрической и ФМ фазами [6]

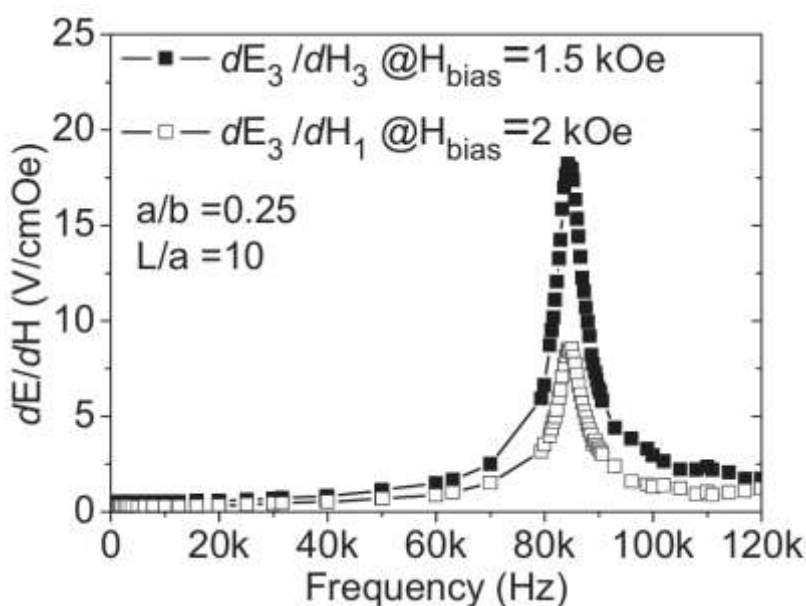


Рисунок 3. Частотная зависимость МЭ коэффициента для структуры PZT / TDE с типом связности 1–3 [7]

Также проводилось исследование, посвященное структуре с типом связности 3–1 (или «псевдо» 3–0–1), где в качестве стержней был использован CoFe_2O_4 с эпоксидной смолой, которая выступала в качестве электрической изоляции для предотвращения токов утечки, а в качестве матрицы – PZT [9].

На рисунке 4 приводятся результаты исследования МЭ структуры при различных содержаниях объемной доли PZT: 0,40; 0,43 и 0,51. Наибольший МЭ эффект наблюдался в случае с массовой долей CoFe_2O_4 , равной 0,2, и объемной долей PZT, равной 0,51, при этом максимальный $\alpha = 2,2 \times 10^{-3} \text{ В/}(\text{см} \cdot \text{Э})$.

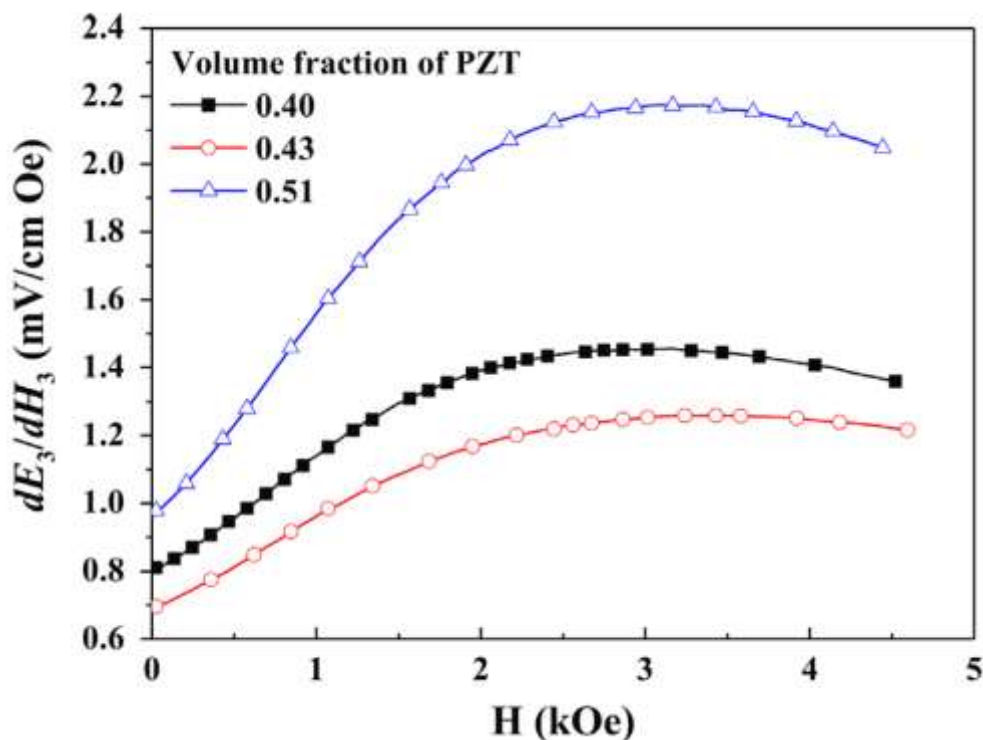


Рисунок 4. Зависимость МЭ коэффициента от величины постоянного магнитного поля при $f = 100 \text{ Гц}$ в композите с типом связности «псевдо» 3–0–1 с различными объемными долями PZT [9]

В работе [10] были исследованы МЭ композиты $\text{P(VDF-TrFE)} / \text{CoFe}_2\text{O}_4$ с массовой долей наночастиц CoFe_2O_4 от 5 до 30% и при этом имели тип связности 0–3. Полученные авторами результаты представлены на рисунке 5. Наибольший МЭ отклик был достигнут на структуре с массовой долей CoFe_2O_4 20% и был равен $47,1 \times 10^{-3} \text{ В/}(\text{см} \cdot \text{Э})$ на резонансной частоте. При этом в данном композите также наблюдается самосмещенный МЭ эффект, который проявляется в создании внутреннего магнитного поля смещения в МЭ композите в отсутствие внешнего постоянного магнитного поля. Величина МЭ коэффициента составила $20 \times 10^{-3} \text{ В/}(\text{см} \cdot \text{Э})$.

Статья [11] посвящена изучению МЭ эффекта в структурах $\text{NiFe}_2\text{O}_4 / \text{PZT}$ с типом связности 3–0. На рисунке 6 приведен график зависимости МЭ коэффициента от частоты переменного магнитного поля для композита $x\text{NiFe}_2\text{O}_4 / (1-x)\text{PZT}$ с содержанием x : 0,10; 0,25; 0,35; 0,40 и 0,50. Наибольший α достиг значения $28,5 \text{ В/}(\text{см} \cdot \text{Э})$ на частоте резонанса приблизительно 287 кГц в структуре $0,35\text{NiFe}_2\text{O}_4 / 0,65\text{PZT}$.

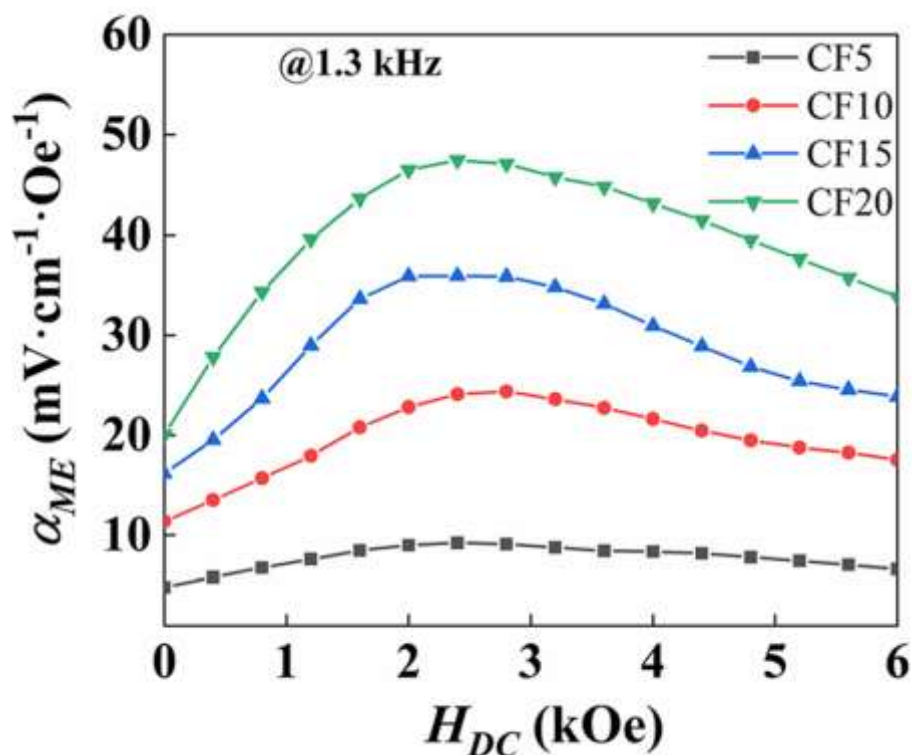


Рисунок 5. График зависимости МЭ коэффициента от постоянного магнитного поля нанокompозитов P(VDF-TrFE) / CoFe₂O₄ с различным содержанием ФМ фазы [10]

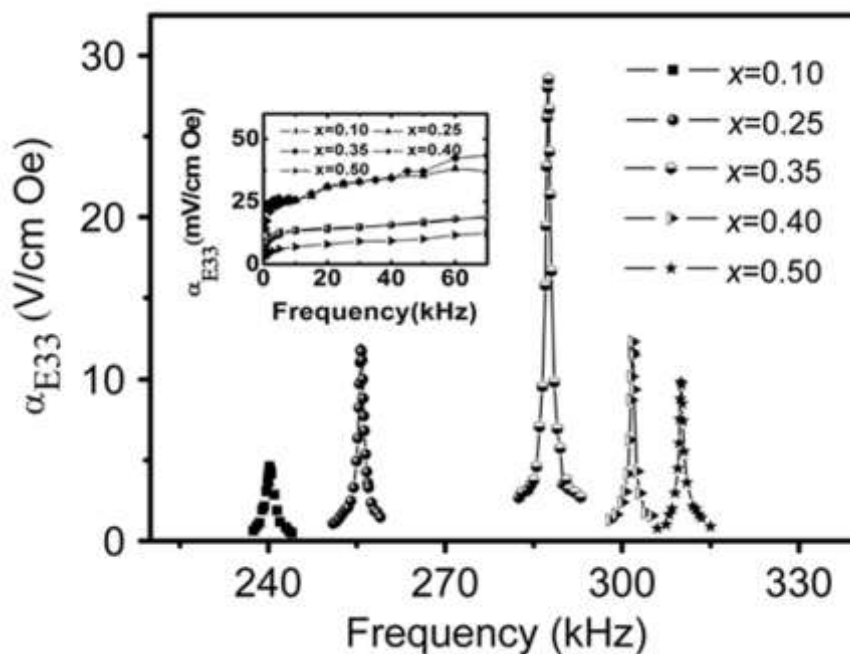


Рисунок 6. График зависимости МЭ коэффициента от частоты для структуры xNiFe₂O₄ / (1-x)PZT с типом связности 3–0 и различным содержанием x [11]

В исследовании [12], посвященном МЭ композиту с типом связности 2–1, рассматривалась структура, состоящая из волокнистой пьезоэлектрической фазы PZT–5A, с двух сторон которой располагаются пластины Metglas. На рисунке 7 представлены графики, из которых видно полученное высокое значение $\alpha \approx 500$ В/(см·Э) на резонансной частоте и при этом в квазистатическом диапазоне частот α превысил значение 20 В/(см·Э).

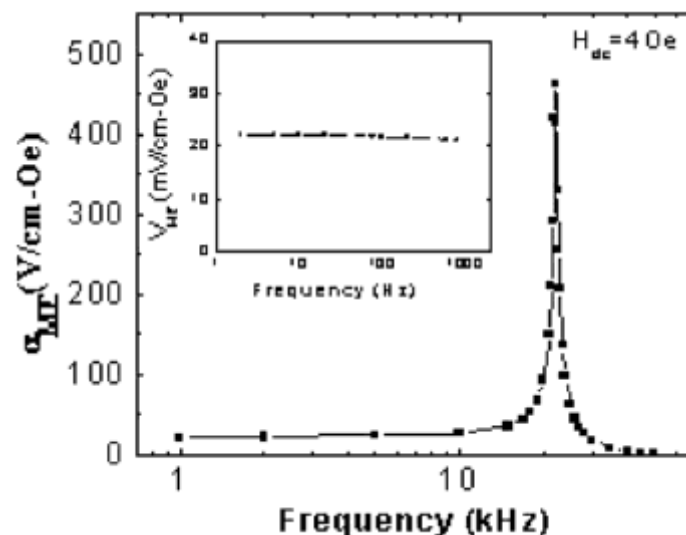


Рисунок 7. Зависимость МЭ коэффициента композита Metglas / PZT-5A / Metglas от частоты. На вставке приведен МЭ отклик в квазистатическом диапазоне частот [12]

В статье [13] рассматриваются две МЭ структуры с типом связности 2–1 – Metglas / PZT / Metglas и Metglas / PMN–PT / Metglas, при этом пьезоэлектрический материал в обоих случаях был в виде волокон, а Metglas – в форме пластин. Наибольший МЭ коэффициент, как видно из рисунка 8, был получен в композите с использованием волокон PMN–PT, и равнялся приблизительно 1100 В/(см·Э). Это значение превышало значение α в структуре с PZT почти в 3 раза. Также авторы исследовали данные структуры в качестве датчиков постоянного магнитного поля H_{dc} . На структуре с использованием PZT была получена чувствительность к $H_{dc} = 15$ нТл на частоте $f = 1$ кГц и при переменном магнитном поле $H_{ac} = 0,1$ Э. На МЭ композите с пьезоэлектрическими волокнами из PMN-PT были получены более лучшие результаты – $H_{dc} = 5$ нТл при $f = 10$ кГц и $H_{ac} = 0,1$ Э.

В статье [14] авторы исследуют слоистый МЭ нанокомпозит $BaTiO_3$ / CoFe / $BaTiO_3$ с типом связности 2–2. На рисунке 9 показана полученная зависимость α от частоты в слоистой наноструктуре типа связности 2–2. Данные свидетельствуют о большом значении $\alpha = 944$ В/(см·Э) на частоте резонанса в поперечном режиме.

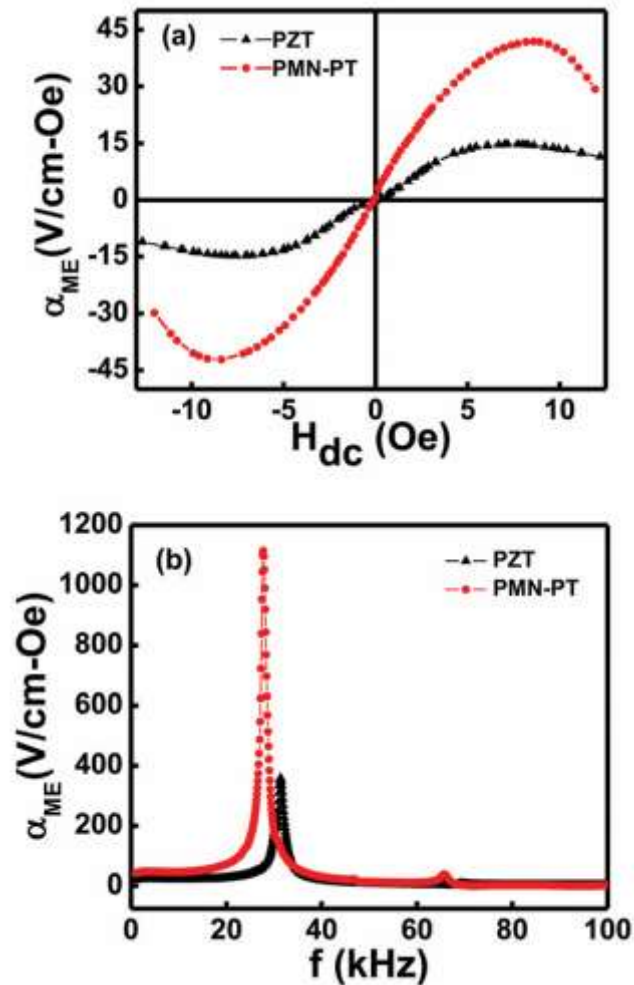


Рисунок 8. МЭ коэффициент по напряжению композитов Metglas / PZT / Metglas и Metglas / PMN-PT / Metglas с типом связности 2-1 как функция: (а) постоянного смещения H_{dc} при $f = 1$ кГц, (б) частоты переменного магнитного поля [13]

Исследование [15] посвящено изучению МЭ эффекта в одномерной структуре с типом связности 1–1. В данной работе МЭ композит состоял из одного тонкого волокна монокристалла PMN-PT [011] и пяти расположенных с каждой стороны кристалла волокон аморфного сплава Metglas, обработанного лазером. Такая структура с дополнительной лазерной обработкой Metglas показала огромное значение МЭ коэффициента, равное 7000 В/(см·Э) на частоте резонанса. Помимо этого, исследователями была отмечена высокая чувствительность к изменению магнитного поля рассматриваемого МЭ композита – выходной сигнал МЭ напряжения был обнаружен при величине переменного магнитного поля $1,35 \times 10^{-13}$ Тл.

Недавней работой является обзор [16], в котором рассматриваются исследования по синтезу и измерениям МЭ-эффекта в микро- и нановолокнистых композитах типа «ядро–оболочка». Также приводятся данные по величине МЭ коэффициента в структурах с типами связности 0–3, 2–2 и 1–1.

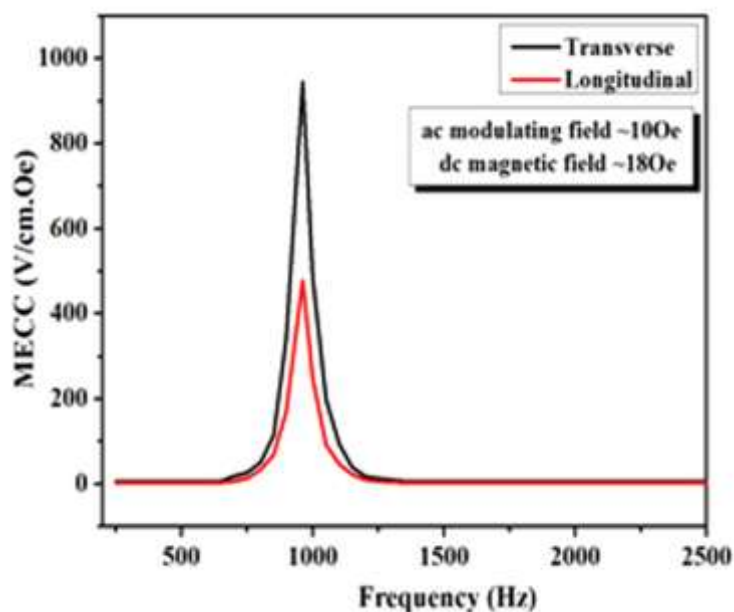


Рисунок 9. Зависимость МЭ коэффициента от частоты для наноструктуры BaTiO₃ / CoFe / BaTiO₃ с типом связности 2–2 в поперечном и продольном режимах [14]

С целью удобства анализа влияния связности МЭ структур на величину МЭ эффекта приведенные экспериментальные результаты представлены в таблице 1.

Таблица 1. МЭ коэффициент α в МЭ структурах с различными типами связностей

Тип связности	Структура	α , В/(см·Э)	Источник информации
3–0	BaTiO ₃ / CoFe ₂ O ₄	$7,6 \times 10^{-3}$	[4]
0–3	CoFe ₂ O ₄ / PZT	30×10^{-3}	[6]
0–3	P(VDF-TrFE) / CoFe ₂ O ₄	$47,1 \times 10^{-3}$	[10]
3–0	NiFe ₂ O ₄ / PZT	28,5	[11]
1–3	CoFe ₂ O ₄ / PZT	390×10^{-3}	[6]
1–3	PZT / TDE	18,2	[7]
3–1	BaTiO ₃ / CoFe ₂ O ₄	35	[8]
3–1	PZT / CoFe ₂ O ₄ / Epoxy	$2,2 \times 10^{-3}$	[9]
2–1	Metglas / PZT-5A / Metglas	500	[12]
2–1	Metglas / PMN-PT / Metglas	1100	[13]
2–1	Metglas / PZT / Metglas	390	[13]
1–1	Metglas / PMN-PT / Metglas	7000	[15]
2–2	PZT-4 / CoFe ₂ O ₄	$73,9 \times 10^{-3}$	[4]
2–2	BaTiO ₃ / CoFe / BaTiO ₃	944	[14]
3–3	CoFe ₂ O ₄ / PZT	25×10^{-3}	[6]

Результаты таблицы 1 наглядно показывают, что наиболее перспективны для дальнейшего анализа МЭ структуры со связностями типа 0–3 и 3–0; 1–1, 2–1 и 3–1.

Заключение

Связность – это один из ключевых аспектов при разработке МЭ композитов, поскольку МЭ отклик структуры может изменяться на несколько порядков в зависимости от способа соединения фаз. Проведенный авторами анализ данных показывает, что использование результатов по МЭ структурам со связностями типа 0–3 и 3–0; 1–1, 2–1 и 3–1 с учетом детальных расчетов МЭ коэффициентов позволит найти зависимость величины МЭ взаимодействия в композитах от материальных параметров и их типа связности. При этом в любых МЭ композитах необходимо стремиться к снижению пористости, любых примесей или нежелательных фаз, образовавшихся во время синтезирования, которые заметно влияют на качество МЭ связи.

Благодарности

Работа выполнена при поддержке РФФИ, грант № 24-15-20044. <https://rscf.ru/project/24-15-20044/>

Список литературы / References

1. Newnham R. E., Skinner D. P., Cross L. E. Connectivity and piezoelectric-pyroelectric composites // *Materials research bulletin*. 1978. 13 (5). 525–536. DOI: 10.1016/0025-5408(78)90161-7
2. Newnham R. E. *Properties of materials: anisotropy, symmetry, structure*. Oxford: Oxford University Press, 2005. P. 43–87.
3. Harshe G., Dougherty J. P., Newnham R. E. Theoretical modelling of 3-0/0-3 magnetoelectric composites // *International journal of applied electromagnetics in materials*. 1993. 4 (2). 161–171. DOI: 10.1177/138354169300400211
4. Harshe G., Dougherty J. P., Newnham R. E. Magnetoelectric effect in composite materials // *Mathematics in smart structures*. 1993. 1919. 224–235. DOI: 10.1117/12.148414
5. Getman I. Magnetoelectric composite materials: theoretical approach to determine their properties // *Ferroelectrics*. 1994. 162 (1). 45–50. DOI: 10.1080/00150199408245089
6. Wan J., Weng Y., Wu Y., Li Z., Liu J.-M., Guanghou W. Controllable phase connectivity and magnetoelectric coupling behavior in CoFe₂O₄Pb(Zr,Ti)O₃ nanostructured films // *Nanotechnology*. 2007. 18 (46). 465708. DOI: 10.1088/0957-4484/18/46/465708
7. Ma J., Shi Z., Nan C.-W. Magnetoelectric properties of composites of single Pb(Zr,Ti)O₃ rods and Terfenol-D/Epoxy with a single-period of 1-3-Type structure // *Advanced materials*. 2007. 19. 2571–2573. DOI: 10.1002/adma.200700330
8. Fu B., Lu R., Gao K. Substrate clamping effect onto magnetoelectric coupling in multiferroic BaTiO₃-CoFe₂O₄ core-shell nanofibers via coaxial electrospinning // *Europhysics letters*. 2015. 112 (2). 27002. DOI: 10.1209/0295-5075/112/27002
9. Xu T., Wang C.-A., Wang C. Synthesis and magnetoelectric effect of composites with CoFe₂O₄-epoxy embedded in 3–1 type porous PZT ceramics // *Ceramics international*. 2015. 41 (9). 11080–11085. DOI: 10.1016/J.CERAMINT.2015.05.054

10. Mu X., Zhang H., Zhang C. et al. Poly(vinylidene fluoride-trifluoroethylene)/cobalt ferrite composite films with a self-biased magnetoelectric effect for flexible AC magnetic sensors // Journal of materials science. 2021. 56 (16). 9728–9740. DOI: 10.1007/s10853-021-05937-8
11. Wu D., Gong W., Deng H., Li M. Magnetoelectric composite ceramics of nickel ferrite and lead zirconate titanate via in situ processing // Journal of physics D: applied physics. 2007. 40 (16). 5002. DOI: 10.1088/0022-3727/40/16/037
12. Dong S., Zhai J., Li J., Viehland D. Near-ideal magnetoelectricity in high-permeability magnetostrictive/piezofiber laminates with a (2-1) connectivity // Applied physics letters. 2006. 89. 252904. DOI: 10.1063/1.2420772
13. Gao J., Shen L., Wang Y., Gray D., Li J., Viehland D. Enhanced sensitivity to direct current magnetic field changes in Metglas/Pb(Mg₁/3Nb₂/3)O₃–PbTiO₃ laminates // Journal of applied physics. 2011. 109 (7). 074507. DOI: 10.1063/1.3569629
14. Nair S. S., Pookat G., Saravanan V., Anantharaman M. R. Lead free heterogeneous multilayers with giant magneto electric coupling for microelectronics/microelectromechanical systems applications // Journal of applied physics. 2013. 114 (6). 064309. DOI: 10.1063/1.4818411
15. Chu Z., Shi H., Shi W., Liu G., Wu J., Yang J., Dong S. Enhanced Resonance Magnetoelectric Coupling in (1-1) Connectivity Composites // Advanced Materials. 2017. 29 (19). 1606022. DOI: 10.1002/adma.201606022
16. Saha S., Acharya S., Liu Y., Page M.R., Srinivasan G. Review of Magnetoelectric Effects on Coaxial Fibers of Ferrites and Ferroelectrics // Applied sciences. 2025. 15 (9). 5162. DOI: 10.3390/app15095162

Информация об авторах

Ивашева Елена Евгеньевна – магистрант, инженер-исследователь, Новгородский государственный университет имени Ярослава Мудрого (Великий Новгород, Россия), ORCID: 0009-0009-4492-4137, s246709@std.novsu.ru

Соколов Олег Владимирович – кандидат физико-математических наук, ведущий научный сотрудник, Новгородский государственный университет имени Ярослава Мудрого (Великий Новгород, Россия), ORCID: 0000-0002-3041-9537, o-v-sokolov@mail.ru

Белышев Андрей Александрович – аспирант, Новгородский государственный университет имени Ярослава Мудрого, (Великий Новгород, Россия), ORCID: 0009-0009-3152-6551, diskord@list.ru

Бичурин Мирза Имамович – доктор физико-математических наук, профессор, заведующий кафедрой, Новгородский государственный университет имени Ярослава Мудрого (Великий Новгород, Россия), ORCID: 0000-0003-0650-4712, Mirza.Bichurin@novsu.ru