

УДК 538.911

## ЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ПОЛЯРИЗАЦИЯ В МАЛЫХ МАГНИТНЫХ ЧАСТИЦАХ

© 2021 г. Т. С. Шапошникова<sup>а</sup>, \*, Р. Ф. Мамин<sup>а</sup>, \*\*

<sup>а</sup>Казанский физико-технический институт  
им. Е.К. Завойского ФИЦ Казанский научный центр РАН, Казань, 420029 Россия

\*e-mail: t\_shap@kfti.knc.ru

\*\*e-mail: mamin@kfti.knc.ru

Поступила в редакцию 25.04.2021 г.

После доработки 22.05.2021 г.

Принята к публикации 24.05.2021 г.

В рамках феноменологического подхода получено неоднородное вихревое распределение намагниченности и связанной с ней неоднородной электрической поляризации в малых магнитных частицах. Микроскопический механизм такой связи намагниченности с поляризацией обусловлен взаимодействием Дзялошинского–Мории. Конкретный вид выражений для намагниченности и поляризации определяется геометрической формой наночастиц. Фазовые переходы в малых сферических частицах ферромагнетиков исследовались в рамках феноменологической теории Гинзбурга–Ландау. Используя выражение свободной энергии для намагниченности в сферических наночастицах, мы получили неоднородное распределение намагниченности в виде трехмерных магнитных вихрей. Для больших радиусов сферы возможен фазовый переход в вихревое состояние, в то время как для радиуса, который меньше определенного критического значения, наночастица может находиться в однородном состоянии. Рассчитана неоднородная электрическая поляризация. В нашем случае электрическая поляризация имеет вид двумерных ежей. Определена область существования таких неоднородных состояний.

**Ключевые слова:** магнитные частицы, электрическая поляризация, феноменологический подход, взаимодействие Дзялошинского–Мории, магнетоэлектрический эффект, мультиферроики.

**DOI:** 10.31857/S1028096021120190

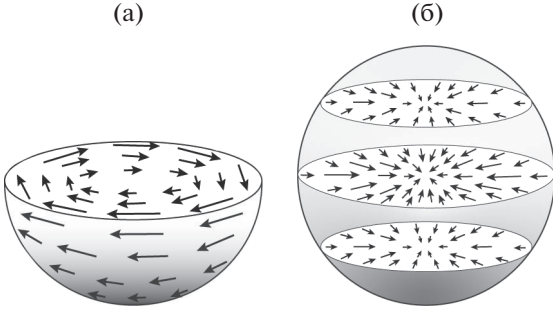
### ВВЕДЕНИЕ

Магнетизм частиц субмикронного размера в последние годы привлекает большое внимание в связи с возможностью их практического применения [1, 2]. “Однодоменные” частицы являются потенциальными кандидатами для использования в качестве элементов памяти в накопителях данных на жестких дисках высокой плотности. Однако при увеличении размера частиц их магнитное состояние изменяется на вихревое или многодоменное [3–5]. Обсуждение магнитных фазовых переходов (ФП) в малых частицах стало особенно распространенным [5]. Существуют материалы с различными типами структурного, магнитного, зарядового и орбитального упорядочения, например, манганиты, высокотемпературные купратные сверхпроводники и мультиферроики. Разделение фаз в этих материалах часто сопровождается неоднородным распределением заряда [6–9].

Мультиферроики также представляют большой научный и практический интерес, поскольку эти материалы являются как ферромагнитными,

так и сегнетоэлектрическими в одной фазе [10]. Это обусловлено существованием магнетоэлектрического эффекта, который наблюдается в мультиферроиках [11]. Антиферромагнетизм и сегнетоэлектричество чаще всего сосуществуют в мультиферроиках, но сегнетоэлектрические ферромагнетики являются довольно редкими материалами. Появление вызванной магнитным полем электрической поляризации можно объяснить, ссылаясь на три наиболее популярных микроскопических механизма: механизма, связанного с антисимметричным взаимодействием Дзялошинского–Мории (ДМ) [12, 13], механизма магнито-стрикции [9] и механизма спин-зависимой гибридации металл–лиганд. Взаимодействие ДМ вызывает неколлинеарное упорядочение спинов. Неоднородное магнитное упорядочение, в свою очередь, может привести к поляризации [8, 14].

В данной работе рассматривается взаимосвязь магнетизма и сегнетоэлектричества в субмикронных частицах сегнетоэлектрического ферромагнетика вблизи магнитного фазового перехода. Целью работы является определение пространственного распределения неоднородной намаг-



**Рис. 1.** Распределение намагниченности сразу после парамагнитно-ферромагнитного фазового перехода в объеме сферы для  $m_r = m_\theta = 0$  и  $m_\varphi = m_\varphi(r, \varphi)$  (выражение (4)), 3D-вихрь. Показана половина сферической частицы (а). Локальная электрическая поляризация (выражение (6)), рассчитанная для трех значений  $h$ :  $-0.707 R$ ;  $0$ ;  $0.707 R$ , где  $R$  – радиус частицы (б).

ниченности, обусловленной размерными эффектами, пространственного распределения неоднородной поляризации, возникающей вследствие пространственной неоднородности намагниченности. Также будет определена область существования таких состояний. Все расчеты проводились в рамках феноменологического подхода.

## МЕТОДИКА

Рассмотрим трехмерную сферическую частицу мультиферроика, помещенную в параэлектрическую среду. В сферических координатах гармоническая часть свободной энергии Ландау–Гинзбурга–Девоншира [14] вблизи фазового перехода второго порядка имеет вид

$$\begin{aligned}
 F = & \int r^2 \sin(\theta) dr d\theta d\varphi \times \\
 & \times \left( \frac{A}{2} \mathbf{m}^2 + \frac{g}{2} \left[ \left( \frac{\partial m_r}{\partial r} \right)^2 + \left( \frac{\partial m_\theta}{\partial r} \right)^2 + \left( \frac{\partial m_\varphi}{\partial r} \right)^2 + \right. \right. \\
 & + \frac{1}{r^2} \left[ \left( \frac{\partial m_r}{\partial \theta} - m_\theta \right)^2 + \left( \frac{\partial m_\theta}{\partial \theta} - m_r \right)^2 + \left( \frac{\partial m_\varphi}{\partial \theta} \right)^2 \right] + \\
 & + \frac{1}{r^2 (\sin(\theta))^2} \left[ \left( \frac{\partial m_r}{\partial \varphi} - m_\varphi \sin(\theta) \right)^2 + \right. \\
 & \left. + \left( \frac{\partial m_\theta}{\partial \varphi} - m_\varphi \cos(\theta) \right)^2 + \right. \\
 & \left. + \left( m_r \sin(\theta) + m_\theta \cos(\theta) + \frac{\partial m_\varphi}{\partial \varphi} \right)^2 \right] \Bigg\}, \quad (1)
 \end{aligned}$$

где  $\mathbf{m}(r, \theta, \varphi)$  – локальная намагниченность,  $r$ ,  $\theta$  и  $\varphi$  – сферические координаты,  $A = A'(T - T_c)$ ,  $T_c$  – температура фазового перехода (ФП) объемного образца,  $A' = \text{const}$ ,  $g = \text{const}$  определяют обмен-

ное взаимодействие и градиентный член, полученный в [14].

Эффективное магнитное поле  $H^{\text{eff}}(\mathbf{r}, t)$  определяется как вариация изменения свободной энергии  $F$  по магнитному моменту  $\mathbf{m}$ :

$$\mathbf{H}^{\text{eff}}(\mathbf{r}, t) = - \frac{\delta F}{\delta \mathbf{m}}. \quad (2)$$

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для определения пространственного распределения вектора магнитного момента  $\mathbf{M}$  и вектора электрической поляризации  $\mathbf{P}$  рассмотрим вариацию  $\delta F$  по  $\delta m_\varphi$ . Если эта вариация равна нулю, то намагниченность является решением уравнения:

$$\begin{aligned}
 A m_\varphi + \frac{g}{r^2 (\sin(\theta))^2} m_\varphi - \frac{g}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial m_\varphi}{\partial r} \right) - \\
 - \frac{g}{r^2 \sin(\theta)} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin(\theta) \frac{\partial m_\varphi}{\partial \theta} \right) = 0. \quad (3)
 \end{aligned}$$

Распределение намагниченности, возникающее при потере устойчивости по отношению к вихреобразованию, имеет вид:

$$m_r = 0, \quad m_\theta = 0 \quad \text{и} \quad m_\varphi(r, \varphi) = C j_1 \left( p_1^1 r / R \right) \sin(\theta), \quad (4)$$

где  $m_r$ ,  $m_\theta$  и  $m_\varphi(r, \varphi)$  – проекции вектора локальной намагниченности на оси сферической системы координат,  $j_1(x)$  – сферическая функция Бесселя 1-го порядка,  $R$  – радиус сферической частицы,  $p_n^1$  –  $n$ -ый корень уравнения  $j_1'(x) = 0$ . Потеря устойчивости по отношению к вихреобразованию соответствует минимальному значению константы  $p_1^1 \approx 2.1$ .

На рис. 1а показано распределение намагниченности в объеме сферической частицы. Векторы локальной намагниченности показаны толстыми стрелками. Вблизи фазового перехода второго порядка в ферромагнитное состояние для частиц субмикронного размера можно использовать приближение, когда значение локальной намагниченности зависит от расстояния до центра частицы. Одним из решений уравнения (3) является вихрь (4).

Для кубических кристаллов допустимой формой магнитно-индуцированной электрической поляризации [14] является

$$\mathbf{P} \sim [(\mathbf{M} \cdot \nabla) \mathbf{M} - \mathbf{M}(\nabla \cdot \mathbf{M})]. \quad (5)$$

Это выражение получено для случая, когда электрическая поляризация возникает из-за взаимодействия Дзялошинского–Мории [12, 13]. Для 3D-вихревого состояния в объеме сферы при

$m_r = m_\theta = 0$ , и  $m_\varphi = m_\varphi(r, \varphi)$  (3) поляризация имеет вид 3D-ежа [5] с  $P_\varphi = 0$  и

$$\mathbf{P}(r, \theta) \sim -\frac{j_1^2 (p_1^1 r/R) \sin(\theta)}{r} \times (\sin(\theta) \mathbf{e}_r + \cos(\theta) \mathbf{e}_\theta). \quad (6)$$

Здесь  $\mathbf{e}_r$  и  $\mathbf{e}_\theta$  – единичные векторы сферической системы координат. На рис. 1б показано распределение локальной поляризации в объеме частицы. Векторы поляризации (показаны стрелками) лежат в плоскости  $xz$  декартовой системы координат и направлены к оси  $z$  (для случая, показанного на рис. 1а) или от оси  $z$  (для случая противоположного направления локальных векторов  $m$ ). На рис. 1б показана поляризация для трех поперечных сечений шарообразной частицы. Показаны три сечения частицы, перпендикулярные оси  $z$ . Сечение в середине проходит через центр частицы ( $z = 0$ ). Два других поперечных сечения проходят через точки  $z = \pm h = \pm 0.707R$ , здесь  $h$  – расстояние от центра сферической частицы до поперечного сечения. Длина стрелок в разных точках сечения пропорциональна модулю вектора поляризации в этих точках.

Рассмотрим второй случай, когда  $m_r = m_\varphi = 0$ , и  $m_\theta = m_\theta(r, \varphi)$ . При этом решение уравнения, подобного уравнению (3), будет иметь следующий вид:

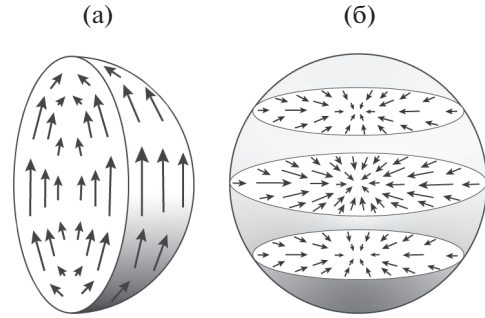
$$m_\theta(r, \varphi) = C j_1^1 (p_1^1 r/R) \sin(\theta). \quad (7)$$

В отличие от первого случая (рис. 1а), полная намагниченность частицы не равна нулю (рис. 2а). На рис. 2б показано распределение локальной поляризации в объеме частицы. Из рис. 1б и рис. 2б видно, что поляризация в частице имеет одинаковый вид для двух разных распределений намагниченности. Модуль поляризации принимает свое максимальное значение в плоскости, проходящей через центр частицы ( $h = 0$ ), и уменьшается по мере приближения к полюсам ( $h = R$ ,  $h = -R$ ).

Распределение вихревой намагниченности, рассмотренное в этой статье, приводит к распределению поляризации, для которого полная поляризация частицы равна нулю. Но по нашим предварительным оценкам, при таком распределении намагниченности полная поляризация может отличаться от нуля во внешнем магнитном поле.

### ОБЛАСТЬ СУЩЕСТВОВАНИЯ

Мелкие ферромагнитные частицы могут также представлять собой “однодоменные”, однородно намагниченные образования. Критерий их “однодоменности” получается из сравнения магнитной энергии равномерно намагниченной частицы с энергией, которая возникает при наличии



**Рис. 2.** Распределение намагниченности сразу после парамагнитно-ферромагнитного фазового перехода в объеме сферы для  $m_r = m_\varphi = 0$  и  $m_\theta = m_\theta(r, \varphi)$  (выражение (7)). Показана половина сферической частицы (а). Локальная электрическая поляризация, рассчитанная для трех значений  $h$ :  $-0.707R$ ;  $0$ ;  $0.707R$ , где  $R$  – радиус частицы (б).

значительной неоднородности в распределении намагниченности в объеме частицы. Первая энергия имеет порядок  $AM^2V$ , а вторая – порядок  $gM^2V/l^2$  (здесь  $M$  – суммарная намагниченность частицы,  $V$  – ее объем,  $A$  и  $g$  – параметры выражения для свободной энергии (1)). Тогда размер однодоменных частиц имеет значение, по порядку величины равное  $R_c \sim (g/A)^{1/2}$  [15]. Существует постоянное магнитное поле  $\mathbf{h}_s$  ( $\mathbf{h}_s = -[\mu_0(\mu + 2)]^{-1} \mathbf{M}$ ), которое создается внутри равномерно намагниченной частицы в нулевом внешнем магнитном поле для однородной намагниченности шара, и стабильность состояния с однородной намагниченностью теряется при  $A = -[\mu_0(\mu + 2)]^{-1}$ . В этом выражении  $\mu$  – магнитная проницаемость мультиферроика, а  $\mu_0$  – магнитная постоянная. Выражение  $A = -[\mu_0(\mu + 2)]^{-1}$  определяет критическую температуру  $T_{CS} = T_C - \Delta T_S$  (здесь  $\Delta T_S = [A' \mu_0(\mu + 2)]^{-1}$ ), выше которой однородное состояние становится неустойчивым по отношению к возникновению неоднородного состояния, так как энергия неоднородного состояния становится меньше, чем у однородного. Поэтому для критического радиуса мы имеем  $R = R_c = p_1^1 (g\mu_0)^{1/2} (\mu + 2)^{1/2}$ , при этом  $R_c$  имеет порядок 100 нм [2]. Обсуждаемое вихревое состояние существует в диапазоне температур ниже  $T_{CV}$  и выше  $T_{CS}$  и соответствует минимуму свободной энергии системы, поэтому это состояние является стабильным. Верхняя граничная температура  $T_{CV}$  существования неоднородного вихревого состояния определяется выражением  $A = -g(p_n^1/R)^2$  для  $n = 1$ . Таким образом, она равна  $T_{CV} = T_C - \Delta T_V$ , где  $\Delta T_V = 4.41g[A'R^2]^{-1}$ .

Так как величина  $g/A'$  достаточно мала ( $g/A' \approx 5 \times 10^{-16} \text{ м}^2 \cdot \text{К}$ ), то  $T_{CV} \sim T_C$  ( $\Delta T_V \approx 0.05 \text{ К}$  для  $R \approx 100 \text{ нм}$ ). Поэтому температурный интервал области существования вихревого состояния составляет порядка  $\Delta T_S$ . По нашим оценкам,  $\Delta T_S$  составляет несколько десятков градусов К. Выше  $T_C$  однородное парамагнитное состояние является основным состоянием, а ниже  $T_{CS}$  однородное магнитное состояние является основным состоянием.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследован фазовый переход в трехмерных сферических частицах кубического мультиферроика в рамках феноменологической теории. Получены выражения для намагниченности этих частиц в двух состояниях в нулевом внешнем магнитном поле с учетом вариаций амплитуды намагниченности. При использовании выражения свободной энергии для намагниченности в сферических наночастицах, получено неоднородное распределение намагниченности в виде трехмерных магнитных вихрей. Локальная электрическая поляризация рассчитана для двух различных распределений намагниченности. Показано, что конкретный вид выражений для намагниченности и поляризации определяется геометрической формой нанобластей.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Hehn M., Ounadjela K., Bucher J.-P., Rousseaux F., Decanini D., Bartenlian B., Chappert C.* // *Science*. 1996. V. 272. № 5269. P. 1782. <https://doi.org/10.1126/science.272.5269.1782>
2. *Cowburn R.P., Koltsov D.K., Adeyeye A.O., Welland M.E., Tricker D.M.* // *Phys. Rev. Lett.* 1999. V. 83. № 21. P. 1042. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.83.1042>
3. *Stapper C.H., Jr.* // *J. Appl. Phys.* 1969. V. 40. № 2. P. 798. <https://doi.org/10.1063/1.1657466>
4. *Coey J.* *Magnetism and Magnetic Materials*. Cambridge: Cambridge University Press, 2010. 617 p. <https://doi.org/10.1017/CBO9780511845000>
5. *Usov N.A., Nesmeyanov M.S.* // *Scientific Reports*. 2020. V. 10. № 1. P. 10173. <https://doi.org/10.1038/s41598-020-67173-5>
6. *Levanyuk A.P., Blinc R.* // *Phys. Rev. Lett.* 2013. V. 111. № 9. P. 097601. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.111.097601>
7. *Rößler U.K., Bogdanov A.N., Pfleiderer C.* // *Nature*. 2006. V. 442. № 7104. P. 797. <https://doi.org/10.1038/nature05056>
8. *Cheong S.-W., Mostovoy M.* // *Nature Materials*. 2007. V. 6. № 1. P. 13. <https://doi.org/10.1038/nmat1804>
9. *Sergienko I.A., Dagotto E.* // *Phys. Rev. B*. 2006. V. 73. № 9. P. 094434. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.73.094434>
10. *Hill N.A.* // *J. Phys. Chem. B*. 2000. V. 104. № 29. P. 6694. <https://doi.org/10.1021/jp000114x>
11. *Khanh N.D., Abe N., Sagayama H., Nakao A., Hanashita T., Kiyonagi R., Tokunaga Y., Arima T.* // *Phys. Rev. B*. 2016. V. 93. № 7. P. 075117. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.93.075117>
12. *Дзялошинский И.Е.* // *ЖЭТФ*. 1959. Т. 37. № 3. С. 881.
13. *Moriya T.* // *Phys. Rev.* 1960. V. 120. № 1. P. 91. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.120.91>
14. *Mostovoy M.* // *Phys. Rev. Lett.* 2006. V. 96. № 6. P. 067601. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.96.067601>
15. *Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.* *Электродинамика сплошных сред*. М.: Наука, 1982. 620 с.

## Electric Polarization in Small Magnetic Particles

T. S. Shaposhnikova<sup>1,\*</sup>, R. F. Mamin<sup>1,\*\*</sup>

<sup>1</sup>Zavoisky Physical-Technical Institute, FRC Kazan Scientific Center of RAS, Kazan, 420029 Russia

\*e-mail: t\_shap@kfti.knc.ru

\*\*e-mail: mamin@kfti.knc.ru

In the framework of the phenomenological approach, we have obtained an inhomogeneous vortex distribution of magnetization and the associated inhomogeneous electric polarization in small magnetic particles. The microscopic mechanism of this connection between magnetization and polarization is due to the Dzyaloshinskii–Moriya interaction. Expressions of magnetization and of polarization are determined by the geometric shape of the nano particles. Phase transition in small spherical particles of ferromagnetics was studied in the framework of the Ginzburg–Landau phenomenological theory. Using the free energy expression for the magnetization in spherical nanoparticles, we obtained a non-uniform distribution of the magnetization in the form of three-dimensional magnetic vortices. For large radii of the sphere, a phase transition to a vortex state is possible, while a radius that is less than a certain critical value, the nanoparticle can be in a homogeneous state. The inhomogeneous electric polarization is calculated. In our case, the electric polarization has the form of two-dimensional hedgehogs. The area of existence of such inhomogeneous states is determined.

**Keywords:** magnetic particles, electric polarization, phenomenological approach, Dzyaloshinskii–Moriya interaction, magneto-electric effect, multiferroics.