

М.Д. ГЛИНЧУК,¹ В.В. ХІСТ,² Г.М. МОРОЗОВСЬКА³

¹ Інститут проблем матеріалознавства, НАН України
(Вул. Кржижановського, 3, Київ 03142)

² Інститут магнетизму НАН України та МОН України
(Бул'єв. Академіка Вернадського, 36-б, Київ 03142)

³ Інститут фізики НАН України
(Прсп. Науки, 4б, Київ; e-mail: anna.n.morozovska@gmail.com)

ВІДНОВЛЕННЯ ІНТЕРЕСУ ДО МАГНІТОЕЛЕКТРИЧНОГО ЕФЕКТУ У НАНОФЕРОЇКАХ

УДК 539

Авторський огляд присвячено останнім теоретичним дослідженням впливу магнітоелектричного ефекту на фізичні властивості нанорозмірних фероїків і мультифероїків. Особливу увагу приділено застосуванню феноменологічної теорії Ландау–Гінзбурга–Девоншира для опису виникнення п'езомагнітного, п'езоелектричного і лінійного магнітоелектричного ефектів поблизу поверхні фероїків, як таких, що викликані спонтанним пониженням симетрії, індукованим поверхнею. Як наслідок нанорозмірні частинки і тонкі плівки можуть проявляти виражені п'езомагнітні, п'езоелектричні і магнітоелектричні властивості, відсутні у відповідних об'ємних матеріалах, з яких вони зроблені. Зокрема можливе виникнення гігантського магнітоелектричного ефекту у нанодротах, індукованого поверхневим натягом. Розглянуто та відзначено значний вплив розмірних ефектів та зовнішніх полів на коефіцієнти магнітоелектричного зв'язку, діелектричну, магнітну та магнітоелектричну сприйнятливості у нанофероїках. Особлива увага приділена розгляду впливу деформацій невідповідності на магнітоелектричний зв'язок у тонких плівках фероїків, їх фазові діаграми, включаючи виникнення нових фаз, відсутніх в об'ємному матеріалі. В рамках теорії Ландау–Гінзбурга–Девоншира розглянуто виникнення лінійного магнітоелектричного та флексо-магнітоелектричного ефектів у нанофероїках, індукованого флексомагнітним зв'язком. Відзначено значний вплив флексо-магнітоелектричного ефекту на сприйнятливості нанофероїків. Огляд завершується конкретним прикладом впливу розмірних ефектів на полярні та магнітоелектричні властивості напівеліпсоїдальних наночастинок фериту вісмута.

Ключові слова: фероїки, мультифероїки, нанофероїки, теорія Ландау–Гінзбурга–Девоншира, магнітоелектричний ефект.

Перелік скорочень

AFM – антиферомагнітний
ESR – електронний спіновий резонанс
FE – фероелектричний
FEM – фероелектрично-феромагнітний
FI – ферімагнітний
FM – феромагнітний
ME – магнітоелектричний
LGD – Ландау–Гінзбурга–Девоншира
PE – параелектричний
PME – парамагнітоелектричний

1. Вступ

В останнє десятиліття спостерігається значне зростання інтересу до матеріалів, в яких проявляється зв'язок між феромагнітними та фероелектричними властивостями. Магнітоелектричні матеріали [1, 2], в яких феромагнітний й фероелектричний порядки співіснують, належать до класу мультифероїків, схематично зображених на рис. 1. До початку ХХІ століття магнітоелектрики та мультифероїки становили інтерес лише для вузького кола фахівців, оскільки магнітоелектричні (МЕ) ефекти проявлялися при низьких температурах, що не дозволяло говорити про практичне застосува-

© М.Д. ГЛИНЧУК, В.В. ХІСТ,
Г.М. МОРОЗОВСЬКА, 2018

ння цих ефектів. Недавній сплеск дослідницької активності у цій області пов'язаний з відкриттям матеріалів, які мають МЕ-властивості при кімнатних температурах і помірних магнітних полях.

2. Лінійний магнітоелектричний ефект

Фізика МЕ явищ, яка активно розвивається в наші дні, і, як і електромагнетизм, описаний рівняннями Максвелла, відноситься до фундаментальних проблем взаємозв'язку електричних і магнітних полів. Незважаючи на зовнішню схожість, це ефекти різної природи. Електромагнітні поля тісно пов'язані з електродинамікою, тобто виникають тільки при русі електричних зарядів, при полів розвиваються у часі. МЕ-ефекти не обмежуються динамічними явищами: навіть статичне електричне поле породжує намагніченість, а статичне магнітне – електричну поляризацію.

Перші припущення про існування речовин, молекули яких намагнічуються під дією електричного поля і електризуються під дією магнітного, висловив ще П'єр Кюрі [3]. Однак до середини ХХ сторіччя МЕ-матеріали ні у формі композитів, ні у вигляді однофазних середовищ не були створені.

У 1956 р. Л.Д. Ландау і Є.М. Ліфшиц [4] конкретизували поняття МЕ-матеріалів, а саме так стали називатися середовища, симетрія яких допускає існування лінійного магнітоелектричного ефекту, тобто виникнення електричної поляризації, пропорційній магнітному полю (прямий МЕ-ефект), і намагніченості, пропорційній електричному полю (зворотний МЕ-ефект):

$$\mathbf{M}_i = \frac{\alpha_{ij}}{4\pi} \mathbf{E}_j, \quad (2.1a)$$

$$\mathbf{P}_i = \frac{\alpha_{ij}}{4\pi} \mathbf{H}_j, \quad (2.1b)$$

де \mathbf{M} – намагніченість, \mathbf{E} – електричне поле, \mathbf{P} – поляризація, \mathbf{H} – магнітне поле, α_{ij} – тензор лінійного МЕ-ефекту.

Відзначимо, що формули (2.1) пов'язують вектори з різними трансформаційними властивостями щодо операцій інверсії простору (P) і часу (T): полярні вектори \mathbf{P} і \mathbf{E} , що змінюють знак при інверсії простору і залишаються незмінними при інверсії часу (тобто вони P -непарні і T -парні), а аксіальні вектори \mathbf{M} і \mathbf{H} є T -непарними, а P -парними.

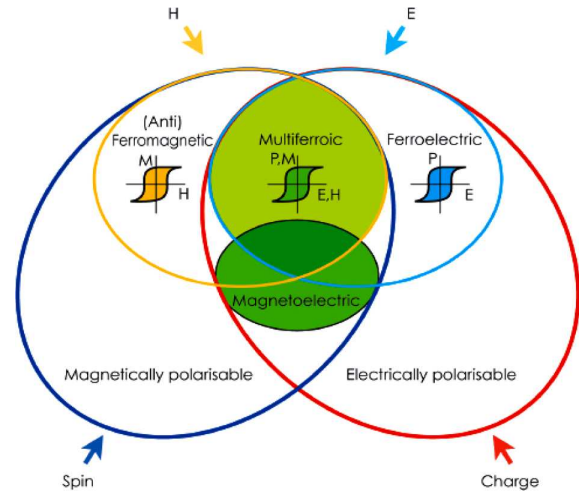


Рис. 2.1. Фероїки, мультифероїки і магнітоелектрики. З відкритих джерел [http://www.esrf.eu/UsersAndScience/Publications/Highlights/2009/elecstrmag]

Таким чином, необхідною умовою існування лінійного МЕ-ефекту в речовині є порушення P - і T -парності окремо, але збереження комбінації PT -парності, що різко звузило коло пошуку магнітоелектриків. І.Е. Дзялошинський в 1959 р. теоретично передбачив існування МЕ-ефекту в Cr_2O_3 [5], і через рік Д.Н. Астров зафіксував намагніченість, наведену електричним полем (3.1) [6]. Незабаром В. Фолер, Г. Радо і Е. Сталдер [7] змінили в Cr_2O_3 електричну поляризацію, наведену магнітним полем.

Пошук нових матеріалів з МЕ-ефектом, як основою нових фізичних властивостей, яким і присвячується запропонований огляд, проводиться дуже інтенсивно, оскільки МЕ-матеріали відкривають широкі перспективи, щодо використання їх в області інформаційних та енергозберігаючих технологій. На їх основі можна створювати магнітні сенсори, ємнісні електромагніти, елементи магнітної пам'яті, надвисокочастотні фільтри та інші пристрої, що не мають протікання постійних електричних струмів і пов'язаних з цим теплових втрат. Деякі з застосувань, наприклад, сенсори, вже вийшли на рівень практичної реалізації, інші знаходяться в стадії розробки, а багато що взагалі представлено у вигляді ідей. Магнітні датчики – найбільш очевидна і пророблена ідея практичного застосування МЕ-ефекту. На основі композиційних МЕ-матеріалів створюють датчики постійного і змін-

Таблиця 2.1. Коефіцієнти МЕ-зв'язку для різних наносистем

	Тонка плівка товщини h на жорсткій підкладці, нормаль до поверхні $\uparrow\uparrow x_3$	Дріт з радіусом R , вісь $\uparrow\uparrow z$, локальна нормаль \mathbf{e}_ρ (циліндричні координати $\{\rho, \varphi, z\}$)	Сфера радіусом R , локальна нормаль \mathbf{e}_r (сферичні координати $\{r, \theta, \varphi\}$)
МЕ-зв'язок	$\gamma_{3j}^R = \gamma_{3j}^+ \frac{\gamma_{3j}^S}{h} + \frac{d_{3kl}^{(Se)} d_{jkl}^{(Sm)}}{h^2 (s_{11} + s_{12})}$	$\gamma_{ij}^R = \gamma_{ij}^+ \frac{2}{R} \gamma_{ij}^S$	$\gamma_{ij}^R = \gamma_{ij}^+ \frac{3}{R} \gamma_{ij}^S$

ного полів, з чутливістю, що набагато перевершує чутливість датчиків, заснованих на ефекті Холла і гігантському магнітоопорі в частотному діапазоні 10^{-2} – 10^3 Гц [8], але в той самий час значно більш дешеві, ніж СКВДи, що дозволяє говорити про використання цих магнітних датчиків навіть в таких областях, як магнітоенцефалографія і магнітокардіографія.

У цьому огляді ми звернемо особливу увагу на наноструктурні матеріали. Саме такі матеріали призводять до сучасного відродження інтересу до МЕ-ефекту в фероїках, в яких вплив поверхні відіграє вирішальну роль у виникненні аномальних властивостей, відсутніх у об'ємних матеріалах.

2.1. Аналіз симетрії індукованих поверхнею п'єзомагнітних, п'єзоелектричних та лінійних магнітоелектричних ефектів

Найбільш цікаві, як з точки зору фундаментальної, так і прикладної фізики є властивості наноматеріалів, які відсутні в об'ємних матеріалах (антифероелектричні, фероелектричні, антиферомагнітні, феромагнітні індуковані розміром переходи). Оскільки трансляційна симетрія порушується на будь-якій поверхні або інтерфейсі, модифікації структури, полярного, магнітного та електронного стану зазвичай з'являються у тонких плівках і наночастинках [9–16].

МЕ-ефект у наноматеріалах привернув до себе велику увагу в останні роки [17]. Величина МЕ ефекту виявилася набагато більшою, ніж в об'ємі. Докази на користь цього твердження випливають із вимірювань МЕ-коефіцієнтів об'ємних кристалів та епітаксialних плівок BiFeO_3 на підкладці SrTiO_3 . Цей ефект пов'язаний з впливом граничних умов [18]. Використовуючи теорію симетрії Єлісеєв та інші [19] встановили, як порушення симетрії, індуковане поверхнею, призводить до появи

спонтанних поверхневих п'єзомагнітних, п'єзоелектричних і магнітоелектричних ефектів в наноматеріалах.

2.2. Приповерхневі п'єзомагнітні, п'єзоелектричні та лінійні магнітоелектричні ефекти в наносистемах

Для будь-якої просторово обмеженої системи центр інверсії зникає в напрямку нормалі к поверхні, і зберігаються лише осі симетрії та площини, нормальні до поверхні. Таким чином, група магнітної та просторової симетрії повинна бути зведена до однієї з її підгруп, що складається з матриць перетворення A_{ij}^S , які задовольняють співвідношення $n_i A_{ij}^S n_j = 1$, де n_j – компоненти нормалі.

Закон перетворення компонент тензора лінійного МЕ-ефекту γ_{ij}^S поблизу поверхні має вигляд $\tilde{\gamma}_{ij}^S = (-1)^{tr} \det(\mathbf{A}^S) A_{ik}^S A_{il}^S \gamma_{kl}^S$, причому для ненульових компонент $\tilde{\gamma}_{ij}^S \equiv \gamma_{ij}^S$. Цей закон відрізняється від того, що існує в об'ємному матеріалі, $\tilde{\gamma}_{ij} = (-1)^{tr} \det(\mathbf{A}) A_{ik} A_{il} \gamma_{kl}$, виглядом матриць перетворення $A_{ij}^S \neq A_{ij}$. Було показано, що МЕ-ефект існує у 58 магнітних класах об'ємних матеріалів. Аналіз [19, 20], який ми виконали для п'єзомагнітного тензора, показує, що МЕ-ефект існує в наносистемах у 90 магнітних класах.

Формули впливу розмірного ефекту на МЕ-зв'язок у наносистемах, розраховані в роботі [19], мають вигляд, наведений в табл. 2.1.

2.3. Гігантський магнітоелектричний ефект, індукований поверхневим натягом у нанодротах

Розглянемо фероїки з двома параметрами порядку, намагніченістю M та електричною поляризацією P у вигляді нанодроту. Ці параметри порядку можуть бути як притаманні об'ємному ма-

теріалу, так і індуковані поверхнею нанодрогу. Беручи до уваги, що при кімнатній температурі спостерігався феромагнетизм в наночастинках з розміром 7–30 нм [9], а розміри близько 50 нм призводять до появи фероелектричного стану, зазвичай вивчаються нанодроги розміром 5–50 нм. Відомо, що для таких невеликих розмірів вплив поверхонь та пов'язаних з ними граничних умов, включаючи поверхневий натяг, є високим. Таким чином, властивості, як очікується, будуть більш близькими до тих, що спостерігаються поблизу поверхні, ніж в об'ємі. Хоча при збільшенні розмірів властивості поступово змінюються від поверхневих до об'ємних (названих оболонкою та ядром відповідно, див., наприклад, [21, 22]) для розглянутих розмірів менше 50 нм властивості можна вважати однорідними і під сильним впливом поверхневого натягу. Дослідження фероелектричних наночастинок методом електронного спінового резонансу (ESR) показало [23], що розміри оболонки знаходяться в області від декількох нм до десятків нм. Характерною особливістю оболонки є відсутність просторової симетрії інверсії і, таким чином, існування п'єзоелектричного ефекту в ній можливе навіть для кубічної симетрії в об'ємі. В загальному випадку також можна припустити існування п'єзомагнітного ефекту.

Далі розглянемо довгі циліндричні нанодроги ($h \gg R$) фероїків з електричною поляризацією вздовж вісі z і намагніченістю вздовж однієї з трьох еквівалентних осей. Нанодріт з механічно вільними бічними стінками ($\rho = R$) затиснутий між пластиною ($z = -h/2$) і верхнім електродом ($z = +h/2$) (див. рис. 2). Зовнішні електричні та магнітні поля прикладені уздовж осей z та x відповідно. Для розглянутої геометрії поле деполіризації відсутнє. Також можна зробити поле розмагнічування незначним [24]. Така геометрія характерна для більшості експериментів. За таких умов найбільш енергетично вигідним буде однодомений стан. Необхідно враховувати ефекти електро- та магнітострикції, а також тензор механічного напруження з граничними умовами на кривій поверхні наночастинки. Ми припускаємо, що нанодроги добре відокремлені один від одного і не взаємодіють ані електрично, ані магнітно.

Розклад енергії Гіббса для однорідної поляризації P_3 , намагнічування M_1 та механічного напру-

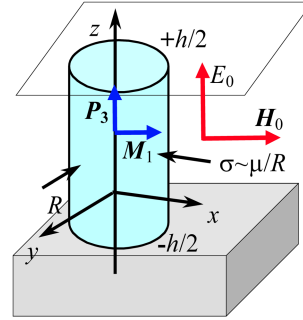


Рис. 2.2. Довгий циліндричний нанодріт, x – одна з трьох еквівалентних осей слабкої магнітної анізотропії; z – полярна фероелектрична вісь. Зовнішнє електричне поле спрямоване вздовж полярних осей, магнітне поле спрямоване уздовж осі x . З роботи [12]

ження σ_{ij} має вигляд [12]:

$$\begin{aligned}
 G_R = & 2\pi h \int_0^R \rho dp \times \\
 & \times \left(a_1 P_3^2 + a_{11} P_3^4 + a_{111} P_3^6 - (Q_{11} \sigma_{33} + \right. \\
 & + Q_{12} (\sigma_{11} + \sigma_{22})) P_3^2 + \\
 & - \frac{1}{2} (A_{11} \sigma_{11}^2 + A_{11} \sigma_{22}^2 + A_{33} \sigma_{33}^2) P_3^2 + \dots - \\
 & - g_{3jk}^e \sigma_{jk} P_3 + b_1 M_1^2 + b_{11} M_1^4 + a_{111} M_1^6 - \\
 & - (Z_{11} \sigma_{33} + Z_{12} (\sigma_{11} + \sigma_{22})) M_1^2 - \\
 & - \frac{1}{2} (B_{11} \sigma_{11}^2 + B_{11} \sigma_{22}^2 + B_{33} \sigma_{33}^2) M_1^2 + \dots - \\
 & - g_{1jk}^m \sigma_{jk} M_1 - \frac{1}{2} s_{11} (\sigma_{11}^2 + \sigma_{22}^2 + \sigma_{33}^2) - \\
 & - s_{12} (\sigma_{11} \sigma_{22} + \sigma_{11} \sigma_{33} + \sigma_{33} \sigma_{22}) - \\
 & - \frac{1}{2} s_{44} (\sigma_{23}^2 + \sigma_{13}^2 + \sigma_{12}^2) + \\
 & \left. + f_{ijkl} \sigma_{ij}^2 \sigma_{kl}^2 - M_1 H_0 - P_3 E_0 \right). \quad (2.2)
 \end{aligned}$$

Індекси 1, 2 та 3 позначають декартові координати x , y та z відповідно, далі ми використовуємо позначення Войта або матричні позначення за необхідності ($xx = 1$, $yy = 2$, $zz = 3$, $zy = 4$, $zx = 5$, $xy = 6$). Коефіцієнти $a_1(T)$ і $b_1(T)$ лінійно залежать від температури T в рамках підходу

Ландау–Гінзбурга. Всі коефіцієнти більш високого порядку вважаються незалежними від температури. Оскільки ми припускаємо, що параметри порядку та просторовий розподіл пружних напружень є однорідними всередині нанодроту, ми нехтуємо градієнтною енергією. Звернемо увагу, що для плівки на підкладці це припущення справедливе, якщо товщина плівки менша, ніж критична товщина виникнення деформації невідповідності, яка, як відомо, досягає десятків нм [25].

У рівнянні (2.2) Q_{ij} і Z_{ij} відповідно коефіцієнти тензорів електро- та магнітострикції; s_{ij} – компоненти тензора пружних піддатливостей [26]. Нижче ми припускаємо, що вигляд п'єзоелектричних (g_{3jk}^e) та п'єзомагнітних (g_{3jk}^m) тензорів за рахунок впливу поверхні відрізняються від кубічної симетрії таким чином: $g_{3jk}^e \sigma_{jk} P_3 = g_{31}^e (\sigma_{11} + \sigma_{22}) P_3 + g_{33}^e \sigma_{33} P_3$ та $g_{1jk}^m \sigma_{jk} M_1 = g_{11}^m (\sigma_{11} + \sigma_{22}) M_1 + g_{13}^m \sigma_{33} M_1$.

Розподіл напружень σ_{ij} повинен відповідати умовам механічної рівноваги, а також граничним умовам на кривій поверхні наночастинки:

$$\begin{cases} \frac{\partial \sigma_{ij}}{\partial x_i} = 0, \\ \sigma_{\rho\rho}|_{\rho=R} = -\frac{\mu}{R}, \quad \sigma_{\rho\varphi}|_{\rho=R} = 0, \\ \sigma_{\rho z}|_{\rho=R} = 0, \quad u_3(z = \pm h/2) = 0, \end{cases} \quad (2.3)$$

де $\mu_{ij} = \mu \delta_{ij}$ коефіцієнти тензора поверхневого напруження [27], [28] на поверхні нанодроту. Величина поверхневого натягу μ істотно залежить від матеріалу нанодроту.

Мінімізація вільної енергії відносно компонентів σ_{ij} приводить до рівнянь $\partial G_R / \partial \sigma_{ij} = -u_{ij}$, де u_{ij} – компоненти тензора деформації. Нехтуючи компонентами $\sim f_{ijkl} \sigma_{ij}^2 \sigma_{kl}^2$ та вищими ступенями отримуємо, що однорідний розв'язок для компонент тензора напружень та деформацій σ_{ij} у декартових координатах має вигляд [12]:

$$\sigma_{11} = \sigma_{22} = -\frac{\mu}{R}, \quad \sigma_{12} = \sigma_{13} = \sigma_{23} = 0, \quad (2.4)$$

$$\sigma_{33} = \frac{s_{12}(2\mu/R) - Q_{11}P_3^2 - Z_{11}M_1^2 - g_{33}^e P_3 - g_{13}^m M_1}{s_{11} + A_{33}P_3^2 + B_{33}M_1^2}. \quad (2.5)$$

Як правило товщина оболонки $\Delta h_d \sim 5\text{--}50$ нм. У подальшому ми розглядаємо ситуацію $R < \Delta h_d$,

тобто всі частинки знаходяться в області оболонки, оскільки вона є найбільш важливою для прояву поверхневих і розмірних ефектів.

Звернемо увагу, що розглянуті механічні граничні умови являють собою одну з можливих експериментальних ситуацій. Виконані розрахунки показали, що МЕ-зв'язок відсутній у механічно вільних стрижнях, тоді як у разі часткового затискування результати якісно аналогічні тим, що розглядаються нижче.

Далі ми вважаємо, що параметри $A_{ii}\sigma_{ii}^2 P_3^2$ і $B_{ii}\sigma_{ii}^2 M_1^2$ є малими, тому ми нехтуємо їхніми вищими ступенями. Підставивши рівняння (4.5)–(4.6) у рівняння (2.2), отримаємо енергію Гіббса з перенормованими коефіцієнтами [12]:

$$\begin{aligned} G_R = 2\pi h \int_0^R \rho d\rho & \left(\alpha_1(T, R) P_3^2 + \alpha_{11} P_3^4 - \right. \\ & - P_3 (E_0^+ E_p(R)) + \beta_1(T, R) M_1^2 + \\ & \left. + \beta_{11} M_1^4 + M_1 (H_0^+ H_p(R)) + g_{ME}(P_3, M_1) \right). \quad (2.6) \end{aligned}$$

Перенормовані коефіцієнти перед P_3^2 і M_1^2 в вільній енергії (4.7) мають вигляд:

$$\begin{aligned} \alpha_1(T, R) = a_1(T) + \frac{(g_{33}^e)^2}{2s_{11}} + \\ + \frac{2\mu}{R} \left(Q_{12} - Q_{11} \frac{s_{12}}{s_{11}} \right) - \frac{2\mu^2}{R^2} \left(A_{11} + A_{33} \frac{s_{12}^2}{s_{11}^2} \right), \quad (2.7a) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \beta_1(T, R) = b_1(T) + \frac{(g_{13}^m)^2}{2s_{11}} + \\ + \frac{2\mu}{R} \left(Z_{12} - Z_{11} \frac{s_{12}}{s_{11}} \right) - \frac{2\mu^2}{R^2} \left(B_{11} + B_{33} \frac{s_{12}^2}{s_{11}^2} \right). \quad (2.7b) \end{aligned}$$

Внутрішні “вбудовані” поля, індуковані п'єзоелектричним і п'єзомагнітним ефектами, мають вигляд:

$$\begin{aligned} E_p(R) = \left(\frac{s_{12}}{s_{11}} g_{33}^e - g_{31}^e \right) \frac{4\mu}{R}, \\ H_p(R) = \left(\frac{s_{12}}{s_{11}} g_{13}^m - g_{11}^m \right) \frac{4\mu}{R}. \quad (2.8) \end{aligned}$$

Густина магнітоелектричної енергії має вигляд:

$$g_{ME} = (\gamma_{11} M_1 P_3 + \gamma_{12} M_1 P_3^2 + \gamma_{21} M_1^2 P_3 + \gamma_{22} M_1^2 P_3^2), \quad (2.9)$$

де лінійні та квадратичні коефіцієнти МЕ-зв'язку мають вигляд

$$\gamma_{11} = \frac{g_{33}^e g_{13}^m}{s_{11}}, \quad (2.10a)$$

$$\gamma_{12} = g_{13}^m \left(\frac{Q_{11}}{s_{11}} + \frac{2\mu s_{12} A_{33}}{R s_{11}^2} \right), \quad (2.10b)$$

$$\gamma_{21} = g_{33}^e \left(\frac{Z_{11}}{s_{11}} + \frac{2\mu s_{12} B_{33}}{R s_{11}^2} \right),$$

$$\gamma_{22} = \left(\frac{Q_{11} Z_{11}}{s_{11}} - \frac{A_{33} (g_{13}^m)^2 + B_{33} (g_{33}^e)^2}{2s_{11}^2} + \frac{2\mu s_{12}}{R s_{11}^2} (Q_{11} B_{33} + Z_{11} A_{33}) + \frac{4\mu^2 s_{12}^2}{R^2 s_{11}^3} B_{33} A_{33} \right). \quad (2.10c)$$

Обидва ненульові п'єзоелектричні та п'єзوماгнітні коефіцієнти $g_{33}^e \neq 0$ і $g_{13}^m \neq 0$ необхідні для отримання ненульового коефіцієнта лінійного зв'язку $\gamma_{11} \neq 0$, що можливо у деяких особливих випадках. Наприклад, $g_{33}^e = 1,2 \cdot 10^{-8}$ Вб/Н та $g_{13}^m = -5,8 \cdot 10^{-9}$ Вб/Н в об'ємі Terfenol-D [29].

2.4. Вплив розмірних ефектів на коефіцієнти МЕ-зв'язку

Переписимо рівняння (2.10) таким чином [12]:

$$\gamma_{12}(R) = \gamma_{12}^b \left(1 + \frac{R_{12}}{R} \right),$$

$$\gamma_{21}(R) = \gamma_{21}^b \left(1 + \frac{R_{21}}{R} \right), \quad (2.11)$$

$$\gamma_{22}(R) \approx \gamma_{22}^b \left(1 + \frac{R_{22}}{R} \right),$$

де

$$\gamma_{12}^b = g_{13}^m \frac{Q_{11}}{s_{11}}, \quad R_{12} = 2\mu \frac{s_{12} A_{33}}{s_{11} Q_{11}}, \quad \gamma_{21}^b = g_{33}^e \frac{Z_{11}}{s_{11}},$$

$$R_{21} = 2\mu \frac{s_{12} B_{33}}{s_{11} Z_{11}}, \quad \gamma_{22}^b = \frac{Q_{11} Z_{11}}{s_{11}} - \frac{A_{33} (g_{13}^m)^2 + B_{33} (g_{33}^e)^2}{2s_{11}^2}$$

та

$$R_{22} = R_{12} + R_{21} = 2\mu \frac{s_{12} (Q_{11} B_{33} + Z_{11} A_{33})}{s_{11} Q_{11} Z_{11}}.$$

Зазвичай в об'ємному матеріалі магнітоелектричні константи малі або рівні нулю в залежності від симетрії.

Коефіцієнти лінійного МЕ-зв'язку не залежать від радіуса, тоді як квадратичні обернено пропорційні радіусу наночастинки. Таким чином, вони сильно збільшуються при зменшенні радіуса. Лінійний МЕ-зв'язок γ_{11} порушує симетрію $P \rightarrow -P$ та $M \rightarrow -M$, а також розмиває точку переходу навіть при нульових магнітних та електричних полях. Отже, рівняння (4.13) означає перенормування та не виключає можливості зміни знака $\gamma_{ij \neq 11}$, викликану поверхневим натягом, оскільки характерні параметри R_{ij} можуть бути позитивними чи негативними. Згідно з оцінками, зробленими в [12], зазвичай, змінюються в межах від одного до ста нанометрів.

2.5. Розрахунки сприйнятливості

Використовуючи перенормовані коефіцієнти, можна переписати густину вільної енергії $\tilde{g}(R, T)$ таким чином:

$$\begin{aligned} \tilde{g}(R, T) = & \left(\alpha_1 P_3^2 + \beta_1 M_1^2 + \alpha_{11} P_3^4 + \beta_{11} M_1^4 - \right. \\ & - (E_p + E_0) P_3 - (H_p + H_0) M_1 + \gamma_{11} M_1 P_3 + \\ & \left. + \gamma_{12} M_1 P_3^2 + \gamma_{21} M_1^2 P_3 + \gamma_{22} M_1^2 P_3^2 \right). \quad (2.12) \end{aligned}$$

Коефіцієнти α_1 і β_1 залежать від температури та радіуса відповідно до рівнянь (2.7)–(2.8). Їх можна переписати як $\alpha_1 = \alpha_T (T - T_{CE}(R))$, $\beta_1 = \beta_T (T - T_{CM}(R))$. Температури Кюрі фероелектричного ($T_{CE}(R)$) та феромагнітного ($T_{CM}(R)$) переходів можна знайти у [12] та [14].

Умови мінімуму вільної енергії $\partial \tilde{g} / \partial P_3 = 0$ та $\partial \tilde{g} / \partial M_1 = 0$ призводять до рівнянь стану для визначення параметрів порядку:

$$\begin{cases} 2\alpha_1 P_3 + \gamma_{11} M_1 + 2\gamma_{12} M_1 P_3 + \gamma_{21} M_1^2 + \\ + 2\gamma_{22} P_3 M_1^2 + 4\alpha_{11} P_3^3 = E_p + E_0, \\ 2\beta_1 M_1 + \gamma_{11} P_3 + \gamma_{12} P_3^2 + \\ + 2\gamma_{21} M_1 P_3 + 2\gamma_{22} P_3^2 M_1 + 4\beta_{11} M_1^3 = H_p + H_0. \end{cases} \quad (2.13)$$

Після елементарних перетворень рівнянь (2.13) сприйнятливість можна знайти у вигляді [12]:

$$\chi_E = \frac{\partial P_3}{\partial E_0} = \frac{2(\beta_1 + \gamma_{21} P_3 + \gamma_{22} P_3^2 + 6\beta_{11} M_1^2)}{\Delta(M_1, P_3)}, \quad (2.14a)$$

$$\chi_{ME} = \frac{\partial P_3}{\partial H_0} = \frac{\partial M_1}{\partial E_0} = -\frac{\gamma_{11} + 2\gamma_{12}P_3 + 2\gamma_{21}M_1 + 4\gamma_{22}M_1P_3}{\Delta(M_1, P_3)}, \quad (2.14b)$$

$$\chi_M = \frac{\partial M_1}{\partial H_0} = \frac{2(\alpha_1 + \gamma_{12}M_1 + \gamma_{22}M_1^2 + 6\alpha_{11}P_3^2)}{\Delta(M_1, P_3)}, \quad (2.14c)$$

де

$$\Delta(M_1, P_3) = \left(4(\alpha_1 + \gamma_{12}M_1 + \gamma_{22}M_1^2 + 6\alpha_{11}P_3^2) \times (\beta_1 + \gamma_{21}P_3 + \gamma_{22}P_3^2 + 6\beta_{11}M_1^2) - (\gamma_{11} + 2\gamma_{12}P_3 + 2\gamma_{21}M_1 + 4\gamma_{22}M_1P_3)^2\right). \quad (2.15)$$

Проаналізуємо спрощені рівняння (2.13)–(2.14), які визначають поляризацію, намагніченість та сприйнятливість. Беручи до уваги те, що всі ці властивості для фероелектричної (ФЕ) та феромагнітної (ФМ) фаз мають звичайний вигляд, ми зосередимо нашу увагу на розгляді мультиферроїчної фероелектрично-феромагнітної фази (FEM). У розглянутому випадку ненульового квадратичного МЕ-ефекту, рівняння (2.13) спрощується до вигляду

$$\begin{cases} 2\alpha_1 P_3 + 4\alpha_{11} P_3^3 + 2\gamma_{22} M_1^2 P_3 = 0, \\ 2\beta_1 M_1 + 4\beta_{11} M_1^3 + 2\gamma_{22} M_1 P_3^2 = 0. \end{cases} \quad (2.16)$$

З рівнянь (2.16) випливають вирази для параметрів порядку у FEM-фазі:

$$\begin{cases} P_{FEM}^2 = \frac{-2\alpha_1\beta_{11} + \beta_1\gamma_{22}}{4\alpha_{11}\beta_{11} - \gamma_{22}^2}, \\ M_{FEM}^2 = \frac{-2\alpha_{11}\beta_1 + \alpha_1\gamma_{22}}{4\alpha_{11}\beta_{11} - \gamma_{22}^2}. \end{cases} \quad (2.17)$$

Позитивні сприйнятливості

$$\chi_E = \frac{\beta_{11}}{2(-2\alpha_1\beta_{11} + \beta_1\gamma_{22})},$$

$$\chi_M = \frac{\alpha_{11}}{2(-2\alpha_{11}\beta_1 + \alpha_1\gamma_{22})}$$

і та

$$\chi_{ME} = -\frac{\gamma_{22}}{4(4\alpha_{11}\beta_{11} - \gamma_{22}^2)M_{FEM}P_{FEM}} = \frac{\gamma_{22}}{2\sqrt{\beta_{11}\alpha_{11}}}\sqrt{\chi_E\chi_M}$$

є необхідною умовою стійкості FEM фази.

Використовуючи вирази (2.17) для P_{FEM}^2 і M_{FEM}^2 можна отримати, що $\Delta(M_{FEM}, P_{FEM}) = 16(4\alpha_{11}\beta_{11} - \gamma_{22}^2)P_{FEM}^2M_{FEM}^2$, і переписати рівняння (2.14) таким чином:

$$\chi_E = \frac{\beta_{11}}{2(-2\alpha_1\beta_{11} + \beta_1\gamma_{22})}, \quad (2.18)$$

$$\chi_M = \frac{\alpha_{11}}{2(-2\alpha_{11}\beta_1 + \alpha_1\gamma_{22})}, \quad (2.19)$$

$$\chi_{ME} = -\frac{\gamma_{22}}{4(4\alpha_{11}\beta_{11} - \gamma_{22}^2)M_{FEM}P_{FEM}} = \frac{\gamma_{22}}{2\sqrt{\beta_{11}\alpha_{11}}}\sqrt{\chi_E\chi_M}. \quad (2.20)$$

Видно, що в точках, де P_{FEM}^2 або M_{FEM}^2 дорівнює нулю, сприйнятливість χ_{ME} розходиться. Варто підкреслити, що формула для χ_{ME} збігається з [10], $\gamma_{22}/2\sqrt{\beta_{11}\alpha_{11}} < 1$, що впливає з стабільності FEM фази.

Коефіцієнти α_1 і β_1 залежать від температури та радіуса, зокрема $\alpha_1 = \alpha_T(T - T_{CE}(R))$, $\beta_1 = \beta_T(T - T_{CM}(R))$. Підставляючи ці залежності в рівняння (2.18)–(2.20), отримуємо

$$\chi_E = \frac{C_E}{(T_{CE}^* - T)}, \quad (2.21)$$

$$\chi_M = \frac{C_M}{(T_{CM}^* - T)}, \quad (2.22)$$

$$\chi_{ME} = \frac{\gamma_{22}}{2\sqrt{\alpha_{11}\beta_{11}}}\sqrt{\frac{C_EC_M}{(T_{CT}^* - T)(T_{CM}^* - T)}}. \quad (2.23)$$

У виразах (2.21)–(2.23) введено температури та константи Кюрі–Вейса, перенормовані за допомогою МЕ-зв'язку:

$$T_{CE}^* = \frac{2\beta_{11}\alpha_T T_{cl}(R) - \beta_T\gamma_{22}T_{CM}(R)}{2\beta_{11}\alpha_T - \beta_T\gamma_{22}}, \quad (2.24)$$

$$T_{CM}^* = \frac{2\alpha_{11}\beta_T T_{CM}(R) - \alpha_T\gamma_{22}T_{cl}(R)}{2\alpha_{11}\beta_T - \alpha_T\gamma_{22}}, \quad (2.25)$$

$$C_E = \frac{\beta_{11}}{2(2\alpha_T\beta_{11} - \beta_T\gamma_{22})}, \quad (2.26)$$

$$C_M = \frac{\alpha_{11}}{2(2\alpha_{11}\beta_T - \alpha_T\gamma_{22})}.$$

Рівняння (2.17) можна переписати як

$$P_{FEM}^2 = A_E(T_{CE}^* - T), \quad M_{FEM}^2 = A_M(T_{CM}^* - T), \quad (2.27)$$

де введені константи

$$A_E = \frac{2\alpha_T\beta_{11} - \beta_T\gamma_{22}}{4\alpha_{11}\beta_{11} - \gamma_{22}^2}, \quad A_M = \frac{2\alpha_{11}\beta_T - \alpha_T\gamma_{22}}{4\alpha_{11}\beta_{11} - \gamma_{22}^2}. \quad (2.28)$$

Тому ми отримуємо звичайну формулу для параметрів порядку та сприйнятливості, але з перенормованими розмірним ефектом і температурою переходу магнітоелектричного зв'язку, та всі коефіцієнти. Зверніть увагу на те, що випадки FE або FM фази можна отримати з рівнянь (2.21)–(2.28) при $\gamma_{22} \rightarrow 0$.

2.6. Вплив зовнішніх полів на поляризацію та сприйнятливість

Параметр фероелектричного порядку – поляризація P_3 показаний на рис. 2.3, *a* за відсутності електричного поля ($E = 0$) та зростаючому магнітному полі H_0 (в одиницях коерцитивного поля) для позитивного коефіцієнта $\Gamma_{22}(R) > 0$ та двох значень радіуса нанодоту (криві 1 для $R/R_Q = 10$ та 2 для $R/R_Q = 3$). Температурна залежність сприйнятливості χ_E і χ_{ME} наведена на рис. 2.3, *b* та 2.3, *c*, відповідно. Температурна залежність діелектричної сприйнятливості $\delta\chi_E = (\chi_E(H) - \chi_E(0)) / \chi_E(0)$ показана на рис. 2.3, *d*.

З рис. 2.3, *a* видно, що параметр фероелектричного порядку зменшується і фазовий перехід при низькій температурі (див. злами на суцільних кривих) розмивається зі збільшенням магнітного поля. Достатньо велике магнітне поле, зумовлене МЕ-зв'язком, може викликати зникнення фероелектричної поляризації, що відбувається за умови $\alpha_1 + \gamma_{22}M_1^2 \geq 0$, тобто коли енергія зв'язку $\gamma_{22}M_1^2P_3^2$ пригнічує FE фазу, як показано для кривих 2. Додаткові розрахунки показують, що фазовий перехід у FEM фазу спостерігається при від'ємному γ_{22} . У той самий час зміна температури переходу із фероелектричної у параелектричну фазу мала.

На рис. 2.3, *b* показано, що діелектрична сприйнятливості χ_E зростає зі збільшенням H_0 , як слід очікувати при зменшенні поляризації.

З рис. 2.3, *c* випливає, що магнітоелектрична сприйнятливості має розбіжність в точці переходу між FEM- та FE-фазами у нульовому магнітному полі (див. суцільні криві). З рис. 2.3, *d* випливає, що діелектрична сприйнятливості зростає

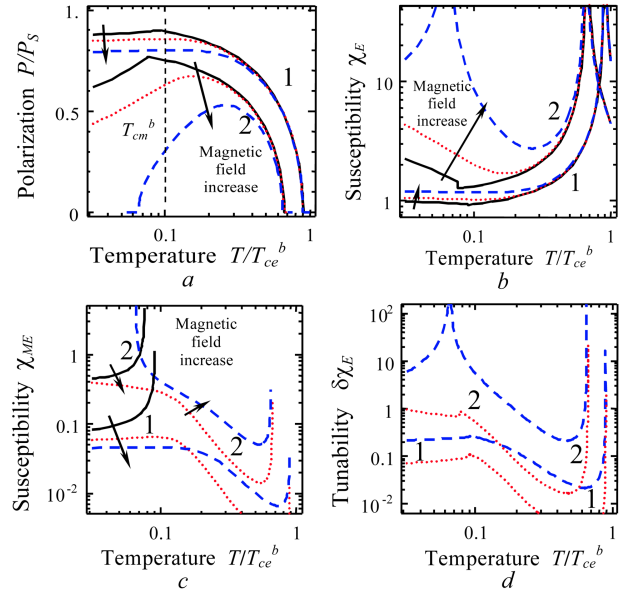


Рис. 2.3. Температурна залежність поляризації P_3 (*a*), діелектричної сприйнятливості χ_E (*b*), магнітоелектричної сприйнятливості χ_{ME} (*c*) та діелектричної підстроюваності $\delta\chi_E$ (*d*), розраховані у нульовому електричному полі для декількох значень магнітних полів: $H_0/H_C = 0, 0,3, 1$ (суцільна, точкова та пунктирна криві); відносно великого $R/R_Q = 3$ (криві 2) радіуса нанодоту. З роботи [12]

при збільшенні магнітного поля. Її гігантська величина при малих радіусах зумовлена FEM-FM переходом, викликаним МЕ зв'язком, який відбувається при позитивних значеннях γ_{22} . Вузькі піки (розбіжності) сприйнятливості при більш високих температурах пов'язані зі слабкими залежностями високотемпературних піків сприйнятливості від магнітного поля (див. рис. 2.3, *b*). Діелектрична сприйнятливості є колосальною (зростає у 10 разів і більше) поблизу фазових переходів (порівняйте з ефектом 500%, показаним у [15]). Ці ефекти відсутні в об'ємному матеріалі, що дозволяє знехтувати малими об'ємними коефіцієнтами МЕ-зв'язку.

3. Вплив деформації невідповідності на магнітоелектричний зв'язок у тонких плівках фероїків

Нещодавно Wang *et al.* [30] та Tian *et al.* [31] повідомили про значно більші значення МЕ-коефіцієнтів та спонтанної поляризації в деформованих тонких гетероепітаксціальних плівках ViFeO_3 у порівнян-

ні з об'ємним матеріалом. Подібні ефекти також зустрічаються у тонких полікристалічних плівках [18, 32].

У цій частині огляду показано, що деформація невідповідності через невідповідність кристалічної ґратки на межі поділу плівка-підкладка може значно змінити коефіцієнти МЕ-зв'язку, параметри поверхневої енергії, полярні і магнітні фазові діаграми антиферомагнітних фероелектричних плівок, що дозволяє розширювати електричні та магнітні властивості плівок, що відкриває шлях до новітніх застосувань.

3.1. Функціонал вільної енергії

Розглянемо антиферомагнітну, фероелектричну плівку, епітаксіально вирощену на товстій жорсткій підкладці. Плівка з товщиною l , яка займає область простору $-l/2 \leq z \leq l/2$, знаходиться в ідеальному електричному контакті з тонкими електродами. Для простоти ми припускаємо, що п'єзомагнітний ефект відсутній, в той час, як магнітострикція існує всередині плівки.

Відповідно до феноменологічної теорії Ландау-Гінзбурга-Девоншира вільна енергія Гіббса має вигляд:

$$\Delta G = \frac{1}{l} \int_{-l/2}^{l/2} dz g_V(z) + G_S \left(\frac{l}{2} \right) + G_S \left(-\frac{l}{2} \right), \quad (3.1)$$

де g_V та G_S – об'ємна та поверхнева густини поверхні вільної енергії плівки. Для опису фазових переходів у фероелектричних антиферомагнітних плівках, вважаємо що їх речовина складається з двох магнітних підґраток з векторами намагніченості \mathbf{M}_a і \mathbf{M}_b . Поляризація P_3 та електричне поле E_0 спрямовані вздовж полярної осі z . Вісь x вважається вісю слабкої магнітної анізотропії. При вивченні розмірних ефектів фазових переходів у тонких плівках слід враховувати залежність поляризації P_3 та намагніченості $\mathbf{M}_{a,b}$ двох підґраток від глибини z . Густина енергії Гіббса g_V , розкладена по ступенях параметрів порядку P_3 і $\mathbf{M}_{a,b}$, має вигляд [33]:

$$g_V = \left(a_1 P_3^2 + a_{11} P_3^4 + a_{111} P_3^6 + \gamma \left(\frac{dP_3}{dz} \right)^2 - Q_{ij33} \sigma_{ij} P_3^2 - \frac{A_{ij}}{2} \sigma_{ij}^2 P_3^2 - P_3 \left(E_0 + \frac{E_d}{2} \right) - \frac{s_{ijkl}}{2} \sigma_{ij} \sigma_{kl} \right) \times$$

$$\times b \left(\mathbf{M}_a^2 + \mathbf{M}_b^2 \right) + c \mathbf{M}_a \mathbf{M}_b + d \left(\mathbf{M}_a^4 + \mathbf{M}_b^4 \right) + k \mathbf{M}_a^2 \mathbf{M}_b^2 + \delta \left(\frac{d\mathbf{M}_a}{dz} \right)^2 + \delta \left(\frac{d\mathbf{M}_b}{dz} \right)^2 - (M_{a1} + M_{b1}) H_0 + b_1 (M_{a1}^2 + M_{b1}^2) + c_1 M_{a1} M_{b1} - Z_{ij11} \sigma_{ij} (M_{a1}^2 + M_{b1}^2) - W_{ij11} \sigma_{ij} M_{a1} M_{b1}. \quad (3.2)$$

Індексами 1, 2 і 3 позначені декартові координати x, y, z . Ми припускаємо, що об'ємний матеріал має кубічну симетрію в парафазі. Поляризаційна та магнітна енергії, кореляційна енергія, взаємодія з зовнішнім полем E_0 , електро- та магнітострикційна енергії, енергія пружності та енергія поля деполаризації E_d включені в рівняння (3.2). Коефіцієнти $a_1(T) = \alpha_P (T - T_C^b)$ і $b(T) = \alpha_M (T - T_N^b)$ явно залежать від температури T , тоді як всі інші коефіцієнти розкладу вважаються незалежними від температури. T_C^b та T_N^b – температури переходу Кюрі та Нееля відповідно, σ_{ij} – пружне напруження, Q_{ijkl} , Z_{ijkl} і W_{ijkl} – компоненти електро- та магнітострикційних тензорів відповідно, s_{ijkl} – компоненти тензора пружної деформації. Зауважимо, що поле розмагнічування відсутнє, якщо $M_{a,b3} = 0$. Як правило $|b| \gg |c| \gg |b_1| + |c_1|$. Для стабільності антиферомагнітної (AFM) фази у об'ємному зразку мають виконуватись нерівності $2b_1 - c_1 < 0$ і $2b_1 - c_1 > 0$.

Для випадку однодоменної ізольованої плівки з ідеальними електродами деполаризуюче поле E_d має вигляд, $E_d = 4\pi (\bar{P}_3 - P_3(z))$ де риска позначає просторове середнє по товщині плівки, тобто

$$\bar{P}_3 \equiv \int_{-l/2}^{l/2} P_3(z) dz / l.$$

Рівняння рівноваги можна отримати після варіації енергії Гіббса по напруженню σ_{ij} , $\partial G_V / \partial \sigma_{jk} = -u_{jk}$. Деформація невідповідності $u_{11} = u_{22} = u_m \neq 0$ існує на межі плівка-підкладка $z = -l/2$. Верхня поверхня вільна, тому нормальні компоненти $\sigma_{3j} = 0$ при $z = l/2$. Ненульові однорідні напруження дорівнюють

$$\sigma_{11} = \frac{u_m}{s_{1111} + s_{1122} + A_{11} P_3^2} + \frac{u_{22}^S s_{1122} - u_{11}^S (s_{1111} + A_{11} P_3^2)}{(s_{1111} + A_{11} P_3^2)^2 - s_{1122}^2},$$

$$i$$

$$\sigma_{22} = \frac{u_m}{s_{1111} + s_{1122} + A_{11}P_3^2} + \frac{u_{11}^S s_{1122} - u_{22}^S (s_{1111} + A_{11}P_3^2)}{(s_{1111} + A_{11}P_3^2)^2 - s_{1122}^2},$$

де введені об'ємні спонтанні деформації

$$u_{11}^S = Q_{1122}P_3^2 + Z_{1111} (M_{a1}^2 + M_{b1}^2) + W_{1111}M_{a1}M_{b1}$$

i

$$u_{22}^S = Q_{1122}P_3^2 + Z_{1122} (M_{a1}^2 + M_{b1}^2) + W_{1122}M_{a1}M_{b1}.$$

Цей однорідний розв'язок пружної задачі справедливий у випадку, коли товщина плівки менша від критичної товщини l_d появи дислокацій, яка, як відомо, становить десятки нм. Для товщини плівки $l > l_d$ ефективна напруга невідповідності $u_m^*(l) = u_m l_d/l$, а при $l \leq l_d$ повинно бути $u_m^*(l) \equiv u_m$ [34].

Поблизу поверхні зникає центр інверсії і приповерхневий п'єзоелектричний ефект g_{ijk}^e має бути врахований у вільній енергії поверхні [14]:

$$G_S \left(\pm \frac{l}{2} \right) = \frac{1}{l} \left(\frac{\delta}{\lambda_M} (M_a^2 + M_b^2) + \frac{\delta}{\lambda_{MA}} (M_{a1}^2 + M_{b1}^2) + \frac{\gamma}{\lambda_P} P_3^2 - g_{3jk}^e \sigma_{jk} P_3 \right) \Big|_{z=\pm \frac{l}{2}}, \quad (3.3)$$

де λ_p і λ_M , λ_{MA} – сегнетоелектричні та магнітні [34] довжини екстраполяції відповідно, при цьому $\lambda_{MA} \gg \lambda_M$, що відповідає умовам слабкої магнітної анізотропії.

3.2. Вплив деформації невідповідності на фазові діаграми

Введемо параметри феромагнітного $\mathbf{M}_F = \mathbf{M}_a + \mathbf{M}_b$ та антиферомагнітного $\mathbf{M}_A = \mathbf{M}_a - \mathbf{M}_b$, і порядку $M_a^2 = M_b^2 = M^2$, для двох еквівалентних магнітних підґраток [35]. Підставляючи напруження σ_{ij} у енергію Гіббса (3.1) і роблячи перетворення Лежандра, за допомогою прямого варіаційного методу для розв'язку рівнянь Ейлера–Лагранжа, запропонованого в роботі [36], ми отримуємо вільну енергію Гельмгольца різних фаз [33]:

$$F^{\text{DP}} [\bar{P}_3, \bar{M}, \theta] \approx \left(\alpha_P (T - T_{\text{cr}}^{\text{FE}}(l)) \bar{P}_3^2 + a_{11}^m \bar{P}_3^4 - \right.$$

$$\left. - (E_m + E_0) \bar{P}_3 + 16\tilde{d} \cdot \bar{M}^4 + 2\alpha_M (T - T_{\text{cr}}^{\text{DP}}(l)) \bar{M}^2 + 4\tilde{f}^{\text{DP}}(l) \bar{P}_3^2 \bar{M}^2 + \Delta F^{\text{DP}} [\bar{M}, \theta] \right), \quad (3.4a)$$

$$\Delta F^{\text{AFM}} = 0,$$

$$\Delta F^{\text{FM}} = -2H_0 \bar{M}, \quad (3.4b)$$

$$\Delta F^{\text{FI}} \approx (2c + 4\tilde{c}_1) \bar{M}^2 \overline{\cos \theta}^2 - 2H_0 \bar{M} \overline{\cos \theta}.$$

У виразах (3.4) символ DP позначає AFM-, FM- та мішану ферімагнітну FI-фази, відповідно.

Вирази для перенормованих коефіцієнтів у рівняннях (3.4) зведені в роботі [33]. У AFM-фазі ненульова компонента намагніченості $M_{A1}(z) \equiv 2M(z)$, у той час $M_{F1}(z) \equiv 2M(z)$ не відрізняється від нуля у FM-фазі. Враховується залежність параметрів порядку від глибини z у FI-фазі, зокрема $\mathbf{M}_F(z) = (2M(z) \cos \theta(z), 0, 0)$ і $\mathbf{M}_A(z) = (0, 2M(z) \sin \theta(z), 0)$ (див. [33]), а також $\overline{\cos \theta} \approx \left(c + 2\tilde{c}_1 + 2\tilde{f}^{\text{FM}} \bar{P}_3^2 \right)^{-1} H_0 / 2\bar{M}$ для однодомного випадку та великої екстраполяційної довжини λ_{MA} . У нульовому магнітному полі $H_0 = 0$ і куті $\theta = \pi/2$ абсолютній стабільності FI-фази відповідають осі та площини слабкої магнітної анізотропії.

Усереднена намагніченість \bar{M} залежить від поляризації \bar{P}_3 через МЕ-зв'язок \tilde{f}^{DP} таким чином:

$$\bar{M}^2 = - \left(\alpha_M (T - T_{\text{cr}}^{\text{DF}}(l)) + 2\tilde{f}^{\text{DP}} \bar{P}_3^2 \right) / 16\tilde{d}. \quad (3.5)$$

Таким чином, можуть з'явитися фазові переходи, індуквані МЕ зв'язком. У нульовому сумарному полі $E_m + E_0 = 0$ кожна з фаз (3.4) може бути або параелектричною (PE) при $P_3 = 0$ або фероелектричною (FE) при $P_3 \neq 0$. Оцінка параметрів матеріалу показує, що розмірні ефекти та деформація невідповідності суттєво перенормують коефіцієнти вільної енергії. Деформація невідповідності може значно збільшити значення коефіцієнтів квадратичного МЕ-зв'язку $\tilde{f}^{\text{AFM,FM}}(l)$ у порівнянні з об'ємними значеннями f_{\pm} .

Слід підкреслити, що параметри порядку $\bar{M} = \bar{M}(T, l, u_m)$ і $\bar{P}_3 = \bar{P}_3(T, l, u_m)$ можуть бути змінені деформацією невідповідності u_m і товщиною плівки l , що призведе до фазових переходів, зумовлених розмірами та МЕ зв'язком. Більш докладний опис можна знайти в роботі [33].

4. Лінійний магнітоелектричний зв'язок у нанофероїках, індукований флексомагнітним ефектом

4.1. Стан питання

Неоднорідні деформації і електричні поля, які можуть бути викликані зовнішніми силами, або виникати спонтанно в системах з неоднорідним розподілом поляризації (наприклад, зміною поляризацією в безпосередній близькості від поверхні), призводять до флексоелектричного зв'язку. Типовим прикладом є флексоелектричний ефект, який породжується в результаті зв'язку поляризації з градієнтом пружної деформації і градієнтом поляризації з пружною деформацією (прямий і зворотний ефект). Детальне теоретичне дослідження флексоелектричного ефекту було виконано Таганцевим [37]. Експериментальні вимірювання компонент флексоелектричного тензора в об'ємних кристалах перовськітів проводилися Ма і Cross [38–42] і Zubko та ін. [43]. Відновлення інтересу до теоретичного опису флексоелектричних явищ у різних наноструктурах починається з Catalan і співавторів [44, 45], Sharma і співавторів [46–48], Kalinin і Meunier [49]. Спонтанний прояв флексоелектричного ефекту у фероелектричних наночастинках за рахунок внутрішніх градієнтів параметра порядку був розглянутий Єлісеєвим і співавторами [50].

Флексомагнітний зв'язок набагато менш вивчений у порівнянні з флексоелектричним, опубліковано лише декілька статей на цю тему [51, 52]. Зокрема Lukashev і Sabirjanov вдалося розрахувати на основі перших принципів значення флексомагнітного коефіцієнта $1,95\mu_B \text{ \AA}$ для антиперовськіту Mn_3GaN , як зв'язок між градієнтом електричної напруги і магнітним дипольним моментом атома Mn.

Варто підкреслити, що існування тільки операції інверсії часу і/або просторової інверсії може включити флексомагнітний ефект. Для існування флексомагнітного ефекту ці операції повинні бути пов'язані між собою в групі симетрії матеріалу. Вивчення симетрії з урахуванням флексомагнітного ефекту було виконано з використанням теорії симетрії, як це було зроблено раніше для п'єземагнітного [19, 20, 53] і МЕ-ефектів [54–56].

В цьому розділі запропонований новий механізм виникнення лінійного МЕ-ефекту в мультифе-

роїках і (наведених) фероелектриках- (анти) феромагнетиках, існування якого зумовлено флексомагнітним ефектом. Оскільки феро- (анти) феромагнітні мультифероїки надзвичайно рідкісні (особливо у формі об'ємних матеріалів), запропонований механізм крім фундаментального інтересу може дати початок новим технологіям і тому міг бути дуже важливий для різних застосувань.

4.2. Лінійний флексо-магнітоелектричний зв'язок в фероелектричних-феромагнітних наносистемах

Для опису флексомагнітного зв'язку в просторово-обмежених системах в сегнетоелектриках-феромагнетиках будемо використовувати феноменологічний підхід Ландау-Гінзбурга-Девоншира [57–63], щодо поверхневої енергії, градієнтної енергії, полів деполіаризації або розмагнічування, механічного тиску, флексоелектричного і флексомагнітного ефектів. Повна вільна енергія має вигляд [64]:

$$F_V = \int_V (g_{FE} + g_{FM} + g_{elast} + g_{striction} + g_{flexo} + g_{ME}) d^3r, \quad (4.1)$$

$$F_S = \int_S d^2r \left(\frac{a_i^S}{2} P_i^2 + K_S (\mathbf{Mn})^2 \right), \quad (4.2)$$

де P_i – компонента вектора поляризації, \mathbf{M} – вектор намагніченості; \mathbf{n} – нормаль до поверхні. Константа K_S в поверхневої енергії відповідає за поверхневу магнітну анізотропію (див. [63]). Коефіцієнт a_i^S вважається позитивним. Залежність густини енергії Гіббса від параметрів порядку P і M наведено нижче.

Фероелектрична складова вільної енергії дорівнює

$$g_{FE} = \frac{a_{ij}^{(e)}(T)}{2} P_i P_j + \frac{a_{ijkl}^{(e)}}{4} P_i P_j P_k P_l + \dots + \frac{g_{ijkl}^{(e)}}{2} \frac{\partial P_i}{\partial x_j} \frac{\partial P_k}{\partial x_l} - P_i E_i, \quad (4.3)$$

де E_i – компонента електричного поля, тензор $g_{ijkl}^{(e)}$ визначає внесок в енергію градієнта поляризації і передбачається позитивним.

Феромагнітна складова енергії дорівнює

$$g_{\text{FM}} = \left(\frac{a_{ij}^{(m)}(T)}{2} M_i M_j + K (\mathbf{M}\mathbf{b})^2 + \frac{g_{ijkl}^{(m)}}{2} \frac{\partial M_i}{\partial x_j} \frac{\partial M_k}{\partial x_l} - \mathbf{HM} \right), \quad (4.4)$$

де K – константа одноосної анізотропії, \mathbf{b} – одиничний вектор, спрямований уздовж осі магнітної анізотропії, \mathbf{H} – вектор магнітного поля. Тензор $g_{ijkl}^{(m)}$, який іноді називають “неоднорідною обмінною взаємодією”, визначає внесок градієнта намагніченості у вільну енергію.

Пружна складова вільної енергії:

$$g_{\text{elast}} = \frac{c_{ijkl}}{2} u_{ij} u_{kl}, \quad (4.5)$$

де u_{ij} – тензор деформацій, c_{ijkl} – тензор модулів пружності.

П’єзоелектричні, п’єзомагнітні, електро- і магнітострикційні складові:

$$g_{\text{striction}} = -d_{ijk}^{(e)} P_i u_{jk} - d_{ijk}^{(m)} M_i u_{jk} - q_{ijkl}^{(e)} u_{ij} P_k P_l - q_{ijkl}^{(m)} u_{ij} M_k M_l, \quad (4.6)$$

де $d_{ijk}^{(e)}$ і $d_{ijk}^{(m)}$ – компоненти тензорів п’єзоелектричних і п’єзомагнітних ефектів відповідно; $q_{ijkl}^{(e)}$ і $q_{ijkl}^{(m)}$ – компоненти тензорів об’ємного електро- і магнітострикційного ефектів.

Внесок в енергію флексомагнітного і флексоелектричного зв’язку дорівнює:

$$g_{\text{flexo}} = \frac{Q_{ijkl}^{(m)}}{2} \left(\frac{\partial u_{ij}}{\partial x_k} M_l - u_{ij} \frac{\partial M_l}{\partial x_k} \right) + \frac{Q_{ijkl}^{(e)}}{2} \left(\frac{\partial u_{ij}}{\partial x_k} P_l - u_{ij} \frac{\partial P_l}{\partial x_k} \right), \quad (4.7)$$

де $Q_{ijkl}^{(m)}$ і $Q_{ijkl}^{(e)}$ – тензори флексомагнітного і флексоелектричного зв’язку відповідно. Відзначимо, що флексоелектричний ефект не буде спостерігатися в парамагнітній фазі, але існує для всіх типів симетрії.

Внесок магнітоелектричного зв’язку у вираз вільної енергії має вигляд

$$g_{\text{ME}} = f_{ij} M_i P_j + w_{ijk} M_i P_j P_k + \dots \quad (4.8)$$

У вираз (4.8) включений білінійний член $f_{ij} M_i P_j$, який існує для 58 об’ємних магнітних класів і майже для всіх поверхневих магнітних класів, властивих наносистемам. Квадратичні члени $\sim M_i M_j P_k$ і $\sim M_i M_j P_k P_l$, як правило, малі в порівнянні з білінійним членом.

З метою вивчення впливу флексоелектрики і флексомагнетизму на магнітоелектрику, нехтуємо полями деполяризації і розмагнічування (наприклад, розглядаємо витягнуті частинки, у яких намагніченість і поляризація спрямовані вздовж однієї осі).

Для того щоб продемонструвати вплив деформації, розглянемо випадок механічно вільної системи, тобто, коли граничні умови $\sigma_{ij} n_i|_S = 0$. Припустимо також, що в наносистемах з характерним розміром 10 нм, поле механічних напружень подібне до поверхневого, тобто його можна вважати рівним нулю всюди. Тому можна легко визначити поверхневий натяг в явному вигляді. Підставляючи рішення для тензора деформації у вільну енергію (4.1) і використовуючи перетворення Лежандра, отримуємо нові члени МЕ-енергії і ФМЕ-енергії [64]:

$$g_{\text{ME}} = \left(f_{ij} + s_{wvqs} d_{jwv}^{(e)} d_{isq}^{(m)} \right) M_i P_j + \left(w_{ijk} + s_{wvqs} d_{iww}^{(m)} q_{sqjk}^{(e)} \right) M_i P_j P_k, \quad (4.9a)$$

$$g_{\text{FME}} = s_{ijqs} Q_{ijkl}^{(m)} Q_{qsnp}^{(e)} \frac{\partial M_k}{\partial x_l} \frac{\partial P_n}{\partial x_p} + s_{ijqs} Q_{ijkl}^{(m)} d_{nsq}^{(e)} P_n \frac{\partial M_l}{\partial x_k} + s_{ijqs} Q_{ijkl}^{(e)} d_{nsq}^{(m)} M_n \frac{\partial P_l}{\partial x_k} + s_{ijqs} Q_{ijkl}^{(m)} q_{qsnp}^{(e)} P_n P_p \frac{\partial M_k}{\partial x_l} + s_{ijqs} Q_{ijkl}^{(m)} q_{qsnp}^{(e)} P_n \frac{\partial P_p}{\partial x_l} M_k + s_{ijqs} Q_{ijkl}^{(m)} Q_{qsnp}^{(e)} \frac{\partial P_n}{\partial x_p} M_k M_l + s_{ijqs} Q_{ijkl}^{(e)} q_{qsnp}^{(m)} P_n M_k \frac{\partial M_l}{\partial x_p}. \quad (4.9b)$$

Слід звернути увагу на те, що флексомагнітний член в рівнянні (4.9b) відсутній у початкової вільної енергії (3.1). Найбільш важливим членом є лінійний флексо-магнітоелектричний член,

$$g_{\text{FME}}^S = s_{ijqs} Q_{ijkl}^{(m)} Q_{qsnp}^{(e)} \frac{\partial M_k}{\partial x_l} \frac{\partial P_n}{\partial x_p} +$$

Таблиця 4.1. Феромагнетики–сегнетоелектрики з флексомагнітним ефектом – мультифероїки I-го типу [64]

Точкова група	Магнітна група симетрії	Число нетривіальних компонент тензора *				
		Флексомагнітний	Лінійний флексомагнітоелектричний	Лінійний магнітоелектричний	П'єзомагнітний	П'єзоелектричний
1	1	54	54	9	18	18
2	2	28	28	5	8	8
	2'	26	26	4	10	
<i>m</i>	<i>m</i>	26	26	4	8	10
	<i>m'</i>	28	28	5	10	
<i>mm2</i>	<i>m'm'2</i>	15	15	3	5	5
	<i>mm'2'</i>	13	13	2	3	
4	4	14	14	2	4	4
<i>4mm</i>	<i>4m'm'</i>	8	8	2	3	3
3	3	18	18	2	6	6
<i>3m</i>	<i>3m'</i>	11	11	1	2	4
6	6	12	12	2	4	4
<i>6mm</i>	<i>6m'm'</i>	7	7	2	3	3

* Тут перераховано число елементів, відмінних від нуля.

$$+ s_{ijqs} Q_{ijkl}^{(m)} d_{nsq}^{(e)} P_n \frac{\partial M_l}{\partial x_k} + s_{ijqs} Q_{ijkl}^{(e)} d_{nsq}^{(m)} M_n \frac{\partial P_l}{\partial x_k},$$

який існує у відсутності зовнішніх чинників, зокрема магнітних, електричних і пружних полів через існування спонтанних градієнтів намагніченості і поляризації. Лінійний флексомагнітоелектричний зв'язок, не пов'язаний з п'єзоелектом, дорівнює [64]:

$$Q_{klpn}^{FME} \equiv s_{ijqs} Q_{ijkl}^{(m)} Q_{qsnp}^{(e)}, \quad (4.10)$$

і пропорційний добутку флексоелектричного ($Q_{ijkl}^{(e)}$) і флексомагнітного ($Q_{ijkl}^{(m)}$) тензорів, значення яких можуть бути визначені експериментально [39, 42, 44], або обчислені з перших принципів [52], член g_{FME}^S , і лінійні по намагніченості члени $\sim Q_{ijkl}^{(m)} P_n P_p \frac{\partial M_k}{\partial x_l}$ і $\sim Q_{ijkl}^{(m)} P_n \frac{\partial P_p}{\partial x_l} M_k$, існують в матеріалах з ненульовим флексомагнітним тензором $Q_{ijkl}^{(m)}$. Ці члени відповідають за появу неоднорідних поляризації і намагніченості в просторово неоднорідних феромагнетиках. Члени пропорційні намагніченості і її градієнту, $P_n M_k \frac{\partial M_l}{\partial x_p}$ і $\frac{\partial P_n}{\partial x_p} M_k M_l$, присутні в матеріалах з довільною симетрією, оскільки флексоелектричний тензор $Q_{ijkl}^{(e)}$ і тензор магнітострикції

$q_{ijnp}^{(m)}$ мають ненульові компоненти для довільної симетрії.

У табл. 4.1 перераховані групи симетрії фероелектриків–феромагнетиків, які мають не нульовий флексомагнітний ефект ($Q_{ijkl}^{(m)} \neq 0$). Слід звернути увагу на те, що всі 13 феромагнітних-фероелектричних груп з даної таблиці можуть бути поверхневими.

Всі групи фероелектриків–феромагнетиків, перераховані в табл. 4.1, є лінійними флексомагнітоелектриками, магнітоелектриками, п'єзомагнетиками і п'єзоелектриками ($d_{ijk}^{(e)} \neq 0$ і $d_{ijk}^{(m)} \neq 0$) і в об'ємі і поблизу поверхні.

Відзначимо, що число відмінних від нуля компонент тензора завжди вище (в кілька разів), ніж число нетривіальних компонент.

Флексомагнітний і флексоелектричний ефекти призводять до зміни градієнтних членів у виразах (4.8) і (4.9) тобто:

$$\begin{aligned} \tilde{g}_{klpn}^{(m)} &= g_{klpn}^{(m)} - Q_{ijkl}^{(m)} s_{ijsq} Q_{sqpn}^{(m)}, \\ \tilde{g}_{klpn}^{(e)} &= g_{klpn}^{(e)} - Q_{ijkl}^{(e)} s_{ijsq} Q_{sqpn}^{(e)}. \end{aligned} \quad (4.11a)$$

П'єзомагнітний і п'єзоелектричний зв'язок призводить до перенормування коефіцієнтів розкладу в

ряд у формулах (4.8) і (3.9):

$$\begin{aligned} \tilde{a}_{ij}^{(m)} &= a_{ij}^{(m)} - \frac{1}{2} d_{ilp}^{(m)} s_{lpkm} d_{jkm}^{(m)}, \\ \tilde{a}_{ij}^{(e)} &= a_{ij}^{(e)} - \frac{1}{2} d_{ilp}^{(e)} s_{lpkm} d_{jkm}^{(e)}. \end{aligned} \quad (4.11b)$$

Для вивчення лінійного ФМЕ-зв'язку у фероелектриках-феромагнетиках розглянемо модель одновимірного розподілу однокомпонентної поляризації і намагніченості всередині ультратонкої нанотрубки з внутрішнім радіусом R_i і зовнішнім радіусом R_o . Товщина трубки $h = R_o - R_i$ дуже мала в порівнянні з середнім радіусом трубки $R = 0,5(R_o + R_i)$ (рис. 4.1, а).

Ця проста модель дозволяє провести аналітичні розрахунки за середніми властивостями, які визначаються звичайними експериментальними методами. Для демонстрації цього для тонких трубок ($h \ll R$) оцінимо середнє значення градієнтів:

$$\begin{aligned} \frac{\partial P}{\partial x} \frac{\partial M}{\partial x} &\approx \frac{1}{h} \int_{R_i}^{R_o} \frac{\partial P(x)}{\partial x} \frac{\partial M(x)}{\partial x} dx \sim \\ &\sim \frac{2r_e r_m \overline{MP}}{(r_e + r_m)(r_e + \Lambda_e)(r_m + \Lambda_m) h}, \end{aligned} \quad (4.12)$$

де електрична і магнітна кореляційна довжини вводяться як $r_e(T) = \sqrt{\tilde{g}^{(e)}/|a_1^{(e)}(T)|}$ і $r_m = \sqrt{\tilde{g}^{(m)}/|K|}$; а $\Lambda_e = \tilde{g}^{(e)}/a^S$ і $\Lambda_m = \tilde{g}^{(m)}/K_S$ є електричною і магнітною довжинами екстраполяції, відповідно. Для фероелектриків екстраполяційна довжина, розрахована з перших принципів, $\Lambda_e^e \sim 1$ нм [65]. З урахуванням того, що екстраполяційна довжина пропорційна градієнтному коефіцієнту, її перенормування через флексоэффект теж повинно бути прийняти до уваги [64].

Як впливає з (4.12), лінійний флексомагнітоелектричний зв'язок, викликаний впливом поверхні, дає початок додатковій залежності від розміру лінійного МЕ-ефекту у нанорозмірних мультифероїках. Флексомагнітоелектричний зв'язок впливає на розподіл намагніченості і поляризації (див. рис. 4.1, б і 4.1, в).

Використовуючи усереднені вирази (4.12), енергія лінійного флексомагнітоелектричного зв'язку, притаманна наносистемам, має вигляд [64]:

$$\overline{g_{\text{FME}}^S} = \frac{1}{V} \int g_{\text{FME}}^S d^3r \approx$$

$$\begin{aligned} &\approx s_u \left(\frac{2r_e r_m Q^{(m)} Q^{(e)}}{(r_e + r_m)(r_e + \Lambda_e)(r_m + \Lambda_m)} + \right. \\ &\left. + \frac{r_m Q^{(m)} d^{(e)}}{(r_m + \Lambda_m)} + \frac{r_e Q^{(e)} d^{(m)}}{(r_e + \Lambda_e)} \right) \frac{\overline{MP}}{h}. \end{aligned} \quad (4.13)$$

У формулі (4.13) не вказані відповідні тензорні індекси в тензорах податливості, флексоэффекту, п'єзомагнетизму і п'єзоелектрики для спрощення розуміння. Як видно з рівняння (4.13) і рис. 4.2, а, флексомагнітоелектричний зв'язок досить сильно

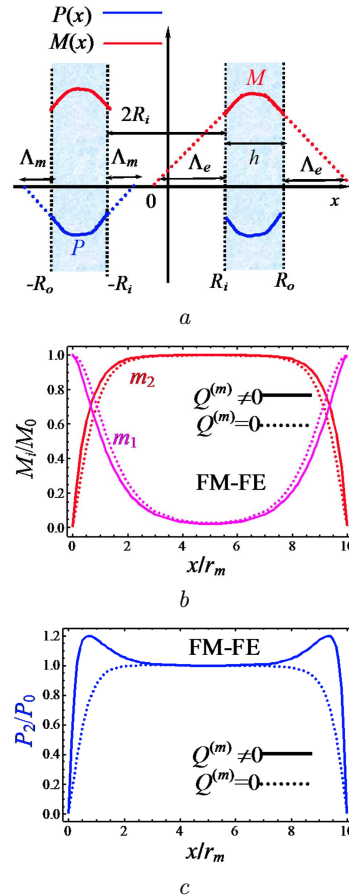


Рис. 4.1. Графік одновимірних розподілів поляризації і намагніченості (суцільні криві) в нанотрубі (а): Λ_e і Λ_m відповідні довжини екстраполяції, геометричний сенс яких – відстань на осі X , обмежене дотичними в точках $x = \pm R_{i,o}$. Спонтанна намагніченість $M_{1,2}(x)$ (б), поляризація $P_2(x)$ (в) в нанотрубі феромагнетик – сегнетоелектрик. Суцільна крива – $P_2(x)$ отримана для випадку, коли флексомагнітний ефект існує $Q^{(m)} \neq 0$. Пунктирна крива – $P_1(x)$ отримана для випадку без флексомагнітного ефекту $Q^{(m)} = 0$. Екстраполяційні довжини Λ_e і Λ_m дорівнюють нулю. З роботи [64]

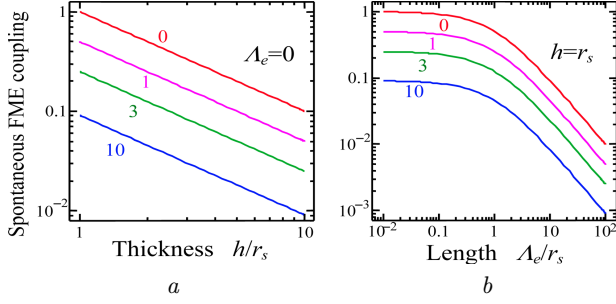


Рис. 4.2. Відносні коефіцієнти флексомагнітоелектричного ефекту $\frac{g_{\text{FME}}^S}{Q^{(m)}_{su}Q^{(e)}}$ в залежності від товщини нанотрубки h (а) і екстраполяційної довжини намагніченості Λ_m (б). Характерна довжина $r_s = \frac{2r_e r_m}{(r_e + r_m)}$. Різні криві відповідають різним значенням $\Lambda_m/r_m = 0, 1, 3, \text{ і } 10$ (відзначені на кривих). Інші параметри: $d^{(e)} = 0, d^{(m)} = 0, \Lambda_e/r_e = 0$ (а) і $h = r_s$ (б). З роботи [64]

залежить від розмірів системи, а саме, його величина обернено пропорційна товщині трубки h . Видно, що зв'язок зменшується із зменшенням екстраполяційних довжин Λ_m і Λ_e , оскільки як градієнти параметрів порядку зменшуються із зростанням $\Lambda_{e,m}$. Чим більше $\Lambda_{e,m}$, тим менше буде лінійний флексомагнітоелектричний зв'язок.

Були введені і використані в числових моделюваннях такі безрозмірні параметри:

$$\xi = \frac{Q_{44}^{(e)} Q_{44}^{(m)}}{c_{44}} \frac{M_0 P_0}{g^{(m)}}, \quad f = \frac{Q_{44}^{(e)} q_{44}^{(m)}}{c_{44}} \frac{P_0}{K r_m}, \quad (4.14)$$

$$G_{em} \equiv \frac{|a_1^{(e)}(T)| P_0^2}{K \cdot M_0^2}, \quad P_0 = \sqrt{\frac{|a_1^{(e)}(T)|}{a_{11}^{(e)}}}.$$

Для феромагнітних об'ємних матеріалів M_0 – спонтанна намагніченість, P_0 – температурно-залежна спонтанна поляризація об'ємного матеріалу при $a_1^{(e)}(T) < 0$ (власний фероелектрик), в той час, як це позначає деяку характерну поляризацію для матеріалів при $a_1^{(e)}(T) > 0$ (невласний фероелектрик). Параметр ξ – безрозмірний лінійний коефіцієнт флексомагнітоелектричного зв'язку, пропорційний $Q_{44}^{(e)} Q_{44}^{(m)}$, f – безрозмірний нелінійний коефіцієнт флексомагнітоелектричного зв'язку, пропорційний $Q_{44}^{(e)} q_{44}^{(m)}$, G_{em} – відношення енергій поляризації до намагніченості. При температурах, далеких від об'ємного фероелектричного переходу, і далеких від магнітних переходів (Кюрі або Нееля) $\xi \sim (10^{-6} - 10^{-1})$, $f \sim (10^{-6} - 10^{-2})$,

$G_{em} \sim (0,1-10)$, $P_0 \sim (0,1-1)$ Кл/м² для невластного фероелектрика, та $\sim 0,01-0,1$ Кл/м² для власного сегнетоелектрика. Електричні і магнітні кореляційні довжини:

$$r_e(T) = \sqrt{\tilde{g}^{(e)} / |a_1^{(e)}(T)|}, \quad r_m(T) = \sqrt{\tilde{g}^{(m)} / |K(T)|}. \quad (4.15)$$

Довжини змінюються в діапазонах, $r_e(T) \sim 0,5-5$ нм і $r_m(T) \sim 1-10$ нм, відповідно. Так, значення, використані в чисельному моделюванні, були вибрані відповідно до оцінок параметрів (4.15).

Варто підкреслити, що лінійна флексомагнітоелектрична енергія, описана виразом (4.13), може з'явитися в об'ємних неоднорідних системах з відмінним від нуля флексомагнітним ефектом, індукованим зовнішнім впливом.

4.3. Лінійний флексомагнітоелектричний зв'язок в нанорозмірних антиферомагнетиках–фероелектриках

Нижче розглянемо фероелектрики – антиферомагнетики з двома підґратками a й b . Антиферомагнітний параметр порядку $\mathbf{L} = (\mathbf{M}^{(a)} - \mathbf{M}^{(b)})/2$ перетворюється як псевдовектор щодо операцій симетрії кожної підґратки, і змінює знак при перетворенні $a \leftrightarrow b$. Як відомо [66], знак п'єзомагнітного ефекту визначається за знаком \mathbf{L} . Це означає, що ненульові компоненти п'єзомагнітного тензора $d_{ijk}^{(m)}$ визначатимуть внесок у вільну енергію $d_{ijk}^{(m)} L_i u_{jk}$ або $\tilde{d}_{ijk}^{(m)} H_i u_{jk}$. Внески від лінійного магнітоелектричного ефекту можна записати у вигляді $Q_{ijkl}^{(m)} \frac{\partial u_{ij}}{\partial x_k} L_l$ або $\tilde{Q}_{ijkl}^{(m)} \frac{\partial u_{ij}}{\partial x_k} H_l$, і вони лінійні по \mathbf{L} .

Оскільки магнітне поле \mathbf{H} і електричне поле \mathbf{E} вважаються відсутніми надалі, феромагнітний параметр порядку $\mathbf{M} = (\mathbf{M}^{(a)} + \mathbf{M}^{(b)})/2$ також відсутній, і вільна енергія просторово-обмеженого антиферомагнетика має вигляд [64]:

$$F_V = \int_V (g_{\text{FE}} + g_{\text{AFM}} + g_{\text{elast}} + g_{\text{striction}} + g_{\text{flexo}}) d^3r, \quad (4.16a)$$

$$F_S = \int_S d^2r \left(\frac{a_i^S}{2} P_i^2 + (2K_S - \tilde{K}_S) (\mathbf{L}\mathbf{n})^2 \right), \quad (4.16b)$$

\mathbf{n} – нормаль до поверхні, K_S – поверхнева внутрішньограткова анізотропія, \tilde{K}_S – поверхнева міжграткова анізотропія [67, 68], фероелектричний внесок g_{FE} виражається формулою (4.8) при $\mathbf{E} = 0$. Антиферромагнітний внесок у вільну енергію:

$$g_{AFM} = -J \cdot \mathbf{L}^2 + (2K - \tilde{K}) L_3^2 + \left(g_{ijkl}^{(m)} - \tilde{g}_{ijkl}^{(m)} \right) \frac{\partial L_i}{\partial x_j} \frac{\partial L_k}{\partial x_l}, \quad (4.17)$$

$g_{ijkl}^{(m)}$ – компоненти тензора внутрішньограткового неоднорідного обміну, $\tilde{g}_{ijkl}^{(m)}$ – компоненти тензора міжграткового неоднорідного обміну, K – внутрішньограткова об'ємна анізотропія, \tilde{K}_S – міжграткова об'ємна анізотропія, J – внутрішньограткова константа обмінної взаємодії. Умова $J > 0$ є необхідною для антиферромагнітного стану, причому рівність $\mathbf{M}^{(a)} = -\mathbf{M}^{(b)}$ справедлива у нульових і малих магнітних полях.

Пружний внесок у вільну енергію g_{elast} виражається формулою (4.10). П'єзоелектричний, п'єзомагнітний, електро- і магнітострикційний внески мають вигляд:

$$g_{striction} = \left(-d_{ijk}^{(e)} P_i u_{jk} - d_{ijk}^{(m)} L_i u_{jk} - q_{ijkl}^{(e)} u_{ij} P_k P_l - \left(2q_{ijkl}^{(m)} - \tilde{q}_{ijkl}^{(m)} \right) u_{ij} L_k L_l \right), \quad (4.18)$$

$q_{ijkl}^{(m)}$ – компоненти тензора електрострикції підґраток, $\tilde{q}_{ijkl}^{(m)}$ – компоненти тензора міжграткової об'ємної електрострикції. Флексомагнітна і флексоелектрична енергії мають вигляд:

$$g_{flexo} = \frac{Q_{ijkl}^{(m)}}{2} \left(\frac{\partial u_{ij}}{\partial x_k} L_l - u_{ij} \frac{\partial L_l}{\partial x_k} \right) + \frac{Q_{ijkl}^{(e)}}{2} \left(\frac{\partial u_{ij}}{\partial x_k} P_l - u_{ij} \frac{\partial P_l}{\partial x_k} \right). \quad (4.19)$$

На відміну від вільної енергії фероелектриків–ферромагнетиків, розглянутої в попередньому розділі, нижче розглядаються фероелектрики–ферромагнетики певної симетрії. Вважаємо, що біля поверхні група симетрії поверхні $4m'm'$ при високій температурі, що відповідає $m'3m'$ об'ємної групі симетрії і дозволяє існувати і флексомагнітному і лінійному МЕ-зв'язку. Розглянемо випадок, коли одна з компонент фероелектричної поляризації

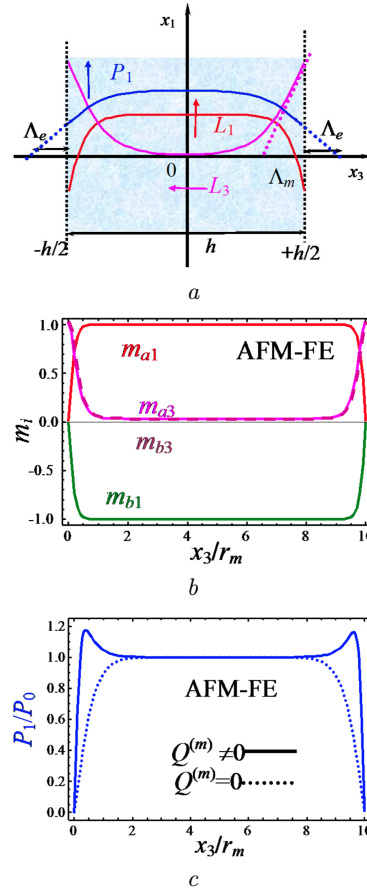


Рис. 4.3. Одновимірний розподіл антиферромагнітного параметра порядку L і поляризації P всередині півки (а). Неоднорідні розподіли нормованої намагніченості підґраток $m_{a1,3}(x_3) = M_{a1,3}(x_3)/M_0$, $m_{b1,3}(x_3) = M_{b1,3}(x_3)/M_0$ (b), і поляризації $P_1(x)$ в антиферромагнітній-сегнетоелектричній півки (c). Компоненти антинамагніченості $L_1 = M_0(m_{a1} - m_{b1})/2$, $L_3 = M_0(m_{a3} - m_{b3})/2$. Суцільна крива $P_1(x)$ отримана для випадку, коли флексомагнітний ефект не дорівнює нулю $Q(m) \neq 0$. Пунктирна крива $P_1(x)$ отримана для випадку без флексомагнітного ефекту $Q(m) = 0$. Λ_e і Λ_m – екстраполяційні довжини. Безрозмірні параметри: $\xi = 0, -0,2$ (пунктирні і суцільні лінії відповідно), $f = 0,01$, $f = 0,01$, $G_{em} = 0,5$, $r_e/r_m = 0,5$, $a_1^{(e)}(T) < 0$. Екстраполяційна довжина дорівнює нулю. З роботи [64]

P_1 , два компонента вектора антиферромагнітного параметра порядку $L_{1,3}$ і вісь магнітної анізотропії спрямовані вздовж однієї осі z (рис. 4.3, a).

Нижче розглянемо ультратонкі антиферромагнітні-фероелектричні півки на такій підкладці, що деформація невідповідності півки–підкладка нехтовно мала. У цьому випадку $u_{11} = u_{22} = u_{33} =$

= 0 і $\sigma_{13} = 0$, $\sigma_{23} = 0$, $\sigma_{33} = 0$, тобто

$$u_{33} = \frac{1}{c_{11}} \left(q_{12}^{(e)} P_1^2 + d_{33}^{(m)} L_3 + \left(2q_{11}^{(m)} - \tilde{q}_{11}^{(m)} \right) L_3^2 + Q_{11}^{(m)} \frac{\partial L_3}{\partial x_3} \right), \quad (4.20a)$$

$$u_{13} = \frac{1}{c_{44}} \left(d_{15}^{(e)} P_1 + Q_{44}^{(e)} \frac{\partial P_1}{\partial x_3} + d_{15}^{(m)} L_1 + \left(2q_{44}^{(m)} - \tilde{q}_{44}^{(m)} \right) L_1 L_3 + Q_{44}^{(m)} \frac{\partial L_1}{\partial x_3} \right). \quad (4.20b)$$

Підстановка напружень (4.20) у вільну енергію і перетворення Лежандра призводять до такого виразу для вільної енергії:

$$\tilde{F} = \int_V \left(\tilde{g}_{FE} + \tilde{g}_{AFM} + \tilde{g}_{ME} + \tilde{g}_{FME} \right) d^3r + \int_S d^2r \left(\frac{a_i^S}{2} P_i^2 + \left(2K_S - \tilde{K}_S \right) (\mathbf{nL})^2 \right). \quad (4.21)$$

Фероелектрична складова вільної енергії набуває такого вигляду:

$$\tilde{g}_{FE} = \frac{1}{2} \left(a_1^{(e)} - \frac{(d_{15}^{(e)})^2}{c_{44}} \right) P_1^2 + \left(\frac{a_{11}^{(e)}}{4} - \frac{(q_{12}^{(e)})^2}{2c_{11}} \right) P_1^4 + \dots + \left(\frac{g_{44}^{(e)}}{2} - \frac{(Q_{44}^{(e)})^2}{2c_{44}} \right) \left(\frac{\partial P_1}{\partial x_3} \right)^2. \quad (4.22)$$

Для симетрії $4m'm'$ антиферомагнітний внесок у вільну енергію набуває такого вигляду:

$$\begin{aligned} \tilde{g}_{AFM} = & \left(-J(L_1^2 + L_3^2) + \left(2K - \tilde{K} - \frac{(d_{33}^{(m)})^2}{2c_{11}} \right) L_3^2 - \right. \\ & \left. - \frac{(2q_{44}^{(m)} - \tilde{q}_{44}^{(m)}) Q_{44}^{(m)}}{c_{44}} L_1 L_3 - \frac{d_{33}^{(m)} Q_{11}^{(m)}}{c_{11}} \times \right. \\ & \left. \times L_3 \left(\frac{\partial L_3}{\partial x_3} \right) + \left(g_{44}^{(m)} - \tilde{g}_{44}^{(m)} - \frac{(Q_{44}^{(m)})^2}{2c_{44}} \right) \left(\frac{\partial L_1}{\partial x_3} \right)^2 + \right. \\ & \left. + \left(g_{11}^{(m)} - \tilde{g}_{11}^{(m)} - \frac{(Q_{11}^{(m)})^2}{2c_{11}} \right) \left(\frac{\partial L_3}{\partial x_3} \right)^2 - \right. \\ & \left. - \frac{d_{15}^{(m)} Q_{44}^{(m)}}{c_{44}} L_1 \frac{\partial L_1}{\partial x_3} \right). \end{aligned} \quad (4.23)$$

Внесок МЕ-зв'язку в вільну енергію:

$$\begin{aligned} \tilde{g}_{ME} = & - \frac{d_{15}^{(e)} d_{15}^{(m)}}{c_{44}} P_1 L_1 - \frac{q_{12}^{(e)} d_{33}^{(m)}}{c_{11}} P_1^2 L_3 - \\ & - \frac{(2q_{44}^{(m)} - \tilde{q}_{44}^{(m)}) d_{15}^{(e)}}{c_{44}} P_1 L_1 L_3 - \\ & - \frac{q_{12}^{(e)} (2q_{11}^{(m)} - \tilde{q}_{11}^{(m)})}{c_{11}} P_1^2 L_3^2, \end{aligned} \quad (4.24a)$$

містить новий член, пов'язаний з флексомагнітоелектричним зв'язком:

$$\begin{aligned} \tilde{g}_{FME} = & \frac{1}{c_{44}} \left(-Q_{44}^{(e)} Q_{44}^{(m)} \frac{\partial L_1}{\partial x_3} \frac{\partial P_1}{\partial x_3} - Q_{44}^{(e)} d_{15}^{(m)} L_1 \frac{\partial P_1}{\partial x_3} - \right. \\ & \left. - d_{15}^{(e)} Q_{44}^{(m)} \frac{\partial L_1}{\partial x_3} P_1 + Q_{44}^{(e)} \left(\tilde{q}_{44}^{(m)} - 2q_{44}^{(m)} \right) \left(\frac{\partial P_1}{\partial x_3} \right) L_1 L_3 - \right. \\ & \left. - \frac{q_{12}^{(e)} Q_{11}^{(m)}}{c_{11}} P_1^2 \frac{\partial L_3}{\partial x_3} \right). \end{aligned} \quad (4.24b)$$

Звернемо увагу на те, що нові лінійні і нелінійні члени у виразі (4.24b) можуть з'являтися в фероелектриках – антиферомагнетиках із зростанням градієнта поляризації \mathbf{P} і/або параметра антиферомагнітного порядку \mathbf{L} . Флексомагнітоелектричний зв'язок впливає на просторовий розподіл параметра порядку як показано на рис. 4.3, *b* і 4.3, *c*. Зокрема, виражені максимуми з'являються на графіку розподілу поляризації на ділянках, де існує градієнт \mathbf{L} , тобто поблизу поверхні півки, де L_1 і L_3 змінюють своє значення через поворот вектора \mathbf{L}

Для тонких півок з товщиною h ми розраховували [64] середнє значення:

$$\begin{aligned} \overline{\left(\frac{\partial P_1}{\partial x} \right) \left(\frac{\partial L_1}{\partial x} \right)} &= \frac{1}{h} \int_{-h/2}^{-h/2} \frac{\partial P_1(x)}{\partial x} \frac{\partial L_1(x)}{\partial x} dx \approx \\ &\approx \frac{2r_e r_m \overline{P_1 L_1}}{(r_e + r_m)(r_e + \Lambda_e)(r_m + \Lambda_m) h}, \end{aligned} \quad (4.25a)$$

$$\begin{aligned} \overline{\left(\frac{\partial P_1}{\partial x} \right) L_1 L_3} &= \frac{1}{h} \int_{-h/2}^{-h/2} \frac{\partial P_1(x)}{\partial x} L_1(x) L_3(x) dx \approx \\ &\approx \frac{r_e \overline{P_1 L_1 L_3}}{(r_e + \Lambda_e) h}. \end{aligned} \quad (4.25b)$$

Використовуючи середні значення (4.25), спонтанний лінійний флексомагнітоелектричний зв'язок призводить до додаткової енергії у наносистемах:

$$\begin{aligned} \overline{g_{\text{FME}}^S} &= \frac{1}{V} \int_V g_{\text{FME}}^S d^3r \sim \\ &\sim \frac{1}{hc_{44}} \left(\frac{-2r_e r_m \overline{P_1 L_1} Q_{44}^{(e)} Q_{44}^{(m)}}{(r_e + r_m)(r_e + \Lambda_e)(r_m + \Lambda_m)} - \right. \\ &- Q_{44}^{(e)} d_{15}^{(m)} \frac{r_e \overline{P_1 L_1}}{(r_e + \Lambda_e)} - Q_{44}^{(e)} d_{15}^{(m)} \frac{r_m \overline{P_1 L_1}}{(r_m + \Lambda_m)} + \\ &\left. + Q_{44}^{(e)} \left(\tilde{q}_{44}^{(m)} - 2q_{44}^{(m)} \right) \frac{r_e \overline{P_1 L_1 L_3}}{(r_e + \Lambda_e)} \right). \end{aligned} \quad (4.26)$$

Як видно з рівняння (4.26), флексомагнітоелектрична енергія сильно залежить від товщини, її величина обернено пропорційна товщині плівки h . Видно, що вплив флексомагнітоелектричного ефекту зменшується зі збільшенням товщини, або із збільшенням екстраполяційної довжини.

Для того щоб узагальнити наведені результати для іншої симетрії, також, як і для просторово-обмежених об'ємних антиферомагнетиків-фероелектриків, були знайдені всі класи антиферомагнетиків-сегнетоелектриків, які мають $Q_{ijkl}^{(m)} \neq 0$ [64].

4.4. Вплив флексомагнітоелектричного ефекту на сприйнятливість

Припускаємо, що зовнішні магнітне поле \mathbf{H} і електричне поле \mathbf{E} діють прикладені до системи, і розглянемо тонку антифероелектричну плівку симетрії $4m'm'$ в тій самій геометрії, як показано на рис. 4.4, a (вісь магнітної анізотропії осі збігається з віссю x_3).

Запишемо вирази для феромагнітного і антиферомагнітного параметрів порядку в такому вигляді: $\mathbf{M} = (\mathbf{M}^{(a)} + \mathbf{M}^{(b)})/2$ і $\mathbf{L} = (\mathbf{M}^{(a)} - \mathbf{M}^{(b)})/2$. Використовуючи розв'язки лінійних задач теорії пружності, можна виключити нетривіальні компоненти деформації за допомогою перетворення Лежандра із функціоналу вільної енергії і отримати такий вираз для перенормованої вільної енергії [64]:

$$\tilde{F}_V = \int_V (\tilde{g}_{\text{FE}} + \tilde{g}_{\text{AFM}} + \tilde{g}_{\text{ME}} + \tilde{g}_{\text{FME}}) d^3r, \quad (4.27a)$$

$$\begin{aligned} \tilde{F}_S &= \int_S d^2r \left(\frac{a_i^S}{2} P_i^2 + (2K_S + \tilde{K}_S) (\mathbf{M}\mathbf{n})^2 + \right. \\ &\left. + (2K_S - \tilde{K}_S) (\mathbf{nL})^2 \right), \end{aligned} \quad (4.27b)$$

де фероелектрична складова має вигляд

$$\begin{aligned} \tilde{g}_{\text{FE}} &= \frac{a_1^{(e)}(T)}{2} P_1^2 + \left(\frac{a_{11}^{(e)}}{4} - \frac{(q_{12}^{(e)})^2}{2c_{11}} \right) P_1^4 + \dots + \\ &+ \left(\frac{g_{44}^{(e)}}{2} - \frac{(Q_{44}^{(e)})^2}{2c_{44}} \right) \left(\frac{\partial P_1}{\partial x_3} \right)^2 - P_1 E_1. \end{aligned} \quad (4.28)$$

Антиферомагнітна складова:

$$\begin{aligned} \tilde{g}_{\text{AFM}} &= J (\mathbf{M}^2 - \mathbf{L}^2) - 2 (\mathbf{H}\mathbf{M}) + 2K (M_3^2 + L_3^2) + \\ &+ \tilde{K} (M_3^2 - L_3^2) + 2 \left(\frac{g_{44}^{(m)}}{2} - \frac{(Q_{44}^{(m)})^2}{2c_{44}} \right) \times \\ &\times \left(\left(\frac{\partial M_1}{\partial x_3} \right)^2 + \left(\frac{\partial L_1}{\partial x_3} \right)^2 \right) + 2 \left(\frac{g_{11}^{(m)}}{2} - \frac{(Q_{11}^{(m)})^2}{2c_{11}} \right) \times \\ &\times \left(\left(\frac{\partial M_3}{\partial x_3} \right)^2 + \left(\frac{\partial L_3}{\partial x_3} \right)^2 \right) + \left(\tilde{g}_{44}^{(m)} - \frac{(Q_{44}^{(m)})^2}{c_{11}} \right) \times \\ &\times \left(\left(\frac{\partial M_1}{\partial x_3} \right)^2 - \left(\frac{\partial L_1}{\partial x_3} \right)^2 \right) + \left(\tilde{g}_{11}^{(m)} - \frac{(Q_{11}^{(m)})^2}{c_{11}} \right) \times \\ &\times \left(\left(\frac{\partial M_3}{\partial x_3} \right)^2 - \left(\frac{\partial L_3}{\partial x_3} \right)^2 \right). \end{aligned} \quad (4.29)$$

Умова $J > 0$ є необхідною для стабільності антиферомагнітного стану ($\mathbf{M} = 0$, $\mathbf{L} \neq 0$) у нульовому магнітному полі. Умова $J < 0$ є необхідною для феромагнітного стану ($\mathbf{L} = 0$, $\mathbf{M} \neq 0$), Щоб бути стабільним у довільних магнітних полях.

Магнітоелектрична енергія:

$$\begin{aligned} \tilde{g}_{\text{ME}} &= 2f_{11} M_1 P_1 + 2w_{111} M_1 P_1^2 - 2 \frac{q_{12}^{(e)} q_{11}^{(m)}}{c_{11}} \times \\ &\times P_1^2 (M_3^2 + L_3^2) - \frac{q_{12}^{(e)} q_{11}^{(m)}}{c_{11}} P_1^2 (M_3^2 - L_3^2). \end{aligned} \quad (4.30)$$

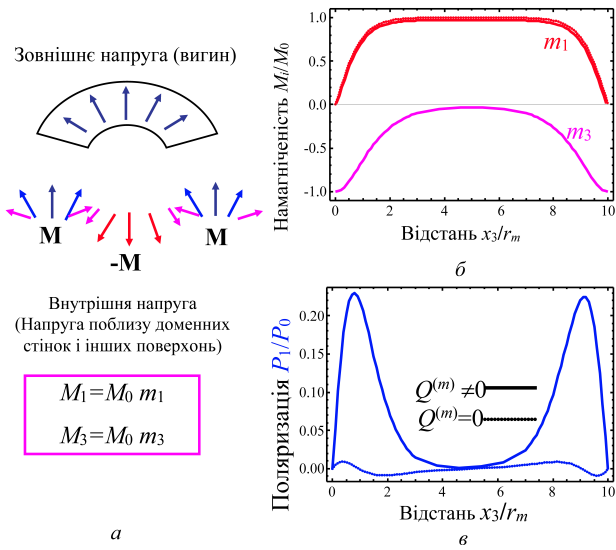


Рис. 4.4. Схема неоднорідної зовнішньої напруги (вигин) і внутрішньої напруги (наприклад, неподалік доменних стінок об'єкта або інших можливих поверхонь), що викликають флексомагнітний ефект в феромагнетиках (а), неоднорідні нормовані компоненти намагніченості $m_{1,3}$ ($x_3 = M_{1,3}(x_3)/M_0$ викликають поляризацію $P_1(x_3)$ в феромагнетиках (б). Суцільна крива $P_1(x_3)$, отримана для випадку, якщо флексомагнітний ефект існує $Q^{(m)} \neq 0$. Пунктирні лінії поляризації відповідають випадку без флексомагнітного ефекту $Q^{(m)} = 0$. Значення безрозмірних параметрів: $\xi = 0, -0,1$ (пунктирні і суцільні лінії відповідно) $f = 0,01$, $G_{em} = 0,2$, $r_e/r_m = 0,5$, $a_1^{(e)}(T) > 0$. Довжина екстраполяції дорівнює нулю. З роботи [64]

Флексомагнітоелектрична складова вільної енергії:

$$\begin{aligned} \tilde{g}_{FME} = & \left(-2 \frac{q_{12}^{(e)} Q_{11}^{(m)}}{c_{11}} P_1^2 \frac{\partial M_3}{\partial x_3} - \right. \\ & - 2 Q_{44}^{(m)} \frac{Q_{44}^{(e)}}{c_{44}} \frac{\partial P_1}{\partial x_3} \frac{\partial M_1}{\partial x_3} - \frac{Q_{44}^{(e)}}{c_{44}} d_{15}^{(m)} M_1 \frac{\partial P_1}{\partial x_3} - \\ & - d_{15}^{(e)} \frac{Q_{44}^{(m)}}{c_{44}} P_1 \frac{\partial M_1}{\partial x_3} - 2 \frac{Q_{44}^{(e)}}{c_{44}} \left(\frac{\partial P_1}{\partial x_3} \right) \times \\ & \left. \times \left(\left(q_{44}^{(m)} + \tilde{q}_{44}^{(m)} \right) M_1 M_3 + \left(q_{44}^{(m)} - \tilde{q}_{44}^{(m)} \right) L_1 L_3 \right) \right). \end{aligned} \quad (4.31)$$

Слід звернути увагу на те, що члени, квадратичні щодо вектора намагніченості, $\sim M_i M_j \partial P_k / \partial x_l$ і $\sim L_i L_j \partial P_k / \partial x_l$, існують у всіх матеріалах, оскільки флексоелектричний тензор $Q_{ijkl}^{(e)}$ і тензор магнітострикції $q_{ijnr}^{(m)}$ мають відмінні від нуля компоненти для довільної симетрії. Члени, лінійні щодо вектора намагніченості, $\sim \frac{\partial P_1}{\partial x_3} \frac{\partial M_1}{\partial x_3}$ і $\sim P_1^2 \frac{\partial M_3}{\partial x_3}$,

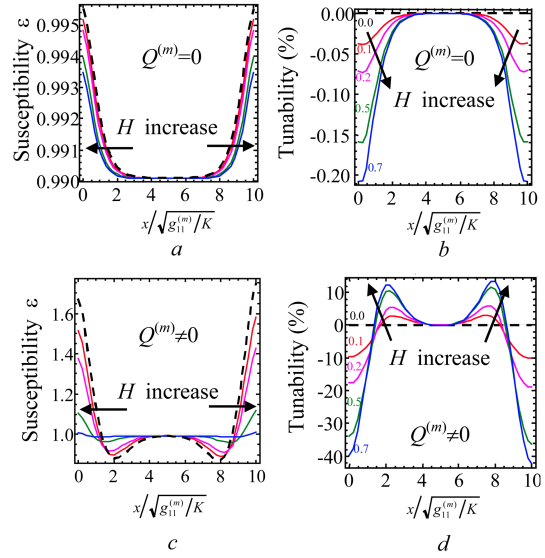


Рис. 4.5. Залежність лінійної діелектричної проникності (а, б) і магнітоелектричної сприйнятливості (с, д) від відносної величини магнітного поля $H/(MK) = 0, 0,1, 0,2, 0,5, 0,7$ (різні криві) для випадку, коли флексомагнітного ефекту немає (а, б) і коли він є (с, д). Пунктирні криві відповідають нульовому магнітному полю. Безрозмірний параметр: $\xi = 0, -0,2$ (пунктирні і суцільні криві відповідно), $f = 0,01$, $G_{em} = 0,5$, $r_e/r_m = 0,5$, $a_1^{(e)}(T) > 0$. Екстраполяційні довжини наближаються до нуля. З роботи [64]

з'являються в магнітних полях вище критичного поля спін-флоп фазового переходу в антиферомагнітному наноматеріалі з відмінним від нуля флексомагнітним ефектом ($Q^{(m)} \neq 0$).

Вільна енергія (4.27) використовується для опису декількох різних випадків, а саме:

1. $\mathbf{L} \neq 0$ і $M = 0$ в магнітному полі нижче критичного; для цього випадку P і L відмінні від нуля.
2. $\mathbf{L} \neq 0$ і $M \neq 0$ для магнітного поля вище критичного, але нижче ніж спін-флоп переходу; для цього випадку \mathbf{P} , \mathbf{L} , \mathbf{M} відмінні від нуля.
3. $\mathbf{M} \neq 0$ і $L = 0$ для феромагнітної фази в сильному магнітному полі вище спін-флоп фазового переходу; для цього випадку P і M відмінні від нуля.

Для вивчення магнітоелектричних властивостей матеріалу, діелектричної проникності і магнітоелектричної сприйнятливості найчастіше використовуються експериментальні методи [34]. Середня намагніченість, поляризація, лінійна діелектрична проникність в різних магнітних полях і магнітоелектричної сприйнятливості можуть бути обчислені з вільної енергії. Залежність діелектричної

проникності і магнітоелектричної сприйнятливості від магнітного поля показана на рис. 4.5. З рисунка видно, що вплив флексомагнітоелектричного зв'язку між поляризацією і намагніченістю на сприйнятливості і діелектричну проникність є суттєвим. А саме, за відсутності флексо ефектів сприйнятливості через квадратичний МЕ-зв'язок не може перевищити один відсоток (рис. 4.5, *b*), в той час, як флексомагнітоелектричний зв'язок призводить до зміни сприйнятливості на 10–30% (рис. 4.5, *c*).

5. Розмірний ефект магнітоелектричного зв'язку у наночастинках фериту вісмуту

Ферит вісмуту (BiFeO_3) є одним з найбільш перспективних мультифероїків з досить високими температурами фероелектричного і антиферомагнітного переходу, а також досить великим значенням коефіцієнта МЕ-зв'язку при кімнатній температурі. Таким чином, ферит вісмуту достатньо чутливий до впливу зовнішніх електричних і магнітних полів. В цьому розділі розглянуто вплив розмірів напівеліпсоїдних наночастинок BiFeO_3 , прикріплених до жорсткої підкладки, на фазові діаграми, FE і МЕ властивості. Просторовий розподіл вектора спонтанної поляризації всередині наночастинок, фазові діаграми і парамагнітоелектричний коефіцієнт (PME) були обчислені в рамках теорії Ландау–Гінзбурга–Девоншира (ЛГД). Були отримані аналітичні вирази залежностей температури сегнетоелектричного (СЕ) переходу, середньої поляризації, лінійної діелектричної сприйнятливості і коефіцієнта ПМЕ від розмірів частинок для загального випадку напівеліпсоїдної наночастинок з трьома різними півосями a , b і висотою c . Аналіз отриманих результатів свідчить про те, що фазові діаграми, спонтанна поляризація і ПМЕ коефіцієнт вельми чутливі до співвідношень розмірів частинки у напрямку поляризації, і менш чутливі до абсолютних значень розмірів самих по собі.

5.1. Мультифероїк BiFeO_3 у фундаментальних дослідженнях

Мультифероїки, з двома або більше параметрами далекого порядку, є ідеальними системами для фундаментальних досліджень зв'язку між сегнетоелектричною поляризацією, структурною антиферодисторсією і параметром антиферомагнітного

порядку [69–72]. Цей зв'язок відповідає за унікальні фізичні властивості мультифероїка [73]. Наприклад, біквадратичний і лінійний МЕ-зв'язок призводять до вражаючого ефекту, відомого як гігантський електромагнітний ефект мультифероїків [74]. Біквадратичний зв'язок між структурними, полярними та діелектричними параметрами порядку, розглянутий в роботах [75–77], відповідає за незвичну поведінку фізичних властивостей фероеластиків – квантових параелектриків. Лінійно-квадратичний PME-ефект повинен існувати в парамагнітній фазі фероїка, нижче температури фазового переходу параелектрик-фероелектрик, де електрична поляризація відмінна від нуля. Цей ефект спостерігався у $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ [78], у SrTiO_3 легovanого Mn [79], у $\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ [80–82], і твердому розчині $\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3 - \text{PbTiO}_3$ [83]. Звернемо увагу на те, що PME ефект можна очікувати у багатьох нанорозмірних фероїках, які стають парамагнітними внаслідок індукованого переходу з феромагнітної або антиферромагнітної фази, який відбувається при збільшенні температури.

BiFeO_3 є одним з найцікавіших мультифероїків з сильною фероелектричною поляризацією, антиферомагнетизмом при кімнатній температурі, а також посиленням електротранспортом на доменних стінках [84–89]. Об'ємний BiFeO_3 є антиферодисторсним при температурах, нижчих від 1200 K; це фероелектрик з великою спонтанною поляризацією нижче 1100 K і антиферомагнетик нижче температури Нееля $T_N \approx 650$ K [90, 91]. Яскраво виражені мультифероїдні властивості спостерігаються у тонких плівках BiFeO_3 і гетероструктур [92–95]. Незважаючи на достатню кількість експериментальних та теоретичних досліджень фізичних властивостей об'ємного BiFeO_3 і його тонких плівок [68, 77, 79, 96–102], ще багато важливих питань, які стосуються виникнення полярних, магнітних та інших електрофізичних властивостей наночастинок BiFeO_3 залишаються практично не дослідженими [103, 104].

5.2. Наночастинки мультифероїків. Сучасний стан

Згідно з сучасними вимогами мініатюризації нанотехнології для збереження даних надвисокої щільності в енергонезалежних комірках пам'яті, дуже важливо, щоб зменшення розмірів наночастинок у самовпорядкованих масивах відбувалося без

серйозного погіршення їх МЕ-властивостей. Багатообіцяючим прикладом збереження полярних та діелектричних властивостей є використання фероелектричних наночастинок різної модифікації. Зокрема, Yadlovker and Berger [105–107] представили несподівані експериментальні результати, що розкривають посилення полярних властивостей циліндричних наночастинок сегнетової солі. Frey and Payne [108], Zhao *et al.* [109] and Erdem *et al.* [110] продемонстрували можливість контролю температури фероелектричного фазового переходу, величину і положення максимуму діелектричної проникності для BaTiO_3 і PbTiO_3 нанопорошків і нанокерамік. Дослідження нанопорошків $\text{KTa}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$ [111] і нанозерен кераміки [112–114] виявило появу нових полярних фаз, зміщення температури фазового переходу у порівнянні з об'ємними кристалами. Розмірні ефекти наночастинок $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ були виявлені за допомогою Раманівської спектроскопії Yu *et al.* [115] і Ke *et al.* [116].

Перелік експериментальних результатів може бути продовжений, тому нові теоретичні дослідження фероелектричних наночастинок важливі як для фундаментальної науки, так і для технологічних застосувань. Зокрема, вплив поверхні і розмірних ефектів на фазові діаграми, полярні і електрофізичні властивості наночастинок BiFeO_3 вивчені недостатньо. Таке дослідження може бути дуже корисним для науки і передових застосувань, оскільки теорія розмірних ефектів наночастинок дозволяє встановити фізичне походження полярних та інших аномальних фізичних властивостей, зміну температури фазового переходу наночастинок зі зменшенням їх розмірів. Зокрема, використанням феноменологічного підходу Nierse [117], Huang *et al.* [118, 119], Ma [120], Eliseev *et al.* [50] and Morozovska *et al.* [10, 121–124] показали, що зміни температури переходу, посилення або послаблення полярних властивостей у сферичних і циліндричних наночастинках зумовлені різними фізичними механізмами, такими як кореляційний ефект, поля деполіризації, флексоелектрика, електрострикція і поверхневий натяг.

5.3. Мотивація та постановка задачі

Наночастинок напівеліпсоїдної форми можна розглядати як модель для вивчення впливу розмірних ефектів на фізичні властивості феритових наноострівців. Наноострівці BiFeO_3 і їх самовпоряд-

ковані масиви можуть бути сформовані на анізотропній підкладці за допомогою різних методів [125–127]. Частинок зазвичай мають різні осі розміри у площині, зумовлені анізотропією теплопровідності підкладки. Недавні досягнення в технології виробництва таких наночастинок призвели до економічно-ефективного синтезу наночастинок, які наразі використовуються при виготовленні мікроприводів, мікрохвильових фазообертачів, інфрачервоних датчиків, транзисторів, пристроїв збору енергії та ін. Механізм кореляції між розмірами, геометрією наночастинок і їх фізичними параметрами, а також пов'язані з цим явища, такі як спонтанна поляризація, антиферомагнітний і антиферодисторсійний порядок, ширина доменних стінок, стабільність доменів, необхідно вивчати експериментально, і теоретично моделювати. Одним з актуальних фундаментальних завдань, яке необхідно вирішити, є оцінка межі стійкості поляризації, механізму руху доменної стінки і перемикання поляризації в нанорозмірних об'ємах.

Аналіз згаданого вище стану спонукав нас теоретично дослідити вплив розмірних ефектів на FE, AFE і ME властивості напівеліпсоїдних наночастинок BiFeO_3 в рамках підходу Ландау–Гінзбурга–Девоншира, класичної електростатики і теорії пружності [128].

Відомо, що фероелектрика – явище, пов'язане з далекосяжним впорядкуванням дипольних моментів. Це впорядкування характеризується певною температурою переходу, яка залежить від факторів, пов'язаних з розмірами, матеріалом, структурною однорідністю і т. ін. Вважається, що розмірні ефекти пов'язані або з внутрішніми (в основному атомна поляризація) або зовнішніми (напруження, мікроструктура, поляризацією, екрануванням і т.п.) факторами.

Розглянемо фероелектричні наночастинок у вигляді напівеліпсоїдних острівців, які осаджують на жорстку електропровідну підкладку. Еліпсоїд має різні значення довжини півосей a , b і c уздовж осі X , Y і Z , відповідно. Позначимо ε_b і ε_c – діелектричні проникності фероелектрика фону і зовнішніх носіїв відповідно. Однокомпонентна сегнетоелектрична поляризація, спрямована вздовж кристаліграфічної осі Z всередині частинки, тобто паралельно межі поділу $z = 0$, рис. 5.1.

Роблячи припущення, що в кристаліграфічній системі координат залежність поздовжніх компо-

нент “1” та “2” електричної поляризації від внутрішнього електричного поля \mathbf{E}^i є лінійною, а саме $P_1 = \varepsilon_0 (\varepsilon_b^i - 1) E_1^i$ і $P_2 = \varepsilon_0 (\varepsilon_b^i - 1) E_2^i$, а ізотропна фонова діелектрична проникність є відносно невеликою $\varepsilon_b^i \leq 10$ [129], ε_0 – універсальна діелектрична постійна. Поляризація перпендикулярної компоненти “3” містить фероелектричну і фонову складові, $P_3(\mathbf{r}, E_3) = P(\mathbf{r}, E_3) + \varepsilon_0 (\varepsilon_b^i - 1) E_3^i$. Вектор електричного зміщення має вигляд $\mathbf{D}^i = \varepsilon_0 \varepsilon_b^i \mathbf{E}^i + \mathbf{P}$ всередині частинки і $\mathbf{D}^e = \varepsilon_0 \varepsilon^e \mathbf{E}^e$ за її межами; ε^e – відносна діелектрична проникність зовнішніх носіїв. Тут і далі індекс “i” відповідає електричному полю або потенціалу всередині частинки, “e” – поза частинкою.

Неоднорідний просторовий розподіл фероелектричної компоненти поляризації $P_3(\mathbf{r}, E_3)$ може бути визначений рівняння Ландау–Гінзбурга–Девоншира всередині наночастинки,

$$\alpha_P P_3 + \beta_P P_3^3 + \gamma_P P_3^5 - g_{33mn} \frac{\partial^2 P_3}{\partial x_m \partial x_n} - 2Q_{klij} \sigma_{kl} P_3 = E_3, \quad (5.1)$$

де $\alpha_P(T) = \alpha_P^T (T - T_C)$ коефіцієнт, T – абсолютна температура, T_C – температура Кюрі фазового переходу параелектрик–сегнетоелектрик, β_P , і γ_P – коефіцієнти розкладання потенціалу LGD по поляризації, σ_{kl} , і Q_{ijkl} – тензори пружних напружень і електрострикції відповідно. Флексоефект вважається малим. Граничні умови для поляризації P_3 на поверхні частинки S вважаються природними, $(\partial P_3 / \partial \mathbf{n})|_S = 0$.

Електричне поле визначається за допомогою електричного потенціалу звичайним чином, $E_i = -\partial \phi / \partial x_i$. Для сегнетоелектрик–діелектрик, електричний потенціал ϕ можна знайти з рівняння Лапласа поза наночастинкою $\varepsilon_0 \varepsilon^e \Delta \phi_e = 0$ і рівняння Пуассона всередині неї:

$$\varepsilon_0 \varepsilon_{ij}^b \frac{\partial^2 \phi}{\partial x_i \partial x_j} = \frac{\partial P_k}{\partial x_k}, \quad (5.2)$$

$\varepsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12}$ Ф/м діелектрична проникність вакууму, ε_{ij}^b – фонова діелектрична проникність. Вільні заряди відсутні всередині частинки.

Відповідні електричні граничні умови для потенціалу на поверхні частинки є умовою неперервності, $(\phi_e - \phi_i)|_S = 0$. Гранична умова для нормальних складових вектора електричного зміщення повинна враховувати поверхневе екранування

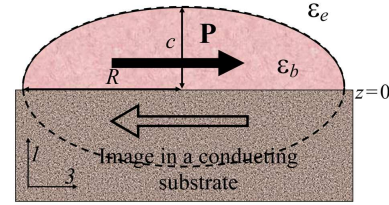


Рис. 5.1. Напівеліпсоїдальна однорідно-поляризована фероелектрична наночастинка, прикріплена до провідної підкладки (наприклад, Pt). Однокомпонентна фероелектрична поляризація спрямована вздовж осі X. Висота напівеліпсоїда c , бічні півосі a і b . Адаптовано з роботи [128]

навколишнього середовища від вільних зарядів на поверхні частинки S , $\left((\mathbf{D}_e - \mathbf{D}_i) \mathbf{n} + \varepsilon_0 \frac{\phi_i}{\lambda} \right)|_S = 0$, де λ – довжина екранування. Потенціал є постійним на межі поділу частинка–електрод $\phi_i|_{z=0} = 0$. Поверхневе екранування призводить до зменшення впливу зовнішнього поля, а також до зменшення поля деполіризації, зумовленого градієнтом поляризації.

В рамках феноменологічного підходу, внесок лінійного та біквадратичного МЕ-зв'язку у вільну енергію системи описуються параметрами $\mu_{ij} P_i M_j$ і $\xi_{ijkl} P_i P_j M_k M_l$, де \mathbf{P} – поляризація і \mathbf{M} – намагніченість, μ_{ij} і ξ_{ijkl} тензори МЕ-ефектів, відповідно [130–133]. Внесок РМЕ ефекту внесок описується членом $\eta_{ijk} P_i M_j M_k$ [127, 131]. Будемо використовувати феноменологічну модель ЛГД для розрахунку РМЕ-коефіцієнтів [134, 135]. Припускаючи, що намагніченість \mathbf{M} лінійно пропорційна прикладеному магнітному полю \mathbf{H} , $M \approx \chi_{FM}(T) H$, РМЕ-коефіцієнт η має вигляд [128]:

$$\eta(T) = -P_S(T) \chi_{FE}(T) (\chi_M(T))^2 \xi_{MP}. \quad (5.3)$$

При цьому спонтанна поляризація $P_S(T)$ це середня по об'єму спонтанна поляризація $\langle P_3(\mathbf{r}) \rangle$, яка розраховується з рівняння (5.1) при $H = 0$ і $E = 0$. Функції $\chi_M(T)$ і $\chi_{FE}(T)$ – лінійні магнітна сприйнятливості і діелектрична проникність у фероелектричній фазі усереднені по об'єму частинки. Фероелектрична сприйнятливості може бути обчислена за формулою (5.1), використовуючи рівняння

$$\chi_{FE}(T) = \frac{\partial \langle P_3 \rangle}{\partial E_3} \Big|_{E_3=0}. \quad (5.4)$$

Наближений вираз для магнітної сприйнятливості, одержаний в роботі [128], має вигляд:

$$\chi_M(T) = \frac{\mu_0}{\alpha_M^{(T)}(T - \theta) + \xi_{LM}L^2 + \xi_{MP}P_S^2(T)}. \quad (5.5)$$

Рівняння (5.3) і (5.4) справедливі для фероелектричної-антиферомагнітної фази (з ненульовим антиферомагнітним параметром далекого порядку (тобто при $L \neq 0$), а також для фероелектричної-парамагнітної фази без будь-якого магнітного порядку (тобто при $M = L = 0$). Параметри ξ_{LM} і ξ_{MP} – біквадратичні МЕ-коефіцієнти для поляризації і магнітного порядку у МЕ-енергії $G_{ME} = \frac{1}{2}(\xi_{MP}M^2 + \xi_{LP}L^2)P^2$. Слід зазначити, що тільки два коефіцієнти у магнітній енергії, $G_M = \frac{\alpha_L(T)}{2}L^2 + \frac{\beta_L}{4}L^4 + \frac{\alpha_M(T)}{2}M^2 + \frac{\beta_M}{4}M^4 - \mu_0MH + \frac{\xi_{LM}}{2}L^2M^2$, будуть залежати від температури, а

Таблиця 5.1. Параметри BiFeO_3 , які використовуються в розрахунках [128]

Параметр	Одиниці СІ	Значення для BiFeO_3
Спонтанна поляризація P_S	м/Кл ²	1
Коефіцієнт електрострикції Q_{12}	м ⁴ /Кл ²	-0,05
Коефіцієнт електрострикції Q_{11}	м ⁴ /Кл ²	-0,1
Фонові діелектрична проникність ε_b	безрозмірна	10
Зовнішня діелектрична проникність ε_e	безрозмірна	1
Коефіцієнт градієнта Γ_{11}	м ³ /Ф	10 ⁻¹⁰
LGD коефіцієнт α_S	м ² /Ф	10 ⁻⁴
LGD коефіцієнт β	Дж·м ⁵ /Кл ⁴	10 ⁷
LGD коефіцієнт α	м/Ф	-10 ⁷ (при 300 К)
Сегнетоелектрична температура Кюрі T_C	К	1100
Температурний коефіцієнт α_T	м/(КФ)	0,9·10 ⁶
Температура Нееля	К	650
Довжина екранування λ	нм	10 ⁻³ до 10 ²
Електрична стала ε_0	Ф/м	8,85·10 ⁻¹²

саме $\alpha_L(T) = \alpha_M^{(T)}(T - T_N)$ і $\alpha_M(T) = \alpha_M^{(T)}(T - \theta)$, θ – температура Кюрі, T_N – температура Нееля.

5.4. Аналітичні розв'язки

Використовуючи метод скінчених елементів, можна розрахувати просторовий розподіл та середнє електричне поле усередині частинок. Матеріальні параметри BiFeO_3 наведені в табл. 5.1.

Чисельні результати апроксимують аналітично. Отримана залежність електричного поля на верхній довжині екранування λ має такий вигляд:

$$E_{dX} \approx -\frac{P_X}{\varepsilon_0} \frac{\lambda n_\infty(a, b, c)}{\lambda + R n_\infty(a, b, c)}, \quad (5.6)$$

де n_∞ “об’ємний” фактор деполіризації системи без урахування екранування зарядів (випадок границі $\lambda \rightarrow \infty$), R – характерна довжина, вздовж полярної осі a . Використовуючи рівняння (5.6), можна ввести ефективний фактор деполіризації, $n_d(a, b, c) = -\varepsilon_0 \frac{E_{dX}}{P_X}$, таким чином:

$$n_d(a, b, c) = \frac{\lambda n_\infty(a, b, c)}{\lambda + R n_\infty(a, b, c)}. \quad (5.7)$$

Формула (5.7) дозволяє отримати параметри n_∞ і R для великої кількості розмірів наночастинки a , b і c , які є довжинами півосей еліпсоїда. Ці параметри були встановлені з апроксимації такого вигляду:

$$n_\infty(a, b, c) \approx \frac{b}{\varepsilon_b b + \varepsilon_e a} \left(\frac{c^2}{c^2 + 0,7ac + a^2 \frac{b}{b+0,075a}} \right), \quad (5.8)$$

$$R(a, b, c) \approx a \left(0,62 + 0,19 \frac{a}{b} + 0,25 \frac{a}{c} \right). \quad (5.9)$$

Зверніть увагу на те, що фактор $\frac{b}{\varepsilon_b b + \varepsilon_e a}$ у формулі (5.8) є точним виразом для коефіцієнта деполіризації еліптичного циліндра з півосями a і b . Висока точність апроксимації (5.8), (5.9), стає видно з рис. 5.2, (b, c).

З урахуванням рівнянь (5.6)–(5.9), температура переходу в парафазу $T_{cr}(a, b, c)$ може бути визначена за умови $\alpha + \frac{n_d}{\varepsilon_0} = 0$ аналітичним чином [128]:

$$T_{cr}(a, b, c) = T_C - \frac{n_d(a, b, c)}{\alpha_T \varepsilon_0}. \quad (5.10)$$

Рівняння (5.10) дозволяє виписати аналітичні вирази для середньої спонтанної поляризації, і лінійної діелектричної сприйнятливості

$$P_S = \begin{cases} \sqrt{\frac{\alpha_T}{\beta} (T_{cr}(a, b, c) - T)}, & T < T_{cr}, \\ 0, & T > T_{cr}, \end{cases} \quad (5.11)$$

$$\chi_{FE}(T) = \begin{cases} \frac{1}{2\alpha_T (T_{cr}(a, b, c) - T)}, & T < T_{cr}, \\ \frac{1}{\alpha_T (T - T_{cr}(a, b, c))}, & T > T_{cr}. \end{cases} \quad (5.12)$$

З урахуванням рівнянь (5.3), (5.5), (5.11) і (5.12), аналітичний вираз для РМЕ-коефіцієнта набуває вигляду:

$$\eta(T) = \begin{cases} \frac{-\xi_{MP} (\chi_M(T))^2}{2\sqrt{\alpha_T \beta} (T_{cr}(a, b, c) - T)}, & T < T_{cr}, \\ 0, & T > T_{cr}. \end{cases} \quad (5.13)$$

З отриманих формул (5.10)–(5.13), випливає, що поля деполяризації істотно впливає на полярні та РМЕ-властивості еліпсоїдальних наночастинок.

5.5. Вплив розмірних ефектів на фазові діаграми, середню поляризацію та РМЕ-коефіцієнт

Фазова діаграма напівеліпсоїдних наночастинок BiFeO_3 в координатах відносна температура T/T_C – довжина напівосі a показані на рис. 5.2, a (T_C об'ємна температура Кюрі). Межа між РЕ-та ФЕ-фазами (тобто фактично критична температура фазового переходу, зумовлена розмірами $T_{cr}(a, b, c)$) залежить від розмірів a , b та c напівеліпсоїда. Розмірні ефекти виявляються в зникненні сегнетоелектрики при критичному розмірі, за яким впливає монотонне підвищення температури переходу зі збільшенням розміру, та його подальше насичення до розмірів $a \gg 100$ нм. Різні криві розраховуються для кількох значень півосі $b = 3, 10, 30$ і 100 нм та фіксованої висоти частинки c . Рис. 5.2, a відповідає висоті $c = 100$ нм. Критичний розмір монотонно зменшується, фазова границя між фазами РЕ та ФЕ також, зліва направо, з збільшенням b при однакових значеннях c . При $c = 100$ нм критичний розмір змінюється в більш широкому діапазоні 15–45 нм, а криві, розраховані для різних значень b , добре розділені одна від одної.

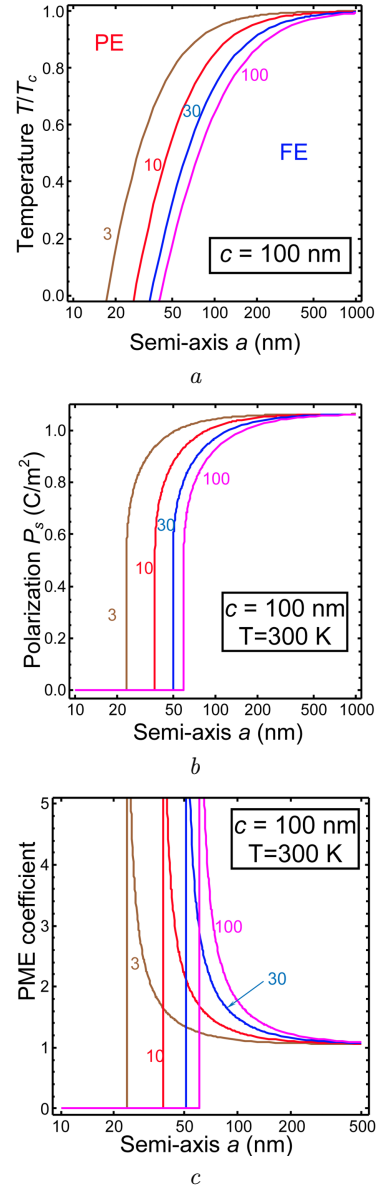


Рис. 5.2. Фазові діаграми в координатах: температура – довжина напівеліпсоїда a , розраховані для напівосі $c = 100$ нм відповідно і осі $b = 3, 10, 30$ і 100 нм (див. цифри біля кривих) (а); залежність спонтанної поляризації від довжини напівеліпсоїда розраховується при кімнатній температурі для $c = 100$ нм відповідно та осі $b = 3, 10, 30$ і 100 нм (див. цифри біля кривих) (б); залежність РМЕ коефіцієнта від довжини півосі еліпсоїда a , розраховані для різних значень півосі $c = 100$ нм (с). Різні криві на кожній ділянці відповідають різному значенню осі $b = 3, 10, 30$ і 100 нм (позначені цифрами біля кривих). Довжина екранування $\lambda = 1$ нм, інші параметри, що відповідають BiFeO_3 , наведені в табл. 5.1. Адаптовано з роботи [128]

Аналіз рис. 5.2 дозволяє зробити висновок про те, що вплив розмірного ефекту на фазові діаграми значний для співвідношення розмірів частинок bc/a^2 у напрямку поляризації, і менш чутливий до абсолютних значень розмірів як таких. Чим менше це співвідношення, тим менше поля деполяризації і, отже, тим вище температура переходу, та менше критичний розмір. Результат здається не тривіальним.

Залежність спонтанної поляризації від довжини півеліпсоїда a , яка розрахована для значення півосі $c = 100$ нм, при кімнатній температурі, показано на рис. 5.2, b . Значення іншої півосі b розраховані для $b = 3, 10, 30$ і 100 нм. Криві поляризації, розраховані для різних значень b , добре відокремлені одна від одної при $c = 100$ нм. Спонтанна поляризація з'являється при критичному розмірі $a_{cr}(b, c)$ і збільшується із збільшенням розміру a . Поляризація насичення ~ 1 С/м² при розмірах $a \gg 100$ нм.

Залежності РМЕ-коефіцієнта від півосі a , розрахована при кімнатній температурі для значення півосі $c = 100$ нм, показані на рис. 5.2, c . Значення іншої півосі b вибирають так само, як і на попередніх рисунках (див. криві, розраховані для $b = 3, 10, 30$ і 100 нм). РМЕ-коефіцієнт нормалізується за основним значенням. РМЕ-коефіцієнт дорівнює нулю при розмірах $a < a_{cr}(b, c)$ через спонтанне зникнення поляризації, з'являється при $a < a_{cr}$ та розходиться при критичному розмірі $a = a_{cr}(b, c)$, потім зменшується при збільшенні розміру a . РМЕ-коефіцієнт досягає насичення при розмірах $a \gg \gg 100$ нм. Розбіжність демонструє можливість отримання гігантського РМЕ-ефекту в наночастинках ViFeO_3 поблизу індукованого розміром фазового переходу FE-фази до PE-фази. Зокрема нормований РМЕ-коефіцієнт суттєво перевищує одиницю для розмірів $a_{cr}(b, c) \leq a < 2a_{cr}(b, c)$. Поведінка РМЕ-коефіцієнта відтворює поведінку діелектричної сприйнятливості, заданої в (5.12) в рамках нашої моделі. Залежності РМЕ коефіцієнта, розраховані для різних значень b , добре відокремлені одна від одної при $c = 100$ нм.

Типова фазова діаграма напівеліпсоїдних наночастинок ViFeO_3 у координатах відносна температура T/T_C , – a довжина напівосі частинки показана на рис. 5.2, a (T_C – температура Кюрі). Границя між PE та FE фазами (тобто фактично критичною температурою фазового переходу, зумов-

леного розмірами $T_{cr}(a, b, c)$), залежить від розмірів a, b та c . Розмірний ефект виявляється в зникненні сегнетоелектрики при критичному розмірі $a_{cr}(b, c)$, за яким впливає $T_{cr} = 0$, і монотонним підвищенням температури переходу зі збільшенням розміру та його подальшим насиченням T_C при розмірах $a \gg 100$ нм. Різні криві розраховуються для декількох значень напівосі $b = 3, 10, 30$ і 100 нм та фіксованої висоти $c = 100$ нм. Критичний розмір $a_{cr}(b, c)$ монотонно зменшується, і фазова границя між фазами PE та FE, зліва направо, також зменшується зі збільшенням b при однакових значеннях c . Перехід PE–FE існує для всіх значень вибраних розмірів. При $c = 100$ нм критичний розмір коливається у діапазоні 15–45 нм, а криві, розраховані для різних значень b , добре відділені одна від одної.

Порівняльний аналіз рис. 5.2 свідчить про те, що розмірний ефект для спонтанної поляризації та РМЕ-коефіцієнта полягає в тому, що у напрямку поляризації вони чутливі до співвідношення bc/a^2 , і менш чутливі до абсолютних значень розмірів.

Ми розглянули вплив розмірів на фазові діаграми, сегнетоелектричні та магнітоелектричні властивості напівеліпсоїдних наночастинок ViFeO_3 , прикріплених до жорсткої провідної підкладки. В рамках методу Ландау–Гінзбурга–Девоншира, класичної електростатики та теорії пружності обчислено просторовий розподіл вектора спонтанної поляризації всередині фероелектричних наночастинок, фазові діаграми та РМЕ-коефіцієнт. Отримані аналітичні вирази для залежностей температури фероелектричного переходу, середньої поляризації, лінійної діелектричної сприйнятливості та РМЕ-коефіцієнта від різних розмірів частинок для загального випадку напівеліпсоїдальних наночастинок з трьома різними напівосями a, b та висотою c . Внаслідок суттєвого зменшення поля деполяризації наночастинок при малих значеннях c , енергетично вигідні положення вздовж площини орієнтації спонтанної поляризації $c < a$. З аналізу отриманих результатів впливає висновок, фазові діаграми, спонтанна поляризація та РМЕ-коефіцієнт досить чутливі до співвідношення bc/a^2 розмірів частинки у напрямку поляризації, і менш чутливі до абсолютних значень розмірів. Це відкриває спосіб керування властивостями шляхом вибору значення цього співвідношення.

6. Висновки

Теоретичні дослідження впливу магнітоелектричного ефекту на фізичні властивості нанорозмірних фероїків і мультифероїків, інтерес до яких значно зріс в останні 10 років є вельми актуальними. Феноменологічна теорія Ландау–Гінзбурга–Девоншира успішно описує виникнення п'єзомагнітного, п'єзоелектричного і лінійного магнітоелектричного ефектів поблизу поверхні фероїків, як таких, що викликані спонтанним пониженням симетрії, індукованим поверхнею. Як наслідок нанорозмірні частинки і тонкі плівки фероїків можуть проявляти виражені п'єзомагнітні, п'єзоелектричні і магнітоелектричні властивості, відсутні у відповідних об'ємних матеріалах, з яких вони зроблені. Зокрема, можливе виникнення гігантського магнітоелектричного ефекту у нанодротах, індукованого поверхневим натягом. Розглянуто та відзначено значний вплив розмірних ефектів та зовнішніх полів на коефіцієнти магнітоелектричного зв'язку, діелектричну, магнітну та магнітоелектричну сприйнятливості у нанофероїках. Особлива увага приділена розгляду впливу деформацій невідповідності на магнітоелектричний зв'язок у тонких плівках фероїків, їх фазові діаграми, включаючи виникнення нових фаз, відсутніх в об'ємному матеріалі.

В рамках теорії Ландау–Гінзбурга–Девоншира розглянуто механізми виникнення лінійного магнітоелектричного та флексомагнітоелектричного ефектів у нанофероїках, індукованого флексомагнітним зв'язком та виявлено значний вплив флексомагнітоелектричного ефекту на сприйнятливості нанофероїків. Конкретним прикладом є істотний вплив розмірних ефектів на полярні та магнітоелектричні властивості півеліпсоїдальних наночастинок фериту вісмуту.

1. M.D. Glinchuk, A.V. Ragulya, V.A. Stephanovich. *Nanoferroics* (Springer, 2013), [ISBN: 978-94-007-5992-3].
2. J. Tingting, C. Zhenxiang, Z. Hongyang, K. Hideo. Domain switching in single-phase multiferroics, *Appl. Phys. Rev.* **5**, 021102 (2018).
3. P. Curie. Sur la symetrie dans les phénomènes physiques, symétrie d'un champ électrique et d'un champ magnétique. *J. Physique* **3**, 393 (1894).
4. Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. *Электродинамика сплошных сред* (Наука, 1992) с. 266.

5. И.Е. Дзялошинский. К вопросу о магнито-электрическом эффекте в антиферромагнетиках. *ЖЭТФ* **37**, 881 (1959).
6. D.N. Astrov. The magnetoelectric effect in antiferromagnetics. *Sov. Phys. JETP* **11**, 708 (1960).
7. V.J. Folen, G.T. Rado, E.W. Stalder. Anisotropy of the magnetoelectric effect in Cr_2O_3 . *Phys. Rev. Lett.* **6**, 607 (1961).
8. J. Zhai *et al.* Detection of pico-Tesla magnetic fields using magneto-electric sensors at room temperature. *Appl. Phys. Lett.* **88**, 062510 (2006).
9. A. Sundaresan, R. Bhargavi, N. Rangarajan, U. Siddesh, C.N.R. Rao. Ferromagnetism as a universal feature of nanoparticles of the otherwise nonmagnetic oxides. *Phys. Rev. B* **74**, 161306(R) (2006).
10. A.N. Morozovska, M.D. Glinchuk, E.A. Eliseev. Phase transitions induced by confinement of ferroic nanoparticles. *Phys. Rev. B* **76**, 014102 (2007).
11. E.A. Eliseev, M.D. Glinchuk, A.N. Morozovska. Appearance of ferroelectricity in thin films of incipient ferroelectric. *Phys. Stat. Sol. (b)* **244** (10), 3660 (2007).
12. M.D. Glinchuk, E.A. Eliseev, A.N. Morozovska, R. Blinc. Giant magnetoelectric effect induced by intrinsic surface stress in ferroic nanorods. *Phys. Rev. B* **77**, 024106 (2008).
13. M.D. Glinchuk A.N. Morozovska. The internal electric field originating from the mismatch effect and its influence on ferroelectric thin film properties. *J. Phys.: Condens. Matter.* **16**, 3517 (2004).
14. M.D. Glinchuk, A.N. Morozovska, E.A. Eliseev. Ferroelectric thin films phase diagrams with self-polarized phase and electret state. *J. Appl. Phys.* **99**, 114102 (2006).
15. J.F. Scott. Data storage: Multiferroic memories. *Nature Materials* **6**, 256 (2007).
16. V.K. Wadhawan. *Introduction to Ferroic Materials* (Gordon and Breach Science Publishers, 2000).
17. E. Roduner. *Nanoscopic Materials. Size-Dependent Phenomena* (RSC Publishing; 2006).
18. B. Ruetter, S. Zvyagin, A.P. Pyatakov, A. Bush, J.F. Li, V.I. Belotelov, A.K. Zvezdin, D. Viehland. Magnetic-field-induced phase transition in BiFeO_3 observed by high-field electron spin resonance: Cycloidal to homogeneous spin order. *Phys. Rev. B* **69**, 064114 (2004).
19. E.A. Eliseev, A.N. Morozovska, M.D. Glinchuk, B.Y. Zaulychny, V.V. Skorokhod, R. Blinc. Surface-induced piezomagnetic, piezoelectric, and linear magnetoelectric effects in nanosystems. *Phys. Rev. B* **82**, 085408 (2010).
20. E.A. Eliseev. Complete symmetry analyses of the surface-induced piezomagnetic, piezoelectric and linear magnetoelectric effects. *Ferroelectrics* **417** (1), 100 (2011).
21. M.D. Glinchuk, E.A. Eliseev, V.A. Stephanovich, R. Farhi. Ferroelectric thin film properties – Depolarization field and renormalization of a “bulk” free energy coefficients. *J. Appl. Phys.* **93**, 1150 (2003).

22. M.D. Glinchuk, A.N. Morozovska. Effect of surface tension and depolarization field on ferroelectric nanomaterial properties. *Phys. Stat. Sol. (b)* **238**, 81 (2003).
23. M.D. Glinchuk, I.V. Kondakova, V.V. Laguta, A.M. Slipenyuk, I.P. Bykov, A.V. Ragulya, V.P. Klimenko. Size effects in radiospectroscopy spectra of ferroelectric nanopowders. *Acta Physica Polonica A* **108**, 47 (2005).
24. L.D. Landau, E.M. Lifshitz. *Electrodynamics of Continuous Media* (Butterworth-Heinemann, 1980).
25. J.S. Speck, W. Pompe. Domain configurations due to multiple misfit relaxation mechanisms in epitaxial ferroelectric thin films. I. Theory. *J. Appl. Phys.* **76**, 466 (1994).
26. L.D. Landau, E.M. Lifshitz. *Theory of Elasticity. Theoretical Physics* (Butterworth-Heinemann, 1998), Vol. 7.
27. V.I. Marchenko, A.Ya. Parshin. About elastic properties of the surface of crystals. *Eksp. Zh. Teor. Fiz.* **79** (1), 257 (1980) [*Sov. Phys. JETP* **52**, 129 (1980)].
28. V.A. Shchukin, D. Bimberg. Spontaneous ordering of nanostructures on crystal surfaces. *Rev. Mod. Phys.* **71** (4), 1125 (1999).
29. S. Dong, J.F. Li, D. Viehland. Giant magneto-electric effect in laminate composites. *Phil. Mag. Lett.* **83**, 769 (2003).
30. J. Wang, J.B. Neaton, H. Zheng, V. Nagarajan, S.B. Ogale, B. Liu, D. Viehland, V. Vaithyanathan, D.G. Schlom, U.V. Waghmare, N.A. Spaldin, K.M. Rabe, M. Wuttig, R. Ramesh. Epitaxial BiFeO₃ multiferroic thin film heterostructures. *Science* **299**, 1719 (2003).
31. W. Tian, V. Vaithyanathan, D.G. Schlom, Q. Zhan, S.Y. Yang, Y.H. Chu, R. Ramesh. Epitaxial integration of (0001) BiFeO₃ with (0001) GaN. *Appl. Phys. Lett.* **90**, 172908 (2007).
32. H. Naganuma, N. Shimura, J. Miura, H. Shima, Sh. Yasui, K. Nishida, T. Katoda, T. Iijima, H. Funakubo, S. Okamura. Enhancement of ferroelectric and magnetic properties in BiFeO₃ films by small amount of cobalt addition. *J. Appl. Phys.* **103**, 07E314 (2008).
33. M.D. Glinchuk, E.A. Eliseev, A.N. Morozovska, R. Blinc. Misfit strain induced magnetoelectric coupling in thin ferroic films. *J. Appl. Phys.* **105** (8), 084108 (2009).
34. V.V. Eremenko, V.A. Sirenko. *Magnetic and Magneto-Elastic Properties of Antiferromagnets and Superconductors* (Naukova Dumka, 2004) [in Russian].
35. A.N. Morozovska, M.D. Glinchuk, E.A. Eliseev, R. Blinc. Supplement in ArXiv. arxiv.org/abs/0803.4246v2.
36. M.I. Kaganov, V.M. Tsukernik. *Nature of Magnetism* (Nauka, 1982) [in Russian].
37. A.K. Tagantsev. Electric polarization in crystals and response to thermal and elastic perturbations. *Phase Transitions* **35**, 119 (1991).
38. W. Ma, L.E. Cross. Large flexoelectric polarization in ceramic lead magnesium niobate. *Appl. Phys. Lett.* **79**, 4420 (2001).
39. W. Ma, L.E. Cross. Flexoelectric polarization of barium strontium titanate in the paraelectric state. *Appl. Phys. Lett.* **81**, 3440 (2002).
40. W. Ma, L.E. Cross. Strain-gradient-induced electric polarization in lead zirconate titanate ceramic. *Appl. Phys. Lett.* **82**, 3293 (2003).
41. W. Ma, L.E. Cross. Flexoelectricity of barium titanate. *Appl. Phys. Lett.* **88**, 2902 (2006).
42. W. Ma. Flexoelectricity: Strain gradient effects in ferroelectrics. *Phys. Scr.* **129**, 180 (2007).
43. P. Zubko, G. Catalan, A. Buckley, P.R.L. Welche. J.F. Scott. Strain-gradient-induced polarization in SrTiO₃ single crystals. *Phys. Rev. Lett.* **99**, 167601 (2007).
44. G. Catalan, L.J. Sinnamonn, J.M. Gregg. The effect of flexoelectricity on the dielectric properties of inhomogeneously strained ferroelectric thin films. *J. Phys.: Condens. Matter.* **16**, 2253 (2004).
45. G. Catalan, B. Noheda, J. McAneney, L.J. Sinnamonn, J.M. Gregg. Strain gradients in epitaxial ferroelectrics. *Phys. Rev. B* **72**, 020102 (2005).
46. N.D. Sharma, C.M. Landis P.J. Sharma. Piezoelectric thin-film superlattices without using piezoelectric materials. *Appl. Phys.* **108**, 024304 (2010).
47. M. Gharbi, Z.H. Sun, P. Sharma, K. White, S. El-Borgi. Flexoelectric properties of ferroelectrics and the nanoindentation size-effect. *Int. J. Sol. Struct.* **48** (2), 249 (2011).
48. M.S. Majdoub, P. Sharma, T. Cagin. Enhanced size-dependent piezoelectricity and elasticity in nanostructures due to the flexoelectric effect. *Phys. Rev. B* **77** (12), 125424 (2008).
49. S.V. Kalinin, V. Meunier. Electronic flexoelectricity in low-dimensional systems. *Phys. Rev. B* **77** (3), 033403 (2008).
50. E.A. Eliseev, A.N. Morozovska, M.D. Glinchuk, R. Blinc. Spontaneous flexoelectric/flexomagnetic effect in nanoferroics. *Phys. Rev. B* **79** (16), 165433 (2009).
51. P. Lukashev, R.F. Sabirianov. Spin density in frustrated magnets under mechanical stress: Mn-based antiperovskites. *J. Appl. Phys.* **107** (9E), 115 (2010).
52. P. Lukashev, R.F. Sabirianov. Flexomagnetic effect in frustrated triangular magnetic structures. *Phys. Rev. B* **82** (9), 4417 (2010).
53. G. Rupprecht, R.O. Bell. Dielectric constant in paraelectric perovskites. *Phys. Rev.* **135**, 748 (1964).
54. *Modern Crystallography: Vol. IV. Physical Properties of Crystals*. Edited by L.A. Shuvalov (Springer, 1988).
55. D.B. Litvin. Magnetic physical-property tensors. *Acta Cryst. A* **50**, 406 (1994).
56. J.-P. Rivera. A short review of the magnetoelectric effect and related experimental techniques on single phase (multi-) ferroics. *Eur. Phys. J. B.* **71** (3), 299 (2009).

57. M.E. Lines, A.M. Glass. *Principles and Applications of Ferroelectrics and Related Phenomena* (Clarendon Press, 1977).
58. M.I. Kaganov, A.N. Omelyanchouk. Contribution to the phenomenological theory of a phase transition in a thin ferromagnetic plate *Zh. Sov. Phys. JETP* **34**, 895 (1972).
59. I. Rychetsky. Deformation of crystal surfaces in ferroelastic materials caused by antiphase domain boundaries. *J. Phys.: Condens. Matter.* **9**, 4583 (1997).
60. S.P. Alpay, I.B. Misirlioglu, A. Sharma, Z.-G. Ban. Structural characteristics of ferroelectric phase transformations in single-domain epitaxial films. *J. Appl. Phys.* **95**, 8118 (2004).
61. Z.-G. Ban, S.P. Alpay, J.V. Mantese. Fundamentals of graded ferroic materials and devices. *Phys. Rev. B* **67** (18), 4104 (2003).
62. G. Akcay, S.P. Alpay, G.A. Rossetti, J.F. Scott. Influence of mechanical boundary conditions on the electrocaloric properties of ferroelectric thin films. *J. Appl. Phys.* **103** (2), 4104 (2008).
63. Q.Y. Qiu, V. Nagarajan, S.P. Alpay. Film thickness versus misfit strain phase diagrams for epitaxial PbTiO_3 ultrathin ferroelectric films. *Phys. Rev. B* **78** (6), 064117 (2008).
64. E.A. Eliseev, M.D. Glinchuk, V. Khist, V.V. Skorokhod, R. Blinc, A.N. Morozovska. Linear magnetoelectric coupling and ferroelectricity induced by the flexomagnetic effect in ferroics. *Phys. Rev. B* **84**, 174112 (2011).
65. R. Perzynski, Y. Raikher. Surface effects in magnetic nanoparticles. In: *Effect of Surface Anisotropy on the Magnetic Resonance Properties of Nanosize Ferroparticles* (Springer, 2005), Chapter 5, pp. 141–187.
66. C.-L. Jia, V. Nagarajan, J.-Q. He, L. Houben, T. Zhao, R. Ramesh, K. Urban, R. Waser. Unit-cell scale mapping of ferroelectricity and tetragonality in epitaxial ultrathin ferroelectric films. *Nature Mat.* **6**, 64 (2007).
67. T. Moriya. Piezomagnetism in CoF_2 . *J. Phys. Chem. Solids* **11** (1–2), 73 (1959).
68. G.A. Smolenskii, I.E. Chupis. Ferromagnets. *Sov. Phys. Usp.* **25**, 475 (1982).
69. M. Fiebig. Revival of the magnetoelectric effect. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **38**, 123 (2005).
70. N.A. Spaldin, M. Fiebig. Materials science. The renaissance of magnetoelectric multiferroics. *Science* **309**, 391 (2005).
71. J.M. Rondinelli, N.A. Spaldin. Structure and properties of functional oxide thin films: Insights from electronic-structure calculations. *Adv. Mater.* **23**, 3363 (2011).
72. A.P. Pyatakov, A.K. Zvezdin. Magnetoelectric and multiferroic media. *Physics-Uspokhi* **55** (6), 557 (2012).
73. R. Ramesh, A.N. Spaldin. Multiferroics: progress and prospects in thin films. *Nature Mat.* **6**, 21 (2007).
74. P.J. Ryan, J.-W. Kim, T. Birol, P. Thompson, J.-H. Lee, X. Ke, P.S. Normile, E. Karapetrova, P. Schiffer, S.D. Brown, C.J. Fennie, D.G. Schlom. Reversible control of magnetic interactions by electric field in a single-phase material. *Nat. Commun.* **4**, 1334 (2013).
75. M.J. Haun, E. Furman, T.R. Halemane, L.E. Cross. Thermodynamic theory of the lead zirconate-titanate solid solution system, part IV: tilting of the oxygen octahedral. *Ferroelectrics* **99**, 55 (1989).
76. E.V. Balashova, A.K. Tagantsev. Polarization response of crystals with structural and ferroelectric instabilities. *Phys. Rev. B* **48**, 9979 (1993).
77. A.K. Tagantsev, E. Courtens, L. Arzel. Prediction of a low-temperature ferroelectric instability in antiphase domain boundaries of strontium titanate. *Phys. Rev. B* **64**, 224107 (2001).
78. S.L. Hou, N. Bloembergen. Paramagnetoelectric Effects in $\text{NiSO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$. *Phys. Rev.* **138**, 1218 (1965).
79. V.V. Shvartsman, S. Bedanta, P. Borisov, W. Kleemann. $(\text{Sr}, \text{Mn})\text{TiO}_3$: A magnetoelectric multiglass. *Phys. Rev. Lett.* **101**, 165704 (2008).
80. B. Howes, M. Pelizzone, P. Fischer, C. Tabaresmunoz, J.-P. Rivera, H. Schmid. Characterisation of some magnetic and magnetoelectric properties of ferroelectric $\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$. *Ferroelectrics* **54**, 317 (1984).
81. T. Watanabe, K. Kohn. Magnetoelectric effect and low temperature transition of $\text{PbFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ single crystal. *Phase Transitions* **15**, 57 (1989).
82. W. Kleemann, V.V. Shvartsman, P. Borisov, A. Kania. Coexistence of antiferromagnetic and spin cluster glass order in the magnetoelectric relaxor multiferroic $\text{PbFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$. *Phys. Rev. Lett.* **105**, 257202 (2010).
83. V.V. Laguta, A.N. Morozovska, E.A. Eliseev, I.P. Raevski, S.I. Raevskaya, E.I. Sitalo, S.A. Prosandeev L. Bellaiche. Room-temperature paramagnetoelectric effect in magnetoelectric multiferroics $\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ and its solid solution with PbTiO_3 . *J. Mater. Sci.* **51**, 5330 (2016).
84. J. Seidel, L.W. Martin, Q. He, Q. Zhan, Y.-H. Chu, A. Rother, M.E. Hawkrige, P. Maksymovych, P. Yu, M. Gajek, N. Balke, S.V. Kalinin, S. Gemming, F. Wang, G. Catalan, J.F. Scott, N.A. Spaldin, J. Orenstein, R. Ramesh. Conduction at domain walls in oxide multiferroics. *Nature Materials* **8**, 229 (2009).
85. J. Seidel, P. Maksymovych, Y. Batra, A. Katan, S.-Y. Yang, Q. He, A.P. Baddorf, S.V. Kalinin, C.-H. Yang, J.-C. Yang, Y.-H. Chu, E.K.H. Salje, H. Wormeester, M. Salmeron, R. Ramesh, W. Domain. Conductivity in la-doped BiFeO_3 . *Phys. Rev. Lett.* **105**, 197603 (2010).
86. Q. He, C.-H. Yeh, J.-C. Yang, G. Singh-Bhalla, C.-W. Liang, P.-W. Chiu G., Catalan, L.W. Martin, Y.-H. Chu, J.F. Scott, R. Ramesh. Magnetotransport at domain walls in BiFeO_3 . *Phys. Rev. Lett.* **108**, 067203 (2012).
87. G. Catalan, J. Seidel, R. Ramesh, J.F. Scott, W. Domain. Nanoelectronics. *Rev. Mod. Phys.* **84**, 119 (2012).

88. R.K. Vasudevan, A.N. Morozovska, E.A. Eliseev, J. Britson, J.-C. Yang, Y.-H. Chu, P. Maksymovych, L.Q. Chen, V. Nagarajan, S.V. Kalinin, W. Domain. Geometry controls conduction in ferroelectrics. *Nano Lett.* **12** (11), 5524 (2012).
89. A.N. Morozovska, K. Rama, P.M. Vasudevan, S.V. Kalinin, E.A. Eliseev. Anisotropic conductivity of uncharged domain walls in BiFeO₃. *Phys. Rev. B* **86**, 085315 (2012).
90. P. Fischer, M. Polomska, I. Sosnowska, M. Szymanski. Temperature dependence of the crystal and magnetic structures of BiFeO₃. *J. Phys. C: Solid St. Phys.* **13**, 1931 (1980).
91. G. Catalan, J.F. Scott. Physics and applications of bismuth ferrite. *Adv. Mater.* **21**, 1 (2009).
92. Y.-H. Chu, Z. Qian, L.W. Martin, M.P. Cruz, P.-L. Yang, G.W. Pabst, F. Zavaliche, S.-Y. Yang, J.-X. Zhang, L.-Q. Chen, D.G. Schlom, I.-N. Lin, T.-B. Wu, R. Ramesh. Nanoscale domain control in multiferroic BiFeO₃ thin films. *Adv. Mater.* **18**, 2307 (2006).
93. Y.-H. Chu, L.W. Martin, M.B. Holcomb, M. Gajek, S.-J. Han, Q. He, N. Balke, C.-H. Yang, D. Lee, W. Hu, Q. Zhan, P.-L. Yang, A. Fraile-Rodríguez, A. Scholl, S.X. Wang, R. Ramesh. Electric-field control of local ferromagnetism using a magnetoelectric multiferroic. *Nature Materials* **7**, 478 (2008).
94. P. Maksymovych, M. Huijben, M. Pan, S. Jesse, N. Balke, Y.-H. Chu, H.J. Chang, A.Y. Borisevich, A.P. Baddorf, G. Rijnders, D.H.A. Blank, R. Ramesh, S.V. Kalinin. Ultrathin limit and dead-layer effects in local polarization switching of BiFeO₃. *Phys. Rev. B* **85**, 014119 (2012).
95. C. Beekman, W. Siemons, M. Chi, N. Balke, J.Y. Howe, T.Z. Ward, P. Maksymovych, J.D. Budai, J.Z. Tischler, R. Xu, W. Liu, H.M. Christen. Ferroelectric self-poling, switching, and monoclinic domain configuration in BiFeO₃ thin films. *Adv. Funct. Mater.* **26**, 5166 (2016).
96. A.Y. Borisevich, O.S. Ovchinnikov, C.H. Jung, M.P. Oxley, Y. Pu, S. Jan, E.A. Eliseev, A.N. Morozovska, R. Ramesh, S.J. Pennycook, S.V. Kalinin. Beyond condensed matter physics on the nanoscale: The role of ionic and electrochemical phenomena in the physical functionalities of oxide materials. *ACS Nano* **4**, 6071 (2010).
97. N. Balke, B. Winchester, W. Ren, Y.H. Chu, A.N. Morozovska, E.A. Eliseev, M. Huijben, K.R. Vasudevan, P. Maksymovych, J. Britson, S. Jesse, I. Kornev, R. Ramesh, L. Bellaiche, L.Q. Chen, S.V. Kalinin. Enhanced electric conductivity at ferroelectric vortex cores in BiFeO₃. *Nature Physics* **8**, 81 (2012).
98. Y.-M. Kim, A. Kumar, A. Hatt, A.N. Morozovska, A. Tsellev, M.D. Biegalski, I. Ivanov, E.A. Eliseev, S.J. Pennycook, J.M. Rondinelli, S.V. Kalinin, A.Y. Borisevich. Interplay of octahedral tilts and polar order in BiFeO₃ films. *Adv. Mater.* **25**, 2497 (2013).
99. R.K. Vasudevan, W. Wu, J.R. Guest, A.P. Baddorf, A.N. Morozovska, E.A. Eliseev, N. Balke, V. Nagarajan, P. Maksymovych. Domain wall conduction and polarization-mediated transport in ferroelectrics. *Adv. Funct. Mater.* **23**, 2592 (2013).
100. Y.-M. Kim, A. Morozovska, E. Eliseev, M. Oxley, R. Mishra, T. Grande, S. Selbach, S. Pantelides, S. Kalinin, A. Borisevich. Direct observation of ferroelectric field effect and vacancy-controlled screening at the BiFeO₃/La_xSr_{1-x}MnO₃ interface. *Nature Materials* **13**, 1019 (2014).
101. B. Winchester, N. Balke, X.X. Cheng, A.N. Morozovska, S. Kalinin, L.Q. Chen. Electroelastic fields in artificially created vortex cores in epitaxial BiFeO₃ thin films. *Appl. Phys. Lett.* **107**, 052903 (2015).
102. J.F. Scott. Iso-structural phase transitions in BiFeO₃. *Adv. Mater.* **22**, 2106 (2010).
103. S. Layek, H.C. Verma. Magnetic and dielectric properties of multiferroic BiFeO₃ nanoparticles synthesized by a novel citrate combustion method. *Adv. Mat. Lett.* **3**, 533 (2012).
104. Fengzhen Huang, Zhijun Wang, Xiaomei Lu, Junting Zhang, Kangli Min, Weiwei Lin, Ruixia Ti, Tingting Xu, Ju He, Chen Yue, Jinsong Zhu. Magnetism of BiFeO₃ nanoparticles Peculiar with size approaching the period of the spiral spin structure. *Scientific Reports* **3**, 2907 (2013).
105. D. Yadlovker, S. Berger. Uniform orientation and size of ferroelectric domains. *Phys. Rev. B* **71**, 184112 (2005).
106. D. Yadlovker, S. Berger. Reversible electric field induced nonferroelectric to ferroelectric phase transition in single crystal nanorods of potassium nitrate. *Appl. Phys. Lett.* **91**, 173104 (2007).
107. D. Yadlovker, S. Berger. Nucleation and growth of single crystals with uniform crystallographic orientation inside alumina nanopores. *J. Appl. Phys.* **101**, 034304 (2007).
108. M.H. Frey, D.A. Payne. Grain-size effect on structure and phase transformations for barium titanate. *Phys. Rev. B* **54**, 3158 (1996).
109. Z. Zhao, V. Buscaglia, M. Viviani, M.T. Buscaglia, L. Mitoseriu, A. Testino, M. Nygren, M. Johnsson, P. Nanni. Grain-size effects on the ferroelectric behavior of dense nanocrystalline BaTiO₃ ceramics. *Phys. Rev. B* **70**, 024107 (2004).
110. E. Erdem, H.-Ch. Semmelhack, R. Bottcher, H. Rumpf, J. Banys, A. Matthes, H.-J. Glasel, D. Hirsch, E. Hartmann. Study of the tetragonal-to-cubic phase transition in PbTiO₃ nanopowders. *J. Phys.: Condens. Matter* **18**, 3861 (2006).
111. I.S. Golovina, S.P. Kolesnik, V. Bryksa, V.V. Strelchuk, I.B. Yanchuk, I.N. Geifman, S.A. Khainakov, S.V. Svechnikov, A.N. Morozovska. Defect driven ferroelectricity and magnetism in nanocrystalline KTaO₃. *Physica B: Cond. Matter.* **407**, 614 (2012).
112. I.S. Golovina, V.P. Bryksa, V.V. Strelchuk, I.N. Geifman, A.A. Andriiko. Size effects in the temperatures of phase

- transitions in KNbO₃ nanopowder. *J. Appl. Phys.* **113**, 144103 (2013).
113. I.S. Golovina, V.P. Bryksa, V.V. Strelchuk, I.N. Geifman. Phase transitions in the nanopowders KTa_{0.5}Nb_{0.5}O₃ studied by Raman spectroscopy. *Functional Materials* **20**, 75 (2013).
114. I.S. Golovina, V.P. Bryksa, V.V. Strelchuk, I.N. Geifman, A.A. Andriiko. Magnetic properties of nanocrystalline KNbO₃. *J. Appl. Phys.* **114**, 174106 (2013).
115. T. Yu, Z.X. Shen, W.S. Toh, J.M. Xue, J. Wang. Size effect on the ferroelectric phase transition in SrBi₂Ta₂O₉ nanoparticles. *J. Appl. Phys.* **94**, 618 (2003).
116. H. Ke, D.C. Jia, W. Wang, Y. Zhou. Ferroelectric phase transition investigated by thermal analysis and Raman scattering in SrBi₂Ta₂O₉ nanoparticles. *Solid State Phenomena Vols.* **121–123**, 843 (2007).
117. P. Perriat, J.C. Niepce, G. Caboche. Thermodynamic considerations of the grain size dependency of material properties: a new approach to explain the variation of the dielectric permittivity of BaTiO₃ with grain size. *J. Thermal Analysis Calorimetry* **41**, 635 (1994).
118. H. Huang, C.Q. Sun, P. Hing. Surface bond contraction and its effect on the nanometric sized lead zirconate titanate. *J. Phys.: Condens. Matter* **12**, 127 (2000).
119. H. Huang, C.Q. Sun, Z. Tianshu, P. Hing. Grain-size effect on ferroelectric Pb(Zr_{1-x}Ti_x)O₃ solid solutions induced by surface bond contraction. *Phys. Rev. B* **63**, 184112 (2001).
120. M. Wenhui. Surface tension and Curie temperature in ferroelectric nanowires and nanodots. *Appl. Phys. A* **96**, 915 (2009).
121. A.N. Morozovska, E.A. Eliseev, M.D. Glinchuk. Ferroelectricity enhancement in confined nanorods: Direct variational method. *Phys. Rev. B* **73**, 214106 (2006).
122. A.N. Morozovska, I.S. Golovina, S.V. Lemishko, A.A. Andriiko, S.A. Khainakov, E.A. Eliseev. Effect of Vegard strains on the extrinsic size effects in ferroelectric nanoparticles. *Phys. Rev. B* **90**, 214103 (2014).
123. A.N. Morozovska, M.D. Glinchuk. Reentrant phase in nanoferroics induced by the flexoelectric and Vegard effects. *J. Appl. Phys.* **119**, 094109 (2016).
124. E.A. Eliseev, A.V. Semchenko, Y.M. Fomichov, M.D. Glinchuk, V.V. Sidsky, V.V. Kolos, Yu.M. Pleskachevsky, M.V. Silibin, N.V. Morozovsky, A.N. Morozovska. Surface and finite size effects impact on the phase diagrams, polar and dielectric properties of (Sr,Bi)Ta₂O₉ ferroelectric nanoparticles. *J. Appl. Phys.* **119**, 204104 (2016).
125. P. Perriat, J.C. Niepce, G. Caboche. Thermodynamic considerations of the grain size dependency of material properties: a new approach to explain the variation of the dielectric permittivity of BaTiO₃ with grain size. *J. Thermal Analysis and Calorimetry* **41**, 635 (1994).
126. H. Huang, C.Q. Sun, P. Hing. Surface bond contraction and its effect on the nanometric sized lead zirconate titanate. *J. Phys.: Condens. Matter* **12**, 127 (2000).
127. H. Huang, C.Q. Sun, Z. Tianshu, P. Hing. Grain-size effect on ferroelectric Pb(Zr_{1-x}Ti_x)O₃ solid solutions induced by surface bond contraction. *Phys. Rev. B* **63**, (2001) 184112.
128. V.V. Khist, E.A. Eliseev, M.D. Glinchuk, M.V. Silibin, D.V. Karpinsky, A.N. Morozovska. Size effects of ferroelectric and magnetoelectric properties of semi-ellipsoidal bismuth ferrite nanoparticles. *J. Alloys Compounds* **714**, 303 (2017).
129. A.K. Tagantsev, G. Gerra. Interface-induced phenomena in polarization response of ferroelectric thin films. *J. Appl. Phys.* **100**, 051607 (2006).
130. M. Fiebig. Revival of the magnetoelectric effect. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **38**, 123 (2005).
131. D. Rahmedov, S. Prosandeev, J. Hciguez, L. Bellaiche. Magnetoelectric signature in the magnetic properties of antiferromagnetic multiferroics: Atomistic simulations and phenomenology. *Phys. Rev. B* **88**, 224405 (2013).
132. M.D. Glinchuk, E.A. Eliseev, Y. Gu, L.-G. Chen, V. Gopalan, A.N. Morozovska. Electric-field induced ferromagnetic phase in paraelectric antiferromagnets. *Phys. Rev. B* **89**, 1014112 (2014).
133. M.D. Glinchuk, E.A. Eliseev, A.N. Morozovska. New room temperature multiferroics on the base of single-phase nanostructured perovskites. *J. Appl. Phys.* **116**, 054101 (2014).
134. V.V. Laguta, A.N. Morozovska, E.A. Eliseev, I.P. Raevski, S.I. Raevskaya, E.I. Sitalo, S.A. Prosandeev, L. Bellaiche. Room-temperature paramagnetoelectric effect in magnetoelectric multiferroics Pb(Fe_{1/2}Nb_{1/2})O₃ and its solid solution with PbTiO₃. *J. Mater. Sci.* **51**, 5330 (2016).
135. S. Prosandeev, I.A. Kornev, L. Bellaiche. Magnetoelectricity in BiFeO₃ films: First-principles based computations and phenomenology. *Phys. Rev. B* **83**, 020102 (2011).

Одержано 15.07.18

M.D. Glinchuk, V.V. Khist, A.N. Morozovska

RENOVATION OF INTEREST IN THE MAGNETOELECTRIC EFFECT IN NANOFERROICS

S u m m a r y

Recent theoretical studies of the influence of the magnetoelectric effect on the physical properties of nanosized ferroics and multiferroics have been reviewed. Special attention is focused on the description of piezomagnetic, piezoelectric, and linear magnetoelectric effects near the ferroic surface in the frame-

work of the Landau–Ginzburg–Devonshire phenomenological theory, where they are considered to be a result of the spontaneous surface-induced symmetry reduction. Therefore, nano-sized particles and thin films can manifest pronounced piezomagnetic, piezoelectric, and magnetoelectric properties, which are absent for the corresponding bulk materials. In particular, the giant magnetoelectric effect induced in nanowires by the surface tension is possible. A considerable influence of size effects and external fields on the magnetoelectric coupling coefficients and the dielectric, magnetic, and magnetoelectric susceptibilities in nanoferroics is analyzed. Particular attention is

paid to the influence of a misfit deformation on the magnetoelectric coupling in thin ferroic films and their phase diagrams, including the appearance of new phases absent in the bulk material. In the framework of the Landau–Ginzburg–Devonshire theory, the linear magnetoelectric and flexomagnetoelectric effects induced in nanoferroics by the flexomagnetic coupling are considered, and a significant influence of the flexomagnetic effect on the nanoferroic susceptibility is marked. The manifestations of size effects in the polarization and magnetoelectric properties of semiellipsoidal bismuth ferrite nanoparticles are discussed.