

Справка за научните, научно-приложните и методичните приноси в трудовете и публикациите на доц. д-р Илиана Наумова Апостолова

за участие в конкурс за заемане на академична длъжност „професор“ към катедра „Математика, физика и информатика“, област на висше образование **4. Природни науки, математика и информатика**, професионално направление **4.1. Физически науки**, научна специалност: „Електрични, магнитни и оптични свойства на кондензираната материя (мултифероични свойства на обемни образци и наноматериали)“, по дисциплината „Физика с биофизика“, обявен в ДВ, бр. 102/8.12.2023 г, код на процедурата: WWI-P-1123-112.

Научните ми интереси са в областта на теорията на твърдото тяло и по-точно в изследване и описание на магнито подредени, феро/антифероелектрични мултифункционални материали (обемни образци и наноразмерни обекти). Характерното за тях е наличието на взаимодействащи си физични параметри, чието едновременно приложение е силно интригуващо. Тези материали намират широко приложение в областта на медицината, електрониката, приборостроенето, съхраняване на информация с висока степен на сигурност, изкуствения интелект и др.

Една от основните цели на научните ми търсения и изследвания е постигната с дефиниране на микроскопични хамилтониани, описващи поведението на електричната, магнитната подсистеми и връзката между тях (магнетоелектричното взаимодействие), в тяхното многообразие и пълнота. По този начин може да се предскаже макроскопичното поведение на мултифероичните системи. Това би позволило да се определят условията за дотиране и промяната в размерността на мултифероични съединения, при които може да се достигне до “мултифероизъм при стайни температури” („room-temperature multiferroism”).

За теоретични пресмятания се използват двувременните функции на Грийн. Този метод получава широко разпространение в статистическата механика във връзка с това, че е ефективно средство за пресмятане на макроскопични характеристики на системата, както и микроскопичните такива (елементарни възбуждания и техните времена на живот).

НАУЧНИ ПРИНОСИ

I. МУЛТИФЕРОИЧНИ МАТЕРИАЛИ: ОБЕМНИ ОБРАЗЦИ И НИСКО РАЗМЕРНИ СИСТЕМИ

1. Механизми за поява на спин-индуцирана поляризация в обемни образци [2 - 7, 10, 17, 23, 27, 29, 31, 32, 33, 34]

Мултифероиците (МФ) са такива материали, които притежават едновременно различни фероични подреждания: магнитно подреждане (феромагнетизъм, антиферомагнетизъм, феримагнетизъм или спирални структури), електрично подреждане (фероелектричество, антифероелектричество) и/или фероеластичност в една фаза. Микроскопичният произход на магнетизма е един и същ във всички МФ. Ситуацията с фероелектричеството е твърде различна - съществуват няколко микроскопични източници на поляризация, които определят и различни типове мултифероици - собствени и несобствени.

Изясняване на връзката между структурата и свойствата на МФ вещества, както и магнетоелектричната (МЕ) връзка на микроскопично ниво е основна цел в публикациите. От особено значение е идентифициране на механизмите, отговорни за поява на спин-индуцирана поляризация, на базата на симетриен анализ и анализ на

магнитните (изотропни и антисиметрични) и МЕ взаимодействия. Основните механизми са:

а) Еднойонен и двуйонен магнострикционен механизъм, свързан с нерелативистични обменни взаимодействия [3 - 7, 27, 29, 32, 34].

б) „Инверсен“ Dzyaloshinskii-Moriya (DM) механизъм, свързан с обменно релативистичното взаимодействие на DM при отчитане на спин-орбиталното взаимодействие [5 - 7, 31].

в) Механизъм на спин-зависимата $p - d$ хибридизация [10, 17, 27, 33].

Качествено са обяснени процесите на микроскопично ниво в МФ съединения. Доказано е действие на повече от един механизъм за възникване на спин-индуцирана поляризация в дадено вещество, като са оценени приносите на всеки един от механизмите в поляризацията [5, 6, 7, 29].

Доказано е, че спонтанната поляризация в полярни магнетици BiFeO_3 и LiFeP_2O_7 може да доведе до индуциране на антисиметрично магнитно взаимодействие от тип DM [7, 29]. Установено е, че под точката на магнитния фазов преход спонтанната поляризация (в рамките на Напречния модел на Изинг) зависи от подреждането на магнитните моменти и може да се управлява с прилагане на магнитно поле [7, 29].

В редица съединения (LiCuVO_4 , LiCu_2O_2 , CuCrO_2 , BiFeO_3 , AgCrS_2 , AgCrO_2 , $\text{Ca}_3\text{Mn}_2\text{O}_7$ и др.) наличието на МЕ взаимодействие е доказано на базата на т.нар. магнетодиелектричен ефект, изразяващ се в поява на пик в температурната зависимост на диелектричната константа в точката на магнитния фазов преход. Наблюдава се зависимост на големината на този пик и неговата позиция от големина и посока на приложеното външно магнитно поле, при отчитане на спин-фононното взаимодействие, което е силно в МФ вещества [3, 10, 23, 27, 33, 34].

В $\text{Li}_2\text{ZrCuO}_4$ [4] и NaCu_2O_2 [31] липсата на такъв пик в диелектричната константа при отсъствие на магнитно поле и намаляването на нейната стойност при прилагане на магнитно поле в МФ материални се интерпретира като възможна поява на антифероелектрично подреждане в тези съединения.

В $\text{Cu}_2\text{O}_2(\text{SeO}_3)_4\text{Cl}_6$ [32] теоретично е доказана възможността за поява на МФ свойства в съединения с антифероелектрично-антиферомагнитно подреждане в една фаза. Наблюдава се двойна хистерезисна бримка в зависимостта на поляризацията от външно електрично поле и поява на спонтанна намагнитеност при прилагане електрично поле.

В статия [7] на базата на напречния модел на Изинг в псевдо-спиново представяне с псевдо-спин $7/2$, модифициран модел на Хайзенберг и два типа МЕ взаимодействия е изградена микроскопична теория на спин-преориентационен (SR) преход в BiFeO_3 , индуциран от външно електрично поле. Доказано е че:

а) При прилагане на външно електрично поле, поради наличието на спонтанна поляризация, индуцираното DM взаимодействие е отговорно за преориентацията на равнината, в която са разположени спиновете на магнитната подсистема, без да се нарушава тяхната конфигурация.

б) SR преход е от първи род. Причината за прехода е рязкото завъртане (т.нар. flipping process) на вектора на спонтанната поляризация при определени критични стойности на външното електрично поле.

в) Спонтанната поляризация P_S под температурата на магнитния фазов преход нараства с нарастване на външното магнитно поле, приложено по посока на вектора на спонтанната поляризация P_S , или намалява с нарастване на външното магнитно поле, приложено в направление перпендикулярно на P_S . Причината затова е, че антисиметричното МЕ взаимодействие ренормира честотата на тунелиране, докато

биквадратичното взаимодействие ренормира псевдо-спиновото обменно взаимодействие.

В статии [27, 29, 31] е направена сравнителна характеристика на съединения (AgCrS_2 и AgCrO_2 , LiFeP_2O_7 и LiCrP_2O_7 , NaCu_2O_2 и LiCu_2O_2), които са изоморфни в структурно отношение, но различният им химичен състав поражда различни по интензивност взаимодействия. Това определя различна степен на фрустрация, а от там и различни магнитни структури и различни механизми за спин-индуцираната поляризация или отсъствие на такава.

2. Дотиране и ниско размерни системи [1, 20, 22, 25, 26, 39, 41, 43, 45]

От теоретична гледна точка дотирането е метод, с който може да се променят драстично структурните параметри на кристалната решетка, предизвиквайки процеси на свиване и разтягане, промени в характера на магнитното и електричното подреждане и на връзката между двата параметъра на подреждане. Дотирането може значително да ренормира температурата на фероичните фазови преходи, намагнитеността и поляризацията. Това е следствие от факта, че обменните симетрични и антисиметрични взаимодействия зависят от разстоянията между спиновете и псевдо-спиновете. Следователно, при различните напрежения на деформация моделните параметри на МФ вещества могат да бъдат по-малки или по-големи в сравнение с недотирания образец. При напрежение на разтягане решетъчна константа нараства в сравнение с недотиран образец, докато при свиване е обратно. Това води съответно до намаляване или нарастване на константите на обменни взаимодействия. Този извод е верен само при дотиране с йони със същата валентност както на заместваните. Ако това не е така, при дотиране са появяват анионни ваканции (за да се осигури зарядова неутралност), поради което въпреки, че радиусът на дотиращия йон е по-голям от този на замествания, обемът на елементарната клетка намалява. Анионните ваканции са отговорни за поява на смесена валентност в йоните на матрицата и на дотиращите йони, което води до поява на нетен магнитен момент в немагнитни съединения, дотирани с немагнитни йони.

В [1] е създаден е модел, описващ промените в МФ свойства на BaTiO_3 наночастици (НЧ), дотирани с йони от групата на преходните метали, например Fe - $\text{BaTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$. В BaTiO_3 НЧ възникването на феромагнетизъм се дължи на наличието на кислородни ваканции на повърхността, което води до появата на Ti^{3+} и/или Ti^{2+} с отличен от нула спин. В $\text{BaTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ НЧ едновременното присъствие на Fe^{3+} - и Fe^{4+} -йони води до нов обменен механизъм, отговорен за възникването на феромагнетизъм. Феромагнитното $\text{Fe}^{4+} - \text{Fe}^{4+}$ взаимодействие доминира над антиферомагнитните $\text{Fe}^{3+} - \text{Fe}^{3+}$ и $\text{Fe}^{3+} - \text{Fe}^{4+}$ взаимодействия, водейки до значително нарастване на намагнитеността M . Числените пресмятания показват, че M и температурата на магнитния фазов преход T_N нарастват при дотирането, а поляризацията P и температурата на фероелектричния преход T_C намаляват. В [22] са анализирани промените на МФ свойства в BaTiO_3 НЧ, дотирани с рядка земя (например Er), която замества Ва-йони - $\text{Ba}_{1-x}\text{Er}_x\text{TiO}_3$. Зависимостта на стойността на диелектричната константа от външно магнитно поле е доказателство за МЕ взаимодействие в тези дотирани образци.

Следвайки подобни разсъждения в RCrO_3 (R - рядка земя) [20] е установено, че при дотиране на YCrO_3 с Mn-йони (заместват Y) диелектричната константа нараства с нарастване на степента на дотиране, а при дотиране с Gd, тя намалява. Получените резултати са обяснени с разликата в йонните радиуси на дотиращите елементи спрямо радиусите на заместваните Y-йони. Такива изводи са направени и в [25] с тази разлика, че имаме заместване на магнитните Fe-йони с йони на преходен метал в LaFeO_3 .

В [39] е изграден модел, обясняващ възникването на мултифероизъм в дотирани с магнитни йони на преходни метали или редки земи ZnS НЧ. Появата на фероелектрично състояние е свързано със структурна деформация, дължаща се на различни йонни размери на примесните атоми, спрямо основните. Примесните атоми заемат нови позиции спрямо равновесните положения на Zn-йони, понижават симетрията и формират електрични диполи. Фероелектричното състояние се описва с напречния модел на Изинг. Механизмите, водещи до появата на спонтанна намагнитеност и поляризация в тези образци, са независими, което обяснява използваната биквадратна връзка (от симетрийни съображения) между намагнитеността и поляризацията в моделния хамилтониан. Наблюдаваният максимум в зависимостта на намагнитеността на насищане от концентрацията на примесните магнитни йони x е обяснен с конкуренцията на два механизма: $s - d$ взаимодействието, което се стреми на подреди спиновете паралелно, и ренормираното от биквадратната ME връзка свръх-обменно взаимодействие, което се стреми да ги подреди антипаралелно. Поляризацията в дотирани ZnS НЧ нараства с x при дотиране с преходни метали и намалява при дотиране с редки земи.

В [43] е анализирана разликата в поведението на поляризацията в изоморфните съединения LuFeO_3 и LaFeO_3 при дотиране със Sm, който замества немагнитните Lu(La)-йони.

В [41] са разгледани ефектите на дотиране на съединение с еднакъв химичен състав, но различна кристална структурна. Описан е структурен фазов преход от орторомбична в хексагонална кристална решетка при дотиране на YFeO_3 със Sc, който замества Fe-йони.

В [45] е доказано, че появата на структурен фазов преход при дотиране на BiFeO_3 НЧ с Tb е отговорен за поява на допълнително ME взаимодействие (следствие от симетрийни съображения), което води да нарастване на спин-индуцираната поляризация в системата.

Предизвикателствата в нискоразмерните структури се отнасят не само до техния синтез и експерименталното изследване, но и до микроскопичното разбиране на зависимостта на техните свойства от размера. Особено съществено е теоретичното описание на ефектите при отчитане на хетерогенния им характер - разликата в свойствата и взаимодействията на повърхността и в сърцевината. Във връзка с това, мултифероичността на наноразмерните образци се очертава като актуално и важно изследователско поле. При мултифункционалните материали начинът, по който свойствата се променят от размерността, както и промяната в поведението на МФ вещества с намаляване на размера, са особено значими за всяко потенциално приложение.

При НЧ основна роля играят т.нар. размерни (size) и повърхнинни ефекти (surface) ефекти. И в двата случая, съществено е влиянието на повърхнинния слой. При обемните образци влиянието на повърхността е минимална поради факта, че отношението S_{sur}/V_{bulk} (повърхност/обем) е много малко. Дори при наличието на значителни промени на свойствата на повърхността, те не оказват влияние върху свойствата на обемните образци. При НЧ отношението S_{sur}/V_{bulk} се увеличава и влиянието на повърхността става значително. Установяват се драстични промени в свойствата с намаляване на размера на НЧ. Това е размерният ефект.

Повърхнинните ефекти са свързани с прекъсване на периодичната инвариантност, което се проявява в поява на некомпенсирани връзки, намаляване броя на най-близките съседи, поява на ваканции и процеси на оксидация. В случая на МФ НЧ частици това може да доведе до:

а) Поява на „магнитно-мъртъв“ слой, който намалява нетния магнитен момент на НЧ в сравнение с обемен материал.

б) Поява на анионни ваканции (обикновено кислородни), при което се наблюдават смесени валентности и поява на локални магнитни моменти. Поради това се наблюдава нетен повърхнинен магнитен момент и намагнитеност при НЧ, чиито обемни образци са немагнитни.

в) Значителни промени в магнитното, фероелектричното подреждане, и на връзката между тях поради намаляване на броя на най-близките съседи.

г) Поява на напрежения, които поради промяната на константите на решетката на повърхността, модулират и ренормират взаимодействието между спиновете, псевдоспиновете, както и МЕ взаимодействия.

д) Значителни промени в спин-орбиталното взаимодействие поради промяна в симетрията и големината на вътрешно-кристалното поле. Това води до промяна на стойността и посоката на магнитокристалната анизотропия.

За отчитане на гореописаните ефекти са използвани моделни сферични МФ НЧ, които са хомогенни по състав, но хетерогенни по структура. Те имат ядро с микроскопични параметри като на обемни образци и обвивка (повърхност), която е с променени параметри и взаимодействия. В теоретичните модели обменните взаимодействия (спинови и псевдоспинови) и константите на магнитна анизотропия са различни (по-големи или по-малки) в сравнения с тези в обема на НЧ. Гореописаните ефекти не могат да бъдат оценени поотделно. Затова, на базата на експериментални данни за статичните свойства на МФ НЧ, се определят различни микроскопични параметри на повърхността в сравнения с обема. За описание на взаимодействията в обема се използват параметри за обемни образци. Това позволява да се изследват и обяснят от микроскопична гледна точка зависимостта на намагнитеността, коерцитивността, поляризацията и температурите на фазовите преходи от размера при отчитане на повърхнините ефекти в МФ НЧ [20, 22, 25, 26, 45].

НАУЧНО-ПРИЛОЖНИ ПРИНОСИ

II. „ROOM-TEMPERATURE MAGNETISM“ И „ROOM-TEMPERATURE MULTIFERROISM“ В ДОТИРАНИ МАГНИТНИ И МУЛТИФЕРОИЧНИ НАНОЧАСТИЦИ [9, 12, 13, 16, 21, 30, 37, 38, 40, 44, 46, 47]

Мотивация за получаване и изследване на материали с наноразмери (тънки филми и наночастици) е драстичната промяна на свойствата им спрямо обемните им аналози. „Манипулирането“ на свойствата на магнитни НЧ чрез изменение на формата, размерите и/или контролирана промяна на състава им посредством вкарване на примеси дава възможност за приложение в различни области на материалознанието: създаване на запаметяващи устройства с голяма плътност до $Tbit/in^2$, ново поколение постоянни магнити, биосензори за диагностика и терапия в медицината, магнитна хипертермия, магнетоелектропорация и др. За да имат МФ образци точно определени, предварително зададени характеристики, е необходимо прецизно изучаване на свойствата и процесите, които възникват в тях. Стремежът на съвременното материалознание е създаването на магнитни и МФ съединения, в които се наблюдава т.нар. „room-temperature magnetism“ и „room-temperature multiferroism“, което разширява приложенията им в спинтрониката, оптоелектрониката и медицинската физика. Частици с размери до 25 nm и подходящи свойства намират приложение в иновативни методи за борба с рака чрез локално и прицелно загряване и доставка на лекарствени субстанции. Промяна на ширината на забранената зона променя фотокаталитичната активност от ултравиолетовата област във видимата и разширява използването на тези съединения в оптоелектрониката.

Известно е, че с намаляване на размера на редица оксидни и сулфидни съединения, чиито обемни образци нямат намагнитеност, се констатира наличие на нетен магнитен момент. Това е следствие от анионни ваканции, които са причина за поява на магнитни йони с различна валентност на един елемент [9, 21]. При дотиране на заместване в такива НЧ с магнитни и немагнитни примеси на преходни метали или редки земи драстично могат да бъдат променени магнитните им характеристики (намагнитеност, температура на магнитния фазов преход, коерцитивност и др.). Причина за тези драстични промени се явяват комбинация от множество фактори: а) разлика в йонните радиуси на дотиращите елементи спрямо заместващите, водеща до поява на локални напрежения на свиване и разтягане; б) поява на конкуриращи се магнитни взаимодействия; в) промяна на броя на най-близките съседи, вследствие на прекъснатата трансляционна инвариантност на повърхността; г) промяна в магнитокристалната анизотропия, дължаща се на повърхнинни и примесни ефекти; д) влияние на решетъчните контракции върху магнитните статични и динамични свойства на НЧ (отчитане на спин-фононното взаимодействие).

В [9, 13, 21, 38, 46, 47] е установено, че в НЧ на недотираните съединения SnO_2 , In_2O_3 , CuAlO_2 , FeS_2 , $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ и Fe_3O_4 се наблюдава макроскопична намагнитеност при стайни температури, отсъстваща в обемните образци. В SnO_2 [9] причина за това е поява на анионни ваканции. Всяка кислородна ваканция в SnO_2 НЧ превръща немагнитния Sn^{4+} -йон в йони с различен от нула спин Sn^{2+} или Sn^{3+} . С намаляване на размера на НЧ броят на ваканциите на повърхността нараства, нарастват магнитните йони със смесена валентност, при което поради двойно-обменното взаимодействие между $\text{Sn}^{2+} - \text{Sn}^{3+}$ се появява магнитно подреждане при стайни температури. Същото качествено обяснение може да се приложи и за In_2O_3 [13]. Появата на намагнитеност в немагнитната FeS_2 НЧ [21] е следствие от поява на повърхността на FeS магнитна фаза със серни ваканции, поради което с намаляване на размера, намагнитеността на НЧ нараства. Появата на магнитопоредено състояние при стайни температури в CuAlO_2 [38] се дължи на появата на некомпенсирани спинове на Al^{3+} -йоните. В магнетитна Fe_3O_4 НЧ [47] с намаляване на размера се наблюдава значителна редукция на намагнитеността и температурата на магнитния фазов преход. Причината за това е нарасналият анхармонизъм на повърхността, както и увеличаването на размера на елементарната клетка на повърхността, което води до намаляване на обменното взаимодействие между спиновете на повърхността и поява на „магнитно-мъртъв“ повърхнинен слой.

Дотирането на НЧ е методът, чрез който най-силно се променят магнитните и мултифероичните характеристики. От микроскопична гледна точка това се явява най-ефективната „степен на свобода“, с която могат да се манипулират взаимодействията между спиновете, между магнитните моменти и решетъчните контракции (спин-фононното взаимодействие), големината и посоката на магнитокристалната анизотропия, обемът и структурата на елементарната клетка, температурите на магнитни и SR фазови преходи.

В [9, 12, 16] са представени числени пресмятания за възможността за появата на намагнитеност при дотиране на заместване в SnO_2 , TiO_2 и CeO_2 неподредени магнитни полупроводници с немагнитни примеси, магнитни йони на преходни метали или редки земи. Влиянието на примесите е различно, при дотиране намагнитеността може да нараства, намалява или да минава през максимум и за всеки конкретен случай интерпретацията на резултатите трябва да отговаря на реалната физична картина.

При дотиране на SnO_2 , TiO_2 и CeO_2 НЧ с немагнитни йони Zn и Y [12, 16], поради разликата във валентността на дотиращия елемент Zn^{2+} в сравнение с заместващите йони Sn^{4+} , Ti^{4+} или Ce^{4+} , независимо от това дали се наблюдава

напрежение на свиване или разтягане, константата на кристалната решетка намалява с дотирането. Числените пресмятания доказват, че това е свързано с образуването на анионни ваканции, които осигуряват зарядовата неутралност на НЧ. Появяват се йони със смесена валентност X^{3+} и X^{2+} , които имат ненулеви спинове и поради обменното взаимодействие между тях, възниква намагнитеност, която нараства с нарастване на концентрацията на дотиращите немагнитни йони.

При дотиране на SnO_2 [9], TiO_2 [12] и CeO_2 [12] НЧ с Co^{2+} -йони (йони на преходен метал), чийто радиус е по-малък от този на Sn^{4+} , Ti^{4+} и Ce^{4+} -йони, се получава напрежение на свиване, което е причина за поява на намагнитеност. При ниски концентрации на примесните атоми с нарастване на степента на дотиране благодарение на $s-d$ взаимодействието намагнитеността нараства, достигайки до максимум. По нататъшното нарастване на концентрацията на примесите води до намаляване на намагнитеността и това се обяснява с поява на свръх-обменно взаимодействие между локализираните Co -спинове, което е антиферомагнитно. Появява се конкуренция между дългодействащо, асистирано от свободни заряди, обменно взаимодействие между магнитните примеси ($s-d$) и късодействащото свръх-обменно антиферомагнитно взаимодействие между магнитните йони на примесите ($\text{Co}-\text{O}-\text{Co}$). Поведението на системата силно зависи от концентрацията x на примесните йони, което се изразява в поява на максимум в кривата на намагнитване като функция на x .

При дотиране с Pr^{3+} и Sm^{3+} -йони (йони на редкоземни елементи) на SnO_2 , TiO_2 и CeO_2 НЧ [16] с увеличаване на концентрацията на примесните йони намагнитеността в SnO_2 , TiO_2 и CeO_2 НЧ намалява в сравнение с недотираните образци. По-големият радиус на редкоземните йони в сравнение с радиуса на Sn^{4+} , Ti^{4+} и Ce^{4+} -йони води до поява на локални напрежения на разтягане и нарастване на разстоянията между взаимодействащите си магнитни моменти, намаляване на големината на константите на обменни взаимодействия на спиновете със смесена валентност.

С поява на механични напрежения и смесени валентности на дотиращите йони с валентност равна на валентността на заместените йони и с поява на анионни ваканции при дотиране с немагнитни йони с валентност, различна от заместващите йони, е обяснена зависимостта на намагнитеността от концентрацията на примесите в In_2O_3 [13] и CuAlO_2 [38].

Наблюдава се намаляване на намагнитеността и температурата на магнитния фазов преход в дотирана с рядка земя Gd^{3+} Fe_3O_4 НЧ [47]. Gd^{3+} -йоните заместват Fe -йони в октаедричните места и поради по-големия си радиус се появяват напрежения на разтягане, което довежда до намаляване на големината на взаимодействието между спиновете на Fe . Освен това, Fe -магнитни моменти и спиновете на Gd -йони са разположени антиферомагнитно. Тези два ефекта водят до намаляване на макроскопичната намагнитеност в дотирания магнетит. Аналогично може да се интерпретира и зависимостта на намагнитеността на CuCr_2O_4 НЧ от дотирането с редки земи (Pr) [37].

С процеси на свиване и разтягане е обяснена зависимостта на намагнитеността от степента на дотиране с Al , Mg , Co Zn в CuCrO_2 образци [30].

Трябва да се отбележи, че за получаване на ясна физична картина на дотираните НЧ с магнитни йони и правилна интерпретация на експерименталните резултати е необходимо да се прави анализ на влиянието на горепосочените ефекти при дотиране и техния принос в наблюдаваните закономерности.

С включване на членове, описващи поведението на електроните (дупките) на проводимост в неподредени магнитни полупроводници, при отчитане на $s(p)-d$ взаимодействието, електрон-електронното и електрон-фононното взаимодействие може

да се пресметне ширината на забранената зона. Отчита се влиянието на магнитното подреждане върху фотокаталитичната активност, изразяваща се в червено или синьо отместване на ръба на собствено поглъщане. Така анализът за влиянието на дотирането върху намагнитеността може да се пренесе в анализ на промяната на ширината на забранената зона с намаляване на размера на НЧ или дотиране. Установено е, че:

1. При намаляване на размера на недотирани TiO_2 , CeO_2 и SnO_2 НЧ ширината на забранената зона намалява, което се обяснява с факта, че при намаляване на размерите на НЧ намагнитеността, причинена от нарастване на анионните ваканции, нараства [40].

2. При намаляване на размера на НЧ в недотиран CuCr_2O_4 ширината на забранената зона нараства [37]. Това е следствие от намаляване на намагнитеността с намаляване размера на НЧ, което се дължи на поява на „магнитно-мъртъв“ повърхнинен слой. Това довежда до намаляване на влиянието на магнитното подреждане върху фотокаталитичната активност на съединението.

3. При ниски нива на дотиране (до 10 %) на TiO_2 , CeO_2 и SnO_2 НЧ с йони на преходни метали или редки земи, с нарастване на степента на дотиране намалява ширината на забранената зона в сравнение с недотирани НЧ [40]. Това поведение се обяснява с факта, че в този концентрационен диапазон отговорно за феромагнитната корелация на локализираните магнитни йони е $s(p) - d$ взаимодействието. При нарастване степента на дотиране намагнитеността нараства, което води до намаляване на ширината на забранената зона. Това е диапазонът на дотиране, който прави тези НЧ подходящи за използване в оптоелектрониката. С аналогична дискусия може да се характеризира зависимостта на ширината на забранената зона от степента на дотиране и в $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ НЧ [46].

4. При дотиране на CuCr_2O_4 НЧ промяната на ширината на забранената зона със степента на дотиране зависи от вида на дотиращия йон [37]. При дотиране с йони на преходни метали ширината на забранената зона намалява с нарастване на степента на дотиране, и нараства при дотиране с редки земи. Причината затова съгласно изградения модел е, че при дотиране с йони на преходен метал се наблюдава напрежение на свиване, което води до нарастване на намагнитеността, докато при редкоземни йони се наблюдава разтягане, т.е. намаляване на намагнитеността. В [44] е изследвана промяната на ширината на забранената зона при дотиране на орторомбични β – и хексагонали α – NaFeO_2 НЧ с Ge, Si, Mn, Cr и Ni, които заместват Fe-йони, и K и Li (Cu), които заместват Na-йони, с цел приложения в различни устройства.

НАУЧНО-ПРИЛОЖНИ ПРИНОСИ

III. САМОСЪГЛАСУВАНА МАГНИТНА ХИПЕРТЕРМИЯ [11, 18, 24, 28, 36, 42]

Развитието на нанотехнологиите през последните 20 години показва широката гама от области, в които те намират интересни и неочаквани проявления. Особено перспективни се оказват приложенията в областта на медицината: в образната диагностика, транспорт на лекарствени субстанции по кръвен път непосредствено до отделни органи и борбата с ракови образувания. Един иновативен метод за борба с рака е магнитната хипертермия (МХ) и по-усъвършенстваният ѝ вариант самоконтролираща се магнитна хипертермия (СМХ). В основата на МХ лежи фактът, че локалното нагряване до температури в интервала между 41°C и 46°C на злокачествените образувания води до тяхното унищожаване, като при това се запазват здравите клетки. Това е така, защото туморните образувания са по-чувствителни към прегряване в сравнение със здравите тъкани. В метода на МХ нагряването се осъществява с магнитни НЧ (МНЧ). При взаимодействието им с променливо магнитно поле те „произвеждат“ топлина. Основен проблем при *in vitro* и *in vivo* приложението на МХ е

мониторингът на температурното поле около тумора. Решението на този проблем е използване на МНЧ с температура на магнитния фазов преход от магнитно подредено към магнитно неподредено състояние T_N в интервала от 41°C до 46°C . Над тази температура НЧ преминава в парамагнитно състояние и процесът на загряване спира, т.е. имаме самоконтролиращ се процес по отношение на температурата. Тогава се говори за СМХ. Температурата на магнитния фазов преход се явява необходимо условие МНЧ да е приложима за метода на СМХ, защото гарантира превенцията на живота на пациента. Допълнителните условия МНЧ да са приложими за СМХ са: а) голяма стойност на намагнитването на насищане M_S за по-голям отклик на външното магнитно поле; б) голяма стойност на коерцитивното поле H_C , която определя по-голяма ефективност на процеса на термично загряване; в) размер на МНЧ по-малък от 25 nm , което осигурява възможност за транспорт през капилярните кръвоносни съдове; д) нетоксичност и биосъвместимост; е) магнитното поле да е безопасно от биологична гледна точка и да е в рамките на човешкия толеранс за болка. Този лимит се дефинира от израза: $h_0 * f < 5 \cdot 10^9\text{ A/m} \cdot \text{s}$, наречен $h_0 * f$ фактор.

Процесът на загряване е свързан с хистерезисни загуби, които са пропорционални на площта на хистерезисните криви. За характеризиране на възможността на нагриване на тъкани от МНЧ се въвежда се т.нар. *SAR* (specific absorption rate) коефициент, който измерва абсорбираната топлинна мощност, нормирана към масата на МНЧ. Максимизирането на площта на хистерезисната крива, а следователно и на *SAR* коефициента, се оказва нелека задача и предизвикателство, защото зависи от много фактори: размер на МНЧ, намагнитване на насищане M_S , коерцитивност H_C , константа на магнитна анизотропия, амплитудата и честотата на приложеното електромагнитно поле. *SAR* коефициентът има немонотонна зависимост от тези параметри. Много от представените експериментални данни за *SAR* коефициента са измерени и изследвани за честоти и амплитуди на външните магнитни полета, които са над биоприемливите нива за $h_0 * f$ фактора. Информация за стойностите на температурата на магнитния фазов преход за изследвани образци липсва или е със стойности, надхвърлящи биоприемливия температурен интервал от 41°C до 46°C . Често пъти използваните НЧ са с размери над 25 nm , което ги прави неприложими за *in vivo* и *in vitro* приложения.

В статиите [11, 18, 24, 28, 36, 42] са търсени НЧ за приложение в СМХ с температура на магнитния фазов преход в интервала между 41°C и 46°C и с възможност за *in vivo* и *in vitro* приложения. Тази температура се постига посредством промяна размера на МНЧ, вида и степента на нейното дотиране [11, 18, 28, 36, 42]. За съединения със структурни формули $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MO}_3$ [11], $\text{Me}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ с $\text{Me} = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Mn}$ [18] и $\text{Y}_3[\text{Fe}_{2-y}\text{M}_y]_d(\text{Fe}_{3-z}\text{M}_z)_d\text{O}_{12}$ с $\text{M} = \text{Al}, \text{Ga}, \text{Sc}, \text{In}$ [36] са определени МНЧ, които имат оптимални магнитни параметри за СМХ. От друга страна, в изследванията [18, 36] ясно е показано, че НЧ, удовлетворяващи условията на приложимост за СМХ, не дават добра термична ефективност и обратно условията, при които се достига максимизиране на *SAR* коефициента, не са биологично щадящи за човешкия организъм. Изводът, който се налага е, че досегашните теоретични и експериментални изследвания не могат да предложат едновременно максимизиране на *SAR* коефициента и удовлетворяване на изискването за биосъвместимост на T_N , както и да се направят реални предложения на МНЧ за постигане на оптимално нагриване в съчетание с биосъвместими параметри на МНЧ.

Направеният анализ недвусмислено показва значимостта и актуалността на решаването на дискутираната проблематика. Затова в [28] е предложена микроскопична теория за пресмятане на *SAR* коефициента и отчитане на динамичния отклик на системата при прилагане на променливо външно магнитно поле. Средната абсорбирана

мощност (енергията, която се абсорбира за единица време) от МНЧ се пресмята от имагинерната част на магнитната възприемчивост, която на микроскопично ниво се изразява чрез ретардиращата функция на Грийн.

В [28] числено е пресметнат SAR коефициентът за МНЧ със структурни формули $La_{1-x}Sr_xMO_3$ и $Me_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ с $Me = Co, Ni, Cu, Mn$, както и зависимостта му от микроскопичните параметри на системата: дефинираните обменни взаимодействия и константи на магнитна анизотропия. В статията са определени аналитични връзки между микроскопичните величини, характеризиращи системите, и основните такива, които са дефинирани в макроскопичните модели: време за релаксация, константа на магнитна анизотропия и др. Представена е методология за определяне на константите на обменното взаимодействие и константите на магнитокристалната анизотропия на базата на експериментални данни. Изграден е модел на композитна НЧ съставена от сърцевина, обвивка, интерфейс между сърцевината и обвивката и повърхнинен слой. Всички тези отделни области се характеризират с различна дебелина, обменни взаимодействия, магнитна структура и магнитна анизотропия. Това позволява да се моделират композитни НЧ, при които сърцевината и обвивката могат да са от различни съединения, с различни магнитни характеристики. Композитните НЧ, заедно с промяна на размера им и концентрацията на примесите, дават възможност за едновременно постигане на максимизиране на термичната ефективност и изискванията за биологична съвместимост на процеса на СМХ. Моделът предсказва и доказва, че най-добрите „наноагрегати“ могат да се получат от композитни НЧ.

НАУЧНИ ПРИНОСИ

IV. ФОНОННИ СПЕКТРИ В МУЛТИФЕРОИЧНИ И МАГНИТНИ ОБЕМНИ ОБРАЗЦИ И НИСКО РАЗМЕРНИ СИСТЕМИ [8, 14, 15, 19, 35, 38]

В МФ за описание на МЕ взаимодействия от тип „инверсен“ ДМ и магнострикционен се използва фактът, че в тези вещества се наблюдава силно спин-фононно взаимодействие. Взаимодействието на решетъчните трептения с магнитната и електричната подсистеми води до поява на аномалии във фононните спектри и затихването на фононите за температури под температурата на магнитния фазов преход T_N , както и в околност на температурите на SR преходи T_{SR} . Подробно тези въпроси са анализирани теоретично в [8].

1. Изследвани са фононните спектри на $RCrO_3$, където $R = Sm, Dy, Er, Pr, Gd$ е редкоземен магнитен йон. При различен редкоземен йон R се наблюдава втвърдяване или омекотяване на фононните моди между T_{N1} и T_{SR} , положително или отрицателно отместване (kink) в температурния интервал на непрекъснатия SR преход, с последващо насищане при много ниски температури. Наблюдаваните аномалии около T_{SR} са обяснени с модулацията на решетъчните вибрации от $Cr - R$ магнитно взаимодействие, а наблюдаваното положително или отрицателно отместване в рамановите честоти между T_{N1} и T_{SR} може да бъде обяснено с конкуренцията на слабия феромагнетизъм и антиферомагнитното подреждане. За температури $T < 8$ К модулирането на решетъчните трептения е свързано с $R - R$ обменното взаимодействие.

2. Разгледани са фононните спектри на $RCrO_3$, където $R = Y, La, Li, Lu$ е немагнитен редкоземен йон. При различен редкоземен йон R под T_{N1} фононните честоти нарастват или намаляват, след което в околността на T_{SR} се наблюдава „kink“ с допълнително втвърдяване или омекотяване на мода и последващо насищане при много ниски температури. Отместването на фононната честота в T_{SR} е следствие от промяната на магнитната конфигурация, докато насищането се дължи на това, че при ниски температури Cr -спинове са напълно подредени.

В [14, 15, 19, 35, 38] е дискутирано влиянието на дотирането и размерните ефекти във фононните спектри на магнитни и МФ нискоразмерни системи.

В заключение трябва да се отбележи, че адекватността на моделите и получените резултати е доказана с качествени и количествени съвпадения с множество експериментални данни. Всички модели се отнасят за реално съществуващи вещества и системи, проявяващи потенциални възможности за широки практически приложения в областта на нанотехнологиите.

Основен принос в представените за конкурса статии е систематичното изследване и анализ на МЕ взаимодействия, отговорни за появата на мултифероизъм:

1. Идентифицирани са механизмите, отговорни за поява на спин-индуцирана поляризация на базата на симетриен анализ и анализ на магнитните (изотропни и антисиметрични) и МЕ взаимодействия.

2. Качествено са обяснени процесите в МФ съединения на микроскопично ниво.

3. Доказана е възможност за действие на повече от един механизъм за възникване на спин-индуцирана поляризация.

4. Оценени са приносите на всеки един от механизмите в поляризацията, както и тяхната зависимост от микроскопичните характеристики на системите.

5. Доказано е, че спонтанната поляризация в полярни магнетици може да доведе до индуциране на антисиметрично магнитно взаимодействие от тип Dzyaloshinskii-Moriya, наречено от нас „инверсен“ Dzyaloshinskii-Moriya механизъм.

6. Дискутирани са възможностите за промяна на свойствата на МФ съединения при дотиране на заместване, при което се наблюдава преход от фероелектрично в антифероелектрично подреждане и от антиферомагнитно във феромагнитно, както и реализиране на „room-temperature multiferroism“.

7. Създадени са микроскопични модели, отчитащи влиянието на повърхнинни, размерни и ефекти на дотиране в МФ НЧ. В нискоразмерните системи това води до поява на локални напрежения на свиване или разтягане, които значително променят обменните взаимодействия в сравнение с тези в обемните образци.

8. На база на теоретичен анализ са идентифицирани набор от МНЧ, за *in vitro* и *in vivo* приложения, подходящи за СМХ. Предложени са и НЧ с максимална възможност за нагряване на тъканите.

МЕТОДИЧНИ ПРИНОСИ

V. ИЗДАДЕНИ УЧЕБНИЦИ И УЧЕБНИ ПОМАГАЛА

В конкурса участвам с два учебника и едно помагало за студентите от ЛТУ. Учебниците са написани по двата основни курсове лекции, които водят, а помагалото е свързано с лабораторния практикум, който правят всички студенти от ЛТУ, изучаващи дисциплините Физика и Физика с биофизика.


Учебникът „Физика с биофизика“ е написан по лекционния курс „Физика с основи на биофизика“ за студентите от специалността Ветеринарна медицина на ЛТУ. Обединението в един курс на части от общата физика и биофизиката наложи да се подберат такива физични теми, които са тясно свързани с медицината, както и да се разгледат само части от биофизиката (молекулна биофизика и биофизика на клетката). Учебният материал е систематизиран в осем части: Акустика и биоакустика, Молекулна физика и термодинамика на биологичните системи, Електричество и магнетизъм, Оптика, Биологични и изкуствени мембрани, Транспорт на веществата през биомембрани, Електрични свойства на клетки и тъкани и Биопотенциали. В първата част на учебника са представени по-традиционни физични теми, като в края на всяка от тях е показана връзката ѝ с процесите, протичащи в живите организми.

Разгледани са основни методи за образна диагностика - ехография, термография и магнитно-резонансната томография. Втората част на учебника е изцяло биофизична, като целенасочено се търси връзка с физиологията, биохимията и молекулярната биология.

Учебникът „Физика с биофизика за еколози“ е написан по лекционния курс „Физика с биофизика“ за студентите от специалност Екология и опазване на околната среда на ЛТУ. В него са разгледани основни идеи и методи на физиката и биофизиката, като е отделено внимание на физичната страна на явленията и закономерностите, свързани с опазването на природата и климата. Учебният материал е систематизиран в шест части: Видове движения. Механични трептения и вълни; Видове взаимодействия. Електрично и магнитно поле; Термодинамика и молекулна физика. Преобразуване на енергията в биологичните системи; Клетъчна мембрана и транспорт на веществата; Електрични и магнитни свойства на веществата. Електрични свойства на тъканите и Електромагнитни и корпускуларни лъчения и взаимодействието им с веществата. В учебника са избрани теми, които са подходящи в работата и по-нататъшното обучение на бъдещите еколози, спомагат за формиране на точно мислене, прецизност и вникване в същността на природните явления. Дискутирани са от физична гледна точка теми, свързани с аерийоните, тяхното биологично действие и последствията от нарушаването на йонния баланс, парниковият ефект и промяната на климата, озоновата дупка и влиянието ѝ върху живите организми, водещо до нарушаването на равновесието в екосистемите. Особено внимание е обърнато на естествените и техногенните източници на йонизиращи корпускуларни и фотонни лъчения и принципите, на които се основава защитата от тях. Разгледано е биологичното действие на йонизиращите лъчения и причинените от тях детерминирани и стохастични увреждания, дози и дозово натоварване. В отделните теми са разгледани накратко основни физични методи за качествено и количествено определяне на химичния състав на веществата и възможност за наблюдаване на различни биологични обекти.

Помагалото „Тестове по Физика и Физика с биофизика“ за студентите от Лесотехническият университет“ е предназначено за всички студенти от ЛТУ, които изучават дисциплините „Физика“ - Горско стопанство, Технология на дървесината и мебелите, Инженерен дизайн, Компютърни технологии в мебелната промишленост и „Физика с биофизика“ - Ветеринарна медицина, Екология и опазване на околната среда, Агрономство и Растителна защита. Причината да напиша такова помагало е дълбоката ми убеденост, че студентите трябва да се стимулират за усвояване на повече знания през учебния семестър, а не само да разчитат на сесията. Това може да стане чрез подходящ и обективен текущ контрол върху лабораторните упражнения по време на семестър, като резултатите от него участват с достатъчна тежест при формирането на крайната оценка на изпитите по „Физика“ и „Физика с биофизика“. Тестовите са разработени въз основа на „Ръководството за лабораторни упражнения по физика и биофизика“ на ЛТУ. Всеки тест съдържа множество отворени и затворени въпроси. Разработени са тестове върху всички лабораторни упражнения, които са правени от отделните специалности през последните 5 години - 31 упражнения. Помагалото може да се използва както за самоподготовка от студентите, така и от останалите ми колеги физици за осъществяване на текущ контрол.

януари 2024 г.

Изготвил: 
/доц. д-р Илиана Апостолова/