

МАГНЕТОЕЛЕКТРИЧНИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В ОБЕМНИ ОБРАЗЦИ И НАНОСТРУКТУРИ

Хабилитационна разширена справка за научните приноси на доц. д-р Илиана Наумова Апостолова,

представена 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.

1. Въведение

В последните 15-20 години основен приоритет на приложните и фундаменталните изследвания в областта на физиката на кондензираната материя са така наречените мултифункционални материали. Характерното за тях е наличието на взаимодействащи си физични параметри, които едновременно могат да се използват за различни приложения. Тези съединения намират широко приложение в областта на медицината, електрониката, приборостроенето, съхраняване на информация с висока степен на сигурност, изкуствения интелект и др. Мултифероичите са вещества, които едновременно притежават различни фероични подреждания: магнитно подреждане (феромагнетизъм, антиферомагнетизъм, феримагнетизъм, спирални структури), електрично подреждане (фероелектричество, антифероелектричество) и/или фероеластичност в една фаза [1-9].

Наблюдаваната в мултифероичните материали връзка между електричните заряди и магнитните диполи е забележителен ефект, представляващ интерес от фундаментална и приложна гледна точка, главно по две причини: От една страна, може да се използва функционалността на два параметъра на подреждане: например магнитен бит да се допълни към електричен бит и да се създаде памет с елемент от четири състояния. От друга страна, взаимодействието между магнитните и фероелектричните състояния дава възможност да се контролират магнитните характеристики с електрични полета и обратно. Така съществува принципната възможност за създаването на компютърни чипове, способни да изпълняват не само логически операции, но и да съхраняват информация, т.е. обединяване на процесор и твърд диск.

Мултифероизмът е забележително явление и предизвикателство от фундаментална гледна точка, като механизмите за възникване на тези състояния все още се дебатираат. В тези системи появата на взаимодействие между поляризацията и намагнитеността е следствие от симетрийни съображения и структурни фазови преходи, с отчитане на удвояването на спиновете и електричните диполи с трептенията на решетката при отсъствие на малък параметър. Електричната поляризация и електричното поле си менят знака при инверсия на пространството, но остават инвариантни при обръщане на времето, докато при намагнитеността и магнитното поле е обратно.

Връзката между електричните и магнитни параметри на подреждане се нарича магнетоелектрично (МЕ) взаимодействие. Разнообразието на МЕ връзка е следствие от това, че микроскопичният произход на магнетизма е един и същ във всички мултифероичи, докато ситуацията с фероелектричеството е твърде различна. Съществуват няколко микроскопични източници на поляризация, които определят различни видове мултифероичи - собствени и несобствени. На пръв поглед тези две подредени състояния са взаимно изключващи се. Повечето фероелектрици са окиси на преходни метали с празни $d(f)$ -слоеве, като катионите им са свързани посредством ковалентни връзки с кислородните йони. Колективното отместване на йоните в кристалната решетка под температурата на фероелектричния фазов преход предизвиква появата на спонтанна поляризация. В пълна противоположност, магнетизмът изисква частично запълнени

$d(f)$ -слоеве, като обменното взаимодействие между некомпенсираните спинове е отговорно за далечен магнитен порядък под определена температура. В двата случая обаче появата на подредено състояние е следствие от виртуален обмен на електрони, което прави двата механизма не толкова различни от микроскопична гледна точка. Поради тази причина е необходимо да се дефинират различни взаимодействия между двете подсистеми, които определят и класификацията на мултифероиците.

Те се делят на две групи:

Първата група се нарича мултифероици от първи тип (I тип) или още **собствени мултифероици**. При тях фероелектричеството и магнетизмът имат различен произход и често са следствие от различни активни групи „подсистеми“ в елементарната клетка, т.е. поляризацията и намагнитеността се дължат на различни функционални единици. Това води до доста различни температури на фазовите преходи в двете подсистеми. Фероелектричеството се проявява при по-високи температури отколкото магнитното подреждане и поляризацията има сравнително голяма стойност [10]. Връзката между двата параметъра на подреждане е слаба. При собствените мултифероици обичайно температурата на магнитния фазов преход е по-ниска от стайната. От симетрийни съображения е ясно, че МЕ взаимодействие трябва да е квадратично и по двата параметъра на подреждане $\sim P^2 M^2$ (P - поляризация, M - намагнитеност) [11].

Втората основна група мултифероици е групата на мултифероици от II тип или **несобствени мултифероици**. Това са мултифероици, в които спиновото подреждане индуцира фероелектричество. Магнитното подреждане е движещата сила на такива промени в материала, че се появява спонтанна поляризация в точката на магнитния фазов преход. В несобствените мултифероици силното МЕ взаимодействие поражда спин-индуцирана поляризация. Материалите с електрични диполи, индуцирани от магнитно подреждане, са най-добрите кандидати за мултифероици с практическо приложение. Диполите са силно чувствителни към приложени външни магнитни полета. При мултифероици от II тип МЕ връзка е силна.

От симетрийна гледна точка при несобствените мултифероици спиновите конфигурации разрушават инверсната симетрия, което води до поява на спонтанна поляризация. Тези магнитни конфигурации могат да са както колинеарни така и неколинеарни, съизмерими и несъизмерими, но те са разположени в определени специфични решетъчни геометрии. Мултифероици от II тип имат едно общо свойство: това са фрустрирани в магнитно отношение системи. В този случай се наблюдават различни механизми за поява на спин-индуцирана поляризация: магнитострикционен механизъм, „инверсен“ Dzyaloshinskii-Moriya (ДМ) механизъм и механизъм на спин-зависимата $p-d$ хибридизация.

а/ Магнитострикционен механизъм (МС), свързан с нерелативистични обменни взаимодействия

Спиновото подреждане от тип up-up-down-down определя две алтернативни подрешетки и разрушавайки инверсната симетрия при наличие на нееквивалентни междуатомни взаимодействия (обменна стрикция) между up-up и down-down двойка спинове довежда до поява на спонтанна поляризация. За нейната поява основна роля играе магнитострикцията (магнитострикционно-индуцирана поляризация) [12,13]. При тези съединения магнитното подреждане е съизмеримо с периода на решетката. Фероелектричеството (т.е. поляризацията \vec{P}) се определя от продукта на симетричното обменно спиново подреждане:

$$\Delta \vec{P} = \sum_{ij} \vec{\Pi}_{ij} (\vec{S}_i \cdot \vec{S}_j), \quad (1)$$

където $\vec{\Pi}_{ij}$ задава посоката, в която се появява магнитострикционният ефект. Появата на тази спин-индуцирана поляризация е следствие от двуйонния магнитострикционен механизъм.

В случай на еднйонен магнитострикционен механизъм спин-индуцирана поляризация се определя от израза [14]:

$$\Delta \vec{P} = \sum_{ij} \vec{\Pi}_{ij}' \langle \vec{e}_{ij} \cdot \vec{S}_j \rangle \delta_{ij}. \quad (2)$$

б/ „Инверсен“ ДМ механизъм, свързан с обменно релативистичното взаимодействие на ДМ при отчитане на спин-орбиталното взаимодействие.

Фрустрацията в магнитната системата довежда до несъизмеримо магнитно подреждане и поява на неколинеарни магнитни фази (спирални структури). Например съществуването на циклоидална спирална структура нарушава пространствената инвариантност, защото при прилагане на такъв елемент на симетрия спиралата става от ляво въртяща се в дясно или обратно. В този случай векторът на спиралата е перпендикулярен на оста, около която се въртят спиновете, и се определя от хиралния вектор $[\vec{S}_i \times \vec{S}_j]$, а поляризацията е перпендикулярна на вектора на спиралата [15].

Големината и направлението на електричната поляризация се дават с израза:

$$\Delta \vec{P} = A \sum_{i,j} \vec{e}_{ij} \times (\vec{S}_i \times \vec{S}_j), \quad (3)$$

където \vec{e}_{ij} е единичният вектор, свързващ съседни спинове, константата A се определя от спин-орбиталното взаимодействие, спиновите обменни взаимодействия или спин-фононото взаимодействие. От симетрична гледна точка „инверсният“ ДМ механизъм е характерен за съединения, в които се наблюдават неколинеарни магнитни структури (съизмерими и несъизмерими спирали), и за кристали, които имат ос на симетрия от втори порядък (перпендикулярна на \vec{e}_{ij}) или притежават огледална равнина на симетрия, която съдържа \vec{e}_{ij} . Както доказват Kaplan et al. [16] при отсъствие на такива елементи на симетрия спин-индуцираната поляризация, която е следствие от ДМ взаимодействието, има вида:

$$\Delta \vec{P} = B \sum_{i,j} (\vec{S}_i \times \vec{S}_j), \quad (4)$$

където B е константа, аналогична на A .

с/ Механизъм на спин-зависимата $p - d$ хибридизация

В някои съединения, например CuFeO_3 [17], спин-индуцираната поляризация е успоредна на вектора на спиралната структура. Това веднага изключва като възможност поява на $\Delta \vec{P}$ чрез „инверсен“ ДМ механизъм или магнитострикционен механизъм. Механизмът на спин-зависимата $p - d$ хибридизация се базира на факта, че ковалентната връзка между d - и p -орбиталите на преходния метал и кислородния йон са зависими от посоката на локалния спинов момент и така възниква локален диполен момент по направление на връзката. При подходяща комбинация от спинова структура и симетрия на кристала (магнитните материали са с триъгълни елементарни клетки и нецентросиметрични решетки) може да се наблюдава макроскопична електрична поляризация. Поляризацията се определя от израза:

$$\Delta \vec{P} = G \sum_{il} (\vec{S}_i \cdot \vec{e}_{il})^2 \vec{e}_{il}, \quad (5)$$

където \vec{e}_{il} е единичният вектор, свързващ спин на мястото i със съседното кислородно място l .

Недостатък и при мултифероици от II тип е ниската температура на мултифероичния преход в сравнение със стайната, което прави тяхното практическо приложение силно ограничено [12,13,18-21].

Концептуално появата на „room temperature multiferroism“ може да се постигне с дотиране с магнитни примеси на фероелектрични съединения или подходящо дотиране на магнитно подредени вещества. Например, множество експериментални работи показват реализиране на феромагнитно подреждане във фероелектричен обменен материал BaTiO_3 , дотиран с Co [22], Mn [23] или Fe [24,25]. Това дотиране на заместване довежда едновременно до съществуването на магнитно подреждане и поляризация при стайни температури. При увеличаване на степента на дотиране намагнитеността и температурата на магнитния фазов преход нарастват, докато поляризацията и температурата на фероелектричния фазов преход намаляват. Съществува критична стойност на концентрацията на дотиращия елемент, при която поляризацията изчезва, т.е. феромагнетизмът дестабилизира фероелектричната фаза [24].

Окисите на преходни метали със структурна формула ABO_2 са фрустрирани магнитни съединения с антиферромагнитно взаимодействие между първите съседи в слоевете и между слоевете на хексагонална слоиста структура. Типичен представител на тези окиси е съединението $CuFeO_2$. Изследванията показват, че в магнитно подредената фаза възниква поляризация при дотиране с Al [26], Ga [27], Ni [28] и Co [29]. С нарастване на степента на дотиране поляризацията нараства. Доказано е, че при дотиране се наблюдава преход от колinearна съизмерима магнитна структура към некоlinearна съизмерима спирала. Нарушава се centrosиметричността на кристалната структура, при което възниква спонтанна поляризация.

ZnO има хексагоналната (wurtzite-вурцитна) структура на ZnS с пространствена група на симетрия $P6_3mc$, която няма център на симетрия. Поради това веществото е фероелектрик. При дотиране с йони на преходни метали (ПМ) ZnO се превръща в магнитен полупроводник, като под определена температура се наблюдава магнитно подредено състояние. Поради разликата в йонните радиуси на Zn^{2+} - и ПМ $^{2+}$ -йони, дължината на Zn – O връзката е намалена и се наблюдава изкривяване на решетката. Това води до зависимост на големината на поляризацията от степента на дотиране с ПМ. Цинковите оксиди показват мултифероични свойства, като фероелектрични и феромагнитни подреждания се наблюдават в една и съща фаза при стайни температури. Мултифероично поведение е докладвано например в дотиран ZnO с Co [30] и Cr [31], както в обемни образци, така и в наночастици. С увеличаване на степента на дотиране намагнитеността нараства, достига до максимум, чиято стойност зависи от вида на дотиращия елемент, след което бързо намалява. Поляризацията и температурата на фероелектричния фазов преход нарастват с увеличаване на степента на дотиране.

Друга възможност за постигане на мултифероизъм при стайни температури е промяната в размерността на системата, т.е. вместо обемни образци да се разглеждат тънки филми или наночастици (НЧ). Това е свързано с факта, че наличието на повърхност и прекъснатата трансляционна инвариантност водят до драстични промени във физичните свойства на наноразмерни обекти. Например, температурата на Неел в антиферромагнитни НЧ на Cr_2O_3 , NiO, CuO и CoO [32-36] намалява с намаляване размера на наночастиците, докато за MnO [37] нараства в сравнение с обемните образци. В мултифероични НЧ от $BaTiO_3$, дотирани с Fe експериментално е установено, че намагнитеността и температурата на магнитния фазов преход са по-големи от тези в обемните образци, докато спонтанната поляризация и температурата на фероелектричния фазов преход са по-малки [38].

При НЧ основна роля играят т.нар. размерни (size) и повърхнинни ефекти (surface) ефекти. И в двата случая съществено е влиянието на повърхностния слой. При обемните образци влиянието на повърхността е минимално поради факта, че отношението S_{sur}/V_{bulk} (повърхност/обем) е много малко и дори да има драстични промени на свойствата на повърхността те не оказват влияние върху свойствата, които разглеждаме. При НЧ (условна граница $d < 100$ nm, където d е диаметърът на НЧ) отношението S_{sur}/V_{bulk} се увеличава и влиянието на повърхността става чувствително, при което се установяват драстични промени в свойствата с намаляване на диаметъра на НЧ. Това се дефинира като **размерен ефект**.

Повърхнинният ефект е свързан с прекъсване на периодичната инвариантност, което се проявява в поява на некомпенсирани връзки, намаляване броя на съседите, поява на ваканции и процеси на оксидация. В случая на мултифероични НЧ частици това може да доведе до:

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

2/ Поява на анионни ваканции (обикновено кислородни), при което се наблюдават смесени валентности, и поява на локални магнитни моменти в диамагнитни йони. Тогава, благодарение на двойно-обменното взаимодействие, се наблюдава нетен повърхнинен магнитен момент и намагнитеност при НЧ.

3/ Значителни промени в магнитната и фероелектричната корелация и подреждане поради намаляването на броя на най-близките съседи.

4/ Поява на напрежения, които поради промяната на константите на решетката на повърхността, модулират и ренормират взаимодействието между спиновете, псевдо-спиновете, както и ME взаимодействия.

5/ Значителни промени в спин-орбиталното взаимодействие поради промяна в симетрията и интензивността на вътрешно кристалното поле. Това води до промяна на стойността и посоката

на магнитокристалната анизотропия (обикновено на повърхността тя е с един порядък по-голяма в сравнение с обемната такава и може да е случайно разпределена).

Ситуацията се усложнява от факта, че при дотиране на едни и същи съединения с ПМ или редки земи (R) експериментално наблюдаваната зависимост на намагнитеността от концентрацията на примеси е коренно различна. За съединенията CeO_2 , TiO_2 и SnO_2 при дотиране с ПМ намагнитеността нараства с нарастване на концентрацията на примесите, минава през максимум, след което бавно намалява [39-41]. При дотиране на тези съединения с R намагнитеността намалява с нарастване на концентрацията на примесите [42-45]. Експерименталните резултати са доста противоречиви, защото се наблюдават и обратни на гореописаните зависимости. Прегледът на достъпната ни литература показва, че причина за тази нееднозначност са различните методи за израстване на кристали и НЧ и различните методи на дотиране.

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 поляризационното подреждане и на връзката между двата параметъра на подреждане. Дотирането може значително да ренормира температурата на фероичните фазови преходи, намагнитеността и поляризацията. Предизвикателствата в нискоразмерните структури се отнасят не само до техния синтез и експерименталното изследване, а и до микроскопичното разбиране на зависимостта на техните свойства от размера и теоретичното описание на ефектите при отчитане на хетерогенния им характер (разликата в свойствата и взаимодействията на повърхността и сърцевината). Във връзка с това, мултифероичността на наноразмерните образци се очертава като актуално и важно изследователско поле. При такива многофункционални материали начинът, по който свойствата се променят от размерността, както и промяната в поведението на системите с намаляване на размера, са особено значими за всяко потенциално приложение.

Съществуването на подредено състояние в мултифероици при стабилни температури остава основен въпрос за решаване от гледна точка на приложенията им. Една от основните цели на публикациите, участващи в хабилитационната справка, е дефиниране на микроскопични хамилтониани, описващи поведението на електричната, магнитната подсистема и връзката между тях (МЕ взаимодействието) 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 „room temperature multiferroism”.

2. Модел и метод

Разглеждаме мултифероични съединения, в които при определена температура се наблюдава структурен фазов преход от центросиметричен към нецентросиметричен орторомбичен [$13,46,47$] (YFeO_3 , $\beta - \text{NaFeO}_2$) или ромбедричен [48] (BiFeO_3) кристал, при което възниква спонтанна поляризация P_S . При по-нататъшно понижаване на температурата се осъществява магнитен фазов преход в G -тип магнитна структура с конкуриращи се симетрични обменни взаимодействия между първи и втори съседи. Липсата на център на инверсия води до поява на неколинеарни магнитни конфигурации и на антисиметрично обменно взаимодействие тип ДМ, което е отговорно за наблюдаване на слаб феромагнетизъм в YFeO_3 [49] или спирална структура в BiFeO_3 [48]. В следствие от подреждането на магнитните моменти се появява спин-индуцирана поляризация $\Delta\vec{P}$.

За пълнота ще отбележим, че мултифероични вещества от тип II (несобствени мултифероици) над температурата на магнитния фазов преход T_C^M не притежават спонтанна поляризация. При намаляване на температурата, заедно с магнитния фазов преход се наблюдава и структурен такъв, при който се нарушава инверсната симетрия и кристалът при T_C^M преминава от центросиметричен в нецентросиметричен. В тези вещества се наблюдава само спин-индуцирана поляризация $\Delta\vec{P}$.

Магнитната подсистема се описва със следния модифициран Хайзенбергов хамилтониан:

$$\mathcal{H}_m = -\sum_{ij} J_{ij} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j - \sum_{ij} \vec{D}_{ij} \cdot (\vec{S}_i \times \vec{S}_j) - \sum_i K_i (S_i^z)^2 - \mu_B g \sum_i \vec{h} \cdot \vec{S}_i, \quad (6)$$

където \vec{S}_i е Хайзенберговият спин на $i^{\text{то}}$ място.

Първият член в уравн. (6) задава изотропните супер-обменни взаимодействия J_{ij} в магнитната подсистема. Мултифероичните вещества обикновено са фрустрирани магнитни системи с конкуриращи се взаимодействия между първи и втори съседи, а в някои случаи и до трети, което е причина за поява на слаб феромагнетизъм или неколинеарни съизмерими и несъизмерими (спирални) магнитни подреждания [18,50,51]. Тази неустойчивост в спиновата подсистема е причина за поява на магнитния фазов преход. Той е съпроводен и със структурен такъв, при което се появява макроскопична поляризация в системата. Вторият член в уравн. (6) определя антисиметричното обменно взаимодействие тип ДМ като \vec{D}_{ij} е векторът на ДМ. Той определя силата на това взаимодействие и е отговорен за появата на слаб феромагнетизъм и спирални структури без понижаване на симетрията. Като стойност ДМ взаимодействието е много по-слабо от симетричните обменни взаимодействия. В условията на конкуриращи се изотропни супер-обменни взаимодействия J_{ij} , ДМ взаимодействието оказва съществено влияние върху магнитното подреждане [52,53]. Третият член в уравн. (6) описва магнитокристалната анизотропия и определя z-оста като ос на най-лесно намагнитване, когато $K_i > 0$ или равнина на най-лесно намагнитване, когато $K_i < 0$. Последният член в уравн. (6) описва влиянието на външно магнитно поле \vec{h} .

При несобствените мултифероични структурният фазов преход, който се осъществява заедно с магнитния в T_C^M , е такъв, че води до поява на полярни отмествания \vec{u}_{ij} . Това статично отместване нарушава инверсната симетрия и довежда до поява на спин-индуцирана поляризация $|\Delta\vec{P}| = e^* \langle u \rangle$, където e^* е зарядът на Ворт. Обменните изотропни магнитни взаимодействия и антисиметричните ДМ взаимодействия са чувствителни по отношение промяната на разстоянието и ъгъла между взаимодействащите се спинове. Полярните отмествания модулират магнитните взаимодействия и влияят на системата, като се установява самосъгласувана връзка между спиновата и решетъчната подсистема, т.е. в несобствените мултифероични има силно спин-фононно взаимодействие [54]. Тези отмествания променят и вътрешно кристалното поле и посредством спин-орбиталното взаимодействие могат да променят големината на константата на магнитната анизотропия, както и посоката на оста на най-лесно намагнитване. Отместванията могат да променят посоката, както и стойността на спина на $i^{\text{то}}$ място посредством промяна на g -фактора. От теоретична гледна точка, за да отчетем тези промени, развиваме в ред на Тейлър всички константи [55]. Това дефинира хамилтониан, описващ МЕ взаимодействия в тези съединения:

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{me1} = & -\gamma_1 \sum_{\beta ij} (\vec{u}_{ij})^\beta \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j - \gamma_2 \sum_{\beta \gamma ij} (\vec{u}_{ij})^\beta (\vec{u}_{ij})^\gamma \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j \\ & - \lambda_1 \sum_{\beta ij} (\vec{u}_{ij})^\beta [\vec{e}_{ij} \times (\vec{S}_i \times \vec{S}_j)]^\beta - \delta_1 \sum_{\alpha \beta \gamma ij} (\vec{u}_{ij})^\beta S_i^\alpha S_i^\gamma - \eta_1 \mu_B \sum_{\alpha \beta \gamma ij} (\vec{u}_{ij})^\beta \vec{h} \cdot \vec{S}_i, \end{aligned} \quad (7)$$

където γ_1 и γ_2 са първите и вторите производни на J_{ij} по полярните равновесни решетъчни отмествания „ u “. λ_1 , δ_1 и η_1 са първите производни на \vec{D}_{ij} , K_i и g относно „ u “. Това е възможно най-общата формулировка на възможните МЕ взаимодействия в несобствени мултифероични. При отчитане на конкретната симетрия на кристала и особености на кристалната решетка от уравн. (7) могат да се изключат някои членове. Този хамилтониан отчита принципната възможност в даден конкретен мултифероичен материал принос в спин-индуцираната поляризация да имат повече от един механизъм [55].

За да се отчете допълнителната степен на свобода под T_C^{FM} , т.е. решетъчните трептения, към хамилтониана на системата трябва да се включи еластичната енергия на решетката (A е еластичната константа) и влиянието на външното електрично поле \vec{E} :

$$\mathcal{H}_{el} = -\frac{A}{2} \sum_{ij} (\vec{u}_{ij})^2 - \varepsilon \vec{E} \sum_{ij} e^* \vec{u}_{ij}. \quad (8)$$

Така хамилтонианът, описващ мултифероичните свойства на несобствените мултифероици, е:

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_m + \mathcal{H}_{me1} + \mathcal{H}_{el}. \quad (9)$$

За несобствени мултифероици спин-индуцираната поляризация се пресмята, минимизирайки енергията на системата по отношение на полярните решетъчни отместванията: $\frac{\partial E}{\partial \vec{u}_{ij}^\beta} = \frac{\partial \langle H \rangle}{\partial \vec{u}_{ij}^\beta} = 0$. Така намираме равновесните $\langle \vec{u}_{ij}^\beta \rangle$, което ни дава възможност да определим спин-индуцираната поляризация $\Delta P^\beta = \frac{1}{N} \sum_{ij} e^* \langle \vec{u}_{ij}^\beta \rangle$. В общия случай спин-индуцираната поляризация е сума от уравн. (1) до (5). Трябва да се подчертае, че доколкото МЕ взаимодействия са в пряка зависимост от симетрията на кристалната решетка (принцип на Кюри-Нойман), за всеки конкретен случай трябва да се определя кой от механизмите, отговорни за поява на спин-индуцираната поляризация, е релевантен.

При собствените мултифероици фероелектрично подреждане се наблюдава за температури T_C^E значително по-високи в сравнение с тези на магнитния фазов преход, т.е. $T_C^E > T_C^M$. По отношение на кристалната решетка това са структурни фазови преходи от тип отместване [56] или тип порядък-безпорядък [57]. От теоретична гледна точка поляризационните свойства, и в двата случая, могат да се опишат, използвайки псевдо-спиновия формализъм [25] и напречния модел на Изинг (НМИ) [58,59]:

$$\mathcal{H}_e = -\Omega \sum_i B_i^x - \sum_{ij} J'_{ij} B_i^z B_j^z - \varepsilon \sum_i \vec{E} \cdot \vec{B}_i, \quad (10)$$

където B_i^z и B_i^x са псевдо-спиновите оператори, като B_i^x е операторът на тунелиране, а B_i^z е операторът на диполния момент по z-оста. z-компонентите на псевдо-спина между съседни решетъчни места си взаимодействат посредством параметъра на сдвояване J'_{ij} , който зависи от разстоянието между тях. Силата на взаимодействие между псевдо-спиновете се определя от решетъчните параметри, решетъчната симетрия и броя на най-близките съседи. Ω е честотата на тунелиране между двата минимума на двуявния потенциал.

В случай на собствени мултифероици отместванията, свързани със спонтанната поляризация \vec{P}_S ($\frac{1}{N} \sum_i \langle B_i^x \rangle > 0$; $\frac{1}{N} \sum_i \langle B_i^z \rangle > 0$), също модулират магнитната подсистема под T_C^M . Предвид независимия характер на структурните кристални единици, формиращи магнетизъм и фероелектричество в тези съединения, се налагат симетрични ограничения и по отношение на пространствената и времевата инвариантност. Тогава хамилтонианът, който описва МЕ взаимодействие между спиновата и псевдо-спиновата подсистема, има вида:

$$\mathcal{H}_{me2} = -\gamma^* \sum_{klj} (\vec{B}_k \cdot \vec{B}_l) (\vec{S}_i \cdot \vec{S}_j) - \lambda^* \sum_{kij} (\vec{B}_k \times \vec{e}_{ij}) \cdot (\vec{S}_i \times \vec{S}_j), \quad (11)$$

където γ^* и λ^* са константи на МЕ взаимодействие.

За пълнота ще отбележим, че ако отчетем особеностите на Изинг модела, уравн. (11) може да бъде записано в по-проста форма [60]:

$$\mathcal{H}_{me2} = -\gamma^* \sum_{ij} (\vec{P}_S)^2 (\vec{S}_i \cdot \vec{S}_j) - \lambda^* \sum_{ij} (\vec{P}_S \times \vec{e}_{ij}) \cdot (\vec{S}_i \times \vec{S}_j). \quad (12)$$

Сравнявайки втория член в уравн. (11) и уравн. (12) с втория член в уравн. (6), заключаваме, че фероелектричната система индуцира ДМ взаимодействие с вектор $\vec{D}_{ij}^{ind} = \lambda^* (\vec{P}_S \times \vec{e}_{ij})$, т.е. спонтанната поляризация \vec{P}_S е отговорна за индуциране на антисиметрично

взаимодействие под T_C^M . Може да дефинираме температурно зависим ДМ вектор $\vec{D}_{ij}^{eff} = \vec{D}_{ij} + \vec{D}_{ij}^{ind}$, чиято стойност под T_C^M нараства с намаляване на температурата. С индуцираното ДМ взаимодействие, което ние дефинираме за първи път се обяснява появата на спин-преориентационен преход в $R\text{CrO}_3$ при R немагнитна рядка земя (R = La и Lu) [61]. Аналогично на горните разсъждения, първият член в уравн. (11) и уравн. (12) прави изотропното обменно взаимодействие J също температурно зависимо, т.е. $J^{eff} = J + \gamma^* \sum_{kl} (\vec{B}_k \cdot \vec{B}_l) = J + \gamma^* |P_S|^2$.

За собствените мултифероици, при които под точката на магнитния фазов преход се наблюдава спин-индуцирана поляризация $\Delta\vec{P}$, трябва да се отчетат и ефектите, описани с \mathcal{H}_{me1} , като полярните отмествания не е задължително да съвпадат с тези, формиращи \vec{P}_S .

Така хамилтонианът, описващ мултифероичните свойства на собствените мултифероици (при поява на спонтанна и спин-индуцирана поляризация) е:

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_m + \mathcal{H}_{me1} + \mathcal{H}_{me2} + \mathcal{H}_e + \mathcal{H}_{el}. \quad (13)$$

Под T_C^M поляризацията на системата се пресмята по формулата:

$$\vec{P} = \vec{P}_S + \Delta\vec{P}. \quad (14)$$

За теоретичните пресмятания използваме метода на двувременните температурни функции на Грийн (ФГ) [62]. Този метод намира широко приложение в изследване на многочастичните комплексни системи, чиито обособени подсистеми интензивно си влияят. Това води до възникване на нелинейни взаимодействия, в които липсва малък параметър и прилагането на стандартния метод на пертурбациите е немислимо. ФГ са универсален подход за пресмятане на статичните и динамичните характеристики на различни системи. Формализмът е много удобен, защото при него не се разглеждат оператори, а комплексни функции, които притежават прости аналитични свойства. ФГ позволяват единно решение на цялата квантова статистическа проблематика на многочастичните системи без да е необходимо да се развиват отделни методи. Методът е подходящ за изследване и на ниско размерни системи, защото е приложим и за правото пространство. Изразите, които се получават, са в аналитичен вид и са удобни за числено програмиране и изследване на температурни зависимости на статични и динамични свойства в широки температурни интервали.

Уравнението за движение на ФГ има вида:

$$E\langle\langle A|B \rangle\rangle_E = \hbar\langle[A; B]\rangle + \langle\langle[A; H]|B \rangle\rangle_E. \quad (15)$$

В дясната част на уравн. (15) се съдържа ФГ от по-висок порядък, за която може да се дефинира същото уравнение на движение. Така се получава безкрайна система от зацепващи се уравнения за ФГ. За решение на тези системи трябва да се прекъсне безкрайната „верига“. Съществува елегантен метод за намиране на решение за ФГ, предложен от Tserkovnikov [63]. Ние използваме този метод доразвит за магнитни системи от Bogolyubov и Tyablikov [62]. Това ни позволява да излезем извън рамките на метода на случайните фази (RPA), включвайки корелационните функции.

Ясни физични критерии за интерполационното прекъсване на веригите от уравнения няма. Въпросът за коректността на една или друга процедура за разцепване остава открит, особено при отсъствие на малък параметър. Затова се спазват някои основни физични дадености: крайност на температурата на фазовия преход, вътрешна непротиворечивост и самосъгласуваност на теорията, удовлетворително описание на експерименталните данни. Пресмятането на ФГ и използването на спектралната теорема [63], ни дава възможност да определим корелационните функции $\langle B(t')A(t) \rangle$.

За пълнота ще отбележим, че теоретичното разбиране на мултифероичните състояния е свързано с прилагане и на други взаимно допълващи се техники: Density Functional Theory (DFT), Monte-Carlo пресмятания, уравнението на движението на Landau-Liftshitz-Gilbert, теорията на

Landau-Ginzburg, спин-вълнова теория. Те включват както емпирични, така и „first principles“ приближения. Извършени са обширни изследвания с използването на ab initio методите в рамките на DFT, което позволява акуратно определяне на величините, характеризиращи основното състояние при нулеви температури.

Спиновата динамика може акуратно да се моделира от: спин вълновата теория [64,65], включването на ефективния хамилтониан в уравнението за движение на Landau-Lifshitz-Gilbert [66] и включването на свободната енергия на Landau-Ginzburg в Лангранжиана на системата и решавайки уравненията за движение [67,68]. Като отправна точка на спин вълновата теория се смята микроскопичният спинов хамилтониан, включващ константите на обменните взаимодействия и анизотропията, определени на базата на съпоставяне със спектроскопични измервания. Тези параметри са еквивалентни на някои от коефициентите, използвани в израза за свободната енергия на Landau-Ginzburg, и могат да бъдат определени на базата на DFT пресмятанията.

В нашите статии разглеждаме невзаимодействащи си сферични МЕ НЧ в монодисперсна проба (размерът на частиците е един и същ). МЕ НЧ са хетерогенни по структура, но хомогенни по състав. Те имат ядро (сърцевина) с микроскопични параметри като на обемни образци и обвивка (повърхност), която поради прекъснатата трансляционна инвариантност, некомпенсирани връзки и оксидация е с променени параметри. Всички константи на обменните взаимодействия на повърхността са различни в сравнения с обема. Затова с индекса „s“ означаваме взаимодействията на повърхността, а с „b“ в обема. Константата на магнитната анизотропия на повърхността също се различава от тази в обема (обикновено тя е с един порядък по-голяма от тази в сърцевината $K_s = 10K_b$).

3. МЕ взаимодействия в обемни образци

3.1. В [XC1] е представено теоретично изследване на възможността за появата на мултифероична фаза в $DyFeWO_6$. Както бе отбелязано, разбирането и интерпретацията на наблюдаваното мултифероично поведение е свързано с кристалната симетрия. Поради това се налага обстойно изследване влиянието на структурата, температурата и външното магнитно поле върху получените експериментални данни за спин-индуцираната поляризация. $RFeWO_6$ ($R = Dy, Eu, Tb, Ho$ и Y) съединенията кристализират в полярна орторомбична решетка с пространствена група на симетрия $Pna2_1$. Fe^{3+} и W^{6+} йоните са разположени последователно в октаедричните места. FeO_6 и WO_6 са октаедри, свързани по ръбовете си, като с върховете си са свързани в тримерна структура с R^{3+} катионите, които са разположени по c -оста. Измерванията на намагнитеността, топлинния капацитет и неутронографският анализ за $DyFeWO_6$ показват, че спиновете на железните йони се подреждат антиферомагнитно при $T_C^{MFe} = 18$ К с вълнов вектор $\vec{k} = (0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$. Ду магнитни моменти се подреждат също при температурата на магнитния фазов преход на Fe йони. Двете подрешетки на Fe и Dy спинове формират неколинеарни, но съизмерими структури, като железните и диспрозиевите спинове са почти взаимно перпендикулярни [69]. За да анализират резултатите от неутронната дифракция на $DyFeWO_6$ Ghara et al. [69] предполагат, че Fe спинове се разполагат в две различни в кристалографско отношение места, за които спиновете са подредени антиферомагнитно в две взаимно перпендикулярни равнини (ac) и (bc). Спиновете от (ac)-равнината сключват ъгъл 45° с тези от (bc)-равнината. От симетрична гледна точка това означава, че магнитната точкова група на симетрия е $m1'$, като m е перпендикулярна на b -оста (виж фиг. 1).

Понеже $RFeWO_6$ е полярен магнетик, той е нецентросиметричен в парелектричната област и допуска появата на спонтанна поляризация P_S по направление на c -оста. Такава поляризация не се наблюдава, защото тези съединения са пироелектрици. От друга страна, магнитната точкова група на симетрия под T_C^{MFe} предполага поява на спин-индуцирана поляризация по a -оста ΔP_a , което експериментално се наблюдава от Ghara et al. [69] за $R = Dy, Eu, Tb$ и Y и от Adnani et al. [70] за $R = Ho$. За всички тези съединения с нарастване на външното магнитно поле спин-индуцирана поляризация намалява и при определена критична стойност на h изчезва. Критичната стойност на h зависи вида на рядката земя: за $TbFeWO_6$ $h_{cr} = 10$ kOe, за

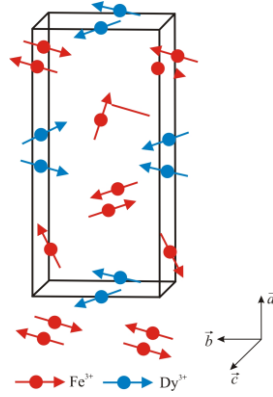
DyFeWO_6 $h_{cr} = 50$ kOe, за EuFeWO_6 $h_{cr} = 80$ kOe, а за $R = \text{Y}$ (немагнитен) ΔP_a има значителна стойност за $h_{cr} = 80$ kOe. За изоморфните $R\text{CrWO}_6$ поява на спин-индуцирана поляризация под T_C^{MCr} не се наблюдава, защото подреждането на Cr магнитни моменти е колинеарно от A-тип, макар че подреждането на редките земи да е същото както в $R\text{FeWO}_6$ [71,72]. От тези експериментални факти могат да се направят следните изводи:

1/ Причината за появата на спин-индуцирана поляризация под T_C^M в DyFeWO_6 е неколинеарната магнитна структура на желязната подрешетка (дори и при R немагнитен ΔP_a се появява).

2/ „Инверсният“ ДМ механизъм е отговорен за поява на ΔP_a (виж уравн. (3)): $\Delta \vec{P}_a = A \sum_{ij} \vec{e}_{ij} \times (\vec{S}_i^{Fe} \times \vec{S}_j^{Fe})$. Този механизъм обяснява изчезването на ΔP_a при външни магнитни полета с това, че последните дестабилизируют неколинеарната фаза, отговорна за появата на спин-индуцирана поляризация.

3/ Силната зависимост на степента на потискане на спин-индуцираната поляризация от вида на рядката земя доказва наличие на взаимодействие между рядката земя и Fe йони. Метамагнитното поведение на системата при ниски температури под 2 K е индикация за поява на конкуренция между магнитните подрешетки на R^{3+} и Fe^{3+} [70].

4/ $R\text{FeWO}_6$ съединенията могат да се класифицират като мултифероици от тип II (несобствени) [73,74].



Фигура 1. Магнитна структура на DyFeWO_6 .

Този анализ позволява да се конкретизира видът на хамилтониана, който описва магнитните свойства на DyFeWO_6 (както и на останалите съединения $R\text{FeWO}_6$). Към уравн. (6), което описва взаимодействията в магнитната подсистема на Fe йони, трябва да се включат членове, определящи вдвояването на спиновете на диспрозия и желязото, и членове, описващи взаимодействието между диспрозиевите спинове, тяхната анизотропия и взаимодействието им с магнитното поле:

$$-\frac{1}{2} \sum_{i,j} J_{ik}^{Fe-Dy} \vec{S}_i^{Fe} \cdot \vec{S}_k^{Dy} - \frac{1}{2} \sum_{i,j} J_{ij}^{Dy-Dy} \vec{S}_i^{Dy} \cdot \vec{S}_j^{Dy} - \frac{1}{2} \sum_i K_i^{Dy} [(S_i^{Dyx})^2 + (S_i^{Dyz})^2] - \mu_B g \sum_i \vec{h} \cdot \vec{S}_i^{Dy}. \quad (16)$$

Доколкото Fe спинове заемат различни кристалографски места първият член в уравн. (6) включва следните обменни взаимодействия между магнитните моменти на желязните йони: J_{ij1}^{Fe-Fe} - изотропното обменно взаимодействие между Fe магнитни моменти по $b(y)$ -оста, J_{ij2}^{Fe-Fe} - изотропното обменно взаимодействие между Fe магнитни моменти по $c(z)$ -оста и J_{i3}^{Fe-Fe} - изотропното обменно взаимодействие между Fe магнитни моменти по $a(x)$ -оста. При тези съединения парамагнитната температура на Кюри θ_{CW} има отрицателен знак [69] и доминиращите магнитни взаимодействия са антиферомагнитни (АФМ). Доколкото в (ac) - и (bc) -равнините имаме АФМ подреждане на желязните спинове, то системата като цяло е фрустрирана и следва да се очаква, че и трите изотропни взаимодействия J_{ij1}^{Fe-Fe} , J_{ij2}^{Fe-Fe} и J_{i3}^{Fe-Fe} са с отрицателен знак.

Вторият член в уравн. (6) описва анизотропното ДМ взаимодействие и определя взаимодействието между Fe магнитни моменти в (ac) - и (bc) -равнините. Третият член в уравн. (6) чрез (K_i^{Fe}) определя оста на най-лесно намагнитване $b(y)$ в магнитната подрешетка на Fe йони, докато третият член в уравн. (16) определя равнината на най-лесно намагнитване $(dc(yz))$ -равнината) чрез константата на магнитната анизотропия K_i^{Dy} за Dy подрешетка. Тук ще отбележим, че $K_i^{Dy} \gg K_i^{Fe}$ (различават се с два порядъка) и като имаме предвид гореказаното се очаква, че K_i^R ($R = Dy, Eu, Tb, Ho$ и Y) е от порядъка на симетричните взаимодействия между железните йони. Причината за това предположение е, че еднйонната анизотропия на рядката земя посредством $Fe - R$ обменното взаимодействие определя зависимостта на спин-индуцираната поляризация от външното магнитно поле, както и промяната на стойността на T_C^M . J_{ik}^{Fe-R} определя взаимодействието между железните магнитни моменти и рядката земя. Неутронографските изследвания определят това взаимодействие като АФМ: $J_{ik}^{Fe-R} < 0$. То заедно с еднйонната анизотропия на Dy определят подреждането на редкоземните магнитни моменти. Това взаимодействие модифицира магнитното подреждане, но не променя неговия характер и следва да е с един порядък по-слабо от J_{ij}^{Fe-Fe} . Магнитните моменти на Fe йони имат тенденция да се преориентират спрямо локалната посока на R магнитните моменти, но обменното взаимодействие между железните спинове се противопоставя на това въртене. Когато R е немагнитен температурата на фазовия преход T_C^M има най-ниска стойност, сравнена с тази в съединенията при R магнитен. Това означава, че взаимодействието между двете подсистеми е отговорно за ефективно нарастване на J_{i3}^{Fe-Fe} (в рамките на средното поле може да запишем $H_{mol} = -J^{Fe-Fe} < S^{Fe} > -J^{Fe-Dy} < S^{Dy} >$), което довежда до нарастване на T_C^M . От друга страна взаимодействието между двете подсистеми води до ефективно намаляване на K_i^{Fe} , което е причината при по-ниски стойности на външни магнитни полета да се дестабилизира неколинеарното подреждане на Fe спинове и да се наблюдава преход в колинеарно такова. Тогава спин-индуцирана поляризация няма да се наблюдава. Тази картина се потвърждава от факта, че при изоморфните $RCrWO_6$, където магнитното подреждане в Cr магнитни моменти е колинеарно, ΔP е нула [71]. Трябва да се отбележи, че магнитното подреждане на R в е почти същото както в $RFeWO_6$, което е доказателство, че неколинеарното подреждане на R не е отговорно за появата на спин-индуцирана поляризация и, че взаимодействието между Cr и R магнитните подрешетки е по-слабо в сравнение с тези в $RFeWO_6$ съединенията ($J^{Fe-R} > J^{Cr-R}$). J_{ij}^{R-R} определя поява на магнитна корелация в магнитната подрешетка на редките земи при много ниски температури (под 2 K).

Обобщавайки ще отбележим, че АФМ природа на $RFeWO_6$ и метамагнитното поведение при ниски температури е индикация за конкуренция между магнитните подрешетки на редките земи и желязото и е в подкрепа на направения по-горе анализ. Взаимодействията J_{ij}^{Fe-Fe} , J_{ij}^{Fe-R} и J_{ij}^{R-R} са супер-обменни. Поради вътрешните $4f$ електрони на R йоните, припокриването на електронните орбитали трябва да е доста малко и J^{Fe-R} е по-слабо от супер-супер-взаимодействията $Fe - O - O - Fe$. Още по-слаби са супер-обменните взаимодействия $R - O - R$. Грубо може да се смята, че са в сила следните релации: $J_{ij}^{Fe-R} \sim 0,1 J^{Fe-Fe}$ и $J_{ij}^{R-R} \sim 0,01 J_{ij}^{Fe-Fe}$.

На базата на така дефинирания хамилтониан са извършени числени пресмятания на зависимостта на специфичната топлоемкост C_p , на спин-индуцираната поляризация и диелектричната константа от температурата за различни стойности на магнитното поле. За $\Delta \vec{P}_a$ и C_p е направен анализ за влиянието на обменното взаимодействие J^{Fe-Dy} и константата на магнитна анизотропия K^R върху техните стойности. Установено е, че:

1/ В околност на магнитния фазов преход T_C^M се наблюдава "lambda-shape" аномалия в специфичната топлоемкост C_p , като при прилагане на магнитно поле наблюдаваният пик намалява височината си и се отмества към по-ниски температури. При определена стойност на \vec{h} той изчезва. Това поведение е в добро качествено съвпадение с експерименталните резултати в [71-76]. При отсъствие на външно магнитно поле с нарастване на обменното взаимодействие между рядката земя и желязото по абсолютна стойността пикът на C_p се отмества към по-високи температури, т.е. температурата на магнитния фазов T_C^M преход нараства, което е експериментален

факт [69-72]. Това налага извода, че магнитната подрешетка на редкоземните йони стабилизира неколинеарната магнитна структура на Fe йони. Както бе отбелязано по-горе, причината за това е, че Fe – R взаимодействието ренормира обменните взаимодействия между Fe йони и води до нарастване на температурата на магнитния фазов преход. Числените пресмятания показват, че и при $J^{Fe-R} = 0$ неколинеарната структура в $RFeWO_6$ съединенията е факт дори и при по-ниски температури. И при R немагнитен спин-индуцирана поляризация са наблюдава [69]. Наличието на R йони с магнитен момент не определя вида на магнитната структура в подрешетката на спиновете на преходните метали.

2/ За температури под T_C^M се наблюдава поява на спин-индуцирана поляризация $\Delta\vec{P}_a$. С нарастване на стойностите на външното магнитно поле при фиксирана температура спин-индуцираната поляризацията намалява, като съществува критична стойност на h , при която поляризацията изчезва. Тези резултати недвусмислено доказват, че причината за поява на спин-индуцирана поляризация е „инверсният“ ДМ механизъм. Нарастването на магнитното поле дестабилизира неколинеарната магнитна фаза и при определена стойност на външното магнитно поле тя преминава в колинеарна и $\Delta\vec{P}_a = 0$. С нарастване на $|J^{Fe-R}|$ стойностите на $\Delta\vec{P}_a$ намаляват, което е очакван факт като се вземе предвид дискусията в 1/. Ако не се отчете взаимодействието между магнитните моменти на железните йони по a -оста ($J_3^{Fe-Fe} = 0$), поляризация не се наблюдава. В температурната зависимост на $C_p(T)$ при неотчитане на J_3^{Fe-Fe} се наблюдава пик при определена температура, който е индикация за поява на АФМ подреждане в магнитната подрешетка на железните спинове. Този резултат означава, че при $J_3^{Fe-Fe} = 0$ магнитните моменти на железните йони се подреждат колинеарно, което изключва възможността за поява на спин-индуцирана поляризация в рамките на „инверсният“ ДМ механизъм. Това е доказателство, че определящо за поява на неколинеарна структура в тези съединение е интензивността на J_3^{Fe-Fe} взаимодействието и доказателство за адекватността на модела, обясняващ появата на поляризация по a -оста. Може да се направи предположение, че при изоморфните $RCrWO_6$ взаимодействието J_3^{Cr-Cr} най-вероятно е малко и поради това магнитната структура на Fe подрешетка е колинеарна АФМ.

С нарастване на константата на магнитна анизотропия на рядката земя K^{R-R} стойността на $\Delta\vec{P}$ намалява. Полученият резултат качествено могат да се обясни по следния начин. Високата стойност на константата на магнитна анизотропия на рядката земя посредством междурешетъчното взаимодействие влияе на взаимното разположение на магнитите йони в неколинеарната структура на Fe подрешетка. Това означава, че стойността на K^{R-R} константата влияе на ъгъла между магнитите моменти на Fe йони в (bc) - и (ac) -равнините. С нарастване на стойността на K^{R-R} Fe спинове от (ac) -равнината сключват по-малък ъгъл със спиновете от (bc) -равнината (която е равнина на най-лесно намагнитване на R йоните) и съгласно „инверсният“ ДМ механизъм води до по-ниска стойност на спин-индуцираната поляризация. Критичната стойност на магнитното поле h_{cr} (приложено по b -оста), при която поляризацията изчезва, намалява с нарастване на K^{R-R} (h_{cr} е най-голямо при $R = Y$ немагнитен). При $J^{Fe-R} = 0$ и $K^{R-R} = 0$ (немагнитна рядка земя) поляризацията има по-голяма стойност в сравнение с тази за R йони, имащи магнитен момент. В този случай външното магнитно поле, при което $\Delta\vec{P}_a = 0$, има най-голяма критична стойност.

3/ Числено е пресметната диелектричната константа ϵ като функция на температурата за различни стойности на външно магнитно поле. Установен е пик в ϵ в околност на температурата на магнитния фазов преход, като той намалява с нарастване на стойността на h и се отмества към по-ниски стойности на температурата. Този пик е доказателство за магнетодиелектричен ефект и потвърждава мултифероичния характер на тези съединения, както и адекватността на представения от нас модел. Установено е добро качествено съвпадение с експериментални резултати [69,70,75].

3.2. В статия [XC2] е предложен микроскопичен модел за изследване и обяснение на мултифероичните и диелектричните свойства на Sm_2BaCuO_5 (SBCO).

SBCO кристализира в орторомбична пространствена група на симетрия $Pnma$. Елементарната клетка съдържа четири формални единици, като магнитните атоми заемат 4с позиции. Има две нееквивалентни места за редкоземни елементи Sm1 и Sm2. Единият $Sm1^{3+}$ йон е свързан посредством кислородните йони с шест Cu^{2+} йона, като ъгълът на връзката Sm1-O-Cu е 180° . Вторият редкоземен йон $Sm2^{3+}$ е свързан само с три медни йона с ъгъл на връзката Sm2-O-Cu е 90° [77]. Измерването на намагнитеността [78] и топлинния капацитет [79] показват, че в SBCO се наблюдават магнитни преходи, дължащи се на АФМ подреждане на Cu^{2+} и Sm^{3+} йони [80]. Възможният начин на магнитно взаимодействие в тези съединения е $Cu^{+2} - O^{-2} - Sm^{+3} - Cu^{+2}$, тъй като медните йони са изолирани и няма директно Cu-O-Cu сдвояване. Тази верига на взаимодействие е доста силна и Cu подсистемата се стреми да подреди 4f обвивките на редкоземните Sm^{3+} йони, т.е. магнитното подреждане се появява едновременно в Sm и Cu подсистема. Под T_{C2}^M магнитно подредените Cu спинове частично поляризират Sm спин поради магнитното Cu-Sm сдвояване. При температура T_{C1}^M магнитните моменти на Sm йони започват да се подреждат и това оказва влияние върху магнитната конфигурация на спиновете в Cu подсистема. В изоструктурни съединения, където Cu^{+2} е заменен от диамагнитния йон Zn^{2+} , не се наблюдава магнитно подреждане на спиновете на редкоземните елементи [81]. Това също доказва, че магнитното поведение на това съединение значително зависи от обменните взаимодействия между Cu и Sm спинове (Cu-Sm).

На базата на горния анализ може се конкретизира видът на хамилтониана, който описва магнитните свойства на SBCO. В уравн. (6), което дефинира взаимодействията в магнитната подсистема на Cu йони до втори съседи трябва да се изключи членът, описващ ДМ взаимодействието и да се включат членове, определящи сдвояването на спиновете на медта и самария, сдвояването на спиновете на Sm йони, магнитокристалната анизотропия и взаимодействието с магнитното поле на Sm йони:

$$-\frac{1}{2} \sum_{i,j} J_{ik}^{Cu-Sm} \vec{S}_i^{Cu} \cdot \vec{S}_k^{Sm} - \frac{1}{2} \sum_{i,j} J_{ij}^{Sm-Sm} \vec{S}_i^{Sm} \cdot \vec{S}_j^{Sm} - \frac{1}{2} \sum_i K_i^{Sm} (S_i^{Smz})^2 - \mu_B g \sum_i \vec{h} \cdot \vec{S}_i^{Sm}. \quad (17)$$

Доколкото това съединение с силно фрустрирано в магнитно отношение $|\theta_w/T_C^M| \sim 14$ [82] то първият член в уравн. (6) отчита взаимодействието между първи и втори съседи на магнитните моменти на медните йони: $J_{ij1}^{Cu-Cu} < 0$ (брой на най-близки първи съседи $z_1 = 3$) и $J_{il2}^{Cu-Cu} < 0$ (брой на най-близки втори съседи $z_2 = 6$).

В съединения от типа R_2BaCuO_5 , където $R = Y, Sm, Eu, Dy, Ho, Tm, Yb$ и Lu се наблюдават различни магнитни структури поради силната чувствителност на спиновите подсистеми към редкоземните йони. Това е следствие от липсата на директни супер-обменни взаимодействия между Cu спинове. В R_2BaCuO_5 магнитните фазови преходи са съпроводени с поява на спин-индуцирана поляризация. В зависимост от типа на магнитната структура (съизмерима колинеарна или несъизмерима неколинеарна) механизмът за поява на ΔP е различен. Например, за Gd_2BaCuO_5 несъизмерима магнитна структура (елиптична циклоидална структура в (ac)-равнината с вектора на модулация по c-оста) се появява под T_{C2}^M както за Cu, така и за Gd подсистеми [83]. Поляризацията ΔP е по протежение на a-оста, т.е. в този случай „инверсният“ ДМ механизъм може да обясни появата на спин-индуцирана поляризация.

За Sm_2BaCuO_5 приложено магнитно поле индуцира електрическа поляризация. Под T_{C1}^M ΔP се променя по линеен закон с промяна на магнитното поле, т.е. наблюдава се линеен МЕ ефект [82-84]. Слаб пик в пироелектричния ток се открива около T_{C1}^M , като под тази температура съществуват експериментални данни както за намаляване на поляризацията с температура [83,84], така и за увеличаването ѝ [82]. Няма консенсус относно зависимостта на пика на пироелектричния ток (РЕСР) от магнитното поле, както и негова посока спрямо тази, наблюдавана под T_{C2}^M . Zhou et al. [82] показват, че дори магнитното поле да е нула, РЕСР се появява, като с увеличаване на h интензитетът на РЕСР намалява. При определена стойност на външното магнитно поле пикът напълно изчезва. В експерименталните работи [83,84] се докладва обратното поведение.

От теоретична гледна точка наличието на редкоземен йон със силно спин-орбитално взаимодействие е гаранция за силно спин-решетъчно сдвояване в тези съединения [85]. Всичките три типа магнитни йони Cu, Sm1 и Sm2 са разположени в нецентросиметрични места, като

техните спинове лежат предимно в (ac) -равнината. Това означава, че всички магнитни йони имат локален електрически диполен момент, т.е. МЕ взаимодействието има еднойонен произход [86], т.е. спин-индуцираната поляризация се определя от уравн. (2).

Обобщавайки теоретичната концепция за МЕ ефектите във фрустрирания колinearен SBCO, следвайки експерименталните данни и дискусиите в [83,85], правим следните изводи:

1/ Зависимостта на намагнитеността M от магнитното поле h е почти линейна за температури под T_{C1}^M и T_{C2}^M . Не се наблюдава хистерезисна крива или тенденция на насищане. Това предполага силни АФМ взаимодействия в SBCO.

2/ Под T_{C1}^M с увеличаване на магнитното поле поляризацията нараства линейно с температурата. Такова поведение се наблюдава и под T_{C2}^M . Това е доказателство за линеен МЕ ефект.

3/ ПЕСР се появява при T_{C2}^M , но е противоположен на посоката на пика при температурата на подреждане на Cu, което показва потискането на поляризацията при 5 K. Това означава, че се появява независимо подреждане на Sm магнитната подрешетка, водещо до промяна на магнитната структура в Cu подрешетка. И двата ефекта могат да променят посоката на ПЕСР. Според нас всички тези аргументи, както и симетриятният анализ в [83] показват, че основната причина за наблюдаваната спин-индуцирана поляризация се дължи на еднойонния магнитострикционен механизъм. Ние предполагаме само линейно МЕ свързване между двата параметъра на подреждане.

На базата на дефинирания хамилтониан (уравн. (6) и уравн. (17)) са извършени числени пресмятания на зависимостта на специфичната топлоемкост C_p и спин-индуцираната поляризация от температурата за различни стойности на магнитното поле. Изследвана е намагнитеността и спин-индуцираната поляризация като функция на h . Пресмятания са извършени за стойности на обменните взаимодействия, изчислени на базата на данни за стойностите на температурите на магнитните фазови преходи и парамагнитната температура на Кюри ($T_{C1}^M = 5$ K, $T_{C2}^M = 23$ K, $\theta_{CW} = -327,5$ K [87]). Установено е че:

1/ Намагнитеността M при фиксирана температура нараства линейно с нарастване на стойността на външното магнитно поле, без да се достига насищане. Това е в съответствие с експерименталните данни [82,83] и е доказателство за адекватността на предложението микроскопичен модел, както и на метода за пресмятане на константите на обменно взаимодействие.

2/ В кривите на температурната зависимост на специфичната топлоемкост се наблюдават два пика, съответстващи на двете температури на магнитните фазови преходи, като с нарастване стойността на магнитното поле интензивността на тези пикове намалява. Това е доказателство за силно АФМ взаимодействие между Sm^{+3} и Cu^{+} спинове.

3/ Спин-индуцираната поляризация се появява при T_{C2}^M , като с намаляване на температурата нараства. При температурата на втория магнитен преход T_{C1}^M се променя зависимостта на ΔP от температурата - започва да намалява при понижаване на температурата. При отсъствие на магнитно поле поляризация не се наблюдава. При прилагане на външно магнитно поле (при фиксирана температура) с нарастването на h поляризацията нараства линейно както за температури под T_{C2}^M , така и за температури под T_{C1}^M . Тези числени пресмятания са в съответствие с експерименталните резултати [83,84, 88].

Това, че при отсъствие на магнитно поле ΔP е нула може да бъде обяснено с факта, че под T_{C2}^M медните спинове са АФМ подредени и не се наблюдава макроскопична намагнитеност. Въпреки, че еднойонният магнитострикционен механизъм има място, то поради наличието на огледална симетрия по направление, перпендикулярно на b -оста, индуцираните диполи са в противоположни направления и спин-индуцираната поляризация е нула. Прилагането на магнитно поле, освен че води до поява на намагнитеност (линейна по h), защото h се стреми да ориентира спиновете в своята посока, довежда и до поява на спин-индуцирана поляризация. Трябва да се отбележи, че редките земи, въпреки че са в парамагнитно състояние, слабо се влияят от вътрешното молекулно поле (следствие от подреждането на медните спинове) поради голямата стойност на магнитната си анизотропия и принос в спин-индуцираната поляризацията от тях не се наблюдава. Разбира се, някаква слаба корелация между медните и самариевите йони има, но нейният принос в спин-индуцираната поляризация е несъществен. Така с нарастването на h

нараства спин-индуцираната поляризация, следвайки зависимостта на намагнитеността от приложеното магнитно поле.

Намаляването на спин-индуцираната поляризация с температурата може да се обвърже с поява на корелация между спиновете на редките земи, т.е. при T_{C1}^M има поява на втори магнитен преход. Подреждането на спиновете на самариевите йони води до поява на спин-индуцирана поляризация, която е в посока обратна на поляризацията, дължаща се на подреждането на медните йони. Тя отново е индуцирана от магнитното поле, като при фиксирана температура с нарастване на полето тя нараства. При тези ниски температури смятаме, че медните йони са изцяло подредени и с намаляване на температурата техният принос в спин-индуцираната поляризация не се променя. Според нас наблюдаваните промени в спин-индуцираната поляризация се дължат изцяло на магнитоотрицателни ефекти в системата на самариевите спинове. Разбира се, взаимно влияние на двете магнитни подрешетки може да доведе до промяна в магнитната структура на медната подрешетка посредством $Cu - O - R$ взаимодействието. В този случай би трябвало да се наблюдава намаляване на поляризацията с температурата, което според нас е малко вероятно поради силното АФМ взаимодействие между медните йони. Смятаме, че се запазва колinearната структура на Cu подрешетка поради: а/ Запазване на линейната зависимост на M от h и под T_{C1}^M ; б/ При фиксирана температура под T_{C1}^M поляризацията нараства с нарастване на магнитното поле, като зависимостта $\Delta P(h)$ остава линейна. Това е важно доказателство затова, че МЕ механизъм за формиране на спин-индуцирана поляризация под T_{C1}^M остава непроменен (еднойонен магнитоотрицателен механизъм).

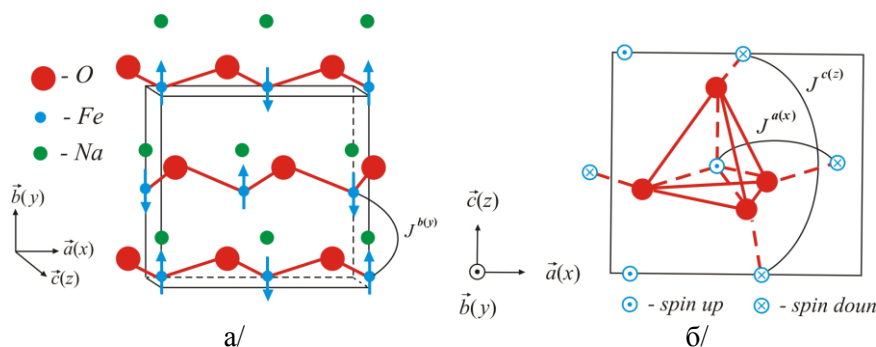
Zhou et al. [87] установяват, че под T_{C1}^M при фиксирана температура се появява спин-индуцирана поляризация при отсъствие на магнитно поле, като с нарастване на h поляризацията намалява и при определена критична стойност на полето тя изчезва. Това поведение на потискане на поляризацията при нарастване на h в МЕ съединения е свързано с поява на неколинеарна (несъизмерима или съизмерима) магнитна структура. В рамките на този тип магнитни структури появата на поляризацията се определя от „инверсия“ ДМ механизъм или механизма на спин-зависимата $p - d$ хибридизация. При първия поляризацията е перпендикулярна на равнината, в която лежи неколинеарната структура, а при втория ΔP лежи в тази равнина. Изследванията на магнитната структура на Sm_2BaCuO_5 съединения показват, че под T_{C1}^M спиновете на магнитните медни и самариеви йони са в (ac) -равнината. Поляризацията е в същата равнина, но данни за нейната посока отсъстват. Ако посоката на поляризация е по a -оста (както в Gd [88]) то причина за нейната поява е „инверсия“ ДМ механизъм. Ако се отчете симетриятният анализ, направен в [83], поляризацията може да е по посока на модулиращия вектор на циклоидалната структура и възможният механизъм, който може да обясни поведението на спин-индуцираната поляризация под T_{C1}^M , е хибридизационният $p - d$ механизъм. Независимо от това кой механизъм е отговорен за поява на спин-индуцирана поляризация, причината за поява на неколинеарна магнитна структура под T_{C1}^M според нас най-вероятно се дължи на подреждането на Sm йони под T_{C1}^M и на интензивно анизотропно взаимодействие тип ДМ между медните и самариевите йони $\vec{D} \cdot (\vec{S}_{Cu} \times \vec{S}_{Sm})$. Благодарение на това възниква ефективно анизотропно взаимодействие между медните йони и се появява неколинеарна структура в медната магнитна подрешетка. Така под T_{C1}^M се наслагват два механизма - однойонният магнитоотрицателен и хибридизационният $p - d$ или „инверсия“ ДМ механизъм.

Трябва да се отбележи, че редкоземният Sm йон е силен абсорбент на неутрони, поради което е трудно да се извърши надеждно измерване с неутронна дифракция и определяне на магнитната структура под T_{C1}^M .

Нормираната спин-индуцирана поляризация [XC2] е отношението на стойността на поляризацията при приложено магнитно поле с големина h и нейната стойност при приложено магнитно поле с големина $h = 80$ kOe: $\frac{\Delta P(h)}{\Delta P(80 \text{ kOe})}$. Експерименталните данни [83] и нашите теоретични пресмятания за наклона на правата на зависимостта на нормираната спин-индуцирана поляризация от h дават една и съща стойност - 0,133. Това е доказателство за адекватността на избора от нас модел и предложението однойонен механизъм за поява на спин-индуцирана поляризация.

3.3. В [XC3] теоретично е изследвана причината за появата на мултифероична фаза и са изучени мултифероичните характеристики на $\beta - \text{NaFeO}_2$ ($\beta - \text{NFO}$) при стайни температури. Това съединение е мултифероик от тип I.

$\beta - \text{NaFeO}_2$ съединение кристализира в нецентросиметрична орторомбична структура $Pn2_1a$ [89] с константи на кристалната решетка $a = 5,6793 \text{ \AA}$, $b = 7,1243 \text{ \AA}$ и $c = 5,3784 \text{ \AA}$. Fe^{3+} йони формират моноклинна решетка, като всеки магнитен йон има четири най-близки съседни. Базовото магнитно взаимодействие е супер-обменно $\text{Fe} - \text{O} - \text{Fe}$ с ъгъл $113^\circ - 126^\circ$ [90], който не е оптимален за АФМ подреждане. Неутронографски изследвания показват, че магнитните моменти на Fe^{3+} са подредени в G -тип структура по $b(y)$ -оста с температура на фазовия преход $T_C^M = 723 \text{ K}$ [91]. Магнитните измервания потвърждават наличие на слаб феромагнетизъм със стойност на спонтанна намагнитеност около $10^{-4} \mu_B/\text{cell}$ при стайни температури и отклонение от АФМ подреждане от $\tau = 0,003^\circ$ [91]. Това поведение е следствие от наличие на антисиметрично обменно взаимодействие от тип ДМ. От симетрийни съображения е ясно, че ако АФМ подреждане е по $b(y)$ -оста, то появата на слабия феромагнетизъм е по $c(z)$ -оста, като векторът на ДМ има компоненти: $\vec{D} = d(\pm 1; 0; \pm 1)$. Знакът и посоката на ДМ вектора се определя от уравн. (27) в [92]. Следвайки особеностите на кристалната структура е ясно, че симетрийните оператори n и a не налагат никакво ограничение върху вектора на поляризацията. Операторът 2_1 (определящ въртене на 180° около $b(y)$ -оста) променя атомните позиции от (x, y, z) в $(-x, y, -z)$, което означава, че поляризацията ще има компонента само по $b(y)$ -оста ΔP_y .



Фигура 2. Схема на структурата и на магнитните взаимодействия в $\beta - \text{NaFeO}_2$.

На базата на гореканозаното магнитната подсистема се описва с модифициран Хайзенбергов хамилтониан, определен от уравн. (6), при детайлно отчитане на обменните магнитни взаимодействия по основните кристалографски оси, т.е. първият член в уравн. (6) изглежда както следва:

$$- \sum_{i,j} J_{ij}^{c(z)} S_i^z S_j^z - \sum_{i,j} J_{ij}^{a(x)} S_i^x S_j^x - \sum_{i,j} J_{ij}^{b(y)} S_i^y S_j^y. \quad (18)$$

Трите члена в уравн. (18) задават изотропните супер-обменни взаимодействия в магнитната система като: $J_{ij}^{a(x)} < 0$ (фиг. 2б) и определя АФМ подреждане от C -тип по $a(x)$ -оста, $J_{ij}^{b(y)} < 0$ (фиг. 2а) и определя АФМ подреждане от G -тип по $b(y)$ -оста и $J_{ij}^{c(z)} > 0$ (фиг. 2б) и определя феромагнитно (ФМ) подреждане от F -тип по $c(z)$ -оста.

От теоретична гледна точка поляризационните свойства на $\beta - \text{NFO}$ могат да се опишат, използвайки псевдо-спиновия формализъм и напречния модел на Изинг. Кристалната решетка на β -NFO е нецентросиметрична и съединението притежава спонтанна поляризация P_S при температури по-високи от температурата на магнитния фазов преход T_C^M . При температури над 1372 K NFO съединението е в параелектрично състояние, като решетъчната симетрия е тетрагонална (т.нар. γ -NFO съединение). Това означава, че при $T_C^E = 1372 \text{ K}$ се наблюдава структурен фазов преход от параелектрично $P4_12_12$ центросиметрично подреждане в нецентросиметрична орторомбична структура $Pn2_1a$. Това е фазов преход тип отместване, който води до възникване на спонтанна поляризация P_S по $b(y)$ -оста. Хамилтонианът (уравн. (10)),

описващ поляризационните свойства в конкретната геометрия на изследваното съединение и отчитането на симетрични съображения, е:

$$H_e = -\Omega \sum_i B_i^z - \sum_{i,j} J'_{ij} B_i^y B_j^y - \varepsilon \sum_i \vec{E} \cdot \vec{B}_i. \quad (19)$$

B_i^y и B_i^z са псевдо-спиновите оператори. B_i^y характеризира двете позиции на фероелектричната единица на \tilde{t}^{10-10} решетъчно място и определя оператора на диполния момент. y -компонентите на псевдо-спина между съседни решетъчни места си взаимодействат посредством параметъра на сдвояване J'_{ij} , който зависи от разстоянието между тях. Динамиката на фероелектричната част се реализира от първия член с „flipping rate“ (честота на обръщане) Ω и оператора B_i^z . Спонтанната поляризация се определя от израза $P_S = \frac{1}{N} \sum_i \langle B_i^y \rangle$.

В β – NFO Fe^{3+} заедно с Na^+ йоните участват във формирането на полярното състояние чрез техните отмествания спрямо кислородната матрица. Железните йони, поради свръх-обменни взаимодействия, са отговорни за появата на G -тип магнитно подреждане и слаб феромагнетизъм. Това означава, че тези съединения са мултифероици, в които освен спонтанна поляризация P_S съществува и спин-индуцирана поляризация ΔP . От теоретична гледна точка се наблюдава модулация на симетричните и антисиметричните обменни взаимодействия между Fe^{3+} спиновете от полярните отместванията на решетка u_{ij} . Като се има предвид, че $P_S = e^* \langle u \rangle$, където e^* е зарядът на Борн, тази модулация може да се представи като член в хамилтониана на системата, описващ влиянието на подреждането на електричните диполи върху магнитите ѝ характеристики:

$$H_{me} = -\gamma_1 \sum_{ij} |\vec{P}_S| (\vec{S}_i \cdot \vec{S}_j) - \gamma_2 \sum_{ij} (\vec{P}_S)^2 (\vec{S}_i \cdot \vec{S}_j) - \lambda \sum_{ij} (\vec{P}_S \times \vec{e}_{ij}) \cdot (\vec{S}_i \times \vec{S}_j). \quad (20)$$

γ_1 и λ са съответно първите производни на обмените взаимодействия J и на вектора на ДМ по полярните отмествания u_{ij} . γ_2 е втората производна на J по тези отмествания.

Както подчертахме в параграф 2, спонтанната поляризация индуцира ДМ взаимодействие с вектор $\vec{D}_{ij}^{ind} = \lambda (\vec{P}_S \times \vec{e}_{ij})$. Важно е да се отбележи, че \vec{P}_S не е следствие от магнитен фазов преход. Въпреки това, на \vec{P}_S се дължи промяната в хибридизацията на магнитните $\text{Fe} - \text{O} - \text{Fe}$ и $\text{Fe} - \text{O} - \text{O} - \text{Fe}$ връзки, при което под T_C^M магнитното подреждане се влияе от спонтанната поляризация. Може да дефинираме температурно зависим ДМ вектор:

$$\vec{D}_{ij}^{eff}(T) = \vec{D}_{ij} + \vec{D}_{ij}^{ind} = \vec{D}_{ij} + \lambda (\vec{P}_S \times \vec{e}_{ij}). \quad (21)$$

Като се вземе под внимание, че спонтанната поляризация \vec{P}_S е по $b(y)$ -оста поради изказани по-горе симетрични съображения, \vec{D}_{ij}^{ind} има следният експлицитен вид: $(\lambda |\vec{P}_S|; 0; -\lambda |\vec{P}_S|)$. Аналогично първите два члена в уравн. (20) правят изотропното взаимодействие също температурно зависимо:

$$J^{eff} = J + \gamma_2 |\vec{P}_S| + \gamma_2 |\vec{P}_S|^2. \quad (22)$$

Качествено уравн. (21) и (22) определят своеобразна обратна връзка между двете подсистеми. Спонтанната поляризация променя характера на симетричното и антисиметричното обменни взаимодействия. От друга страна под T_C^M магнитното подреждане променя и „управлява“ спонтанната поляризация, ренормирайки псевдо-спиновото взаимодействие и честотата на тунелиране. Появява се спин-индуцирана поляризация ΔP .

В β – NFO е установено силно спин-фононно взаимодействие [93]. Като пряко следствие от наложени симетрични съображения спин-индуцирана поляризация може е следствие от магнитострикционни ефекти ΔP_{MS} (определя се от уравн. (1)) и (или) от ДМ механизъм ΔP_{AS} (определя се от уравн. (4)). Единичният вектор \vec{e}_{ij} , който свързва съседни спинове в β – NFO, не е

перпендикулярен на ос на симетрия от втори порядък и липсва огледална равнина на симетрия, която да съдържа \vec{e}_{ij} .

Следвайки тези съображения, спин-индуцираната поляризация се пресмята от израза:

$$\Delta P = \Delta P_{MS} + \Delta P_{AS}. \quad (23)$$

От фиг. 2б може да се види, че по направление на $a(x)$ -оста спиновете са подредени АФМ, (C-AF). Супер-обменното взаимодействие по тази ос има отрицателен знак $J_{ij}^{a(x)} < 0$ и е взаимодействие на най-близките съседи Fe – O – Fe. По $c(z)$ -оста спиновете са подредени ФМ (F-AF). Супер-обменното взаимодействие по тази ос има положителен знак $J_{ij}^{c(y)} > 0$ и е взаимодействие между следващите най-близки съседи Fe – O – O – Fe (фиг. 2б). То е по-слабо в сравнение с това по $a(x)$ -оста. По $b(y)$ -оста взаимодействието е също АФМ (G-AF, фиг. 2а). За определяне стойността на взаимодействие между най-близките съседи използваме израза: $J_{ij}^{a(x)} = \frac{3k_B T_C^M}{z_1 S(S+1)}$. За останалите взаимодействия $J_{ij}^{c(y)}$ и $J_{ij}^{b(y)}$ използваме, че константата на обменното магнитно взаимодействие зависи от разстоянието между два съседни взаимодействащи си спина като $J \sim 1/r^2$. Следователно можем да запишем следната релация: $J_{ij}^{c(y)}$ и $J_{ij}^{b(y)}$ са пропорционални на $\left(\frac{a}{2b}\right)^2 J_{ij}^{a(x)}$ (това е вярно при предположение, че характерът на прекриване на електронните облаци по $a(x)$, $c(z)$ и $b(y)$ е един и същ). Следвайки работата на Fishman et al. [94] от връзката между ъгъла на отклонение (canting angle) и големината на ДМ вектора: $\sin\tau = -\frac{D}{2J^{a(x)}} = -\frac{d}{\sqrt{2}J^{a(x)}}$ се получава $d = -\sqrt{2}\tau J^{a(x)}$.

Параметрите на фероелектричната система Ω и J' се пресмятат от следните изрази: под T_C^E $\frac{2\Omega}{zJ'} = \tanh\left(\frac{\Omega}{2k_B T_C^E}\right)$ и $2\Omega \approx E_i$, където $E_i \approx 40 - 45$ К е енергията на фероелектричната система за температури много по-високи от температурата на фероелектричния фазов преход T_C^E [95].

На базата на така дефинирания хамилтониан са извършени числени пресмятания на зависимостта на намагнитеността M и на поляризация от температурата и магнитното поле h . Пресметнат е приносът на всеки един от компонентите, формиращи поляризацията на системата под температурата на магнитния фазов преход и е дискутирано тяхното поведение от микроскопична гледна точка. Установено е:

1/ Зависимостта на намагнитеността от температурата и полученият магнитен хистерезис е проява на типично ФМ поведение. С намаляване на температурата при $h = 0$ намагнитеността намалява, като при $T_C^M = 723$ К става нула и системата преминава в парамагнитно състояние. При неотчитане на антисиметричното обменно взаимодействие нетен магнитен момент при отсъствие на външно магнитно поле не се наблюдава. Това е доказателство за приложимостта на представения от нас микроскопичен модел и адекватността на методиката за пресмятане на константите на обменните взаимодействия. Установено е качествено съвпадение с експерименталните резултати [90,91].

2/ В пресметнатата температурната зависимост на относителната диелектрична възприемчивост ϵ се наблюдава пик при температурата на магнитния фазов преход, което е доказателство за съществуването на МЕ взаимодействия в $\beta - \text{NaFeO}_2$.

3/ Пресметнатата е температурната зависимост на поляризацията P . В точката на магнитния фазов преход се наблюдава „kink” в кривата $P(T)$. Това отместване в T_C^M е следствие от появата на спин-индуцираната поляризация ΔP . Пресметнатата е и спонтанната поляризация в рамките на НМИ. Установено е, че спонтанната поляризация P_S преобладава над спин-индуцираната поляризация ΔP . Разделянето на приносите в поляризацията на системата под температурата на магнитния фазов преход е възможно благодарение на прилагането на метода на функциите на Грийн.

4/ Представени са температурните зависимости на приносите ΔP_{MS} и ΔP_{AS} в спин-индуцираната поляризация ΔP . Пресметнато е че:

- Спин-индуцираната поляризация, свързана с МС механизъм ΔP_{MS} , преобладава над тази, свързана с ДМ взаимодействието ΔP_{AS} .

- Спин-индуцираната поляризация при фиксирана температура нараства с нарастване на стойността на ДМ вектора и намалява с нарастване на константата на магнитна анизотропия. От теоретична гледна точка антисиметричното магнитно взаимодействие (интензивността на което зависи от големината на ДМ вектора D) обуславя наличието на МЕ механизъм за поява на спин-индуцирана поляризация ΔP_{AS} (виж уравн. (4)). С нарастване на D нараства „canting” ъгъла и слабият феромагнетизъм, което води до нарастване на приноса на ΔP_{AS} . Обратно, нарастването на константата на магнитна анизотропия K води до стабилизиране на АФМ G -структура, намаляване на „canting” ъгъла и слабия феромагнетизъм. Приносът на ΔP_{AS} намалява и от там намалява и ΔP .

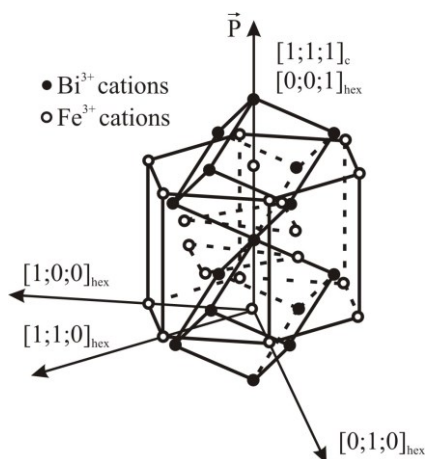
5/ Пресметнатата е зависимостта на спин-индуцираната поляризация ΔP и нейните компоненти ΔP_{MS} и ΔP_{AS} от магнитното поле, приложено по $b(y)$ -оста. С нарастване на полето спин-индуцираната поляризация нараства. Поведението на отделните компоненти на ΔP обаче с нарастване на полето е различно. При МС механизма ΔP_{MS} нараства с полето h , докато ΔP_{AS} намалява. Това качествено може да се обясни с това, че с магнитното поле намагнитеността расте и доколкото $\Delta P_{MS} \sim M_S^2$ то и спин-индуцираната поляризация, свързана с МС, ще нараства. Намаляването на ΔP_{AS} е свързано с конкуренцията между h и ДМ взаимодействието, при което с нарастване на h ΔP_{AS} намалява. Това означава, че в β – NFO между двата механизма съществува конкуренция.

6/ Пресметнатата е зависимостта на спин-индуцираната поляризация ΔP и нейните компоненти ΔP_{MS} и ΔP_{AS} от магнитното поле, приложено по $c(z)$ -оста. С нарастване на полето спин-индуцираната поляризация намалява, като ΔP_{MS} намалява с нарастване на полето, докато ΔP_{AS} нараства. Това означава, че между двата механизма съществува конкуренция, като в зависимост от направлението на полето с неговото нарастване при постоянна температура двата механизма действат винаги с различен знак (ако единият механизъм води до нарастване на P_S , другият води до нейното намаляване). В резултат на това, при външно магнитно поле, приложено по $b(y)$ -оста, спонтанната поляризация на системата нараства с нарастване на полето, докато ако h е по $c(z)$ -оста, P_S намалява. Динамиката в промяната на спонтанната поляризация основно се определя от МС механизъм (той е по-чувствителен към промяна на големината и посоката на полето в сравнение с този, дължащ се на ДМ взаимодействието).

От теоретична гледна точка причината за зависимостта на големината на спонтанната поляризация от посоката и големината на приложеното магнитно поле под T_C^M според нас се дължи на влиянието на МЕ механизми върху основните микроскопични параметри на псевдо-спиновата система, а именно върху Ω и псевдо-спиновото обменно взаимодействие J'_{ij} . Под температурата на магнитния фазов преход последните са ренормирани и са спин-зависими. Установено е, че МЕ взаимодействие, свързано с магнитострикционния механизъм, ренормира J'_{ij} , докато МЕ взаимодействие, обусловено от ДМ взаимодействието, ренормира честотата на тунелиране Ω . Числените пресметания показват, че при постоянна температура и поле, приложено по $b(y)$ -оста, с нарастване на големината на h Ω_{eff} и $J'_{ij}{}^{eff}$ нарастват. В рамките на НМИ нарастването на Ω_{eff} води до намаляване на P_S , т.е. антисиметричното МЕ взаимодействие дестабилизира фероелектричната фаза. Нарастването на $J'_{ij}{}^{eff}$ води до нарастване на P_S , т.е. МЕ взаимодействие, свързано с магнитострикцията, стабилизира фероелектричната фаза. Обратно, при h по посока на $c(z)$ -оста при постоянна температура числените пресметания показват, че Ω_{eff} и $J'_{ij}{}^{eff}$ намаляват с нарастване на стойността на h . В рамките на НМИ намаляването на Ω_{eff} води до нарастване на P_S , т.е. антисиметричното МЕ взаимодействие стабилизира фероелектричната фаза. Намаляването на $J'_{ij}{}^{eff}$ води до намаляване на P_S , т.е. МЕ взаимодействие, свързано с магнитострикцията, дестабилизира фероелектричната фаза.

3.4. В [XC4] е представено теоретично изследване на дотираното с рядка земя (Sm) мултифероично съединение BiFeO_3 (BFO) и появата на антифероелектрична (АФЕ) фаза.

ВFO е мултифероик от тип самотна двойка и в структурно отношение се характеризира с две дисторзни перовскитни клетки, свързани в направление $[1; 1; 1]$ на телесните си диагонали (фиг. 3). В ВFO едновременно се наблюдава фeroелектричество и слаб феромагнетизъм с температури на фазовите преходи $T_C^E = 1100$ и $T_C^M = 643$ K, съответно. Фeroелектричеството се получава вследствие на отместването на Bi йони относно FeO_6 октаедрите, което определя осем възможни направления на спонтанната поляризация [96-98]. $BiFeO_3$ кристализира в ромбoедрична структура с пространствена група на симетрия $R3c$, която позволява под T_C^M едновременна поява на фeroелектрични атомни отмествания и поява на слаб феромагнетизъм. Магнитната структура е от G -тип, съставена от Fe^{3+} магнитни йони, като всеки Fe^{3+} йон е заобиколен от шест Fe^{3+} най-близки съседи с антипаралелни спинове [99].



Фигура 3. Кристалографска структура на $BiFeO_3$.

Изследванията в $[100]$ показват, че поляризацията се дължи основно на относителните отмествания на Bi йони от центъра на FeO_6 октаедрите, т.е. ВFO е фeroелектрик от тип отместване. Известно е, че частичното заместване на Bi^{3+} с редкоземни йони R индуцира феромагнитен отговор, който е следствие от дестабилизиране на спираловидната спинова модулация [101,102]. Систематичното дотиране чрез заместване на Bi^{3+} с добавки от преходен метал или R може не само да промени разстоянието между октаедрите, което от своя страна да доведе до ротации на кислородните октаедри, но също така да промени типа на фeroелектричното подреждане [103]. Изследванията на обемни и тънкослойни $(Bi, R)FeO_3$, $R = Nd, Sm$, образци показват образуване на стабилна антиполярна структура, подобна на $PbZrO_3$ (пространствена група $P6am$) в тесен диапазон на концентрация на R [104]. При по-високи концентрации на R тази фаза се трансформира в $Pnma$ структура, типична за $SmFeO_3$ ортоферит [105]. При дотиране на ВFO с R йони се наблюдават серия от структурни фазови преходи, които зависят от степента на дотиране x , придружени от промени на физичните свойства. С увеличаването на концентрацията на Sm йони чрез заместване на някои от Bi^{3+} йони в перовскитната структура се наблюдава преход от ромбoедрична към орторомбична структура за критична концентрация $x = 0,14$. При дотиране на ВFO с Sm за $x > 0,14$ се индуцира антифeroелектричество [104,106,107]. Такава АФЕ фаза се наблюдава и в ВFO, легиран с Nd, La, Y или Sc [108,109]. Експерименталното доказателство за поява на АФЕ фаза е наблюдаването на двойни хистерезисни бримки при изследване на зависимостта на поляризацията от електрично поле [108,109].

ВFO е АФМ материал, което означава, че остатъчната му намагнитеност M_r е нула. При дотиране с редкоземни йони се наблюдава нетен магнитен момент, т.е. осъществява се преход във ФМ състояние [106,110].

От теоретична гледна точка за описание на фeroелектричната подсистема, доколкото тя се характеризира с процес на зарядово подреждане (фeroелектрик тип отместване), използваме хамилтониана на напречния модел на Изинг в псевдо-спиново представяне [111] (виж уравн. (10)).

Магнитната подсистема, която има G -тип структура, предполага отчитане на обменните взаимодействия между първи и втори съседи на железните спинове. Магнитната структура е несъизмерима, с много голям период, което означава и наличие на антисиметрично обменно

взаимодействие тип ДМ [60]. Хамилтонианът, който описва тези свойства се определя от уравн. (6). ВFO е мултифероик от тип I (собствен мултифероик), при който отговорни за поява в една фаза на магнитно подреждане и фeroелектричество са различни структурни единици от елементарната клетка. От симетрийни съображения за такива съединения ME връзка трябва да е квадратична по отношение на двата параметъра на подреждане. С помощта на спиновите и псевдоспиновите променливи хамилтонианът, отчитащ ME взаимодействие, се записва както следва [111]:

$$H_{me} = -C \sum_{ijkl} B_i^z B_j^z \vec{S}_k \cdot \vec{S}_l, \quad (24)$$

където C е константата на ME взаимодействие.

Уравн. (24) е формално подобно на т.нар. Peierls спин-фонон взаимодействие. Трябва да се подчертае, че поляризацията P_S не е следствие от магнитния фазов преход. Вместо това P_S предизвиква промяна в хибридизацията на магнитните Fe – O – Fe и Fe – O – O – Fe връзки, така че под T_C^M се образува G -тип магнитна структура.

Доколкото се интересуваме от дотиране на заместване в ВFO на Bi с Sm йони ($\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_3$), то към хамилтониана на магнитната подсистемата трябва да добавим следните членове:

$$-\frac{1}{2}x \sum_{i,j} J_{dik}^{Fe-Sm} \vec{S}_i^{Fe} \cdot \vec{S}_k^{Sm} - \frac{1}{2} \sum_i K_i^{Sm} (S_i^{Smz})^2 - \mu_B g \sum_i \vec{h} \cdot \vec{S}_i^{Sm}. \quad (25)$$

Хамилтонианът, описващ фeroелектричната система (уравн. 10), модифицираме както следва:

$$\mathcal{H}_e = -\Omega \sum_i B_i^x - \sum_{ij}(1-x) J'_{ij} B_i^z B_j^z - \varepsilon \sum_i \vec{E} \cdot \vec{B}_i, \quad (26)$$

където x е степента на дотиране с редкоземни йони.

От микроскопична гледна точка процесите на дотиране на заместване водят до поява на механични напрежения в кристалната решетка. Това е следствие от разликата в радиусите на заместените и заместващите йони. В конкретния случай е в сила следното неравенство: $r(\text{Bi}^{3+}) > r(\text{Sm}^{3+})$, т.е. имаме напрежение на свиване [112]. Както е известно обменните взаимодействия са чувствителни към промяна на разстоянието между съседните спинове (псевдо-спинове) и това дотиране води до тяхното нарастване по абсолютна стойност. Стойностите на обменните взаимодействия зависят от степента на дотиране. В нашия модел това е отчетено с добавяне на обменните взаимодействия между Fe – Sm (J_{dik}^{Fe-Sm}), дефинирани като „дефектни състояния“. Тези „дефектни състояния“ посредством ME взаимодействия (уравн. 24) ренормират псевдо-спиновото взаимодействие J' и това води до промяна във фeroелектричната фаза.

На базата на така дефинирания хамилтониан и описаната по-горе качествена картина на промените във взаимодействията на микроскопично ниво за $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_3$ са извършени числени пресмятания на зависимостта на хистерезисните криви, поляризация и намагнитеността, техните остатъчни стойности и температурата на фeroелектричния и магнитния фазови преходи от степента на дотиране със Sm йони. Установено е:

1/ За ниски концентрации на дотиращи Sm йони хистерезисната бримка на зависимостта на поляризацията от електричното поле е характерна за фeroелектрично състояние. С нарастване на степента на дотиране се наблюдава систематична промяна във формата на хистерезисната бримка, но се запазва вида ѝ характерен за фeroелектрично подреждане на електричните диполи. В рамките на нашия модел, при стойност $x = 0,16$ числените пресмятания показват поява на двойна хистерезисна бримка, което означава поява на АФЕ състояние. Изследването на пълната енергия на дотираната система за различни x показва, че за стойности на степента на дотиране $x = 0,15 - 0,16$ е енергетично по-изгодно системата да има орторомбична структура, а не ромбоедрична, което е индиректно доказателство за структурен фазов преход. Пресмятанията показват, че при $x = 0,3$ не се наблюдава хистерезисна крива, т.е. системата преминава в параелектрично състояние. Наблюдаваната зависимост $P(E)$ е в добро качествено съответствие с експерименталните

результати на Fujino et al. [113] и Cheng et al. [103]. Подобно поведение, поява на АФЕ фаза в малка x област, се наблюдава също в BFO дотиран със Sc [109] или с Nd [114,115].

2/ С нарастване на концентрацията на Sm йони остатъчната поляризация P_r нараства, достигайки до максимум, след което намалява до нула за степен на дотиране $x = 0,3$. Това поведение е в съответствие с експерименталните изследвания [113]. Наблюдаваният максимум може да бъде обяснен както следва: Силно анизотропният магнитен Sm йон създава вътрешно локално магнитно поле, което е по посока на спонтанната поляризация P_S . Според резултатите от нашата предишна статия [60], полето в такава посока води до увеличаване на псевдо-спиновото взаимодействие J' . С увеличаване на концентрацията x на магнитните Sm йони, това вътрешно магнитно поле се увеличава и J' нараства. Това означава, че при фиксирана температура стойността на спонтанната поляризация P_S се увеличава и следователно се увеличава и остатъчната поляризация P_r , т.е. с увеличаване на концентрацията x на Sm йони фероелектричната фаза се стабилизира. Това се наблюдава до определена критична стойност на x . Над тази стойност броят на Vi йони (броят на електрическите диполи) намалява, разстоянието между тях се увеличава, което води до значително редуциране на псевдо-спиновото взаимодействие (J' зависи силно от разстоянието между спиновете). Тогава увеличаването на x над критичната стойност при дадена температура води до намаляване на P_S и следователно на P_r . Има конкуренция между вътрешното магнитно поле, създадено от Sm йони (което стабилизира фероелектричната фаза) и топлинните флуктуации, които при намаляване на J' дестабилизируют фероелектричната фаза. Промяната на знака на J' (т.е. поява на АФЕ фаза) може да се тълкува по два начина: или J' е взаимодействие от вида на Ruderman-Kittel, което осцилира (това е невъзможно, защото имаме изолатор и няма свободни токови носители), или МЕ взаимодействието променя знака си чрез промяна на магнитната конфигурация след дотиране със Sm, което прави J' отрицателно. Смятаме, че второто е единственото възможно обяснение. Освен това, самотните двойки във фрустриран магнетик стабилизират кристалната структура. Намаляването им прави кристалната структура нестабилна и при увеличаване на x се очаква структурен фазов преход, което е експериментален факт.

3/ С нарастване на степента на дотиране температурата на подреждане на електричните диполи T_C^E намалява, което е напълно очаквано в духа да представената качествена картина в 2/.

4/ Числените пресмятания показват, че при недотиран BFO магнитен хистерезис не се наблюдава. Това е очаквано, защото както бе отбелязано по-горе BFO е антиферомагнитен и макроскопична намагнитеност не се наблюдава. При дотиране с Sm се наблюдава хистерезисна крива. Това означава, че след дотиране със Sm йони се появява слаб феромагнетизъм в $Bi_{1-x}Sm_xFeO_3$. Още повече $R3c$ симетрията позволява наклоняване на антиферомагнитните подрешетки, което води до поява на макроскопичен слаб феромагнетизъм като се дестабилизира спиралното подреждане. Това е възможно само ако обменното взаимодействие Fe – Sm е феромагнитно, т.е. $J_{dik}^{Fe-Sm} > 0$. Подобно поведение е наблюдавано експериментално в Sm легиран BFO [116].

5/ С нарастване на степента на дотиране x остатъчната намагнитеност M_r нараства, достигайки до максимална стойност, след което намалява. Обяснението на наблюдаваната зависимост според нас е следната: вътрешното молекулното поле на Sm йон, което е антипаралелно на магнитния момент на Fe йон, започва да го притегля към себе си и се появява слаб феромагнетизъм (СФМ). В началото с увеличаването на x влиянието на вътрешното молекулно поле на Sm йон расте и спинът на Fe се отклонява все повече и повече и СФМ се увеличава, достигайки до максимална стойност. От теоретична гледна точка намаляването на остатъчната намагнитеност с нарастване на концентрацията на Sm йони означава наличие на конкуриращи се фактори. Според нас тези конкуриращи се фактори са ренормирането на магнитите взаимодействия от МЕ връзка (описанието в 2/), появата на структурен фазов преход или поява на вторична фаза от $SmFeO_3$. В рамките на нашия модел това може да е следствие само от МЕ взаимодействие. Подобен максимум е експериментално наблюдаван в BFO при дотиране със Sm [117], Nb [118] или Ho [119].

6/ Изчислена е зависимостта на температурата на магнитен фазов преход от степента на дотиране с Sm йони - $T_C^M(x)$. T_C^M се увеличава леко с увеличаване на концентрацията на Sm йони.

Нарастването на T_C^M може да се обясни с факта, че самарият (представител на редките земи) има висока стойност на магнитокристалната анизотропия.

Ще направим обобщение на параграф 3. Статиите (XC1 - XC4) представят теоретични разработки, имащи за цел аргументиране, изследване и анализ на МЕ взаимодействия, отговорни за появата на мултифероизъм в нови съединения. 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. Качествено са обяснени процесите в мултифероични съединения на микроскопично ниво. Там, където е установено действие на повече от един механизъм за възникване на спин-индуцирана поляризация, са оценени приносите на всеки един от механизмите в поляризацията. Доказано е, че спонтанната поляризация в полярни магнетици може да доведе до индуциране на ДМ взаимодействие. Установено е, че под точката на магнитния фазов преход спонтанната поляризация в рамките на НМИ зависи от подреждането на магнитните моменти и може да се управлява с прилагане на магнитно поле. В статия XC4 са дискутирани възможностите за промяна на свойствата на мултифероични съединения при дотиране на заместване, при което се наблюдава преход от фероелектрично в антифероелектрично подреждане и от антиферомагнитно във феромагнитно. Тези ефекти са обяснени с МЕ взаимодействие, което ренормира и електричните и магнитните взаимодействия. Доказана е адекватността на представените микроскопични модели и е установено добро качествено съвпадение с експерименталните данни.

4. МЕ взаимодействия в тънки филми

4.1. В [XC5] и [XC6] са представени теоретични изследвания на влиянието на ефектите на свободната повърхност и на подложката върху мултифероичните свойства на тънки филми (ТФ) от BaCoF_4 и $\text{Bi}_2\text{FeCrO}_6$. Разгледано е и влиянието на дотирането върху намагнитеността и поляризацията в тези съединения.

BaCoF_4 принадлежи към групата съединения със структурна формула BaMF_4 ($M = \text{Mn, Fe, Co, Ni}$). Той е мултифероик, в който се наблюдава нискотемпературен антиферомагнетизъм и фероелектричество с температура на Кюри много по-висока от стайната [120-123]. BaCoF_4 претърпява фероелектричен и антиферомагнитен фазови преходи при $T_C^E = 1153 \text{ K}$ и $T_C^M = 69,6 \text{ K}$, съответно [120,124]. Тънките филми BaCoF_4 имат добра хетероструктурна интеграция със съществуващи архитектури (подложки), което ги прави значими за потенциални реализации на електронни устройства.

$\text{Bi}_2\text{FeCrO}_6$ (BFCO) е двойно перовскитно мултифероично съединение, като при него се наблюдава висока стойност на спонтанната поляризация и температурата на магнитния фазов преход над стайната. Установено е, че дори и за тънките филми BFCO запазва своя мултифероичен характер при стайна температура [125,126]. Нетното намагнитване на BFCO се дължи на разликата между намагнитеността на антиферомагнитно свързаните съседни Cr и Fe йони, т.е. това съединение в магнитно отношение е феримагнетик. В BFCO фероелектричеството е следствие от $6s^2$ самотна двойка на Bi^{3+} йони. Suchomel et al. [127] експериментално показват наличие на силна поляризация, но много малка стойност на нетния магнитен момент при стайна температура.

За практически приложения е необходимо както фероелектричните, така и магнитно подредените фази да съществуват при стайна температура и съединението да притежава значителен нетен магнитен момент и високи стойности на поляризацията. Това може да се постигне чрез подходящо йонно дотиране и избор на подложки, водещи до повишаване на температурата на магнитния фазов преход. От теоретична гледна точка дотирането и подложката се явяват „степенни на свобода“, чрез които могат да се манипулират взаимодействията в съединенията, така че да се постигне ефектът на „room temperature multiferroism“. Това налага изграждането на микроскопичен модел, който да включва в себе си тези „степенни на свобода“, така че да е възможно да се определят подходящите характеристиките на дотиращите елементи и подложките.

Причината теоретично да изследваме BaCoF_4 е експериментално наблюдаването от Borisov et al. [128] и Yu et al. [129] едновременно съществуване на намагнитеност и поляризация при стайна температура в тънък филм на това съединение, отложен върху подложка от Al_2O_3 .

BaMF_4 съединенията кристализират в орторомбична решетка с пространствена група $Cmc21$ [130]. Филмите от BaCoF_4 са отложени върху (0001) Al_2O_3 подложка. Четири единични клетки от BaCoF_4 се наслаждат върху пет единични клетки от Al_2O_3 , като несъответствието е ориентрано по c -оста [127]. Параметрите на решетката на Al_2O_3 са по-малки в сравнение с тези на обемния BaCoF_4 , при което се получава напрежение на свиване на интерфейса между подложката и тънкия филм. Поради ефектите на свиване разстоянието между магнитните моменти на интерфейса намалява и магнитното обменно взаимодействие J_{ss} между тях нараства в сравнение с обема J_b . Понеже обменните взаимодействия са чувствителни към промяна на разстоянието между взаимодействащите си спинове, в този случай е изпълнено $J_{ss} > J_b$. Следователно, при различни подложки се появяват различен вид напрежения, които променят моделните параметрите. J_{ss} могат да бъдат по-малки или по-големи в сравнение с обема. Очевидно, ако имаме напрежение на разтягане между тънкия филм и подложката (подложката има решетъчна константа по-голяма от константа на филма) то за интерфейса е в сила следната релация $J_{ss} < J_b$. В конкретния случай това може да се постигне с подложка от MgO .

Подобен ефект се наблюдава и при BFCO тънки филми върху подложка от LaAlO_3 (LAO) [131]. LAO подложката има по-малка константа на решетката (3,79 Å) от обемния BFCO (3,932 Å), т.е. имаме напрежение на свиване. Това означава, че за константите на обменното взаимодействие на интерфейса е изпълнено: $J_{ss} > J_b, J'_{ss} > J'_b$. Чрез намаляване на параметрите на решетката при напрежение на свиване константите на обменното взаимодействие J_{ss} и J'_{ss} се увеличават. Nechache et al. [132] наблюдава в тънък филм BFCO върху $\text{Si}(001)$ и MgO подложки напрежение на разтягане, т.е. параметрите на решетката се увеличават. Тогава са в сила следните съотношения на константите на обменно взаимодействие на интерфейса и обемния материал $J_{ss} < J_b, J'_{ss} < J'_b$.

Обменните взаимодействия се променят и поради ефектите на свободната повърхност на тънкия филм. Прекъсването на трансляционната инвариантност на кристала води до поява на т.нар. повърхнинни ефекти: намаляване броя на най-близките съседи, некомпенсирани връзки, поява на анионни ваканции и смесена валентност, поява на нетен магнитен момент поради некомпенсирани спинове при антиферомагнитно подреждане в обема. Това води до промяна на обменните магнитни взаимодействия J_s на повърхността в сравнение с обема J_b . Поради промяна на вътрешно кристалното поле на повърхността и подложката може да се промени магнитокристалната анизотропия както по големина, така и по посока (обикновено на свободната повърхност и на интерфейса тя нараства и е с един-два порядъка по-голяма в сравнение с обемната). Промяната в обменните константи на взаимодействие води и до промяна на температурата на магнитния фазов преход.

При дотиране на заместване в тънки филми от микроскопична гледна точка са в сила същите закономерности както в параграф 3.4. Промяната на обменните взаимодействия зависи от радиуса на дотирация йон спрямо радиуса на замествания. Заместеното състояние наричаме „дефектно състояние“, а промененото обменно взаимодействие отбелязваме с J_d .

Наличието на подложка, свободна повърхност и дотиране в тънките филми моделираме посредством промяна на стойностите на обменните взаимодействия спрямо взаимодействията в обемния образец.

От теоретична гледна точка и двете съединения BaCoF_4 и $\text{Bi}_2\text{FeCrO}_6$ са собствени мултифероици. МЕ взаимодействие се определя от уравн. (24). Фероелектричната подсистема описваме в рамките на напречния модел на Изинг (имаме фероелектрик от тип отместване) в псевдо-спиново представяне (уравн. (10)). Хамилтонианът, описващ магнитните свойства, е модифициран Хайзенбергов (уравн. (6)). За съединението $\text{Bi}_2\text{FeCrO}_6$ първият член на уравн. (6) трябва да отчете обменните взаимодействия между Fe спинове Fe – Fe, между Cr спинове Cr – Cr и между тях Fe – Cr. Константите на сдвояване удовлетворяват следните неравенства: $J_{\text{Fe-Fe}} > 0$, $J_{\text{Cr-Cr}} > 0$ и $J_{\text{Fe-Cr}} < 0$. Както подчертахме, в тези съединения намагнитеността има феримагнитен характер, което означава че по интензивност е определящо $J_{\text{Fe-Cr}}$ взаимодействието ($|J_{\text{Fe-Cr}}| \sim 10|J_{\alpha-\alpha}|$, $\alpha = \text{Fe, Cr}$).

На базата на така дефинирания хамилтониан и описаната по-горе качествена картина на промени във взаимодействията на микроскопично ниво за мултифероелектрични тънки филми от BaCoF_4 и $\text{Bi}_2\text{FeCrO}_6$ са извършени числени пресмятания за изследване на влиянието на подложката, свободната повърхност и размерните ефекти върху температурите на магнитния и фероелектричния фазови преходи, намагнитеността и поляризацията, както и тяхната зависимост от външни електрични и магнитни полета. Установено е:

1/ За тънък филм от BaCoF_4 , отложен върху подложка от Al_2O_3 и ВFCO тънък филм, отложен върху подложка от LaAlO_3 в интерфейса се наблюдава напрежение на свиване, т.е. $J_{SS} > J_b, J'_{SS} > J'_b$.

- При фиксирана температура и дебелина на тънкия филм намагнитеността и поляризацията нарастват спрямо обемния материал. За ВFCO тънък филм числените пресмятания показват, че при $J_{SS} = 1,4J_b$, за дебелина на тънкия филм $N = 10$ слоя ($\sim 20\text{nm}$) и $T = 300\text{K}$ е изпълнено: $\frac{M_s^{TF}}{M_s^b} \sim 2,66$ и $\frac{P_s^{TF}}{P_s^b} \sim 1,98$. M_s^{TF} и P_s^{TF} са намагнитеността и поляризацията на тънкия филм, а M_s^b и P_s^b са намагнитеността и поляризацията на обемния образец.

- Температурите на магнитния и фероелектричния фазови преходи нарастват в сравнение с обемните образци. За BaCoF_4 тънък филм числените пресмятания показват, че при $J_{SS} = (1,2 \div 1,4) J_b$ и дебелина на тънкия филм $N = 10$ слоя ($\sim 20\text{nm}$) е изпълнено:

$$\frac{T_C^{MTF}}{T_C^{Mb}} \sim (2,5 \div 3,5).$$

- С намаляване на дебелината на филма при постоянна температура M_s и P_s нарастват. Качествено тази зависимост може да се обясни с това, че с намаляване дебелината на филма, влиянието на интерфейса става все по-значимо и това води до промяна в магнитните и поляризационните характеристики на филма. В интерфейса може да се наблюдава поява на некомпенсирани спинове и на нетен магнитен момент. Това е причината за наличието на феромагнитно поведение или слаб феромагнетизъм в тънки филми за разлика от обемните образци, които имат антиферомагнитно поведение.

2/ За тънки филми от BaCoF_4 , отложени върху подложка от MgO и ВFCO тънки филми, отложени върху подложка от $\text{Si}(001)$ или MgO в интерфейса се наблюдава напрежение на разтягане, т.е. $J_{SS} < J_b, J'_{SS} < J'_b$.

- Намагнитеността и поляризацията при фиксирана температура и дебелина на тънкия филм намалява в сравнение с обемните образци.

- Температурите на магнитния и фероелектричния фазови преходи намаляват в сравнение с обемните образци.

- С намаляване на дебелината на филма при постоянна температура M_s и P_s намаляват, ако в обемните образци се наблюдава феромагнитно или феримагнитно поведение. В случай на АФМ обемен материал, дори и при напрежение на разтягане може да се наблюдава слаб феромагнитен отклик в тънкия филм. Доколкото при напрежение на разтягане температурите на магнитните и фероелектричните фазови преходи в тънките филми намаляват, числени оценки не са представени поради липсата на интерес за практическо приложение.

- Горепосочените зависимости са в сила и за свободната повърхност на тънките филми. Причините да се наблюдават напрежения на свиване или разтягане дискутирахме по-горе.

Числените пресмятания са в добро качествено съвпадение с редица експериментални резултати [128,129,133-136].

4.2. В [XC7] са представени теоретични изследвания за възможността при дотиране на свободен тънък филм от $\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$ с Ga, Er и Zn да възникне МЕ взаимодействие [137,138] и да се наблюдава поляризация и магнетодиелектричен ефект при стабилни температури [139,140].

Хематитът $\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$ е електрически изолатор, който не е фероелектрик. Магнитните свойства на $\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$ са много добре изучени за наноразмерни обекти [141-143] и намират широко приложение в областта на електрониката и медицината.

Имаме дотиране на заместване и хамилтонианът, който описва магнитната система е както в [XC4].

Кристалната структура на $\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$ е ромбоедричната. Структурата може да се разглежда като слоеста. Наблюдава се феромагнитно подреждане в слоя на Fe^{3+} йони, благодарение на обменни взаимодействия $J_1 > 0$. Съседни феромагнитни равнини са разделени от слой от O_2 йони като магнитните Fe^{3+} спинове в съседни равнини са свързани чрез антиферомагнитно супер-обменно сдвояване $J_2 < 0$. В тези съединения се наблюдава силно спин-фононно взаимодействие [144,145] и неговото включване е важно за получаване на коректни резултати при изследване на диелектричната константа. За спин-фононното взаимодействие използваме израза:

$$H_{m-ph} = \frac{1}{2} \sum_{ijk} F(i, j, k) Q_i S_j^z S_k^z - \frac{1}{4} \sum_{ijrs} R(i, j, r, s) Q_i Q_j S_r^z S_s^z + h. c. \quad (27)$$

Q_i е нормалната координата на решетъчния мод. F и R са амплитудите на сдвояване на фононите със спиновите възбуждания от първи и втори ред.

Според предположението на Xu et al. [146] появата на фероелектрична поляризация е следствие от заместването с Ga на Fe йон от тетраедричната позиция и преход на Fe йон в октаедрична позиция. Разликата в радиусите на дотирания и дотиращия йон е причината за поява на напрежение на свиване, нарушаване на центросиметричността и поява на поляризация. От теоретична гледна точка дотираният $\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$ е фероелектрик от тип отместване, който може да бъде описан чрез НМИ. В псевдо-спиново представяне хамилтонианът се задава с уравн. (10).

Появата на поляризационни свойства по никакъв начин не е свързан с магнитопоредено състояние и определяме дотирания хематит като мултифероик от тип I. Поради това, МЕ взаимодействие в $\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$, дотиран с Ga, Er или Zn, се определя от уравн. (24).

При дотирането с Ga, поради напрежението на свиване, на двете свободни повърхности на тънкия филм са в сила следните неравенства за константите на обменните и спин-фононните взаимодействия $J_d > J_b$, $J_s > J_b$ и $|R_d| > |R_b|$.

На базата на така дефинирания хамилтониан и описаната по-горе качествена картина на промени на взаимодействията на микроскопично ниво в $\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$ тънък филм дотиран с Ga е установено следното:

1/ Числено е пресметната зависимостта на поляризацията от приложено външно електрично поле, като наблюдаваните хистерезисни криви доказват появата на фероелектрична фаза. С намаляване на температурата стойността на поляризация P_S , остатъчната поляризация и коерцитивното поле нарастват. Тези резултати са в съответствие с експерименталните данни [137].

2/ Зависимостта $P(h)$ показва, че поляризацията P_S се увеличава с нарастване на магнитно поле. Остатъчната поляризация и коерцитивното поле също се увеличават с увеличаване на h . Това е косвено доказателство за силно МЕ сдвояване. Подобно поведение е докладвано експериментално от Bhowmik et al. [147].

3/ С нарастване на концентрацията на Ga стойността на поляризацията нараства.

4/ Наблюдава се пик в температурната зависимост на диелектричната константа при температурата на магнитния фазов преход $T_C^M \sim 300$ K. Диелектричната константа намалява с увеличаване на магнитното поле, което е доказателство за отрицателен магнетодиелектричен ефект. Може да се отбележи, че с увеличаване на h максимумът на пика на $\epsilon(T)$ намалява и леко се измества към по-високи стойности на температурата T , което е доказателство за сдвояването на магнитите моменти и поляризацията. Наблюдаваното намаляване на диелектричната константа с увеличаване на магнитното поле е в добро качествено съответствие с експерименталните данни на Lone et al. [148].

5/ При дотиране на $\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$ тънък филм с Er Bhat et al. [139] наблюдават намаляване на средния размер на елементарната клетка на дотирания системи в сравнение с недотирания такива, т.е. поява на напрежение на свиване. Изводите направени в т.1/ до т.4/ важат при описанието на свойствата на веществата при това дотиране.

6/ При дотиране на $\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$ тънък филм с диамагнитни йони на Zn^{2+} числените пресмятания показват поява на пик в зависимостта на диелектричната константа и намагнитеността от степента на дотиране. Появата на пика в $\epsilon(x)$ качествено може да се обясни както следва: При дотирането Zn катионите преференциално заемат A-местата и само малка част от тях B-местата (до степен на дотиране $x < 0,1$). С нарастване на степента на дотиране се

увеличава броят на Zn катиони в *B*-местата [149]. Наблюдава се частично редуциране на Fe³⁺ йони в Fe²⁺ при дотиране на Zn²⁺ в решетката α – Fe₂O₃. Йонният радиус на Fe²⁺ (0,78 Å) е по-голям от този на Zn²⁺ (0,74 Å), докато този на Fe³⁺ е по-малък с около 10% от цинковия йонен радиус [149]. Когато Fe³⁺ йоните се заменят с Zn²⁺ йони, кислородните йони се привличат към Fe³⁺ йоните, за да поддържат баланса на зарядовата неутралност [150,151]. За по-големи концентрации на Zn, се наблюдава разполагане на цинковите йони в междувъзлията. Това води до възможно увеличаване на параметрите на решетката. Следователно, за ниски концентрации на примесните йони $0 \leq x \leq 0,1$ се появяват напрежения на свиване и тогава обменните взаимодействия между магнитите йони са по-големи в сравнение с недотирания образец: $J_d > J_b$, $J'_d > J'_b$ и $R_d > R_b$. При по-висока концентрация на Zn йони $x > 0,1$ (напрежение на разтягане) моделираме системата с $J_d < J_b$, $J'_d < J'_b$ и $R_d < R_b$. Наблюдаваният пик в теоретично получената крива на $\epsilon(x)$ е в съответствие с експерименталната работа [140].

Максимумът в намагнитеността има следното логично обяснение: при по-висока степен на дотиране на Zn се появяват Fe²⁺ йони. Йонният радиус на Fe²⁺ е по-голям в сравнение с радиуса на Zn²⁺ йоните и магнитният момент на Fe²⁺ е по-малък от този на Fe³⁺. При ниска концентрация на цинка малко количество Zn катиони заемат *A*-местата, замествайки Fe³⁺ йоните, което води до увеличаване на нетната намагнитеност. При по-високо Zn дотиране магнитните моменти в *B*-местата вече не са успоредни на малкото оставащи магнитни моменти в *A*-местата поради по-силното супер-обменно взаимодействие *B* – *O* – *B*. Това отклонение се увеличава с увеличаване на *x* и намагнитеността на пробата намалява. Преведено на езика на взаимодействията това означава, че за концентрации на дотиращите йони в интервала $0 \leq x \leq 0,1$ е изпълнено $J_d > J_b$, което води до нарастване на нетния магнитен момент. С увеличаване на концентрацията на Zn се появяват Fe²⁺ йони, отношението се променя $J_d < J_b$ и *M* започва да намалява. Числено пресметнатият от нас максимум в кривата на $M(x)$ е и експериментално наблюдаван в [143].

4.3. В [XC8] са представени теоретично изследвани мултифероични свойства на BiCrO₃ обемен образец и свободен тънък филм, дотирани с Mn, Ga и Ti. Дискусията за промяна на електричните и магнитните свойства при дотиране е аналогична на представената в параграф 4.2. Ще се спрем на теоретичното описание на антифероелектрично състояние в обемен образец и фероелектрично състояние в тънък филм от BiCrO₃. Установено е че:

1/ За обемни образци зависимостта на поляризацията от външно електрично поле при стаини температури представлява двойна хистерезисна бримка, което е характерно за антифероелектрични съединения и следователно BiCrO₃ е антифероелектричен за обемни образци. Фактът, че в числено пресметнатата крива на зависимост на диелектричната проницаемост от температурата $\epsilon(T)$ не се наблюдава максимум при температурата на магнитния фазов преход T_C^M , а само при температурата на структурния фазов преход $T_C^E \sim 420$ K, е в подкрепа на антифероелектричния характер на съединението. Пресмятанията показват, че с увеличаване на стойността на външното магнитно поле *h* при стайна температура ϵ намалява, което е индиректно доказателство за наличие на ME взаимодействие в BiCrO₃ и проява на мултифероични свойства. Числените пресмятания са в съответствие с [152-154].

2/ При тънки филми от BiCrO₃ зависимостта на $P(E)$ е фероелектрична хистерезисна крива, т.е. тънкият филм е фероелектрик. Пресмятанията показват и поява на нетен магнитен момент. Качествено числените резултати се обясняват с поява на некомпенсирани спинове и псевдо-спинове в повърхностния слой, променения брой съседи на повърхността и намалена симетрия, при което константите на обменното взаимодействие могат да приемат различни стойности от тези в обема. Това може да промени свойствата на тънките филми, като са в сила следните съотношения $J_s < J_b$ и $J'_s < J'_b$. Експериментите [155] показват, че с нарастване на дебелината на филма поляризацията и намагнитеността намаляват. В рамките на нашия модел числените пресмятания показват, че при дебелина на филма по-голяма от 60 слоя ($N > 60$) поляризация и намагнитеност не се наблюдават.

Обобщавайки в края параграф 4 ще отбележим, че статиите (XC5 - XC8) представят разработки, имащи за цел да изградят теоретичен модел на мултифероични тънки филми, отчитайки влиянието на свободните повърхности и подложката, съчетани с дотиращи ефекти. В

тях на микроскопични ниво се изследват и аргументират възникващите промени при отчитане на размерни и повърхнинни ефекти в наноразмерни обекти и тяхното моделиране посредством промяна в константите на взаимодействие между спиновете и псевдо-спиновете. Промяната на взаимодействията е следствие от поява на напрежения на свиване или разтягане и/или нарушена трансляционна инвариантност. Доказана е адекватността на представените микроскопични модели и е установено добро качествено съвпадение с експерименталните данни.

5. МЕ взаимодействия в наночастици, магнетоелектропорация

5.1. В [XC9] и [XC10] за МФ наночастици от $h - \text{YMnO}_3$ и бариев хексатерит $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ са представени теоретични изследвания на влиянието на повърхнинните и размерните ефекти, както и дотирането с различни вещества върху намагнитеността, поляризацията, диелектричната константа и ширината на забранената зона E_g . За изследване влиянието на повърхността на НЧ върху поляризацията и намагнитеността е използван модела на промяна на спиновите и псевдо-спиновите взаимодействия поради прекъсването на трансляционната симетрия на повърхността, промяна на броя на най-близките съседи, поява на некомпенсирани спинове или „магнитно-мъртъв“ слой, процеси на свиване и разтягане и т.н., които бяха обсъдени в параграф 4. Ще се спрем на възможността за промяна на ширината на забранената зона E_g чрез дотиране и промяна на размерността, което дава възможност за приложения в оптоелектрониката. Ширината на забранената зона пресмятаме като разликата между енергиите на върха на валентната зона и дъното на зоната на проводимост:

$$E_g = \omega^+(\vec{k} = 0) - \omega^-(\vec{k} = \vec{k}_\sigma). \quad (28)$$

За да отчетем взаимодействието между локализираните спинове и проводящите електрони използваме т.нар. $s - d(f)$ хамилтониан:

$$H_{sp-el} = \sum_i I_i \vec{S}_i \vec{s}_i, \quad (29)$$

където I_i е константа на $s - d$ взаимодействието, \vec{S}_i е спиновият оператор на проводящите електрони на $i^{\text{TO-TO}}$ място, който може да се изрази с Ферми операторите както следва: $s_i^+ = c_{i\uparrow}^+ c_{i\downarrow}^-$; $s_i^z = c_{i\uparrow}^+ c_{i\uparrow}^- - c_{i\downarrow}^+ c_{i\downarrow}^-$. $\uparrow\downarrow$ определят спиновата ориентация.

Трябва да се отчете и възможността проводящ електрон да извършва прескачания между локализирани спинови състояния без да променя посоката на спина си, което се описва със следния хамилтониан:

$$H_{el} = \sum_{ij\sigma} t_{ij} c_{i\sigma}^+ c_{j\sigma}. \quad (30)$$

t_{ij} е хопинг интегралът, а $c_{i\sigma}^+$ и $c_{i\sigma}^-$ са Ферми операторите на раждане и унищожение на електрон на $i^{\text{TO-TO}}$ място.

Хамилтонианите, описващи магнитната и фероелектричните системи, се дефинират от уравн. (6), уравн. (25) и уравн. (26). МЕ взаимодействие в $h - \text{YMnO}_3$, който е собствен мултифероик, е квадратично по отношение на спиновете и псевдо-спиновите оператори и се определя от уравн. (24). МЕ взаимодействие в $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ (несобствен мултифероик) има магнитострикционен произход и следвайки [156] е:

$$H_{me} = -C \sum_{jkl} B_j^z \vec{S}_k \cdot \vec{S}_l. \quad (31)$$

Това е друга форма на записване на магнитоотрицателния механизъм при несобствените мултифероици, водещ до поява на спин-индуцирана поляризация.

Установено е че:

1/ Ширината на забранената зона E_g на $h - \text{YMnO}_3$ НЧ при дотиране с Os и Gd намалява спрямо недотирана НЧ:

- При дотиране с Os йони (заместват Mn йони) ширината на забранената зона E_g намалява в сравнение с нейната стойност в недотиран образец, което е в съответствие с експерименталните данни на Polat et al. [157]. Доколкото йонният радиус на Os йон (0,135 nm) е по-голям от този на Mn^{3+} (0,058 nm) [157] константите на кристалната решетка се увеличават и се появява напрежение на разтягане. В рамките на нашия модел това означава да изберем релацията $J_d < J_b$. Имайки предвид уравн. (28) и израза за енергията на проводящите електрони $\omega^\pm(\vec{k}) = \epsilon_k - 0.5\sigma I < S^z >$ намаляването на E_g е очевидно.

- Подобно намаляване на ширината на забранената зона E_g се наблюдава в дотиран $h - \text{YMnO}_3$ с Gd. При дотиране с Gd той заема мястото на Y. Понеже $r(\text{Gd}) > r(\text{Y})$ се появява напрежение на разтягане и се използва релацията $J_d < J_b$. В резултат на това, ширината на забранената зона намалява поради влиянието на МЕ взаимодействие върху намагнитеността. Такова намаление на E_g е докладвано за легиран с Gd $h - \text{YMnO}_3$ от Wang et al. [158]. В този случай магнитното подреждане, МЕ взаимодействие и корелационните ефекти играят важна роля за изменение на ширината на забранената зона. Инженерингът на забранената зона на тези материали е важен при проектирането на нови полупроводници, за създаване на фероелектрични соларни клетки и др.

2/ За дотиран $h - \text{YMnO}_3$ E_g се увеличава с намаляване на размера на НЧ: от 1,5 eV за 50 слоя до 1,8 eV за 5 слоя. Това е в добро качествено съгласие с резултатите на Wang et al. [159] и Han et al. [160]. В НЧ ширината на забранената зона е по-голяма в сравнение с обемните образци, защото броят на припокриващите се орбитали е намален в сравнение с тези в обемните [161].

3/ За дотирана $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ НЧ с Zr и Ni числените пресмятания показват картина, подобна на $h - \text{YMnO}_3$.

- В случай на заместване на железни йони с Zr се наблюдава намаляване на ширината на забранената зона с нарастване на концентрацията на дотиращия йон. В рамките на нашия модел това се обяснява с това, че радиусът на Zr^{4+} йон (0,72 Å) е по-голям в сравнение с този на Fe^{3+} (0,67 Å). Следователно дотиращият йон причинява напрежение на разтягане, което води до разширяване на кристалната решетка при нарастващо съдържание на Zr. В резултат на това, обменно взаимодействие намалява ($J_d < J_b$) с нарастване степента на дотиране в сравнение с недотиран образец. Доколкото Zr^{4+} е немагнитен с нарастването на неговата концентрация намагнитеността намалява и следователно и ширината на забранената зона. Числените пресмятания са добро качествено съвпадение с [162].

- В случай на заместване на железни йони с Ni се наблюдава нарастване на ширината на забранената зона с нарастване на концентрацията на дотиращия йон. В рамките на нашия модел това се обяснява с това, че радиусът на йона Ni^{3+} е по-малък в сравнение с този на Fe^{3+} . Следователно дотиращият йон причинява напрежение на свиване, което води до редуциране на константите на кристалната решетка при нарастващо съдържание на Ni. В резултат на това параметърът на обменно взаимодействие J_d нараства в сравнение с недотиран образец, т.е. $J_d > J_b$. С нарастването на концентрацията на Ni нараства нетният магнитен момент и следователно и ширината на забранената зона. Числените пресмятания са в добро качествено съответствие с [163,164].

4/ С нарастване на стойността на $s - d$ взаимодействието между локализираните спинове и проводящите електрони нараства ширината на забранената зона E_g поради издигане на дъното на зоната на проводимост или спускане на върха на валентната зона. С нарастване на I_{s-d} нараства степента на локализация на проводящите електрони върху локализираните спинове, което затруднява прескачанията на електроните от магнитен йон на магнитен йон и следователно води до намаляване на ширината на зоната на проводимост, т.е. до нарастване на E_g . Подобно поведение е наблюдаваното в магнитни полупроводници, в които при високи стойности на I_{s-d} се наблюдават т.нар. спин-поляронни състояния.

5/ Диелектричната константа като функция на степента на дотиране при заместване на Fe или Ba йони със Sm йон в $BaFe_{12}O_{19}$ има различно поведение.

- При заместване на железните спинове със самариеви ϵ нараства. Причината за това е, че радиусът на йонът на Sm^{3+} (0,96 Å) е по-голям от този на йона на Fe^{3+} (0,67 Å), което води до напрежение на разтягане. В рамките на нашия модел това определя следните съотношения между константите на обменно взаимодействие: $J_d < J_b$ и $J'_d > J'_b$.

- При заместване на Ba^{2+} йони със Sm ϵ намалява. Причината за това е, че радиусът на йонът на Sm^{3+} (0,96 Å) е по-малък от този на Ba^{2+} (1,49 Å), което води до напрежение на свиване. В рамките на нашия модел това определя следните съотношения между константите на обменно взаимодействие: $J_d > J_b$, $J'_d < J'_b$. Получените резултати са в съответствие с експерименталните данни в [165-167].

5.2. В статия [XC11] са представени физичните основи на магнетоелектропорацията - метод за прицелна (локална) и селективна *in vitro* и *in vivo* доставка на лекарства до ракови клетки (тумори и метастази).

През последните две десетилетия нанотехнологиите намират все по-широко приложение в множество области. През настоящите години значително нараства броят на биомедицинските приложения на магнитни и мултифероични наночастици. Тази нова интердисциплинарна област се определя като биомедицински наномагнетизъм, който се използва за диагностични цели, маркиране на туморни образувания, пренос на лекарствени субстанции и терапия на тежки онкологични заболявания [168-173]. Голям практически интерес представлява възможността за локална и селективна доставка на химеотерапевтични лекарства с МЕ НЧ. Взаимодействието им с постоянно магнитно поле поради МЕ ефект води до възникване на локално електрично поле. При подходящ поляритет и големина, индуцирано електрично поле отваря пора в клетъчната мембрана на туморната клетка (ефект на магнетоелектропорация). Това позволява навлизането на НЧ, която е функционализирана и доставя лекарствен препарат. Селективността в доставката се осигурява от експериментално установения факт, че туморните клетки имат стойност на дзета потенциала ζ от 2 до 5 пъти по-малък в сравнение с този на здравите. Така при подходяща стойност на външното магнитно поле се генерира електрично поле, което е достатъчно за образуване на пора в мембраната на туморната клетка или разсейките, но не и в здрава клетка.

От физична гледна точка клетъчната мембрана трябва да бъде деполаризирана с електрично поле с отрицателен знак, което да неутрализира ζ -потенциала. Връзката между магнитното и електричното поле се задава с МЕ коефициент α_{hE} . Той определя при прилагане на външно магнитно поле с големина 1 Oe каква е стойността на генерираното електрично поле поради промяната на поляризацията на МЕ НЧ. α_{hE} се измерва в единици $V \cdot cm^{-1} \cdot Oe^{-1}$. Той е характеристика на МЕ НЧ и се определя от формулата $\alpha_{hE} = \frac{1}{\epsilon_0 \epsilon_r} \frac{\partial P}{\partial h}$. P е поляризацията, индуцирана от магнитното поле, която е породена от връзката между магнитния и фeroелектричния параметри на подреждане (МЕ ефект).

Теоретичният модел описва МЕ НЧ, в която се наблюдава спонтанна поляризация, свързана с подреждането на електричните диполи във фeroелектричната фаза, и поява на спин-индуцирана поляризация под температурата на магнитния фазов преход, отговорен за появата \dot{u} . Температурата на фeroелектричния фазов преход T_C^E е по-висока от тази на магнитния T_C^M ($T_C^E > T_C^M$). Представени са възможните МЕ взаимодействия (дефинирани от уравн. (7)), отговорни за поява на спин-индуцираната поляризация ΔP . Изследвано е влиянието на магнитното подреждане върху спонтанната поляризация P_S на фeroелектричната система (уравн. (11)). Теоретично са определени приносите на всеки един от МЕ механизми за появата на спин-индуцираната поляризация, както и влиянието на намагнитеността върху подреждането на електричните диполи.

Необходимо условие МЕ НЧ да е подходяща за локален и селективен пренос на лекарства е тя да е мултифероична при стайни температури, а от физиологична гледна точка да е биосъвместима и с размери до 25 nm за да е *in vivo* и *in vitro* приложима.

Разглеждаме моделни мултифероични съединения, в които при определена температура се наблюдава структурен фазов преход от centrosиметричен към неcentrosиметричен орторомбичен

или ромбодричен кристал, при което възниква спонтанна поляризация P_S . При по-нататъшно понижаване на температурата се осъществява магнитен фазов преход в G -тип магнитна структура с конкуриращи се симетрични обменни взаимодействия между първи и втори съседи. Липсата на център на инверсия води до поява на неколинеарни магнитни конфигурации и на антисиметрично обменно взаимодействие тип ДМ, което е отговорно за наблюдаване на слаб феромагнетизъм или спирална структура. Спин-индуцираната поляризация $\Delta\vec{P}$ е следствие от подреждането на магнитните моменти. Хамилтонианът, който описва такава система се дефинира с уравн. (13).

Несобствени мултифероици над температурата на магнитния фазов преход не притежават спонтанна поляризация. При намаляване на температурата, заедно с магнитния фазов преход се наблюдава и структурен такъв, при който се нарушава инверсната симетрия и кристалът при T_C^M преминава от центросиметричен в нецентросиметричен. В тези вещества се наблюдава само спин-индуцираната поляризация $\Delta\vec{P}$. Хамилтонианът, който описва такава система се дефинира с уравн. (9).

Нека МЕ НЧ с диаметър d се намира на разстояние r от клетъчната мембрана. Ако приемем поляризираната частица за точков заряд, потенциалът, който се създава на повърхността на мембраната е:

$$V = \frac{kQ}{r} = \frac{k\pi d^2 P_{tot}}{r}, \quad (32)$$

където $k = 8,98 \cdot 10^9 \frac{m}{F}$ ($k = \frac{1}{4\pi\epsilon_0}$).

Както отбелязахме по-горе, трябва да създадем такова отрицателно електрично поле, което да деполаризира мембраната и да отвори пора. Това е възможно, ако се преодолее ζ -потенциала на мембраната. Потенциалът, създаден от МЕ НЧ, трябва да има стойност по-голяма от ζ -потенциала на раковата клетка $V > \zeta$ и по-малка от този на здравата. Така, пресмятайки поляризацията при зададени параметри на МЕ НЧ, може да се изследва зависимостта на генерирания потенциал от температура, приложено магнитно поле и разстояния между наночастицата и мембраната.

На микроскопично ниво може да разделим спин-индуцираната поляризация на отделните механизми, които я формират, както и да определим електричните полета, генерирани от отделните механизми: $E' = E_{P_S-P_{TIM}} + E_{\Delta P^{MS}} + E_{\Delta P^{AS}}$. Това ни дава възможност да пресметнем не само α_{hE} , но и приноса, който дава всеки от механизмите в МЕ коефициент:

$$\alpha_{hE,tot} = \alpha_{hE,S} + \alpha_{hE,MS} + \alpha_{hE,AS}.$$

$$\alpha_{hE,S} = \frac{1}{4} k \left(\frac{d}{r}\right)^2 \frac{\partial(P_S - P_{TIM})}{\partial h} \quad (33)$$

отчита приноса в α_{hE} на магнитното подреждане върху спонтанната поляризация на фероелектричната система,

$$\alpha_{hE,MS} = \frac{1}{4} k \left(\frac{d}{r}\right)^2 \frac{\partial(\Delta P^{MS})}{\partial h} \quad (34)$$

отчита приноса в α_{hE} на МС механизъм, отговорен за поява на спин-индуцирана поляризация,

$$\alpha_{hE,AS} = \frac{1}{4} k \left(\frac{d}{r}\right)^2 \frac{\partial(\Delta P^{AS})}{\partial h} \quad (35)$$

отчита приноса в α_{hE} на ДМ и спин-орбиталното взаимодействие, т.е. „инверсия“ ДМ механизъм. В сила е равенство $\Delta P = \Delta P^{AS} + \Delta P^{MS}$ (в явен вид са дадени в ХС11 уравн. (13) и урав. (14)).

От числените пресмятания за такъв тип МЕ НЧ е установено:

1/ Основен принос в локалното електрично поле създава фероелектричната подсистема в сравнение с полето, създадено от спин-индуцираната поляризация. Ако имаме МЕ НЧ, в която се наблюдава само спин-индуцирана поляризация ΔP под T_C^M , при така избраните параметри на

моделната система, генерираното електрично поле ще е 5-6 пъти по-малко в сравнение с генерираното от мултифероичната наночастица, при която се наблюдава спонтанна поляризация P_S . Това означава, че за МЕ НЧ трябва да се използват такива съединения, при които освен спин-индуцирана поляризация има и спонтанна поляризация, която се дължи на фероелектрично подреждане при температури по-високи от температурата на магнитния фазов преход.

2/ Външно магнитно поле h_z , приложено по посока на оста на най-лесно намагнитване (z -оста), благоприятства генерирането на допълнително електрично поле, докато поле h_x , перпендикулярно на оста на най-лесно намагнитване, въпреки наличие на магнитно подредена фаза и МЕ взаимодействие, не благоприятства генерирането на допълнително електрично поле. С нарастването на h_x E' намалява. Следователно ефективното генериране на локално електрично поле от МЕ НЧ, която си взаимодейства с постоянно магнитно поле, зависи от ориентацията на последното по отношение на оста на най-лесно намагнитване на частицата. Този извод е много важен, защото пробата е съставена от много наночастици и не е ясно как са ориентирани техните оси на най-лесно намагнитване спрямо приложеното външно магнитно поле. В пробата се очаква да има разброс от стойности на генерираното локално електрично поле. Това отклонение може да достигне до 16 пъти, което означава намаляване на ефективността на магнетоелектропорацията.

3/ Установена е нелинейна зависимост на МЕ коефициент α_{hE} от стойностите на приложеното външно магнитно поле. Максимизирането на α_{hE} става при крайна стойност h като:

- при външно магнитно поле, приложено по оста на най-лесно намагнитване (z -оста), $\alpha_{hE,tot}$ и $\alpha_{hE,\Delta}$ имат положителен знак. h_z генерира електрично поле по посока на полето, генерирано от спонтанната поляризация, т.е. увеличава се ефектът на локалното електрично поле. МС механизъм стабилизира фероелектричната фаза, водейки до нарастване на поляризацията на МЕ НЧ, докато антисиметричният механизъм я дестабилизира и води до намаляване на поляризацията, свързана с магнитното подреждане.

- при поле, приложено перпендикулярно на оста на най-лесно намагнитване, $\alpha_{hE,tot}$ и $\alpha_{hE,\Delta}$ имат отрицателен знак. Това означава, че при поле h_x се генерира електрично поле по посока обратна на полето, генерирано от спонтанната поляризация и това намалява ефекта на локалното електрично поле. При тази конфигурация МС механизъм дестабилизира фероелектричната фаза, водейки до намаляване на поляризацията на МЕ НЧ, докато антисиметричният механизъм я стабилизира и води до нарастване на поляризацията, свързана с магнитното подреждане.

4/ С нарастване на степента на дотиране стойността на α_{hE} нараства, достигайки до насищане. Това означава, че има крайна стойност на степента на дотиране, водеща до максимизиране на α_{hE} , която при конкретни съединения може да бъде предсказана с представения модел.

5/ При поставените ограничения за размери на наночастиците ($d < 25$ nm) ролята на повърхнинните ефекти е значителна. α_{hE} е чувствителен към размера като:

- ако повърхнинният слой има нетен локален магнитен момент, то α_{hE} нараства с намаляване размера на МЕ НЧ.

- ако повърхнинният слой е „магнитно-мъртъв“ или обменните взаимодействия в повърхностния слой намаляват по големина, то α_{hE} намалява с намаляване размера на МЕ НЧ.

6/ МЕ НЧ, в които освен спин-индуцирана поляризация се наблюдава и спонтанна такава са по-подходящи за метода на магнитната електропорация от тези, в които е налице само подреждане на електричните диполи, поради магнитен фазов преход във фрустрирани системи.

Числените резултати са сравнени с експериментални данни и е установено добро качествено съвпадение [174-180].

Обобщавайки в края параграф 5 ще отбележим, че статиите (XC9 - XC11) представят теоретични разработки, имащи за цел да изградят теоретичен модел на мултифероични наночастици, отчитайки влиянието на повърхнинните, размерните ефекти и дотирането. Обстойно е изследвана на микроскопични ниво промяната на ширината на забранена E_g при дотиране. Изградени са физичните основи на магнетоелектропорацията (метод за селективен и прицелен пренос на лекарствени субстанции). Получени са аналитични изрази за МЕ коефициент α_{hE} , като са анализирани приносите на всеки един от МЕ механизми, отговорни за генериране на локално

електрично поле от макроскопично магнитно поле, създадено около пациента. Числените пресмятания са сравнени с експериментални резултати и е установено качествено съвпадение.

6. Заключение

Основните приноси в разгледаните публикации (XC1 - XC11) са:

1. Създаване на микроскопични модели за описание на комплексни системи, чиито обособени подсистеми интензивно си влияят, което води до възникване на нелинейни взаимодействия.

2. На базата на мощния метод на функциите на Грийн теоретично са получени и числено пресметнати аналитични изрази за физичните характеристики на мултифероични обемни образци и наноразмерни обекти (тънки филми и наночастици).

3. Изградени са хамилтониани на МЕ вещества, отчитащи фрустрирания характер на магнитната подсистема, възможността за едновременна поява на спонтанна и спин-индуцирана поляризация и възможните МЕ взаимодействия, свързващи магнитната и феро/антифероелектричната системи.

4. На базата на анализ на експериментални данни и симетриен анализ са обосновани механизмите на възникване на МЕ свойства в обемни материали и възможните МЕ сдвоявания. Обоснован е механизъм, който определя влиянието на магнитното подреждане върху спонтанната поляризация в собствени мултифероични, както и възможността спонтанната поляризация в тях да индуцира антисиметрично обменно взаимодействие тип ДМ.

5. Получени са аналитични изрази, отчитащи влиянието на различните механизми върху спин-индуцираната поляризация.

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

7. Изградена е микроскопична теория на магнетоелектропорацията. Пресметнат е МЕ коефициент α_{hE} , който определя връзката между създаденото от МЕ НЧ локално електрично поле следствие от действието на прилагането на външно магнитно поле около пациента. Отчетено е влиянието на всеки от МЕ механизми, отговорни за генерирането на локалното поле, върху α_{hE} .

8. Адекватността на моделите и получените резултати е доказана с качествени и количествени съвпадения с множество експериментални данни.

9. Всички модели се отнасят за реално съществуващи вещества и системи, проявяващи потенциални възможности за широко практическо приложение в областта на нанотехнологиите.

Литература

- [1] W. Eerenstein, N. Mathur and J. F. Scott, *Nature* **442**, 759 (2006).
- [2] M. Fiebig, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **38**, R123 (2005).
- [3] J. Scott, *Nat. Mater.* **6**, 256 (2007).
- [4] M. Bibes and A. Barthélémy, *Nat. Mater.* **7**, 425 (2008).
- [5] L. Martin, Y. -H. Chu and R. Ramesh, *Mater. Sci. Eng., R* **68**, 89 (2010).
- [6] M. M. Waldrop, *Nat. News* **530**, 144 (2016).
- [7] A. Kargol, L. Malkinski and G. Caruntu, *Advanced Magnetic Materials*, Chapter 4. ISBN 978-953-51-0637-1
- [8] M. Arruebo, R. Fernandes-Pacheco, M. Ibarra and J. Santamaria, *Nanotoday* **3**, 22 (2007).
- [9] H. Azim, *J. Drug. Del. Sci. Technol.* **37**, 46 (2017).
- [10] J. Wang, J. B. Neaton, H. Zheng, V. Nagarajan, S. B. Ogale, B. Liu, D. Viehland, V. Valthyanathan, D. G. Schlom, U. V. Waghmare, N. A. Spaldin, K. M. Rabe, M. Wuttig and R. Ramesh, *Science* **299**, 1719 (2003).
- [11] T. Kimura, S. Kawamoto, I. Yamada, M. Azuma, M. Takano and Y. Tokura, *Phys. Rev. B* **67**, 180401 (2004).

- [12] Y. Choi, H. Yi, S. Lee, Q. Huang, V. Kiryukhin, S. Cheong, Phys. Rev. Lett. **100**, 047601 (2000).
- [13] Y. Tokunaga, S. Iguchi, T. Arima, Y. Tokura, Phys. Rev. Lett. **101**, 097205 (2000).
- [14] A. Apostolov, I. Apostolova and J. Wesselonowa, Solid State Communications **352**, 114808 (2022).
- [15] N. Katsura, N. Nagaosa, A. Balatsky, Phys. Rev. Lett. **95**, 057205 (2005).
- [16] T. Kaplan and S. Mahanti B **83**, 174432 (2011).
- [17] S. Mitsuda, M. Mase, K. Prokes, H. Kitazawa and H. Katori, J. Phys. Soc. Jpn. **69**, 3513 (2000).
- [18] E. Gorovenchits, N. Morozov, V. Sanina and L. Sapozhnikova, Sov. Phys. Solid State **34**, 56 (1992).
- [19] K. Saito and K. Kohn, J. Phys.: Condens. Mater **7**, 2855 (1995).
- [20] A. Inomata and K. Kohn, J. Phys.: Condens. Matter **8**, 2673 (1996).
- [21] T. Goto, T. Kimura, G. Lawes, A. P. Ramirez and Y. Tokura, Phys. Rev. Lett. **92**, 257201 (2004).
- [22] S. Kazan, F. A. Mikailzade, A. G. Sale, M. Maksutoglu, M. Acikgoz, R. I. Khaibullin, N. I. Khalitov, Ju. I. Gatiiatova and V. F. Valeev, Phys. Rev. B **82**, 054402 (2010).
- [23] T. -L. Phan, P. Zhang, D. Grinting, S. C. Yu, N. X. Nghia, N. V. Dang and V. D. Lam, J. Appl. Phys. **112**, 013909 (2012).
- [24] Z. Guo, L. Yang, H. Qiu, X. Zhan, J. Yin and L. Cao, Mod. Phys. Lett. B **26**, 1250056 (2012).
- [25] I. N. Apostolova, A. T. Apostolov, S. G. Bahoosh and J. M. Wesselinowa, Journal of Applied Physics. **113**, 203904 (2013).
- [26] S. Seki, Y. Yamasaki, Y. Shiomi, S. Iguchi, Y. Onose, Y. Tokura, Phys. Rev. B **75(R)**, 100403 (2007).
- [27] M. Wei, Y. Zhengcai Xia, Y. Feng, S. Huang, H. Wu, X. Zhang, G. Xiao, Y. Song, D. Jiang, H. Deng, J. Phys. D Appl. Phys. **51**, 265001 (2018).
- [28] S. Luo, K. F. Wang, S. Z. Li, X. W. Dong, Z. B. Yan, H. L. Cai, J. -M. Liu, Appl. Phys. Lett. **94**, 172504 (2009).
- [29] G. Xiao, Z. Xia, M. Wei, S. Huang, L. Shi, X. Zhang, H. Wu, F. Yang, Y. Song, Z. Ouyang, J. Magn. Mater. **449**, 214 (2018).
- [30] Y. H. Lin, M. Ying, M. Li, X. Wang and C. W. Nan, Appl. Phys. Lett. **90**, 222110 (2007).
- [31] Y. C. Yang, C. F. Zhong, X. H. Wang, B. He, S. Q. Wei, F. Zeng and F. Pan, J. Appl. Phys. **104**, 064102 (2008).
- [32] D. Tobia, E. Winkler, R. D. Zysler, M. Granada, H. E. Troiani, Physical Review B **78**, 104412 (2008).
- [33] S. N. Klausen, P. A. Lindgård, K. Lefmann, F. Bødker, S. Mørup, Physica Status Solidi A **1039** (2002).
- [34] X. G. Zheng, C. N. Xu, K. Nishikubo, K. Nishiyama, W. Higemoto, W. J. Moon, E. Tanaka, E. S. Otabe, Physical Review B **72**, 014464 (2005).
- [35] A. Tomou, D. Gournis, I. Panagiotopoulos, Y. Huang, G. C. Hadjipanayis, B. J. Kooi, Journal of Applied Physics **99**, 123915 (2006).
- [36] G. N. Rao, Y. D. Yao, J. W. Chen, IEEE Transactions on Magnetics **41**, 3409 (2005).
- [37] I. V. Golosobsky, I. Mirebeau, G. André, D. A. Kurdyukov, Yu. A. Kumzerov, S. B. Vakhruhev, Physical Review Letters **86**, 5783 (2001).
- [38] A. T. Apostolov, I. N. Apostolova, S. G. Bahoosh, S. Trimper and J. M. Wesselinowa, Physica Status Solidi (b) **252**, 1839 (2015).
- [39] K. Dodge, J. Chess, J. Eixenberger, G. Alanko, C. B. Hanna, A. Punnoose, J. Appl. Phys. **113**, 17B504 (2013).
- [40] J. Hays, A. Punnoose, R. Baldner, M. H. Engelhard, J. Peloquin, K. M. Reddy, Phys. Rev. B **72**, 075203 (2005).
- [41] A. T. Apostolov, I. N. Apostolova, S. Trimper, J. M. Wesselinowa, Mod. Phys. Lett. B **31**, 1750351 (2017).
- [42] V. Agrahari, M. C. Mathpal, S. Kumar, A. Agarwal, J. Mater. Sci.:Mater. Electron. **27**, 3053 (2016).
- [43] S. Patil, S. Seal, Y. Guo, A. Schulte, J. Norwood, Appl. Phys. Lett. **88**, 243110 (2006).
- [44] J. R. McBride, K. C. Hass, B. D. Poindexter, W. H. Weber, J. Appl. Phys. **76**, 2435 (1994).
- [45] S. Soni, S. Kumar, B. Dalela, S. Kumar, P. A. Alvi, S. Dalela, J. Alloys Compd. **752**, 520 (2018).
- [46] J. Mao, Yu Sui, X. Zhang, Y. Su, X. Wang, Zh. Liu, Yi Wang, R. Zhu, Y. Wang, W. Liu, and J. Tang, Appl. Phys. Lett. **98**, 192510 (2011).
- [47] S. Mukherjee, A. Garg and R. Gupta, J. Phys.: Cond. Matter **23**, 445403 (2011).
- [48] I. Sosnowska, T. Peterlin-Neumaier and E. Steichele, J. Phys.C: Solid State Phys. **15**, 4835 (1982).

- [49] T. Yamaguchi, *J. Phys. Chem. Solid.* **35**, 479 (1974).
- [50] J. Kang, S. Han, J. -G. Park, S. Wi, S. Lee, G. Kim, H. Song, H. Shin, W. Jo, B. Min, *Phys. Rev. B* **71**, 092405 (2005).
- [51] J. Betouras, G. Giovannetti and J. van den Brink, *Phys. Rev. Lett.* **98**, 257601 (2007).
- [52] S. -W. Cheong, J. Thompson and J. Fisk, *Phys. Rev. B* **39**, 4395 (1989).
- [53] A. Kadomtseva, A. Zvezdin, Yu. Popov, A. Pyatakov and G. Vorob'ev, *JETP Lett.* **79**, 571 (2004).
- [54] C. R. dela Cruz, B. Lorenz, M. M. Gospodinov and C. W. Chu, *J. Magn. Magn. Mater.* **310**, 1185 (2007).
- [55] A. Apostolov, I. Apostolova and J. Wesselinowa, *Modern Physics Letters B* **29**, 1550251 (2015).
- [56] M. E. Lines and A. Glass, *Principles and Applications of Ferroelectrics and Related Materials*. Clarendon Press, Oxford (2004).
- [57] W. Cochran, *Adv. Phys.* **9**, 387 (1960).
- [58] R. Pirc and R. Blinc, *Phys. Rev. B* **70**, 134107 (2004).
- [59] H. X. Cao and Z. Y. Li, *J. Phys.: Condens. Matter* **15**, 6301 (2003).
- [60] A. T. Apostolov, I. N. Apostolova, S. Trimper and J. M. Wesselinowa, *Physica Status Solidi B* **254**, 1600433 (2017).
- [61] A. Apostolov and I. Apostolova, *IARJSET* **4**, 157 (2017).
- [62] S. V. Tyablikov, *Methods in the quantum theory of magnetism*. plenum press. Newyork (1967).
- [63] Yu. Tserkovnikov, Decoupling of chains of equations for two-time Green's functions, *Theor. Math. Phys.* **7**, 250 (1971).
- [64] R. Fishman, N. Furukawa, J. Naraldsen, M. Matsuda and Miyahara, *Phys. Rev. B* **86**, 220402 (2012).
- [65] R. Fishman, *Phys. Rev. B* **87**, 224419 (2013).
- [66] D. Wang, J. Weerasinghe and L. Bellaiche, *Phys. Rev. Lett.* **109**, 067203 (2012).
- [67] R de Sousa and J. Moore, *Phys. Rev. B* **77**, 012406 (2008).
- [68] A. Tarkhany, M. Discacciati and J. Betouras, *Phys. Rev. B* **103**, 205409 (2021).
- [69] S. Ghara, E. Suard, F. Fauth, T. T. Tran, P. S. Halasyamani, A. Iyo, J. Rodriguez-Carvajal, A. Sundaresan, *Phys. Rev. B* **95**, 224416 (2017).
- [70] M. Adnani, M. Gooch, L. Deng, S. Agrestini, J. Herrero-Martin, H. -C. Wu, C. -K. Chang, T. Salavati-fard, N. Poudel, J. L. Garcia-Munoz, S. Daneshmandi, Z. Wu, L. C. Grabow, Y. -C. Lai, H. -D. Yang, E. Pellegrin, C. -W. Chu, *Phys. Rev. B* **103**, 094110 (2021).
- [71] S. Ghara, F. Fauth, E. Suard, J. Rodriguez-Carvajal, A. Sundaresan, *Inorg. Chem.* **57**, 12827 (2018).
- [72] S.W. Kim, T. J. Emge, Z. Deng, R. Uppuluri, L. Collins, S. H. Lapidus, C. U. Segre, M. Croft, C. Jin, V. Gopalan, S.V. Kalinin, M. Greenblatt, *Chem. Mater.* **30**, 1045 (2018).
- [73] C. Bucholz, D. Pham, R. C. Rai, C. Dhital, *APS March Meeting. Denver, Colorado* **65**, C71.00041 (2020).
- [74] C. Dhital, R. L. Dally, D. Pham, T. Keen, Q. Zhang, P. Siwakoti, R. Nepal, R. Jin, R. Rai, *J. Magn. Magn. Mater.* **544**, 168725 (2022).
- [75] P. N. R. Shankar, S. Mishra, A. Sundaresan, *APL Mater.* **8**, 040906 (2020).
- [76] P. Yanda, A. Sundaresan, *Mater. Res. Express* **6**, 124007 (2019).
- [77] A. Salinas-Sanches, J. Garcia-Matres, J. Rodriguec-Carvajal, R. Saez-Puche and J. Martinez, *J. Chem. Phys.* **100**, 201 (1992).
- [78] V. V. Moshchalkov, N. A. Samarin, I. O. Grishchenko, B. V. Mill and J. Zoubkova, *Solid State Communications* **78**, 879-882 (1991).
- [79] R. Z. Levitin, R. V. Mill, V. V. Moshchalkov, N. A. Samarin, V. V. Snegirev and J. Zoubkova, *J. Magn. Magn. Mater.* **90 & 91**, 536-540 (1990).
- [80] Yu. A. Koksharov, V. V. Moshchalkov, A. A. Gippius, B. V. Mill, Y. Zoubkova, S.V. Gudenko, and A. N. Mezhev, *Physica C* **185-189**, 1151-1152 (1991).
- [81] G. F. Goya, R. C. Mercader, M. T. Causa and M. Tovar, *J. Phys.: Condens. Matter* **8**, 8607 (1996).
- [82] G. Zhou, J. Gong, X. Li, M. Liu, L. Li, Y. Wang, J. Min, J. Liu, D. Cai, F. Liu, S. Zheng, Y. Tang, Z. Xu, Y. Xie, L. Yang, M. Zeng, Z. Yan, B. Li, X. Wang and J. -M. Liu, *Appl. Phys. Lett.* **115**, 252902 (2019).
- [83] P. Yanda, N. V. Ter-Oganessian and A. Sundaresan, *Phys. Rev. B* **100**, 104417 (2019).
- [84] A. Indra, S. Mukherjee, S. Majumdar, O. Gutowski, M. v. Zimmermann and S. Giri, *Phys. Rev. B* **100**, 014413 (2019).

- [85] P. Yanda, F. Orlandi, P. Manuel, N. Boudjada, J. Rodriguez-Carvajal, A. Sundaresan, *Phys. Rev. B* **104**, 144401 (2021).
- [86] V. Sakhnenko and N. Ter-Oganessian, *J. Phys.: Condens. Matter* **24**, 266002 (2012).
- [87] G. Z. Zhou, J. H. Min, Y. S. Tang, X. Y. Chen, J. W. Gong, L. Lin, M. F. Liu, L. Huang, J. H. Zhang, S. H. Zheng, Z. B. Yan, M. Zeng, H. Li, X.Z. Wang, J. -M. Liu, *Ceram. Int.* **48**, 10244 (2022).
- [88] S. Mishra, P. Yanda, A. Sundaresan, *Bull. Mater. Sci.* **43**, 305 (2020).
- [89] S. Singh, Al. Tovstolytkin, G. Lotey, *J. Magn. Magn. Mater.* **458**, 62 (2018).
- [90] H. Watanabe and M. Fukase, *Jour Phys. Soc. Jpn.* **16** 1181 (1961).
- [91] M. Vilet, D. Rudi, D. Colson, D. Ledeugle, A. Forget, P. Bonville, G. Dhahlenne, R. Saint-Martin, G. Andre and F. Ott, *Mater. Res. Bull.* **47**, 2294 (2012).
- [92] A. Moskvin, I. Bostrem, *Sov. Phys. Solid State* **19**, 1664 (1977).
- [93] J. D. Song, X. M. Wang, Y. Zhao, J. C. Wu, J. Y. Zhao, X. G. Liu, X. Zhao, X. F. Sun, *Phys. Rev. B* **95**, 224419 (2017).
- [94] R. Fishman, J. Lee, S. Bordacs, I. Kezsmarki, U. Nagel and T. Room, *Phys. Rev. B* **92**, 094422 (2015).
- [95] R. Blinc, B. Zeks, *Soft Modes in Ferroelectrics and Antiferroelectrics*; North-Holland: Amsterdam, Netherlands (1974).
- [96] S. K. Streiffer, C. B. Parker, A. E. Romanov, M. J. Lefevre, L. Zhao, J. S. Speck, W. Pompe, C. M. Foster and G. R. Baiet, *J. Appl. Phys.* **83**, 2742 (1998).
- [97] T. Zhao, A. Scholz, F. Zavaliche, K. Lee, M. Barry, A. Doran, M. P. Cruz, Y. H. Chu, C. Ederer, N. A. Spaldin, R. R. Das, D. M. Kim, S. H. Baek, C. B. Eom and R. Ramesh, *Nature Mater.* **5**, 823 (2006).
- [98] Y. Jin, X. Lu, J. Zhang, Y. Kan, H. Bo, F. Huang, T. Xu, Y. Du, S. Xiao and J. Zhu, *Sci. Rep.* **5**, 12237 (2015).
- [99] I. Sosnowska, T. Peterlin-Neumaier and E. Steichele, *J. Phys. C: Solid State Phys.* **15**, 4835 (1982).
- [100] P. Ravindran, R. Vidya, A. Kjekshus, H. Fjellvag and O. Eriksso, *Phys. Rev. B* **74**, 224412 (2006).
- [101] V. A. Khomchenko, V. V. Shvartsman, P. Borisov, W. Kleemann, D. A. Kiselev, I. K. Bdikin, J. M. Vieira, A. L. Kholkin, *Acta Mater.* **57**, 5137 (2009).
- [102] K. S. Nalwa, A. Garg, *J. Appl. Phys.* **103**, 044101 (2008).
- [103] C. -J. Cheng, D. Kan, S. -H. Lim, W. R. McKenzie, P. R. Munroe, L. G. Salamanca-Riba, R. L. Withers, I. Takeuchi, V. Nagarajan, *Phys. Rev. B* **80**, 014109 (2009).
- [104] F. Xue, L. Liang, Y. Gu, I. Takeuchi, S. V. Kalinin, L. -Q. Chen, *Appl. Phys. Lett.* **106**, 012903 (2015).
- [105] S. Karimi, I. M. Reaney, Y. Han, J. Pokorny and I. Sterianou, *J. Mater. Sci.* **44**, 5102 (2009).
- [106] F. Zhang, X. Zeng, D. Bi, K. Guo, Y. Yao, S. Lu, *Materials* **11**, 2208, (2018).
- [107] T. K. Lin, C. Y. Shen, C. C. Kao, C. F. Chang, H. W. Chang, C. R. Wang, C. S. Tu, *J. Alloy. Comp.* **787**, 397 (2019).
- [108] D. Chen, C. T. Nelson, X. Zhu, C. R. Serrao, J. D. Clarkson, Z. Wang, Y. Gao, S. -L. Hsu, L. R. Dedon, Z. Chen, D. Yi, H. -J. Liu, D. Zeng, Y. -H. Chu, J. Liu, D. G. Schlom, R. Ramesh, *Nano Lett.* **17**, 5823 (2017).
- [109] T. D. Rao, S. Asthana, M. K. Niranjana, *J. Alloy. Comp.* **642**, 192 (2015).
- [110] G. L. Yuan, S. W. Or, J. M. Liu, Z. G. Liu, *Appl. Phys. Lett.* **89**, 052905 (2006).
- [111] J. M. Wesselinowa, I. Apostolova, *J. Appl. Phys.* **104**, 084108 (2008).
- [112] X. Xu, T. Guoqiangan, R. Huijun, X. Ao, *Ceram. Int.* **139**, 6223 (2013).
- [113] S. Fujino, M. Murakami, V. Anbusathaiah, S. -H. Lim, V. Nagarajan, C. J. Fennie, M. Wuttig, L. Salamanca-Riba, I. Takeuchi, *Appl. Phys. Lett.* **92**, 202904 (2008).
- [114] V. Goian, S. Kamba, S. Greicius, D. Nuzhnyy, S. Karimi, I. M. Reaney, *J. Appl. Phys.* **110**, 074112 (2011).
- [115] I. Levin, M. G. Tucker, H. Wu, V. Provenzano, C. L. Dennis, S. Karimi, T. Comyn, T. Stevenson, R. I. Smith, I. M. Reaney, *Chem. Mater.* **23**, 2166 (2011).
- [116] W. Yan, Z. -L. Hou, S. Bi, R. -B. Cui, M. Tang, *J. Mater. Sci.* **53**, 10249 (2018).
- [117] H. Y. Dai, Z. P. Chen, T. Li, C. M. Wang, Y. Li, Y. S. Guo, *Mater. Res. Innov.* **17**, 62 (2013).
- [118] H. Maleki, S. Zare, R. Fathi, *J. Supercond. Nov. Magnetism* **31**, 2539 (2018).

- [119] T. Wang, S. -H. Song, X. -L. Wang, J. -J. Chen, M. -L. Tan, *J. Sol. Gel Sci. Technol.* **85**, 356 (2018).
- [120] M. Eibschuetz, H. J. Guggenheim, *Solid State Commun.* **6**, 737 (1968).
- [121] J. F. Scott, R. Blinc, *J. Phys.: Condens. Matter* **23**, 113202 (2011).
- [122] C. Ederer, N. A. Spaldin, *Phys. Rev. B* **74**, 024102 (2006).
- [123] S. Zhou, C. Dai, Q. Xu, J. Du, *AIP Adv.* **7**, 055822, (2017).
- [124] M. Eibschuetz, L. Holmes, H. J. Guggenheim, D. E. Cox, *Phys. Rev. B* **6**, 2677 (1972).
- [125] R. Nechache, C. Harnagea, A. Pignolet, F. Normandin, T. Veres, L. -P. Carrignan, D. Menard, *Appl. Phys. Lett.* **89**, 102902 (2006).
- [126] R. Nechache, C. Harnagea, L. -P. Carrignan, D. Menard, A. Pignolet, *Philos. Mag. Lett.* **87**, 231 (2007).
- [127] M. R. Suchomel, C. I. Thomas, M. Allix, M. J. Rosseinsky, A. M. Fogg, M. F. Thomas, *Appl. Phys. Lett.* **90**, 112909 (2007).
- [128] P. Borisov, T. A. Johnson, A. C. García-Castro, K. C. Amit, D. Schrecongost, C. Cen, A. H. Romero, D. Lederman, *ACS Appl. Mater. Interf.* **8**, 2694–2703 (2016).
- [129] Y. Yu, R. Liu, H. Zhao, Y. Xu, Q. Li, J. Du, Q. Xu *Appl. Phys. Lett.* **116**, 152906 (2020).
- [130] H. G. von Schnering, P. Bleckmann, *Naturwissenschaften* **55**, 342 (1968).
- [131] S. Kamba, D. Nuzhnyy, R. Nechache, K. Zveta, D. Niznansk, E. Santava, C. Harnagea, A. Pignolet, *Phys. Rev. B* **77**, 104111 (2008).
- [132] R. Nechache, W. Huang, S. Li, F. Rosei, *Nanoscale* **8**, 3237 (2016).
- [133] L. Sha, J. Miao, S. Z. Wu, X. G. Xu, Y. Jiang, L. J. Qiao, *J. Alloys Compd.* **2013**, 299–303 (2013).
- [134] R. Nechache, C. V. Cojocar, C. Harnagea, C. Nauenheim, M. Nicklaus, A. Ruediger, F. Rosei, A. Pignolet, *Adv. Mater.* **23**, 1724 (2011).
- [135] R. Nechache, C. Harnagea, S. Licoccia, E. Traversa, A. Ruediger, A. Pignolet, F. Rosei, *Appl. Phys. Lett.* **98**, 202902 (2011).
- [136] M. V. Rastei, F. Gelle 'I, G. Schmerber, A. Quattropani, T. Fix, A. Dinia, A. Slaoui, S. Colis, *ACS Appl. Energy Mater.* **2**, 8550 (2019).
- [137] R. N. Bhowmik, A. G. Lone, arXiv:1612.06049v1 (2016).
- [138] R. N. Bhowmik, A. G. Lone, *J. Magn. Magn. Mater.* **462**, 105 (2018).
- [139] R. Bhat, M. Qayoom, G. N. Dar, B. Want, *J. Mater. Sci., Mater. Electron.* **30**, 20914 (2019).
- [140] P. Kumar, V. Sharma, J. P. Singh, A. Kumar, S. Chahal, K. Sachdev, K. H. Chae, A. Kumar, K. Asokan, D. Kanjilal, *J. Magn. Magn. Mater.* **489**, 165398 (2019).
- [141] A. Yogi, D. Varshney, *J. Adv. Ceram.* **2**, 360 (2013).
- [142] A. Akbar, S. Bashir, S. Riaz, S. Naseem, *Mater. Today: Proc.* **2**, 5674 (2015).
- [143] S. Sivakumar, D. Anusuya, C. P. Khatiwada, J. Sivasubramanian, A. Venkatesan, P. Soundhirarajan, *Spectrochim. Acta, Part A* **128**, 69 (2014).
- [144] R. N. Bhowmik, G. Vijayasri, R. Ranganathan, *J. Appl. Phys.* **116**, 123905 (2014).
- [145] A. G. Lone, R. N. Bhowmik, *J. Magn. Magn. Mater.* **379**, 244 (2015).
- [146] K. Xu, J. S. Feng, Z. P. Liu, H. J. Xiang, *Phys. Rev. Appl.* **9**, 044011 (2018).
- [147] R. N. Bhowmik, G. Vijayasri, A. K. Sinha, *RSC Adv.* **6**, 112960 (2016).
- [148] A. G. Lone, R. N. Bhowmik, *AIP Adv.* **5**, 047117 (2015).
- [149] Z. Jin, T. Fukumura, M. Kawasaki, K. Ando, H. Saito, T. Sekiguchi, Y. Z. Yoo, M. Murakami, Y. Matsumoto, T. Hasegawa, H. Koinuma, *Appl. Phys. Lett.* **78**, 3824 (2001).
- [150] W. Chen, X. Ma, *J. Phys. Conf. Ser.* **152**, 012039 (2009).
- [151] Y. Zhang, L. Wu, H. Li, J. Xu, L. Han, B. Wang, Z. Tu, E. Xie, *J. Alloys Compd.* **473**, 319 (2009).
- [152] D. H. Kim, H. N. Lee, M. Varela, H. M. Christen, *Appl. Phys. Lett.* **89**, 162904 (2006).
- [153] N. A. Hill, P. Baettig, C. Daul, *J. Phys. Chem. B* **106**, 3383 (2002).
- [154] S. Gepraegs, Doctoral Thesis, Technical University of Muenchen, Germany (2011).
- [155] M. Murakami, S. Fujino, S. -H. Lim, C. -J. Long, L. G. Salamance-Riba, M. Wuttig, I. Takeachi, V. Nagarajan, A. Varatharajan, *Appl. Phys. Lett.* **88**, 152902 (2006).
- [156] J. Gutierrez, A. Lasheras, J. M. Barandiaran, R. Goncalves, P. Martins, S. Lanceros-Mendez, *IEEE Trans. Magn.* **51**, 1 (2015).
- [157] O. Polat, F. M. Coskun, M. Coskun, Z. Durmus, Y. Y. Caglar, M. Caglar, A. Turut, *J. Mater. Sc. Mater. Electr.* **30**, 3443 (2019).
- [158] M. Wang, T. Wang, *Materials* **12**, 2423 (2019).

- [159] S. F. Wang, H. Yang, T. Xian, X. Q. Liu, Catal. Commun. **12**, 625 (2011).
- [160] T. -C. Han, W. -L. Hsu, W. -D. Lee, Nanosci. Res. Lett. **6**, 201 (2011).
- [161] A. M. Kalashnikova, R. V. Pisarev, JETP Lett. **78**, 143 (2003).
- [162] K. Habanjar, H. Shehabi, A. M. Abdallah, R. Awad, Appl. Phys. A **126**, 402 (2020).
- [163] P. Sharma, A. Kumar, A. Dube, Q. Li, D. Varshney AIP Conf. Proc. **1731**, 140010 (2016).
- [164] S. Agrawal, A. Parveen, A. Azam, AIP Conf. Proc. **1728**, 020205 (2016).
- [165] A. V. Trukhanov, K. A. Astapovich, M. A. Almessiere, V. A. Turchenko, E. L. Trukhanova, V. V. Korovushkin, A. A. Amirov, M. A. Darwish, D. V. Karpinsky, D. A. Vinnik, D. S. Klygach, M. G. Vakhitov, M. V. Zdorovets, A. L. Kozlovskiy, S. V. Trukhanov, J. Alloys Compd. **822**, 153575 (2020).
- [166] G. -L. Tan, W. Li, J. Am. Ceram. Soc. **98**, 1812 (2015).
- [167] S. Gupta, S. K. Upadhyay, V. Siruguri, V. G. Sathe, E. V. Sampathkumaran, J. Phys.: Condens. Matter **31**, 295701 (2019).
- [168] K. Krishnan, IEEE Trans. Magn. **46**, 2523 (2010).
- [169] A. Ito, H. Honda and T. Kobayashi, Cancer Immunol. Immunother. **55**, 320 (2006).
- [170] C. L. Dennis, A. J. Jackson, J. A. Borchers, P. J. Hoopes, R. Strawbridge, A. R. Foreman, J. van Lierop, C. Grüttner and R. Ivkov, Nanotechnology **20**, 395103 (2009).
- [171] B. Thiesen and A. Jordan, Int. J. Hyperthermia **24**, 467 (2008).
- [172] W. Andra, C. G. d'Ambly, R. Hergt, I. Hilger and W. A. Kaiser, J. Magn. Mater. **194**, 197 (1999).
- [173] A. S. Eggeman, S. A. Majetich, D. Farrel and Q. A. Pankhust, IEEE Trans. Magn. **43**, 2451 (2007).
- [174] M. Lorenz, V. Lazenka, P. Schwinkendorf, F. Bern, M. Ziese, H. Modarresi, A. Volodin, M. Bael, K. Temst, A. Vantomme and M. Grundmann, Jour. Phys. D: Appl. Phys. **47**, 135303 (2014).
- [175] G. Srinivasan, E. Rasmussen, J. Gallegos, R. Srinivasan, Yu. Bokhan and V. Laletin, Phys. Rev. B **64**, 214408 (2001).
- [176] N. Zhang, X. -M. Yin, M. Wang, T. Schneider and G. Srinivasan, Chin. Phys. Lett. **23**, 463 (2006).
- [177] O. Borfim and G. Gehring, Adv. Phys. **29**, 731 (1980).
- [178] R. Englman and H. Yatom, Phys. Rev. **188**, 803 (1969).
- [179] V. Lazenka, G. Zhang, J. Vanacken, I. Makoed, A. Ravinski and V. Moshchalkov, Jour. Phys. D: Appl. Phys. **45**, 125002 (2012).
- [180] T. Woldu, B. Raneesh, M. Reddy and N. Kalarikkal, RSC Adv. **6**, 7886 (2016).


**Списък на статиите, участващи в разширената хабилитационна справка, съгласно
Правилника за приложение на ЗРАСРБ**

- XC1. I. N. Apostolova, A. T. Apostolov, J. M. Wesselinowa, Theoretical study of the multiferroic properties of DyFeWO₆, European Physical Journal B **95**, 133 (2022).
ISSN (Print) 1434-6028, ISSN (Online) 1434-6036, Q3, SJR 0,4, IF 1,6
doi: 10.1140/epjb/s10051-022-00396-9
- XC2. A. T. Apostolov, I. N. Apostolova, J. M. Wesselinowa, Origin of multiferroism in Sm₂BaCuO₅, Solid State Communications **352**, 114808 (2022). ISSN 0038-1098, Q3, SJR 0,41, IF 2,1
doi: 10.1016/j.ssc.2022.114808
- XC3. I. N. Apostolova, A. T. Apostolov, J. M. Wesselinowa, Origin of multiferroism of β-NaFeO₂, Magnetochemistry **8**, 104 (2022). ISSN 2312-7481, Q2, SJR 0,43, IF 2,7
doi: 10.3390/magnetochemistry8090104
- XC4. A. T. Apostolov, I. N. Apostolova, S. Trimper and J. M. Wesselinowa, Antiferroelectricity and weak ferromagnetism in rare earth doped multiferroic BiFeO₃, Solid State Communications **300**, 113692 (2019). ISSN 0038-1098, Q3, SJR 0,41, IF 1,804
doi: 10.1016/j.ssc.2019.113692

- XC5. I. N. Apostolova, A. T. Apostolov and J. M. Wesselinowa, Room temperature ferromagnetism in multiferroic BaCoF₄ thin films due to surface, substrate and ion doping effects, *Thin Solid Films* **722**, 138567 (2021). Q2, SJR 0.47 IF 2,183
doi: 10.1016/j.tsf.2021.138567
- XC6. A. T. Apostolov, I. N. Apostolova, J. M. Wesselinowa, Substrate and doping effects on the multiferroic properties and the band gap of Bi₂FeCrO₆ thin films, *Thin Solid Films* **739**, 138977 (2021). Q2, SJR 0.47 IF 2,183
doi: 0.1016/j.tsf.2021.138977
- XC7. I. N. Apostolova, A. T. Apostolov and J. M. Wesselinowa, Electric, dielectric and magnetic properties of Ga, Er and Zn ion doped Fe₂O₃ thin films, *Physics Letters A* **393**, 127167 (2021). Q2, SJR 0.51 IF 2,707
doi:10.1016/j.physleta.2021.127167
- XC8. I. N. Apostolova, A. T. Apostolov and J. M. Wesselinowa, Multiferroic properties of pure and ion doped BiCrO₃ - bulk and thin films, *Physica Status Solidi B: Basic Solid State Physics*, 2200171 (2022). ISSN (Print) 0370-1972, ISSN (Online) 1521-3951, Q3, SJR 0,41, IF 1,6
doi: 10.1002/pssb.202200171
- XC9. A. T. Apostolov, I. N. Apostolova, J. M. Wesselinowa, Size, external fields and ion doping effects on the multiferroic properties of hexagonal YMnO₃ nanoparticles, *Materials Today Communications* **30**, 103123 (2022). ISSN: 2352-4928, Q2, SJR 0,62, IF 3,8
doi: 10.1016/j.mtcomm.2022.103123
- XC10. I. N. Apostolova, A. T. Apostolov, S. Trimper and J. M. Wesselinowa, Multiferroic Properties of Pure, Transition Metal, and Rare Earth–Doped BaFe₁₂O₁₉ Nanoparticles, *Physica Status Solidi B: Basic Solid State Physics* 2100069 (2021).
ISSN (Print) 0370-1972, ISSN (Online) 1521-3951 Q3, SJR 0,41, IF 1,782
doi: 10.1002/pssb.202100069
- XC11. A. T. Apostolov, I. N. Apostolova, S. Trimper and J. M. Wesselinowa, Physical Origin of Magneto-electroporation, *Physica Status Solidi B: Basic Solid State Physics* 2200523 (2023).
ISSN (Print) 0370-1972, ISSN (Online) 1521-3951, Q3, SJR 0,41, IF 1,6(2022)
doi: 10.1002/pssb.202200523

Общо: 190 ТОЧКИ: статии с Q2-5 бр. и статии с Q3-6 бр. (5.20 т.+6.15 т.)

януари 2024 г.

Изготвил: 
/доц. д-р Илиана Апостолова/