



Получена: 02.10.2022 г.

Приета: 21.10.2022 г.

ФИЗИЧНИ ОСНОВИ НА МАГНЕТОЕЛЕКТРОПОРАЦИЯТА. ЧИСЛЕНИ ПРЕСМЯТАНИЯ И ДИСКУСИЯ (част II)

А. Апостолов¹, И. Апостолова², Ю. Веселинова³

Ключови думи: магнетоелектропорация, магнетоелектрични наночастици, магнетоелектричен коефициент, функции на Грийн

РЕЗЮМЕ

На базата на изградения модел в част I на това изследване [1] числено са пресметнати поляризацията на магнетоелектричните наночастици, генерираното от тях локално електрично поле и магнетоелектричният коефициент α_{HE} като функция на външното магнитно поле, температурата, степента на дотиране и размера на наночастицата. Получените резултати са в добро съвпадение с експериментални изследвания. Числените симулации са извършени за модел на сферична, кубооктаедрична, хетерогенна в структурно отношение магнетоелектрична наночастица, съставена от ядро и обвивка. Пресмятанията са направени за невзаимодействащи си магнетоелектрични наночастици с един и същ диаметър ($d = 25$ nm). Получените резултати са анализирани и обяснени от физична гледна точка, отчитайки микроскопичните особености на системата. За магнетоелектрични наночастици с различни структурни формули и различни магнетоелектрични взаимодействия е пресметнат електричният потенциал и магнетоелектричният коефициент α_{HE} , който наночастиците създават на повърхността на клетъчната мембрана. Оценена е тяхната приложимост за метода на магнетоелектропорацията.

¹ Ангел Апостолов, проф. д-р, кат. „Физика“, УАСГ, бул. „Хр. Смирненски“ № 1, 1046 София, e-mail: angelapos@abv.bg

² Илиана Апостолова, доц. д-р, кат. „Математика, физика и информатика“, Лесотехнически университет, бул. „Кл. Охридски“ № 10, 1756 София, e-mail: inaapos@abv.bg

³ Юлия Веселинова, проф. д-р, кат. „Физика на твърдото тяло“, Софийски университет, бул. „Джеймс Баучер“ № 5, 1164 София, e-mail: julia@phys.uni-sofia.bg

1. Въведение

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 [2 – 7]. Голям практически интерес представлява възможността за локална и селективна доставка на химеотерапевтични лекарства с магнетоелектрични наночастици (МЕНЧ). Взаимодействието им с постоянно магнитно поле поради магнетоелектричния (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 наночастицата (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 разсейката, но не и в здрава клетка. Както вече бе изяснено в част I на това изследване, от физична гледна точка клетъчната мембрана трябва да бъде деполяризирана 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 е характеристика на МЕНЧ и се определя от формулата

$$\alpha_{HE} = \frac{1}{\varepsilon_0 \varepsilon_r} \frac{\partial P}{\partial H}. P \text{ е поляризацията, индуцирана от магнитното поле, която е породена}$$

от връзката между магнитния и фероелектричния параметър на подреждане (магнетоелектричен ефект). В част I на настоящото изследване теоретичният модел описва МЕ наночастица, в която се наблюдава спонтанна поляризация, свързана с подреждането на електричните диполи във фероелектричната фаза и поява на спин-асистирана допълнителна поляризация под температурата на магнитния фазов преход, отговорен за появата ѝ. Температурата на фероелектричния фазов преход T_C^{FE} е по-висока от тази на магнитния T_C^{FM} ($T_C^{FE} > T_C^{FM}$). Представени са всички възможни МЕ-взаимодействия, отговорни за поява на спин-асистираната поляризация ΔP (дефинирани в уравн. (5) част I). Изследвано е влиянието на магнитното подреждане върху спонтанната поляризация P на фероелектричната система (уравн. (7) част I). Теоретично са определени приносите на всеки един от МЕ-механизми за индуциране на спин-асистираната поляризация, както и влиянието на намагнитеността върху подреждането на електричните диполи.

Отново ще подчертаем, че от физична гледна точка необходимо условие МЕНЧ 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.

Целта на настоящата статия е да представим числени пресмятания в рамките на представения теоретичен модел. Да се определи приносът на всеки един от механизмите в индуцираната от външното магнитно поле поляризация и МЕ-коефициент α_{HE} . Да се изследва тяхната зависимост от температурата, големината и посоката на външното магнитно поле, степента на дотиране и диаметъра на МЕНЧ. Резултатите ще бъдат дискути-

рани с цел създаване на физична картина на процесите, протичащи на микроскопично ниво и да се предскажат частици с определени характеристики, които са подходящи за магнетоелектропорация.

2. Числени пресмятания и дискусия

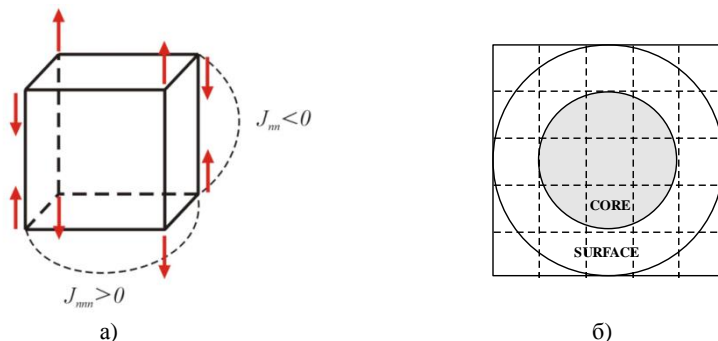
В рамките на този параграф ще представим числени пресмятания на МЕ-коефициент α_{HE} . Разглеждаме мултифероични (МФ) съединения, в които при определена температура се наблюдава структурен фазов преход от центросиметричен към нецентросиметричен орторомбичен [8 – 10] ($YFeO_3$, $\beta-NaFeO_2$) или ромбодричен [11] ($BiFeO_3$) кристал, при което възниква спонтанна поляризация P_S . При по-нататъшно понижаване на температурата се осъществява магнитен фазов преход в G-тип магнитна структура (фиг. 1а) с конкуриращи се симетрични обменни взаимодействия между първи и втори съсед. Липсата на център на инверсия води до поява на неколинеарни магнитни конфигурации и на антисиметрично обменно взаимодействие тип Дзюлоджински-Мория (ДМ), което е отговорно за наблюдаване на слаб феромагнетизъм в $YFeO_3$ [12] или спирална структура в $BiFeO_3$ [11]. Спин-асистираната допълнителна поляризация $\Delta\vec{P}$ е следствие от подреждането на магнитните моменти.

Някои МФ вещества (несобствени мултифероични) 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^{FM} преминава от центросиметричен в нецентросиметричен. В тези вещества се наблюдава само спин-асистираната допълнителна поляризация $\Delta\vec{P}$.

За параметри на моделната система ще изберем такива, че да е изпълнено изискването за Room temperature multiferroism. Ще смятаме, че $T_C^{FM} = 643$ К (характерна за $BiFeO_3$ [13]) и $T_C^{FE} = 1,6T_C^{FM}$. Моделната частица притежава спонтанна поляризация под T_C^{FE} . За описание на фeroелектричната система за стойност на псевдо-спиновото взаимодействие ще приемем $J' = 1342$ К и честота на тунелиране $\Omega = 0,015J'$ [14].

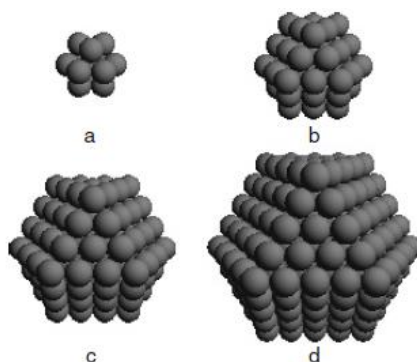
За магнитната подсистема, тъй като взаимодействието между първите съседи е антиферомагнитно, ще смятаме, че $J_{ij,nn} = -55$ К и си взаимодействат спинове с големина $S = 5/2$. Доколкото искаме да описваме несъизмерими и неколинеарни магнитни системи, за взаимодействието между вторите съседи ще използваме както следва: $|J_{nnn}| > (0,25 - 0,35)|J_{nn}|$ за спирални структури [15] или $|J_{nnn}| > 0,5|J_{nn}|$ за съизмерими и колинеарни структури от тип up-up-down-down [15]. За антисиметричното обменно взаимодействие, което е релативистична поправка към супер-обменното взаимодействие, приемаме, че има големина $|D| = (0,15 - 0,25)|J_{nn}|$ [16], а константата на магнитна анизотропия в случай на отсъствие на редкоземни елементи в МФ съединение е от порядъка $|K| = (0,02 - 0,06)|J_{nn}|$ [16].

За стойностите на γ_1 , λ_1 , δ_1 , γ^* и λ^* се използват следните оценки:
 $\gamma_1 = |J_{nm}| \cdot 10^{-1}$, $\lambda_1 = 1,5 |J_{nm}| \cdot 10^{-2}$, $\delta_1 = |J_{nm}| \cdot 10^{-2}$, $\gamma^* = 0,02 J^*$ и $\lambda^* = J^* \cdot 10^{-2}$ [17].



Фиг. 1. Схематично представяне на: а) G-тип магнитна структура; б) хетерогенна сферична частица

Разглеждаме невзаимодействащи си сферични МЕНЧ с диаметър $d = 25$ nm, т.е. пробата е монодисперсна. МЕНЧ са хетерогенни по структура (фиг. 1б). Те имат ядро 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 сравнение с обема. Ще отчетем появата на повърхността на некомпенсирани спинове, които са отговорни за допълнителен повърхнинен нетен магнитен момент. Константата на повърхнинната магнитната анизотропия е с един порядък по-голяма от тази в обема, т.е. $K_s = 10K_b$ (с индекса „s“ ще означаваме взаимодействията на повърхността, докато с „b“ в обема).



Фиг. 2. Изграждане на феромагнитни наночастици, съставени от различни обвивки. Всяка сфера представлява спин, разположен в центъра, като а) съдържа един централен спин плюс $N = 1$ обвивка; б) $N = 2$; в) $N = 3$ и д) $N = 4$

МЕНЧ е съставена от обвивки, като всяка следваща обвивка съдържа все по-голям брой атоми. Моделът е изграден от кубооктаедри или пресечени октаедри с плътно опакована кубична кристална структура [18], както е показано на фиг. 2. Първата построена

обвивка е съставена от равностранни триъгълници. При следващите обвивки се получават кубооктаедри, които са обградени от триъгълни и квадратни стени. Прието е да се говори за икосаедрична симетрия на наночастицата заради първата обвивка. Броят на атомите N_i , намиращи се до i -тия слой включително, се дава с израза:

$$N_i = \frac{1}{3}(10i^3 + 15i^2 + 11i + 3). \quad (1)$$

Наночастицата е дефинирана, фиксирайки началото в произволен спин в центъра на частицата и подреждайки всички останали спинове в частицата върху обвивки [19]. Обвивките са обозначени с $n = 0, 1, \dots, N$, където $n = 0$ означава централният спин, а $n = N$ представлява повърхностната обвивка на системата (вж. фиг. 2).

От електродинамиката е известно, че при диелектрици поляризацията е равна на повърхнинната плътност σ' на свързаните заряди на повърхността на образеца, т.е. $P_{tot} = \sigma'$. При сферични МЕ наночастици повърхнинният заряд Q и диаметър d е равен на $\pi d^2 \sigma' = \pi d^2 P_{tot}$.

Нека МЕНЧ се намира на разстояние r от клетъчната мембрана. Ако приемем поляризираната частица за точков заряд, потенциалът, който създава, е:

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

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

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

Можем да оценим директно стойността на интензитета на електричното поле, което трябва да се създаде на повърхността на мембраната. Като се използва теоремата на Гаус за потока на интензитета на електричното поле, се получава:

$$E = \frac{1}{4}k\left(\frac{d}{r}\right)^2 P_{tot}. \quad (3)$$

Ако частицата има спонтанна поляризация, то и без включено магнитно поле ще създаде локално електрично:

$$E_{TIM} = \frac{1}{4}k\left(\frac{d}{r}\right)^2 P_{TIM}, \quad (4)$$

където P_{TIM} е поляризацията на фероелектричната фаза.

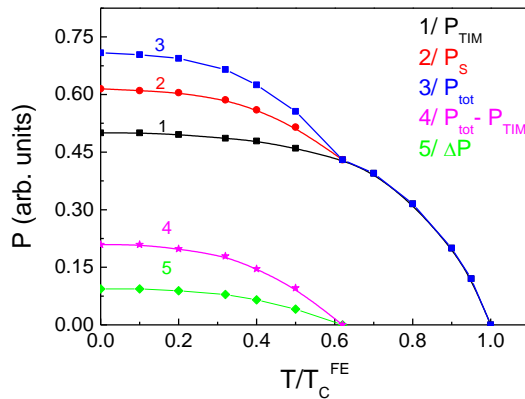
Включвайки магнитно поле, ще създадем поляризация, която ще генерира допълнително електрично поле:

$$E' = \frac{1}{4} k \left(\frac{d}{r} \right)^2 (P_{tot} - P_{TIM}). \quad (5)$$

Именно това E' зависи от големината на приложеното магнитно поле: $E' = E'(H) = \alpha_{HE} H$. Тогава МЕ-коэффициент α_{HE} можем да пресметнем по формулата:

$$\alpha_{HE} = \frac{1}{4} k \left(\frac{d}{r} \right)^2 \frac{\partial (P_{tot} - P_{TIM})}{\partial H}. \quad (6)$$

На фиг. 3 е представена зависимостта на поляризацията от нормираната температура T/T_C^{FE} . В точката на магнитния фазов преход $T_C^{FM} = 0,62T_C^{FE}$ се наблюдава „кинк“ в кривата на поляризацията на МЕНЧ. Той е свързан с влиянието, което оказва магнитоподреденото състояние върху поляризационните свойства на НЧ, и се определя от МЕ-взаимодействия в НЧ. С намаляване на температурата (за $T < T_C^{FM}$) това влияние нараства, което е видно от нарастване на разликата между P_{tot} (крива 3) и P_{TIM} (крива 1).

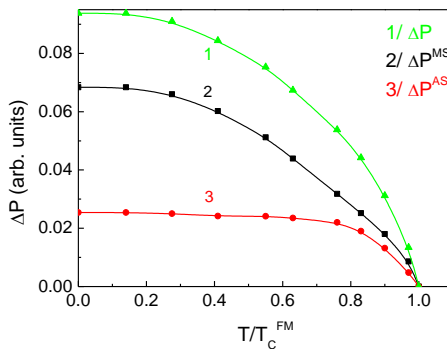


Фиг. 3. Зависимост на поляризацията на МЕНЧ от температурата: 1) За напречен Изинг модел P_{TIM} (P_{TIM} се премалява числено при заместване на Ω^{eff} с Ω и на J_{ij}^{eff} с J_{ij} в уравн. (25) част I); 2) При отчитане на влиянието на магнитното подреждане върху спонтанната поляризация P_S (от уравн. (25) част I); 3) Тоталната поляризация, която е сума от спонтанната поляризация и спин-асистираната поляризация $P_{tot} = P_S + \Delta P$ (от събирането на уравн. (25), (11) и (12) част I); 4) Частта от поляризацията, която зависи от магнитното подреждане в МЕ наночастица и се определя от израза $P_{tot} - P_{TIM}$; 5) Спин-асистираната поляризация ΔP , която се получава от сумирането на уравн. (11) и (12) част I

Получените аналитични изрази ни позволяват да отчетем приносите в общата поляризация на МЕНЧ на спин-асистираната поляризация ΔP (крива 5), която е следствие от магнитния фазов преход и влиянието на магнитното подреждане върху спонтанната поляризация $P_S - P_{TIM}$ (не е начертана, но ясно се вижда от разликата в крива 2 и крива

1 под T_C^{FM}). Крива 4 представя частта от поляризацията на НЧ, която зависи от подреждането на магнитните моменти $P_{tot} - P_{TIM}$. Тя е поляризацията, която може да се модулира и управлява от външно магнитно поле. Така НЧ ще индуцира допълнително електрично поле, големината и поляритета на което зависи от външното магнитно поле H . От крива 4 се определя и температурната зависимост на МЕ-коэффициент α_{HE} . Пресмятайки $P_{tot} - P_{TIM}$ за дадена МЕНЧ, с предварително зададени параметри, може да оценим E' от уравн. (5), и от уравн. (4), определяйки E_{TIM} , да получим стойността на електричното поле, което може да генерира МЕ наночастица, $E = E_{TIM} + E'$.

Фиг. 4 представя температурната зависимост на спин-асистираната поляризация ΔP (крива 1). Тя намалява с температурата, като в точката на магнитния фазов преход изчезва. Криви 2 и 3 представят приносите на двата основни механизма в допълнителната поляризация. Допълнителната поляризация, свързана с магнестрикцията (крива 2), преобладава над тази, свързана с ДМ-взаимодействието (крива 3). Тези резултати са в съгласие с теоретични и експериментални изследвания [20, 21] и верифицират адекватността на модела, както и теоретичните и числените пресмятания. Това ни позволява да оценим приносите на различните механизми в индуцирането на електрично поле с интензитет и поляритет, достатъчни за магнетоелектропорация.

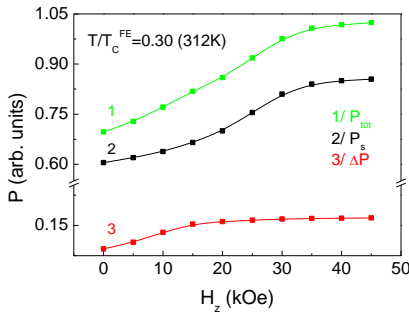


Фиг. 4. Температурна зависимост на спин-асистираната поляризация ΔP (крива 1), на тази, дължаща се на магнестрикционен (МС) механизъм ΔP^{MS} (крива 2) и свързаната с антисиметричното ДМ-взаимодействие ΔP^{AS} (крива 3)

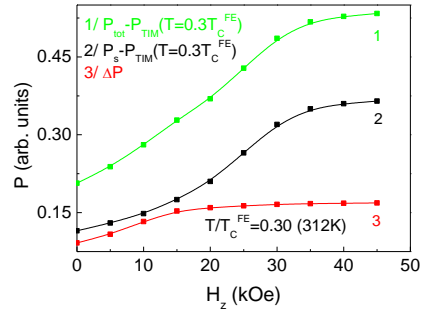
Фиг. 5 крива 1 представя зависимостта на поляризацията P_{tot} на МЕНЧ от постоянно външно магнитно поле, приложено по оста на най-лесно намагнитване (z -оста), при фиксирана температура 312 К. Изборът на температура не е случаен, защото се изследва влиянието на H_z върху поляризионните свойства на МЕНЧ в човешкия организъм с цел генериране на електрично поле с амплитуда и поляритет, достатъчен за отваряне на пори с клетъчни мембрани на ракови клетки. Представено е влиянието на магнитното поле върху спонтанната поляризация (крива 2) и върху спин-асистираната поляризация (крива 3). При тази ориентация на магнитното поле, с нарастване на полето P_{tot} , P_s и ΔP нарастват. Посредством използването на уравн. (3) може да се оцени стойността на

електричното поле, което създава МЕНЧ до клетъчната мембрана. $E_S = \frac{1}{4} k \left(\frac{d}{r} \right)^2 P_S$ оп-

ределя стойността на електропорационното поле на фероелектричната система, а уравнението $E_{\Delta P} = \frac{1}{4}k\left(\frac{d}{r}\right)^2 \Delta P$ – приноса на спин-асистираната поляризация. Видно е, че $E_S \sim (5-6)E_{\Delta P}$, т.е. основен принос в локалното електрично поле създава фероелектричната подсистема в сравнение с полето, създадено от спин-асистираната поляризация. В моделна система на МЕНЧ, в която се наблюдава само спин-асистирана поляризация под T_C^{FM} , генерираното поле ще е много по-малко в сравнение с $E_{TIM} = \frac{1}{4}k\left(\frac{d}{r}\right)^2 P_{TIM}$, генерирано от МЕНЧ, при която се наблюдава спонтанна поляризация и без наличие на магнитен фазов преход.



Фиг. 5



Фиг. 6

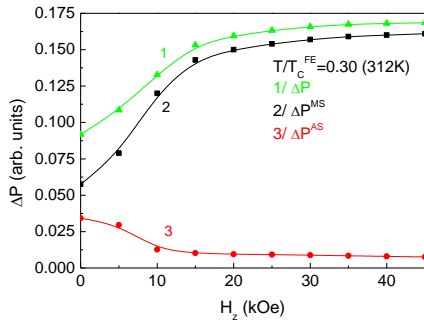
Фиг. 5. Зависимост на поляризацията на МЕНЧ от външно магнитно поле H_z , приложено по z -оста, при $T = 0,30 T_C^{FE}$ (312 К) като: 1) P_{tot} ; 2) P_s и 3) ΔP

Фиг. 6. Зависимост на частта от поляризацията на МЕНЧ, свързана с подреждането на спиновете в магнитната подсистема, от външно магнитно поле H_z , приложено по z -оста, при $T = 0,30 T_C^{FE}$ (312 К) като: 1) $P_{tot} - P_{TIM}$ ($T = 0,30 T_C^{FE}$); 2) $P_s - P_{TIM}$ ($T = 0,30 T_C^{FE}$) и 3) ΔP

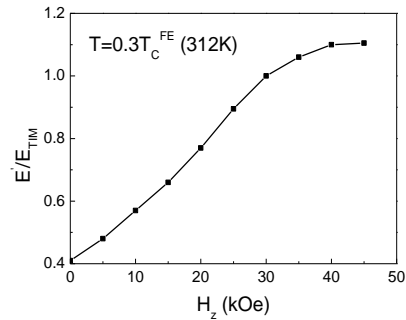
Тук можем да направим следния важен извод: подходящи за магнетоелектропорацията, трябва да се използват такива съединения за МЕНЧ, при които, освен спин-асистирана поляризация, се наблюдава и спонтанна поляризация.

Качествено зависимостта на P_s от H_z се обяснява както следва: Уравн. (18) и (19) част I дават възможност да се управлява спонтанната поляризация P_s с магнитно поле посредством подредената магнитна подсистема. При прилагане на външно магнитно поле по z -оста при фиксирана температура от уравн. (18) част I следва, че честотата на тунелиране не се променя, докато обменното псевдо-спиново взаимодействие нараства (уравн. (19) част I), защото $\langle S_i^z \rangle$ нараства. Нарастването на J'_{eff} води до нарастване на P_s . Насищането на спонтанната поляризация при големи стойности на магнитното поле естествено се обяснява с това, че спинът се ориентира изцяло по направление на z -оста. Такава зависимост на P_s от H_z е наблюдавана експериментално в [22, 23].

Фиг. 6 представя частта от поляризацията на МЕНЧ, която е индуцирана от външно магнитно поле по z-оста (т.е. приносът на магнитното подреждане посредством МЕ-взаимодействия) при постоянна температура 312 К. С нарастване на магнитното поле имаме значително нарастване на частта от поляризацията $P_{tot} - P_{TIM}$, за която са отговорни МЕ-взаимодействия (крива 1). Нарастването на частта на спонтанната поляризация $P_S - P_{TIM}$ с нарастване на H_z е по-осезаемо спрямо това на спин-асистираната поляризация ΔP $\left(\frac{P_S(45 \text{ kOe}) - P_{TIM}}{P_S(0 \text{ kOe}) - P_{TIM}} = 3,2 \text{ докато } \frac{\Delta P(45 \text{ kOe})}{\Delta P(0 \text{ kOe})} = 1,85 \right)$. При слаби магнитни полета приносът на $P_S - P_{TIM}$ и ΔP е на практика еднакъв. При силни магнитни полета частта на спонтанната поляризация преобладава над спин-асистираната $\left(\frac{P_S(45 \text{ kOe}) - P_{TIM}}{\Delta P(45 \text{ kOe})} = 2,70 \right)$. Тук отново ще направим уговорка, че конкретните пресмятания зависят от избраните микроскопични параметри на моделната система. От уравн. (5) оценяваме стойността на генерираното локално електрично поле от МЕНЧ вследствие от МЕ-взаимодействията в системата и приложеното външно магнитно поле H_z и я сравняваме с тази на полето, генерирано от частта на поляризацията, която не се влияе от H_z (уравн. (4)). Пресмятанията показват, че E_{TIM} преобладава над E' при ниски полета, като при високи стойности на магнитното поле стават съизмерими (вж. фиг. 8). Това разглеждане показва възможностите с външно магнитно поле в моделната НЧ на практика да се удвои интензитетът на локалното електрично поле, създадено от фероелектричната ѝ фаза при взаимодействие с магнитната подсистема.



Фиг. 7



Фиг. 8

Фиг. 7. Зависимост на спин-асистираната поляризация ΔP (крива 1); на тази, дължаща се на МС-механизъм ΔP^{MS} (крива 2) и свързаната с антисиметричното ДМ-взаимодействие ΔP^{AS} (крива 3) на МЕНЧ от външно магнитно поле H_z , приложено по z-оста, при $T = 0,30 T_C^{FE}$ (312 К)

Фиг. 8. Зависимост на E' / E_{TIM} от външно магнитно поле H_z , приложено по z-оста, при $T = 0,30 T_C^{FE}$ (312 К)

Фиг. 7 представя зависимостта на спин-асистираната поляризация ΔP (крива 1), както и на нейните компоненти, дължащи се на МС-механизъм ΔP^{MS} (крива 2) и свързаната с антисиметричното ДМ-взаимодействие ΔP^{AS} (крива 3) от големината на външно магнитно поле, приложено по z -оста. С нарастване на H_z , ΔP и ΔP^{MS} нарастват, достигайки насищане, докато ΔP^{AS} намалява. Изчисленията показват, че съществува критична стойност на магнитното поле $H_z^{cr} = 87$ kOe, при която $\Delta P^{AS} = 0$. Разделянето на двата механизма на спин-асистирана поляризация ни дава възможност да пресметнем приносите на всеки от тях в генерирането на локално електрично поле

$$E_{\Delta P_{MS,AS}} = \frac{1}{4} k \left(\frac{d}{r} \right)^2 \Delta P_{MS,AS}.$$

От теоретична гледна точка наблюдаваните зависимости на фиг. 7 означават, че между двата механизма съществува конкуренция, когато магнитното поле е приложено по z -оста. С неговото нарастване при постоянна температура двата механизма ще действат винаги с различен знак (ако единият механизъм води до нарастване на ΔP , другият ще води до нейното намаляване). Динамиката в промяната на допълнителната поляризация основно се определя от магнитострикционния механизъм (той е почувствителен към промяна на големината на полето в сравнение с този, дължащ се на ДМ-взаимодействието). Полученият резултат за поведението на спин-асистираната поляризация при двата механизма е напълно очакван и потвърждава адекватността на модела, избраните параметри на системата и числените пресмятания. Магнитното поле по z -оста, в така дефинираната задача, дестабилизира несъизмеримите и неколинеарни структури, като при определена стойност на полето те преминават в колинеарни конфигурации, което води до намаляване и изчезване на поляризацията ΔP^{AS} , свързана с антисиметричното ДМ-взаимодействие [24]. Обратно, спин-асистираната поляризация ΔP^{MS} , дължаща се на МС-механизъм, нараства [24].

Направеният теоретичен анализ дотук ни позволи да пресметнем частта от поляризацията на МЕНЧ, която е следствие от влиянието на магнитната подсистема, както и локалното електрично поле, което генерира тази поляризация. Успяхме на микроскопично ниво да разделим магнитнозависимата 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: $\alpha_{HE,tot} = \alpha_{HE,S} + \alpha_{HE,MS} + \alpha_{HE,AS}$, където:

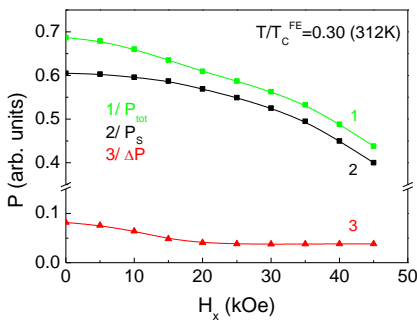
$$\alpha_{HE,S} = \frac{1}{4} k \left(\frac{d}{r} \right)^2 \frac{\partial (P_S - P_{TIM})}{\partial H}, \quad (7)$$

$$\alpha_{HE,MS} = \frac{1}{4} k \left(\frac{d}{r} \right)^2 \frac{\partial (\Delta P^{MS})}{\partial H}, \quad (8)$$

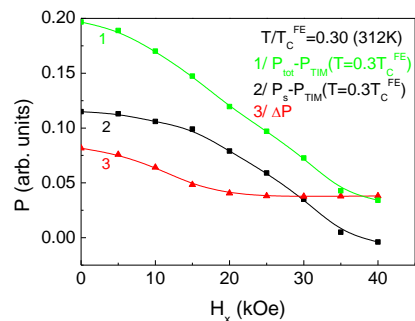
$$\alpha_{HE,AS} = \frac{1}{4} k \left(\frac{d}{r} \right)^2 \frac{\partial (\Delta P^{AS})}{\partial H}. \quad (9)$$

Например при $H_z = 0$ приносят на отделните магнитнозависими механизми в генерираното локално електрично поле са в следното съотношение: $E_{P_S - P_{TIM}} : E_{\Delta P^{MS}} : E_{\Delta P^{AS}} \rightarrow 0,56 : 0,28 : 0,16$, докато за $H_z = 40$ kOe $E_{P_S - P_{TIM}} : E_{\Delta P^{MS}} : E_{\Delta P^{AS}} \rightarrow 0,68 : 0,31 : 0,01$ при температура $T = 0,30 T_C^{FE}$ (312 K). В първо приближение, използвайки уравн. (6), това съотношение ще е валидно и за отделните компоненти на МЕ-коэффициент.

Фиг. 9 крива 1 представя зависимостта на поляризацията P_{tot} на МЕНЧ от постоянно външно магнитно поле, приложено перпендикулярно на оста на най-лесно намагнитване (x -оста), при фиксирана температура 312 K. Представено е влиянието на магнитното поле върху спонтанната поляризация P_s (крива 2) и върху спин-асистираната поляризация ΔP (крива 3).



Фиг. 9



Фиг. 10

Фиг. 9. Зависимост на поляризацията на МЕНЧ от външно магнитно поле H_x , приложено по x -оста, при $T = 0,30 T_C^{FE}$ (312 K) като: 1) P_{tot} ; 2) P_s и 3) ΔP

Фиг. 10. Зависимост на частта от поляризацията на МЕНЧ, свързана с подреждането на спиновете в магнитната подсистема, от външно магнитно поле H_x , приложено по x -оста, при $T = 0,30 T_C^{FE}$ (312 K) като: 1) $P_{tot} - P_{TIM}$ ($T = 0,30 T_C^{FE}$); 2) $P_s - P_{TIM}$ ($T = 0,30 T_C^{FE}$) и 3) ΔP

При тази ориентация на магнитното поле, с нарастване на магнитното поле P_{tot} , P_s и ΔP намаляват. Видно е, че при прилагане на магнитно поле по x -оста стойността $E_S \sim (8-10)E_{\Delta P}$, т.е. основен принос в локалното електрично поле създава фероелектричната подсистема в сравнение с полето, създадено от спин-асистираната поляризация. $E_S / E_{\Delta P}$ има по-голяма стойност отколкото при случая на магнитно поле, приложено по z -оста.

Качествено зависимостта на P_s (фиг. 9 крива 2) от H_x се обяснява както следва: От уравн. (18) и (19) част I е ясно, че при прилагане на външно магнитно поле по x -оста при фиксирана температура честотата на тунелиране нараства, докато обменното псевдо-спиново взаимодействие намалява, защото $\langle S_i^z \rangle$ намалява, което води до намаляване

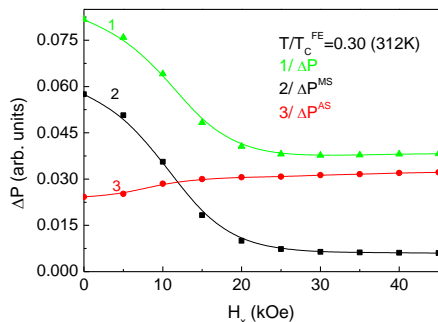
на P_S . При определена критична стойност на магнитното поле по оста x H_x^{cr} , поради нарастване на честотата на тунелиране спонтанната поляризация в системата изчезва: $P_S = 0$. Числените пресмятания показват, че при $T = 0,30T_C^{FE}$ (312 К) $H_x^{cr} = 186$ kOe. Подобна зависимост на P_S от посоката на магнитното поле се наблюдава в BiFeO_3 [22, 23]. Това означава, че магнитно поле, приложено перпендикулярно на оста на най-лесно намагнитване, дестабилизира фероелектричната фаза.

Фиг. 10 представя частта от поляризацията на МЕНЧ, която е индуцирана от външно магнитно поле по x -оста (т.е. приносът на магнитното подреждане посредством МЕ-взаимодействия) при постоянна температура 312 К. С нарастване на магнитното поле намалява частта от поляризацията $P_{tot} - P_{TIM}$, за която са отговорни МЕ-взаимодействия (крива 1). Намаляването на частта на спонтанната поляризация $P_S - P_{TIM}$ с нарастване на H_x е по-осезаемо спрямо това на спин-асистираната поляризация ΔP ($P_S - P_{TIM}$

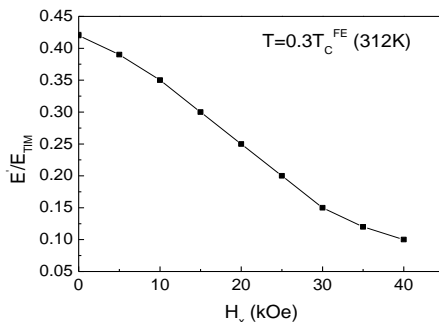
сменя знака си при 38kOe, докато $\frac{\Delta P(0 \text{ kOe})}{\Delta P(45 \text{ kOe})} = 2,15$). При слаби магнитни полета

($H_x \leq 30$ kOe) $P_S - P_{TIM}$ преобладава над ΔP . При силни магнитни полета ($H_x > 30$ kOe) е в сила $(P_S - P_{TIM}) < \Delta P$. Тук отново ще направим уговорка, че конкретните оценки зависят от избраните микроскопични параметри на моделната система. С използването на уравн. (5) ние оценяваме стойността на генерираното локално електрично поле от МЕНЧ, вследствие от МЕ-взаимодействията в системата и приложеното външно магнитно поле H_x и го сравняваме с електричното поле, генерирано от частта на поляризацията, която не се влияе от H_x . Пресмятанията показват, че E_{TIM} преобладава над E' при всички стойности на H_x , като разликата нараства с нарастване на външното магнитно поле (вж. фиг. 12). Може да се направи следният извод: поле, 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.

Фиг. 11 представя зависимостта на спин-асистираната поляризация ΔP (крива 1), както и на нейните компоненти, дължащи се на МС-механизъм ΔP^{MS} (крива 2) и свързаната с антисиметричното ДМ-взаимодействие ΔP^{AS} (крива 3) от големината на външно магнитно поле, приложено по x -оста. С нарастване на H_x , ΔP и ΔP^{MS} намаляват, докато ΔP^{AS} нараства. От теоретична гледна това означава, че между двата механизма и в този случай (както и в случая при прилагане на магнитно поле по z -оста) се наблюдава конкуренция. С нарастването на полето при постоянна температура двата механизма ще действат винаги с различен знак (ако единият механизъм води до нарастване на ΔP , другият ще води до нейното намаляване, вж. фиг. 7 и фиг. 11). Динамиката в промяната на спонтанната поляризация основно отново се определя от магнотстрикционния механизъм (той е по-чувствителен към промяна на големината на полето в сравнение с този, дължащ се на ДМ-взаимодействието). Полученият резултат за поведението на спин-асистирана поляризация при двата механизма е напълно очакван [24] и потвърждава адекватността на модела, избраните параметри на системата и числените пресмятания.



Фиг. 11

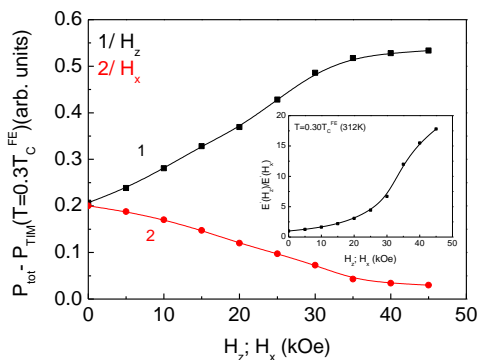


Фиг. 12

Фиг. 11. Зависимост на спин-асистираната поляризация ΔP (крива 1); на тази, дължаща се на МС-механизъм ΔP^{MS} (крива 2) и свързаната с антисиметричното ДМ-взаимодействието ΔP^{AS} (крива 3) на МЕНЧ от външно магнитно H_x , приложено по x -оста, при $T = 0,30T_C^{FE}$ (312 К)

Фиг. 12. Зависимост на E'/E_{TM} от външно магнитно поле H_x , приложено по x -оста, при $T = 0,30T_C^{FE}$ (312 К)

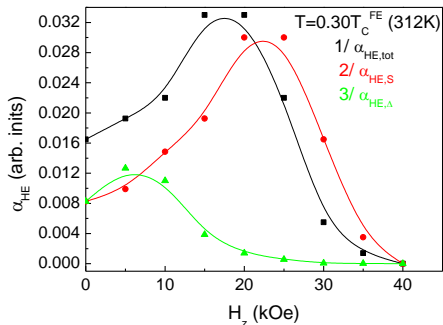
Обобщавайки дотук, трябва да отбележим, че големината на генерираното локално електрично поле от МЕНЧ, която си взаимодейства с постоянно магнитно поле, зависи от ориентацията на последното по отношение на оста на най-лесно намагнитване (вж. фиг. 13). Пресмятанията ни показват, че ако външното магнитно поле е по тази ос, то генерираното на E' ще има по-голяма стойност от случая, когато магнитното поле е приложено перпендикулярно на тази ос. С нарастване на полето отношението $E'(H_z)/E'(H_x)$ драстично нараства (вж. вложената фигура във фиг. 13). Този извод е много важен, защото ние работим с проба, която е съставена от много наночастици и въобще не е ясно как са ориентирани техните оси на най-лесно намагнитване по отношение на приложеното външно магнитно поле. Това означава, че в пробата се очаква да има разброс от стойности на генерираното локално електрично поле, като това отклонение може да достигне например за поле от 30 kOe около 7 пъти, а при поле 40 kOe около 16 пъти. Това ще доведе до намаляване на ефективността на магнетоелектропорацията. Ако предположим, че имаме равномерно разпределение на ориентацията на осите на най-лесно намагнитване на МЕНЧ по отношение на външното магнитно поле, може да се пресметне средната стойност на E' за дадената проба. Имайки предвид локалния характер на магнетоелектропорацията (наночастиците са с размер до 25 nm, а клетките са с размер няколко микрометра), този проблем според нас няма да блокира в голяма степен доставката на лекарства. Въпреки това, тази нееднозначност трябва да се проучи. На този етап тя е извън рамките на нашето изследване.



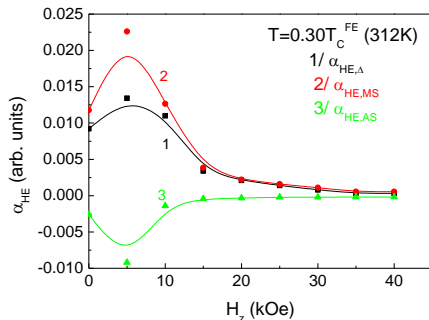
Фиг. 13. Зависимост на поляризацията $P_{tot} - P_{TTM}^{FE}$ на МЕНЧ от големината на приложеното магнитно поле: 1) по посока на z -оста H_z и 2) по посока на x -оста H_x . Вградената фигура показва отношението между интензитета на генерираното електрично поле от магнитно поле, приложено по оста на най-лесно намагнитване (z -оста) и интензитета на генерираното електрично поле от магнитно поле, приложено перпендикулярно на оста на най-лесно намагнитване (x -оста)

Фиг. 14 представя зависимостта на МЕ-коэффициент на моделната МЕНЧ от магнитното поле, приложено по оста на най-лесно намагнитване (z -оста). На фигурата е показано влиянието на различните МЕ-механизми върху α_{HE} , а именно приносът на промяна на спонтанната поляризация, дължаща се на поява на магнитно подредена фаза $\alpha_{HE,S}$, и приносът на спин-асистирана поляризация $\alpha_{HE,\Delta}$. Видно е, че за $\alpha_{HE,tot}$ и отделните приноси съществува стойност на H_z , при която МЕ-коэффициент има максимална стойност. За $\alpha_{HE,\Delta}$ максимумът се реализира при поле, около 5 пъти по-малко по отношение на полето, при което $\alpha_{HE,S}$ има максимум. Основен принос в $\alpha_{HE,tot}$ има влиянието на магнитното подреждане върху спонтанната поляризация. Отчитането на спин-асистирана поляризация отнема максималната стойност на $\alpha_{HE,tot}$ към по-ниските стойности на магнитното поле в сравнение с максимума на $\alpha_{HE,S}$. Получените резултати са в добро качествено съвпадение със следните експериментални работи [25 – 27].

Фиг. 15 представя отделните приноси в МЕ-коэффициент на различните механизми за поява на спин-асистираната поляризация в зависимост от големината на магнитното поле, приложено по z -оста. Приносът в $\alpha_{HE,\Delta}$ (крива 1), свързан с магнотриксционния механизъм, преобладава над този, при който влияние оказва антисиметричният ДМ-механизъм. $\alpha_{HE,MS}$ (крива 2) и $\alpha_{HE,AS}$ (крива 3) имат екстремум при едно и също крайно H_z . Стойностите на $\alpha_{HE,MS}$ и $\alpha_{HE,AS}$ в зависимост от поле, приложено по оста на най-лесно намагнитване, имат обратни знаци. H_z дестабилизира неколинеарните и несъизмерими структури, намалявайки влиянието на ДМ-механизма, докато поради нарастване на $\langle S_i^z \rangle$ с полето се фаворизира магнотриксционният механизъм. H_z , както изтъкнахме по-горе, стабилизира фероелектричната фаза.



Фиг. 14



Фиг. 15

Фиг. 14. Зависимост на МЕ-коэффициент α_{HE} от външно магнитно поле H_z , приложено по z -оста (оста на най-лесно намагнитване), при $T = 0,30T_C^{FE}$ (312 K) като:

1) $\alpha_{HE,tot}$ е пресметнат от уравн. (6); 2) $\alpha_{HE,S}$ е пресметнат от уравн. (7) и

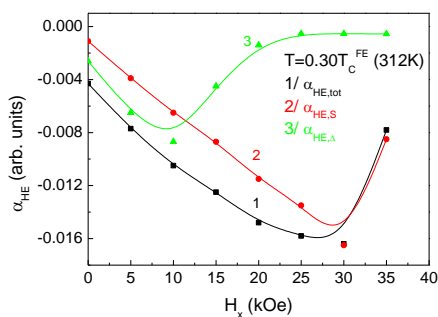
$$3) \alpha_{HE,\Delta} \text{ е пресметнат от } \alpha_{HE} = \frac{1}{4}k \left(\frac{d}{r} \right)^2 \frac{\partial(\Delta P)}{\partial H}$$

Фиг. 15. Зависимост на МЕ-коэффициент $\alpha_{HE,\Delta}$ от външно магнитно поле H_z , приложено по z -оста (оста на най-лесно намагнитване), при $T = 0,30T_C^{FE}$ (312 K) като:

1) $\alpha_{HE,\Delta}$ е пресметната от $\alpha_{HE} = \frac{1}{4}k \left(\frac{d}{r} \right)^2 \frac{\partial(\Delta P)}{\partial H}$; 2) $\alpha_{HE,MS}$ е пресметнат от уравн. (8) и 3) $\alpha_{HE,AS}$ е пресметнат от уравн. (9)

На базата на проведената дискусия от фиг. 14 и фиг. 15 можем да обобщим, че за моделната МЕНЧ при външно магнитно поле, приложено по оста на най-лесно намагнитване (z -оста), магнитоstrictionният механизъм стабилизира фероелектричната фаза, водейки до нарастване на поляризацията на МЕНЧ, докато ДМ-механизъм я дестабилизира и води до намаляване на поляризацията, свързана с магнитното подреждане. Като краен резултат $\alpha_{HE,tot}$ има положителна стойност и при приложено магнитно поле ще води до нарастване на индуцираното електрично поле с подходящ поляритет. МЕНЧ, в която се наблюдава спонтанна поляризация при температури над температурата на магнитния фазов преход, има по-голям МЕ-коэффициент в сравнение с тази, в която има само спин-асистирана допълнителна поляризация.

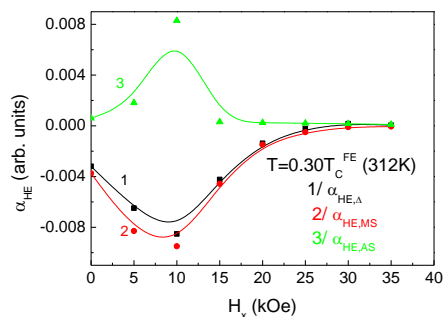
Сравнявайки максималните стойности на α_{HE} за двата типа МЕНЧ, е видно, че отношението в техните МЕ-коэффициенти е 3 пъти в полза на първата, т.е. $\left[\max(\alpha_{HE,tot}) / \max \alpha_{HE,\Delta} \right] \sim 3$.



Фиг. 16

Фиг. 16. Зависимост на МЕ-коэффициент α_{HE} от външно магнитно поле H_x , приложено по x -оста (перпендикулярна на оста на най-лесно намагнитване), при $T = 0,30T_C^{FE}$ (312 К) като: 1) $\alpha_{HE,tot}$ е пресметнат от уравн. (6); 2) $\alpha_{HE,S}$ е

пресметнат от уравн. (7) и 3) $\alpha_{HE,\Delta}$ е пресметнат от $\alpha_{HE} = \frac{1}{4}k\left(\frac{d}{r}\right)^2\frac{\partial(\Delta P)}{\partial H}$



Фиг. 17

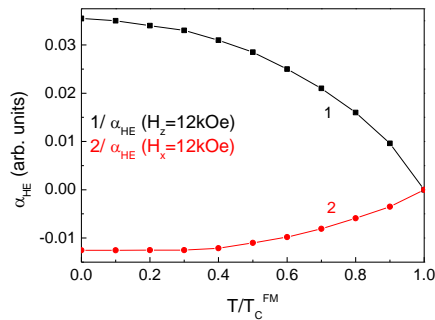
Фиг. 17. Зависимост на МЕ-коэффициент $\alpha_{HE,\Delta}$ от външно магнитно поле H_x , приложено по x -оста (перпендикулярна на оста на най-лесно намагнитване), при

$T = 0,30T_C^{FE}$ (312 К) като: 1) $\alpha_{HE,\Delta}$ е пресметнат от $\alpha_{HE} = \frac{1}{4}k\left(\frac{d}{r}\right)^2\frac{\partial(\Delta P)}{\partial H}$;

2) $\alpha_{HE,MS}$ е пресметнат от уравн. (8) и 3) $\alpha_{HE,AS}$ е пресметнат от уравн. (9)

Фиг. 16 и фиг. 17 представят зависимостта на МЕ-коэффициент от външно магнитно поле, приложено перпендикулярно на оста на най-лесно намагнитване (x -оста), както и приносите на различните механизми върху α_{HE} . Отново е видно, че за $\alpha_{HE,tot}$ и за отделните приноси $\alpha_{HE,S}$ и $\alpha_{HE,\Delta}$ съществува стойност на H_x , при която кривите на МЕ-коэффициент имат екстремум. За $\alpha_{HE,\Delta}$, свързан със спин-асистираната поляризация, екстремумът се реализира при поле около 3,5 пъти по-малко спрямо полето, при което $\alpha_{HE,S}$ има екстремум. $\alpha_{HE,tot}$ и $\alpha_{HE,\Delta}$ имат отрицателен знак, което означава, че при поле H_x МЕНЧ ще генерира електрично поле по посока обратна на полето, генерирано от спонтанната поляризация, т.е. ще намали големината на локалното електрично поле. От фиг. 17 се вижда, че $\alpha_{HE,MS}$ и $\alpha_{HE,AS}$ имат обратни знаци. H_x стабилизира неколинеарните и несъизмерими магнитни структури, увеличавайки влиянието на ДМ-механизма за формиране на спин-асистирана допълнителна поляризация. Поради намаляване на $\langle S_i^z \rangle$ с полето, H_x дестабилизира магнитострикционния механизъм. По абсолютна стойност $\alpha_{HE,MS}$ отново преобладава над $\alpha_{HE,AS}$. Изводът е, че приносът в $\alpha_{HE,\Delta}$, свързан с магнитострикционния механизъм, преобладава над този от антисиметричния ДМ-механизъм, независимо от посоката на приложеното магнитно поле.

Фиг. 18 представя зависимостта на МЕ-коефициент от температурата при фиксирана стойност на външното магнитно поле. С нарастване на температурата абсолютната стойност на α_{HE} намалява при магнитно поле, приложено по оста и перпендикулярно на оста на най-лесно намагнитване. Причината за разликата в знаците на α_{HE} разяснихме по-горе. Резултатът е напълно очакван, защото с повишаване на температурата топлинните флуктуации нарастват, което води до намаляване на стойността на поляризацията. Това ще доведе до генериране на по-слаби локални електрични полета и до намаляване на абсолютната стойност на МЕ-коефициент. Да не забравяме, че числените пресмятания се извършват при постоянна стойност на външното магнитно поле. Получените резултати са в добро качествено съвпадение с [28, 29]. Доколкото настоящата работа е фокусирана върху възможността МЕНЧ, взаимодействайки си с магнитно поле, да образуват пори в клетъчни мембрани, за нас е от значение генерирането на локално електрично поле в тесен температурен интервал в област около $T = 312 \text{ K} \pm 2 \text{ K}$. Затова няма да разглеждаме какво е температурното поведение на α_{HE} при различните механизми, формиращи МЕ-ефект.



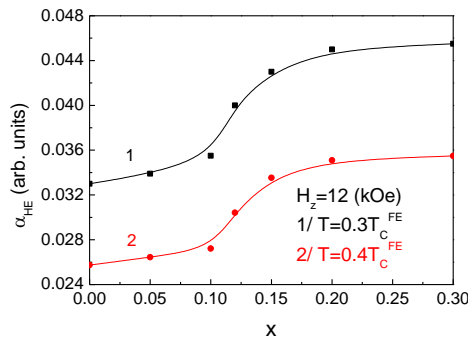
Фиг. 18. Температурна зависимост на МЕ-коефициент при 1) $H_z = 12 \text{ kOe}$ и 2) $H_x = 12 \text{ kOe}$

За изследване на зависимостта на МЕ-коефициент α_{HE} от степента на дотиране с магнитни йони ще направим допълнения в хамилтониана на системата. Условието за дотиране на моделната система са следните: 1) Дотираме с редкоземен йон (РЗ), който има магнитен момент (спин), отличен от нула; 2) Смятаме, че имаме заместване, като радиусът на редкоземния йон е по-малък от този на заместения; 3) Предполагаме, че РЗ-йон има магнитна анизотропия с два порядъка, по-голяма в сравнение с основните магнитни йони, формиращи решетката; 4) Смятаме, че спинът на РЗ-йон се ориентира по посока на намагнитеността на основните йони, изграждащи решетката. Предполагаме, че при достигане на определена степен на дотиране се наблюдава структурен фазов преход, който променя магнитната структура. Това е ситуация, която се наблюдава при дотиране на BiFeO_3 с Gd йони, при което става заместване на Bi^{3+} с редкоземния йон Gd^{3+} . При степен на дотиране $x > 0,1$ се наблюдава структурен фазов преход от ромбедрична към орторомбична кристална решетка и значително нарастване на намагнитеността [30, 31].

От микроскопична гледна точка за описание на влиянието на дотирането върху магнитните свойства на системата ще добавим към \mathcal{H}_m (уравн. (3) част I) следните членове:

$$-x \sum_{i,j} J_{ij}^R \bar{S}_i^R \cdot \bar{S}_j^R - x \sum_{ij} \bar{D}_{ij}^R \cdot (\bar{S}_i^R \times \bar{S}_j^R) - \sum_i K_i^R (S_i^{Rz})^2 - g \mu_B \sum_i \bar{H} \cdot \bar{S}_i^R. \quad (10)$$

$J_{ij}^R > 0$ е симетричното обменно взаимодействие на основния магнитен йон с рядката земя, \bar{D}_{ij}^R задава ДМ-вектора, определящ антисиметричното взаимодействие между основния магнитен йон и рядката земя; K_i^R е константата на магнитна анизотропия на РЗ-йон; \bar{S}_j^R е спинът на РЗ-йон и x е степента на дотиране. За числените пресмятания ще приемем, че $|K^R| = |K| \cdot 10^2$, $S^R = \frac{3}{2}$, $|D^R| \sim |D|$ и $|J^R| = 0,1 |J_{mm}|$. За пълнота ще отбележим, че трябва да се отчете и обменното магнитно взаимодействие между редкоземните йони, но тъй като подреждане на \bar{S}_j^R става при много ниски температури (4–15 К), не го включваме, защото се интересуваме само от стабилни температури. При такива температури редкоземните йони се намират в парамагнитно състояние и това взаимодействие може да се пренебрегне. Поради голямата разлика на размера на РЗ-йон и на заместващия йон ($r^R < r^{host}$) дотирането води до промяна в разстоянието и ъгъла между основните магнитни йони, като в конкретния случай ще смятаме, че това ще доведе до нарастване на константите на обменните взаимодействия между йоните спрямо магнитната подрешетка на недотираното съединение.

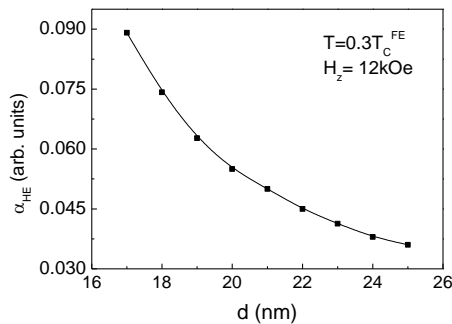


Фиг. 19. Зависимост на МЕ-коэффициент α_{HE} от степента на дотиране на заместване за

$$H_z = 12 \text{ kOe} \text{ при } 1) T = 0,30 T_C^{FE} \text{ и } 2) T = 0,40 T_C^{FE}$$

Фиг. 19 представя зависимостта на МЕ-коэффициент α_{HE} от степента на дотиране при фиксирана стойност на външното магнитно поле за две стойности на температурата. С нарастване на степента на дотиране стойността на α_{HE} нараства, достигайки до насищане. Получените резултати качествено могат да се обяснят както следва: Промяната на дължината и ъгъла на връзките между основните магнитни йони води до дестабилизиране на спиралната структура и до поява на слаб феромагнетизъм и/или до нарастване на макроскопичното намагнитване. Това е следствие от големите магнитни моменти на редкоземните йони. Те са в парамагнитно състояние и се ориентират по посока на слабия феромагнетизъм (това е експериментално наблюдавано при дотиране на BiFeO_3 с Gd

йони [32]). Това ще доведе до нарастване на $\langle S_i^z \rangle$ с нарастване на степента на дотиране, т.е. до нарастване на поляризацията при постоянна стойност на магнитното поле и следователно нарастване на МЕ-коефициент α_{HE} (виж дискусията за фиг. 5). В интервала $0,1 < x < 0,2$ нарастването на α_{HE} е най-голямо, защото в този интервал се извършва структурният фазов преход от ромбодрична към орторомбична кристална решетка, при което се наблюдава колапс на несъизмеримата спирална структура и появата и нарастване на слабия феромагнетизъм (поява на макроскопична намагнитеност). По-нататъшното дотиране (в конкретния случай за $x > 0,2$) няма да доведе до съществено нарастване на МЕ-коефициент. Това означава, че при определена степен на дотиране α_{HE} достига максималната си стойност, която при конкретни съединения може да бъде предсказана с представения модел. Числените пресмятания са в добро качествено съвпадение с експерименталните резултати на Lazenka et al. [33].



Фиг. 20. Зависимост на МЕ-коефициент α_{HE} от размера d на МЕНЧ за $H_z = 12 \text{ kOe}$ и $T = 0,30 T_C^{FE}$

На фиг. 20 е представена зависимостта на МЕ-коефициент α_{HE} от размера d на МЕНЧ за $H_z = 12 \text{ kOe}$ и $T = 0,30 T_C^{FE}$. Както отбелязахме във въведението, МЕНЧ трябва да са с размери до 25 nm, за да са подходящи за *in vivo* приложения. От магнитна гледна точка това са еднодомени частици [34]. Под определени размери $d < 9 - 20 \text{ nm}$ (това зависи от състава на частицата) се наблюдава преход в суперпарамагнитно състояние, при което магнитното подреждане изчезва [35]. За параметрите, използвани при числените изследвания, МЕНЧ с размери под 17 nm преминават в това състояние. При липса на магнитоподредено състояние няма МЕ-взаимодействие и $\alpha_{HE} = 0$.

От фиг. 20 се вижда, че с намаляване на размера на МЕНЧ α_{HE} нараства. В рамките на модела това може да се обясни по следния начин: Благодарение на прекъсване на трансляционната инвариантност на повърхността, се появяват некомпенсирани спинове, което води до поява на нетен магнитен момент. Доколкото с намаляване на размера на НЧ съотношението повърхност/обем нараства, това води до нарастване на $\langle S_i^z \rangle$. Допълнително на повърхността поради некомпенсирани връзки може да има намаляване на константите на кристалната решетка. При фиксирано магнитно поле и температура това ще доведе до нарастване на големината на обменното симетрично взаимодействие на повърхността в сравнение с обема, до нарастване на нетния магни-

тен момент на МЕНЧ и до нарастване на поляризацията, свързана с МЕ-взаимодействие. Така с намаляване на размера на МЕНЧ α_{HE} ще нараства. Получените резултати са в качествено съвпадение с [36].

Може да се окаже, че на повърхността, поради оксидация, се получават напрежения на разтягане, при което на повърхността намагнитеността намалява и може даже да изчезне, появява се т.нар. „магнитно-мъртъв слой“. В този случай с намаляване на размера на МЕНЧ $\langle S_i^z \rangle$ ще намалява и следователно ще се редуцира и α_{HE} .

3. МЕНЧ, подходящи за магнетоелектропорация

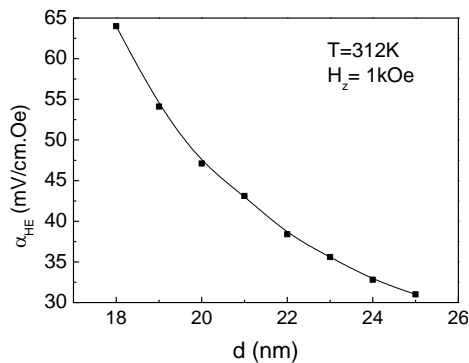
3.1. Дотиране на $ATiO_3$ ($A = Ba, Pb, Sr$) с йони на преходни метали $TM = Co, Mn, Fe$

Множество експерименти доказват, че феромагнетизъм може да се реализира във фероелектричното съединение $ATiO_3$ ($A = Ba, Pb, Sr$) чрез дотиране. Експериментално е наблюдавано феромагнитно подреждане в Co – [37], Mn – [38] и Fe – [39] дотирани $BaTiO_3$ системи. В [40] теоретично изследваме зависимостта на магнитните и електричните свойства в Fe -дотиран обемен $BaTi_{1-x}Fe_xO_3$ от температурата, магнитното поле и йонното дотиране, използвайки микроскопичен модел и функциите на Грийн. Показано е, че мултифероичните свойства, наблюдавани при стайна температура, може да се дължат на супер-обменните взаимодействия между Fe^{3+} -йони в различни места, свързани с кислородните ваканции, и на двойно-обменното свързване на Fe -йони със смесена валентност Fe^{3+} и Fe^{4+} . Доказано е, че в дотирания $BaTiO_3$ образец с Fe -йони при стайна температура се наблюдава магнитно подреждане, като в една и съща фаза има поляризация и намагнитеност (т.е. дотираният образец е мултифероик). Температурата T_C^{FM} на магнитния фазов преход се увеличава с Fe -дотиране, докато температурата T_C^{FE} на фероелектричния фазов преход и поляризацията P_S намаляват [40]. Това означава, че при дотиране с магнитни йони има дестабилизиране на фероелектричната фаза. Установено е, че съществува критична стойност на концентрацията на преходните метали, над която спонтанна поляризация не се наблюдава.

От теоретична гледна точка $BaTi_{1-x}Fe_xO_3$ е собствен мултифероик (мултифероик от първи тип), който има нецентросиметрична кристална решетка и възникването на спонтанна поляризация е независимо от похватата на магнитно подредено състояние. Това означава, че МЕ-взаимодействие трябва да е квадратично по спините оператори и операторите на диполните моменти. В част I дискутирахме, че полярните отмествания могат да индуцират антисиметрично обменно взаимодействие в магнитната фаза, чиято стойност е нула поради симетрични съображения. Следвайки уравн. (16) част I в рамките на псевдо-спиновия формализъм хамилтонианът, описващ взаимодействието между електричната и магнитната подсистема, има вида:

$$\mathcal{H}_{me2} = -\gamma^* \sum_{klij} B_k^z B_l^z (\vec{S}_i^A \cdot \vec{S}_j^B), \quad (11)$$

където \vec{S}_i^A и \vec{S}_j^B са спиновите оператори на желязните йони с различна валентност Fe^{3+} и Fe^{4+} и големина $5/2$ и 2 съответно. Взаимодействието между тях е определящо за вида на магнитната структура – феримагнитно подреждане ($J_{ij}^{AB} = J_{ij}^{BA} < 0$). Съгласно изследванията в [40, 41] поради ренормирането на псевдо-спиновото взаимодействие, то може да се запише както следва: $J'_{eff} = J' + \gamma^* \sum_{kl} \langle \vec{S}_k^A \cdot \vec{S}_l^B \rangle$ (вж. уравн. (19) част I). J'_{eff} намалява с нарастване на концентрацията x на желязните йони, което при фиксирана температура ще доведе до намаляване на стойността на спонтанната поляризация P_S . Изследванията показват, че за МЕНЧ с размер от 20 nm критичната стойност на концентрацията, при която поляризация не се наблюдава, е при $x = 0,5$. В тези съединения спин-асистирана допълнителна поляризация не се появява. Числените пресмятания за модела на $\text{BaTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ наночастица ($x < 0,5$) показват, че при фиксирана температура с нарастване на магнитното поле спонтанната поляризация нараства, като се стреми към насищане. Нека да припомним, че всички пресмятания са за температури от 312 K. В [42, 43] е установено, че в $\text{BaTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ наночастица намагнитеността M_S нараства с намаляване на размера d на НЧ. Последното се обяснява с факта, че кислородните вакансии нарастват с редуциране на размера на МЕНЧ, а именно те са причината за появата на намагнитеност и нейното нарастване. Това означава, че при фиксирана температура и степен на дотиране, с намаляване на размера на НЧ, поляризацията ще нараства. Направените разсъждения са валидни и за ATiO_3 ($A = \text{Ba}, \text{Pb}, \text{Sr}$) съединения, дотирани с йони на преходни метали $\text{Co}, \text{Mn}, \text{Fe}$.



Фиг. 21. Зависимост на МЕ-коэффициент α_{HE} от размера на $\text{BaTi}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_3$ МЕНЧ за $T = 312 \text{ K}$ и $H = 1 \text{ kOe}$

Направеният дотук анализ показва, че поляризацията на $\text{BaTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ наночастица, която е индуцирана от външно магнитно поле, ще се пресмята от израза $P_{tot} - P_{TIM}$, а МЕ-коэффициент α_{HE} от уравн. (6). От числените пресмятания, представени в [41], може да се направи изводът, че за да се изпълни изискването за мултифероизъм при стабилни температури, степента на дотиране трябва да е максимално $x = 0,1$.

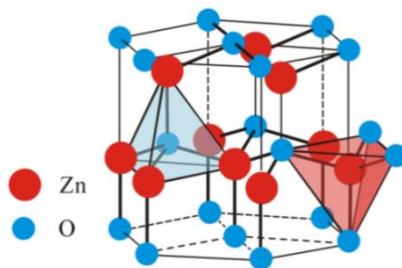
Предварителният анализ показва, че МЕНЧ с параметри $\text{BaTi}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_3$ е възможният, най-добър кандидат за метода на магнетоелектропорацията.

Числените пресмятания показват, че потенциалът, създаден от МЕНЧ с размер $d = 20$ nm, се дължи само на фероелектричните свойства на $\text{BaTi}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_3$. При разстояние на НЧ от повърхността на клетъчната мембрана 50 nm, създаденият електричен потенциал е $V = -10$ mV. При прилагане на магнитно поле 1 kOe между МЕНЧ и клетката ще се индуцира допълнителен електричен потенциал $V = -4$ mV. Така се получава стойност на генерирания електрически потенциал от $V_{tot} = -14$ mV. При $d = 20$ nm, от фиг. 21 е видно, че МЕ-коэффициент е $\alpha_{HE} = 47,1 \frac{\text{mV}}{\text{cm.Oe}}$.

$\text{BaTi}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_3$ НЧ с посочените параметри е добър кандидат за метода на магнетоелектропорацията при рак на яйчниците (вж. табл. 1 част I). Това е възможно максималната стойност на електричния потенциал, която може да генерира такава МЕНЧ при посочените параметри (работим само със сферични наночастици).

3.2. Дотиране на ZnO с йони на преходни метали $TM = \text{Co}, \text{Cr}, \text{Fe}, \text{Ni}$

ZnO има хексагоналната (wurtzite-вурцитна) структура на ZnS с пространствена група на симетрия $R\bar{3}m$, която няма център на симетрия – фиг. 22. В резултат на това се очаква веществото да показва фероелектрично поведение. При дотиране с йони на преходни метали (TM) ZnO се превръща в магнитен широкозонен полупроводник, като под определена температура се наблюдава магнитно подредено състояние. Поради разликата в йонните радиуси на Zn^{2+} - и TM^{2+} -йони, дължината на Zn-O връзката е намалена и има изкривяване на решетката. Това води до зависимост на големината на поляризацията от степента на дотиране x с преходни метали.

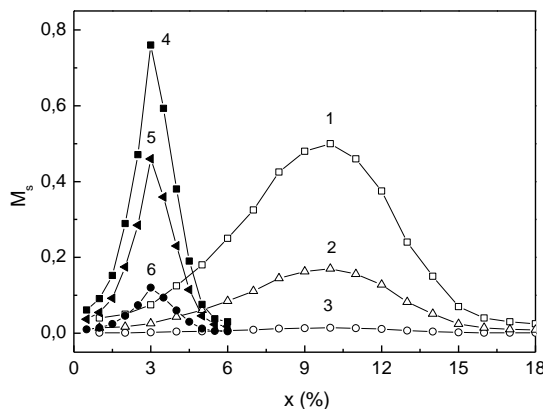


Фиг. 22. Кристална структура на ZnO (wurtzite-вурцитна)

Тези оксиди показват мултифероични свойства, като фероелектрични и феромагнитни подредения се наблюдават в една и съща фаза. Такова мултифероично поведение е докладвано например в дотиран ZnO с Co [44], Cr [45], както в обемни образци, така и в тънки филми и наночастици. С увеличаване на степента на дотиране намагнитеността нараства, достига до максимум, чиято стойност зависи от дотиращия елемент, след което бързо намалява – фиг. 23. Това е необичайно поведение.

От гледна точка на магнитните си свойства и поява на намагнитеност при стайни температури, тези неподредени магнитни полупроводници са предизвикателство за тео-

рията на твърдото тяло. В наша статия [46], на базата на анализ на възможните взаимодействия и публикувани експериментални резултати представяме качествено обяснение на зависимостта на намагнитеността в тези съединения от степента на дотиране x .



Фиг. 23. Зависимост на спонтанната намагнитеност M_s от степента на дотиране x за Co : (1) $N = 5$, (2) 7, (3) 11 слоя и Cr : (4) $N = 5$, (5) 7, (6) 11 слоя за $T = 300$ К [46]

При ниски концентрации на магнитните примесни йони супер-обменно взаимодействие не може да бъде осъществено. Основна роля в магнитното подреждане при ниски стойности на x играе дългодействащото феромагнитно $s-d$ взаимодействие (взаимодействието между локализираните спинове на примесните магнитни йони се осъществява от проводящите електрони) и затова при начално нарастване на дотирането магнитните моменти ще се подреждат колинеарно и нетният магнитен момент ще нараства. При увеличаване на x поради дългодействащото взаимодействие посредством проводящите електрони магнитните моменти се ориентират феромагнитно и M_s ще продължи да нараства. Ако подреждането на спиновете се дължеше само на $s-d$ взаимодействието, то кривата на M_s щеше да достигне до насищане най-малко заради крайната разтворимост на магнитните йони в матрицата на ZnO. При достигане на определен праг в дотирането обаче, все повече магнитни йони ще започнат да си взаимодействат с най-близките си съседи посредством кислородните аниони и ще се ориентират антипаралелно. Така с нарастване на концентрацията x на магнитни йони, късодействащото супер-обменно взаимодействие започва да се конкурира със $s-d$ взаимодействието и да се противопоставя на колинеарното подреждане на спиновете. Тази конкуренция е причината в кривата на M_s да се появи максимум при крайна стойност на концентрацията на магнитните йони x . Доколкото с нарастване на x става свиване на решетката, това ще доведе до увеличаване на супер-обменното взаимодействие J поради нарастване на припокриването на орбиталите на катионите и анионите. С това може да се обясни леката асиметричност в кривите, определящи зависимостта на M_s от x (вж. фиг. 23 крива 1). С намаляване на дебелината на филмите (размерите на наночастиците) нетната намагнитеност нараства при зададена степен на дотиране. Това качествено може да се обясни с нарастване на влиянието на повърхността, поради поява на некомпенсирани спинове, на допълнителни напрежения на свиване вследствие на некомпенсирани връзки и намаляване на броя на най-близките съседи.

От гореканозаното следва, че за описание на магнитните свойства на дотирания ZnO към хамилтониана на системата (уравн. (9) част I) трябва да добавим членове, описващи $s-d$ взаимодействието:

$$H_{s-d} = \sum_{ij\sigma} t_{ij} c_{i\sigma}^+ c_{j\sigma}^- + \sum_i I_i \bar{S}_i \bar{s}_i, \quad (12)$$

t_{ij} е хопинг интегралът, а $c_{i\sigma}^+$ и $c_{i\sigma}^-$ са Ферми-операторите на раждане и унищожение на електрон на i -тото място. Вторият член в уравн. (12) представлява $s-d$ взаимодействието, което описва сдвояването на локализираните спинове и проводящите електрони. I_i е константа на интра-атомното взаимодействие, \bar{s}_i е спиновият оператор на проводящите електрони на i -тото място и \bar{S}_i е спиновият оператор на локализираните спинове.

Таблица 1. Феромагнетизъм при стаини температури в неподредени магнитни ZnO полупроводници [45, 47 – 51]

Дотирани йони	Концентрация [x %]	Магнитен момент [μ_B]	T_C^{FM} [K]	Литература
V	15	0,5	> 350	[47]
Mn	2,2	0,16	> 300	[48]
Fe	5	0,75	550	[49]
Cu	1	0,75	550	[50]
Co	10	2	280 – 345	[50]
Ni	0,9	0,06	> 300	[51]
Cr	9	1	> 400	[45]

При магнитните полупроводници спиновите и фeroелектричните подредения се дължат на независими механизми, което определя дотирания ZnO като собствен мултифероик (мултифероик от първи тип). Температурите на магнитния и фeroелектричния преход се различават значително. Например за цинков окис, дотиран с кобалт ZnO:Co, температурата на магнитния фазов преход е $T_C^{FM} = 345$ K, докато температурата на фeroелектричния преход е $T_C^{FE} = 408$ K; за ZnO:Cr $T_C^{FM} = 398$ K, докато $T_C^{FE} = 425$ K. На базата на основни симетрични съображения ME-взаимодействие в тези съединения се описва с уравн. (11).

От казаното дотук е ясно, че магнитните полупроводници, притежаващи решетката на ZnO, удовлетворяват условието за мултифероизъм при стаини температури.

От представената табл. 1 е видно, че при дотиране на ZnO с Fe, Cu, Co и Cr се появява мултифероизъм при стаини температури. Пресмятането на ME-коефициент α_{HE} ще извършим за МЕНЧ с размер от $d = 20$ nm и температура $T = 312$ K, за ZnO:Cr при $x = 0,03$ и за ZnO:Co при $x = 0,1$. Методиката за пресмятане на микроско-

пичните параметри на системата подробно е изложена в [17]. От представените числени резултати в [46] е ясно, че с намаляване на размера на МЕНЧ намагнитеността нараства. С нарастване на концентрацията на магнитните йони нараства температурата на фероелектричния фазов преход, както и поляризацията (това се отнася за една и съща температура 312 К). Качествено този факт се обяснява с влиянието на феромагнитното подреждане върху псевдо-спиновото взаимодействие. От уравн. (19) част I имаме:

$J_{ij}^{eff} = J'_{ij} + 2\gamma^* M_S^2$ за $T < T_C^{FM}$. Доколкото M_S нараства с x , то J_{ij}^{eff} ще нараства, което съгласно напречния модел на Изинг води до увеличаване на температурата на фероелектричния фазов преход и нарастване на поляризацията при фиксирана температура. Пресмятията ни показват, че в ZnO:Co тоталната поляризация на системата нараства

четири пъти в сравнение с недотираните образци, т.е. $\frac{P_{tot}(x=0,1)}{P_{tot}(x=0)} \sim 4$

$\left(P_{tot}(x=0) = 0,06 \frac{\mu\text{C}}{\text{cm}^2}, P_{tot}(x=0,1) = 0,25 \frac{\mu\text{C}}{\text{cm}^2} \right)$. В дотиран с йони на преходни метали ZnO спин-асистирана допълнителна поляризация не се появява. Потенциалът, създаван от МЕНЧ с размер $d = 20$ nm, който се дължи само на фероелектричните свойства на ZnO:Co, при разстояния на НЧ от повърхността на клетъчната мембрана от 50 nm, е

$V = -8$ mV. При същия размер МЕ-коэффициент е $\alpha_{HE} = 62,4 \frac{\text{mV}}{\text{cm.Oe}}$. При прилагане на

магнитно поле 1 kOe при същото разстояние между МЕНЧ и клетъчната мембрана ще се индуцира електричен потенциал $V = -19$ mV. Така се получава стойност на генерирания електрически потенциал $V_{tot} = -27$ mV. За ZnO:Cr съответните стойности са:

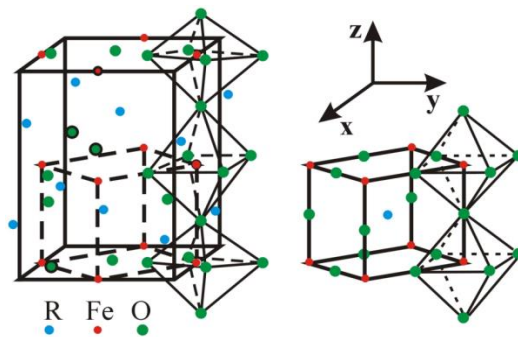
$V = -8$ mV, $\alpha_{HE} = 56,4 \frac{\text{mV}}{\text{cm.Oe}}$, при прилагане на магнитно поле 2,4 kOe $V = -12$ mV и $V_{tot} = -20$ mV.

За разлика от $\text{BaTi}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_3$ в случая на ZnO, дотиран с йони на преходни метали (Co, Cr, Fe, Ni), основен принос в индуцирането на електричното поле има МЕ-взадействието и приложеното магнитно поле. Така, варирайки стойностите на външното магнитно поле, ние може да променяме в широки граници локалното електрично поле, което прави тези МЕНЧ по-широко приложими за метода на магнетоелектропорация. От табл. 1 част I е видно, че тези МЕНЧ могат да се прилагат за широк клас от турмори клетки: стомашна лигавица, мускул, щитовидната жлеза и яйчници.

3.3. Ортоферити със структурна формула $R\text{FeO}_3$, където $R = \text{Sm, Dy, Nd, Yb, Er}$

Ортоферитите със структурна формула $R\text{FeO}_3$, където $R = \text{Sm, Dy, Nd, Yb, Er}$ са мултифероици при стайни температури, които проявяват слаб антиферомагнетизъм под температури $T_C^{FM} = 620 - 740$ К. Под температурата на магнитния фазов преход се наблюдава слаба спин-асистирана поляризация ($\Delta P = 0,03 - 0,12 \mu\text{C}/\text{cm}^2$) в обемни образ-

ци [52]. В тънки филми и наночастици имаме драстично нарастване на стойностите на $\Delta P = (2 - 15 \mu\text{C} / \text{cm}^2)$ [53]. Тези съединения кристализират в орторомбична дисторсна перовскитна структура с пространствена група на симетрия Pbnm. Елементарната клетка на $R\text{FeO}_3$ съдържа по четири Fe^{3+} -магнитни йона и R^{3+} -редкоземни катиона и дванадесет O^{2-} -аниона. Тя се състои от свързани във върховете FeO_6 октаедри, като местата на R -катионите са локализирани в центъра на 12 най-близки кислородни аниона (вж. фиг. 24). Кубичната симетрия е деформирана от наклоняване и завъртане на FeO_6 октаедрите, като степента на дисторсия зависи от радиуса на редкоземния йон. Тези съединения имат магнитна подрешетка от G-тип, т.е. антиферромагнитно подреждане на спиновете на Fe-йони. Rajeswaran et al. [20] установяват, че в изоморфните $R\text{CrO}_3$ спин-асистираната поляризация се появява само в случай, когато R е магнитен, и че полярната фаза под T_C^{FM} и спин-асистираната поляризация се дължат на взаимодействието на магнитните R - и Cr-йони. В [54] с помощта на микроскопичен модел е доказано, че при ортохромитите ΔP е следствие на едновременното действие на два механизма – магнитострикционен, при който допълнителната поляризация се определя от израза: $|\Delta \vec{P}^{MS}| = \text{const} \vec{S}_i^R \cdot \vec{S}_j^{\text{Cr}}$, и т.нар. „инверсен“ ДМ-механизъм, при който поляризацията се определя от израза $|\Delta \vec{P}^{AS}| = \text{const} \left[\vec{e}_{ij} \times \left[\vec{S}_i^R \times \vec{S}_j^{\text{Cr}} \right] \right]$, като приносът на първия преобладава над втория [54]. Този модел е приложим и за ортоферитите.



Фиг. 24. Схематично представяне на елементарната клетка на $R\text{FeO}_3$

Наблюдаваната в $R\text{FeO}_3$ G-тип антиферромагнитна структура на Fe^{3+} -спинове означава, че по z - и x -осите (съответно за Γ_4 и Γ_2 магнитни конфигурации) всички спинови моменти на най-близките съседи (nn) са антиферромагнитни, докато на вторите съседи (nnn) са ферромагнитно подредени. Затова в рамките на това изследване ще предполагаме, че Fe-спинове са разположени в две магнитни подрешетки, които са антиферромагнитни една спрямо друга, като във всяка от подрешетките спиновете са разположени ферромагнитно.

Bhadram et al. [55] изследват температурната зависимост на рамановите спектри в ортохромитите, за да установят ролята на магнитните R -йони за индуциране на $\Delta \vec{P}$ при

преход от парамагнитно към неколинеарно антиферомагнитно магнитно подреждане на спинове на преходния метал. Аномалиите във всички наблюдавани фононни честоти и в ширините на техните линии в точката на магнитния фазов преход е доказателство за силно спин-фононно взаимодействие в тези вещества [56]. Това се обяснява с отмятането на магнитните R -йони от техните центросиметрични позиции в (x, y) равнината, което води до възникване на допълнителна поляризация. Допълнителната поляризация е следствие на нестабилността на центросиметричната позиция на редкоземния магнитен йон, което модулира симетричното и антисиметричното R -Fe взаимодействие при ортоферитите [57].

За описание на мултифероичните свойства на $R\text{FeO}_3$ ще включим допълнителни членове в хамилтониана, описващи промяната на позицията на R -йоните в (x, y) равнината, използвайки спин-Peierls представянето и магнитните R -Fe взаимодействия. Отмятането на редкоземните йони оказва влияние върху стойностите на константите на изотропното и антисиметричното взаимодействие. Това означава, че в хамилтониана (уравн. (9) част I) ще добавим следния член:

$$\mathcal{H}_1^{\text{Fe-R}} = -\sum_{\alpha ij} J_{\alpha ij}^{\text{Fe-R}} \bar{S}_{\alpha i}^{\text{Fe}} \cdot \bar{S}_j^R - \sum_{\alpha ij} \bar{D}_{\alpha ij}^{\text{Fe-R}} \cdot \left[\bar{S}_{\alpha i}^{\text{Fe}} \times \bar{S}_j^R \right]. \quad (13)$$

\bar{S}_j^R е спинът на редкоземния йон на j -тото място. $J_{\alpha ij}^{\text{Fe-R}}$ е изотропното взаимодействие между Fe_{α}^{3+} - и R^+ -спинове ($\beta = x, y, z$) и описва влиянието на Fe -йони върху парамагнитните R -йони. Това взаимодействие е супер-обменно и се осъществява посредством O^{2-} анион ($3d-2p-4f$). С $\bar{D}_{\alpha ij}^{\text{Fe-R}}$ е означен ДМ-векторът на антисиметричното обменно взаимодействие между редкоземния спин и преходния метал. То е отговорно за наблюдаваните в тези системи температурно зависими спин-преориентационни преходи.

Доколкото над T_C^{FM} спонтанна поляризация няма, то членовете \mathcal{H}_e , \mathcal{H}_{me1} и \mathcal{H}_{me2} в уравн. (9) част I отпадат, а се включва член, който описва МЕ-ефекти както следва:

$$\mathcal{H}_2^{\text{Fe-R}} = -\gamma_1 \sum_{\alpha \beta ij} \left(\bar{u}_{ij} \right)^{\beta} \bar{S}_{\alpha i}^{\text{Fe}} \cdot \bar{S}_j^R - \lambda_1 \sum_{\alpha \beta ij} \left(\bar{u}_{ij} \right)^{\beta} \left[\bar{e}_{\alpha i}^{\text{Fe-R}} \times \left(\bar{S}_{\alpha i}^{\text{Fe}} \times \bar{S}_j^R \right) \right]^{\beta}, \quad (14)$$

Първият член в уравн. (14) описва т.нар. Peierls спин-фононно взаимодействие. Единичният вектор $\bar{e}_{\alpha i}^{\text{Fe-R}}$ е в направление, свързващо Fe - и R -йоните. γ_1 е константата на спин-решетъчното взаимодействие, описващо отклонението на спина от неговата позиция. λ_1 е спин-решетъчното взаимодействие. То е следствие от спин-орбиталното взаимодействие и кореспондира с ДМ-взаимодействието, когато статичното отмятане \bar{u}_{ij} е различно от нула и нарушава инверсната симетрия. \bar{u}_{ij} се смята за нискочестотно координатно представяне, свързано с допълнителната поляризацията, т.е. $|\Delta \bar{P}|$ се определя от израза $e^* \langle u \rangle$, където e^* е зарядът на Вогн.

Така хамилтонианът, описващ МФ свойства на ортоферитите, е:

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_m + \mathcal{H}_{el} + \gamma_1^{Fe-R} + \gamma_2^{Fe-R}. \quad (15)$$

Спин-асистираната поляризация в $RFeO_3$ има вида:

$$P_{tot} = \Delta P = \Delta P^{MS} + \Delta P^{AS}, \quad (16)$$

където ΔP^{MS} е допълнителната поляризация, дължаща се на магнестриксционния механизъм, докато ΔP^{AS} се дължи на ДМ- и спин-орбиталното взаимодействие (т.нар. „инверсен“ ДМ-механизъм).

Методиката за пресмятане на константите на взаимодействие е подробно изложена в [57]. Възползвайки се от нея, получаваме: $J_{nn}^{Fe-Fe} = -14,65$ К, $J_{nnn}^{Fe-Fe} = 0,71$ К, $D^{Fe-Fe} = 0,40$ К, $J^{Fe-R} = 0,1J_{nn}^{Fe-Fe}$, $D^{R-Fe} = 5D^{Fe-Fe}$, $|K^{Fe}| = (0,02 - 0,06)|J_{nnn}^{Fe-Fe}|$, $|K^R| \sim J^{Fe-R}$ за $\gamma_1 = |J_{nn}^{Fe-Fe}| \cdot 10^{-1}$, $\lambda_1 = 1,5 \cdot |J_{nn}^{Fe-Fe}| \cdot 10^{-2}$ и $T_C^{FM} = 660$ К. Пресметнатите стойности са в добро съвпадение с [56, 57].

За пълнота ще отбележим, че токсикологията на ортоферитите показва, че те са биосъвместими [58].

При ортоферитите преобладава МС-механизъм за формиране на спин-асистираната поляризация и при наночастици имаме силно нарастване на допълнителната поляризация ΔP . Това означава, че при $RFeO_3$ наночастици нетният магнитен момент е по-голям от аналогичните им обемни образци. Този феномен вече обяснихме в част I с повърхнинни ефекти, което в рамките на нашия модел е отчетен чрез нарастване на стойностите на константите на обменните взаимодействия и магнито-кристалната анизотропия на повърхността.

Числените пресмятания показват, че потенциалът, който създава МЕНЧ с размер $d = 20$ nm и структурна формула $RFeO_3$, при разстояние на НЧ от повърхността на клетъчната мембрана 50 nm, е $V = -4,2$ mV при приложено магнитно поле от

$H_z = 0,45$ kOe. Стойността на МЕ-коэффициент е $\alpha_{HE} = 82,4 \frac{\text{mV}}{\text{cm.Oe}}$. Пресмятанията са

извършени за магнитно поле, което съответства на максимума на зависимостта на МЕ-коэффициент α_{HE} от H_z .

Въпреки голямата стойност на МЕ-коэффициент α_{HE} в ортоферитите, в рамките на нашия модел, тези МЕНЧ не са добри кандидати за метода на магнетоелектропорацията.

3.4. Мултифероик със структурна формула β - NaFeO_2

β - NaFeO_2 съединението кристализира в нецентросиметрична орторомбична структура $\text{Pn}2_1a$ [59] с константи на кристалната решетка $b = 7,1243$ Å, $a = 5,6793$ Å и $c = 5,3784$ Å (фиг. 25). Fe^{3+} -йони формират моноклинна решетка, като всеки магнитен йон има четири най-близки съседни. Базовото магнитно взаимодействие е супер-обменно Fe-O-Fe [60]. Неутронографски изследвания показват, че магнитните моменти на Fe^{3+} са подредени в G-тип структура по $b(y)$ -оста с температура на фазовия преход

$T_C^{FM} = 723$ К [61]. Магнитните измервания потвърждават наличие на слаб феромагнетизъм със стойност на спонтанна намагнитеност около 10^{-4} μ_B/cell при стабилни температури и отклонение от антиферомагнитното подреждане от $0,003^\circ$ [61]. Това поведение е следствие от наличие на антисиметрично обменно взаимодействие от тип ДМ. От симетрични съображения е ясно, че ако антиферомагнитното подреждане е по $b(y)$ -оста, то появата на слабия феромагнетизъм е по $c(z)$ -оста, като векторът на ДМ има вида: $\vec{D} = (\pm d_a, 0, d_c)$. Следвайки особеностите на кристалната структура е ясно, че симетричните 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 P_{tot}^y .

За описание на магнитните характеристики на β - NaFeO_2 първият член в \mathcal{H}_m (уравн. (3) част I) ще запишем както следва:

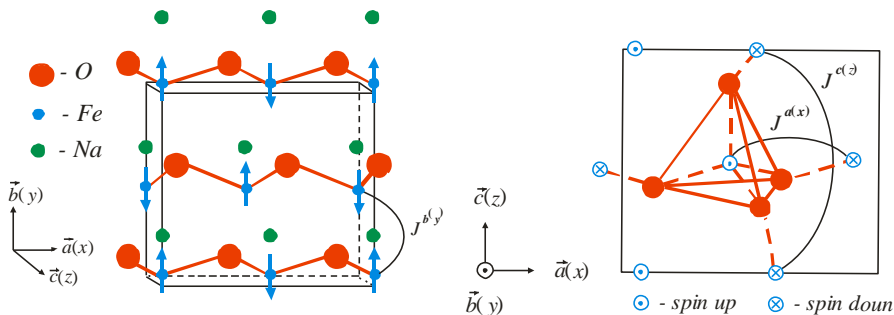
$$-\sum_{i,j} J_{ij} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j = -\sum_{i,j} J_{ij}^{c(z)} S_i^z S_j^z - \sum_{i,j} J_{ij}^{a(x)} S_i^x S_j^x - \sum_{i,j} J_{ij}^{b(y)} S_i^y S_j^y. \quad (17)$$

Членовете в уравн. (17) задават изотропните супер-обменни взаимодействия в магнитната система. $J_{ij}^{a(x)} < 0$ определя антиферомагнитно подреждане от С-тип по $a(x)$ -оста, $J_{ij}^{b(y)} < 0$ определя антиферомагнитно подреждане от G-тип по $b(y)$ -оста, $J_{ij}^{c(z)} > 0$ определя феромагнитно подреждане от F-тип по $c(z)$ -оста (вж. фиг. 25).

Доколкото кристалната решетка на β - NaFeO_2 е нецентросиметрична, имаме поява на спонтанна поляризация при температури, по-високи от температурата на магнитния фазов преход T_C^{FE} . При температури над 1373 К NaFeO_2 е в параелектрично състояние, като решетъчната симетрия е тетрагонална (т.нар. γ - NaFeO_2). Това означава, че при $T_C^{FE} = 1373$ К се наблюдава структурен фазов преход от параелектрична $R4_12_2$ – центросиметрична структура в нецентросиметричен орторомбичен кристал $Pn2_1a$. Това е фазов преход тип отместване, което води до появата на спонтанна поляризация. Както подчертахме в част I, от теоретична гледна точка поляризационните свойства на β - NaFeO_2 могат да се опишат чрез използване на псевдо-спиновия формализъм и на пречния модел на Изинг (уравн. (4) част I).

Поради голямата разлика в температурите на фероелектричния и магнитния фазов преход ($T_C^{FE} \gg T_C^{FM}$) на пръв поглед може да се смята, че имаме собствен мултифероик (мултифероик от първи тип). При тях връзката между двата параметъра на подреждане се определя от уравн. (7) част I. Това е вярно за случаите, при които независими структурни единици на елементарната клетка са отговорни за появата на псевдо-спиново подреждане и магнитно такова. Според нас в β - NaFeO_2 това не е така, защото Fe^{3+} йони-те участват във формирането на полярното състояние при относителното им отместване

спрямо Na^+ и O^{2-} . Същите тези железни йони, поради супер-обмените взаимодействия, са отговорни за появата на G-тип магнитно подреждане и слаб феромагнетизъм. Това означава, че тези съединения трябва да се определят като несобствени мултифероици (мултифероици от втори тип). В тях се наблюдава поява и на допълнителна поляризация ΔP , която е спин-асистирана.



Фиг. 25. Схема на структурата и магнитните взаимодействия в β - NaFeO_2

Доколкото в ABO_2 съединенията, където $A = \text{Cu}, \text{Ag}, \text{Na}, \text{Li}$ и $B = \text{Fe}, \text{Cr}$ се наблюдава силно спин-фононно взаимодействие [62], то появата на допълнителна поляризация може да е следствие от магнестриктсионни ефекти: $\Delta P^{MS} = \sum_{i,j} \langle (\vec{S}_i \cdot \vec{S}_j) \rangle$ и

(или) т.нар. „инверсен“ ДМ-механизъм [63] $(\Delta P_{IDM})^\beta \sim \sum_{i,j} \langle \vec{e}_{ij} \times (\vec{S}_i \times \vec{S}_j) \rangle^\beta$. Вторият

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, която е перпендикулярна на \vec{e}_{ij} или огледална равнина на симетрия, която съдържа \vec{e}_{ij} . Според нас това не е случаят за β - NaFeO_2 . Както доказват Kaplan et al. [64] при отсъствие на такива елементи на симетрия допълнителната поляризация, която е следствие от ДМ-взаимодействието, ще има вида:

$$(\Delta P^{AS})^\beta \sim \sum_{i,j} \langle (\vec{S}_i \times \vec{S}_j) \rangle^\beta. \quad (18)$$

Следвайки тези съображения, ще пресметнем спин-асистираната поляризация както следва:

$$\Delta P = \Delta P^{MS} + \Delta P^{AS}. \quad (19)$$

Нека дадем кратко обяснение за начина на определяне на моделните параметри. Според нас това не е силно фрустрирана система, защото:

1) Ъгълът във връзката Fe-O-Fe е $113^\circ - 126^\circ$, което е следствие от неефективно припокриване на орбиталите и довежда до поява на слабо отклонение от идеалното антиферомагнитно подреждане.

2) T_C^{FM} е 723 К, което е доста висока температура на магнитния фазов преход, нехарактерна за силно фрустрирани магнетици. При тях конкуриращите се взаимодействия между първи и втори съседи са причината за поява на магнитопоредени състояния, обикновено при ниски температури. При силно фрустрирани системи често се появяват спирални структури – съизмерими и несъизмерими, което в β -NaFeO₂ не е установено.

3) Причината за поява на слабия феромагнетизъм е следствие от антисиметрично спиново взаимодействие от тип ДМ. Затова определяме взаимодействието между най-

$$J_{ij}^{a(x)} = -61,94 \text{ К.}$$

близките съседи в $ac(xz)$ равнината от израза: $J_{ij}^{a(x)} = -\frac{3k_B T_C^{FM}}{zS(S+1)}$. Така получаваме

Ако се възползваме от зависимостта на константата на обменното магнитно взаимодействие от разстоянието между два съседни взаимодействащи спина $J \sim \frac{1}{r^2}$, тогава можем да запишем следната релация: $J_{ij}^{c(z)} \sim -\left(\frac{a}{2c}\right)^2 J_{ij}^{a(x)} = 17,27 \text{ К}$, а за $J_{ij}^{b(y)}$ получаваме: $J_{ij}^{b(y)} \sim \left(\frac{a}{2b}\right)^2 J_{ij}^{a(x)} = -9,84 \text{ К}$.

Следвайки [65] от връзката между ъгъла на отклонение (canting angle) и големината на ДМ-вектора: $\sin \tau = -\frac{D}{2J_{ij}^{a(x)}} = -\frac{d}{\sqrt{2}J_{ij}^{a(x)}}$. Доколкото $\tau = 0,003^\circ$, $\sin \tau \sim \tau$, следва, че $d^{a(x)} = d^{c(z)} = -\sqrt{2}\tau J_{ij}^{a(x)} = 0,26 \text{ К}$.

Константата на псевдо-спиновото взаимодействие J'_{ij} и тунелиращата честота Ω са определени от равенствата: $\frac{\Omega}{J'} = \tanh\left(\frac{\Omega}{2k_B T_C^{FE}}\right)$ и $2\Omega = E_i$, където $E_i \approx 40-45 \text{ К}$

(енергия на фероелектричния мек мод при $T \gg T_C^{FE}$) [66]. На базата на тези две уравнения и експерименталните данни за температурата на фероелектричния фазов преход T_C^{FE} определяме стойности за $J' = 1472,28 \text{ К}$ и $\Omega = 16,47 \text{ К}$.

Числените пресмятания показват, че потенциалът, който създава МЕНЧ с размер $d = 20 \text{ nm}$, дължащ се на фероелектричните свойства на β -NaFeO₂ при разстояние на наночастицата от повърхността на клетъчната мембрана 50 nm , е $V = -6 \text{ mV}$. При същия размер МЕ-коэффициентът α_{HE} е $70,7 \frac{\text{mV}}{\text{cm.Oe}}$. При прилагане на магнитно поле от $1,5 \text{ kOe}$, при същото разстояние между МЕНЧ и клетката ще се индуцира електричен потенциал $V = -19 \text{ mV}$. Така се получава стойност на генерирания електрически потенциал от $V_{tot} = -25 \text{ mV}$.

В този случай, както и при дотирания ZnO с преходни метали, основен принос в индуцирането на електричното поле има МЕ-взаимодействието и приложеното магнитно

поле. Така варирайки стойностите на външното магнитно поле ние може да променяме в широки граници локалното електрично поле, което прави тези МЕНЧ по-широко приложими за метода на магнетоелектропорация. β – NaFeO_2 мултифероични наночастици могат да се прилагат за широк клас от туморни клетки.

4. Заключение

В настоящата статия са представени числени пресмятания на базата на теоретичен модел, представен в част I. Създаден и анализиран е модел на МЕНЧ, приложен за *in vivo* и *in vitro* приложения за селективен и прицелен пренос на лекарствени субстанции до ракови клетки. Това са МФ наночастици с размери до 25 nm, които са хомогенни по състав, но хетерогенни по структура. Изследванията са проведени при предположение, че пробата от МЕНЧ е монодисперсна, като взаимодействие между последните няма.

От числените пресмятания за такъв тип МЕНЧ могат да се направят следните изводи:

1) Основен принос в локалното електрично поле създава фероелектричната подсистема в сравнение с полето, създадено от спин-асистираната поляризация. Ако имаме МЕНЧ, в която се наблюдава само спин-асистирана поляризация под T_C^{FM} при така избраните параметри на моделната система, генерираното поле ще е 5 – 6 пъти по-малко в сравнение с генерираното от МФ наночастица, при която се наблюдава спонтанна поляризация (вж. фиг. 5 и фиг. 9). Това означава, че за МЕНЧ трябва да се използват такива съединения, при които освен спин-асистирана 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, като с нарастването на H_x E' намалява. Следователно ефективното генериране на локално електрично поле от МЕНЧ, която си взаимодейства с постоянно магнитно поле, зависи от ориентацията на последното по отношение на оста на най-лесно намагнитване на частицата (вж. фиг. 13). Този извод е много важен, защото пробата е съставена от много наночастици и въобще не е ясно как са ориентирани техните оси на най-лесно намагнитване по отношение на приложеното външно магнитно поле. В пробата се очаква да има разброс от стойности на генерираното локално електрично поле, като тази девиация може да достигне до 16 пъти, което означава намаляване на ефективността на магнетоелектропорацията.

3) Установена е нелинейна зависимост на МЕ-коэффициент α_{HE} от стойностите на приложеното външно магнитно поле. Максимизирането на α_{HE} става при крайна стойност H като:

а) при външно магнитно поле, приложено по оста на най-лесно намагнитване (z -оста), $\alpha_{HE,tot}$ и $\alpha_{HE,\Delta}$ (фиг. 14) имат положителен знак. H_z ще генерира електрично поле по посока на полето, генерирано от спонтанната поляризация, т.е. ще увеличи

чи ефекта на локалното електрично поле. МС-механизъм стабилизира фероелектричната фаза, водейки до нарастване на поляризацията на МЕНЧ, докато антисиметричният механизъм я дестабилизира и води до намаляване на поляризацията, свързана с магнитното подреждане.

б) при поле, приложено перпендикулярно на оста на най-лесно намагнитване, $\alpha_{HE,tot}$ и $\alpha_{HE,\Delta}$ (фиг. 16) 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 ще намали ефекта на локалното електрично поле. При тази конфигурация МС-механизъм дестабилизира фероелектричната фаза, водейки до намаляване на поляризацията на МЕНЧ, 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 (фиг. 19). Това означава, че имаме 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 забележителна. α_{HE} е чувствителен към размера като:

а) ако повърхнинният слой има нетен локален магнитен момент, то α_{HE} нараства с намаляване размера на МЕНЧ;

б) ако повърхнинният слой е „магнитно-мъртъв“ или обменните взаимодействия в обвивката намаляват по големина, то α_{HE} намалява с намаляване на размера на МЕНЧ.

б) МЕНЧ, в които освен спин-асистирана 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, благодарение на магнитен фазов преход във фрустрирани системи.

Числените резултати са сравнени с експериментални данни и е установено добро качествено съвпадение. Това е ясен критерий за адекватността на приложения теоретичен модел, направените приближения и пресмятания.

Благодарности

Авторите благодарят за подкрепата на ЦНИП на Университета по архитектура, строителство и геодезия за финансовата подкрепа (номер на договора БН 257/22).

ЛИТЕРАТУРА

1. A. Apostolov, I. Apostolova, Yu. Veselinova. Fizichni osnovi na magnetoelektroporatsiyata. Teoretichen model (chast I). // Godishnik UASG, 2022, **55** (4): 707 – 723.
2. K. Krishnan. IEEE Trans. Magn. **46**, 2523 (2010).
3. A. Ito, H. Honda, T. Kobayashi. Cancer Immunol. Immunother, **55**, 320 (2006).

4. C. L. Dennis, A. J. Jackson, J. A. Borchers, P. J. Hoopes, R. Strawbridge, A. R. Foreman, J. van Lierop, C. Grüetner, R. Ivkov. *Nanotechnology* **20**, 395103 (2009).
5. B. Thiesen, A. Jordan. *Int. J. Hyperthermia* **24**, 467 (2008).
6. W. Andra, C. G. d'Ambly, R. Hergt, I. Hilger, W. A. Kaiser. // *J. Magn. Magn. Mater.* **194**, 197 (1999).
7. A. S. Eggeman, S. A. Majetich, D. Farrel, Q. A. Pankhust. *IEEE Trans. Magn.* **43**, 2451 (2007).
8. Y. Tokunaga, S. Iguchi, T. Arima, Y. Tokura. *Phys. Rev. Lett.* **101**, 097205 (2008).
9. J. Mao, Yu Sui, X. Zhang, Y. Su, X. Wang, Zh. Liu, Yi Wang, R. Zhu, Y. Wang, W. Liu, J. Tang. *Appl. Phys. Lett.* **98**, 192510 (2011).
10. S. Mukherjee, A. Garg, R. Gupta. // *J. Phys.: Cond. Matter* **23**, 445403 (2011).
11. I. Sosnowska, T. Peterlin-Neumaier, E. Steichele. // *J. Phys.C: Solid State Phys.* **15**, 4835 (1982).
12. T. Yamaguchi. *J. Phys. Chem. Solid.* **35**, 479 (1974).
13. Y. Jin, X. Lu, J. Zhang, Y. Kan, H. Bo, F. Huang, T. Xu, Y. Du, S. Xiao, J. Zhu. *Sci. Rep.* **5**, 12237 (2015).
14. A. T. Apostolov, I. N. Apostolova, S. Trimper, J. M. Wesselinowa. *Physica Status Solidi B* **254**, 1600433 (2017).
15. M. Mochizuki, N. Furukawa. *Phys. Rev. B* **80**, 134416 (2009).
16. M. Mastusda, R. S. Fishman, T. Hong, C. H. Lee, T. Ushiyama, Y. Yanagisawa, Y. Tomioka, T. Ito. *Phys. Rev. Lett.* **109**, 067205 (2012).
17. A. Apostolov. *Multiferoizam v obemni obraztsi i nanostrukturi*. Avangard Prima, Sofia, ISBN 978-619-239-371-7 (2020).
18. Y. Yamamoto, H. Hori. *Rev. Adv. Mater. Sci.* **12**, 23 (2006).
19. J. M. Wesselinowa, I. Apostolova. // *J. Phys.: Condens. Matter* **19**, 216208 (2007).
20. B. Rajeswaran, D. I. Khomskii, A. Sundaresan, C. N. R. Rao. *Phys. Rev. B* **86**, 214409, (2012).
21. J. Park, S. -H. Lee, S. Lee, F. Gozzo, H. Kimura, Y. Noda, Y. J. Choi, V. Kiryukhin, S. -W. Cheong, Y. Jo, E. S. Choi, L. Balicas, G. S. Jeon, J. -G. Park. // *J. Phys. Soc. Jpn.* **80**, 114714 (2011).
22. M. Tokunaga, M. Kaki, T. Ito, S. Miyahara, A. Miyake, H. Kuwahara, N. Furukawa. *Nature Commun.* **6**, 5878 (2015).
23. M. Tokunaga, M. Azuma, Y. Shimakawa. // *J. Phys. Soc. Jpn.* **79**, 064713 (2010).
24. T. Kimura, T. Goto, H. Shintani, K. Ishizaka, T. Arima, Y. Tokura. *Nature* **426**, 55 (2003).
25. M. Lorenz, V. Lazenka, P. Schwinkendorf, F. Bern, M. Ziese, H. Modarresi, A. Volodin, M. Bael, K. Temst, A. Vantomme, M. Grundmann. // *Jour. Phys. D: Appl. Phys.* **47**, 135303 (2014).

26. G. Srinivasan, E. Rasmussen, J. Gallegos, R. Srinivasan, Yu. Bokhan, V. Laletin. *Phys. Rev. B* **64**, 214408 (2001).
27. N. Zhang, X. -M. Yin, M. Wang, T. Schneider, G. Srinivasan. *Chin. Phys. Lett.* **23**, 463 (2006).
28. O. Borfim, G. Gehring. *Adv. Phys.* **29**, 731 (1980).
29. R. Englman, H. Yatom. *Phys. Rev.* **188**, 803 (1969).
30. Y. Yao, W. Liu, Y. Chan, C. Leung, C. Mak. *Int. J. Appl. Ceram. Technol.* **8**, 1246 (2011).
31. L. Bras, D. Colson, A. Forget, N. Genand-Riondet, P. Bonville. *Phys. Rev. B* **80**, 134417 (2009).
32. A. Khomchenko, V. Shvartsman, P. Borisov, W. Kleemann, A. Kiselev, I. Bdikin, J. Vieira, A. Kholkin. // *J. Phys. D: Appl. Phys.* **57**, 045418 (2009).
33. V. Lazenka, G. Zhang, J. Vanacken, I. Makoed, A. Ravinski, V. Moshchalkov. // *Jour. Phys. D: Appl. Phys.* **45**, 125002 (2012).
34. M. Pal, D. Chakravorty. *Nanocrystalline magnetic alloys and ceramics (Sadhana)*. Vol. **28**, Part 1 & 2 (2003).
35. E. Verde, G. Landi, J. Gomes, M. Sousa, A. P. Bakuzis. // *J. Appl. Phys* **111**, 123902 (2012).
36. T. Woldu, B. Raneesh, M. Reddy, N. Kalarikkal. *RSC Adv.* **6**, 7886 (2016).
37. S. Kazan, F. A. Mikailzade, A. G. Sale, M. Maksutoglu, M. Acikgoz, R. I. Khaibullin, N. I. Khalitov, Ju. I. Gatiatova, V. F. Valeev. *Phys. Rev. B* **82**, 054402 (2010).
38. T. -L. Phan, P. Zhang, D. Grinting, S. C. Yu, N. X. Nghia, N. V. Dang, V. D. Lam. // *J. Appl. Phys.* **112**, 013909 (2012).
39. Z. Guo, L. Yang, H. Qiu, X. Zhan, J. Yin, L. Cao. *Mod. Phys. Lett. B* **26**, 1250056 (2012).
40. I. N. Apostolova, A. T. Apostolov, S. G. Bahoosh, J. M. Wesselinowa. // *Journal of Applied Physics.* **113**, 203904 (2013).
41. A. T. Apostolov, I. N. Apostolova, S. G. Bahoosh, S. Trimper, J. M. Wesselinowa. *Physica Status Solidi (b)* **252**, 1839 (2015).
42. R. V. K. Mangalam, M. Chakrabarti, D. Sanyal, A. Chakrabati, A. Sundaresan. // *J. Phys.: Condens. Matter* **21**, 445902 (2009).
43. S. Banerjee, A. Datta, A. Bhaumik, D. Chakravorty. // *J. Appl. Phys.* **110**, 064316 (2011).
44. Y. H. Lin, M. Ying, M. Li, X. Wang, C. W. Nan. *Appl. Phys. Lett.* **90**, 222110 (2007).
45. Y. C. Yang, C. F. Zhong, X. H. Wang, B. He, S. Q. Wei, F. Zeng, F. Pan. // *J. Appl. Phys.* **104**, 064102 (2008).
46. S. G. Bahoosh, A. T. Apostolov, I. N. Apostolova, S. Trimper, J. M. Wesselinowa. // *J. Magn. Magn. Mater.* **373**, 40 (2015).
47. H. Saeki, H. Tabata, T. Kawai. *Sol. State Commun.* **120**, 439 (2001).

48. P. Sharma, A. Gupta, K. V. Rao, F. J. Owens, R. Sharma, R. Ahuja, J. M. O. Guillen, B. Johansson, G. A. Gehring. *Nature Mater.* **2**, 673 (2003).
49. S. -J. Han, T. -H. Jang, Y. B. Kim, B. -G. Park, J. -H. Park, Y. H. Jeonga. *Appl. Phys. Lett.* **83**, 920 (2003).
50. K. Ueda, H. Tabata, T. Kawai. *Appl. Phys. Lett.* **79**, 988 (2001).
51. P. Radovanovic, D. Gamelin. *Phys. Rev. Lett.* **91**, 157202 (2003).
52. S. Geller. // *J. Chem. Phys.* **24**, 1236 (1956).
53. Sh. Ning, A. Kumar, K. Klyukn, E. Cho, J. Kim, T. Su, H. -S. Kim, J. LeBeau, B. Yildiz, C. Ross. *Nat. Commun.* **12**, 4298 (2021).
54. A. Apostolov, I. Apostolova, J. Wesselinowa. *Modern Physics Letters B* **29**, 1550251 (2015).
55. V. S. Bhadram, B. Rajeswaran, A. Sundaresan, C. Narayana. *Europhys. Lett.* **101**, 17008 (2013).
56. N. Dasari, P. Mandal, A. Sundaresan, N. Vidhyadhiraja. *Europhys. Lett.* **99**, 17008 (2012).
57. T. Parti, J. Ponnaiah, P. Kutty, A. Ghosh. *Ceram. Inter.* **42**, 13834 (2016).
58. Y. Li, Y. Ma, Zh. Wang, H. Liu, X. Wang, Y. Dong, W. Qian. // *Jour of Mater. Sci.: Mater. Elect.* **33**, 11318 (2022).
59. S. Singh, Al. Tovstolytkin, G. Lotey. *JMMM* **458**, 62 (2018).
60. H. Watanabe, M. Fukase. // *Jour Phys. Soc. Jpn*, **16**, 1181 (1961).
61. M. Vilet, D. Rudi, D. Colson, D. Ledeugle, A. Forget, P. Bonville, G. Dhahlenne, R. Saint-Martin, Gandre, F. Ott. *Mater. Res. Bull.* **47**, 2294 (2012).
62. 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).
63. I. Sergienko, E. Darotto. *Phys. Rev. B* **73**, 094434 (2006).
64. T. Kaplan, S. Mahanti. *Phys. Rev. B* **83**, 174432 (2011).
65. R. Fishman, J. Lee, S. Bordacs, I. Kezsmarki, U. Nagel, T. Room. *Phys. Rev. B* **92**, 094422 (2015).
66. R. Blinc, B. Zeks. *Soft Modes in Ferroelectrics and Antferroelectrics, Selected Topics in Solid State Physics. Vol. 13* (North-Holland, Amsterdam) (1974).

PHYSICAL ORIGIN OF MAGNETOELECTROPORATION. NUMERICAL CALCULATIONS AND DISCUSSION PART II

A. Apostolov¹, I. Apostolova², J. Wesselinowa³

Keywords: *magneto electroporation, magnetoelectric nanoparticles, magnetoelectric coefficient, Green's functions*

ABSTRACT

Based on the model presented in part I of this research [1], the polarization of the magnetoelectric nanoparticles, the local electric field generated by them and the magnetoelectric coefficient α_{HE} as a function of the external magnetic field, temperature, degree of doping and the size of the nanoparticle are numerically calculated. The obtained results are in good agreement with experimental data. Numerical simulations were performed for a model of a spherical, cuboctahedral, structurally heterogeneous magnetoelectric nanoparticle composed of a core and a shell. The calculations are made for non-interacting magnetoelectric nanoparticles with one and the same diameter ($d = 25$ nm). The obtained results are analyzed and explained from a physical point of view, taking into account the microscopic parameters of the system. For magnetoelectric nanoparticles with different structural formulas and different magnetoelectric interactions, the electric potential generated by them on the surface of the cell membrane and the magnetoelectric coefficient α_{HE} are calculated. Their applicability to the magneto electroporation method is evaluated.

¹ Angel Apostolov, Prof. Dr., Dept. "Physics", UACEG, 1 H. Smirnenki Blvd., Sofia 1046, e-mail: angelapos@abv.bg

² Iliana Apostolova, Assoc. Prof. Dr., Dept. "Mathematics, Physics and Informatics", Forestry University, 10 Kl. Ohridski Blvd., Sofia 1756, e-mail: inaapos@abv.bg

³ Julia Wesselinowa, Prof. M.Sc., Dept. "Solid State Physics", Sofia University, 5 James Boucher Blvd., Sofia 1164, e-mail: julia@phys.uni-sofia.bg