ГОДИШНИК НА УНИВЕРСИТЕТА ПО АРХИТЕКТУРА, СТРОИТЕЛСТВО И ГЕОДЕЗИЯ СОФИЯ

Том Volume 57 2024 Брой Issue 4

ANNUAL OF THE UNIVERSITY OF ARCHITECTURE, CIVIL ENGINEERING AND GEODESY SOFIA

Получена: 11.06.2024 г.
Приета: 13.07.2024 г.

ДОТИРАНЕ НА МУЛТИФЕРОИЧНИ ОБЕМНИ И НАНОРАЗМЕРНИ ОБЕКТИ. ТЕОРЕТИЧЕН МОДЕЛ (част I)

А. Апостолов[1], И. Апостолова[2], Ю. Веселинова[3]

Ключови думи: *мултифероизъм при стайни температури, дотиране, размерни ефекти, функции на Грийн*

РЕЗЮМЕ

Дотирането дава възможност де се манипулират в широки граници мултифероичните свойства на съединения и вещества с цел постигане на „*room-temperature multiferroism*“. На базата на дефинирани микроскопични хамилтониани, описващи магнитната и фероелектричната подсистеми и взаимодействието между тях, е изградена теоретична основа на дотирането на заместване. Въз основа на обстоен анализ на възможните следствия от степента на дотиране на съединения с магнитни и немагнитни йони с произволна валентност теоретично са анализирани промените във взаимодействията в магнитната, поляризационната системи и между тях. Благодарение на метода на функциите на Грийн са изведени в аналитичен вид изрази за поляризацията и намагнитеността, енергиите на спиновите, псевдоспиновите, електронните и решетъчните възбуждания, ширината на забранената зона и диелектричната функция извън рамките на метода на случайните фази. На базата на този модел (в част II на тази разработка) може да се изследват начините на дотиране, при които мултифероични свойства могат да се наблюдават при стайни температури.

[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. дфн, кат. „Физика на твърдото тяло“, Софийски университет, бул. „Джеймс Баучер“ № 5, 1164 София, e-mail: julia@phys.uni-sofia.bg

1. Въведение

През последното десетилетие учените в световен мащаб концентрират своя интерес и усилия към т.нар. мултифункционални материали, в които няколко физични характеристики могат да се използват едновременно за различни технически приложения. Ключовият въпрос в конструирането и разбирането на мултифункционалните материали е свързан с механизмите на взаимодействие между техните характеристики. Par excellence мултифероиците са такива материали, които притежават едновременно различни фероични подреждания: магнитно подреждане (феромагнетизъм, антиферомагнетизъм, феримагнетизъм или спирални структури), електрично подреждане (фероелектричество, антифероелектричество) и/или фероеластичност в една фаза [1 – 5]. Наблюдаваната в мултифероичните (МФ) материали връзка между електричните и магнитните диполи е забележителен ефект, представляващ интерес от фундаментална и приложна гледна точка.

Стремежът на съвременното материалознание е създаването на магнитни и МФ съединения, в които се наблюдава т.нар. „*room-temperature multiferroism*“, което разширява приложенията им в спинтрониката, оптоелектрониката и медицинската физика. Частици с размери до $25\,\mathrm{nm}$ и подходящи свойства намират приложение в иновативни методи за борба с рака чрез локално и прицелно загряване и доставка на лекарствени субстанции. Промяната на ширината на забранената зона променя фотокаталитичната активност от ултравиолетовата област във видимата и разширява използването на тези съединения в оптоелектрониката. Причина за тези драстични промени се явява комбинация от множество фактори: а) разлика в йонните радиуси на дотиращите елементи спрямо заместваните води до поява на локални напрежения на свиване и разтягане; б) поява на конкуриращи се магнитни взаимодействия; в) промяна на броя на най-близките съседи, в следствие на прекъсната транслационна инвариантност на повърхността; г) промяна в магнитокристалната анизотропия, дължаща се на повърхнинни и примесни ефекти; д) влияние на решетъчните контракции върху магнитните статични и динамични свойства на наночастиците (НЧ) (отчитане на спин-фононното взаимодействие) [6 – 11].

Теоретичното изследване на МФ свойства ще определи по какъв начин гореописаните ефекти променят силата на магнетоелектрични взаимодействия (МЕ), влияят на намагнитеността и поляризацията. Необходимо е да се изследва кои са промените на микроскопично ниво, причинени от дотиране и редуциране в размера, оказващи съществено влияние върху свойствата на мултифероиците. При този набор от „степени на свобода“ ние търсим решения, които да усилват МЕ взаимодействие и да водят до поява на „*room-temperature multiferroism*“.

Целта на настоящата статия е теоретично изследване на микроскопично ниво на влиянието на дотирането, повърхнинните и размерни ефекти върху свойствата на мултифероични и магнитни обемни материали и наночастици, за да се определят параметрите и условията за получаване на образци, в които се наблюдава мултифероизъм и магнетизъм при стайни температури.

2. Теоретичен модел и метод

Дефинираме микроскопични хамилтониани, описващи поведението на електричната, магнитната подсистеми и връзката между тях (МЕ взаимодействие) в тяхното многообразие и пълнота за МФ НЧ, при отчитане на повърхнинни, размерни

ефекти и дотиране на заместване (заменяне на йон от недотираната матрица с дотиращ йон).

Разглеждаме МФ съединения, в които при определена температура се наблюдава структурен фазов преход от центросиметричен към нецентросиметричен орторомбичен [12, 13] ($\beta - NaFeO_2$) или ромбоедричен [14] ($BiFeO_3$) кристал, при което възниква спонтанна поляризация P. При по-нататъшно понижаване на температурата се осъществява магнитен фазов преход в G-тип магнитна структура, с конкуриращи се симетрични обменни взаимодействия между първи и втори съсед. Липсата на център на инверсия води до поява на неколинеарни магнитни конфигурации и на антисиметрично обменно взаимодействие тип Дзяложински-Мория (ДМ), което е отговорно за наблюдаване на слаб феромагнетизъм (например в $YFeO_3$ [14]) или спирална структура (например в $BiFeO_3$ [15]). Вследствие от подреждането на магнитните моменти се появява спин-индуцирана поляризация. Това описание съответства на собствени мултифероици. Като цяло те имат слаба МЕ-връзка.

За пълнота ще отбележим, че несобствените МФ над температурата на магнитния фазов преход T_C^M не притежават спонтанна поляризация. При намаляване на температурата, заедно с магнитния фазов преход се наблюдава и структурен такъв, при който се нарушава инверсната симетрия и кристалът при T_C^M преминава от центросиметричен в нецентросиметричен. В тези вещества се наблюдава само спин-индуцирана поляризация. Те имат като правило силно МЕ взаимодействие, но ниски температури на фазовия преход в МФ състояние.

Магнитната подсистема се описва със следния модифициран Хайзенбергов хамилтониан:

$$\mathcal{H}_m = \sum_{ij} J_{1ij}\left(\vec{S}_i.\vec{S}_j\right) - \sum_{\langle il\rangle} J_{2il}\left(\vec{S}_i.\vec{S}_l\right) - \sum_{ij}\vec{D}_{ij}.\left(\vec{S}_i \times \vec{S}_j\right) - \sum_i K_i (S_i^z)^2 - \mu_B\, g \sum_i \vec{h}.\vec{S}_i, \quad (1)$$

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

Първият и вторият член в уравн. (1) задава изотропните супер-обменни взаимодействия J_{ij} в магнитната подсистема. МФ вещества обикновено са фрустрирани магнитни системи с конкуриращи се взаимодействия между първия и втория съсед, а в някои случаи и до третия, което е причина за поява на слаб феромагнетизъм или неколинеарни съизмерими и несъизмерими (спирални) магнитни подреждания [16, 17]. Тази неустойчивост в спиновата подсистема е причина за поява на магнитния фазов преход. Той е съпроводен и със структурен такъв, при което се появява макроскопична поляризация в системата. Третият член в уравн. (1) определя антисиметричното обменно взаимодействие тип ДМ, като $\vec{D}_{ij}$ е векторът на ДМ. Той определя интензивността на това взаимодействие и е отговорен за появата на слаб феромагнетизъм и спирални структури без понижаване на симетрията. Като стойност ДМ взаимодействието е много по-слабо от симетричните обменни взаимодействие. В условията на конкуриращи се изотропни супер-обменни взаимодействия J_{ij} ДМ взаимодействието оказва съществено влияние върху магнитното подреждане [18, 19]. Четвъртият член в уравн. (1) описва магнитокристалната анизотропия и определя z-оста като ос на най-лесно намагнитване, когато $K_i > 0$, или равнина на най-лесно намагнитване, когато $K_i < 0$. Последният член в уравн. (1) описва влиянието на външното магнитно поле $\vec{h}$.

При собствените мултифероици фероелектрично подреждане се наблюдава при температури T_C^E, значително по-високи в сравнение с тези на магнитния фазов преход, т.е. $T_C^E > T_C^M$. По отношение на кристалната решетка това са структурни фазови преходи от тип отместване [20] или тип порядък-безпорядък [21]. От теоретична гледна точка

поляризационните свойства, и в двата случая, могат да се опишат, чрез използване на псевдо-спиновия формализъм [22] и напречния модел на Изинг (НМИ) [23, 24]:

$$\mathcal{H}_e = -\Omega \sum_i B_i^x - \sum_{ij} J'_{ij} B_i^z B_j^z - \varepsilon \sum_i \vec{E}.\vec{B}_i, \tag{2}$$

където B_i^z и B_i^x са псевдо-спинови оператори, като B_i^x е операторът на тунелиране, а B_i^z е операторът на диполния момент по z-оста. z-компонентите на псевдо-спина между съседни решетъчни места си взаимодействат посредством параметъра на сдвояване J'_{ij}, който зависи от разстоянието между тях. Силата на взаимодействие между псевдо-спиновете се определя от решетъчните параметри, решетъчната симетрия и броя на най-близките съседи. Ω е честотата на тунелиране между двата минимума на двуямния потенциал. Flip-динамиката на НМИ се определя от оператора B_i^x, а вероятността за тунелен преход е от Ω. В подредената фаза средните стойности и на двата оператора са различни от нула, т.е. $\langle B_i^z \rangle \neq 0$ и $\langle B_i^x \rangle \neq 0$. За да опростим ситуацията, въвеждаме нова координатна система, завъртайки в равнината zx на ъгъл θ, така че в новата координатна система $\langle B_i^{x'} \rangle = 0$. Последното равенство е условието, от което се определя стойността на θ.

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

$$\mathcal{H}_{me} = -g_1 \sum_{klij} B_k^z B_l^z (\vec{S}_i.\vec{S}_j) - g_2 \sum_{kij} B_k^z \left(\vec{S}_i.\vec{S}_j\right), \tag{3}$$

където g_1 и g_2 са константи на квадратичното МЕ взаимодействие – характерно за собствените мултифероици [25] и на линейното МЕ взаимодействие – за несобствените [26], съответно.

Има множество експериментални данни, доказващи наличие на силно спин-фононно взаимодействие в МФ съединения [27 – 29]. Обменните изотропни магнитни взаимодействия и антисиметричните ДМ взаимодействия са чувствителни по отношение на разстоянието и ъгъла между взаимодействащите си спинове. Полярните отмествания модулират магнитните взаимодействия и влияят на системата, като се установява самосъгласувана връзка между спиновата и решетъчната подсистема. Тези отмествания влияят на вътрешно кристалното поле и посредством спин-орбиталното взаимодействие могат да променят големината на константата на магнитната анизотропия, както и посоката на оста на най-лесно намагнитване. От теоретична гледна точка, за да отчетем това влияние, развиваме в ред на Тейлър всички константи на взаимодействия [29].

Спин-фононното взаимодействие на микроскопично ниво се описва със следния хамилтониан:

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

където $F(i) = \frac{\bar{F}(i)}{(2\omega_{0i})^{1/2}}$ и $R(i,j) = \frac{\bar{R}(i,j)}{(2\omega_{0i})^{1/2}(2\omega_{0j})^{1/2}}$ са константите на сдвояване между фононните и спиновите възбуждания. Q_i и ω_{oi} са нормалната координата и непертурбираната честота на решетъчен мод, съответно. Вибрационната нормална

координата ще изразим с операторите на раждане a^+ и унищожение a: $Q_i = (2\omega_{0i})^{-1/2}(a_i + a_i^+)$.

Членът H_{ph} описва взаимодействието между фононите, т.е. анхармоничните фонон-фононни взаимодействия:

$$H_{ph} = \frac{1}{2!}\sum_i \omega_{oi} a_i a_i^+ + \frac{1}{3!}\sum_{ijr} B(i,j,r) Q_i\, Q_j Q_r + \frac{1}{4!}\sum_{ijrs} A(i,j,r,s) Q_i\, Q_j Q_r Q_s. \quad (5)$$

За пресмятаме на ширината на забранената зона E_g е необходимо да пресметнем разликата в енергията на свободните електрони ϵ на дъното на зоната на проводимост и на върха на валентната зона:

$$E_g = \epsilon^+\left(\vec{k} = 0\right) - \epsilon^-\left(\vec{k} = \vec{k}_\sigma\right). \quad (6)$$

Това определя необходимостта да се дефинират микроскопични хамилтониани, описващи поведението на електронната подсистема [25]:

$$H_{el} = \sum_{ij\sigma} t_{ij} c_{i\sigma}^+ c_{j\sigma} + \sum_{ijkl\sigma\sigma'} v_{ijkl} c_{i\sigma}^+ c_{i\sigma'}^+ c_{k\sigma} c_{l\sigma'}, \quad (7)$$

където 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, описващ вероятността на прескок на електрон от i-тия на j-тия съседен атом, без промяна на посоката на спина му. v_{ijkl} е кулоновото взаимодействие, като вторият член в уравн. (7) описва кооперативния характер на електронната корелация поради дългодействащия характер на електрон-електронното взаимодействие [36]. В силно колинеарни системи (каквито са МФ вещества) $t < \sum_{lm\sigma'} v_{ilm}\left[\bar{n}_{l\sigma'}\delta_{mj} - \bar{n}_{l\sigma'}\delta_{li}\delta_{\sigma\sigma'}\right]$ и отчитането на кулоновото взаимодействие е съществено важно за коректното определяне на ширината на забранената зона от уравн. (6).

Логично е да се предположи, че контракциите на решетката ще окажват съществено влияние върху електронните спектри в МФ. Тази особеност ще отчетем с включване в хамилтониана, характеризиращ електрон-фононното взаимодействие, описващо сдвояването на електронната и фононните системи [30]:

$$H_{el-ph} = i\sum_{ijk\sigma} A(i,j,k) c_{i\sigma}^+ c_{j\sigma}\,(a_k^+ - a_k) + h.c, \quad (8)$$

където $A(i,j,k) = A'(\omega_k/2V)^{1/2}$ е константата на електрон-фононното взаимодействие.

На практика ние негласно приемаме, че всичките електрони в кристала могат да бъдат разделени на локализирани, които са в частично запълнените $d(f)$-орбитали на примесните магнитни катиони, и колективизирани електрони, намиращи се обикновено в $s(p)$-състояние. Взаимодействието между d-локализираните и s-проводящите електрони води до „намагнитване“ на s-зоната, паралелно на момента на магнитния локализиран йон. Намагнитването на s-зоната се стреми да ориентира моментите на всички магнитни йони успоредно. Така благодарение на прескоци на електрони по магнитните спинове последните се подреждат феромагнитно. Това взаимодействие на микроскопично ниво се описва с т.нар. $s-d$ модел:

$$H_{m-el} = \sum_i I_i \vec{S}_i\, \vec{s}_i, \quad (9)$$

където I_i е константа на интра-атомното взаимодействие, $\vec{s}_i$ е спиновият оператор на проводящите електрони на i-тото място, който може да се изрази с Ферми-операторите както следва: $s_i^+ = c_{i\uparrow}^+ c_{i\downarrow}^-$; $s_i^z = c_{i\uparrow}^+ c_{i\uparrow}^- - c_{i\downarrow}^+ c_{i\downarrow}^-$. $\uparrow\downarrow$ определят ориентацията на спина на електрона.

В рамките на нашите разглеждания, използвайки $s-d$ сдвояването, ние може да оценим влиянието на магнитното подреждане и приложеното външно магнитно поле върху енергията на проводящите електрони. Това дава възможност чрез промяна на магнитните характеристики на средата да се манипулира ширината на забранената зона E_g.

Хамилтонианът, описващ магнитните, поляризационните, фононните и електронните свойства на МФ с отчитане на взаимното им влияние, има вида:

$$H = \mathcal{H}_m + \mathcal{H}_e + \mathcal{H}_{me} + H_{ph} + H_{m-ph} + H_{el} + H_{el-ph} + H_{m-el}. \quad (10)$$

При дотиране на МФ гореописаните хамилтониани трябва да се модифицират и да се добавят допълнителни членове, отчитащи ефектите на заместване на йони от основната кристална матрица на съединенията.

1. Експериментите потвърждават, че може да се синтезират МФ съединения, когато **немагнитна фероелектрична матрица се дотира с магнитни йони, които заместват немагнитни катиони**. В този случай се наблюдава мултифероизъм при стайни температури [31 – 35]. Тук имаме принципно два различни случая:

а) Валентността на примесния магнитен йон е равна на валентността на заместения катион от кристалната матрица:

В този случай хамилтонианът, описващ магнитните взаимодействия, ще се сведе до израза:

$$\mathcal{H}_m = -x\sum\nolimits_{ij} J_{ij}^d\left(\vec{S}_i^d.\vec{S}_j^d\right) - x\sum\nolimits_i K_i^d\left(S_i^{dz}\right)^2 - \mu_B\, g\sum\nolimits_i \vec{h}.\vec{S}_i^d, \quad (11)$$

където J_{ij}^d е суперобменното взаимодействие между магнитните моменти на дотираните йони $\vec{S}_i^d$, а x определя степента на дотиране.

За да се осъществи такова взаимодействие, е необходимо да се достигне определена критична граница на примесите (за различните съединения е различна). При ниски стойности на x наличието на нетен магнитен момент може да се свърже със $s-d$ взаимодействието, зададено с уравн. (9). В този случай посоченият хамилтониан трябва да се предефинира както следва:

$$H_{m-el} = x\sum\nolimits_i I_i\vec{S}_i^d\,\vec{s}_i. \quad (12)$$

Доколкото така получените мултифероици са собствени, това означава, че от симетрийни съображения МЕ взаимодействие трябва да е от вида $\sim P^2M^2$, където P и M за съответно поляризацията и намагнитеността на системата. На тази база хамилтонианът, който описва МЕ сдвояване между двата параметъра на подреждане, е:

$$\mathcal{H}_{me2} = -xg_1\sum\nolimits_{klij} B_k^z B_l^z\left(\vec{S}_i^d.\vec{S}_j^d\right). \quad (13)$$

За отчитане на спин-фононното взаимодействие, следвайки аналогията за примесните йони от уравн. (4), получаваме:

$$H_{m-ph} = -\frac{1}{2}\sum\nolimits_{ijk}\bar{F}^d(i,j,k)Q_iS_j^{dz}S_k^{dz} - \frac{1}{4}\sum\nolimits_{ijrs}\bar{R}^d(i,j,r,s)Q_iQ_jS_r^{dz}S_s^{dz} + h.c. \quad (14)$$

Въвеждаме следното означение: със суфикса „d” са означени всички оператори на примесни йони и всички взаимодействия между тях или между примесен йон и йон от кристалната матрица.

б) Валентността на примесния магнитен йон е различна от валентността на заместения катион от кристалната матрица:

Тогава, за да се запази зарядовата неутралност на кристала, се получават анионни (обикновено кислородни) ваканции. Наличието на тези ваканции води до промяна във валентностите на катионите от базовото съединение, т.е. това може да се изрази със следната зарядова реакция ($X^n + X^n \rightarrow X^{(n+1)} + X^{(n-1)}$). Тези катиони се превръщат в магнитни йони, които водят до поява на допълнителна намагнитеност. Анионните ваканции са отговорни за появата на смесена валентност в йоните на матрицата, което води до поява на нетен магнитен момент в немагнитни съединения, дори при дотиране с немагнитни йони.

Тогава хамилтонианът, описващ магнитното поведение на МФ, има вида:

$$\mathcal{H}_m = -x\sum_{ij} J_{ij}^{d-d}\left(\vec{S}_i^d.\vec{S}_j^d\right) - (1-x)\sum_{ij} J_{ij}^{X^{(n+1)}-X^{(n-1)}}\left(\vec{S}_i^{X^{(n+1)}}.\vec{S}_j^{X^{(n-1)}}\right) -$$

$$-\frac{(1-x)}{2}\sum_{ij} J_{ij}^{X^{(n\pm1)}-X^{(n\pm1)}}\left(\vec{S}_i^{X^{(n\pm1)}}.\vec{S}_j^{X^{(n\pm1)}}\right) - x\sum_{ij} J_{ij}^{d-X^{(n\pm1)}}\left(\vec{S}_i^d.\vec{S}_j^{dX^{(n\pm1)}}\right) -$$

$$-x\sum_i K_i^d\left(S_i^{dz}\right)^2 - \frac{(1-x)}{2}\sum_i K_i^{X^{(n\pm1)}}\left(S_i^{X^{(n\pm1)}z}\right)^2 - x\mu_B g\sum_i \vec{h}.\vec{S}_i^d - \frac{(1-x)}{2}\mu_B g\sum_i \vec{h}.\vec{S}_i^{X^{(n\pm1)}}. \quad (15)$$

В този случай взаимодействието между локализираните спинове и проводящите електрони на микроскопично ниво се описва със следния хамилтониан:

$$H_{m-el} = \frac{(1-x)}{2}\sum_i I_i^{X^{(n\pm1)}}\vec{S}_i^{X^{(n\pm1)}}\vec{s}_i + x\sum_i I_i^d\vec{S}_i^d\vec{s}_i. \quad (16)$$

Тук трябва да се отбележи, че прескоци на проводящи електрони ще се наблюдават по локализираните спинове $\vec{S}_i^{X^{(n\pm1)}}$ и $\vec{S}_i^d$, само ако те са взаимно колинеарни, т.е. са подредени феромагнитно. В противен случай преход от $\vec{S}_i^{X^{(n\pm1)}}$ към $\vec{S}_i^d$ и обратно ще е свързан с въртене на спина на проводящия електрон, което е енергетично неизгодно и би довело до значително намаляване на вероятността на интра-атомен преход, т.е. до силна локализация на проводящите електрони върху локализираните спинове.

2. Друг често срещан случай е, когато **катион замества в кристалната матрица на МФ вещество магнитен катион**. Тогава отново се обособяват два случая:

а) Заместващият йон има магнитен момент, различен от нула. Тогава частта от хамилтониана, която описва магнитното поведение на съединението, е:

$$\mathcal{H}_m = -(1-x)\sum_{ij} J_{1ij}\left(\vec{S}_i.\vec{S}_j\right) - (1-x)\sum_{\langle il\rangle} J_{2il}\left(\vec{S}_i.\vec{S}_l\right) - x\sum_{ij} J_{ij}^{d-d}\left(\vec{S}_i^d.\vec{S}_j^d\right) -$$
$$-x\sum_{ij} J_{ij}^{d-h}\left(\vec{S}_i^d.\vec{S}_j\right) - (1-x)\sum_i K_i(S_i^z)^2 - x\sum_i K_i^d\left(S_i^{dz}\right)^2 -$$
$$-\sum_i(1-x)\mu_B\, g\sum_i \vec{h}.\vec{S}_i - x\sum_i K_i^d\left(S_i^{dz}\right)^2. \quad (17)$$

За да се отчете влиянието на магнитното подреждане и степента на дотиране върху електронните свойства и ширината на забранената зона, $s-d$ взаимодействието в този случай има вида:

$$H_{m-el} = -(1-x)\sum_i I_i\vec{S}_i\,\vec{s}_i - x\sum_i I_i\vec{S}_i^d\,\vec{s}_i. \quad (18)$$

Тук важи дискусията, направена за уравн. (16). За пресмятания обикновено се взема членът, който осигурява прескок на електрона без промяна на посоката на спина му.

Аналогично за ME връзка имаме:

$$\mathcal{H}_{me} = -(1-x)g_1 \sum_{klij} B_k^z B_l^z (\vec{S}_i.\vec{S}_j) - (1-x)g_2 \sum_{kij} B_k^z \left(\vec{S}_i.\vec{S}_j\right) -$$

$$-xg_1^d \sum_{klij} B_k^z B_l^z \left(\vec{S}_i^d.\vec{S}_j\right) - xg_2^d \sum_{kij} B_k^z \left(\vec{S}_i^d.\vec{S}_j\right), \quad (19)$$

а спин-фононното взаимодействие придобива вида:

$$H_{m-ph} = \frac{1}{2}(1-x) \sum_{ijk} \bar{F}(i,j,k) Q_i S_j^z S_k^z - \frac{1}{4}(1-x) \sum_{ijrs} \bar{R}(i,j,r) Q_i Q_j S_r^z S_s^z -$$

$$-\frac{1}{2}x \sum_{ijk} \bar{F}^d(i,j,k) Q_i S_j^{dz} S_k^{dz} - \frac{1}{4}x \sum_{ijrs} \bar{R}^d(i,j,r) Q_i Q_j S_s^{dz}. \quad (20)$$

б) Заместващият йон няма магнитен момент. Тогава са в сила всички уравн. от (17) до (20) без членовете, съдържащи суфикса „d“.

3. Интерес представляват случаите, **при които магнитен йон замества немагнитен катион в магнитно съединение, което проявя МФ свойства**. Заместените немагнитни катиони обикновено са отговорни за формиране на електрични диполи, за които под определена температура се наблюдава спонтанна поляризация. Това е характерно за дотиране на заместване в $BiFeO_3$ на Bi-катиони с Sm редкоземни магнитни йони ($Bi_{1-x}Sm_xFeO_3$) [36]. В конкретния случай е в сила следното неравенство: $r(Bi^{3+}) > r(Sm^{3+})$, т.е. имаме напрежение на свиване. Както споменахме в увода, обменните взаимодействия са чувствителни към промяна на разстоянието между съседните псевдоспинове и това дотиране води до тяхното нарастване по абсолютна стойност. Доколкото дотиращият йон е магнитен, то през кислородните аниони ще се формира суперобменно магнитно взаимодействие между $Fe-Sm$ (J_{dik}^{Fe-Sm}). Тези сдвоявания посредством ME взаимодействия ренормират псевдо-спиновото взаимодействие J' и водят до промяна във фероелектричната фаза [37].

В този случай за описания на магнитните характеристики на дотиран образец по гореописания начин към уравн. (1) добавяме следните членове:

$$-x \sum_{ij} J_{ij}^d \left(\vec{S}_i^d.\vec{S}_j\right) - \frac{1}{2}\sum_i K_i^d \left(S_i^{dz}\right)^2 - \mu_B g \sum_i \vec{h}.\vec{S}_i^d. \quad (21)$$

Хамилтонианът, описващ фероелектричната система, модифицираме както следва:

$$\mathcal{H}_e = -\Omega \sum_i B_i^x - \sum_{ij}(1-x) J'_{ij} B_i^z B_j^z - \varepsilon \sum_i \vec{E}.\vec{B}_i, \quad (22)$$

където x е степента на дотиране с редкоземни йони.

ME взаимодействие записваме така:

$$\mathcal{H}_{me} = -g_1 \sum_{klij} B_k^z B_l^z (\vec{S}_i.\vec{S}_j) - g_2 \sum_{kij} B_k^z \left(\vec{S}_i.\vec{S}_j\right) -$$

$$-xg_1^d \sum_{klij} B_k^z B_l^z \left(\vec{S}_i^d.\vec{S}_j\right) - xg_2^d \sum_{kij} B_k^z \left(\vec{S}_i^d.\vec{S}_j\right). \quad (23)$$

За да се отчете влиянието на магнитното подреждане и степента на дотиране върху електронните свойства и ширината на забранената зона, $s-d$ взаимодействието в този случай има вида:

$$H_{m-el} = -\sum_i I_i \vec{S}_i \, \vec{s}_i - x \sum_i I_i^d \vec{S}_i^d \, \vec{s}_i. \quad (24)$$

4. Възможно най-комплицираното дотиране на заместване на МФ е, **когато заместващият катион е магнитен, но той замества както магнитни, така и немагнитни катиони в недотираната кристална матрица**. Ако с y означим степента на дотиране на МФ, с x степента на заместване на магнитнти йони, а x' на немагнитните, то е в сила $y = x + x'$. Пример за такова съединение е $Bi_2Fe_4O_9$, дотирано с Ti, Co, Ho [38 – 40].

Тогава частта от хамилтониана, която описва магнитното му поведение, е:

$$\mathcal{H}_m = -(1-x)\sum_{ij} J_{1ij}\left(\vec{S}_i.\vec{S}_j\right) - (1-x)\sum_{\langle il\rangle} J_{2il}\left(\vec{S}_i.\vec{S}_l\right) - y\sum_{ij} J_{ij}^{d-d}\left(\vec{S}_i^d.\vec{S}_j^d\right) -$$

$$-x\sum_{ij} J_{ij}^d\left(\vec{S}_i^d.\vec{S}_j\right) - (1-x)\sum_i K_i (S_i^z)^2 - y\sum_i K_i^d \left(S_i^{dz}\right)^2 -$$

$$-(1-x)\sum_i \mu_B \, g \sum_i \vec{h}.\vec{S}_i - y\sum_i \mu_B \, g \sum_i \vec{h}.\vec{S}_i^d. \quad (25)$$

Хамилтонианът, описващ фероелектричната система, модифицираме както следва:

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

За да се отчете влиянието на магнитното подреждане и степента на дотиране върху електронните свойства и ширината на забранената зона, $s-d$ взаимодействието в този случай има вида:

$$H_{m-el} = -(1-x)\sum_i I_i \vec{S}_i \, \vec{s}_i - y\sum_i I_i \vec{S}_i^d \, \vec{s}_i. \quad (27)$$

Тук важи дискусията, проведена за физичното значение на уравн. (16). За пресмятания обикновено се взема членът, който осигурява прескок на електрона без промяна на посоката на спина му.

Аналогично за МЕ връзка имаме:

$$\mathcal{H}_{me} = -(1-x)g_1\sum_{klij} B_k^z B_l^z\left(\vec{S}_i.\vec{S}_j\right) - (1-x)g_2\sum_{kij} B_k^z\left(\vec{S}_i.\vec{S}_j\right) -$$

$$-x(x')g_1^d\sum_{klij} B_k^z B_l^z\left(\vec{S}_i^d.\vec{S}_j\right) - x(x')g_2^d\sum_{kij} B_k^z\left(\vec{S}_i^d.\vec{S}_j\right), \quad (28)$$

като $x(x')$ означава по-малката стойност между x и x'.

Основната цел на нашето изследване са МФ НЧ с размери под 100 nm. Както посочихме по-горе, поради нарасналото отношение повърхност/обем е необходимо да се отчитат повърхнините и размерните ефекти, или казано накратко, да се вземе под внимание до какви промени води нарушената периодична инвариантност. Ако може да се „управлява и предсказва“ драстичната промяна на свойствата, следствие от размера, то тези ефекти ще може да се използват за манипулиране на свойствата в посока на практически интереси. В този случай основно се касае за достигане на стайна температура на МФ фазов преход, значителен нетен магнитен момент, високи стойности на поляризацията и промяна в ширината на забранената зона.

От микроскопична гледна точка това означава, че на повърхността на НЧ имаме: намаляване на броя на най-близките съседи, поява на некомпенсирани връзки, анионни ваканции, смесена валентност, нетен магнитен момент поради некомпенсирани спинове

при антиферомагнитно подреждане в обема. Това води до разлика в стойността на обменните магнитни взаимодействия J_s на повърхността в сравнение с обема J_b. Поради изменение на вътрешно кристалното поле на повърхността на НЧ се променя магнитокристалната анизотропия както по големина, така и по посока (обикновено на свободната повърхност тя нараства и е с един-два порядъка по-голяма в сравнение с обемната). Модифицираните константи на обменните взаимодействия водят и до изместване на температурата на магнитния фазов преход.

За описание на взаимодействията в обема се използват параметри за обемни образци и всички константи се означават с „b“, а на повърхността със „s“. Това позволява да се изследват и обяснят от микроскопична гледна точка зависимостта на намагнитеността, коерцитивността, поляризацията и температурите на фазовите преходи от размера при отчитане на повърхнините ефекти в МФ НЧ.

При теоретичните пресмятания вместо x, y, z компонентите на векторите $\vec{S}_i$, $\vec{B}_i$ въвеждаме следните оператори:

$$S_i^{\pm} = \frac{1}{\sqrt{2}}(S_i{}^x \pm iS_i{}^y);\ S_i{}^z = S_i{}^z;\ B_i^{\pm} = \frac{1}{\sqrt{2}}(B_i{}^x \pm iB_i{}^y);\ B_i{}^z = B_i{}^z. \tag{29}$$

За изследване на магнитната, псевдо-спиновата, фононната и електронната подсистема, дефинираме следната система ретардиращи функции на Грийн в енергетично представяне [41, 42]:

$$G_{ij}^{e} = \ll B_i^{+}; B_j^{-} \gg_E \text{ – псевдоспинова система;} \tag{30}$$

$$G_{ij}^{m} = \ll S_i^{\pm};\ S_j^{\pm} \gg_E \text{ – всички пермутации на } \pm \text{ – спинова подсистема;} \tag{31}$$

$$G_{ij\sigma}^{el} = \ll c_{i\sigma};\ c_{j\sigma}^{+} \gg_E \text{ – електронна подситема (свободни електрони);} \tag{32}$$

$$G_{ij}^{ph} = \ll a_i; a_j^{+} \gg_E \text{ – фононна подсистема.} \tag{33}$$

Използвайки уравнението за движение на функцията на Грийн:

$$EG_{ij}^{\alpha} = \left(\frac{i}{2\pi}\right)\langle [Y_i^{+};\ Y_j^{-}]\rangle + \langle\langle [Y_i^{+}; \mathcal{H}];\ Y_j^{-}\rangle\rangle, \tag{34}$$

където $\alpha = e, m, el, ph$, а $Y_i^{+} = B_i^{+};\ S_i^{+};\ c_{i\sigma}^{+}; a_i^{+}$ и $Y_j^{-} = B_i^{-};\ S_i^{-};\ c_{i\sigma};\ a_i$, получаваме:

1. За поляризацията на псевдо-спиновата система:

$$P = \frac{1}{N}\sum_i < B_i^z > = \frac{1}{2N}\sum_i \text{th}\left(\frac{E_i^e}{2k_BT}\right)\cos\theta_i, \tag{35}$$

където E_i^e е енергията на псевдо-спиновото възбуждане и се определя от полюса на функцията на Грийн в уравн. (30):

$$E_i^e = 2\Omega\sin\theta_i + \sum_j J_{ij}'^{eff} < B_j^z > \cos\theta_j\cos\theta_i, \tag{36}$$

като:

$$J_{ij}'^{eff} = \begin{cases} J_{ij}' & \text{за } T \geq T_C^{FM} \\ J_{ij}' + 2g_1\sum_{kl}(< S_k^- S_l^+ > + < S_l^z >< S_k^z >) & \text{за } T < T_C^{FM} \end{cases} \tag{37}$$

и

$$\sin\theta_i = \frac{\Omega}{\sum_j J_{ij}'^{eff} < B_j^z >}. \tag{38}$$

2. За намагнитеността получаваме:

$$M = \frac{1}{N}\sum_i < S_i^z >. \tag{39}$$

$< S_i^z >$ се пресмята от израза:

$$< S_i^z >= (S+0{,}5)\coth[(S+0{,}5)\beta\phi_i] - 0{,}5\coth[0{,}5\beta\phi_i], \tag{40}$$

където $\beta = k_B T$, $\phi_i = \frac{1}{N}\sum_j \phi_{ij}$. Аналитичният израз за ϕ_{ij} е даден в приложението.

3. За енергията на електронната подсистема от полюсите на електронната функция на Грийн (32) получаваме:

$$\epsilon_{ij\sigma} = t_{ij} + \sum_{lm\sigma'} v_{ilm}\left[\bar{n}_{l\sigma'}\delta_{mj} - \bar{n}_{m\sigma'}\delta_{ij}\delta_{\sigma\sigma'}\right] -$$
$$-\frac{\sigma}{2} I < S_i^z > \delta_{ij} + \sum_k A(i,j,k)\langle a_k^+ - a_k\rangle, \tag{41}$$

където: $\bar{n}_{i\sigma} = \langle c_{i\sigma}^+ c_{i\sigma}^-\rangle$ е корелационната функция на проводящите електрони.

4. От полюсите на функцията на Грийн (33) за енергията на фононните моди имаме:

$$\omega_{ij}^2 = \omega_0^2 + 2\omega_0\left[\frac{1}{N'}\sum_k A^2(i,j,k)\left(\frac{\bar{n}_{i\sigma}-\bar{n}_{j\sigma}}{\epsilon_{ik\sigma}-\epsilon_{jk\sigma}-\omega_0}\right) + \frac{1}{2N'}\sum_{sr} R(i,j,s,r) < S_r^z >< S_s^z > +\right.$$
$$\left. + \frac{1}{2N'}\sum_r A^{ph}(i,j,r)(2\bar{N}_r + 1) + B^{ph}(i,j)\langle Q_i\rangle\right], \tag{42}$$

където $\langle Q_i\rangle$ се задава с израза:

$$\langle Q_i\rangle = \frac{\frac{1}{2N'}\sum_{sr} F(i,s,r)<S_r^z><S_s^z> + \sum_j A(i,j)\langle\bar{n}_{j\sigma}\rangle\delta_{ij} - \frac{1}{N'}\sum_{rj} B^{ph}(i,j,r)<Q_r>\delta_{ji}}{\omega_{oi} + \frac{1}{2N'^2}\sum_{jsr} A^{ph}(i,j,r,s)(2\bar{N}_r+1)\delta_{js}\delta_{ji} - \frac{1}{4}\sum_{jrs}\bar{R}(i,j,r,s)<S_r^z><S_s^z>\delta_{ji}}. \tag{43}$$

За пресмятане на корелационните функции използваме спектралната теорема [42]:

1. Спинови корелационни функции:

$$< S_i^- S_j^+ >= \frac{1}{2\pi}\left[\Gamma_{ij}(E_{1ij}) + \Gamma_{ij}(E_{2ij})\right] < S_i^z > \delta_{ij};$$
$$< S_i^+ S_j^- >= -\frac{1}{2\pi}\left[\Lambda_{ij}(E_{1ij}) + \Lambda_{ij}(E_{2ij})\right] < S_i^z > \delta_{ij}, \tag{44}$$

където:

$$\Gamma_{ij}(\mathrm{E}) = \frac{(E+\alpha'-\alpha'')}{[2E-(E_{1ij}+E_{2ij})]} * (e^{\beta E} - 1)^{-1};$$

$$\Lambda_{ij}(\mathrm{E}) = \frac{(E-\alpha'-\alpha'')}{[2E-(E_{1ij}+E_{2ij})]} * (e^{\beta E} - 1)^{-1}.$$

$E_{1,2ij}$ е магнитната енергия между два локални спина на i и j места и се определя от полюсите на Грийновите функции (31):

$$E_{1,2ij} = \pm\sqrt{(\alpha')^2 - (\beta')^2}, \tag{45}$$

като α' и β' са дадени в приложението.

2. Фононна корелационна функция:

$$\bar{N}_i = \left[\exp\left(\frac{\omega_i}{k_B T}\right) - 1\right]^{-1}, \text{ като } \omega_i = \frac{1}{N}\sum_j \omega_{ij}. \quad (46)$$

3. Електронна корелационна функция:

$$n_{i\sigma} = \langle c_{i\sigma}^{+} c_{i\sigma}^{-} \rangle = \frac{1}{\exp(E_{i\sigma}/k_B T)+1}, \text{ като } E_{i\sigma} = \frac{1}{N}\sum_j \epsilon_{ij\sigma}. \quad (47)$$

3. Заключение

В настоящата статия са представени теоретичните основи на дотирането, на мултифероични обемни и наноразмерни обекти. Дефинирани са микроскопични хамилтониани, описващи магнитната, фероелектричната и фононната подсистема и взаимодействието между тях и е изградена теоретична основа за описание на процеси на дотиране на заместване с преходни метали (ТМ) и редки земи (RE) в НЧ както следва:

1) немагнитна фероелектрична матрица се дотира с магнитни йони, които заместват немагнитни катиони като: а) валентността на примесния магнитен йон е равна на валентността на заместения катион от кристалната матрица; или б) валентността на примесния магнитен йон е различна от валентността на заместения катион от кристалната матрица;
2) катион замества в кристалната матрица на МФ вещество магнитен катион като са обособени два случая: а) заместващият йон има магнитен момент, различен от нула; или б) заместващият йон няма магнитен момент;
3) магнитен йон замества немагнитен катион в магнитно съединение, което проявява МФ свойства като немагнитните катиони обикновено са отговорни за формиране на електрични диполи, за които под определена температура се наблюдава спонтанна поляризация;
4) заместващият катион е магнитен, но той замества както магнитни, така и немагнитни катиони в недотираната кристална матрица.

На базата на метода не функциите на Грийн теоретично са пресметнати и изведени в аналитичен вид изрази за поляризацията и намагнитеността, енергиите на спиновите, псевдоспиновите, електронните и решетъчните възбуждания, ширината на забранената зона и диелектричната функция извън рамките на метода на случайните фази.

Благодарности

Настоящата научноизследователска разработка по договор БН-271/2023 е подкрепена финансово от Центъра за научни изследвания и проектиране при УАСГ.

Приложение:

Пресметнатите функции на Грийн:

$$\ll S_i^{+};\ S_j^{-} \gg_E = -\frac{i}{\pi} * \frac{(E+\alpha')<S_i^z>\delta_{ij}}{(E+\alpha')(E-\alpha')+(\beta')^2}; \quad (П1)$$

$$\ll S_i^-;\ S_j^+ \gg_E = \frac{i}{\pi} * \frac{(E-\alpha')<S_i^z>\delta_{ij}}{(E+\alpha')(E-\alpha')+(\beta')^2}; \quad (П2)$$

$$\ll S_i^-;\ S_j^- \gg_E = \ll S_i^+;\ S_j^+ \gg_E = \frac{i}{\pi} * \frac{\beta'<S_i^z>\delta_{ij}}{(E+\alpha')(E-\alpha')+(\beta')^2}, \quad (П3)$$

където:

$$\alpha' = 2\sum_{l,} J_{il}^{eff} < S_l^z > \delta_{ij} + J_{ij}^{eff} < S_i^z > \delta_{ij} > \delta_{ij} + K_i < S_l^z > \delta_{ij}; \quad (П4)$$

$$\beta' = -\sum_{l,} J_{il}^{eff} < S_l^z > \delta_{ij}; \quad (П5)$$

$$\phi_{ij} = 2\sum_l J_{il}^{eff} < S_l^z > \delta_{ij} - J_{ij}^{eff} n_{ij}^{\pm} - J_{ij}^{eff} m_{ij}^{\mp} - J_{ij}^{eff} < S_i^z > \delta_{ij} + 2\sum_{l,} J_{il,} m_{lj}^{\pm} +$$
$$+2\sum_l J_{il}\, m_{lj}^{-+} + K_i\left(m_{lj}^{-+} - m_{lj}^{+-}\right) + < S_l^z > \delta_{ij}\ ) + I\rho\delta_{ij} + g\mu_B H^z, \quad (П6)$$

където:

$$m_{ij}^{+-} = \frac{<S_i^+ S_j^->}{2<S_i^z>\delta_{ij}};\ \ m_{ij}^{-+} = \frac{<S_i^- S_j^+>}{2<S_i^z>\delta_{ij}};\ \ \rho = \frac{1}{2}\sum_i < c_{i\uparrow}^+ c_{i\uparrow} - c_{i\downarrow}^+ c_{i\downarrow} > \sim \frac{1}{2}\sum_i (n_{i\uparrow} - n_{i\downarrow}), \quad (П7)$$

където J_{ij}^{eff} е ренормираното спин-спиново взаимодействие:

$$J_{ij} = J_{ij} + 2g_1 \sum_{kl} < B_k^z >< B_l^z > \cos\theta_k \cos\theta_l + g_2 \sum_k < B_k^z > \cos\theta_k -$$
$$- \frac{1}{2N'} \sum_k \bar{F}(i,j,k) < Q_k > - \frac{1}{4} \sum_{ijrs} \bar{R}(i,j,r,s) < Q_r > < Q_s >. \quad (П8)$$

ЛИТЕРАТУРА

1. *Eerenstein, W., Mathur, N., Scott, J.* Multiferroic and magnetoelectric materials. // Nature 2003, **442:** 759.

2. *Scott, J.* Multiferroic memories. // Nat. Mater., 2007, **6:** 256.

3. *Bibes, M., Barthélémy, A.* Towards a magnetoelectric memory. // Nat. Mater., 2008, **7:** 425.

4. *Martin, L., Chu, Y., Ramesh, R.* Advances in the growth and characterization of magnetic, ferroelectric, and multiferroic oxide thin films. // Mater. Sci. Eng., 2010, **68:** 89.

5. *Phan, T., Zhang, P., Grinting, D., Yu, S., Nghia, N., Dang, N., Lam, V.* Influences of annealing temperature on structural characterization and magnetic properties of Mn-doped $BaTiO_3$ ceramics. // J. Appl. Phys., 2012, **112:** 013909.

6. *Guo, Z., Yang, L., Qiu, H., Zhan, X., Yin, J., Cao, L.* Structural, magnetic and dielectric properties of Fe-doped $BaTiO_3$ solids. // Mod. Phys. Lett. B, 2012, **26:** 1250056.

7. *Yang, Y., Zhong, C., Wang, X., He, B., Wei, S., Zeng, F., Pan, F.* Magnetic properties of Er-doped ZnO films prepared by reactive magnetron sputtering. // J. Appl. Phys., 2008, **104:** 064102.

8. *Lin, Y., Ying, M., Li, M., Wang, X., Nan, C.* Room temperature multiferroic behavior of Cr-doped ZnO films. // Appl. Phys. Lett., 2007, **90:** 222110.

9. *Wei, M., Xia, Y., Feng, Y., Huang, S., Wu, H., Zhang, X, Xiao, G., Song, Y., Jiang, D., Deng, H.* Influence of nonmagnetic Ga ions on the magnetoelectric coupling in $CuFe_{1-x}Ga_xO_2$. // J. Phys. D Appl. Phys., 2018, **51:** 265001.

10. *Dodge, K., Chess, J., Eixenberger, J., Alanko, G., Hanna, C., Punnoose, A.* Oxygen vacancy-mediated enhanced ferromagnetism in undoped and Fe-doped TiO_2 nanoribbons. // J. Appl. Phys., 2013, **113**, 17B504.

11. *Apostolov, A., Apostolova, I., Trimper, S., Wesselinowa, J.* Room temperature ferromagnetism in pure and ion-doped SnO_2 nanoparticles. // Mod. Phys. Lett. B, 2017, **31:** 1750351 (2017).

12. *Mao, J., Sui, Yu., Zhang, X., Su, Y., Wang, X., Liu, Zh., Wang, Yi., Zhu, R., Wang, Y., Liu, W., Tang, J.* Temperature- and magnetic-field-induced magnetization reversal in perovskite $YFe_{0.5}Cr_{0.5}O_3$. // Appl. Phys. Lett., 2011, **98:** 192510.

13. *Mukherjee, S., Garg, A., Gupta, R.* Probing magnetoelastic coupling and structural changes in magnetoelectric gallium ferrite. // J. Phys.: Cond. Matter, 2011, **23:** 445403.

14. *Sosnowska, I., Peterlin-Neumaier, T., Steichele, E.* Spiral magnetic ordering in bismuth ferrite. // J. Phys.C: Solid State Phys., 1982, **15:** 4835.

15. *Yamaguchi, T.* Theory of spin reorientation in rare-earth orthochromites and orthoferrites. // J. Phys. Chem. Solid., 1974, **35:** 479.

16. *Kang, J., Han, S., Park, J., Wi, S., Lee, S., Kim, G., Song, H., Shin, H., Jo, W., Min, B.* Photoemission and x-ray absorption of the electronic structure of multiferroic $RMnO_3$ (R = Y, Er). // Phys. Rev. B, 2005 **71:** 092405.

17. *Betouras, J., Giovannetti, G., Van den Prink, J.* Multiferroicity Induced by Dislocated Spin-Density Waves. **//** Phys. Rev. Lett., 2007, **98:** 257602.

18. *Cheong, S., Thompson, J., Fisk, J.* Metamagnetism in La_2CuO_4. // Phys. Rev. B, 1989, **39:** 4395.

19. *Kadomtseva, A., Zvezdin, A., Popov, Yu., Pyatakov, A., Vorob'ev G.* // Flexomagnetoelectric interaction in multiferroics. JETP Lett., 2004, **79:** 571.

20. *Apostolova, I., Apostolov, A., Bahoosh, S., Wesselinowa, J.* Origin of ferromagnetism in transition metal doped $BaTiO_3$. // Journal of Applied Physics., 2013, **113:** 203904.

21. *Lines, M., Glass, A.* Principles and Applications of Ferroelectrics and Related Materials. Clarendon Press, Oxford, 2004, ISBN: 9780198507789.

22. *Cochran, W.* Crystal stability and the theory of ferroelectricity. // Adv. Phys., 1960, **9:** 387.

23. *Apostolova, I, Apostolov, A., Bahoosh, S., Wesselinowa, J.* Enhancement of the magnetoelectric effect in transition metal doped $BaTiO_3$ nanoparticles. // Phys. Stat. Sol. (b), 2015, **252**: 1839.

24. *Pirc, R., Blinc, R.* Off-center Ti model of barium titanate. // Phys. Rev. B, 2004, **70:** 134107.

25. *Bahoosh, S., Apostolov, A., Apostolova, I., Trimper, S., Wesselinowa, J.* Theoretical study of the multiferroic properties in M-doped (M = Co, Cr, Mg) ZnO thin films. // J. Magn. Magn. Mater., 2015, **373:** 40.

26. *Fang, C, Datta, T., Hu, J.* Magnetoelectric coupling in the multiferroic compound $LiCu_2O_2$. // Phys. Rev. B, 2009, **79:** 014107.

27. *Iliev, M., Guo, H., Gupta, A.* Raman spectroscopy evidence of strong spin-phonon coupling in epitaxial thin films of the double perovskite La_2NiMnO_6. // Appl. Phys. Lett., 2007, **90:** 151914.

28. *Cruz, C., Lorenz, B., Gospodinov, M., Chu, C.* Restoration of ferroelectricity by pressure in multiferroic $HoMn_2O_5$. // J. Magn. Magn. Mater., 2007, **310:** 1185.

29. *Apostolov, A., Apostolova, I., Wesselinowa, J.* Microscopic approach to the magnetoelectric coupling in $RCrO_3$. // Modern Physics Letters B, 2015, **29:** 1550251.

30. *Wesselinowa, J., Apostolov, A.* Theory of the phonon properties of pure and ion-doped ZnO nanoparticles. // J. Appl. Phys., 2010, **108:** 044316.

31. *Tokunaga, Y., Iguchi, S., Arima, T., Tokura, Y.* Magnetic-Field-Induced Ferroelectric State in $DyFeO_3$. // Phys. Rev. Lett., 2008, **101:** 097205.

32. *Kazan, S., Mikailzade, F., Sale, A., Maksutoglu, M., Acikgoz, M., Khaibullin, R., Khalitov, N., Gatiiatova, Ju., Valeev, F.* Magnetic properties of Co-implanted $BaTiO_3$ perovskite crystal. // Phys. Rev. B, 2010, **82:** 054402.

33. *Wei, M., Xia, Y., Feng, Y., Huang, S., Wu, H., Zhang, X., Xiao, G., Song, Y., Jiang, D., Deng, H.* Influence of nonmagnetic Ga ions on the magnetoelectric coupling in $CuFe_{1-x}Ga_xO_2$. // J. Phys. D: Appl. Phys., 2018, **51:** 265001.

34. *Xiao, G., Xia, Z., Wei, M., Huang, S., Shi, L., Zhang, X., Wu, H., Yang, F., Song, Y., Ouyang, Z.* Modulation of Jahn-Teller effect on magnetization and spontaneous electric polarization of $CuFeO_2$. // J. Magn. Magn Mater., 2018, **449:** 214.

35. *Yang, Y., Zhong, C., Wang, H., He, B., Wei, S., Zeng, F., Pan, F.* Room temperature multiferroic behavior of Cr-doped ZnO films. // J. Appl. Phys., 2008 **104:** 064102.

36. *Xu, X., Guoqiangn, T., Huijun, R., Ao, X.* Structural, electric and multiferroic properties of Sm-doped $BiFeO_3$ thin films prepared by the sol-gelprocess. // Ceram. Int., 2013, **39:** 6223.

37. *Apostolov, A., Apostolova, I., Trimper, S., Wesselinowa, J.* Antiferroelectricity and weak ferromagnetism in rare earth doped multiferroic $BiFeO_3$. // Solid State Communications, 2019, **300:** 113692.

38. *Wang, G., Nie, Sh., Sun, J., Wang, S., Deng, Q.* Effects of Zr^{4+} doping on structure, magnetic and optical properties of $Bi_2Fe_4O_9$ powders. // J. Mater. Sci.: Mater. Electron., 2016, **27:** 9417.

39. *Dutta, D., Sudakar, C., Mocherla, P., Mandal, B., Jayakumar, O., Tyagi, A.* Enhanced magnetic and ferroelectric properties in scandium doped nano $Bi_2Fe_4O_9$. // Mater. Chem. Phys., 2012, **135:** 998.

40. *Dutta, D., Tyagi, A.* Enhanced multiferroic properties in scandium doped $Bi_2Fe_4O_9$. // AIP Conf. Proc., 2013, **1512:** 182.

41. *Tserkovnikov, Yu.* Decoupling of chains of equations for two-time Green's functions. // Theor. Math. Phys., 1971, **7:** 250.

42. *Tyablikov, S.* Methods in the Quantum Theory of Magnetism, Plenum Press, New York, 1967, ISBN978-1-4899-7091-6.

DOPING OF MULTIFERROIC BULK AND NANOSIZED OBJECTS. THEORETICAL MODEL (PART I)

A. Apostolov[1], I. Apostolova[2], J. Wesselinova[3]

Keywords: *room temperature multiferroism, doping, size effects, Green's functions*

ABSTRACT

Doping provides the opportunity to manipulate extensively the multiferroic properties of compounds and substances with the aim of achieving "room-temperature multiferroism". A theoretical foundation for substitutional doping has been constructed based on defined microscopic Hamiltonians describing the magnetic and ferroelectric subsystems and their interactions. Through a comprehensive analysis of the potential consequences of doping compounds with magnetic and non-magnetic ions of arbitrary valency, theoretical investigations have been conducted on changes in interactions within the magnetic and polarization systems and between them. Using the Green's function method, analytical expressions for polarization and magnetization, energies of spin, pseudo-spin, electronic, and lattice excitations, bandgap width, and dielectric function beyond the framework of the random phase approximation have been derived. Based on this model (in Part II of this development), approaches to doping can be elucidated, allowing the observation of multiferroic properties at room temperature.

[1] Angel Apostolov, Prof. Dr., Dept. “Physics”, UACEG, 1 H. Smirnenski 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. DSc., Dept. “Solid State Physics”, Sofia University, 5 James Boucher Blvd., Sofia 1164, e-mail: julia@phys.uni-sofia.bg