



Получена: 11.06.2024 г.

Приета: 13.07.2024 г.

ДОТИРАНЕ НА МУЛТИФЕРОИЧНИ ОБЕМНИ И НАНОРАЗМЕРНИ ОБЕКТИ. ЧИСЛЕНИ ПРЕСМЯТАНИЯ И ДИСКУСИЯ (част II)

А. Апостолов¹, И. Апостолова², Ю. Веселинова³

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

РЕЗЮМЕ

На базата на изградения модел в част I на това изследване [1] числено са пресметнати мултифероичните характеристики на дотирани съединения с преходни метали и редки земи. Получените резултати са в добро съвпадение с експерименталните изследвания. Влиянието на примесите, размерите и формата е отчетено посредством промяната на константите на взаимодействие във всяка подсистема и между тях. При разглеждане на ефектите на дотиране използваме т.нар. приближение на кохерентния потенциал като работим в концентрационни интервали на примесите, при които не се надхвърля границата на разтворимост за твърди разтвори. За отчитане на размерни ефекти използваме моделни мултифероични сферични наночастици, които са хомогенни по състав, но хетерогенни по структура. Те имат ядро с микроскопични параметри като на обемни образци и обвивка (повърхност), която е с променени параметри и взаимодействия. Създадена е методика за определяне на необходимите константи на взаимодействия за числените пресмятания. Получените резултати са анализирани и обяснени от физична гледна точка, с отчитане на микроскопичните особености на системата.

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

1. Въведение

Стремежът на съвременното материалознание е създаването на мултифероични (МФ) съединения, в които се наблюдава т.нар. „Room-temperature multiferroism“, което ще разшири неимоверно приложението им в спинтрониката и медицинската физика.

Концептуално това може да се постигне с дотиране с магнитни примеси на фероелектрични съединения. Например множество експериментални работи доказват реализиране на феромагнитно подреждане във фероелектричен обемен материал на BaTiO_3 дотиран с Co [2], Mn [3] и Fe [4]. Това дотиране на заместване довежда едновременно до съществуването на магнитно подреждане и поляризация при стаини температури. При увеличаване на степента на дотиране намагнитеността и температурата на магнитния фазов преход нараства, докато поляризацията и температурата на фероелектричния фазов преход намаляват. Съществува критична стойност на концентрацията на дотиращия елемент, при което поляризацията изчезва, т.е. феромагнетизмът дестабилизира фероелектричната фаза [4].

Окисите на преходни метали със структурна формула ABO_2 са фрустрирани магнитни съединения с антиферомагнитно взаимодействие между първите съседи в слоевете и между слоевете на хексагонална слоиста структура. Типичен представител на тези окиси е съединението CuFeO_2 . Изследванията показват, че в магнитно подредената фаза възниква поляризация при дотиране с Al [5], Ga [6], Ni [7] и Co [8]. С нарастване на степента на дотиране поляризацията нараства. Доказано е, че при дотиране се наблюдава преход от колинеарна съизмерима магнитна структура към неколинеарна съизмерима спирала. Нарушава се центросиметричността на кристалната структура, при което възниква спонтанна поляризация.

Друга възможност за постигане на мултифероизъм при стаини температури се явява промяната в размерността на системата, т.е. тънки филми или наночастици. Това е свързано с факта, че наличието на повърхност и прекъсната трансляционна инвариантност водят до драстични промени във физичните свойства на нискоразмерните обекти. Например, температурата на Неел в антиферомагнитни наночастици на Cr_2O_3 , NiO, CuO и CoO [9 – 12] намалява с намаляване на размера на наночастиците, докато за MnO [13] нараства в сравнение с обемните образци. В мултифероичната наночастица от BaTiO_3 , дотирана с Fe експериментално, е установено, че намагнитеността и температурата на магнитния фазов преход са по-големи от тези в обемните образци, докато спонтанната поляризация и температурата на фероелектричния фазов преход са по-малки [14].

Ситуацията се усложнява от факта, че при дотиране на едни и същи съединения с преходни метали или редки земи експериментално наблюдаваната зависимост на намагнитеността от концентрацията на примеси е коренно различна. За съединения CeO_2 , TiO_2 и SnO_2 при дотиране с преходни метали намагнитеността нараства с нарастване на концентрацията на примесите, минава през максимум, след което бавно намалява [15 – 17]. При дотиране на тези съединения с редки земи намагнитеността намалява с нарастване на концентрацията на примесите [18, 19]. Експерименталните резултати са доста противоречиви, защото се наблюдават и обратни на гореописаните зависимости. Прегледът на достъпната ни литература показва, че причина за тази нееднозначност са различните методи за израстване на кристали и наночастици и различните методи на дотиране.

Целта на настоящата статия е да представим числени пресмятания в рамките на представения теоретичен модел в част I, като се изследва влиянието на степента на дотиране и размера върху мултифероичните характеристики на съединения. Резултатите

ще бъдат дискутирани с цел да се създаде физична картина на процесите, протичащи на микроскопично ниво и да се предскажат условията при които може да се наблюдават МФ свойства при стаини температури.

2. Числени пресмятания и дискусия

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

При НЧ основна роля играят т.нар. размерни (size) и повърхнинни ефекти (surface ефекти). При наночастица (НЧ) отношението повърхност/обем S_{sur}/V_{bulk} се увеличава и влиянието на повърхността става значително. Установяват се драстични промени в свойствата с намаляване на размера на НЧ. Както бе отбелязано по-горе повърхнинните и размерните ефекти са свързани с прекъсване на периодичната инвариантност, което е причина за поява на некомпенсирани връзки, на ваканции и процеси на оксидация, до намаляване на броя на най-близките съседи. В случая на МФ НЧ частици това може да доведе до: а) поява на „магнитно-мъртъв“ слой на повърхността; б) поява на анионни ваканции, което води до повърхнинен магнитен момент и намагнитеност при НЧ, чиито обемни образци са немагнитни; в) значителни промени в магнитното, фероелектричното подреждане; г) промени в спин-орбиталното взаимодействие поради изменение в симетрията и големината на вътрешно-кристалното поле, което води до промяна на стойността и посоката на магнитокристалната анизотропия.

В нашия модел влиянието на примесите, размерите и формата свеждаме до промяна на константите на взаимодействие във всяка подсистема и между тях, като приемаме, че промени в типа на кристалната решетка няма. При конкретно приложение на модела, там където експериментът показва пренебрежимо слабо влияние на определена подсистема върху останалите, тя ще бъде изключена от пресмятията.

При разглеждане на ефектите на дотиране използваме т.нар. приближение на кохерентен потенциал. (това означава, че приемаме равномерно разпределение на примесите в МФ наночастица). Следващото приближение е да въведем за всяко кристалографско място каква е вероятността да има примесен йон или йон на базовото съединение, като тази вероятност се обвърже със степента на дотиране. Това би подобрило приближението, но няма да внесе принципино ново поведение и промяна във физичната картина.

Ще работим в такива концентрационни интервали на примесите, при което не се надхвърля границата на „разтворимост“ (става дума за твърди разтвори). Над тази граница се образуват вторични фази от дотиращите йони, които правят процеса неуправляем и неприменим за изграждане на елементи за приборостроенето.

За отчитане на размера са използвани моделни сферични МФ НЧ, които са хомогенни по състав, но хетерогенни по структура. Те имат ядро с микроскопични параметри като на обемни образци и обвивка (повърхност), която е с променени параметри и взаимодействия. В теоретичните модели обменните взаимодействия (спинови и псевдо-спинови), константите на магнитна анизотропия, спин-фононото и електрон-фононото, електрон-електронното и кулоново взаимодействие са различни (по-големи или по-малки) в сравнение с тези в обема на НЧ. Горепосаните ефекти не могат да бъдат оценени поотделно. Затова, на базата на експериментални данни за статичните свойства на МФ НЧ, се определят различни микроскопични параметри на повърхността в сравнение с обема. 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 повърхнинните ефекти в МФ НЧ.

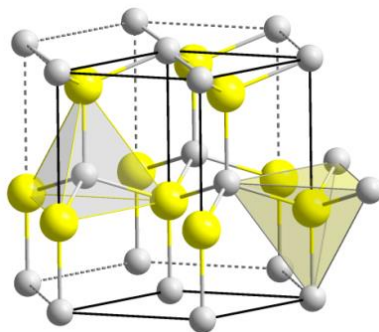
2.1. Мултифероизъм при стайна температура в дотирани НЧ на ZnS

Дотираните магнитни полупроводници (ДМП) са вещества, които се получават при легиране на немагнитни полупроводници с преходни метали (Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni и Cu). Повечето от тях имат ниска температура на магнитния фазов преход, което значително ограничава тяхното практическо приложение. През 2000 година Dietl et al. [20] теоретично предсказват, че T_C^M в ДМП може да достигне до и над стайна температура в широкозонни полупроводници като ZnS. Sato et al. [21] показват, че в дотиран ZnS с йони на преходни метали, като Cr, Fe, Co, Cr, Mn и Ni, се наблюдава феромагнитно подреждане при стайна температура. Цинковият сулфид ZnS, който е широкозонен полупроводник ($E_g = 3,68$ eV), е обект на технологичен интерес с огромен брой потенциални приложения като: диоди, излъчващи синя или ултравиолетова светлина, химични и биологични сензори, устройства за генериране и детекция на повърхнинни акустични вълни, памети с повече от две състояния, газ сензори и др. НЧ от ZnS привличат напоследък вниманието, тъй като механичните, оптичните и вибрационните им свойства могат да бъдат модифицирани чрез намаляване на размера, промяна на формата и повърхностните свойства и проява на МФ свойства. Множество изследвания показват, че при дотиране на ZnS с йони на преходни метали (TM) ширината на забранената зона нараства [22], докато при дотиране с редки земи (RE) намалява [23, 24]. Тези резултати обаче при други изследвания показват обратна тенденция [25, 26]. При дотиране в зависимост от дотиращия йон се наблюдава максимум в намагнитеността при различни концентрации на заместващите катиони [27, 28].

ZnS има хексагонална (wurtzite-вурцитна) структура с пространствена група на симетрия $P6_3mc$, която няма център на симетрия (фиг. 1). В резултат на това, материалът има фероелектрично поведение, т.е. под определена температура (много над стайната) се наблюдава спонтанна поляризация.

При дотиране с йони на преходни метали и редки земи ZnS се превръща в магнитен полупроводник, като под определена температура се наблюдава магнитно подредено състояние. Поради разликата в йонните радиуси на Zn^{2+} и дотиращите йони,

дължината на $Zn - S$ връзката се променя и има изкривяване на решетката, което води до зависимост на големината на поляризацията от степента на дотиране с ТМ и RE.



Фиг. 1. Кристална структура на ZnS (вурцитна): Zn – жълти сфери, O – бели

От теоретична гледна точка става въпрос за неподреден магнитен полупроводник. Взаимодействието между $d(f)$ -локализираните и s -проводящите електрони води до „намагнитване“ на s -зоната, паралелно на момента на магнитния примесен йон. Намагнитването на s -зоната се стреми да ориентира моментите на всички примесни магнитни йони успоредно, при което НЧ се намагнитва.

На базата на горното описание възникването на феромагнитно подреждане ще опишем посредством разширен $s - d$ модел, с отчитане на възможност за прескоци на електрони по магнитните спинове без промяна на посоката на спина на електрона (уравн. (9) част I). Зоната на проводимост дефинираме чрез въвеждане на вероятността за преход (хопинг интеграла) за проводящ електрон от йон на йон в представяне на вторичното квантуване, при отчитане на Кулоновото взаимодействие между тях (уравн. (7) част I). Антиферомагнитното суперобменно взаимодействие между магнитните йони ще опишем с Хайзенбергов хамилтониан, отчитащ само изотропните обменни взаимодействия до най-близки съседни, с включен към него член за еднйонната анизотропия (уравн. (1) част I). На базата на този хамилтониан качествено зависимостта на намагнитването от концентрацията на магнитните примеси може да се представи както следва: При ниски нива на дотиране магнитното подреждане се дължи на взаимодействието на локализираните спинове с проводящите електрони, което води до феромагнитно подреждане и появата на нетен магнитен момент. С нарастване на концентрацията на примесите x се засилва феромагнитната корелация между магнитните йони и това довежда до нарастване на намагнитеността. С увеличаване на x разстоянието между примесите става такова, че посредством кислородните аниони се осъществява суперобменно взаимодействие, което има антиферомагнитен характер и влиза в конкуренция с феромагнитното $s - d(f)$ взаимодействие. Това ще доведе до намаляване на намагнитеността с по-нататъшното увеличаване на магнитните примеси. Благодарение на тази конкуренция се наблюдава пик в зависимостта на намагнитването от степента на дотиране. Тук предполагаме силна зависимост на обменните константи на $s - d$ взаимодействието $I = I(x)$ и суперобменното взаимодействие $J = J(x)$ от концентрацията на примесните йони x .

За описание на поляризационните свойства на кристала използваме напречен Изингов модел в псевдо-спиново представяне (уравн. (2) част I). Промяната на поляризацията е свързана със структурна деформация, дължаща се на различните йонни размери на примесните атоми, спрямо основните. Примесните атоми заемат нови

позиции спрямо равновесните положения на Zn-йони, понижават симетрията и формират електрични диполи, което от теоретична гледна точка е свързано с промяна на стойността на псевдоспин обменното взаимодействие.

Доколкото появата на фероелектричество не е опосредствана от магнитното подреждане, МЕ взаимодействие в дотирания ZnS е квадратично по отношение на двата параметъра на подреждане на поляризацията и намагнитеността, т.е. от микроскопична гледна точка то ще се опише с първия член на уравн. (3) част I.

Тъй като поляризацията и намагнитеността се наблюдават при стаини температури, то за коректност на получените резултати е необходимо да се отчете връзката между спиновата подсистема и контракциите на решетката, т.е. спин-фононното взаимодействие (уравн. (4) част I).

Това, че е наблюдавано експериментално нарастване на намагнитеността с намаляване на размера на НЧ, означава, че в рамките на нашия модел ще смятаме, че константите на взаимодействие, отговорни за магнитното поведение при повърхността, са по-големи в сравнение с обема на НЧ $J_s > J_b$, $I_s > I_b$ и $K_s > K_b$.

Така хамилтонианът, описващ свойствата на дотирания с йони на преходни метали и редки земи ZnS, има вида:

$$\mathcal{H} = - \sum_{ij} J_{ij}(\vec{S}_i \cdot \vec{S}_j) - \sum_i K_i (S_i^z)^2 - \mu_B g \sum_i \vec{h} \cdot \vec{S}_i - g_1 \sum_{klj} B_k^z B_l^z (\vec{S}_i \cdot \vec{S}_j) + \\ + \mathcal{H}_e + H_{m-ph} + H_{el} + H_{m-el}. \quad (1)$$

На базата на изградения от нас модел първо сме изследвали и анализирали зависимостта на спонтанната намагнитеност M_s , температурата на магнитния фазов преход T_C^M от концентрацията на примесните йони.

За определяне на стойностите на константите на взаимодействие от съществено значение е да създадем методика, за определяне на зависимостта на константите на магнитните, псевдоспиновите и МЕ взаимодействия от концентрацията. Етапите за тяхното определяне са следните:

1. За ZnS:Co и за ZnS:Fe от експериментални криви снемаме зависимостта на $M_{exp}(\mu_B/Co)$ от x [27], за ZnS:Fe – снемаме зависимостта $M_{exp}(\mu_B/Fe)$ от x [29] и на P_{exp} от x [30].

2. В рамките на приближението на средното поле (направено в хамилтониана на системата (1)) дефинираме ефективно обменно взаимодействие $J_{eff} = J + I \frac{\rho}{M_{exp}} + g P_{exp}^2$.

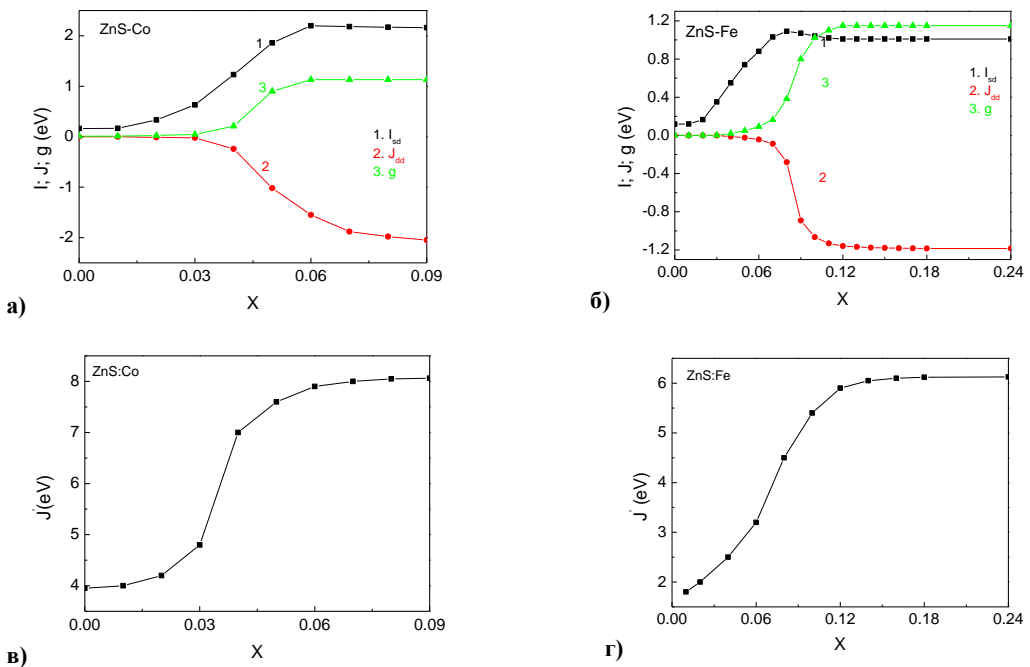
3. J_{eff} определяме от експериментални данни по следната формула: $M_{exp} = S(X)B_s \left[\frac{zS(X)J_{eff} \langle S_i^z(X) \rangle M_{exp}}{k_B T} \right]$, където $X = Co, Fe$ за $z = 4$ и $S_{Co} = \frac{3}{2}$; $S_{Fe} = \frac{5}{2}$, а B_s е функцията на Брилуен (40). Трябва да се направи едно важно уточнение: за дадено x заменяме „истинската“ система с някаква усреднена по всички разпределения на примесите, при която крайният резултат от взаимодействията води до експериментално установената стойност на намагнитеността при определената температура.

4. Стойността на намагнитеността ρ за проводящите електрони при дадена температура определяме от [31] за магнитни полупроводници в случай на тесни зони на проводимост.

5. За фероелектричната система константите на взаимодействия ще определим от следните съображения. Фероелектрично взаимодействие се наблюдава при стайна

температура. Това от теоретична гледна точка означава, че има много малка вероятност за тунелен преход, т.е. Ω има ниска стойност. Деутерираниите фероелектрици от тип порядък-безпорядък със структурна формула AD_2PO_4 , където $A = Pb, Cs, K$ имат ниска стойност на Ω . Поради тази причина, използвайки данните от [32], определяме типична стойност за вероятността за тунелен преход $\Omega = 0,433 \cdot 10^{-4} \text{ eV}$. От израза, определящ спонтанната поляризация във фероелектрици тип порядък-безпорядък

$$P = \frac{J'_0 P}{\sqrt{\Omega^2 + (J'_{eff} P)^2}} \tanh \sqrt{\frac{\Omega^2 + (J'_{eff} P)^2}{k_B T}} \quad (J'_{eff} = J' + gM^2),$$
 за дадена температура и за различни стойности на x от експерименталните данни за M и P , определяме J'_{eff} като функция на x .

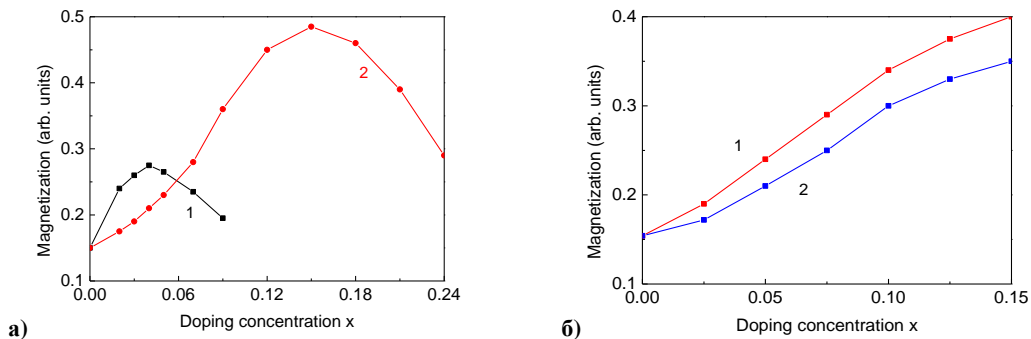


Фиг. 2. Зависимост на I, J и g от концентрацията x на примесните магнитни йони за а) ZnS: Co и б) ZnS: Fe и зависимостта на J' от x на примесните магнитни йони за в) ZnS: Co и г) ZnS: Fe

На фиг. 2 е представена зависимостта на гореописаните константи от концентрацията на примесните йони. Очевидно е нарастването на константите на обменните взаимодействия с нарастване на концентрацията. Това може да се обясни с по-малкия йонен радиус на Co^{2+} ($0,72 \text{ \AA}$) и Fe^{2+} ($0,61 \text{ \AA}$) от този на Zn^{2+} ($0,74 \text{ \AA}$). Това води до намаляване на константите на решетките a и c с увеличаване концентрацията на Co(Fe) йони [33], т.е. има напрежение на свиване. Силната зависимост на константите на обменното взаимодействие от разстоянието между взаимодействащите си магнитни йони е причината за тяхното нарастване с увеличаване на степента на дотиране.

Резултатите за зависимостта на спонтанната намагнитеност M_s за $Zn_{1-x}Co_xS$ (крива 1) и $Zn_{1-x}Fe_xS$ (крива 2) при стайна температура $T = 300 \text{ K}$ са представени на

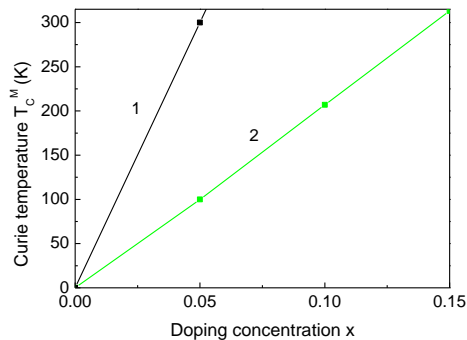
фиг. 3. Влиянието на повърхността е отчетено с промяна на константите на обменно взаимодействие в сравнение с обема (индексите s и b са свързани съответно с повърхността и с обема).



Фиг. 3. Зависимост на спонтанната намагнитеност M_s от концентрацията на дотиране x а) за Co – криви 1 и за Fe – криви 2 и б) за Dy – криви 1 и за Nd – криви 2 при $T = 300$ K при фиксиран диаметър на НЧ

Числените пресмятания могат да се обяснят качествено както следва: При ниски концентрации на магнитните примесни йони суперобменно взаимодействие не може да бъде осъществено. Основна роля в магнитното подреждане при ниски стойности на x играе дългодействащото феромагнитно $s - d$ взаимодействие. 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 Co(Fe) в матрицата на ZnS. При достигане на определен праг на дотирането, 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 магнитните йони късдействащото обменно взаимодействие започва да се конкурира със $s - d$ взаимодействието и да се противопоставя на колинеарното подреждане на спиновете. Това е логичната причината в кривата на M_s да се появи максимум при определена стойност на концентрацията на магнитните йони x . Над нея късдействащото суперобменно взаимодействие започва да преобладава над $s - d$ взаимодействието, което води до намаляване на M_s с нарастване на x . Доколкото с нарастване на x става свиване на решетката, това ще доведе до увеличаване на J поради нарастване на степента на препокриване на орбиталите на катионите и анионите. С това може да се обясни асиметричността в кривите, определящи зависимостта на M_s от x (фиг. 3а). Нашите пресмятания показват, че с намаляване на диаметъра на НЧ нетната намагнитеност нараства при зададена степен на дотиране (намяването на диаметъра на НЧ с 40 % води приблизително до два пъти нарастване на стойността на M_s при дотиране с Co и до девет пъти при дотиране с Fe). Това качествено може да се обясни с нарастване на влиянието на повърхността, поради поява на некомпенсирани спинове, поява на допълнителни напрежения на свиване вследствие на некомпенсирани връзки и намаляване на броя на най-близките съседи.

На фиг. 3б е представена зависимостта на намагнитеността M_s от степента на дотиране x с редкоземни йони Dy (крива 1) и Nd (крива 2). С нарастване на концентрацията на дотиращите йони намагнитеността нараства, стремейки се към насищане. Получените резултати се обясняват с факта, че подреждането на спиновете се дължи само на $s - f$ взаимодействието. Това подреждане е феромагнитно и кривата на M_s достига до насищане. При дотиране с редки земи, дори и до границата на разтворимост препокриването на f орбиталите на RE със сулфидните аниони е слабо и големината на суперобменното взаимодействие е малко, за да доведе до реална конкуренция със $s - f$ взаимодействието.



Фиг. 4. Зависимост на температурата на магнитния фазов преход от степента на дотиране на ZnS с: Co – крива 1 и Fe – крива 2

С нарастване на концентрацията на дотиращите елементи температурата на магнитния фазов преход нараства, достигайки до стайни температури (фиг. 4). Забележително е, че магнетизмът при стайни температури се достига за концентрации, които съответстват на максимума в кривите на намагнитеността (фиг. 3а), който продължава да расте с нарастване на x , което е в съответствие с експерименталните данни, публикувани в [34].

Теоретичните пресмятания показват, че:

1. С увеличаване на I , т.е. на $s - d$ взаимодействието, пикът в M_s се премества към по-големи стойности на примесната концентрация, като стойността му нараства. Зависимостта на M_s от I качествено може да се обясни както следва: Нарастването на интензивността на $s - d$ взаимодействието благоприятства феромагнитното подреждане и ще конкурира по-ефикасно антиферомагнитното суперобменно взаимодействие. Това довежда до нарастване на T_c^M , като при фиксирана температура M_s ще нараства. Отместването на пика в M_s към по-големи концентрации x се дължи на факта, че повече спинове ще трябва да си взаимодействат чрез късодействащото суперобменно взаимодействие, за да се потисне феромагнитното $s - d$ взаимодействие. Нарастването на I се определя от стойността на хопинг интеграла, т.е. дотираните с ТМ или RE ZnS са полупродници с широки зони на проводимост.

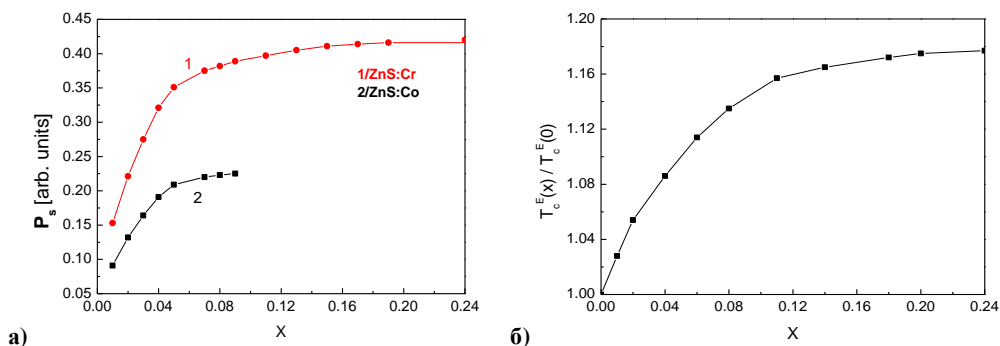
2. За зависимостта на M_s от константата на обменното взаимодействие J получаваме, че M_s намалява с увеличението на J и пикът се отмества към по-малки стойности на степента на дотиране. Качествено зависимостта на M_s от J се обяснява отново с конкуренцията на двете взаимодействия. При нарастване на J при по-ниски стойности за x антиферомагнитното взаимодействие ще потисне феромагнитното $s - d$ взаимодействие, което ще доведе до отместването на максимума на M_s от x към по-ниски нива на дотиране и до намаляване на нетния магнитен момент. Следователно

нарастването на J на практика се постига при дотиране с магнитни йони с по-малки йонни радиуси. Това ще доведе до поява на по-големи напрежения на свиване, до намаляване на разстоянието между дотираните магнитни йони и сулфидните аниони, следователно до по-ефективно препокриване на външните им електронни орбитали и до нарастване на стойността на суперобменното взаимодействие.

3. Максимален нетен магнитен момент при дотиране с ТМ се достига за концентрации далеч от границата на разтворимост (фиг. 3а), и то при стабилни температури (фиг. 4). Това намалява възможността да се образуват вторични фази и кълъстери от дотиращите елементи, които драстично променят магнитните отношения на НЧ.

4. Нелинейният характер на зависимостта на намагнитеността от концентрацията на дотиращите йони x (фиг. 3) е в потвърждение на хипотезата за конкуренция между дългодействащото феромагнитно $s-d$ взаимодействие и късодействащото суперобменно антиферомагнитно взаимодействие.

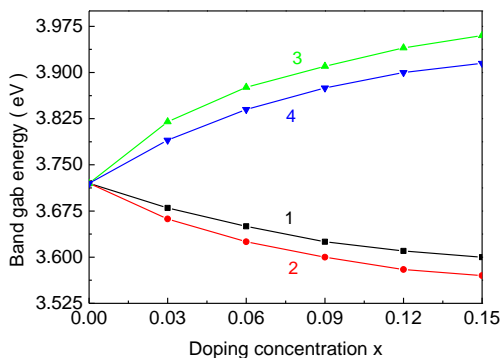
Изчислена е спонтанната поляризация \vec{P}_S и нарастването на температурата на фероелектричния преход като функция на x за ZnS НЧ, дотирани с Co- и Fe-йони. Резултатите са представени на фиг. 5а. За малка концентрация на примеси x поляризацията нараства почти линейно с увеличаване на концентрацията x . Тя достига до насищане за стойности x , близки до степента на дотиране, при което спонтанната намагнитеност има максимум (фиг. 3а). Установено е, че поляризацията на ZnS НЧ, дотирани с Fe (фиг. 5а, крива 1), е по-голяма в сравнение с тази, при дотиране с Co (фиг. 5а, крива 2), което може да бъде обяснено с това, че радиусът на Fe-йон е по-малък в сравнение с тези на Co. Това означава, че структурното изкривяване в матрицата на ZnS е най-голямо при дотиране с Fe-йони, отместванията на тези йони от местата на заместените Zn-йони ще е най-голямо и това ще доведе до нарастване на поляризацията. Такова увеличение на \vec{P}_S се наблюдава експериментално в [35, 36].



Фиг. 5. а) Зависимост на спонтанната поляризация P_s от концентрацията на дотираните йони x за 1) Fe – крива 1 и 2) Co – крива 2 за $T = 300$ К; б) Зависимост на нормираната фероелектрична критична температура $T_c^E(x)/T_c^E(0)$ от концентрацията на дотиране с Fe-йони x

С нарастване на концентрацията на дотиращи ТМ йони температурата на фероелектричния фазов преход T_c^E (фиг. 5б) нараства. Това поведение качествено се обяснява с факта, че с нарастване на дотирането с ТМ намалява разстоянието между псевдоспиновете, което води до нарастване на интензивността на псевдоспиновото взаимодействие, и като следствие на това нараства T_c^E .

Числените пресмятания показват, че поляризацията се увеличава с намаляване на размера на НЧ. Това е вследствие от повърхнинни ефекти и намаляване на обема на елементарната клетка с намаляване на диаметъра на МФ НЧ. Обратно, при дотиране с RE, с нарастване на концентрацията на дотиращите йони, поляризацията намалява, защото по-големият радиус на RE йони спрямо Zn водят до процеси на разтягане на кристалната решетка (напрежение на опън) и намаляване на интензивността на псевдоспиновото взаимодействие.



Фиг. 6. Зависимост на ширината на забранената зона E_g от степента на дотиране x на ZnS при $T = 300$ K с 1) Fe; 2) Co; 3) Y и 4) Mn йони за фиксиран диаметър на НЧ

На базата на уравн. (6) част I може да се дискутира влиянието на магнитните примеси на НЧ върху ширината на забранената зона на ZnS (фиг. 6). Ширината на забранената зона на обемен образец варира в интервала 3,54 – 3,68 eV [37, 38]. На фиг. 6 са представени числените пресмятания за E_g . Установено е, че при дотиране с Fe и Co ширината на забранената зона намалява (фиг. 6, криви 1 и 2) и нараства при дотиране с Mn и Y. Йоните на тези преходни метали създават енергетични нива в забранената зона на ZnS, което води до промяна на ширината на забранената зона. За Fe^{2+} и Co^{2+} t_{2g} състоянията лежат под e_g състоянията в близост до върха на валентната зона. $3d$ локализираните спинове се прекриват с тези на $s - 2p$ орбиталите и това е индикация за силна хибридизация между Fe^{2+} и Co^{2+} и техните най-близки съседни S атоми, т.е. има силно $p - d$ обменно взаимодействие между електроните във валентната зона и локализираните d електрони. Именно силната $p - d$ ($Co(Fe) - S$) хибридизация е отговорна за изместването нагоре на върха на валентната, водещо до редуциране на E_g . Това означава, че трябва да се наблюдава червено отместване на ръба на собственото поглъщане, което е установено експериментално в [27]. От теоретична гледна точка при дотиране с Fe^{2+} и Co^{2+} в решетката възниква напрежение на свиване. С нарастване на концентрацията на примесните йони това води до нарастване на $s - d$ взаимодействието (фиг. 2а и 2б, криви 1), което според уравн. (8) част I и уравн. (41) част I ще води до намаляване на E_g . Така дотирането подобрява фотокаталитичните характеристики на полупроводника.

При дотиране с примесни йони (Y, Mn) с радиус по-голям от Zn йони с нарастване на концентрацията на дотиращите атоми ширината на забранената зона нараства (фиг. 6, криви 3 и 4), т.е. трябва да се наблюдава синьо отместване в ръба на собственото поглъщане, което е експериментално установен факт [39].

Изводът, който може да се направи от теоретичното изследване на дотирането на ZnS НЧ е, че при заместване на Zn йони с йони на ТМ с радиуси, по-малки от тези на

цинковите катиони, се наблюдава поява на мултифероизъм при стайни температури и червено отместване на ръба на собственото поглъщане.

Това прави тези съединения подходящи за конструиране на устройства, приложими в спинтрониката и оптоелектрониката. Тези резултати могат да бъдат използвани за анализ на дотиране на MgS с йони на TM и RE. Тук разликата с ZnS е, че поради центросиметричността на решетката поляризационни свойства не се наблюдават въпреки дотирането и, че при дотиране с магнитни йони в тези магнитни полупроводници има силно спин-фононно взаимодействие и това налага неговото включване в хамилтониана на системата, като се използват уравн. (4) част I и (5) част I.

2.2. Мултифероизъм в дотирани НЧ на $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_{12}$

$\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_{12}$ (BFO) има орторомбична кристална структура с пространствена група на симетрия $Pbam$. Това е спин-фрустриран мултиферик (несобствен), при който се наблюдава едновременно поляризация и антиферомагнитно подреждане при температури под 260 K [40]. Магнитната фрустрация е следствие от конкуренцията между изотропните обменни взаимодействия между първи и втори съседи (G -тип магнитна структура) [41]. МФ свойства се наблюдават както в обемни образци [42], така и в НЧ [43]. Появата на „kink“ в диелектричната константа при температури на магнитния фазов преход е доказателство за силно МЕ взаимодействие. В този материал се използва дотиране на заместване както на Fe, така и на Bi катиони.

В рамките на изградения от нас модел, магнитните свойства на BFO при дотиране на заместване се описват с моделен хамилтониан (уравн. (26) част I). Фероелектричната система се характеризира с хамилтониан (уравн. (27) част I).

Описанието на системата от свободни електрони при отчитане на кулоновото взаимодействие се описва с уравн. (7) част I.

МЕ взаимодействие се дефинира от:

$$\mathcal{H}_{me} = -(1-x)g_2 \sum_{kij} B_k^z (\vec{S}_i \cdot \vec{S}_j) - x(x')g_2^d \sum_{kij} B_k^z (\vec{S}_i^d \cdot \vec{S}_j). \quad (2)$$

Поради комплексния характер на дотирането и размерните ефекти е пренебрегнато отчитането на спин-фононото и електрон-фононото взаимодействие. Доколкото става дума за качествен анализ на процесите, това няма да промени общността на нашите разглеждания. Причината за това е, че тези взаимодействия ренормират основните обменни взаимодействия, т.е. променят тяхната интензивност, без да променят знака им. Последното може да доведе до драстична промяна в подреждането на магнитните диполи и псевдоспиновете или до структурни фазови преходи. Токова нещо не е експериментално наблюдавано, което доказва коректността на направеното приближение.

В рамките на това изследване е пресметната диелектричната функция $\varepsilon(E)$ на базата на следното уравнение [44]:

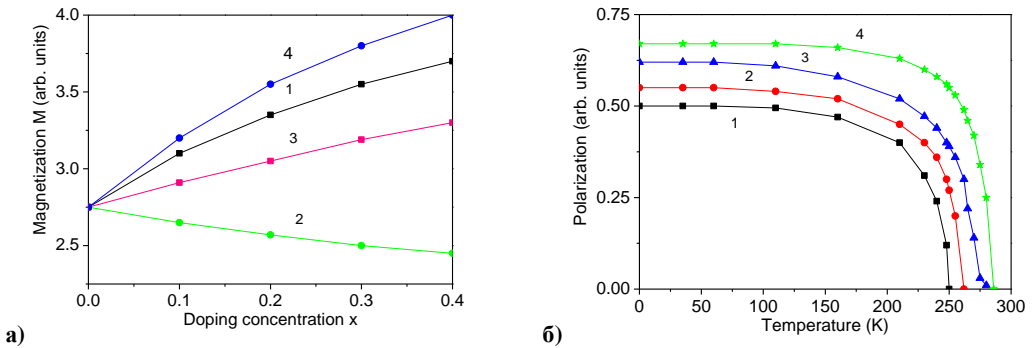
$$\left[\left(\frac{\Lambda}{\varepsilon(E)-1} \right)_{\alpha\beta} + \Lambda \frac{k_\alpha k_\beta}{k^2} \right] G^{\beta\gamma}(E) = \delta_{\alpha\gamma}; \quad \Lambda = 4\pi Z^2 / v, \quad (3)$$

където $G^{\alpha\beta}(\vec{k}, E)$ е функция на Грийн, дефинирана както следва:

$$G^{\alpha\beta}(E) = \langle \langle B^\alpha; B^\beta \rangle \rangle_E. \quad (4)$$

Конкретно за тези съединения трябва да се пресметне надлъжната и напречната функция на Грийн $G^{zz}(E) = \langle\langle B^z; B^z \rangle\rangle_E$ и $G^{xx}(E) = \langle\langle B^x; B^x \rangle\rangle_E$. Техните експлицитни изрази са дадени в [32].

На базата на числените пресмятания е установено, че намагнитеността в недотирани ВFO наноразмерни образци е отлична от нула в сравнение с обемните, като с намаляне на размера на НЧ тя нараства. Причината за това е, че на повърхността на НЧ се появяват некомпенсирани спинове, чието влияние нараства с нарастване на съотношението повърхност/обем, т.е. това е типичен размерен ефект. Също така, поради поява на аниони ваканции на повърхността може да се наблюдава слаб феромагнетизъм (Този ефект в рамките на предложението от нас модел не е отчетен. Това може да стане с модифициране на хамилтониана (уравн. (15) част I).



Фиг. 7. а) Зависимост на спонтанната намагнитеност на ВFO от степента на дотиране x за: 1) Со; 2) Мп; 3) Но и 4) Тi катиони за фиксиран размер на НЧ при температура $T = 100$ К; б) Зависимост на спонтанната поляризация на ВFO от температурата за: 1) обемен недотирани материал при $h = 0$ (h – магнитно поле); 2) недотирани ВFO НЧ при $h = 0$; 3) недотирани ВFO НЧ при $h = 10$ кОе и 4) дотирана с Мп йони ВFO НЧ за степен на дотиране $x = 0,1$ и $h = 0$

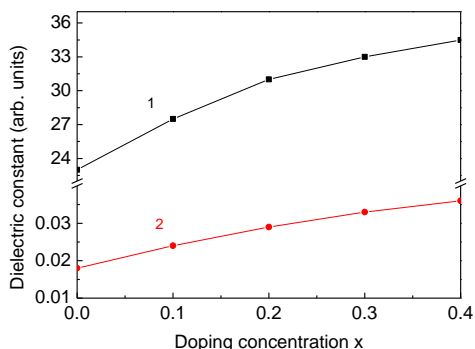
При дотирането на ВFO е установено следното:

1. При изместване на Fe катиони от тетраедричните и октаедричните празнини от Со и Тi (в рамките на модела $x' = 0$), с нарастване на степента на дотиране при фиксиран размер на НЧ, намагнитеността нараства (фиг. 7а, криви 1 и 4). Това качествено се обяснява с факта, че радиусите на дотиращите йони са по-малки от тези на изместените. При това в решетката възниква напрежение на свиване, разстоянието между спиновете намалява и големината на обменното взаимодействие нараства. В рамките на нашия модел $J_d > J_b$. Числено пресметнатата зависимост е в съответствие с експерименталните резултати [45, 46].

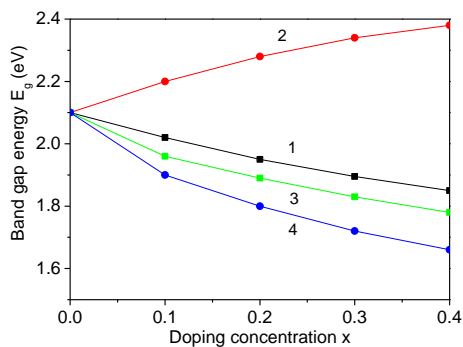
2. При заместване на железните йони с Мп катиони (в рамките на модела отново $x' = 0$) се наблюдава намаляване на намагнитеността на МФ НЧ. Качественото обяснение е следното: Радиусът на Мп йони е по-голям в сравнение с Fe, което води до напрежение на разтягане и увеличаване на обема на елементарната клетка. Така изотропното обменно взаимодействие намалява и нетната стойност на спонтанната намагнитеност намалява с нарастване степента на дотиране (фиг. 7а, крива 2). Затова в модела, предложен от нас, $J_d < J_b$. Пресмятанията са в съответствие с [47].

3. Дотирането с редкоземни йони (Но) е възможно само при заместване на Vi йони, защото RE катиони са с размери, по-големи от размерите на тетраедричните и октаедричните празнини. Това прави невъзможно заместването с тях на железни йони,

които заемат тетраедричните и октаедричните празнини. Тогава в рамките на модела $x = 0$. Радиусът на Bi катиони обаче е по-голям от този на Ho и затова се наблюдава намаляване на обема на елементарната клетка, намаляване на разстоянието между Fe спинове, т.е. прекриването на орбиталите е по-ефективно и изотропното обменно взаимодействие нараства. Така с увеличаване на степента на дотиране x с Ho катиони спонтанната намагнитеност нараства (фиг. 7а, крива 3). Получените числени пресмятания са в добро качествено съвпадение с [48].



Фиг. 8



Фиг. 9

Фиг. 8. Зависимостта на: 1) реалната част и 2) имагинерната част на диелектричната проницаемост от степента на дотиране x с Mn йони при $T = 300 \text{ K}$, $E = 10 \text{ kHz}$ и $h = 0$

Фиг. 9. Зависимостта на ширината на забранената зона E_g от концентрацията на дотиращите йони: 1) Ti ; 2) Mn ; 3) Co и 4) Ho за фиксиран размер на диаметъра на НЧ при $T = 100 \text{ K}$

4. На фиг. 7б е представена температурната зависимост на поляризацията в BFO . Установено е, че:

- Поляризацията на обмен образец BFO е по-малка в сравнение с наноразмерен образец (фиг. 7б, криви 1 и 2).
- С прилагане на външно магнитно поле поляризацията нараства с нарастване на стойността на h (фиг. 7б, криви 2 и 3). Това е доказателство за МФ характер на недотирания BFO и е в съвпадение с изводите, направени в експерименталната работа [49]. Направеният извод потвърждава адекватността на предложението от нас модел. Качествено полученият резултат може да се обясни както следва: При прилагане на магнитно поле в МФ материал възниква деформация, която генерира електрично поле. Това поле ориентира фероелектричните домени, което довежда до нарастване на поляризацията.
- При дотиране с Mn йони поляризацията нараства в сравнение с недотирания образец (фиг. 7б, криви 2 и 4), като температурата на МФ фазов преход нараства с 9 – 10 %. Това става, въпреки че при дотиране с Mn йони се наблюдава напрежение на разтягане, което може да бъде единствено компенсирано в нашия модел с нарастване на константата на МЕ взаимодействие, т.е. в сила е следното неравенство $g_2^d > g_2$. За доказателство на това твърдение трябва да се анализира как се променя

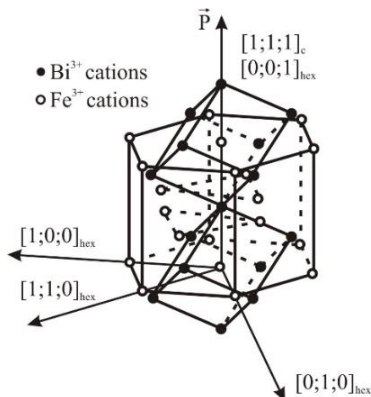
антисиметричното обменно взаимодействие тип ДМ при дотиране. Това взаимодействие е характерно за ВFO съединението, но в рамките на този модел не е отчетено. Може да се спекулира, че ъгълът на Mn – O – Fe връзката е близък до 90° за разлика от този на Fe – O – Fe, което ще доведе до ефективно нарастване на стойността на ДМ вектора (уравн. (1) част I, третия член).

5. Чрез използване на уравн. (3), е пресметната зависимостта на реалната част (фиг. 8, крива 1) и на имагинерната част (фиг. 8, крива 2) на диелектричната константа от степента на дотиране с Mn йони. С увеличаване на стойностите на x и двете части на диелектричната константа нарастват, т.е. при дотиране с Mn катиони се подобряват диелектричните характеристики на ВFO НЧ. Получените резултати са в добро качествено съвпадение с [47].

6. Резултатите, представени на фиг. 9, определят възможността да се манипулира ширината на забранената зона E_g при дотиране на заместване в ВFO НЧ. При дотиране с Ti, Co и No йони, с нарастване на концентрацията, спонтанната намагнитеност M_s нараства, а ширината на забранената E_g намалява, докато при дотиране с Mn катиони M_s намалява с нарастване на дотирането, а E_g нараства. Такива експериментални резултати са представени в [50].

2.3. Магнетоелектрични ефекти при дотиране с Tb йони на BiFeO_3

Обемни BiFeO_3 кристализират в ромбодрична дисторзна перовскитна структура с пространствена група на симетрия $R3c$, която позволява под T_C^M едновременна поява на фероелектрични атомни отмествания и поява на слаб феромагнетизъм. Типът на магнитното подреждане е несъизмерима спирална структура с период 6300 pm в направление $[1; 1; 0]$ и хирален вектор в направление $[1; -1; 0]$ в означенията на хексагоналната решетка [51] (фиг. 10). Магнитната структура е от G -тип и от микроскопична гледна точка се описва с хамилтониан (уравн. (1) част I).



Фиг. 10. Кристалографска структура на BiFeO_3

BiFeO_3 е мултифероик от тип самотна двойка. Фероелектричеството е породено от Bi йони, притежаващи два външни $2s$ електрона, които не участват в химична връзка. Тази несдвоена електронна двойка създава обемна асиметрия около Bi, което води до

поява на локални диполи. В структурно отношение ViFeO_3 се характеризира с две дисторзни перовскитни клетки, свързани в направление $[1; 1; 1]$ на телесните си диагонали (фиг. 10). В ViFeO_3 едновременно се наблюдава фероелектричество и слаб феромагнетизъм с температури на фазовите преходи $T_C^E = 1100 \text{ K}$ и $T_C^M = 643 \text{ K}$, съответно. Под T_C^E Vi и Fe йони се отместват от техните centrosиметрични позиции по направление $[1; 1; 1]$ в псевдокубично означение. Това отместване е полярно, което води до поява на спонтанна поляризация \vec{P}_S в същото направление [52]. Изследванията [53] показват, че поляризацията се дължи основно на относителните отмествания на Vi йони от центъра на FeO_6 октаедрите, т.е. ViFeO_3 е фероелектрик от тип отместване. Това означава, че от теоретична гледна точка фероелектричните свойства на системата могат да се описват на базата на псевдоспиновия формализъм в рамките на напречния модел на Изинг (уравн. (2) част I).

От казаното до тук следва, че структурните единици, отговорни за възникване на поляризация и намагнитване, са различни, т.е. това е собствен мултифероик. От теоретична и симетрична гледна точка връзката между двата параметъра на подреждане трябва да е квадратична по спиновете и псевдоспиновете оператори, т.е. тя се описва от първия член на хамилтониана (уравн. (3) част I).

При нискоразмерни ViFeO_3 образци магнитната структура се променя и става колинеарна от G -тип. Константата на магнитна анизотропия расте, което е причината за разрушаване на спиралната структура. Структурата от ромбодрична се трансформира в моноклинна. Магнитни измервания в ViFeO_3 НЧ показват, че нараства намагнитеността и намалява стойността на коерцитивното поле с намаляване на размера на НЧ [54, 55]. Това поведение е следствие от повърхнинно индуцирана намагнитеност [56]. Chattopadhyay et al. [57] докладват, че големината на НЧ съществено променя МЕ свойства в тези вещества.

Влиянието на дотиране на ViFeO_3 с Tb йони върху МФ характеристики на съединението интензивно се изследва [58 – 60]. Докато обемните ViFeO_3 образци показват антиферомагнитно поведение, то в НЧ се наблюдават феромагнитно подреждане [61, 62], подобряват се диелектричните му характеристики [63] и се наблюдава структурен фазов преход при степен на дотиране $x = 0,11$ [62]. В [64] е установено, че при дотиране ширината на забранената зона намалява E_g . Анализът показва, че наблюдаваните промени не могат да се обяснят при предположение, че МЕ връзка остава квадратична по двата параметъра на подреждане. Затова ще предположим, че дотирането, поради процеси на промяна на константите на кристалната решетка, води до драстична промяна в симетрията. Поради факта, че Tb има йонен радиус по-голям от този на Fe катион, то Tb замества само Vi йони. Това води до промяна на характера на МЕ връзка, която става линейна по псевдоспиновите оператори. Аргументите за това предположение са следните: Tb йон е магнитен и осъществява изотропно обменно взаимодействие с Fe спинове. Това взаимодействие се модулира от полярните решетъчни отмествания u_{ij} , дължащи се на разликата в йонните радиуси на Vi и Tb йони. Тези статични отмествания довеждат до поява на допълнителна поляризация $|P| = e^* \langle u \rangle$ (e^* е зарядът на Борн), която е следствие на спиновата корелация между редкоземите йони и Fe ($\vec{S}_k^{Tb} \cdot \vec{S}_l^{Fe}$). С нарастване на степента на дотиране това отместване ще модулира обменното взаимодействие между спиновете на Tb и Fe йони, което се описва с т.нар. Peierls спин-фононно взаимодействие. При използване на псевдо-спиново представяне то може да се запише както следва: $g_2 \sum_{ikl} B_i^z (\vec{S}_k^{Tb} \cdot \vec{S}_l^{Fe})$. Така хамилтонианът, който определя МЕ взаимодействие в дотирани с Tb ViFeO_3 НЧ, ще се дефинира с членове 1 и 3 от хамилтониана (уравн. (23) част I) и ще имат вида:

$$\mathcal{H}_{me} = -g_1 \sum_{klij} B_k^z B_l^z (\vec{S}_i \cdot \vec{S}_j) - x g_2^d \sum_{kij} B_k^z (\vec{S}_i^d \cdot \vec{S}_j). \quad (5)$$

За описание на:

1. Магнитната подсистема при дотиране използваме хамилтониана (уравн. (1) част I), като към него добавяме уравн. (21) част I.

2. Фероелектричната система прилагаме напречния модел на Изинг в псевдоспиново представяне при отчитане на промяната на псевдоспиновото взаимодействие от степента на дотиране (хамилтониан (уравн. (22) част I)).

3. Електронната подсистема при отчитане на кулоновото взаимодействие използваме хамилтониана (уравн. (7) част I).

4. Взаимодействието на проводящите електрони и локализираните спинове прилагаме уравн. (24) част I.

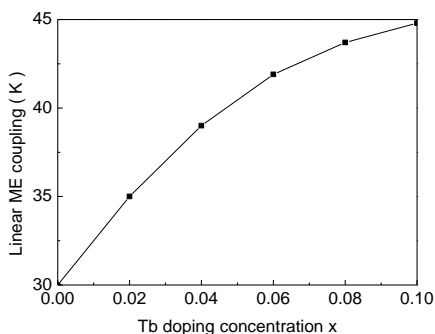
Доколкото $r(\text{Tb}^{3+}) < r(\text{Bi}^{3+})$ ($r(\text{Tb}^{3+}) = 1.06 \text{ \AA}$; $r(\text{Bi}^{3+}) = 1.365 \text{ \AA}$), при дотирането се появява напрежение на свиване, което ще намали разстоянието между взаимодействащите си спинови и псевдоспинови оператори и съгласно нашия модел ще са в сила следните неравенства: $J_d > J_b$ и $J'_d > J'_b$. Има и още една причина за нарастване на псевдоспиновото взаимодействие: Силно анизотропният магнитен Tb йон (това качество е характерно за редкоземните йони) създава вътрешно локално магнитно поле, което е по посока на спонтанната поляризация P . Тогава съгласно [64], полето в такава посока води до увеличаване на псевдоспиновото взаимодействие J' . С увеличаване на концентрацията x на магнитните Tb йони, това вътрешно магнитно поле се увеличава и J' нараства.

Числените пресмятания показват, че при дотиране на BiFeO_3 с Tb йони:

1. С нарастване на степента на дотиране нараства спонтанната намагнитеност и поляризацията като причината затова на първо място е структурният фактор на промяна на размера на елементарната клетка. Разликата от предишните два случая е значителното нарастване на поляризацията в сравнение с обемните образци, като това се дължи на влиянието на линейното МЕ взаимодействие, което е индуцирано от дотирането и е чувствително към степента на дотиране (фиг. 11). Тази зависимост е получена от числено пресмятане на средната стойност на втория член от уравн. (28) част I, т.е. $\langle g_2^d x \sum_{ikl} B_i^z (\vec{S}_k^{Tb} \cdot \vec{S}_l^{Fe}) \rangle$ и е в съответствие с експерименталните резултати от [65]. Качествено тази зависимост може да се обясни както следва: Променените дължина и ъгъл на връзка между магнитните йони води до дестабилизация на спиралната структура, поява на слаб феромагнетизъм с последващо нарастване на макроскопичната намагнитеност. Това е следствие от големия нетен магнитен момент на Tb йон. Магнитните моменти на рядката земя са в парамагнитно състояние и са ориентирани, благодарение на вътрешно-молекулярното поле по посока на слабия феромагнетизъм. Това ще доведе до нарастване на $\langle \vec{S}_k^{Tb} \cdot \vec{S}_l^{Fe} \rangle$ с нарастване на x , т.е. до нарастване на втория член на уравн. (28) част I и следователно на линейното МЕ взаимодействие. При ниски нива на дотиране линейното МЕ взаимодействие нараства бързо, защото в този интервал се извършва структурен фазов преход от ромбодрична към орторомбична кристална решетка, което води до колапс на несъизмеримата спирална структура и поява на слаб феромагнетизъм. При по-нататъшно нарастване на дотирането стойността на линейното МЕ взаимодействие бързо достига до насищане. Именно линейното МЕ взаимодействие е отговорно за стабилизиране на фероелектричната фаза и увеличаване на спонтанната поляризация с увеличаване на концентрацията x на Tb йони при постоянна температура. Това означава, че за правилната интерпретация на експерименталните резултати трябва да се отчита освен биквадратичното и линейното МЕ взаимодействие. Тези изводи и

зависимости на намагнитеността и поляризацията се потвърждават и експериментално от [60, 66].

2. Температурата на магнитния T_C^M и на фероелектричния T_C^E фазови преходи остава високо над стайната температура. Това прави дотираните с Tb BiFeO_3 НЧ приложими за изработване на устройства за спинтрониката.



Фиг. 11. Зависимост на линейното ME взаимодействие от степента на дотиране x за фиксиран размер на НЧ при $T = 300$ K

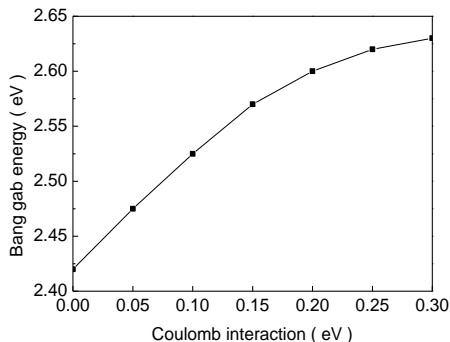
3. С намаляване на размера и с нарастване на степента на дотиране x ширината на забранената зона E_g на НЧ намалява. Причината за последния ефект (както вече изяснихме) е свързана с появата на напрежения на свиване в решетката при дотиране на заместване на Bi йони с Tb катиони. Това означава, че се подобряват фотокаталитичните свойства на дотираните НЧ, което ги определя като кандидати за прибори в оптоелектрониката. Получените резултати са в добро качествено съвпадение с експерименталните изследвания [67, 68].

4. Фиг. 12 и фиг. 13 представят зависимостта на ширината на забранената зона от интензивността на кулоновото взаимодействие v_{ijkl} и константата на сдвояване на проводящите електрони с локализираните спинове I (константата на $s-d$ взаимодействието). Установено е, че:

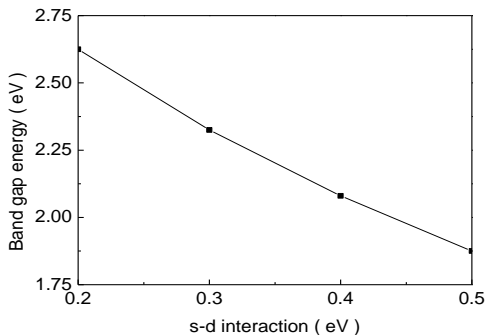
- с нарастване на електронната корелация, т.е. с нарастване на интензивността на кулоновото взаимодействие се увеличава ширината на забранената зона (фиг. 12);
- нарастването на $s-d$ взаимодействието значително редуцира ширината на забранената зона – фиг. 13. С нарастване на $s-d$ взаимодействието между локализираните спинове и проводящите електрони намалява ширината на забранената зона E_g поради издигане на върха на валентната зона на и/или спускане на дъното на зоната на проводимост. Дискусия как влияе това взаимодействие на фотокаталитичните свойства бе проведена в параграф 2.1 и 2.2.

5. За пълнота ще представим и изследване върхувлиянието на електрон-фононното взаимодействие $A(i, j, k)$ върху ширината на забранената зона, отчетено с хамилтониана (8 част I). То е направено за съединението NaFeO_2 като е съпоставено с влиянието на кулоновото взаимодействие. Установено е, че с нарастване на константата на електрон-фононното взаимодействие ширината на забранената зона намалява, докато с нарастване на стойността на v_{ijkl} E_g нараства, т.е. налице е конкуренция между двата механизми (фиг. 14). Намаляването на ширината на забранената зона с нарастване на

интензивността на електрон-фононното взаимодействие може да се обясни с влиянието на решетъчните константи върху E_g . Нарастването на електрон-фононното взаимодействие е белег за повишаване на температурата и за температурното разширение на решетката, т.е. с експериментално изследване на зависимостта на ширината на забранената зона от температурата може да се направи оценка на влиянието на това взаимодействие.



Фиг. 12

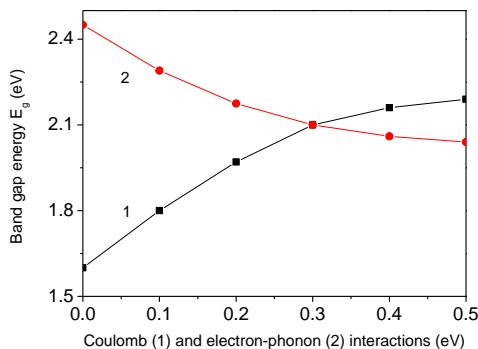


Фиг. 13

Фиг. 12. Зависимостта на ширината на забранената зона E_g от интензивността на кулоновото взаимодействие за BiFeO_3 НЧ при $T = 300$ К

Фиг. 13. Зависимостта на ширината на забранената зона E_g от стойността на константата на $s-d$ взаимодействието за BiFeO_3 НЧ при $T = 300$ К

2.4. Регулиране на ширината на забранената зона E_g в дотирани с преходни метали и редки земи XO_2 където $X = \text{Ti}, \text{Ce}, \text{Sn}$ НЧ



Фиг. 14. Зависимостта на ширината на забранената зона E_g от интензивността на:
1) кулоновото взаимодействие и 2) електрон-фононното взаимодействие за NaFeO_2 НЧ при $T = 300$ К

Неподредените магнитни полупроводници – обемни и наноструктури, легирани с йони на преходен метал, са интензивно изследвани през последните години поради редица необичайни електронни, магнитни и оптични свойства. Напоследък експериментално и теоретично се наблюдава феромагнетизъм при стайна температура в чисти и йонно легирани полупроводникови наноструктури на TiO_2 , SnO_2 и CeO_2 ,

дължащи се на некомпенсирани спинове и/или кислородни ваканции на повърхността и допинг ефекти [69 – 71]. Известно е, че TiO_2 , SnO_2 и CeO_2 имат сравнително широка забранена зона E_g (съответно 3,2, 3,6, 3,0 eV) [72 – 74], което ограничава тяхната фотокаталитична активност до ултравиолетовата област. Един ефективен начин за преодоляване на тези проблеми е модифицирането на ширината на забранената зона в тези съединения при дотиране с различни елементи, като метали и неметали, които влияят на E_g по различни начини.

За разглежданите съединения XO_2 йонът X^{4+} е диамагнитен ($S = 0$), което означава, че обемните образци са диамагнитни. При дотиране на заместване с йони на преходни метали и редки земи заместващият йон е двукратно или трикратно йонизиран. Тогава, за да се запази зарядовата неутралност, се появяват анионни ваканции и трикратно йонизирани X йони, т.е. X^{3+} ($S \neq 0$). Същият ефект се наблюдава при НЧ на тези съединения, при които на повърхността, поради некомпенсирани спинове, се появяват X^{3+} йони. В двата случая възниква спонтанна намагнитеност при стайни температури (*room-temperature ferromagnetism*), която зависи както от степента на дотиране [75, 76] така и от размера на НЧ [77]. Всички заместващи йони са магнитни. В тези съединения – чисти или дотирани – фероелектричество не се наблюдава поради симетрични съображения. Те кристализират в тетрагонална решетка с пространствена група на симетрия $P4_2/mnm$, която има център на инверсия.

На базата на тези факти стигаме до извода, че ще имаме обменни магнитни взаимодействия между X^{3+} спиновете, спиновете на дотиращите йони и между магнитните моменти на X^{3+} йоните и заместващите. В рамките на нашия обобщен модел, представен в параграф 2 на отчета, хамилтонианът, който описва взаимодействията между локализираните спинове, се дефинира от уравн. (15) част I.

За описание на подсистемата на свободните електрони се използва уравн. (7) част I.

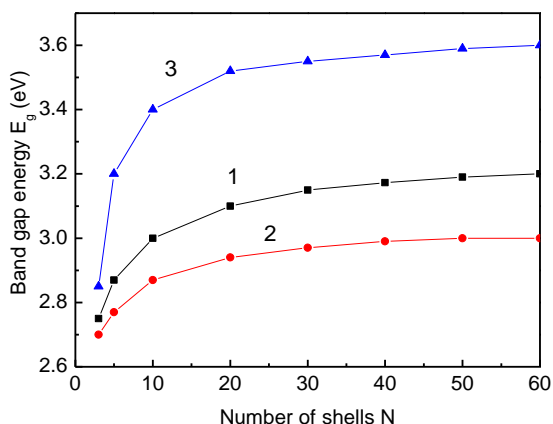
Доколкото в неподредените магнитни полупроводници е важно отчитането на взаимодействието между локализираните спинове и проводящите електрони, за адекватното обяснение на електронните спектри и температурата, при която се наблюдава спонтанна намагнитеност, ще използваме $s - d$ хамилтониана във формат, зададен от уравн. (18) част I.

В рамките на това разглеждане са пренебрегнати ефектите, които показват контракциите на решетката върху електронните и магнитните свойства. Доколкото изграждаме качествена теория, това опростяване няма да наруши общността на разглежданията. Основно ще се спрем на теоретично описание на възможността за манипулиране на ширината на забранената зона при промяна на степента на дотиране и/или размера на НЧ.

Фиг. 15 представя зависимостта на ширината на забранената зона от размера на НЧ. С редуциране на размера на НЧ E_g намалява. Това качествено се обяснява с факта, че намаляването на размера на НЧ води до нарастване на решетъчните параметри на повърхността, т.е. поява на напрежение на разтягане. В рамките на нашия модел за магнитните взаимодействия на повърхността и в обема на НЧ е в сила следното неравенство $J_s < J_b$. Това определя намаляване на намагнитеността с намаляване на размера и съгласно уравн. (6) част I до редукция на E_g . Представените числени пресмятания са в съответствие с редица експериментални резултати [78 – 80].

Доколкото в предишни наши статии [81 – 83] са разгледани магнитните свойства на TiO_2 , SnO_2 и CeO_2 НЧ, дотирани с йони на ТМ и RE, ще посочим онези изводи, които биха ни дали възможност да анализираме промените в ширината на забранената зона в тях при дотиране.

При дотиране на TiO_2 , SnO_2 и CeO_2 НЧ с немагнитни йони Zn и Y [82, 83], поради разликата във валентността на дотиращия елемент Zn^{2+} в сравнение с заместващите йони Sn^{4+} , Ti^{4+} или Ce^{4+} , независимо от това дали се наблюдава напрежение на свиване или разтягане, константата на кристалната решетка намалява с дотирането. Числените пресмятания доказват, че това е свързано с образуването на анионни ваканции, които осигуряват зарядовата неутралност на НЧ. Появяват се йони със смесена валентност X^{3+} и X^{2+} , които имат ненулеви спинове и поради обменното взаимодействие между тях възниква намагнитеност, която нараства с нарастване на концентрацията на дотиращите немагнитни йони.

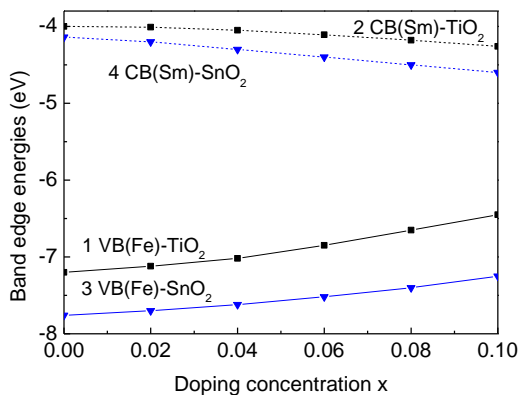


Фиг. 15. Зависимост на ширината на забранената зона E_g от размера на НЧ като: 1) TiO_2 , 2) CeO_2 , и 3) SnO_2 при $T = 300 \text{ K}$

При дотиране на SnO_2 [81], TiO_2 [82] и CeO_2 [83] НЧ с Co^{2+} йони (йони на преходен метал), чийто радиус е по-малък от този на Sn^{4+} , Ti^{4+} или Ce^{4+} йони, се получава напрежение на свиване, което е причина за поява на намагнитеност. При ниски концентрации на примесните атоми, с нарастване на степента на дотиране, благодарение на $s-d$ взаимодействието намагнитеността нараства, достигайки до максимум. Понататъшното нарастване на концентрацията на примесите води до намаляване на намагнитеността и това се обяснява с поява на суперобменно взаимодействие между локализираните Co спинове, което е антиферомагнитно. Появява се конкуренция между дългодействащо, асистирано от свободни заряди, обменно взаимодействие между магнитните примеси ($s-d$) и късодействащото свръхобменно антиферомагнитно взаимодействие между магнитните йони на примесите ($\text{Co}-\text{O}-\text{Co}$). Поведението на системата силно зависи от концентрацията x на примесните йони, което се изразява в поява на максимум в кривата на намагнитване като функция на x .

Доколкото търсим условия за редуциране на E_g , за да променим фотокаталитичната активност от ултравиолетовата област към видимата светлина, се интересуваме от дотиране в концентрационни интервали, при които експериментално е установено намаляване на ширината на забранената зона. Прегледът на достъпната ни литература показва, че става дума за ниски концентрационни нива на дотиране (до 0,10) на XO_2 където $\text{X} = \text{Ti}, \text{Ce}, \text{Sn}$ НЧ [80, 84-88]. Това означава, че в рамките на това изследване ще смятаме, че при дотиране на XO_2 , където $\text{X} = \text{Ti}, \text{Ce}, \text{Sn}$ е ТМ, с нарастване на степента на дотиране намагнитеността нараства, а при дотиране с RE йони – намалява.

За целта е изследвано как се променя в енергетично отношение между дъното на зоната на проводимост (CB) и върха на валентната зона (VB) като за числени пресмятания е използван изразът (41) част I.



Фиг. 16. Зависимостта на върха на VB и дъното на CB от степента на дотиране x за TiO_2 и SnO_2 с Fe – криви 1 и 3 и със Sm – криви 2 и 4 съответно, за фиксиран размер на НЧ при $T = 300 \text{ K}$

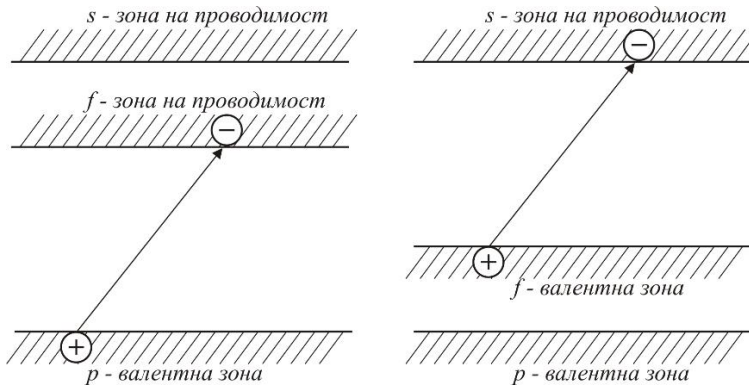
На фиг. 16 са представени числените пресмятания на енергиите на върха на валентната зона от степента на дотиране на TiO_2 и на SnO_2 с Fe йони – крива 1, 3 и на дъното на зоната на проводимост на TiO_2 и на SnO_2 с Sm йони – крива 2 и 4 от уравн. (41) част I. Ясно е, че върхът на VB се издига нагоре при дотиране на XO_2 , където $\text{X} = \text{Ti}, \text{Ce}, \text{Sn}$ НЧ с йони на ТМ, докато дъното на CB се премества надолу по енергетичната скала при дотиране с RE.

Качественото обяснение за това поведение е следното: За XO_2 VB е доминирана от $0 - 2p$ състояния и е изцяло запълнена, докато CB се формира от $\text{Ti} - 3d$ състоянията и е празна.

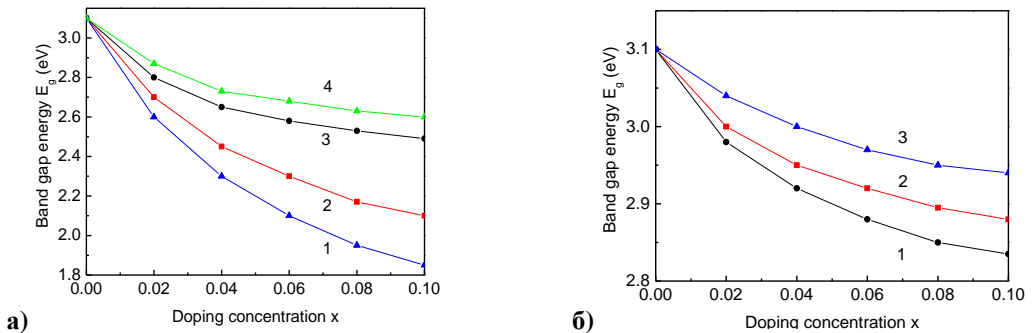
При дотиране на TiO_2 с Fe йони съгласно зонната теория примесните нива се разполагат в забранената зона, като създават плитки акцепторни $3d$ -нива в близост до VB [89], създаващи $3d$ -валентна зона (фиг. 17б). Това е възможно при преход на d -електрон от Fe^{3+} към CB. Тогава Fe йон преминава в състояние Fe^{4+} . Този положителен заряд може да се придвижва по катионите посредством следната презарядова реакция $\text{Fe}^{4+} + \text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{Fe}^{4+}$. От теоретична гледна точка орбиталите на Fe – $3d$ локализираните спинове се препокриват с тези на $0 - 2p$ орбиталите и това е индикация за силна хибридизация между Fe и техните най-близки съседни O атоми. Следователно $p - d$ обменният механизъм е отговорен за феромагнитното подреждане на Fe-локализираните спинове. В резултат на дотиране с Fe, енергията на прехода на електрони от хибридизирана VB към CB намалява (намалява ширината на забранената зона), което може да предизвика червено изместване на ръба на диапазона на оптична абсорбция. Обобщавайки, при дотиране с ТМ става издигане на върха на VB енергетичната скала към CB и E_g намалява. Това е експериментално потвърдено в [90].

При дотиране със Sm йони се създават плитки донорни $4f$ -нива в близост до зоната на проводимост, създаващи $4f$ -валентна зона (фиг. 17а). Това е възможно при преход на p -електрон от VB към локализиран Sm^{3+} катион. Тогава Sm йон преминава в състояние Sm^{2+} . Този електрон може да се придвижва по Sm катионите посредством следната презарядова реакция $\text{Sm}^{2+} + \text{Sm}^{3+} \rightarrow \text{Sm}^{3+} + \text{Sm}^{2+}$. $4f$ състоянията на

последните са силно хибридизирани с проводящата зона на недотирания TiO_2 и SnO_2 . Препокриването на $4f$ примесните състояния с тази на проводимата зона е отговорно за феромагнитното подреждане на локализираните спинове на RE йони, т.е. $s-f$ обменният механизъм е определящ за магнитната структура. В резултат на това енергията на дъното на хибридизираната зона на проводимост се измества надолу по енергичната скала и се приближава към върха на VB (експериментално наблюдавано в [91]). Очевидно това довежда до намаляване на ширината на забранената зона и до червено отместване на ръба на собствено поглъщане.



Фиг. 17. Схема на зоните при дотиране на XO_2 , където $\text{X} = \text{Ti}, \text{Ce}, \text{Sn}$ НЧ с:
а) RE и б) ТМ примеси



Фиг. 18. Зависимост на ширината на забранената зона E_g от степента на дотиране в TiO_2 с йони на а) ТМ като 1) Со; 2) Fe; 3) Mn и 4) Cu и б) RE като 1) Sm; 2) Tb и 3) Er за фиксиран размер на НЧ при $T = 300 \text{ K}$

Фиг. 18а представя зависимостта на ширината на забранената зона от степента на дотиране x на TiO_2 с йони на ТМ. Установено е, че независимо от размера на дотиращия йон спрямо този на заместващия, с увеличаване на концентрацията на примесните йони E_g намалява.

При дотиране с Fe разликата в йонния радиус на Fe^{3+} ($0,64 \text{ \AA}$) спрямо този на Ti^{4+} ($0,68 \text{ \AA}$) означава, че дотиращият йон има по-малък йонен радиус от заместения, т.е. появява се напрежение на натиск. Константите на обменно взаимодействие между Ti^{3+} и $\text{Ti}^{3+} - \text{Fe}^+$ йони водят до намагнитеност, която е обусловена от силното $s-d$ взаимодействие, като M_s се увеличава с увеличаване на концентрацията на Fe-допинг.

Тогава съгласно уравн. (6) част I ширината на забранената зона намалява (фиг. 18а, крива 2). Получените резултати са в добро качествено съвпадение с [92, 93].

При дотиране с Co^{2+} (0,745 Å), Cu^{2+} (0,87 Å) и Mn^{2+} (0,80 Å), чиито йонни радиуси са по-големи от радиуса на измествения Ti йон, се появява деформация на опън. Това означава, че обменното взаимодействие между Ti^{3+} йони в легираните състояния ще намалее в сравнение с нелегираните и ще наблюдаваме намагнитеност M_s , която би трябвало да намалява с увеличаване на Co или Cu добавки. Обаче, двойното обменно взаимодействие между TM и Ti^{3+} йони е феромагнитно и по-силно от това между Ti^{3+} – Ti^{3+} йони и заедно със силното $s-d$ взаимодействие променя поведението на намагнитването и последното нараства с нарастване на степента на дотиране. Тогава съгласно уравн. (6) част I ширината на забранената зона намалява (фиг. 18а, криви 1, 3 и 4). Числените резултати са в добро качествено съвпадение с експериментални резултати, публикувани в [94 – 96].

Направеният анализ при така изградения микроскопичен модел е в сила и за дотирани CeO_2 и SnO_2 с преходни метали.

Фиг. 18б представя зависимостта на ширината на забранената зона от степента на дотиране x на TiO_2 с йони на RE. Установено е, че независимо от размера на дотиращия йон по отношение на заместващия, с увеличаване на концентрацията на примесните йони E_g намалява. Доколкото размерът на йонните радиуси на всички RE йони, с които е дотирано (Sm, Tb и Er) е по-голям в сравнение с радиуса на измествените Ti йони, то това означава поява на напрежение на разтягане в кристалната решетка. Ситуацията е аналогична със случая на дотиране с Co и Cu йони. Деформацията на опън води до промени в константите на обменно взаимодействие между йоните Ti^{3+} в легираните и нелегираните случаи, т.е. $J_d < J_b$. Трябва да се отбележи, че ако вземем предвид само това взаимодействие, тогава ще наблюдаваме намаляване на намагнитването с нарастване на степента на дотиране. Предвид силната хибридизация между f -орбиталите на RE, d -орбиталите на Ti йони в дотирания образец имат силно $s-f$ взаимодействие, което ще подрежда магнитните моменти на RE йони феромагнитно. Тогава намагнитването ще се увеличава с нарастване на концентрацията на примесните йони и съгласно уравн. (6) част I ширината на забранената зона намалява (фиг. 18б, криви 1, 2 и 3) и ще се наблюдава червено отместване на ръба на собствено поглъщане. Числените резултати са в добро качествено съвпадение с експерименталните данни, публикувани в [97 – 101].

Направеният анализ при така изградения микроскопичен модел е в сила и за CeO_2 и SnO_2 , дотирани с преходни метали.

3. Заключение

В обобщение, в рамките на настоящата статия, са постигнати следните резултати:

1. На базата на дефинирани микроскопични хамилтониани, описващи магнитната, фероелектричната и фононната подсистеми и взаимодействието между тях за МФ и магнитни частици, е изградена теоретична основа за описание на процеси на дотиране на заместване с TM и RE в НЧ.

2. Създадена е методика за определяне на необходимите константи на взаимодействие за числените пресмятания, чрез използване на експериментални резултати.

3. На базата на метода на 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.

4. Числено са пресметнати поляризацията, намагнитеността, ширината на забранената зона и диелектричната константа като функция на температурата, размера на НЧ и степента на дотиране. Получените резултати са интерпретирани на микроскопично ниво и качествено (от физична гледна точка) е обяснено наблюдаваното поведение.

5. Определена и дискутирана е зависимостта на ширината на забранената зона от основните микроскопични взаимодействия в дотираните системи.

6. Получените числени пресмятания са сравнени с голям брой публикувани експериментални резултати и е установено добро качествено съвпадение с тях. Това е ясен критерий за адекватността на предложения теоретичен модел и метод, направените приближения и пресмятания.

Благодарности

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

ЛИТЕРАТУРА

1. *Apostolov, A., Apostolova, I., Wesselinova, J.* Doping of multiferroic bulk and nanosized objects. Theoretical model. Part I, // Annual of UACEG, 2024, **57** (4).

2. *Kazan, S., Mikailzade, F., Sale, A., Maksutoglu, M., Acikgoz, M., Khaibullin, R., Khalitov, N., Gatiiatova, I., Valeev V.* Magnetic properties of Co-implanted BaTiO₃ perovskite crystal. // Phys. Rev. B, 2010, **82**: 054402.

3. *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 BaTiO₃ ceramics. // J. Appl. Phys., 2012, **112**: 013909.

4. *Guo, Z., Yang, L., Qiu, H., Zhan, X., Yin, J., Cao, L.* Structural, magnetic and dielectric properties of Fe-doped BaTiO₃ solids. // Mod. Phys. Lett. B, 2012, **26**: 1250056.

5. *Seki, S., Yamasaki, Y., Shiomi, Y., Iguchi, S., Onose, Y., Tokura, Y.* Mpurity-doping-induced ferroelectricity in the frustrated antiferromagnet CuFeO₂. // Phys. Rev. B, 2007, **75(R)**: 100403.

6. *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_xO₂. // J. Phys. D Appl. Phys., 2018, **51**: 265001.

7. *Luo, S., Wang, K., Li, Z., Dong, X., Yan, Z., Cai, H., Liu, J.* Enhanced ferromagnetism and ferroelectricity in multiferroic CuCr_{1-x}Ni_xO₂. // Appl. Phys. Lett., 2009, **94**: 172504.

8. *Xiao, G., Xia, Z., Wei, M., Huang, S., Shi, L., Zhang, X., Wu, H., Yang, F., Song, Y., Ouyang, Z.* Sulfur doping effect on microstructure and magnetic properties of Nd-Fe-B sintered magnets. // J. Magn. Magn Mater., 2018, **449**: 214.

9. *Tobia, D., Winkler, E., Zysler, R., Granada, M., Troiani, M.* Size dependence of the magnetic properties of antiferromagnetic Cr₂O₃ nanoparticles. // Phys. Rev. B, 2018, **78**: 104412.

10. *Zheng, X., Xu, C., Nishikubo, K., Nishiyama, K., Higemoto, M., Moon, W., Tanaka, E., Otabe, E.* Finite-size effect on Néel temperature in antiferromagnetic nanoparticles. // Phys. Rev. B, 2005, **72**: 014464.

11. Tomou, A., Gournis, D., Panagiotopoulos, I., Huang, Y., Hadjipanayis, H., Kooi, B. Weak ferromagnetism and exchange biasing in cobalt oxide nanoparticle systems. // *Jour. Appl. Phys.*, 2006, **99**: 123915.
12. Rao, G., Yao, Y., Chen, Y. Superparamagnetic behavior of antiferromagnetic CuO nanoparticles. // *IEEE Transactions on Magnetics*, 2005, **41**: 3409.
13. Golosobsky, I., Mirebeau, I., André, G., Kurdyukov, D., Kumzerov, Yu., Vakhrushev, S. Magnetic Ordering and Phase Transition in MnO Embedded in a Porous Glass. // *Phys. Rev. Lett.*, 2001, **86**: 5783.
14. Apostolov, A., Apostolova, I., Bahoosh, G., Trimper, S., Wesselinowa, J. Enhancement of the magnetoelectric effect in doped BaTiO₃ nanoparticles. // *Phys. Stat. Sol. (b)*, 2015, **252**: 1839.
15. Dodge, K., Chess, J., Eixenberger, J., Alanko, G., Hanna, C., Punnoose, A. Role of oxygen defects on the magnetic properties of ultra-small Sn_{1-x}Fe_xO₂ nanoparticles. // *J. Appl. Phys.*, 2013, **113**: 17B504.
16. Hays, J., Punnoose, A., Baldner, R., Engelhard, M., Peloquin, J., Reddy, K. Relationship between the structural and magnetic properties of Co-doped SnO₂ nanoparticles. // *Phys. Rev. B*, 2005, **72**: 075203.
17. Apostolov, A., Apostolova, I., Trimper, S., Wesselinowa, J. Room temperature ferromagnetism in pure and ion-doped SnO₂ nanoparticles. // *Mod. Phys. Lett. B*, 2017, **31**: 1750351.
18. Agrahari, V., Mathpal, M., Kumar, S., Agarwal, A. Low field room temperature magnetism and band gap modifications in Sm doped SnO₂. // *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.*, 2016, **27**: 3053.
19. Soni, S., Kumar, S., Dalela, B., Kumar, S., Alvi, A., Dalela, S. Defects and oxygen vacancies tailored structural and optical properties in CeO₂ nanoparticles doped with Sm³⁺ cation. // *J. Alloys Compd.*, 2018, **752**, 520.
20. Dietl, T., Ohno, H., Matsukura, F., Cibert, J., Ferrand, D. Zener Model Description of Ferromagnetism in Zinc-Blende Magnetic Semiconductors. // *Science*, 2000, **287**: 1019.
21. Sato, K., Katayama-Yoshida, H. Material Design for Transparent Ferromagnets with ZnO-Based Magnetic Semiconductors. // *Jpn. J. Appl. Phys.*, 2000, **39**: L555.
22. Ramasamy, V., Praba, R., Murugadoss, G. Synthesis and study of optical properties of transition metals doped ZnS nanoparticles. // *Acta Part A*, 2012, **96**: 963.
23. Archana, S., Rajendran, D. Luminescence of rare earth doped ZnS nanophosphors for the applications in optical displays. // *Mater. Today Proc.*, 2021, **41**: 461.
24. Varughese, G., Usha, K., Kumar, A. Zinc Sulphide nanomaterials doped with rare earth Neodymium-An Optical study. // *Int. J. Eng. Sci. Innov. Technol.*, 2014, **3**: 206.
25. Inamdar, A., Lee, S., Kim, D., Gurav, K., Kim, J., Im, H., Jung, W., Kim, H. Metal-doped ZnS(O) thin films on glass substrates using chemical bath deposition. // *Thin Solid Films*, 2013, **537**: 36.
26. Nasser, R., Elhouichet, H., Ferid, M. Interfacial composition and adhesion of sputtered-Y₂O₃ film on ZnS substrate. // *Appl. Surf. Sci.*, 2015, **351**: 119.
27. Patel, P., Ghosh, S., Srivastava, S. Enhanced Photocatalytic Activity and Low Temperature Magnetic/Transport Study of Cu-Doped ZnS-Based Diluted Magnetic Semiconductor Nanoparticles. // *J. Mater. Sci.*, 2015, **50**: 7919.
28. Reddy, D., Murali, G., Vijayalakshmi, R., Reddy, K. Room-temperature ferromagnetism in EDTA capped Cr-doped ZnS nanoparticles. // *Appl. Phys. A*, 2011, **105**: 119.

29. Saikia, D., Raland, D., Borah, J. Influence of Fe doping on the structural, optical and magnetic properties of ZnS diluted magnetic semiconductor. // *Physica E*, 2016, **83**: 56.
30. Yuwei, M., Ding, J., Chan, I., Yi, J., Hergn, T., Huang, S., Yang, X. Room Temperature Ferromagnetism in $(\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x)\text{O}$ Film. // *IEEE Trans. Magn.*, 2010, **46**: 1338.
31. Wesselinowa, J., Iliev, L., Nolting, W. Magnetic Properties of Thin Ferromagnetic Semiconducting Films. // *Phys. Stat. Sol. (b)*, 1999, **214**, 165.
32. Apostolov, A. Mikroskopichen mehanizam na tsentralnia pik vav feroelektritsi s vodorodna vrazka, doktorska disertatsia, Sofia, 1999.
33. Patel, P., Srivastava, P. Fe doping in ZnS for realizing nanocrystalline-diluted magnetic semiconductor phase. // *J. Mater. Sci.*, 2014, **49**: 6012.
34. Rufat, J. Properties in Fe-Doped ZnS Thin Films. // *Res. Devel. Mater. Sci.*, 2021, **16**: 1779.
35. Zou, C, Wang, J., Yin, M., Li, M., Liu, C., Guo, L., Fu, D., Kang, T. Room temperature ferromagnetism and ferroelectricity behavior of (Cu, Li) co-doped ZnO films deposited by reactive magnetron sputtering. // *J. Cryst. Growth*, 2010, **312**: 906.
36. Malashevich, A., Vanderblit, D. First-principles study of polarization in $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$. // *Phys. Rev. B*, 2007, **75**: 045106.
37. Khamala, B., Franklin, L., Malozovsky, Y., Stewart, A., Saleem, H., Bagayoko, D. Calculated electronic, transport, and bulk properties of zinc-blende zinc sulphide (zb-ZnS). // *Comput. Condens. Matter*, 2016, **6**: 18.
38. Al-Rasoul, K., Ibrahim, M., Ali, I., Al-Haddad, M. Synthesis, optical and fluorescence properties of Mn-doped ZnS Quantum Dots. // *Int. J. Sci. Technol. Res.*, 2013, **3**: 213.
39. Sakhivel, P., Muthukumar, S., Ashokkumar, M. Structural, band gap and photoluminescence behaviour of Mn-doped ZnS quantum dots annealed under Ar atmosphere. // *J. Mater. Sci. Mater. Electr.*, 2015, **26**: 1533.
40. Singh, A., Kaushik, S., Kumar, B., Mishra, K., Venimadhav, A., Siruguri, V., Patnaik, S. Substantial magnetoelectric coupling near room temperature in $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$. // *Appl. Phys. Lett.*, 2008, **92**: 132910.
41. Ressouche, E., Simonet, V., Canals, B., Gospodinov, M., Skumryev, V. Magnetic Frustration in an Iron-Based Cairo Pentagonal Lattice. // *Phys. Rev. Lett.*, 2009, **103**: 267204.
42. Niizeki, N., Wachi, M. The crystal structures of $\text{Bi}_2\text{Mn}_4\text{O}_{10}$, $\text{Bi}_2\text{Al}_4\text{O}_9$ and $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$. // *Z. Kristallogr.*, 1968, **127**: 173.
43. Wu, H., Miao, J., Zhao, Y., Meng, X., Xu, X., Wang, S., Jiang, Y. ZnO Nanoparticles Applied to Bioimaging and Drug Delivery. // *Adv. Mater.*, 2013, **7**: 116.
44. Vaks, V. Introduction to the Microscopic Theory of Ferroelectrics. Nauka, Moscow, 1973.
45. Mohapatra, S., Vishwakarma, P., Kaushik, S., Choudhary, R., Mohapatra, N., Singh, A. Cobalt substitution induced magnetodielectric enhancement in multiferroic $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$. // *Jour. Appl. Phys.*, 2017, **121**: 124101.
46. Liu, M., Yang, H., Lin, Y., Yang, Y. Influence of Co doping on the magnetic properties of $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ powders. // *J. Mater. Sc.: Mater.in Electr.*, 2014, **25**: 4949.
47. Pooladi, M., Shokrollahi, H., Lavasani, S., Yang, H. Investigation of the structural, magnetic and dielectric properties of Mn-doped $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ produced by reverse chemical coprecipitation. // *Mater. Chem. Phys.*, 2019, **229**: 39.
48. Mohapatra, S., Vishwakarma, P., Kaushik, D., Singh, A. Effect of Holmium substitution on the magnetic and magnetodielectric properties of multiferroic $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$. // *J. Appl. Phys.*, 2017, **122**: 134103.

49. Huang, S., Qiu, Y., Yuan, S. Enhanced magnetization and electric polarization in $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ ceramics by magnetic field pre-sintering. // *Mater. Lett.*, 2015, **160**: 323.
50. Yuan, X., Shi, L., Zhao, J., Zhou, S., Guo, J. Tunability of magnetization and bandgap in mullite-type $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ ceramics through non-magnetic ions. // *Scripta Mater.*, 2018, **146**: 55.
51. Sosnowska, I., Peterlin-Neumaier, T., Steichele, E. Spiral magnetic ordering in bismuth ferrite. // *J. Phys.C: Solid State Phys.*, 1982, **15**: 4835.
52. Tokunaga, M., Azuma, M., Shimakawa, Y. High-Field Study of Strong Magnetolectric Coupling in Single-Domain Crystals of BiFeO_3 . // *J. Phys. Soc. Jpn.*, 2010, **79**: 064713.
53. Ravindran, P., Vidya, R., Kjekshus, A., Fjellvag, H., Eriksso, O. Theoretical investigation of magnetolectric behavior in BiFeO_3 . // *Phys. Rev. B*, 2006, **74**: 224412.
54. Mazumber, R., Devi, P., Bhattacharya, D., Choudhury, P., Sen, A., Raja, M. Ferromagnetism in nanoscale BiFeO_3 . // *Appl. Phys. Lett.*, 2007, **91**: 062510.
55. Park, T., Papaefthymiou, G., Viescas, A., Moodenbaugh, A., Wong, S. Size-Dependent Magnetic Properties of Single-Crystalline Multiferroic BiFeO_3 Nanoparticles. // *Nano Lett.*, 2007, **7**: 766.
56. Qian, F., Jiang, J., Jiang, D., Zhang, W., Liu, H. Multiferroic properties of $\text{Bi}_{0.8}\text{Dy}_{0.2-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$ nanoparticles. // *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 2010, **43**: 025403.
57. Chattopadhyay, S., Kelly, S., Palkar, V., Fan, L., Segre, C. Investigation of size effects in magnetolectric BiFeO_3 . // *Phys. Scr.*, 2005, **T115**: 709.
58. Yang, C., Kan, D., Takeuchi, I., Nagaraj, V., Seidel J. Doping BiFeO_3 : approaches and enhanced functionality. // *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2012, **14**: 15953.
59. Muneeswaran, M., Dhanalakshmi, R., Giridharan, N. Effect of Tb substitution on structural, optical, electrical and magnetic properties of BiFeO_3 . // *J. Mater. Sci. Mater. Electr.*, 2015, **26**: 3827.
60. Yao, Y., Liu, W., Chan, Y., Leung, C., Mak, C., Ploss, B. Studies of Rare-Earth-Doped BiFeO_3 Ceramics. // *Int. J. Appl. Ceram. Techn.*, 2011, **8**: 1246.
61. Dhir, G., Uniyal, P., Verma, N. Effect of Particle Size on the Multiferroic Properties of Tb-Doped BiFeO_3 Nanoparticles. // *J. Supercond. Nov. Magn.*, 2016, **29**: 2621.
62. Lotey, G., Verma, N. Magnetolectric coupling in multiferroic Tb-doped BiFeO_3 nanoparticles. // *Mater. Lett.*, 2013, **111**: 55.
63. Dhir, G., Lotey, G., Uniyal, P., Verma, N. Size-dependent magnetic and dielectric properties of Tb-doped BiFeO_3 nanoparticles. // *J. Mater. Sci. Mater. Electr.*, 2013, **24**: 4386.
64. Apostolov, A., Apostolova, I., Trimper, S. Wesselinowa J. Magnetolectric coupling and spin reorientation in BiFeO_3 . // *Physica Status Solidi B*, 2017, **254**: 1600433.
65. Reddy, V., Pathak, N., Nath, R. Enhanced magnetolectric coupling in transition-metal-doped BiFeO_3 thin films. // *Solid State Commun.*, 2013, **171**: 40.
66. Wang, Y., Nan, C. Effect of Tb doping on electric and magnetic behavior of BiFeO_3 thin films. // *J. Appl. Phys.*, 2008, **103**: 024103.
67. Zhai, H., Deng, H., Yang, P., Chu, J. Effect of Tb-doping on structural, magnetic and optical properties of BiFeO_3 films prepared by chemical solution deposition. // *Mater. Lett.*, 2015, **158**: 266.
68. Haruna, A., Abdulkadir, I., Idris, S. Photocatalytic activity and doping effects of BiFeO_3 nanoparticles in model organic dyes. // *Heliyon*, 2020, **6**: e03237.
69. Sundaresan, A., Rao, C. Ferromagnetism as a universal feature of inorganic nanoparticles. // *Nano Today*, 2009, **4**: 96.

70. Chang, C., Forrest, J., Kurmaev, E., Morozovska, A., Glinchuk, N., McLeod, J., Moewes, A., Surkova, T., Hong, N. Oxygen-vacancy-induced ferromagnetism in undoped SnO₂ thin films. // *Phys. Rev. B*, 2012, **85**: 165319.
71. Kumar, S., Kim, Y., Koo, K., Lee, C. Structural and magnetic properties of Ni doped CeO₂ nanoparticles. // *J. Nanosci. Nanotechnol.*, 2010, **10**: 7204.
72. Zhang, Y., Xu, X. Machine Learning Band Gaps of Doped-TiO₂ Photocatalysts from Structural and Morphological Parameters. // *ACS Omega*, 2020, **25**: 15344.
73. Nguyen, T., Le, T., Nguyen, N. The preparation of SnO₂ and SnO₂: Sb nanopowders by a hydrothermal method *Adv. Nat. Sci. Nanosci. Nanotechnol.*, 2010, **1**: 025002.
74. Ansari, S., Khan, M., Ansari, M., Lee, J., Cho, M. Visible light-driven photocatalytic and photoelectrochemical studies of Ag-SnO₂ nanocomposites synthesized using an electrochemically active biofilm. // *RSC Adv.*, 2014, **4**: 16782.
75. Lin, C., Channei, D., Koshy, P., Nakaruk, C., Sorrell, C. Multivalent Mn-doped TiO₂ thin films. // *Physica. E*, 2012, **44**: 1969.
76. Wang, Y., Zhang, R., Li, J., Lin, S. First-principles study on transition metal-doped anatase TiO₂. // *Nanoscale Res. Lett.*, 2014, **9**: 46.
77. Dette, C., Perez-Osorio, M., Kley, C., Punke, P., Patrick, C., Jacobson, P., Giustino, F., Jung, S., Kern, K. TiO₂ Anatase with a Bandgap in the Visible Region. // *Nano Lett.*, 2014, **14**: 6533.
78. Kalathil, S., Khan, M., Ansari, S., Lee, J., Cho, M. Band gap narrowing of titanium dioxide (TiO₂) nanocrystals by electrochemically active biofilms and their visible light activity. // *Nanoscale*, 2013, **5**: 6323.
79. Morales-Garcia, A., Escatllar, A., Illas, F., Bromley, S. Understanding the interplay between size, morphology and energy gap in photoactive TiO₂ nanoparticles. // *Nanoscale*, 2019, **11**: 9032.
80. Chen, X., Luo, X. Optical Spectroscopy of Rare Earth Ion-Doped TiO₂ Nanophosphors. // *J. Nanosci. Nanotechnol.*, 2010, **10**: 1482.
81. Apostolov, A., Apostolova, I., Trimper, S., Wesselinowa, J. Room temperature ferromagnetism in pure and ion-doped SnO₂ nanoparticles. // *Modern Physics Letters B*, 2017, **31**: 1750351.
82. Apostolov, A., Apostolova, I., Wesselinowa, J. A comparative study of the magnetization in transition metal ion doped CeO₂, TiO₂ and SnO₂ nanoparticles. // *Physica E*, 2018, **99**: 202.
83. Apostolov, A., Apostolova, I., Wesselinowa, J. Magnetic Properties of Rare Earth Doped SnO₂, TiO₂ and CeO₂ Nanoparticles. // *Phys. Stat. Sol. (b)*, 2018, **255**: 1800179.
84. Rehani, D., Saxena, M., Solanki, P., Sharma, S. Transition Metal and Rare-Earth Metal Doping in SnO₂ Nanoparticles. // *J. Supercond. Novel Magn.*, 2022, **35**: 2573.
85. Chandran, D., Nair, L., Balachandran, S., Babu, K., Deepa, M. Band gap narrowing and photocatalytic studies of Nd³⁺ ion-doped SnO₂ nanoparticles using solar energy. // *Bull. Mater. Sci.*, 2016, **39**: 27.
86. Amritha, A., Sundararajan, M., Rejith, G., Mohammed-Aslam, A. La-Ce doped TiO₂ nanocrystals: a review on synthesis, characterization and photocatalytic activity. // *SN Appl. Sci.*, 2019, **1**: 1441.
87. Nebi, M., Peker, D., Temel, S. Deposition of Co doped TiO₂ films using sol gel spin coating technique and investigation of band gap. // *AIP Conf. Proc.*, 2018, **1935**: 150004.
88. Babu, M., Dev, C., Podder, J. Texture coefficient and band gap tailoring of Fe-doped SnO₂ nanoparticles via thermal spray pyrolysis. // *Rare Metals*, 2022, **41**: 1332.

89. Lin, C., Channei, D., Koshy, P., Nakaruk, A, Sorrell, C. Multivalent Mn-doped TiO₂ thin films. // Phys. E, 2012, **44**: 1969.
90. Wu, T., Chen, Y., Weng, S, Lin, C., Chang, C., Soo, Y. Dramatic band gap reduction incurred by dopant coordination rearrangement in Co-doped nanocrystals of CeO₂. // Sci. Rep., 2017, **7**: 4715.
91. Wei, L., Yang, Y., Xia, X., Fan, R., Su, T, Shi, Y., Yu, J, Lia, L., Jiang, Y. Band edge movement in dye sensitized Sm-doped TiO₂ solar cells: a study by variable temperature spectroelectrochemistry. // RSC Adv., 2015, **5**: 70512.
92. Mendez-Galvan, M., Celaya, C., Jaramillo-Quintero, O., Muniz, J., Diaz, G., Lara-Garcia, H. Tuning the band gap of M-doped titanate nanotubes (M = Fe, Co, Ni, and Cu): an experimental and theoretical study. // Nanoscale Adv., 2021, **3**: 1382.
93. Chetri, P., Saikia, B., Choudhury, A. Structural and optical properties of Cu doped SnO₂ nanoparticles: An experimental and density functional study. // J. Appl. Phys., 2013, **113**: 233514.
94. Akshay, V., Arun, B., Dash, S., Patra, A., Mandal, G., Mutta, G., Chanda, A., Vasundhara, M. Defect mediated mechanism in undoped, Cu and Zn-doped TiO₂ nanocrystals for tailoring the band gap and magnetic properties. // RSC Adv., 2018, **8**: 41994.
95. Mathew, S., Ganguly, P., Rhatigan, S., Kumaravel, V., Byrne, C., Hinder, S., Bartlett, J., Nolan, M., Pillai, S. Cu-Doped TiO₂: Visible Light Assisted Photocatalytic Antimicrobial Activity. // Appl. Sci., 2018, **8**: 2067.
96. Khlyustova, A., Sirotkin, N., Kusova, T., Kraev, A., Titov, V., Agafonov, A. Doped TiO₂: the effect of doping elements on photocatalytic activity. // Mater. Adv., 2020, **1**: 1193.
97. Dinkar, V., Shridhar, S., Madhukar, E., Anil, E., Nitin, H. Sm-Doped TiO₂ Nanoparticles With High Photocatalytic Activity for ARS Dye Under Visible Light Synthesized By Ultrasonic Assisted Sol-Gel Method. // Orient J. Chem., 2016, **32**: 933.
98. Mandal, B., Mondal, A., Ray, S., Kundu, A. Sm doped mesoporous CeO₂ nanocrystals: aqueous solution-based surfactant assisted low temperature synthesis, characterization and their improved autocatalytic activity. // Dalton Trans., 2016, **45**: 1679.
99. Xia, X., Li, J., Chen, C., Lan, Y., Mao, X., Bai, F. Optimal rare-earth (La, Y and Sm) doping conditions and enhanced mechanism for photocatalytic application of ceria nanorods. // Nanotechn., 2012, **32**: 195708.
100. Xia, X., Li, J., Chen, C., Lan, Y., Mao, X., Chu, Z., Ning, D., Zhang, J., Liu, F. Collaborative influence of morphology tuning and RE (La, Y, and Sm) doping on photocatalytic performance of nanoceria. // Environ. Sci. Pollut. Res. Int., 2022, **29**: 88866.
101. Lee, D., Kim, J., Park, J., Kim, Y., Lee, I., Lee, M., Kim, B. Effect of Er doping on optical band gap energy of TiO₂ thin films prepared by spin coating. // Current. Appl. Phys., 2013, **13**: 1301.

DOPING OF MULTIFERROIC BULK AND NANOSIZED OBJECTS. NUMERICAL CALCULATIONS AND DISCUSSION (PART II)

A. Apostolov¹, I. Apostolova², J. Wesselinova³

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

ABSTRACT

Based on the developed model in Part I of this study [1], the multiferroic characteristics of doped compounds with transition metals and rare earth elements have been numerically calculated. The obtained results are in good agreement with the experimental investigations. The influence of impurities, sizes, and shapes is accounted for by altering the interaction constants within each subsystem and between them. In examining the effects of doping, we employ the so-called coherent potential approximation, working within concentration intervals of impurities that do not exceed the solubility limit for solid solutions. To address size effects, we use model multiferroic spherical nanoparticles that are compositionally homogeneous but structurally heterogeneous. These nanoparticles have a core with microscopic parameters similar to bulk samples and a shell (surface) with altered parameters and interactions. A methodology for determining the necessary interaction constants for numerical calculations has been established. The obtained results are analyzed and explained from a physical standpoint, taking into account the microscopic features of the system.

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