



Получена: 10.02.2017 г.

Приета: 04.05.2017 г.

## ИЗСЛЕДВАНЕ НА ВЛИЯНИЕТО НА МАГНЕТОЕЛЕКТРИЧНОТО ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ВЪРХУ ЕЛЕМЕНТАРНИТЕ ВЪЗБУЖДЕНИЯ В $\text{ViFeO}_3$ НАНОЧАСТИЦИ

А. Апостолов<sup>1</sup>, И. Апостолова<sup>2</sup>

**Ключови думи:** мултифероични наночастици, магнетоелектрични взаимодействия, функции на Грийн, енергия и затихване на елементарни възбуждания

### РЕЗЮМЕ

Представена е микроскопична теория на магнетоелектричните (МЕ) ефекти в мултифероични  $\text{ViFeO}_3$  (ВФО) наночастици (НЧ). Фероелектричните свойства са описани в рамките на напречния Изинг модел с псевдо-спин  $S = 7/2$ . Отчитайки влиянието на полярните решетъчни отмествания върху симетричното и антисиметричното обменно взаимодействие са дефинирани два типа сдвояване между магнитната и фероелектричната подсистема. Първото магнетоелектрично взаимодействие е биквадратично по отношение на спиновите и псевдо-спиновите оператори. Второто, наречено антисиметрично, е индуцирано от появата на спонтанна поляризация в  $\text{ViFeO}_3$ . Влиянието на повърхността е отчетено посредством константи на взаимодействия, различни от тези в обема на НЧ. По този начин е изследвано влиянието на размера на наночастиците и повърхностните магнетоелектрични взаимодействия върху енергията на елементарните псевдо-спинов и спинов възбуждания. Установено е, че с нарастване на биквадратичното МЕ взаимодействие на повърхността при фиксиран размер на НЧ фероелектричният мод се втвърдява, докато при увеличаване на антисиметрично МЕ взаимодействие модът се омекотява. Доказана е конкуренция на двата МЕ механизми, имащи отношение към енергията на псевдо-спиновото възбуждане. Енергията на спиновия мод при нарастване на МЕ взаимодействие на повърхността нараства. За първи път е получен аналитичен израз за затихването на псевдо-спиновите и спиновите възбуждания. Изследвано е влия-

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

<sup>2</sup> Илиана Апостолова, доц. д-р, кат. „Математика и физика“, ЛТУ, бул. „Кл. Охридски“ № 10, 1756 София, e-mail: inaapos@abv.bg

нието на повърхнинните МЕ взаимодействия върху процесите на затихване в  $\text{BiFeO}_3$ . Представено е качествено обяснение на числените пресмятания.

## 1. Въведение

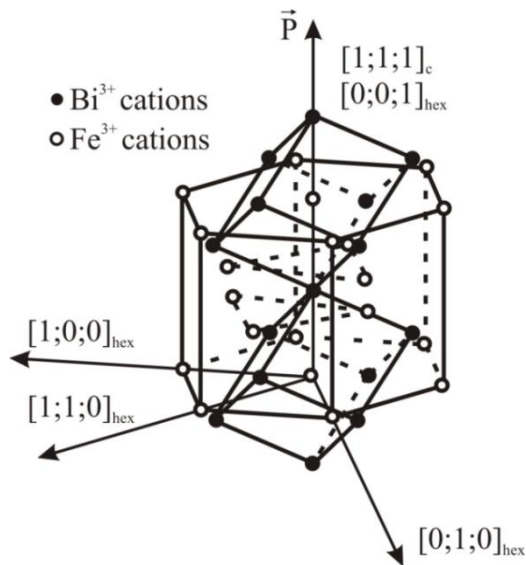
Връзката между електричните заряди и магнитните диполи, наблюдавана в мултифероичните материали, е забележителен ефект, който представлява интерес както от фундаментална, така и от приложна гледна точка [1, 2]. Едновременното съществуване на фероелектричество и феромагнетизъм и функционална връзка между тях осигуряват нови възможности за проектиране на сензори от ново поколение, памети с повече от две състояния и приложение в медицината за пренос на лекарства до туморни образувания с последваща самоконтролираща се магнитна хипертермична терапия [3 – 7]. Това определя нарастващия интерес към експериментално и теоретично изследване на наноструктури (тънки филми и наночастици) от мултифероични материали. Както е известно, наночастиците показват значителни различия в свойствата в сравнение със съответните обемни материали. Тези различия се определят от значителното влияние на повърхността, при която се наблюдава промяна в константата на кристалната решетка, броя на най-близките съседи и появата на некомпенсирани връзки, дължащи се на прекъсната трансляционна инвариантност. Това се изразява в т.нар. повърхностни и разменни ефекти, определени от нарастващото съотношение площ на повърхността към обем с намаляване на размера на НЧ.

Нашите усилия са насочени към изследване на промените в статичните и динамичните свойства на  $\text{BiFeO}_3$  наночастици. Простата химична и кристална структура в тези вещества ги прави идеални моделни системи за изследване на свойствата на ниско размерни системи: тънки филми и наночастици. ВFO притежава уникално високи температури на фероелектричния и магнитния фазов преход  $T_C = 1100 \text{ K}$  и  $T_N = 643 \text{ K}$  съответно. Той е от малкото мултифероични материали, които притежават спонтанна поляризация и намагнитеност при стайни температури. При  $\text{BiFeO}_3$  независими структурни единици от елементарната клетка са отговорни за поява на фероелектричество и магнитно подреждане. Това характеризира ВFO като мултифероик от I тип [8].

В структурно отношение това вещество има нарушена ромбоедрична перовскитна структура с точкова група на симетрия  $R3c$ . Тя се дължи както на отместване на  $\text{Bi}$  йони в направление на телесния диагонал  $[1,1,1]$  относно  $\text{FO}_6$  октаедрите, така и на деформацията и усукването на последните около кристалографското направление  $[1;1;1]$ . Фероелектричеството се получава в следствие на отместването на  $\text{Bi}$  йони относно  $\text{FeO}_6$  октаедрите, което определя осем възможни направления по четирите кубични диагонала [9-11] (фиг. 1). Магнитната структура е от G-тип, съставена от  $\text{Fe}^{3+}$  магнитни йони, като всеки  $\text{Fe}^{3+}$  йон е заобиколен от шест  $\text{Fe}^{3+}$  най-близки съседи с антипаралелни спинове [12]. В обемни образци типът на магнитното подреждане е несъизмерима спирална структура с период  $6300 \text{ nm}$  в направление  $[1;1;0]$  (фиг. 1), която при ниски температури е отговорна за поява на допълнителна поляризация. При ниско размерни ВFO 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 ромбоедрична се трансформира в моноклинна. Структурните изследвания показват, че на повърхността настъпват значителни промени в константата на кристалната решетка. При тънки филми, в зависимост от подложката, тя може да се увеличава или намалява [13, 14]. Тази промяна в структурните параметри и точковата група на симетрия на кристала драстично променя физичните характеристики на нискоразмерни-

те образци. В ВFO тънки филми спонтанната поляризация, намагнитеност и пиезоелектричен отклик нарастват в сравнение с обемните образци [4]. Магнитни измервания в BiFeO<sub>3</sub> наночастици показват нарастване на намагнитеността и намаляване на стойността на коерцитивното поле с намаляване на размера на наночастиците [15 – 18]. Това поведение е следствие от повърхнинно индуцирана намагнитеност [19]. Chattopadhyay et al. [20] докладват, че големината на наночастиците съществено променя магнетоелектричните свойства в тези вещества.

Съществува малък брой теоретични работи за мултифероични наночастици. Индуцираната от магнитно поле електрична поляризация в наноструктурирани МФ филми е изследвана от Nan et al. [21] и Liu et al. [22], като те използват феноменологичната теория на Ландау-Гинзбург-Девоншир. Влиянието на еластичните взаимодействия върху МФ тънки филми е дискутирано в [16]. Обобщено феноменологично приближение за описание на фазови преходи в мултифероични наночастици бе предложено от Magozovska et al. [23]. Те показват, че температурата на магнитния фазов преход може да бъде по-висока, отколкото в обемните материали. Xu et al. [24] на базата на т.нар. „first-principles studies“ изследват микроскопичния механизъм, контролиращ електричната проводимост в нискоразмерни ВFO структури. Bahoosh et al. [25] и Wesselinowa et al. [26] изследват магнитните и фероелектричните характеристики на ВFO наночастици при отчитане само на биквадратично взаимодействие между двете подсистеми.



Фиг. 1. Кристалографска структура на BiFeO<sub>3</sub>

Свойствата на твърдите тела се характеризират с техните елементарни възбуждания. В тази статия ние изследваме елементарните възбуждания в ниско размерни ВFO материали, които определят макроскопичното поведение на поляризацията и намагнитеността.

Фероелектричната система се характеризира с процес на зарядово подреждане и я описваме с напречен Изинг модел в представяне на псевдо-спинове оператори за псевдо-спин  $S = 7/2$  [23]. Магнитната подсистема описваме с модифициран модел на Хайзенберг, отчитайки изотропното обменно взаимодействие до втори съседи, антисиметричното Джелоджински-Мория (DM) взаимодействие и еднoйонната анизотропия.

Връзката между двете подсистеми (МЕ взаимодействие) се определя от два различни механизма: първият е квадратичен по спиновите и псевдо-спиновите оператори, докато вторият е индуциран от спонтанната поляризация и ние го наричаме антисиметричен МЕ механизъм [27]. Системата е изследвана с помощта на метода на двувременните термодинамични функции на Грийн (ФГ). Това ни позволява да представим в аналитичен вид енергиите на елементарните възбуждания и взаимното им влияние в температурен интервал под и над температурата на фазовите преходи. Влиянието на повърхността отчитаме позовавайки се на факта, че обменните взаимодействия са чувствителни към промяна на константата на кристалната решетка. На повърхността дефинираме константи на взаимодействия, различни от тези в обема. Всички величини и константи на взаимодействия, в които е въведена абревиатура (долен индекс), „s“ означава стойности на съответната величина и константи на взаимодействия на повърхността в нискоразмерни системи (тънки филми или наночастици). Долен индекс „b“ означава величини и константи на взаимодействия в обемни материали.

## 2. Модел

Хамилтонианът, описващ мултифероичните свойства в BFO има вида:

$$H = H_e + H_m + H_{me} . \quad (1)$$

$H_e$  характеризира фероелектричната система на базата на напречния модел на Изинг с псевдо-спин  $S = 7/2$

$$H_e = -\Omega \sum_i S_i^x - \frac{1}{2} \sum_{ij} J_{ij} S_i^z S_j^z - \mu \sum_i \vec{E} \vec{S} , \quad (2)$$

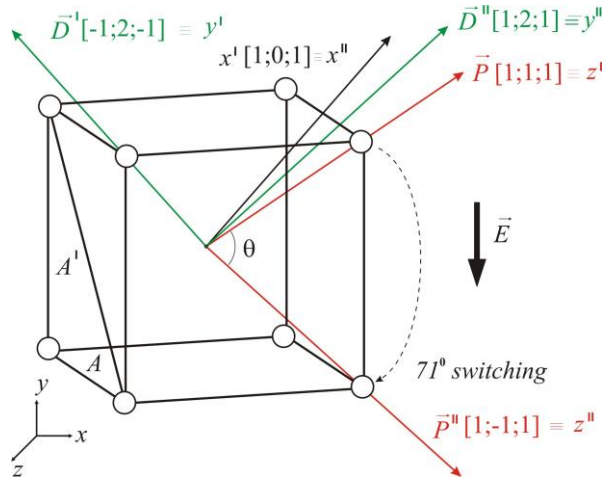
където  $S_i^x$  и  $S_i^z$  са компонентите на псевдо-спиновете,  $J_{ij}$  е обменното псевдо-спиново взаимодействие,  $\Omega$  е тунелиращата честота и  $\vec{E}$  е външното електрично поле.

$H_m$  описва магнитните характеристики в BFO. Слабият феромагнетизъм е свързан със симетрията на системата. В  $\text{ViFeO}_3$  спиновете лежат в равнината (-1;2;-1) (фиг. 2). Ориентацията на намагнитването в антиферомагнитните подрешетки е винаги перпендикулярна на фероелектричната поляризация.

$$H_m = -\sum_{ij} A_{ij} (\vec{B}_i \cdot \vec{B}_j) - \sum_{il} A'_{il} (\vec{B}_i \cdot \vec{B}_l) - \sum_{ij \text{ along } x'} \vec{D}_{ij}^{y'} \cdot (\vec{B}_i \times \vec{B}_j) - K \sum_i (B_i^{z'})^2 - g \mu_B \sum_i \vec{h} \cdot \vec{B}_i , \quad (3)$$

където  $\vec{B}_i$  е спинът на  $\text{Fe}^{3+}$  йон,  $A_{ij}$  и  $A'_{il}$  са симетричното обменно взаимодействие между първите съседи по направление на Fe-O-Fe връзката и на вторите съседи по направление на Fe-O-O-Fe връзката, съответно.  $\vec{D}_{ij}^{y'}$  е векторът на Джелоджински-Мория по направление на оста  $y'$ . Той е отговорен за циклоидалната подредба на спиновете и DM взаимодействието между тях в направление [1;0;-1] и появата на слаб феромагнетизъм в тънките филми и наночастиците. Четвъртият член в (3) дефинира едно-йонната анизотропия (ос на най-лесно намагнитване  $K > 0$ ) по  $z'$  оста (фиг. 2). Този член

е важен за правилното описание на нискоразмерните системи, защото нарастването на анизотропията е отговорна за дестабилизирането на несъизмеримата магнитна фаза и нейния преход в съизмерима колинеарна. Последният член в (3) определя взаимодействието с външното магнитно поле  $h$ .



**Фиг. 2.** Представяне на пространственото разположение на основните величини, характеризирани мултифероичните свойства на BFO: поляризацията  $\vec{P}$  и намагнитеността  $\vec{M}$ . Червените оси определят направления на спонтанната поляризация  $\vec{P}$ ; зелените – посоката на DM вектора  $\vec{D}^{y'}$ , а дебелата черна стрелка – посоката на външното електрично поле, отговорно за въртене на вектора на поляризация на  $71^\circ$  (т.нар.  $71^\circ$  in-plane switching)

Нека по-подробно да дискутираме третия член от (1). Както е известно, симетричното и антисиметричното обменно взаимодействие са зависими от разстоянието между магнитните йони и ъгъла на Fe-O-Fe връзката. Относителното отместване на  $\text{Bi}^+$  и  $\text{Fe}^{3+}$  йони в направление  $[1;1;1]$  модулира обменните взаимодействия. Ако с  $u$  ( $\langle u \rangle = 10^{-3} \text{ \AA}$ , [25]) означим отместването на Fe йон от равновесното му положение и развием DM вектора по това отместване, получаваме:

$$\sum_{ij \text{ along } x'} \bar{D}_{ij}^{y'} \cdot (\bar{B}_i \times \bar{B}_j) \approx \sum_{ij \text{ along } x'} \bar{D}_{ij}^{y'0} \cdot (\bar{B}_i \times \bar{B}_j) + \lambda^* \sum_{ij \text{ along } x'} (\bar{P} \times \bar{e}_{ij}) \cdot (\bar{B}_i \times \bar{B}_j), \quad (4)$$

където  $\lambda^* = \frac{\lambda}{e}$ ,  $\lambda$  е спин-решетъчното взаимодействие, което е следствие от релативистичното спин-орбитално сдвояване,  $e^*$  е йонният заряд на Борн, а  $P = e^* \langle u \rangle$  е поляризацията в псевдо-спиново представяне, като  $\vec{P} = \left[ \frac{1}{N} \sum_i \langle S_i^x \rangle; 0; \frac{1}{N} \sum_i \langle S_i^z \rangle \right]$ .

Последният член в (4) дефинира ME взаимодействие, което зависи от направлението. Този член формално е подобен на Peierls-тип спин-фононно взаимодействие. Той може да се разглежда като индуцирано DM взаимодействие, следствие на възникналата спонтанна поляризация. Това означава, че циклоидалната спирала структура в BFO не е следствие на силна геометрична магнитна фрустрация, а се дължи на голямата стойност на конс-

тантата на DM взаимодействието. Експерименталните изследвания [28] показват, че спонтанната поляризация нараства с нарастване на външно магнитно поле. Този ефект може да се опише като се вземе предвид модулирането на симетричното обменно взаимодействие от полярните отмествания на магнитните йони. Това може да се отчете с добавяне на следните членове към ME взаимодействие:

$$-\gamma \sum_{ij} (\vec{P})^2 (\vec{B}_i \cdot \vec{B}_j) - \gamma' \sum_{ij} (\vec{P})^2 (\vec{B}_i \cdot \vec{B}_j), \quad (5)$$

където  $\gamma$  и  $\gamma'$  са вторите производни на  $A_{ij}$  и  $A'_{ij}$  по отношение на полярните отмествания на железните йони.

На базата на направената по-горе дискусия последният член от Хамилтониана (1), описващ ME взаимодействията, придобива вида:

$$H_{me} = -\lambda^* \sum_{ij \text{ along } x} (\vec{P} \times \vec{e}_{ij}) \cdot (\vec{B}_i \times \vec{B}_j) - \gamma \sum_{ij} (\vec{P})^2 (\vec{B}_i \cdot \vec{B}_j) - \gamma' \sum_{ij} (\vec{P})^2 (\vec{B}_i \cdot \vec{B}_j) \quad (6)$$

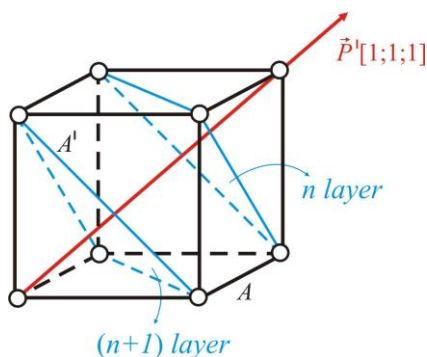
Доколкото основната цел на настоящата статия е моделирането на ниско размерни BFO структури (тънки филми и наночастици), ние вземаме под внимание следните особености:

1/ В следствие на некомпенсираните връзки на повърхността и прекъсната трансляционна симетрия ромбодричната елементарна клетка се деформира и осъществява структурен фазов преход в тетрагонална елементарна клетка, в която се наблюдава слаба моноклинна дисторсия.

2/ В ниско размерните BFO системи в следствие на нарастване на константата на магнитна анизотропия се наблюдава дестабилизиране на циклоидалната структура и преход в обикновен G-тип колинеарен слаб феромагнетизъм.

3/ В наночастиците и тънките филми спонтанната поляризация  $P_S$  остава в направление  $[1;1;1]$ , като магнитният момент  $M$  (който е в  $[1;-2;1]$  посока) и антиферомагнитните оси са взаимно перпендикулярни и лежат в  $(1;1;1)$  равнината.

4/ Структурата при ниско размерните системи представяме като съставени от магнитни слоеве с отчитане на взаимодействията, както в слоевете, така и между тях. Тези слоеве са перпендикулярни на спонтанната намагнитеност (фиг. 3).



Фиг. 3. Схематично представяне на магнитните равнини с обозначени обменни взаимодействия в рамките на слоя  $A'$  и между съседните слоеве  $A$

### 3. Метод и пресмятания

За теоретичните пресмятания използваме метода на двувременните температурни функции на Грийн [29]. Този метод намира широко приложение в изследване на многочастичните комплексни системи, чиито обособени подсистеми интензивно си влияят. Това води до възникване на нелинейни взаимодействия, в които липсва малък параметър. Функциите на Грийн са универсален подход за пресмятане на статичните и динамичните характеристики на различни системи. Формализмът е много удобен, защото при него не се разглеждат оператори, а комплексни функции, които притежават прости аналитични свойства. ФГ позволява единно решение на цялата квантово-статистическа проблематика на многочастичните системи, без да е необходимо да се развиват отделни методи. Методът е подходящ за изследване и на нискоразмерни системи, защото е приложим и за правото пространство. Изразите, които се получават са в аналитичен вид и са удобни за числено програмиране.

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

$$\begin{aligned} S_i^\pm &= \frac{1}{\sqrt{2}}(S_i^x \pm iS_i^y); & S_i^z &= S_i^z; & B_i^\pm &= \frac{1}{\sqrt{2}}(B_i^x \pm iB_i^y); & B_i^z &= B_i^z; \\ D_{ij}^\pm &= \frac{1}{\sqrt{2}}(D_{ij}^x \pm iD_{ij}^y); & D_{ij}^z &= D_{ij}^z. \end{aligned} \quad (7)$$

За да пресметнем нужните ни корелационни функции, ние използваме ретардиращата функция на Грийн в Хайзенбергово представяне:

$$G_{AB} = \ll \hat{A}(t); \hat{B}(t') \gg = -\Theta(t-t') \langle [\hat{A}(t); \hat{B}(t')] \rangle. \quad (8)$$

Дефинираме следните ретардиращи функции на Грийн, както и съответните средни стойности на комутаторите:

а/ за псевдо-спиновата подсистема:

$$\begin{aligned} G_{fg}^{(ps)+z-} &= \ll S_f^+; (S_g^z)^n S_g^- \gg; & \Phi^{+z-} &= \langle [S_f^+; (S_g^z)^n S_g^-] \rangle; \\ G_{fg}^{(ps)-z-} &= \ll S_f^-; (S_g^z)^n S_g^- \gg; & \Phi^{-z-} &= \langle [S_f^-; (S_g^z)^n S_g^-] \rangle; \\ G_{fg}^{(ps)zz-} &= \ll S_f^z; (S_g^z)^n S_g^- \gg; & \Phi^{zz-} &= \langle [S_f^z; (S_g^z)^n S_g^-] \rangle. \end{aligned} \quad (9)$$

б/ за магнитната подсистема:

$$\begin{aligned} G_{fg}^{(ss)+z-} &= \ll B_f^+; (B_g^z)^n B_g^- \gg; & \Xi^{+z-} &= \langle [B_f^+; (B_g^z)^n B_g^-] \rangle; \\ G_{fg}^{(ss)-z-} &= \ll B_f^-; (B_g^z)^n B_g^- \gg; & \Xi^{-z-} &= \langle [B_f^-; (B_g^z)^n B_g^-] \rangle; \\ G_{fg}^{(ss)zz-} &= \ll B_f^z; (B_g^z)^n B_g^- \gg; & \Xi^{zz-} &= \langle [B_f^z; (B_g^z)^n B_g^-] \rangle. \end{aligned} \quad (10)$$

Следвайки Тябликов за  $G_{ij}^{(ps)\zeta z-}$  и  $G_{ij}^{(ss)\zeta z-}$ , където  $\zeta = +, -, z$ , и използвайки спектралната теорема [29], ние намираме система от самосъгласувани уравнения за пресмятане на средните стойности на  $\langle (S_g^z)^n \rangle$  и  $\langle (B_g^z)^n \rangle$ . Полусите на Грийн функциите определят енергията на елементарните псевдо-спинови възбуждания:

$$\begin{aligned} \omega_3 &= 0; \\ \omega_1 &= -\omega_2 = \pm \sqrt{\Lambda_{eff}^2 - 2\Omega_{eff} \left( \frac{1}{2}\Omega_{eff} + S \right) - T^2}, \end{aligned} \quad (11)$$

където:

$$\begin{aligned} \Lambda_{eff} &= \sum_j \left\{ J_{ij} + 4 \left[ \gamma \sum_{kl} \langle (\vec{B}_k \cdot \vec{B}_l) \rangle + \gamma' \sum_{\langle kl \rangle} \langle (\vec{B}_k \cdot \vec{B}_l) \rangle \right] \delta_{ij} \right\} \langle S_j^z \rangle + \\ &+ \frac{\lambda^*}{\sqrt{2}} \sum_{kl} \langle (\vec{B}_k \times \vec{B}_l)^y \rangle; \\ \Omega_{eff} &= \Omega + \frac{\lambda^*}{\sqrt{2}} \sum_{kl} \langle (\vec{B}_k \times \vec{B}_l)^y \rangle; \end{aligned} \quad (12)$$

$$T = 2 \langle S_g^z \rangle \left[ \gamma \sum_{kl} \langle (\vec{B}_k \cdot \vec{B}_l) \rangle + \gamma' \sum_{\langle kl \rangle} \langle (\vec{B}_k \cdot \vec{B}_l) \rangle \right];$$

$$S = \frac{\Omega_{eff} \left[ \gamma \sum_{kl} \langle (\vec{B}_k \cdot \vec{B}_l) \rangle + \gamma' \sum_{\langle kl \rangle} \langle (\vec{B}_k \cdot \vec{B}_l) \rangle \right]}{\Lambda_{eff} - T} \langle S_g^z \rangle.$$

Уравнението

$$E^3 - (M_+ - M_-)E^2 + (P_+Q_+ + P_-Q_- - M_+M_-)E + (P_+Q_+M_- - P_-Q_-M_+) = 0 \quad (13)$$

определя енергията на елементарните възбуждания в магнитната подсистема. Въведени са следните означения:

$$A_{ij}^{eff} = A_{ij} + \gamma P^2 \delta_{ij}; \quad A'_{ij}{}^{eff} = A'_{ij} + \gamma' P^2 \delta_{ij}; \quad D_{eff} = D + \lambda^* P;$$

$$M_{\pm} = 4 \sum_{nn} A_{if}^{eff} \langle B_i^z \rangle + 4 \sum_{nnn} A'_{if}{}^{eff} \langle B_i^z \rangle \pm 2g\mu_B h_z; \quad (14)$$

$$P_{\pm} = 4 \sum_{nn} A_{if}^{eff} \langle B_i^{\pm} \rangle + 4 \sum_{nnn} A'_{if}{}^{eff} \langle B_i^{\pm} \rangle + 2D_{eff} \pm \sqrt{2}g\mu_B h_x;$$

$$Q_{\pm} = 4 \sum_{nn} A_{if}^{eff} \langle B_i^{\mp} \rangle + 4 \sum_{nnn} A'_{if}{}^{eff} \langle B_i^{\mp} \rangle - 2D_{eff} \mp \sqrt{2}g\mu_B h_x.$$



Като последна крачка в нашите обемисти пресмятания, на базата на уравнението за движението на оператор в Хайзенбергово представяне  $i\dot{\hat{A}} = [\hat{A}; H]$  за  $\langle S_g^x \rangle$ ,  $\langle (S_g^x)^2 \rangle$ ,  $\langle B_g^x \rangle$ ,  $\langle B_g^y \rangle$ ,  $\langle (B_g^x)^2 \rangle$  и  $\langle (B_g^y)^2 \rangle$  получаваме:

$$\begin{aligned} \langle S_g^x \rangle &= \frac{\Omega_{eff}}{(\Lambda_{eff} - T)} \langle S_g^z \rangle; \\ \langle (S_g^x)^2 \rangle &= \frac{1}{2} \left( \frac{\Omega_{eff}}{\Lambda_{eff} - T} \right)^2 \langle (S_g^z)^2 \rangle; \\ \langle B_g^x \rangle &= \left( \frac{P_+}{M_+} + \frac{P_-}{M_-} \right) \langle (B_g^z) \rangle; \\ \langle B_g^y \rangle &= i \left( \frac{P_-}{M_-} - \frac{P_+}{M_+} \right) \langle (B_g^z) \rangle; \\ \langle (B_g^x)^2 \rangle &= 12D_{eff} \left( \frac{P_+}{(M_+)^2} + \frac{P_-}{(M_-)^2} \right) \langle (B_g^z)^2 \rangle; \\ \langle (B_g^y)^2 \rangle &= -2D_{eff} \left( \frac{P_+}{(M_+)^2} + \frac{P_-}{(M_-)^2} \right) \langle (B_g^z)^2 \rangle. \end{aligned} \tag{15}$$

Подробно описание на процедурата за пресмятане на  $\langle (S_g^z)^n \rangle$  и  $\langle (B_g^z)^n \rangle$  е представена в [30]. Спонтанната поляризация и намагнитеността пресмятаме от:

$$P_s = \frac{1}{N} \sqrt{\sum_{\alpha} \left( \sum_i \langle S_i^{\alpha} \rangle \right)^2}; \tag{16}$$

$$M = \frac{1}{N} \sqrt{\sum_{\alpha} \left( \sum_i \langle B_i^{\alpha} \rangle \right)^2}, \tag{17}$$

където  $\alpha = x, y, z$ .

За числените пресмятания са използвани моделни параметри, подходящи за ВФО:

a/ за фероелектричната подсистема:  $S = 7/2$ ;  $T_C = 1065$  К;  $\Omega = 15,34$  cm<sup>-1</sup>;  $J_{ij} = 1342,26$  cm<sup>-1</sup>. Константата на псевдо-спиновото взаимодействие  $J_{ij}$  и тунелиращата честота  $\Omega$  са определени от минимизирането на свободната енергия на псевдо-спиновата система за  $T < T_C$  [31].

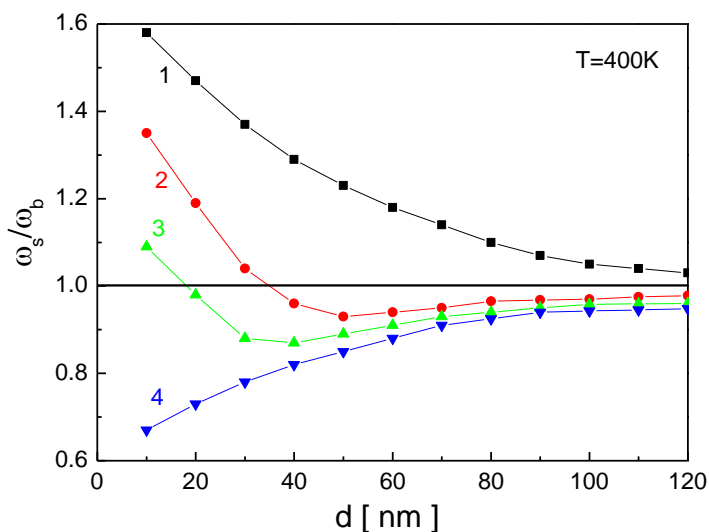
б/ за магнитната подсистема:  $S = 5/2$ ;  $T_N = 650$  К;  $A_{ij} = 54,34$  cm<sup>-1</sup>;  $A'_{il} = 1,86$  cm<sup>-1</sup>;  $D = 0,87$  cm<sup>-1</sup>;  $K = 0,27$  cm<sup>-1</sup> [32].

За константите на МЕ взаимодействие за обемни образци използваме:  $\gamma_b = 113,33$  cm<sup>-1</sup>Å<sup>-1</sup>;  $\gamma'_b = 3,73$  cm<sup>-1</sup>Å<sup>-1</sup>;  $\lambda_b^* = 6,08$  cm<sup>-1</sup>Å<sup>-1</sup>. Тези константи определяме по следната процедура: следвайки [33] пресмятаме  $\langle u \rangle$  и ренормираната фононна енергия при неотчитане на ефектите на DM взаимодействието. От експерименталните данни за намагнитеността [34], поляризацията [35] и рамановите спектри за ВФО [36] за две различни температури  $T < T_N$ , ние получаваме система от уравнения за определяне на константите на МЕ взаимодействия.

На фиг. 4 е представена нормираната енергията на фероелектричните елементарни възбуждания  $\omega_s / \omega_b$  като функция на размера на наночастицата за различни стойности на магнетоелектричната константа  $\gamma_s$ , която определя големината на биквадратичното сдвояване на спинови и псевдо-спинови оператори в повърхностния слой (втория и третия член в (6)).

За  $\gamma_s > \gamma_b$  енергията на фероелектричния мод нараства с намаляване на размера на наночастиците в сравнение със стойността и в обемен образец (фиг. 4, крива 1). В случай на  $\gamma_s < \gamma_b$  поведението на псевдо-спиновата енергия като функция на размера има по-сложно поведение. Пресмятанятия показват, че съществува критична стойност на биквадратичното МЕ взаимодействие на повърхността  $\gamma_s^{cr}$ , като в рамките на настоящия модел  $\gamma_s^{cr} = 0,213\gamma_b$ . За стойности  $\gamma_s$ , за които  $\gamma_s < \gamma_s^{cr}$  с намаляване на размера на частиците енергията на фероелектричния мод намалява в сравнение с обемния образец (фиг. 4, крива 4). В случай на  $\gamma_s > \gamma_s^{cr}$ , в началото с намаляване на размера на наночастицата, енергията на мода намалява в сравнение с обемния образец. За определен размер на НЧ псевдо-спиновата енергия достига минимална стойност, след което нараства с намаляване на размера на наночастицата и за даден критичен размер  $d_{cr}$  на НЧ  $\omega_s$  става по-голямо от  $\omega_b$ . С нарастване на  $\gamma_s$  (при  $\gamma_s < \gamma_b$ ) пикът в кривата става с по-малка височина, а позицията му се отмества към по-голям размер на НЧ, като нараства и критичният размер  $d_{cr}$  (фиг. 4, криви 2 и 3,  $\gamma_{s2} < \gamma_{s3}$  и  $d_{cr2} < d_{cr3}$ ). С нарастване на  $\gamma_s$  при фиксиран размер на НЧ фероелектричният мод се втвърдява. Всички тези числени пресмятания са направени за температури, по-малки от температурата на магнитния фазов преход, т.е.  $T < T_N$ . За  $T > T_N$  магнитната подсистема е в парамагнитно състояние, при което не се наблюдава каквото и да било влияние на магнитната система върху фероелектричния мод. Наблюдаваното поведение на фероелектричния мод при различни размери на НЧ може да се обясни с това, че промяната в стойностите на  $\gamma_s$  води до промяна на ефективното псевдо-спиново взаимодействие  $J_{eff}$  на повърхността и в обема. Теоретичните пресмятания показват, че  $J_{eff}$  може да се представи в следния аналитичен вид:

$$J_{eff} = J + 4\gamma \sum_i \left[ 8D_{eff} \left( \frac{P_+}{(M_+)^2} - \frac{P_-}{(M_+)^2} \right) + 1 \right] < B_i^z >^2. \quad (18)$$



**Фиг. 4.** Зависимост на нормираната псевдо-спинова енергия  $\omega_s / \omega_b$  от размера на ВФО наночастица за различни стойности на биквадратичното МЕ взаимодействие на повърхността  $\gamma_s$ : 1/  $\gamma_s = 1,5\gamma_b$ ; 2/  $\gamma_s = 0,8\gamma_b$ ; 3/  $\gamma_s = 0,4\gamma_b$ ; 4/  $\gamma_s = 0,1\gamma_b$  (под нормирана енергия на елементарните псевдо-спинови възбуждания разбираме отношението на тази енергия в ниско размерни системи – тънки филми и наночастици, спрямо тази в обемни образци)

В предишна наша публикация [27] ние теоретично доказваме, че с намаляване на дебелината на тънък филм намагнитеността нараства, а в [16] и [17] е доказано експериментално и за наночастици. Използвайки тези факти, доказваме, че качественото обяснение за промяната на енергията на псевдо-спиновите възбуждания в ниско размерни системи спрямо обемни образци е следното:

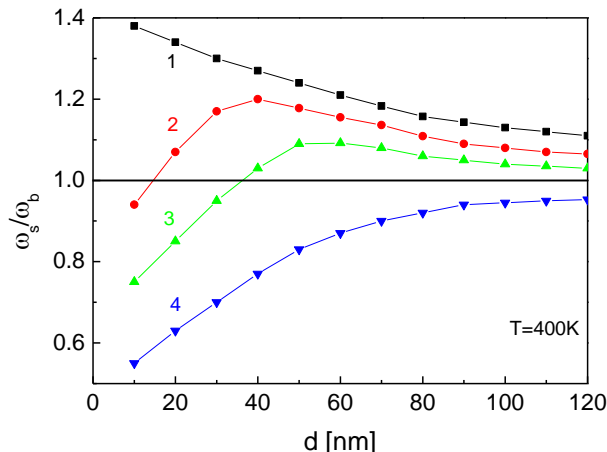
1/ при  $\gamma_s > \gamma_b$ , доколкото винаги е изпълнено  $\langle B_i^z \rangle_s < \langle B_i^z \rangle_b$  следва, че  $J_{eff}^s > J_{eff}^b$ . С намаляване на размера на частицата влиянието на повърхностното псевдо-спиново взаимодействие нараства, което води до втвърдяване на фононния мод.

2/ при  $\gamma_s < \gamma_b$  поведението е по-комплицирано. Анализът на уравнение (18) показва, че зависимостта на енергията на фононния мод от размера на НЧ се определя от

отношението между  $\gamma_s$  и израза  $\Delta = \left[ \frac{\langle B_i^z \rangle_b}{\langle B_i^z \rangle_s} \right]^2 \gamma_b$ . Очевидно е, че с намаляването на

размера на НЧ, т.е. с нарастването на  $\langle B_i^z \rangle_s$  стойността на  $\Delta$  намалява. За  $\gamma_s < \gamma_s^{cr}$  с намаляване на размера на частицата винаги е изпълнено  $\gamma_s < \Delta$ , независимо от размера на НЧ, т.е.  $J_{eff}^s < J_{eff}^b$  и това ще доведе до омекотяване на фероелектричния мод с редуциране на размера на частицата. При условие, че  $\gamma_s > \gamma_s^{cr}$  и  $\gamma_s < \gamma_b$  в зависимост от стойността на  $\gamma_s$  под определен размер на НЧ  $\gamma_s > \Delta$ , т.е.  $J_{eff}^s > J_{eff}^b$ , модът се

втвърдява и нараства неговата енергия с намаляване на размера на НЧ. При нарастване на  $\gamma_s$ , оставайки обаче по-малко  $\gamma_b$ , при много по-голяма стойност на  $\Delta$ , т.е. при по-голям критичен размер на НЧ, ще бъде в сила  $J_{eff}^s > J_{eff}^b$  и модът след първоначалното омекотяване ще започне да се втвърдява.



**Фиг. 5.** Зависимост на нормираната псевдо-спинова енергия  $\omega_s / \omega_b$  от размера на BFO наночастица за различни стойности на индуцираното антисиметрично МЕ взаимодействие на повърхността  $\lambda_s^*$ : 1/  $\lambda_s^* = 0,05\lambda_b$ ; 2/  $\lambda_s^* = 0,3\lambda_b$  и 3/  $\lambda_s^* = 0,8\lambda_b$ ; 4/  $\lambda_s^* = 1,8\lambda_b$

Фиг. 5 представя нормираната енергия на фероелектричните елементарни възбуждания  $\omega_s / \omega_b$  като функция на размера на наночастицата за различни стойности на магнетоелектричната константа  $\lambda_s^*$ , която определя интензивността на антисиметричното сдвояване на спиновите и псевдо-спиновите оператори на повърхността (първия член в (6)). Както отбелязахме, това МЕ взаимодействие може да се разгледа като индуцирано DM взаимодействие, причинено от това, че системата е поляризирана. Първият член в Хамилтониана (6) зависи от направлението. Той има минимум, когато поляризацията и намагнитеността са перпендикулярни. Ако под действие на външно електрично поле в направление  $[1;-1;1]$  поляризацията се преориентира от направление  $[1;1;1]$  в направление  $[1;-1;1]$ , то поради магнетоелектричната връзка и намагнитеността ще се върти заедно с поляризацията, така че първият член от (6) да е минимален (фиг. 2). Това въртене на спиновете в магнитната подрешетка под действието на външно електрично поле е експериментално наблюдавано в [37, 38]. На базата на този член теоретично е доказана възможността за поява на спин-преориентационен преход в BFO [27].

За  $\lambda_s^* > \lambda_b$ ,  $\omega_s / \omega_b$  намалява с намаляване на размера на наночастиците в сравнение с обемен образец (фиг. 5, крива 4). В случай на  $\lambda_s^* < \lambda_b$  поведението на псевдо-спиновата енергия като функция на размера има по-сложно поведение. Пресмятанията показват, че съществува критична стойност на индуцирано DM взаимодействие на повърхността  $\lambda_s^{cr}$ . За стойности  $\lambda_s$ , за които е изпълнено  $\lambda_s < \lambda_s^{cr}$  с намаляване на размера на частиците енергията на фероелектричния мод нараства в сравнение с обемния

образец (фиг. 5, крива 1). В случай на изпълнено  $\lambda_s > \lambda_s^{cr}$  в началото с намаляване размера на наночастицата енергията на мода нараства в сравнение с обемния образец. За определен размер на НЧ псевдо-спиновата енергия достига максимална стойност, след което намалява с намаляване на размера на наночастицата и за даден критичен размер  $d_{cr}$  на НЧ  $\omega_s$  става по-малко от  $\omega_b$ . С нарастване на  $\lambda_s$  (при условие  $\lambda_s^* < \lambda_b$ ) пикът в кривата става с по-малка височина, а позицията му се отмества към по-голям размер на НЧ, а също и нараства критичният размер  $d_{cr}$  (фиг. 5, криви 2 и 3 като  $\lambda_{s2} < \lambda_{s3}$  и  $d_{cr2} < d_{cr3}$ ). С нарастване на  $\lambda_s^*$  при фиксиран размер на НЧ енергията на фероелектричния мод намалява. Всички числени пресмятания са направени за температури, по-малки от температурата на магнитния фазов преход, т.е. за  $T < T_N$ . За  $T > T_N$  магнитната подсистема е в парамагнитно състояние, при което не се наблюдава каквото и да било влияние на магнитната система върху фероелектричния мод. Наблюдаваното поведение на фероелектричния мод от размера на НЧ може да се обясни с това, че промяната в стойностите на  $\lambda_s$  води до промяна на ефективната честота на тунелиране на повърхността и в обема. Теоретичните пресмятания показват, че  $\Omega_{eff}$  може да се представи в следния аналитичен вид:

$$\Omega_{eff} = \Omega + \frac{\lambda^*}{\sqrt{2}} \sum_i \left( \frac{P_+}{M_+} - \frac{P_-}{M_-} \right) < B_i^z >. \quad (19)$$

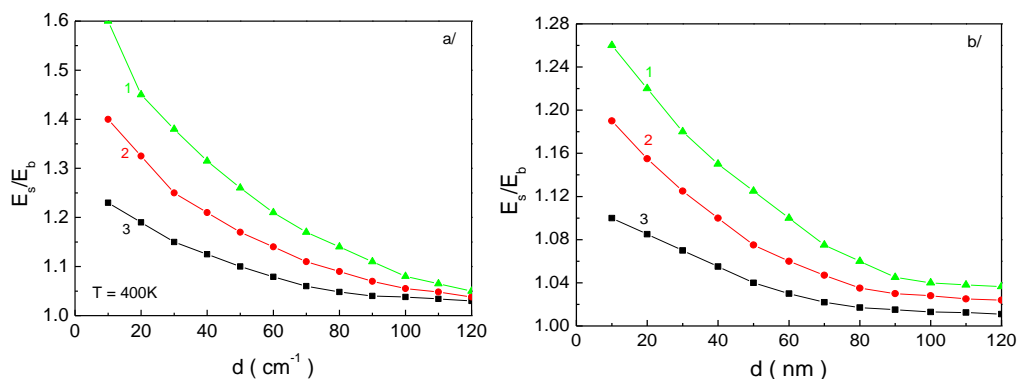
Качественото обяснение на поведението във фиг. 5 е следното:

1/ при  $\lambda_s^* > \lambda_b$ , доколкото винаги е изпълнено, че  $< B_i^z >_s > < B_i^z >_b$  [16, 17, 27] следва, че  $\Omega_{eff}^s > \Omega_{eff}^b$ . От уравнение (11) е явно, че с нарастване на честотата на тунелиране енергията на фероелектричния мод намалява. С намаляване на размера на частицата влиянието на тунелиращото поле ще нараства, което води до втвърдяване на псевдо-спиновия мод.

2/ при  $\lambda_s^* < \lambda_b$  поведението е по-комплицирано. Анализът на уравнение (19) показва, че зависимостта на енергията на псевдо-спиновия мод от размера на НЧ се определя от отношението между  $\lambda_s^*$  и израза  $\Delta = \frac{< B_i^z >_b}{< B_i^z >_s} \lambda_b$ . Очевидно е, че с намаляването на размера на НЧ, т.е. с нарастването на  $< B_i^z >_s$ , стойността на  $\Delta$  ще намалява. За  $\lambda_s^* < \lambda_s^{cr}$  с намаляване размера на частицата  $\lambda_s^* < \Delta$  ще е винаги изпълнено независимо от размера на НЧ, т.е.  $\Omega_{eff}^s > \Omega_{eff}^b$  и това ще доведе до втвърдяване на фероелектричния мод с редуциране на размера на частицата. При условие че  $\lambda_s^* > \lambda_s^{cr}$ , в зависимост от стойността на  $\lambda_s^*$ , под определен размер на НЧ  $\lambda_s^* > \Delta$ , т.е.  $\Omega_{eff}^s > \Omega_{eff}^b$ , модът се омекотява и намалява неговата енергия с намаляване на размера на НЧ. При нарастване на  $\lambda_s^*$ , оставайки обаче по-малко от  $\lambda_b$ , при много по-малка стойност на  $\Delta$ ,

т.е. при по-голям критичен размер на НЧ, ще бъде в сила  $\Omega_{eff}^s > \Omega_{eff}^b$  и модът след първоначалното втвърдяване ще започне да се омекотява.

При стайна температура ВФО наночастиците са поляризирани и магнитно подредени. Те са идеални кандидати за пренос на лекарствени субстанции *in vivo* до туморни клетки, като са направлявани от постоянни магнитни полета. Благодарение на магнетоелектричните връзки може да се управлява поляризацията на НЧ, така че те да преодолеят мембрания потенциал (т.нар. Zeta-потенциал) на раковите клетки, който е доказано по-нисък, отколкото при здравите [39]. При прилагане на променливо магнитно поле, с не много висока биоощадяща честота, може селективно да се доставя лечебната субстанция, която се освобождава директно в тумора. Между двата механизма на МЕ взаимодействие, дефинирани в (6), съществува конкуренция. От баланса на тези две МЕ взаимодействие може да се подбере НЧ с подходящи размери, така че промяната на поляризацията под действие на външно магнитно поле да е достатъчна за преодоляване на мембрания потенциал на раковите клетки. Тези изследвания ще бъдат представени в отделна статия.



**Фиг. 6. Зависимост на нормираната енергия на спиновите възбуждения  $E_s / E_b$  от размера на НЧ**

a/  $E_s / E_b$  за различни стойности на биквадратичното МЕ взаимодействие на повърхността 1/  $\gamma_s = 1,5\gamma_b$ ; 2/  $\gamma_s = 0,8\gamma_b$  и 3/  $\gamma_s = 0,4\gamma_b$

b/  $E_s / E_b$  за различни стойности на индуцираното антисиметрично МЕ взаимодействие на повърхността 1/  $\gamma_s = 1,8\gamma_b$ ; 2/  $\gamma_s = 0,8\gamma_b$  и 3/  $\gamma_s = 0,3\gamma_b$

Фиг. 6 представя зависимостта на нормираната енергията на спиновите възбуждания  $\frac{E_s}{E_b}$  за различни стойности на  $\lambda_b$ ,  $\gamma_s$  и  $\lambda_s^*$ . При нарастването на стойностите на

биквадратичното и антисиметричното обменно взаимодействие на повърхността с намаляване на размера на НЧ спиновият мод се втвърдява, което е експериментално потвърдено в [17 – 19]. Числените пресмятания показват, че с нарастване на  $\gamma_s$  и  $\lambda_s^*$  и намаляване на размера на НЧ температурата на магнитния фазов преход нараства. Отместването на температурата на магнитния фазов преход към по-високи стойности недвусмислено доказва, че МЕ взаимодействия стабилизируют магнитната фаза.

Дотук ние дискутирахме само статичните свойства на елементарните възбуждания в ВФО. За да изследваме динамичните характеристики, т.е. затихването на псевдоспиновите и спиновите вълни, ние ще приложим метода на Церковников [40]. След формално интегриране на уравнението на движение за функцията на Грийн (8), с помощта на получения член, зависещ от времето, излизайки извън приближението на случайните фази (RPA), ние пресмятаме ефектите на затихване. За да опростим задачата, ние правим приближение в Хамилтониана на системата, като симетричните и антисиметричните обменни взаимодействия между спиновете и псевдоспиновете  $A_{ij}$ ,  $D_{ij}$  и  $J_{ij}$  и честотата на тунелиране  $\Omega$  ще заменим с техните ефективни стойности, дефинирани в равенства (18) и (19),  $A_{eff} = A + \gamma < P_S >^2$  и  $D_{eff} = D + \lambda < P_S >$ .

Това ни дава възможност директно да отчетем влиянието на МЕ взаимодействия върху ефектите на затихване на спиновите и псевдоспиновите вълни.

За затихването на псевдоспиновите възбуждания получаваме:

$$\begin{aligned} \Gamma_{ij}^{sp} = & \frac{\pi}{4N^2} \sum_{kl} \frac{(J_{kl})_{eff}^2}{< S_i^Z >} \left[ (n_i + 2 < S_i^Z >) (3n_k + 2 < S_k^Z >) < S_l^Z > + \right. \\ & \left. + n_k (n_l + 2 < S_l^Z >) < S_i^Z > \right] \delta_{ij} \delta(\omega_j - \omega_k - \omega_l + \omega_i) + \\ & + \frac{\pi}{4N} \sum_l \frac{(J_{kl})_{eff}^2}{< S_i^Z >} \left[ 4(n_i + 2 < S_i^Z >) (n_j + 2 < S_j^Z >) < S_l^Z > + \right. \\ & \left. + (n_l + 2 < S_l^Z >) < S_i^Z > \right] \delta(\omega_i - \omega_j - \omega_l + \omega_i), \end{aligned} \quad (20)$$

където  $n_i = < S_i^- S_i^+ >$  е псевдоспиновата корелационна функция.

В израза за  $\Gamma_{ij}^{sp}$  участват само членове, свързани с процеси на разсейване на една спинова вълна от друга, при които се удовлетворява законът за запазване на енергията и законът за запазване на импулса. Останалите процеси, свързани със затихване на една спинова вълна в две или три спинови вълни, както и обратни процеси, са пропуснати, защото те са от съществено значение само за  $T = T_C$  [41].

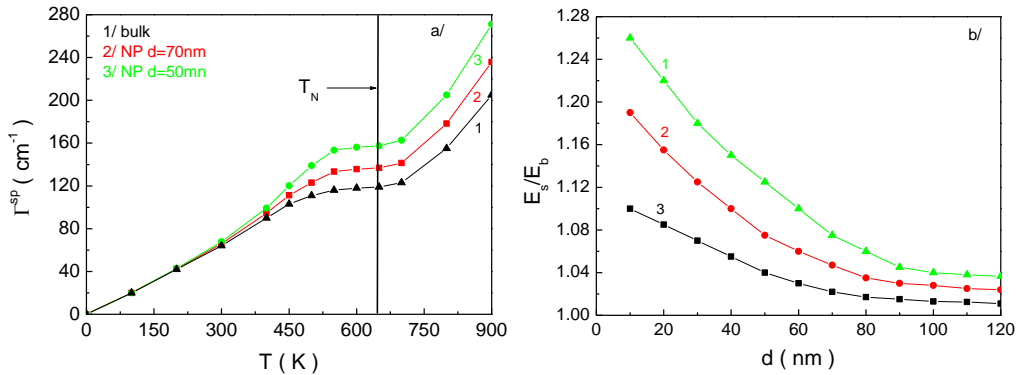
За пресмятането на затихването на спиновите възбуждания дефинираме симетрично обменно взаимодействие с отчитане на влиянието на DM взаимодействието както следва:

$$\bar{A}_{ij} = \sqrt{(A_{ij})_{eff}^2 + (D_{ij})_{eff}^2}. \quad (21)$$

За затихването на спиновите възбуждания получаваме:

$$\Gamma_{ij}^{ss} = \frac{4\pi}{N} \sum_l \left[ (\bar{A}_{il})^2 + (A'_{il})^2 \right] < S_i^z > \left[ L_l (2 < B_j^z > + L_j + L_l) - L_l L_l \right] \delta(E_l - E_i - E_i + E_l), \quad (22)$$

където  $L_i = < B_i^- B_i^+ >$  е спиновата корелационна функция.



**Фиг. 7. Температурна зависимост на затихването**

a/ псевдо-спиновите вълни  $\Gamma_{ij}^{sp}$  за:

b/ спиновите вълни  $\Gamma_{ij}^{ss}$  за:

1/ обемни образци; 2/ за НЧ с размер  $d = 70$  nm; 3/ за НЧ с размер  $d = 50$  nm

Получените изрази за затихването на фероелектричните и спиновите моди (20) и (22) моди са удобни за числени пресмятания с отчитане на влиянието на МЕ взаимодействия и размера на НЧ.

Представените криви недвусмислено показват, че затихването в ниско размерни ВФО материали е винаги по-голямо в сравнение с обемните образци, независимо от стойностите на повърхнинните МЕ константи. Числените пресмятания показват, че с намаляване на размера на НЧ затихването на спиновите и псевдо-спиновите възбуждения нараства, независимо от стойностите на МЕ константи. Lu et al. [42] при експериментални изследвания на тънки слоеве, на базата на фотоелектронна емисия получават, че пиковите в спектрите на тънките филми са отместени към по-ниските енергии в сравнение с обемните образци. Пиковите са по-широки, т.е. затихването в ниско размерните образци е по-голямо в сравнение с обемните материали. Установено е, че тази ширина в пиковите се влияе от различни фактори: размер, повърхностни ефекти, напрежение, дефекти и др.

#### 4. Заключение

В настоящата статия е изследвано влиянието на повърхнинните МЕ взаимодействия и размера на НЧ върху статичните и динамичните свойства (енергия на елементарните възбуждания и затихването) в ниско размерни ВФО материали. За теоретичното изследване са използвани температурно-зависими ретардиращи функции на Грийн и процедурата на Тябликов за разцепване на висшите Грийнови функции. В тези пресмятания е използван моделът на Изинг в напречно поле за псевдо-спин  $S = 7/2$ . МЕ взаимодействие между магнитната и фероелектричната подсистема е описано с биквадратични членове по отношение на спиновите и псевдо-спиновите оператори:

$-\gamma \sum_{ij} (\vec{P})^2 (\vec{B}_i \cdot \vec{B}_j) - \gamma' \sum_{ij} (\vec{P})^2 (\vec{B}_i \cdot \vec{B}_j)$  и антисиметричен член, описващ индуцирано DM взаимодействие от полярните отмествания на  $V_i$  йони спрямо Fe:



$-\lambda^* \sum_{ij \text{ along } x'} (\vec{P} \times \vec{e}_{ij}) \cdot (\vec{B}_i \times \vec{B}_j)$ . Установено е, че поведението на фероелектричните моди в НЧ зависят от съотношението между МЕ константи на повърхността и обема.

1/ Ако  $\gamma_s > \gamma_b$ , с намаляване размера на НЧ модът се втвърдява. За  $\gamma_s < \gamma_b$  съществува  $\gamma_s^{cr}$ , под която с намаляване на размера на НЧ енергията на псевдо-спиновото възбуждане намалява. За стойности на повърхностното биквадратично МЕ взаимодействие в интервала  $\gamma_s^{cr} < \gamma_s < \gamma_b$  е установено критичен размер на НЧ, под който след първоначалното омекотяване модът започва да се втвърдява.

2/ Ако  $\lambda_s^* > \lambda_b$ , с намаляване на размера на НЧ модът се омекотява. За  $\lambda_s^* < \lambda_b$  съществува  $\lambda_s^{cr}$ , под която с намаляване на размера на НЧ енергията на псевдо-спиновото възбуждане нараства. За стойности на повърхностното антисиметрично МЕ взаимодействие в интервала  $\lambda_s^{cr} < \lambda_s < \lambda_b$  е установен критичен размер на НЧ, под който след първоначалното втвърдяване модът започва да омекотява.

3/ При нарастването на стойностите на биквадратичното и антисиметричното обменно взаимодействие на повърхността с намаляване на размера на НЧ спиновият мод се втвърдява, като нараства и температурата на фазовия преход.

4/ Доказано е, че затихването в ниско размерни ВФО материали е винаги по-голямо в сравнение с обемните образци, независимо от стойностите на повърхнинните МЕ константи. С намаляване на размера на НЧ затихването нараства.

Получено е добро качествено съвпадение с редица експериментални данни.

## ЛИТЕРАТУРА

1. G.A. Smolenskii and I.E. Chupis. Sov. Phys. Usp. **25**, 475 (1982).
2. M. Feibig. J. Phys. D **38**, R123 (2005).
3. N.A. Hill. J. Phys. Chem. B **104**, 6694 (2000).
4. J. Wang, J.B. Neaton, H. Zheng, V. Nagarajan, S.B. Ogale, B. Liu, D. Viehland, V. Valthiyathan, D.G. Schlom, U.V. Waghmare, N.A. Spaldin, K.M. Rabe, M. Wuttig and R. Ramesh. Science **299**, 1719 (2003).
5. T.J. Park, Y. Mao, S.S. Wang. Chem. Commun. **45** 2708 (2004).
6. S. Ghosh, S. Dasgupta, A. Sen, H.S. Maiti. J. Am. Ceram. Soc. **88**, 1349 (2005).
7. Q. Song, Y. Liu, Z. Jiang, M. Tang, N. Li, F. Wei, G. Cheng. J Nanopart Res. **16**, 2408 (2014).
8. D. Khomskii. Physics (NY) **2**, 1 (2009).
9. F. Zavaliche, R.R. Das, D.M. Kim, C.B. Eom, S.Y. Yang, P. Shafer, and R. Ramesh. Appl. Phys. Lett. **87**, 182912 (2005).
10. C. Michel, J.-M. Moreau, G.D. Achenbechi, R. Gerson, and W.J. James. Solid State Commun. **7**, 701 (1969).b

11. S.K. Streiffner, C.B. Parker, A.E. Romanov, M.J. Lefevre, L. Zhao, J.S. Speck, W. Pompe, C.M. Foster, and G.R. Baiet. *J. Appl. Phys.* **83**, 2742 (1998).
12. I. Sosnowska, T. Peterlin-Neumaier and E. Steichele. *J. Phys.C: Solid State Phys.* **15**, 4835 (1982).
13. S.H. Baek, H.W. Jang, C.M. Falkman, Y.L. Li, B. Winchester, J.X. Zhang, Q. He, Y.-H. Chu, C.T. Nelson, M.S. Rzahouski, H.Q. Pan, R. Ramesh, L.Q. Chen, and C.B. Eom. *Nature Mater.* **9**, 309 (2010).
14. J.T. Heron, M.T. Trassin, K. Ashraf, M. Gajek, Q. He, S.Y. Yang, D.E. Nikorov, Y.-H. Chu, S. Salahnddin, and R. Ramesh. *Phys. Rev. Lett.* **107**, 217202 (2011).
15. J. Li, H. He, F.L.Y. Duan and D. Song. *MRS Symposia Proceedings No. 676 (Materials Research Society, Pittsburgh, p. Y7.7.1.)*, (2002).
16. R. Mazumber, S. Ghosh, P. Mondal, D. Bhattachrya, S. Dasgupta, N. Das, A. Sen, A.K. Tyagi, M. Sivakumar, T. Takami and H. Ikura. *J.appl. Phys.* **100**, 033908 (2006).
17. R. Mazumber, P.S. Devi, D. Bhattachrya, P. Choudhury, A. Sen and M. Raja. *Appl. Phys. Lett.* **91**, 062510 (2007).
18. T.J. Park, G.C. Papaefthymiou, A.J. Viescas, A.R. Moodenbaugh and S.S. Wong. *Nano Lett.* **7**, 766 (2007).
19. F.Z. Qian, J.S. Jiang, D.M. Jiang, W.G. Zhang, J.H. Liu. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **43**, 025403 (2010).
20. S. Chattopadhyay, S.D. Kelly, V.R. Palkar, L. Fan, and C.U. Segre. *Phys. Scr.* T115, 709 (2005).
21. C.W. Nan, G. Liu, Y. Lin, and H. Chen. *Phys. Rev. Lett.* **94**, 197203 (2005).
22. G. Liu, C.W. Nan, Z.K. Xu and H. Chen. *J. Phys. D* **38**, 2321 (2005).
23. A.N. Morozovska, M.D. Glinchuk and E.A. Eliseev. *Phys. Rev.* **B76**, 014102 (2007).
24. Q. Xu, M. Sabhan, Q. Yang, F. Anariba, K.P. Ong, P. Wu. *Dalton Transactions* **43**, 10787 (2014).
25. S.G. Bahoosh and J.M. Wesselinowa. *J. Appl. Phys.* **113**, 063905 (2013).
26. J.M. Wesselinowa and I. Apostolova. *J. Appl. Phys.* **104**, 084108 (2008).
27. A. Apostolov, I. Apostolova, S. Trimper and J. Wesselinowa. *Phys. Stat. Sol. b* DOI 10.1002/pssb.201600433 (2016).
28. M. Tokunaga, M. Akaki, T. Ito, S. Miyahara, A. Miyake, H. Kuwahara, and N. Furukawa. *Nature Commun.* **6**, 5878 (2015).
29. S.V. Tyablikov. *Methods in the Quantum Theory of Magnetism*, (Plenum Press, New York,1967).
30. A.T. Apostolov and I.N. Apostolova. *IJSRST* **2**(6), 414 (2016).
31. R. Blinc and B. Zeks. *Soft Modes in Ferroelectrics and Antferroelectrics, Selected Topics in Solid State Physics, Vol. 13 (North-Holland, Amsterdam)* (1974).
32. M. Mastusda, R.S. Fishman, T. Hong, C.H. Lee, T. Ushiyama, Y. Yanagisawa, Y. Tomioka and T. Ito. *Phys. Rev. Lett.* **109**, 067205 (2012).

33. J.M. Wesselinowa and A.T. Apostolov. J. Phys.: Condens. Matter **8**, 473 (1996).
34. R. Mazumber, S. Ghosh, P. Mondal, D. Bhattacharya, S. Dasgupta, N. Das, A. Sen, A. Tyagi, M. Sivakumar, T. Takami and H. Ikura. J. Appl. Phys. **100**, 033908 (2006).
35. D. Lebeugle, D. Colson, A. Forget, M. Viret, P. Bonville, J. F. Marucco, and S. Fusil. Phys. Rev. B **76**, 766 (2007).
36. R. Haumont, J. Kreisel, P. Bouvier, and F. Hippert. Phys. Rev. B **73**, 132101 (2006).
37. J.T. Heron, D.G. Schlom, and R. Ramesh. Appl. Phys. Rev. **1**, 021303 (2014).
38. Y. Jin, X. Lu, J. Zhang, Y. Kan, H. Bo, F. Huang, T. Xu, Y. Du, S. Xiao, and J. Zhu. Sci. Rep. **5**, 12237 (2015).
39. St. Louguet, B. Rousseau, R. Epherre, N. Guidolin, G. Goglio, St. Mornet, E. Duguët, S. Lecommandoux and Ch. Schatz. Polym. Chem, **3**, 1408 (2012).
40. Yu. Tserkovnikov. Theor. Math. Phys. **7**, 250 (1971).
41. A. Kehnel, S. Wendt and J. Wesselinowa. Phys. Stat. Sol. b **84**, 635 (1977).
42. J. Lu, L.J. Qiao, X.Q. Ma, W.Y. Chu. J. Phys.: Condens. Matter **18**, 4801 (2006).

## INFLUENCE OF MAGNETOELECTRIC INTERACTION ON THE ELEMENTARY EXCITATION IN BIFEO<sub>3</sub> NANOPARTICLES

A. Apostolov<sup>1</sup>, I. Apostolova<sup>2</sup>

***Keywords:** multiferroic nanoparticles, magnetoelectric interactions, Green's functions, energy and damping of the elementary excitations*

### ABSTRACT

This paper presents the microscopic theory of magnetoelectric (ME) effects in multiferroic substance BiFeO<sub>3</sub> (BFO). Ferroelectric properties are described within the transverse Ising model with the pseudo-spin  $S = 7/2$ . Considering the influence of the polar lattice shifts on symmetric and antisymmetric exchange interactions, two types of coupling between magnetic and ferroelectric subsystems are defined. The first magnetoelectric interaction is quadratic regarding spin and pseudo-spin operators. The second, called antisymmetric, is induced by the appearance of spontaneous polarization in BiFeO<sub>3</sub>. The influence of the surface has been taken into account by means of surface interaction constants different from those into the bulk. In this way, the influence of nanoparticle size and surface magnetoelectric interactions on the energy of elemental pseudo-spin and spin excitation was

---

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

<sup>2</sup> Iliana Apostolova, Assoc. Prof. Dr., Dept. "Mathematics and Physics", University of Forestry, 10 Kl. Ohridsky Blvd., Sofia 1756, e-mail: inaapos@abv.bg

investigated. It has been found that with the increase of the quadratic ME surface interaction at a fixed size of the ferroelectric mode hardens, whereas it softens while the anti-symmetric magnetoelectric interaction increases. A competition between the two magnetoelectric interactions in the pseudo-spin energy is confirmed. The spin-mode energy increases with the growth of the ME surface interactions. An analytical expression has been obtained about the damping of pseudo-spin and spin excitation. The influence of surface magnetoelectric interactions on the processes of damping in  $\text{BiFeO}_3$  is investigated. A qualitative explanation of the numerical calculations is presented.