

О.С. ПИЛИПЧУК,<sup>1</sup> В.О. КОЛУПАЄВ,<sup>1</sup> І.В. ФЕСИЧ,<sup>2</sup> В.М. ПОРОШИН,<sup>1</sup>  
Г.М. МОРОЗОВСЬКА<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Інститут фізики НАН України  
(Просп. Науки, 46, Київ 03028)

<sup>2</sup> Київський Національний університет імені Тараса Шевченка  
(Вул. Володимирська, 64/13, Київ 01601)

## ДОСЛІДЖЕННЯ ЕЛЕКТРОФІЗИЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ, ФАЗОВИХ ДІАГРАМ ТА ПЕРЕНОСУ НОСІЇВ ЗАРЯДУ В НАНОПОРОШКАХ $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_3$

УДК 539

Нанорозмірні мультифероїки з різними параметрами розмірів і форми є базовими модельними об'єктами для вивчення полярної, антиполярної та магнітної орієнтації, а також магнітоелектричної взаємодії. Оксид вісмуту-самарію ( $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_3$ ) є класичним ортоферитом, полярні та магнітні властивості якого достатньо вивчені як для об'ємних зразків, так і для тонких плівок. Однак властивості саме наночастинок  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_3$  вивчені набагато менше теоретично та експериментально, не дивлячись на те, що вони можуть бути використані для збору та зберігання енергії, а також для створення сучасних комірок енергонезалежної фероелектричної пам'яті. У цій роботі ми застосували метод Гінзбурга–Ландау–Девоншира для проведення феноменологічних розрахунків полярних і діелектричних властивостей наночастинок  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_3$  і побудови фазових діаграм залежно від середнього розміру наночастинок, а також від частки самарію в твердому розчині. Вплив поверхневої адсорбції/десорбції на діелектричні, полярні та магнітоелектричні властивості за різних температур розраховано з використанням підходу Стефенсона–Хайленда. Проведено експериментальні дослідження частотної залежності діелектричної сприйнятливості та провідності нанопорошків  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_3$ . Результати експериментальних досліджень корелюють з теоретичними передбаченнями, що в сукупності поглиблює розуміння фізичних механізмів провідності та переносу заряду в нанопорошках ортофериту, що в подальшому дасть змогу створювати нові наноконізати з покращеними та/або керованими властивостями, а також розширить перспективи їх активного застосування в наноелектроніці та накопичувачах енергії.

**Ключові слова:** діелектрична проникність, питомий опір, ортоферит, наночастинок, мультифероїк, електрофізичні властивості, фазовий перехід, фазова діаграма.

### 1. Вступ

Мультифероїки, які демонструють одночасне сегнетоелектричне та магнітне впорядкування, привертають значну увагу завдяки їх потенційному застосуванню в спінтронних пристроях, сенсорах,

пристроях пам'яті та системах збору енергії. Ферит вісмуту ( $\text{BiFeO}_3$ ) є одним з небагатьох однофазних мультифероїків, які проявляють одночасно сегнетоелектричні і антиферомагнітні властивості за кімнатної температури. Однак чистий  $\text{BiFeO}_3$  має такі обмеження, як високий струм витоку, спіральна модульована спінова структура та фазова нестабільність. Одним з підходів до подолання цих проблем є додавання інших елементів, зокрема рідкоземельних, таких як самарій (Sm) [1–2].

Нанорозмірні мультифероїки з різними розмірами та параметрами форми є базовими модельними об'єктами для вивчення полярної, антиполярної та магнітної орієнтації, а також магнітоелектричної

Цитування: Пилипчук О.С., Колупаєв В.О., Фесич І.В., Порошин В.М., Морозовська Г.М. Дослідження електрофізичних властивостей, фазових діаграм та переносу носіїв заряду в нанопорошках  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_3$ . *Укр. фіз. журн.* **70**, № 10, 726 (2025).

© Видавець ВД "Академперіодика" НАН України, 2025. Стаття опублікована за умовами відкритого доступу за ліцензією CC BY-NC-ND (<https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>).

взаємодії. Оксид вісмуту-самарію ( $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_3$ ) є класичним ортоферитом, полярні та магнітні властивості якого достатньо вивчені для об'ємних і тонкоплівкових зразків. Однак властивості наночастинок  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_3$  вивчені значно менше теоретично та експериментально [3], хоча вони можуть бути використані для збору [4] та зберігання енергії [5], а також для створення перспективних пристроїв FeRAM [6].

Тому електрофізичні та магнітні властивості ортоферитів вісмуту з домішками самарію ( $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_3$ ) ( $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{Fe}_3$ ), які мають більш стабільні властивості, становлять науковий інтерес. У цьому огляді узагальнено основні результати досліджень, пов'язані з синтезом, структурними, електричними, магнітними та оптичними властивостями  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_3$ , а також обговорено, як заміщення Sm покращує характеристики  $\text{BiFeO}_3$ .

$\text{BiFeO}_3$  за кімнатної температури має ромбоєдричну деформовану структуру перовскіту (просторова група  $R3c$ ). Додавання іонів самарію до  $\text{BiFeO}_3$  приводить до помітних структурних змін. Іони  $\text{Sm}^{3+}$  мають менший іонний радіус (1,08 Å) порівняно з  $\text{Bi}^{3+}$  (1,17 Å), що призводить до деформації ґратки [7].

У кількох дослідженнях повідомляється про наявність фазового переходу від ромбоєдричної ( $R3c$ ) до орторомбічної ( $Pnma$ ) симетрії зі збільшенням вмісту Sm ( $x > 0,15-0,20$ ). Наприклад, спостерігався такий перехід коли  $x = 0,20$ , що було підтверджено рентгеноструктурним аналізом і спектроскопією комбінаційного розсіювання [8]. Такі структурні переходи пов'язані зі зміною параметрів ґратки, об'єму елементарної комірки та коефіцієнта допуску. Основні фазові та структурні особливості такі: збільшення вмісту Sm стабілізує орторомбічну фазу [9], деформація ґратки та розмір наночастинок зменшуються зі збільшенням вмісту Sm [10], а фазове співіснування може відбуватися в проміжному діапазоні  $x = 0,10-0,20$  [11].

Висока сегнетоелектрична поляризація  $\text{BiFeO}_3$  ( $\sim 100$  мкКл/см<sup>2</sup>) часто супроводжується високими струмами витоку через кисневі вакансії та летючість Ві. Додавання Sm покращує сегнетоелектричні властивості за рахунок зменшення концентрації кисневих вакансій і збільшення опору зерен на межі розділу наночастинок. Чжан та ін. спостерігали, що оптимальні рівні вмісту Sm ( $x \approx 0,10-0,20$ ) призводять до збільшення ді-

електричної проникності та зменшення діелектричних втрат [1]. У цьому діапазоні  $x$  спостерігаються посилені петлі сегнетоелектричного (P-E) гістерезису з вищою залишковою поляризацією та нижчими коерцитивними полями. Основними магнітними особливостями є: магнітний перехід від антиферомагнітного до слабого феромагнітного стану, збільшення намагніченості насичення коли рівень вмісту Sm наближається до оптимальної концентрації, і перевищено оптимальний рівень вмісту Sm, намагніченість зменшується внаслідок утворення вторинних фаз або зменшення магнітних взаємодій [12].

Додавання самарію також впливає на оптичну ширину забороненої зони  $\text{BiFeO}_3$ . Через деформацію ґратки та зміну кутів зв'язку Fe–O–Fe ширина забороненої зони має тенденцію до незначного збільшення під час заміщення Sm. УФ-спектроскопія виявляє зсув краю поглинання забороненої зони, що вказує на зміну оптичної ширини забороненої зони. Наприклад, повідомляється про збільшення ширини забороненої зони з 2,15 eV (чистий  $\text{BiFeO}_3$ ) до 2,30 eV ( $x = 0,20$ ), що може бути корисним для фотокаталітичних та оптоелектронних застосувань. Основні оптичні особливості: ширина забороненої зони збільшується з додаванням іонів Sm, оптична межа поглинання зміщується в бік коротших довжин хвиль, це корисно для адаптації матеріалів для застосувань, що працюють у видимому світлі [8, 13].

Дослідження електропровідності показують, що йони Sm зменшують провідність і збільшують енергію активації, що пов'язано зі зменшенням кількості вакансій кисню [14]. Імпедансна спектроскопія виявляє покращення опору на межі частинки та зменшення діелектричних втрат. Механізм провідності в багатьох випадках відповідає моделі малого поляронного стрибка. Основні електрофізичні особливості: підвищений питомий опір і знижений струм витоку, покращені електроізоляційні характеристики, наявність стрибкового механізму провідності [15].

До поширених методів синтезу  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_3$  належать:

- золь-гель метод: Забезпечує кращий стехіометричний контроль і гомогенність [2];
- реакція в твердому стані: простіша, але може призвести до утворення більших частинок і вторинних фаз [1];

- гідротермальний синтез: дає змогу отримувати добре кристалізовані наночастинки [16];
- імпульсне лазерне осадження [17].

Параметри відпаду та спікання суттєво впливають на чистоту фаз, ріст наночастинок та функціональні властивості. Завдяки своїм покращеним мультиферичним, магнітним та оптичним властивостям,  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_3$  має потенційні застосування в: енергонезалежних пристроях пам'яті, спінтроніці, магнітних сенсорах та актуаторах, фотокаталізі видимого світла та діелектричних конденсаторах з високою діелектричною проникністю [18–22].

Ортоферити  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_3$  – це перспективний клас модифікованих мультифероїків. Заміщення  $\text{Sm}^{3+}$  йонами покращує магнітні, діелектричні та сегнетоелектричні властивості  $\text{BiFeO}_3$  за рахунок зміни його структури та зменшення внутрішніх дефектів. Оптимальний вміст  $\text{Sm}$  is  $x \approx 0,10\text{--}0,20$  забезпечує значне покращення властивостей. Для практичного застосування необхідні подальші дослідження тонких плівок, композитів та інтеграції пристроїв. Зокрема, складні композити, які містять наночастинки  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_3$  та металеві наночастинки, розміщені в діелектричній матриці, можуть стати дуже перспективними для фотогенерації звуку [23], розсіювання світла [24], електронно-граткового енергообміну [25] та нелокальних ефектів [26] в металевих наночастинок.

У цій роботі ми використовуємо підхід Гінзбурга–Ландау–Девоншира (LGD) для проведення феноменологічних розрахунків полярних і діелектричних властивостей наночастинок  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_3$  та побудови фазових діаграм в залежності від розмірів і параметрів форми наночастинок, а також від частки самарію в твердому розчині. Розрахунки впливу поверхневої адсорбції/десорбції на діелектричні, полярні та магнітоелектричні властивості за різних температур виконано в рамках підходу Стівенсона–Хайленда (SH).

Проведено експериментальні дослідження частотних залежностей діелектричної проникності та провідності нанопорошків  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_3$ . Результати дослідження розширюють розуміння фізичних механізмів провідності та переносу заряду в нанопорошках ортоферитів, що в подальшому дасть змогу створювати нові нанополуки з покращеними та/або керованими властивостями, а та-

кож розширюють перспективи їх застосування в наноелектроніці та накопичувачах енергії.

## 2. Теоретичне моделювання

Вільна енергія однорідного об'єму  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_3$  має такий безрозмірний вигляд [3]:

$$F_{\text{bulk}} = \frac{1}{2}\eta(T, x)A^2 + \frac{1}{2}\alpha(T, x)P^2 + \frac{1}{4}\beta_{ij}(P_i^2P_j^2 + A_i^2A_j^2) + \frac{1}{2}\xi_{ij}P_i^2A_j^2 - \mathbf{P}\mathbf{E}. \quad (1)$$

Функції  $\alpha(T, x)$  та  $\eta(T, x)$  є безрозмірними і залежать від температури та хімічного складу [3]:

$$\alpha(T, x) = \frac{T}{T_C} - \exp\left[-\left(\frac{x}{x_c}\right)^4\right], \quad (2)$$

$$\eta(T, x) = \eta_0 \left\{ \frac{T}{T_A} - \exp\left[-\left(\frac{x}{x_A}\right)^2\right] \right\},$$

де  $T$  – температура,  $x$  – вміст самарію,  $T_C$  – температура Кюрі,  $x_c$  – частка самарію, за якої відбувається фазовий перехід із сегнетоелектричної (FE) фази в неполярну (NP),  $T_A$  – температура Нееля,  $x_A$  – частка самарію, за якої відбувається фазовий перехід із антисегнетоелектричної (AFE) фази в неполярну,  $\eta_0$  – безрозмірний коефіцієнт, що відповідає відносній амплітуді AFE моди.  $\mathbf{P} = (P_1, P_2, P_3)$  і  $\mathbf{A} = (A_1, A_2, A_3)$  – полярний і антиполярний безрозмірні вектори відповідно. NP фаза стабільна за високих  $x$ .

Функціонал вільної енергії  $F$  наночастинок  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_3$  без механічних напружень з використанням моделі чотирьох підґраток (FSM), підходів Ландау–Гінзбурга–Девоншира–Кіттеля (LGDK) та Стівенсона–Хайленда (SH) [27]:

$$F = F_{\text{bulk}} + F_{\text{grad}} + F_{\text{el+fl}} + F_{\text{el}} + F_s. \quad (3)$$

Компонента  $F_{\text{bulk}}$  – об'ємна частка;  $F_{\text{grad}}$  – енергія поляризаційного градієнта;  $F_{\text{el+fl}}$  – пружна та флексоелектрична енергія;  $F_{\text{el}}$  – електростатична енергія;  $F_s$  – поверхнева енергія, які наведені в Додатку А.

Для еліпсоїдних наночастинок залежність  $\alpha$  від розмірів частинок має вигляд [3]:

$$\frac{\alpha_R(T, x, R)}{\alpha_0} = \frac{T}{T_C} - \exp\left[-\left(\frac{x}{x_C}\right)^4\right] +$$

$$+ \frac{1}{\varepsilon_0 \alpha_0} \frac{n_d}{\varepsilon_b n_d + \varepsilon_M (1 - n_d) + \varepsilon_s n_d (D/\lambda)}. \quad (4)$$

Тут  $\varepsilon_b$  і  $\varepsilon_e$  – діелектрична проникність сегнетоелектричного фону [28] і зовнішнього середовища відповідно,  $n_d = \frac{1-\xi^2}{\xi^3} \left( \ln \sqrt{\frac{1+\xi}{1-\xi}} - \xi \right)$  – коефіцієнт деполяризації,  $\xi = \sqrt{1 - (R/L)^2}$  – відношення ексцентриситетів еліпсоїда з коротшою піввіссю  $R$  і довшою  $L$ , а  $D$  – піввісь еліпсоїда ( $R$  або  $L$ ) в напрямку спонтанної поляризації  $P_3$  і  $\lambda$  – довжина екранування [29]. Виведення рівняння (4) наведено в роботі [30]. Щоб зосередитися на впливі зовнішнього тиску, ми нехтуємо ефектами поверхневого натягу та поляризаційного градієнта, які розглядаються в інших роботах [31–33].

В рамках SH-моделі залежність густини поверхневого заряду  $\sigma_s[\phi]$  від надлишкового електричного потенціалу  $\delta\phi$  на поверхні наночастинок визначається концентрацією позитивних і негативних поверхневих зарядів самоузгодженим чином. Густина  $\sigma_s[\phi]$  підпорядковується ізотермі адсорбції Ленгмюра [3]:

$$\begin{aligned} \sigma_s[\phi] &= \sum_{i=1}^2 \frac{eZ_i \theta_i[\phi]}{N_i} \cong \\ &\cong \sum_{i=1}^2 \frac{eZ_i}{N_i} \left( 1 + \exp \left[ \frac{\Delta G_i + eZ_i \delta\phi}{k_B T} \right] \right)^{-1}. \end{aligned} \quad (5)$$

Тут  $e$  – заряд електрона,  $Z_i$  – число йонізації поверхневих йонів/вакансій,  $T$  – абсолютна температура,  $n_i = 1/N_i$  – густина заряду,  $\Delta G_i$  – енергія утворення поверхневих зарядів за нормальних умов. Має сенс припустити, що  $\varepsilon_M \approx \varepsilon_s$  для ультратонких оболонок, що складаються з йонно-електронного заряду, поглиненого з навколишнього середовища.

Лінеаризація виразу в рівнянні (5) для малих вбудованих потенціалів  $\left| \frac{eZ_i \delta\phi}{k_B T} \right| < 1$  приводить до наближеного виразу для ефективної густини поверхневих зарядів  $\sigma_s$  і зворотної довжини екранування:  $1/\lambda$

$$\sigma_s[\phi] \approx -\varepsilon_0 \frac{\delta\phi}{\lambda}, \quad \frac{1}{\lambda} \approx \sum_i \frac{(eZ_i)^2 n_i}{4\varepsilon_0 k_B T \cosh^2 \left( \frac{\Delta G_i}{2k_B T} \right)}. \quad (6)$$

Підстановка рівняння (6) в рівняння (4) приводить до такого перенормування безрозмірного коефі-

цієнта  $\alpha(T, x)$  в рівнянні (2):

$$\begin{aligned} \alpha_R(T, x, R) &= \frac{T}{T_c} - \exp \left[ - \left( \frac{x}{x_c} \right)^4 \right] + \\ &+ \frac{(\alpha_0 \varepsilon_0)^{-1} n_d}{\varepsilon_b n_d + \varepsilon_M (1 - n_d) + \varepsilon_s n_d (D/\lambda)}. \end{aligned} \quad (7)$$

Вільна енергія з перенормованим коефіцієнтом  $\alpha_R(T, x, R)$  дає змогу аналітично описати розмірні ефекти та вплив феройонного зв'язку на фазові діаграми і полярні властивості однодомених наночастинок  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_3$ .

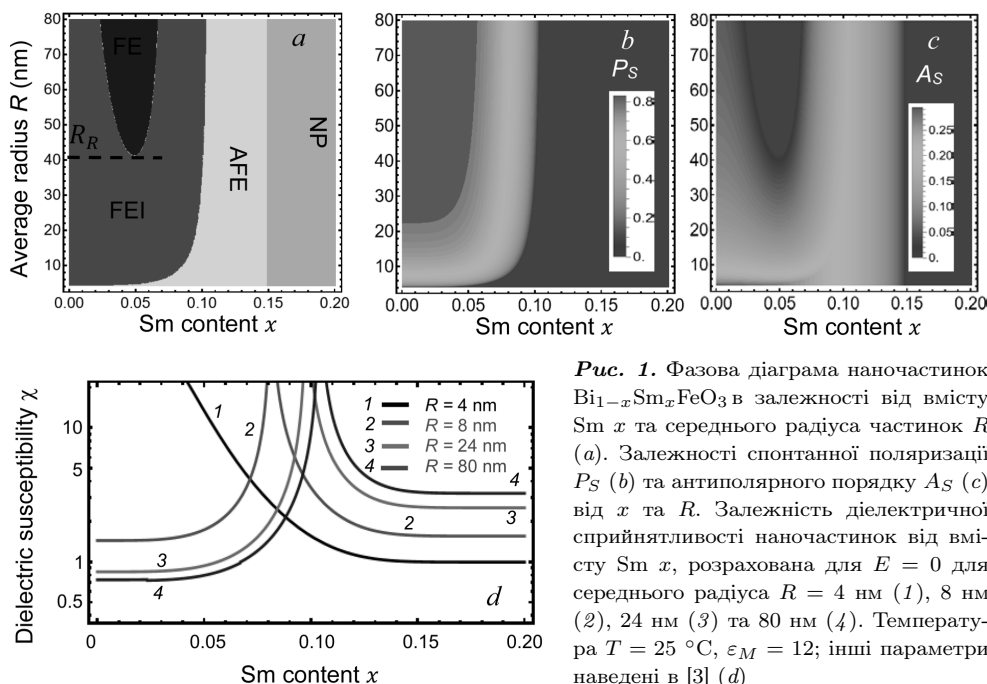
Безрозмірна діелектрична проникність  $\chi_{33}$  визначається рівнянням [3]:

$$\begin{aligned} \chi_{33} &= \frac{\partial P_3}{\partial E_3} = \\ &= \frac{\eta + 3\beta A_3^2 + \xi P_3^2}{(\alpha_R + 3P_3^2 + \xi A_3^2)(\eta + 3\beta A_3^2 + \xi P_3^2) - 4\xi^2 P_3^2 A_3^2}. \end{aligned} \quad (8)$$

Реінтераційний перехід між сегнетоелектричною (FEI) та фероелектричною (FE) фазами існує для середнього радіуса  $R > R_R$ , як показано на рис. 1, а. Тут ми припускаємо усереднення за анізотропією розмірів частинок і вважаємо, що  $R$  тут і далі є середнім розміром частинок. Вплив  $R$  на перехід від фази FEI до фази AFE значно слабший, а впливу  $R$  на перехід AFE-NP немає, оскільки немає поля деполяризації в однорідних фазах AFE і NP [3].

Залежності спонтанної поляризації  $P_S$  та антиполярного параметра  $A_S$  від вмісту Sm  $x$  та середнього радіуса  $R$  показано на рис. 1, б та рис. 1, в відповідно. Спонтанна поляризація відносно слабо залежить від  $R$ . Тут вона максимальна коли  $x = 0$ , монотонно зменшується зі збільшенням  $x$  і зникає коли  $x \geq x_{cr}(R)$ , де  $x_{cr}(R) \approx 0,1$  для  $R > 8$  нм. Спонтанний антиполярний порядок існує у фазах FEI та AFE. Він поступово зникає під час наближення до границі FEI-FE, а також зникає під час наближення до границі AFE-NP (яка близька до вертикальної лінії  $x \approx 0,15$ ). Антиполярний порядок досягає максимальних значень на межі FEI-AFE.

Залежності статичної діелектричної сприйнятливості наночастинок  $\chi$  від вмісту Sm  $x$  розраховано в нульовому електричному полі ( $E \rightarrow 0$ ) для кількох значень радіуса наночастинок від 4 нм до



**Рис. 1.** Фазова діаграма наночастинок  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_3$  в залежності від вмісту Sm  $x$  та середнього радіуса частинок  $R$  (а). Залежності спонтанної поляризації  $P_S$  (b) та антиполярного порядку  $A_S$  (c) від  $x$  та  $R$ . Залежність діелектричної сприйнятливості наночастинок від вмісту Sm  $x$ , розрахована для  $E = 0$  для середнього радіуса  $R = 4$  нм (1), 8 нм (2), 24 нм (3) та 80 нм (4). Температура  $T = 25$  °C,  $\epsilon_M = 12$ ; інші параметри наведені в [3] (d)

80 нм. Залежності показано на рис. 1, d. Сприйнятливість розходиться за критичного значення  $x = x_{cr}$ , а  $x_{cr}$  зростає зі збільшенням  $R$  (порівняйте різні криві на рис. 1, d). Розбіжність відповідає переходу другого порядку між фазами FEI і AFE. Для середніх радіусів  $R < R_R$  на кривій діелектричної сприйнятливості не видно жодних особливостей реентрантного переходу FE-FEI, оскільки переходу немає для діапазону радіусів на рис. 1, a. Оскільки сила  $\xi$  біквадратичного зв'язку дуже мала, поява і зміна антиполярного порядку не може помітно змінити і статичну діелектричну сприйнятливості  $\chi$ .

Згідно з теоретичними передбаченнями, статична діелектрична проникність чистого  $\text{BiFeO}_3$  максимальна за малих радіусів наночастинок (4 нм і менше) і монотонно зменшується зі збільшенням вмісту Sm до 20% (див. чорну криву на рис. 1, d). Збільшення радіуса частинок вище критичного значення приводить до появи різкого максимуму за критичного вмісту самарію  $x_{cr}(R)$  і порушення монотонності поведінки кривих за вмісту  $x$  (див. кольорові криві на рис. 1, d). Водночас найменша діелектрична проникність відповідає 80-нм наночастинок  $\text{BiFeO}_3$  (нижче  $x_{cr}(R)$ ) і стає найбільшою вище  $x_{cr}(R)$ . Найбільша діелектрична про-

никність відповідає 8-нм наночастинок  $\text{BiFeO}_3$  (нижче  $x_{cr}(R)$ ) і стає найменшою вище  $x_{cr}$ .

У наступному розділі ми продемонструємо, що така поведінка діелектричної проникності, передбачена теоретично, якісно корелює з експериментальними вимірюваннями діелектричної проникності пресованих нанопорошків  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_3$ . Однак, оскільки теоретичні результати були отримані для сферичних наночастинок фіксованого радіуса  $R$ , порівнювати кількісно розраховану діелектричну проникність зі значеннями, виміряними в пресованих нанопорошках, наночастинок яких мають значний розкид за розмірами, а також, ймовірно, різну форму, некоректно.

Підсумовуючи, можна сказати, що розмірний ефект спонтанної поляризації стає суттєвим для середнього радіуса менше 10 нм і проявляється поблизу межі FEI-AFE. Розмірний ефект антиполярного дальнього порядку є суттєвим поблизу межі переходу FEI-FE (для середніх радіусів 40–50 нм).

### 3. Експериментальні результати

Детально підготовку зразків та їхню характеристику описано в роботі [3]. Приготовлені нанопорошки  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_3$  запресовано в комірки з по-

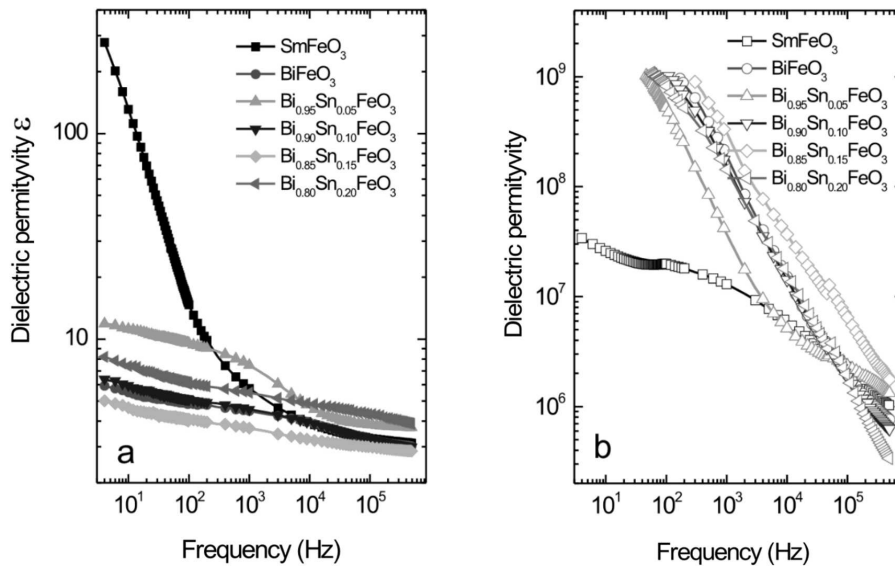


Рис. 2. Частотна залежність ефективної діелектричної проникності (а) та питомого опору (б), виміряних для пресованих наночастинок  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_3$

літетрафторетилену (ПТФЕ) між двома металевими плунжерами, які виконують роль електричних контактів. Зразки в комірки мають форму диска діаметром 6 мм і товщиною (0,01–0,05) мм. Всі зразки мають однакову товщину, значно меншу за діаметр 6 мм, щоб уникнути впливу геометричних ефектів на вимірювану ємність і втрати. Застосування більшого тиску до тонших зразків не призводить до помітних змін їхніх електрофізичних властивостей, так само як і виміряні значення не змінюються після зняття тиску [3]; водночас стиснення підтримує стабільність порошкового зразка під час реєстрації I-V кривих.

Для вимірювання ємності комірок використовували RLC-метр UNI-T UT612 та E7-12 у діапазоні (100–10<sup>6</sup>) Гц. Електрична напруга подавалася на зразок, під'єднаний послідовно з навантажувальним резистором, від програмно-керованого джерела живлення GW Instek PSP-603.

Частотні залежності ефективної діелектричної проникності та питомого опору пресованих нанопорошків  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_3$  наведено на рис. 2, а та рис. 2, б відповідно.

З рис. 2, а видно, що діелектрична проникність зразків монотонно зменшується зі збільшенням частоти від 100 Гц до 1 МГц. Найсильніше падіння спостерігається для пресованого нанопорошку  $\text{SmFeO}_3$ , слабше – для вмісту  $\text{Sm} = 0,1$

та 0,15. Найслабше зниження діелектричної проникності відповідає спресованим нанопорошкाम  $\text{Bi}_{0,8}\text{Sm}_{0,2}\text{FeO}_3$ . Зменшення діелектричної проникності в (10–1,5) разів за зниження частоти більше 4 десятків можна вважати повільною частотною дисперсією, характерною для широкозонних сегнетоелектричних матеріалів.

З рис. 2, б видно, що питомий опір пресованих нанопорошків  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_3$  значно і майже монотонно зменшується зі збільшенням частоти від 4 Гц до 1 МГц. Найзначніше зменшення (приблизно в 100 разів) спостерігається для пресованого нанопорошку  $\text{SmFeO}_3$ , слабше – для нанопорошку  $\text{BiFeO}_3$ . Питомий опір пресованого нанопорошку  $\text{SmFeO}_3$  значно менший, ніж втрати інших зразків в діапазоні частот 4 Гц–1 кГц. Показано [3], що низький питомий опір пресованого нанопорошку  $\text{SmFeO}_3$  є причиною збільшення його діелектричної проникності на низьких частотах за рахунок міжфазної бар'єрної ємності та/або ефектів типу Максвелла–Вагнера [34].

#### 4. Висновки

У цій роботі за допомогою підходу Гінзбурга–Ландау–Девоншира проведено феноменологічні розрахунки полярних і діелектричних властивостей наночастинок  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_3$  та побудовано фазові

діаграми в залежності від розмірів наночастинок і вмісту самарію в твердому розчині. Розрахунки впливу поверхневої адсорбції/десорбції на діелектричні, полярні та магнітоелектричні властивості за різних температур виконано в рамках підходу Стівенсона–Хайленда. У нанопорошку з середнім радіусом  $R$  наночастинок  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_3$  існує релаксантийний перехід між феріелектричною (FEI) і фероелектричною (FE) фазами,  $R > R_R$ . Вплив середнього радіуса на перехід від FEI до AFE фази значно слабший, а на перехід AFE-NP він взагалі не впливає через відсутність поля деполаризації в однорідних AFE та NP фазах [3]. Спонтанна поляризація незначно залежить від середнього радіуса наночастинок  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_3$ . Вона максимальна коли  $x = 0$ , монотонно зменшується зі збільшенням  $x$  і зникає коли  $x \geq x_{cr}(R)$ , де  $x_{cr}(R) \approx 0,1$  для  $R > 8$  нм. Спонтанний антиполярний порядок існує у фазах FEI та AFE. Він поступово зникає з наближенням до границі ФЕП-ФЕ і наближається до границі AFE-NP, яка близька до  $x \approx 0,15$

Діелектрична проникність розходиться за критичного значення  $x = x_{cr}$ , де критичний вміст Sm зростає зі збільшенням середнього радіуса наночастинок  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_3$ . Розбіжність відповідає переходу другого порядку між фазами FEI та AFE [3]. Розмірний ефект спонтанної поляризації стає суттєвим для середнього радіуса менше 10 нм і проявляється поблизу границі FEI-AFE. Розмірний ефект антиполярного дальнього порядку є суттєвим поблизу межі переходу FEI-FE (для радіусів 40–50 нм).

Проведено експериментальні дослідження частотної залежності діелектричної проникності та питомого опору нанопорошків  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_3$ . Результати показують, що найсильніше зниження спостерігається для пресованого нанопорошку  $\text{SmFeO}_3$ , найменше зниження діелектричної проникності відповідає пресованим нанопорошкам  $\text{Bi}_{0,8}\text{Sm}_{0,2}\text{FeO}_3$ . Зменшення діелектричної проникності під час зниження частоти пов'язане з повільною частотною дисперсією, характерною для широкозонних сегнетоелектричних матеріалів. Питомий опір пресованих нанопорошків  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_3$  зменшується зі збільшенням частоти від 4 Гц до 1 МГц. Найсильніше зменшення спостерігається для пресованого нанопорошку  $\text{SmFeO}_3$ , слабше – для нанопорошку  $\text{BiFeO}_3$ . Питомий опір пресованого нанопорошку  $\text{SmFeO}_3$  зна-

чно менший, ніж втрати інших зразків в діапазоні частот 4 Гц–1 кГц.

Експериментальні результати корелюють з теоретичними передбаченнями, що поглиблює розуміння фізичних механізмів провідності та переносу заряду в ортоферитових нанопорошках, що в подальшому дасть змогу створювати нові наноконструкції з покращеними та/або керованими властивостями, а також розширити перспективи їх застосування в наноелектроніці та накопичувачах енергії.

**Внесок авторів.** О.С. Пилипчук виконав електрофізичні вимірювання та проаналізував результати. В.О. Колупаев та Г.М. Морозовська виконали аналітичні розрахунки та підготували відповідні рисунки. І.В. Фесич підготував зразки та охарактеризував їх. В.М. Порошин та Г.М. Морозовська сформулювали ідею дослідження та сформулювали задачу.

Автори присвячують роботу пам'яті професора Петра Михайловича Томчука, який був піонером теоретичних досліджень фізичних властивостей металевих наночастинок у нашому інституті. Роботу О.С. Пилипчука та Г.М. Морозовської профінансовано Національним фондом досліджень України (проект “Багатократно-вироджені метастабільні стани спонтанної поляризації в наноферойках: теорія, експеримент та перспективи для цифрової наноелектроніки”, грант № 2023.03/0132). В.О. Колупаев та В.М. Порошин висловлюють подяку Цільовій програмі Національної академії наук України, проект № 5.8/25-П “Енергозберігаючі та екологічно чисті нанорозмірні феройки для розвитку сенсорики, наноелектроніки та спінтроніки”.

#### ДОДАТОК А. Деталі розрахунку

Вільна енергія однорідного об'ємного  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_3$  має такий безрозмірний вигляд:

$$F_{\text{bulk}} = \frac{1}{2}\alpha(T, x)P^2 + \frac{1}{2}\eta(T, x)A^2 + \frac{1}{4}\beta_{ij}(P_i^2 P_j^2 + A_i^2 A_j^2) + \frac{1}{2}\xi_{ij}P_i^2 A_j^2 - \mathbf{PE}, \quad (\text{A.1})$$

де  $\alpha(T, x)$  і  $\eta(T, x)$  – безрозмірні коефіцієнти, що характеризують лінійну жорсткість підґраток. Залежності цих коефіцієнтів були отримані експериментально і дорівнюють

$$\alpha(T, x) = \frac{T}{T_C} - \exp\left[-\left(\frac{x}{x_c}\right)^4\right], \quad (\text{A.2})$$

$$\eta(T, x) = \eta_0 \left\{ \frac{T}{T_A} - \exp \left[ - \left( \frac{x}{x_A} \right)^2 \right] \right\}, \quad (\text{A.3})$$

де  $T$  – температура,  $x$  – частка самарію в твердому розчині,  $T_C$  – температура Кюрі,  $x_c$  – частка самарію, за якої відбувається фазовий перехід з сегнетоелектричної (FE) фази в неполярну,  $T_A$  – температура Нееля,  $x_A$  – частка самарію, за якої відбувається фазовий перехід з антисегнетоелектричної (AFE) фази в неполярну,  $\eta_0$  – безрозмірний коефіцієнт, що відповідає відносній амплітуді AFE моди.  $\mathbf{P} = (P_1, P_2, P_3)$  і  $\mathbf{A} = (A_1, A_2, A_3)$  – полярний і антиполярний безрозмірні вектори, відповідно, що визначаються векторами зміщень  $\mathbf{C}_i$  ( $i = 1, 2, 3, 4$ ) чотирьох підґраток:

$$\mathbf{P} = \frac{1}{2} (\mathbf{C}_1 + \mathbf{C}_2 + \mathbf{C}_3 + \mathbf{C}_4), \quad (\text{A.4})$$

$$\mathbf{A} = \frac{1}{2} (\mathbf{C}_1 - \mathbf{C}_2 + \mathbf{C}_3 - \mathbf{C}_4). \quad (\text{A.5})$$

Довжини векторів рівні:

$$P^2 = P_1^2 + P_2^2 + P_3^2, \quad (\text{A.6})$$

$$A^2 = A_1^2 + A_2^2 + A_3^2. \quad (\text{A.7})$$

Коефіцієнти  $\beta_{ij} = \beta \delta_{ij}$  та  $\xi_{ij} = \xi \delta_{ij}$  використано в ізотропному наближенні,  $\beta$  – коефіцієнт нелінійності, який є додатним для розкладу Ландау за парними степенями до 4-го,  $\xi$  – сила взаємодії між підґратками,  $\delta_{ij} = \begin{cases} 1, & i = j \\ 0, & i \neq j \end{cases}$  – дельта Кронекера. Градієнтною, пружною та флексоелектричною складовими для однорідного об'ємного недеформованого об'єму  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_3$  можна знехтувати.

Підґраткова еквівалентність може привести до припущення  $\beta_P = \beta_A = \beta = 1$  у рівнянні (A.1) без втрати загальності. Перехід до безрозмірних змінних можна здійснити в скалярному випадку таким чином:

$$\begin{aligned} \tilde{F}_{\text{bulk}} &\equiv \frac{F_{\text{bulk}}}{\alpha_0 P_0^2} = \frac{\alpha(T, x)}{2\alpha_0} \tilde{P}^2 + \frac{1}{2} \frac{\eta(T, x)}{\alpha_0} \tilde{A}^2 + \\ &+ \frac{1}{4} \frac{\beta P_0^4}{\alpha_0 P_0^2} (\tilde{P}^4 + \tilde{A}^4) + \frac{\xi P_0^2}{2\alpha_0} \tilde{P}^2 \tilde{A}^2 - \frac{\mathbf{PE}}{\alpha_0 P_0^2} = \\ &= \frac{1}{2} \tilde{\alpha}(T, x) \tilde{P}^2 + \frac{1}{2} \tilde{\eta}(T, x) \tilde{A}^2 + \frac{1}{4} (\tilde{P}^4 + \tilde{A}^4) + \\ &+ \frac{1}{2} \tilde{\xi} \tilde{P}^2 \tilde{A}^2 - \tilde{\mathbf{PE}}, \end{aligned} \quad (\text{A.8})$$

де безрозмірні коефіцієнти:

$$\tilde{\alpha}(T, x) = \frac{\alpha(T, x)}{\alpha_0}, \quad \tilde{\eta}(T, x) = \frac{\eta(T, x)}{\alpha_0}, \quad (\text{A.9.1})$$

$$\begin{aligned} \tilde{\xi} &= \frac{\xi}{\beta}, \quad \tilde{P}_0^2 = \frac{\alpha_0}{\beta}, \quad \tilde{P}^2 = \frac{P^2}{P_0^2}, \\ \tilde{A}^2 &= \frac{A^2}{P_0^2}, \quad \tilde{E} = \frac{E}{\alpha_0 P_0}. \end{aligned} \quad (\text{A.9.2})$$

Справедливими є такі формули внесків вільної енергії:

$$\begin{aligned} F_{\text{bulk}} &= \int_V dV \left\{ \frac{1}{2} \alpha P^2 + \frac{1}{2} \eta A^2 + \right. \\ &+ \left. \frac{1}{4} \beta_{ij} (P_i^2 P_j^2 + A_i^2 A_j^2) + \frac{1}{2} \xi_{ij} P_i^2 A_j^2 \right\}, \end{aligned} \quad (\text{A.10})$$

$$F_{\text{grad}} = \int_V dV \frac{g_{ijkl}}{2} \left( \frac{\partial P_i}{\partial x_j} \frac{\partial P_k}{\partial x_i} + \frac{\partial A_i}{\partial x_j} \frac{\partial A_k}{\partial x_l} \right), \quad (\text{A.11})$$

$$\begin{aligned} F_{\text{el+fl}} &= \int_V dV \frac{F_{ijkl}}{2} \left\{ \left( \frac{\partial P_i}{\partial x_j} \sigma_{kl} - \frac{\partial \sigma_{kl}}{\partial x_j} P_i \right) - \right. \\ &- \left. \frac{s_{ijkl}}{2} \sigma_{ij} \sigma_{kl} \right\}, \end{aligned} \quad (\text{A.12})$$

$$F_{\text{el}} = - \int_V dV \left( P_i E_i + \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_b}{2} E^2 \right), \quad (\text{A.13})$$

$$F_S = \frac{1}{2} \int_S dS (c_p P^2 + c_A A^2), \quad (\text{A.14})$$

де  $V$  – об'єм,  $S$  – площа сферичної наночастинки  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_3$ ,  $g_{ijkl}$  – тензор градієнта поляризації,  $F_{ijkl}$  – тензор флексоелектричних напружень,  $\sigma_{kl}$  – пружні напруження,  $s_{ijkl}$  – компоненти тензора пружної піддатливості,  $c_p$  і  $c_A$  – коефіцієнти поверхневої енергії,  $\varepsilon_0$  – універсальна діелектрична проникність,  $\varepsilon_b$  – відносна фоновіа діелектрична проникність і  $E_i$  – компоненти електричного поля. Ми використовуємо позначення Ейнштейна над повторюваними підрядковими індексами  $i$  та/або  $j$ , де  $i, j = 1, 2$  і  $3$ .

Просторовочасова еволюція полярних та антиполярних параметрів порядку  $P_i$  та  $A_i$  визначається зі зв'язаних залежних від часу рівнянь Ейлера–Лагранжа, отриманих шляхом мінімізації вільної енергії  $F$ . Ці рівняння мають вигляд:

$$\Gamma_p \frac{\partial P_i}{\partial t} + \alpha P_i + \beta_{ij} P_i P_j^2 + \xi_{ij} A_i^2 P_i - g_{ijkl} \frac{\partial P_k}{\partial x_j \partial x_l} = E_i, \quad (\text{A.15})$$

$$\Gamma_A \frac{\partial A_i}{\partial t} + \eta A_i + \beta_{ij} A_i A_j^2 + \xi_{ij} P_i^2 A_i - g_{ijkl} \frac{\partial A_k}{\partial x_j \partial x_l} = 0, \quad (\text{A.16})$$

де  $\Gamma_p$  і  $\Gamma_A$  – коефіцієнти релаксації Ландау–Халатнікова, часи релаксації  $P_i$  і  $A_i$  дорівнюють  $\tau_p = \Gamma_p / |a_p|$  і  $\tau_A = \Gamma_A / |a_A|$ , а підсумовування за  $i$  не виконується.

Відповідні граничні умови мають вигляд:

$$\left( c_p P_i - g_{ijkl} e_j \frac{\partial P_k}{\partial x_l} \right) \Big|_S = 0, \quad (\text{A.17a})$$

$$\left( c_A A_i - g_{ijkl} e_j \frac{\partial A_k}{\partial x_l} \right) \Big|_S = 0, \quad (\text{A.17b})$$

де  $\mathbf{e}$  – зовнішня нормаль до сферичної поверхні наночастинки  $S$ .  $\Lambda_p = \frac{a_p}{c_p}$ ,  $\Lambda_A = \frac{a_A}{c_A}$  – екстраполяційні довжини (діапазон 0,5–5 нм).

Для спрощення розглянемо однодоменну сферичну наночастинку  $\text{Sm}_x\text{Bi}_{1-x}\text{FeO}_3$ , в якій напрямок спонтанної поляризації  $\mathbf{P}_s$  колінеарний з 3-ю віссю. Для геометрії компонента електричного поля є суперпозицією зовнішнього поля та поля деполіризації  $E_3^c$  і  $E_3^d$  відповідно. Для однодоменної наночастинки аналітичні вирази для компонент електричного поля мають такий вигляд:

$$E_3^d = \frac{n_d}{\varepsilon_b n_d + \varepsilon_M (1 - n_d) + \varepsilon_s n_d (D/\lambda)} \frac{P_3}{\varepsilon_0}, \quad (\text{A.18})$$

$$E_3^c = \frac{\varepsilon_M}{\varepsilon_b n_d + \varepsilon_M (1 - n_d) + \varepsilon_s n_d (D/\lambda)} E_3^0. \quad (\text{A.19})$$

тут  $D$  – напіввісь еліпсоїда ( $R$  або  $L$ ) в напрямку спонтанної поляризації  $P_3$ ,  $\lambda$  – ефективна довжина екранування,  $\epsilon_s$  – відносна діелектрична проникність, а  $\epsilon_M$  – відносна ефективна діелектрична проникність середовища.

1. F. Zhang, X. Zeng, D. Bi, K. Guo, Y. Yao, S. Lu. Dielectric, Ferroelectric, and magnetic properties of SM-doped bifeo3 ceramics prepared by a modified solid-state-reaction method. *Materials* **11** (11), 2208 (2018).
2. W. Yan, Z.-L. Hou, S. Bi, R.-B. Cui, M. Tang. Enhanced magnetization and bias voltage-dependent dielectric properties of SM-doped bifeo3 multiferroic nanofibers. *J. Mater. Sci.* **53** (14), 10249 (2018).
3. A.N. Morozovska, E.A. Eliseev, I.V. Fesych, Y.O. Zagorodniy, O.S. Pylypchuk, E.V. Leonenko *et al.* Reentrant polar phase induced by the ferro-ionic coupling in  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_3$  nanoparticles. *Phys. Rev. B* **110**, 224110 (2024).
4. S. Chaturvedi, S.K. Singh, P. Shyam, M.M. Shirolkar, S. Krishna, R. Boomishankar *et al.* Nanoscale  $\text{LuFeO}_3$ : Shape dependent ortho/hexa-phase constitution and nanogenerator application. *Nanoscale* **10** (45), 21406 (2018).
5. Z. Fan, S. Gao, Y. Chang, D. Wang, X. Zhang, H. Huang *et al.* Ultra-superior high-temperature energy storage properties in polymer nanocomposites via rational design of core-shell structured inorganic antiferroelectric fillers. *J. Mater. Chem. A* **11** (13), 7227 (2023).
6. L. Baudry, I. Lukyanchuk, V.M. Vinokur. Ferroelectric symmetry-protected multibit memory cell. *Sci. Rep.* **7**, 42196 (2017).
7. C. Anthonyraj, M. Muneeswaran, S. Gokul Raj, N.V. Giridharan, V. Sivakumar, G. Senguttuvan. Effect of samarium doping on the structural, optical and magnetic properties of sol-gel processed  $\text{BiFeO}_3$  thin films. *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* **26** (1), 49 (2014).
8. H. Singh, K.L. Yadav. Structural, dielectric, vibrational and magnetic properties of SM doped  $\text{BiFeO}_3$  multiferroic ceramics prepared by a rapid liquid phase sintering method. *Ceramics International* **41** (8), 9285 (2015).
9. V.A. Khomchenko, D.V. Karpinsky, M.V. Bushinsky, D.V. Zhaludkevich, A. Franz, M.V. Silibin. Effect of Mn substitution on the crystal and magnetic structure of  $\text{Bi}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_{3-x/2}$  multiferroics. *Mater. Lett.* **266**, 127470 (2020).
10. A. Haruna, I. Abdulkadir, S.O. Idris. Photocatalytic activity and doping effects of  $\text{BiFeO}_3$  nanoparticles in model organic dyes. *Heliyon* **6** (1), e03237 (2020).
11. T. Zheng, J. Wu. Effects of site engineering and doped element types on piezoelectric and dielectric properties of bismuth ferrite lead-free ceramics. *J. Mater. Chem. C* **3** (43), 11326 (2015).
12. H.H. Singh, H.B. Sharma. Enhanced Electrical and magnetic properties of samarium (SM) doped multiferroic bismuth ferrite (BFO) ceramics. *Integrated Ferroelectrics*, **203** (1), 120 (2019).
13. S. Irfan, Y. Shen, S. Rizwan, H. Wang, S.B. Khan, C. Nan. Band-gap engineering and enhanced photocatalytic activity of Sm and Mn doped  $\text{BiFeO}_3$  nanoparticles. *J. American Ceramic Society* **100** (1), 31 (2016).
14. Y.B. Yao, W.C. Liu, C.L. Mak. Pyroelectric properties and electrical conductivity in samarium doped  $\text{BiFeO}_3$  ceramics. *J. Alloys and Compounds* **527**, 157 (2012).
15. Md.S. Sheikh, T.K. Bhowmik, A. Dutta, S. Saha, C.R. Joshi, T.P. Sinha. Triclinic  $\text{BiFeO}_3$ : A room-temperature multiferroic phase with enhanced magnetism and resistivity. *Phys. Rev. B* **108** (10), 104427 (2023).
16. Y.-W. Lu, X. Qi. Hydrothermal synthesis of pure and SB-doped  $\text{BiFeO}_3$  with the typical hysteresis loops of ideal ferroelectrics. *J. Alloys and Compounds* **774**, 386 (2019).
17. K.Y. Yun, M. Noda, M. Okuyama. Prominent ferroelectricity of  $\text{BiFeO}_3$  thin films prepared by pulsed-laser deposition. *Appl. Phys. Lett.* **83** (19), 3981 (2003).
18. W. Eerenstein, N.D. Mathur, J.F. Scott. Multiferroic and magnetoelectric materials. *Nature* **442** (7104), 759 (2006).
19. R. Ramesh. Emerging routes to multiferroics. *Nature* **461** (7268), 1218 (2009).
20. S.-W. Cheong, M. Mostovoy. Multiferroics: A magnetic twist for ferroelectricity. *Nature Materials* **6** (1), 13 (2007).
21. G. Catalan, J.F. Scott. Physics and applications of bismuth ferrite. *Advanced Materials* **21** (24), 2463 (2009).
22. M. Fiebig. Revival of the magnetoelectric effect. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **38** (8), R123 (2005).
23. І.В. Блонський, Є.А. Єлісеєв, П.М. Томчук. Фотогенерація звуку ансамблем нанокластерів в діелектричній матриці. *УФЖ* **45** (9), 1110 (2000).
24. P.M. Tomchuk, D.V. Butenko. The nanoparticle shape's effect on the light scattering cross-section. *Surf. Sci.* **606**, 1892 (2012).
25. P.M. Tomchuk, Y. Bilotsky. New peculiarity in the temperature and size dependence of electron-lattice energy exchange in metal nanoparticles. *Int. J. Mod. Phys. B* **28**, 1450220 (2014).
26. P.M. Tomchuk, D. Butenko. Nonlocal effects in metallic nanoparticles: The kinetic approach outlook. *Int. J. Mod. Phys. B* **31**, 1750029 (2017).
27. A.N. Morozovska, E.A. Eliseev, S.V. Kalinin, Y.M. Vysochanskii, P. Maksymovych. Stress-induced phase transitions in nanoscale. *Phys. Rev. B* **104** (5), 054102 (2021).
28. A.K. Tagantsev, G. Gerra. Interface-induced phenomena in polarization response of ferroelectric thin films. *J. Appl. Phys.* **100** (5), 051607 (2006).
29. L.D. Landau, E.M. Lifshitz, L.P. Pitaevskii. *Electrodynamics of Continuous Media* (Butterworth-Heinemann, 1984).
30. E.A. Eliseev, A.V. Semchenko, Y.M. Fomichov, M.D. Glinchuk, V.V. Sidsky, V.V. Kolos, Yu.M. Pleskachevsky, M.V. Silibin, N.V. Morozovsky, A.N. Morozovska. Surface and finite size effects impact on the phase diagrams, polar, and dielectric properties of  $(\text{Sr}, \text{Bi})\text{Ta}_2\text{O}_9$  ferroelectric nanoparticles. *J. Appl. Phys.* **119** (20), 204104 (2016).

31. A.N. Morozovska, M.D. Glinchuk, E.A. Eliseev. Phase transitions induced by confinement of ferroic nanoparticles. *Phys. Rev. B* **76** (1), 014102 (2007).
32. A.N. Morozovska, I.S. Golovina, S.V. Lemishko, A.A. Andriiko, S.A. Khainakov, E.A. Eliseev. Effect of Vegard strains on the extrinsic size effects in ferroelectric nanoparticles. *Phys. Rev. B* **90** (21), 214103 (2014).
33. A.N. Morozovska, Y.M. Fomichov, P. Maksymovych, Y.M. Vysochanskii, E.A. Eliseev. Analytical description of domain morphology and phase diagrams of ferroelectric nanoparticles. *Acta Materialia* **160**, 109 (2018).
34. K.W. Wagner. Erklärung der dielektrischen Nachwirkungsvorgänge auf Grund Maxwellscher Vorstellungen. *Arch Elektrotech.* **2**, 371 (1914).

Одержано 08.07.25

*O.S. Pylypchuk, V.O. Kolupaiev,  
I.V. Fesych, V.N. Poroshin, A.N. Morozovska*

INVESTIGATION OF ELECTROPHYSICAL  
PROPERTIES, PHASE DIAGRAMS AND CHARGE  
CARRIER TRANSFER IN  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_3$

Nanoscale multiferroics with different sizes and shape parameters are basic model objects for studying polar, antipolar, and magnetic orientation, as well as magnetoelectric interaction. Bismuth–Samarium oxide ( $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_3$ ) is a classical orthoferrite, whose polar and magnetic properties have been suf-

ficiently studied for the bulk and thin film samples. However, the properties of  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_3$  nanoparticles have been studied much less theoretically and experimentally, even though they can be used for the energy harvesting and storage, as well as for creating advanced FeRAM devices. In this work, we use the Ginzburg–Landau–Devonshire approach to perform phenomenological calculations of polar and dielectric properties of  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_3$  nanoparticles, and construct phase diagrams in dependence on the nanoparticle average size, and on the proportion of samarium in solid solution. Calculations of the surface adsorption/desorption influence on dielectric, polar and magnetoelectric properties at different temperatures are performed in the framework of the Stephenson–Highland approach. Experimental studies of the frequency dependence of the  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_3$  nanopowders dielectric susceptibility and conductivity are carried out. The experimental results correlate with theoretical predictions, which allows us to improve the understanding of the physical mechanisms of conductivity and charge transfer in orthoferrite nanopowders, which will further allow us to create new nanocompounds with improved and/or controllable properties, as well as expand the perspectives of their advanced applications in nanoelectronics and energy storage.

*Keywords:* multiferroics, nanoparticles, dielectric susceptibility, conductivity, phase diagrams.