

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

*Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования «Южный федеральный университет»*



на правах рукописи

Алшоех Абир

**Синтез и физические свойства наноструктурированного
мультиферроика $(1-x)\text{SmFeO}_3-x\text{NaNbO}_3$**

2.6.6. Нанотехнологии и наноматериалы

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание учёной степени

кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:

доктор физико-математических наук,

доцент Абдулвахидов Камалудин Гаджиевич

Ростов-на-Дону

2026 г.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение	4
Глава 1. Обзор литературы	12
1.1 Ортоферрит SmFeO_3 – мультиферроик со скошенным слабым ферромагнетизмом	12
1.2 Физические свойства легированного SmFeO_3	24
1.3 Физические свойства твердых растворов и композитов с SmFeO_3	30
1.4 Практические применения твердых растворов и композитов SmFeO_3 на его основе	35
1.5 Физические свойства антисегнетоэлектрика NaNbO_3 , твердых растворов и композитов на его основе	44
1.6 Выводы 1 главы	48
Глава 2. Образцы для исследований и измерительное оборудование	50
2.1. Методы получения образцов	50
2.2 Измерительная аппаратура и методика эксперимента	53
2.3 Электронная микроскопия и рентгеноспектральная характеристика керамических образцов $(1-x)\text{SmFeO}_3-x\text{NaNbO}_3$	53
2.4. Выводы 2 главы	61
Глава 3. Физические свойства композитов	62
3.1 Кристаллическая структура композитов $(1-x)\text{SmFeO}_3-x\text{NaNbO}_3$	62
3.2 Кристаллохимические аспекты	64
3.3 Диэлектрические свойства композитов $(1-x)\text{SmFeO}_3-x\text{NaNbO}_3$	73
3.4 Импедансная спектроскопия композитов $(1-x)\text{SmFeO}_3-x\text{NaNbO}_3$	77
3.5 Магнитные свойства композитов $(1-x)\text{SmFeO}_3-x\text{NaNbO}_3$	88
3.6 Выводы 3 главы	94
Глава 4. Динамические свойства кристаллической решетки композитов $(1-x)\text{SmFeO}_3-x\text{NaNbO}_3$	96
4.1 Оптические спектры композита $(1-x)\text{SmFeO}_3-x\text{NaNbO}_3$	96

4.2 Инфракрасные спектры композитов $(1-x)\text{SmFeO}_3-x\text{NaNbO}_3$.	98
4.3 Полные среднеквадратичные смещения ионов $(1-x)\text{SmFeO}_3-x\text{NaNbO}_3$	100
4.4 Теплоемкость композитов $(1-x)\text{SmFeO}_3-x\text{NaNbO}_3$	101
4.5 Выводы 4 главы	104
Заключение	105
Список принятых сокращений и обозначений	107
Список литературы	108
Список публикаций автора	122
Приложение 1	125
Приложение 2	145
Приложение 3	149

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность проблемы. Растущие требования к функциональным материалам явились побудительной мотивацией для исследователей к изучению не только легированных монокристаллов, но и таких сложных составов, как керамические твердые растворы и композиты. Если твердые растворы представляют собой составы с гомо- или гетеровалентным замещением катионов и известны более 80 лет, то технология композитов – это новое и относительно молодое направление физического материаловедения. Отличительной особенностью композитов от твердых растворов является то, что первые выступают как одно соединение, а вторые – это совокупность двух и более гомофазных соединений – компонентов, между которыми существует четкая физическая (фазовая) граница. Среди твердых растворов можно выделить и такие, которые обладают сегнетоэлектрическими и магнитными свойствами. Такие составы принято называть мультиферроиками, и они делятся на два типа. В мультиферроиках I типа сегнетоэлектричество и магнетизм имеют разные источники и разные температуры проявления. К таким мультиферроикам относятся, например, BiFeO_3 , допированный различными ионами. В мультиферроиках II типа (несобственные) поляризация (зарядовое упорядочение) возникает вследствие магнитного (спинового) упорядочения. Мультиферроики демонстрируют сосуществование более одного ферроического порядка в однофазном материале [1], а в основе их физических свойств лежат перекрестные взаимодействия между магнитным, электрическим и упругим порядками. Это приводит к уникальным физическим явлениям и потенциально новым функциональным возможностям устройств [2].

В последнее время активно изучаются композиты, компоненты которых представляют (анти)сегнетоэлектрики и (анти)ферромагнетики, которым характерны очень интересные физические свойства. Функциональные свойства таких материалов основаны на опосредованном воздействии одной фазы на другую через их границы, а «движущей силой» такого воздействия выступает

магнитная или электрическая стрижка. В то же время существуют композиты, одной из компонент которых выступает мультиферроик, а другая компонента является (анти)сегнетоэлектриком. В таких композитах магнитная подсистема мультиферроика может влиять на электрическую подсистему опосредованно, что в конечном итоге может влиять на (анти)сегнетоэлектрическую компоненту композита. Композиты характеризуются физическими свойствами, которыми не обладает каждое из составляющих соединений по отдельности. В первом приближении можно предположить, что в композитах не происходит взаимного проникновения структурных элементов (атомов) разных фаз, то есть кристаллическая структура и симметрия каждой фазы сохраняются при образовании композита.

В данной работе в качестве мультиферроика и одной из компонент композита выступает ортоферрит SmFeO_3 (SFO), который относится к редкоземельным ортоферритам перовскитовой структуры, а вторая компонента представляет собой антисегнетоэлектрик перовскитовой структуры – NaNbO_3 . Первая компонента является антиферромагнетиком со слабым скошенным ферромагнетизмом [3], а вторая компонента относится к антисегнетоэлектрикам и имеет шесть известных на сегодняшний день фазовых переходов [4, 5]. Стоит отметить, что наиболее интересные свойства таких композитов проявляются вблизи температур магнитного и сегнетоэлектрического фазовых переходов, а варьировать эти температуры, а значит и физические свойства, можно путем наноструктурирования методом «сверху – вниз» или изменением их концентраций. В отдельности каждая компонента данного композита $(1-x)\text{SmFeO}_3-x\text{NaNbO}_3$ хорошо изучена. В то же время в литературе отсутствуют сведения об этом композите, и данная работа является первой работой, восполняющей этот пробел. Это все определяет **актуальность темы** данной диссертационной работы.

Объектом исследования являются целевые физические свойства композитов, состоящих из редкоземельного мультиферроика и

антисегнетоэлектрика. **Предметом исследования** в рамках изучаемого объекта служат размерная и концентрационная зависимости физических свойств композитов $(1-x)\text{SmFeO}_3-x\text{NaNbO}_3$.

Степень разработанности темы. Легированный ортоферрит самария, твердые растворы и композиты наноструктурного масштаба на основе SmFeO_3 изучаются давно, однако в литературе отсутствуют работы по изучению композита феррита самария в композиции с антисегнетоэлектриком ниобата натрия. Поэтому данная диссертация является первой работой, посвященной изучению физических свойств композита $(1-x)\text{SmFeO}_3-x\text{NaNbO}_3$ как макроскопического, так и нанометрового масштабов.

Целью данной работы являлось выявление корреляции физических свойств и концентраций компонентов с размерами частиц мультиферроиков – композитов $(1-x)\text{SmFeO}_3-x\text{NaNbO}_3$, предварительно синтезированных твердофазным методом и наноструктурированных методом «сверху-вниз» с помощью наковален Бриджмена.

Для достижения поставленных целей ставились следующие междисциплинарные **задачи**:

- синтезировать мультиферроик SmFeO_3 ;
- синтезировать антисегнетоэлектрик NaNbO_3 ;
- получить композиты $(1-x)\text{SmFeO}_3-x\text{NaNbO}_3$ с шагом концентраций $x = 0.1, 0.2$;
- провести фазовый анализ композитов $(1-x)\text{SmFeO}_3-x\text{NaNbO}_3$;
- провести рентгендифрактометрические измерения композитов $(1-x)\text{SmFeO}_3-x\text{NaNbO}_3$;
- провести электронную микроскопию составов;
- провести диэлектрические измерения $(1-x)\text{SmFeO}_3-x\text{NaNbO}_3$;
- получить наноструктурированные образцы $(1-x)\text{SmFeO}_3-x\text{NaNbO}_3$ методом механической активации в наковальнях Бриджмена;
- провести магнитные измерения композитов $(1-x)\text{SmFeO}_3-x\text{NaNbO}_3$;
- провести оптические измерения $(1-x)\text{SmFeO}_3-x\text{NaNbO}_3$;

- провести измерения ИК-спектров $(1-x)\text{SmFeO}_3-x\text{NaNbO}_3$;
- провести калориметрические измерения композитов;
- провести измерения среднеквадратичных статических смещений ионов соединений SmFeO_3 и NaNbO_3 .

Методы диссертационного исследования. Исследуемые в данной работе $(1-x)\text{SmFeO}_3-x\text{NaNbO}_3$ получены методом твердофазного синтеза. Наноструктурирование осуществлялось методом механического силового воздействия. Кристаллическую структуру и морфологию образцов изучали методами рентгеновской дифракции и электронной микроскопии. Динамические свойства кристаллической решетки изучали методами оптической и ИК-спектроскопии, а диссипативные свойства- методами диэлектрической, импедансной спектроскопии, а также по петлям магнитного гистерезиса.

Материалы диссертации соответствуют следующим пунктам **паспорта научной специальности 2.6.6. «Нанотехнологии и наноматериалы» (отрасль науки – физико-математические)**:

1. Методы получения наноматериалов, композитных структур, структур пониженной размерности, приборов и интегральных устройств на их основе.
5. Электронный транспорт в наноматериалах и композитных структурах.
6. Оптические и фотоэлектрические явления в наноматериалах и композитных структурах.
7. Магнитные свойства наноматериалов и композитных структур.
12. Методы исследования наноматериалов и композитных структур.

Научная новизна. Основные результаты экспериментальных исследований композитов $(1-x)\text{SmFeO}_3-x\text{NaNbO}_3$ получены автором впервые и заключаются в следующем:

1. Показана возможность управления физическими свойствами композита $(1-x)\text{SmFeO}_3-x\text{NaNbO}_3$ как изменением концентраций компонентов, так и наноструктурированием их методом «сверху-вниз».

2. Обнаружено, что в концентрационной точке $x = 0.7$ структурные параметры кристаллических решеток фаз композита имеют локальные экстремумы, а углы наклона θ и поворота φ кислородных октаэдров SmFeO_3 имеют максимальные значения.
3. Показано, что размер областей когерентного рассеяния D композита $0.2\text{SmFeO}_3\text{-}0.8\text{NaNbO}_3$, равное 94 нм, является вторым критическим размером, для которого характерно максимальное значение коэрцитивного поля.
4. Показано, что температуры, соответствующие спиновой реориентации T_{SR} и компенсации T_{comp} зависят как от концентраций компонентов, так и от размеров частиц композитов $(1-x)\text{SmFeO}_3\text{-}x\text{NaNbO}_3$.
5. Пики, соответствующие полосам поглощения ИК-спектров компонентов наноструктурированных композитов $(1-x)\text{SmFeO}_3\text{-}x\text{NaNbO}_3$, смещаются в область больших волновых чисел, по сравнению с пиками поглощения компонентов макроскопических композитов.
6. Значения среднеквадратичных смещений SmFeO_3 вдоль направления оси c в два раза отличаются от остальных направлений.

Теоретическая и практическая значимость работы. Полученные в работе результаты развивают и дополняют представления о физических свойствах композитов с антиферромагнитными и антисегнетоэлектрическими фазами и могут быть использованы для усовершенствования технологии их синтеза, управления целевыми физическими свойствами и получения практических устройств на их основе.

Основные научные положения, выносимые на защиту

1. Наноструктурированным композитам $(1-x)\text{SmFeO}_3\text{-}x\text{NaNbO}_3$ характерна особая концентрационная точка $x = 0.7$, выше которой линейные параметры элементарных ячеек фаз SmFeO_3 и NaNbO_3 в зависимости от давления наноструктурирования растут или уменьшаются. Плотность дислокаций самариевой фазы с ростом концентрации и давления наноструктурирования

растет, а плотность ниобатной фазы при этом уменьшается, что обусловлено полиморфным переходом между ее сегнетоэлектрической и антисегнетоэлектрической фазами.

2. В концентрационной области $x = 0.3 - 0.7$ электрическая емкость объема кристаллитов наноструктурированных композитов $(1-x)\text{SmFeO}_3-x\text{NaNbO}_3$ больше электрической емкости границ кристаллитов и начало спада частотно-независимой области комплексного импеданса не зависит ни от размеров частиц, ни от концентрации ниобатной фазы. Средний размер кристаллитов композита $0.2\text{SmFeO}_3-0.8\text{NaNbO}_3$, равный 94 нм, представляет собой второй критический размер, которому характерны минимальное значение обменной энергии и максимальное значение коэрцитивного поля.

3. Установлено, что для каждой компоненты композитов $(1-x)\text{SmFeO}_3-x\text{NaNbO}_3$, наноструктурированных методом «сверху-вниз», характерно увеличение ширины запрещенной зоны вследствие изменения положения краев валентной полосы и полосы проводимости, а также рост волновых чисел, соответствующих колебательным модам.

Надежность и достоверность. Результаты диссертационной работы получены с использованием современного оборудования и опубликованы в изданиях первого и второго квартала, индексируемых в международных базах данных Scopus и Web of Science.

Апробация основных результатов диссертации. Результаты диссертации были представлены на конференциях:

1. International Conference on “Physics and Mechanics of New Materials and Their Applications” (PHENMA2023), Surabaya, Indonesia, October 3-8, 2023: Abstracts & Schedule.- Rostov-on-Don; Taganrog : Southern Federal University Press, 2023. – P. 33–34. [A5]
2. International Conference on “Physics and Mechanics of New Materials and Their Applications” (PHENMA2023), Surabaya, Indonesia, October 3-8, 2023: Abstracts &

Schedule.- Rostov-on-Don; Taganrog: Southern Federal University Press, 2023. – P. 34-35. [A6]

3. International Conference on “Physics and Mechanics of New Materials and Their Applications” (PHENMA2024), Indore, India, November 6-11, 2024: Abstracts & Schedule.- Rostov-on-Don; Taganrog: Southern Federal University Press, 2024. – P. 33-34. [A7]

4. 11(16) Международный семинар по физике сегнетоэластиков: материалы 11(16) международного семинара (г. Воронеж, 15-19 сентября 2025 г.). - Воронеж: ФГБОУ ВО “Воронежский государственный технический университет”, 2025. – с. 82-83. [A8]

5. International Conference on “Physics and Mechanics of New Materials and Their Applications” (PHENMA2025), Kitakyushu, Japan, September 27-30, 2025: Abstracts & Schedule.- Rostov-on-Don; Taganrog: Southern Federal University Press, 2025. – P. 33-34. [A9]

6. International Conference on “Physics and Mechanics of New Materials and Their Applications” (PHENMA2025), Kitakyushu, Japan, September 27-30, 2025: Abstracts & Schedule.- Rostov-on-Don; Taganrog : Southern Federal University Press, 2025. – P. 34-35. [A10]

7. International Conference on “Physics and Mechanics of New Materials and Their Applications” (PHENMA2025), Kitakyushu, Japan, September 27-30, 2025: Abstracts & Schedule.- Rostov-on-Don; Taganrog : Southern Federal University Press, 2025. – P. 34-35. [A11]

Публикации. По теме диссертации опубликовано 11 работ, в том числе 3 статьи категорий K1 и K2, индексируемых в Scopus и Web of Science и 1 статья в журнале, индексируемом в РИНЦ.

Личный вклад автора. Выбор научной темы, постановка и решение задач, и обсуждение полученных результатов проводилось автором совместно с научным руководителем. Все основные научные результаты получены лично

автором. Соавторами научных публикаций являются Ли Ч. Абдулвахидов К.Г, Солдатов А.В., Абдулвахидов Б.К., Отажонов С.М.

Объем и структура работы. Диссертационная работа состоит из введения, 4 глав, заключения и списка использованной литературы и 3 приложений. Объем диссертации составляет 153 страницы, в том числе 34 рисунка, 3 приложения, 11 таблиц, 13 страниц списка литературы и 3 страницы списка авторских публикаций, обозначенных литерой А.

Глава 1 Обзор литературы

1.1 Ортоферрит SmFeO_3 – мультиферроик со скошенным слабым ферромагнетизмом

Перовскитовые ортоферриты $R\text{FeO}_3$ (R – редкоземельные ионы) представляют собой материалы, проявляющие слабый (анти)ферромагнетизм. Источником магнитных свойств ортоферритов являются магнитные моменты ионов Fe^{3+} и R^{3+} , а также взаимодействия между ними. Принято делить все взаимодействия между железом и ионом редкоземельного элемента ортоферритов на Fe-Fe, R-R и Fe-R из-за различных источников магнитного момента ($4f$ - и $3d$ - электронов) и различных магнитных взаимодействий [6]. Особенностью ортоферритов является сильная анизотропия различного происхождения, которая существенно зависит от ионов R . Они демонстрируют такие физические явления, как эффект магнитной компенсации, процесс спонтанной переориентации спинов [7, 8], фазовый переход Морина (также известный как спин-флоп-переход) [9] и другие немагнитные (оптические, упругие, электрические и др.) явления. В кристаллографическом отношении они представляют собой структуры, искаженные от кубической симметрии ($Pm-3m$) до более низкой ($Pbnm/Pnma$). Схематическое представление элементарной ячейки представлено на рисунке 1. Как правило, SmFeO_3 имеет структуру перовскита типа ABO_3 , где катионы Sm^{3+} занимают центр ячейки и координируются с двенадцатью анионами кислорода, а катионы Fe^{3+} занимают угловое положение куба и координируются с шестью анионами кислорода, образуя октаэдр [10]. В структуре ABO_3 октаэдрический наклон в основном определяет магнитные свойства материала. Согласно коэффициенту толерантности Гольдшмидта, SmFeO_3 принимает искаженную орторомбическую структуру перовскита, а октаэдр FeO_6 наклонен к центру иона Sm^{3+} для поддержания связи $\text{Sm}^{3+}-\text{O}^2$. Этот наклон октаэдра, зависящий главным образом от ионного радиуса катиона в позиции А [11], изменяет кристаллическое поле и

энергию анизотропии ионов Fe^{3+} , в свою очередь влияя на антиферромагнитную температуру Нееля.

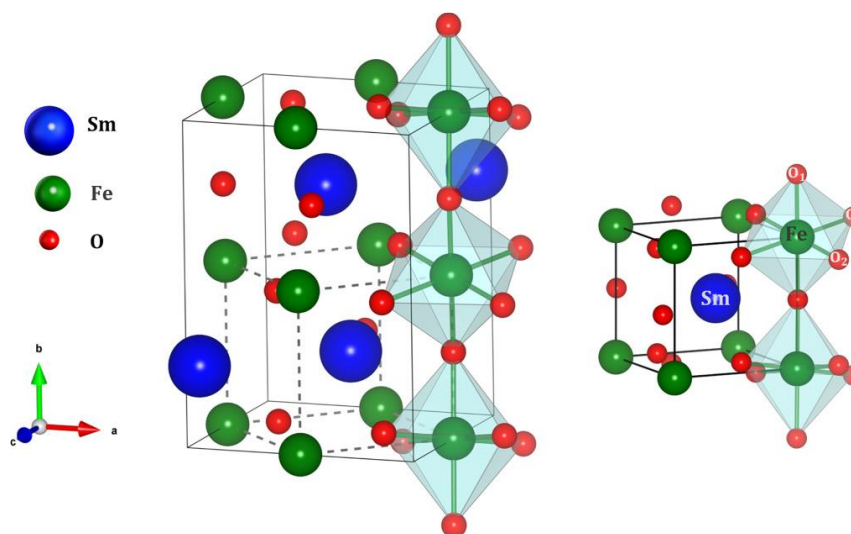


Рисунок 1 – Элементарная ячейка SmFeO_3

SmFeO_3 свойственны спин-переориентационные переходы между $T_{SR1} = 450$ К и $T_{SR2} = 480$ К, переходы из пара- в антиферромагнитное состояние при 620 – 750 К [12-14]. При относительно высоких температурах слабый ферромагнетизм спиновой ориентации (скошенная антиферромагнитность) возникает из-за наклонного антиферромагнетизма (АФМ) в подрешетке Fe [15-17], и ось c меняет направление на ось a , в то время как R-подрешетка упорядочивается антиферромагнитно только при гораздо более низких температурах (рисунки 2 и 3). Взаимодействие Fe-Fe отвечает за переход из парамагнитного в антиферромагнитное состояние ниже 670 К (температура Нееля) [18, 19]. 4f-электроны Sm^{3+} и 3d-электроны Fe^{3+} образуют две спиновые подрешетки, которые называются подрешеткой Sm и подрешеткой Fe соответственно. Для выявления анизотропии физических свойств SmFeO_3 удобнее рассматривать SmFeO_3 в виде монокристаллов. На рисунке 2 приведена температурная зависимость намагниченности монокристалла SmFeO_3 , измеренной вдоль оси a . Ниже 4 К в SmFeO_3 происходит спонтанное перемагничивание.

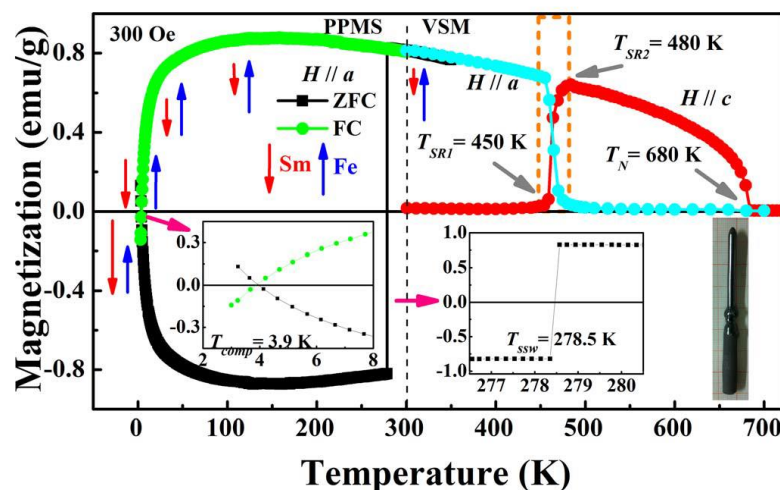


Рисунок 2 – Левая часть ниже 350 К: Температурная зависимость намагниченности монокристалла SmFeO_3 , измеренная вдоль оси a в режимах нулевого поля (ZFC) (черные квадраты) и ненулевого поля (FC) (зеленые круги). Измерения проводились в процессе повышения температуры. На левой вставке показана увеличенная область вблизи критической температуры, а на правой вставке — увеличенная область вблизи магнитного скачка при $T_{\text{SSW}} = 278,5$ К.

Красные и синие стрелки схематически показывают эволюцию намагниченности, возникающей от ионов Sm (красным) и Fe (синим) для кривой FC (зеленые круги).

Правая часть выше 300 К: Температурная зависимость намагниченности монокристалла SmFeO_3 , измеренная вдоль осей a и c (голубые и красные круги). Пунктирный прямоугольник выделяет переход спиновой переориентации от оси a к оси c для магнитного вектора подрешетки Fe в диапазоне температур от 450 до 480 К [17]

Это переключение спинов связано с активацией дальнего упорядочения спинов Sm^{3+} , суммарный магнитный момент которых антипараллелен слабому ферромагнитному моменту наклонного АФМ-упорядочения Fe-подрешетки [20].

На рисунке 3 приведена зависимость $M(T)$ монокристалла SmFeO_3 , измеренная вдоль оси a в режиме в нулевом магнитном поле (ZFC). Между температурами 278 и 279 К происходит скачок намагниченности.

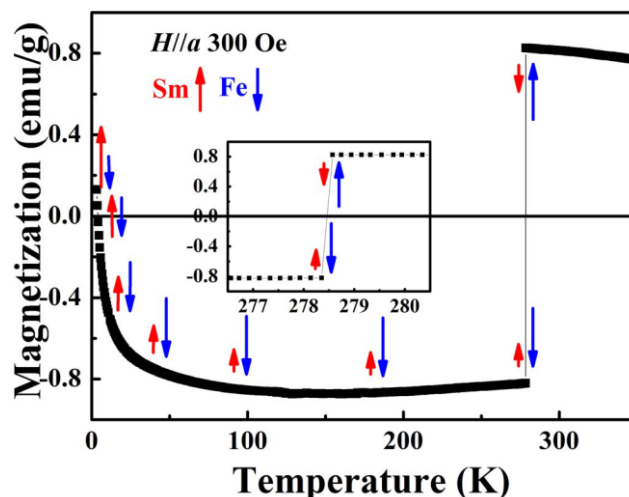


Рисунок 3 – Температурная зависимость намагниченности монокристалла SmFeO_3 , измеренная вдоль оси a в режиме ZFC. Измерительное поле составляет 300 Э, измерения проводились при повышении температуры. Стрелками схематически показана предсказанная эволюция намагниченности, обусловленная ионами Sm (красным) и Fe (синим). На вставке показана увеличенная область вблизи критической температуры перехода спинового переключения [17]

Сильное конкурентное взаимодействие между электронами Sm-4f и Fe-3d наблюдается при относительно высокой температуре (140 K), ниже которой полная намагниченность монотонно подавляется и резко меняет знак при низкой температуре. Зависимость магнитной анизотропии от температуры может быть получена путем приложения внешних магнитных полей вдоль осей a и c , т. е. $H||a$ и $H||c$, для измерения намагниченности M_a и M_c , как показано на рисунке 2. Ниже температуры Нееля $T_N = 680$ K SmFeO_3 становится наклонным антиферромагнетиком с FM-вектором из Fe-подрешетки вдоль оси c (красная кривая). В интервале 450–480 K демонстрирует спин-переориентационный переход Fe-подрешетки, где $M_a(T)$ и $M_c(T)$ демонстрируют кроссовое поведение (непрерывный переход) с обменной величиной намагниченности. Ниже определенной критической точки вблизи комнатной температуры кривые $M_a(T)$ после FC и ZFC демонстрируют интересное магнитное поведение с

противоположными знаками (зеленая и черная кривые на рисунке 2). При такой критической температуре ($T_{\text{ssw}} = 278,5$ К для $H = 300$ Э) наблюдается очень резкий скачок намагниченности, явно свидетельствующий о переходе с переключением спина. Как для FC, так и для ZFC получена температура компенсации ($T_{\text{comp}} = 3.9$ К при $H = 300$ Э), соответствующая нулевой намагниченности. Вблизи T_{comp} $M_a(T)$ резко уменьшается по величине и меняет знак, тогда как кривая $M_c(T)$ остается практически нулевой намагниченностью ниже T_{SR1} . В случае FC $M_a(T)$ демонстрирует менее температурно-зависимую форму в диапазоне температур 100–350 К и два сильно температурно-чувствительных режима при температурах компенсации и спиновой переориентации. Поведение $M_a(T)$, измеренное после ZFC вдоль оси a монокристалла SmFeO_3 в приложенном магнитном поле $H = 300$ Э, показано на рисунке 3. Когда растет температура от 3 К до 350 К, полная намагниченность M_a быстро падает и меняет знак, пересекая линию нулевой намагниченности при 3.9 К, а затем достигает относительно насыщенной отрицательной намагниченности выше 100 К. При $T_{\text{comp}} = 3.9$ К вектор FM Sm-подрешетки равен по величине вектору Fe-подрешетки, но противоположен по направлению, что приводит к исчезновению полной намагниченности. Для температур выше $T_{\text{comp}} = 3.9$ К и ниже $T_{\text{ssw}} = 278.5$ К вектор FM подрешетки Sm становится меньше, чем у Fe-подрешетки (и все еще обращен в обратном направлении), что объясняет, почему полная результирующая намагниченность отрицательна.

Практические аналогичные исследования монокристаллов SmFeO_3 проведены в работе [21], где измерения проведены в магнитных полях от 0.01 до 5 Тл. Значения намагниченности в различных магнитных полях почти идентичны при понижении температуры. Однако кривые намагничивания отделяются друг от друга начиная с ~ 135 К, что свидетельствует о начале дальнего упорядочения магнитных моментов редкоземельных элементов Sm^{3+} . При дальнейшем охлаждении до криогенных температур намагниченность быстро уменьшается и становится отрицательной только при слабом поле

($H < 0.01$ Тл) ниже 5 К, называемом температурой компенсации (T_{comp}). Величина отрицательной намагниченности меняется с увеличением магнитного поля, и намагниченность не становится отрицательной ни при какой температуре для полей, больших 0.01 Тл. С другой стороны, величина отрицательной намагниченности изменяется по мере увеличения магнитного поля, и намагниченность перестает быть отрицательной при любой температуре для поля, превышающего 0.01 Тл. SFO также демонстрирует обратимое изменение знака намагниченности относительно исходного направления поля охлаждения.

Также согласно расчетам из первых принципов, проведенных в [22], орторомбический SFO характеризуется двумя неэквивалентными антиферромагнитными упорядочениями ионов Fe^{3+} с наклонными моментами из-за взаимодействия Дзялошинского–Мория, и образец демонстрирует ферромагнитное поведение или слабый ферромагнетизм ниже температуры Нееля.

В [23] изучены электропроводность и магнитные свойства SFO, полученного методом сжигания с использованием аспарагиновой кислоты в качестве топлива. Импедансными измерениями авторы установили механизм проводимости и определена электропроводность материала. Графики Коула-Коула для SmFeO_3 были измерены при различных температурах от 350 °С до 475 °С. Спектры импеданса ясно показывают, что между образцом и границей раздела электродов поляризации не возникает. Центр полуокружности $Z'(Z'')$ расположен ниже действительной оси, что позволяет предположить, что релаксация ионов имеет недебаевский характер [24, 25]. Радиус полукруга уменьшается с повышением температуры, что связано с уменьшением объемного сопротивления и увеличением проводимости, что соответствует типичному поведению полупроводниковых материалов [26, 27]. Проводимость материала относительно частоты и различных температур объясняется путем подгонки спектров проводимости с использованием степенного закона Йоншера [28]:

$$\sigma(\omega) = \sigma_{dc} + A\omega^n \quad (1)$$

где σ_{dc} – проводимость материала по постоянному току, n – степень взаимодействия между подвижными ионами и кристаллической решеткой.

Диэлектрические явления в работе объясняются на основе межфазной поляризации Максвелла-Вагнера. Согласно этой модели, диэлектрическая среда состоит из хорошо проводящих зерен, разделенных плохо проводящими границами зерен. Значения ϵ' выше на более низких частотах, что в основном объясняется поляризацией пространственного заряда, возникающей из-за подвижности электронов и несовершенств материала. В области низких частот обмен электронами между Fe^{3+} и Fe^{2+} вызывает ориентационную поляризацию, и диполи выравниваются с приложенным внешним полем, что приводит к увеличению диэлектрической проницаемости.

Петля магнитного гистерезиса показывает, что значения коэрцитивной силы H_c , равно 98 Э, остаточной намагниченности M_r – 1.97 эме/г, намагниченности насыщения M_s – 5.5 эме/г соответственно. При комнатной температуре магнитные свойства $SmFeO_3$ обусловлены только взаимодействием Fe^{3+} – Fe^{3+} . Магнитное взаимодействие Sm^{3+} – Sm^{3+} имеет место ниже температуры 5 К, а взаимодействия Fe^{3+} – Sm^{3+} начинаются ниже температуры 135 К. При температуре $T = 135$ К вектор момента Sm^{3+} противоположен и наклонен к вектору магнитного момента Fe^{3+} , магнитный момент Sm^{3+} больше, чем момент Fe^{3+} . Поэтому 4f-орбитали ионов Sm^{3+} сильно взаимодействуют с 2p-орбиталями O^{2-} , что приводит к косвенному взаимодействию Sm^{3+} – O^{2-} – Fe^{3+} . Возможны две источники слабого ферромагнитного поведения при комнатной температуре. Опосредованное ионами O^{2-} сверхобменное взаимодействие ионов Fe^{3+} – Fe^{3+} в положении 180° , что в свою очередь индуцирует антиферромагнитное поведение. В то же время, при комнатной температуре гибридизация Fe^{3+} – O^{2-} – Fe^{3+} более стабильна по сравнению с гибридизацией Sm^{3+} – O^{2-} ионов, но слабое антиферромагнитное обменное взаимодействие Fe^{3+} – O^{2-} – Sm^{3+} приводит к спиновой переориентации ионов Fe^{3+} , что, в свою

очередь, приводит к слабому ферромагнитному поведению [29]. Согласно механизму антисимметричного обмена Дзялошинского-Мория, магнитный момент спинов Fe^{3+} не полностью антипараллелен таковым у окружающих ионов Fe^{3+} , а наклонен под небольшим углом. Это приводит к слабому ферромагнитному поведению даже в антиферромагнитной структуре [30, 31].

В последние годы сообщалось о материалах, обладающих так называемой гигантской диэлектрической проницаемостью [32-34]. Первоначально гигантская диэлектрическая проницаемость рассматривалась как явление, связанное либо с необычной кристаллической структурой, либо с упорядочением электрического заряда. Позже во многих экспериментах было продемонстрировано, что эффект гигантской диэлектрической проницаемости часто связан с хорошо известной внешней поляризацией типа Максвелла-Вагнера и, следовательно, не является внутренним свойством, связанным с материалом [35-37].

SmFeO_3 привлекает значительное внимание благодаря открытию в нем сегнетоэлектрической поляризации ниже температуры Нееля $T_N = 670$ К. Согласно результатам [38], диэлектрическая проницаемость SmFeO_3 при комнатной температуре достигает значения $\sim 10^4$ при 100 Гц. Отчетливо видны два плато ϵ' при более высокой (выше 150 К на 100 Гц) и низкой температуре (до 130 К). Между двумя плато диэлектрическая проницаемость ϵ' резко возрастает примерно в 100 раз, что сопровождается пиком диэлектрических потерь $\text{tg } \delta$ при комнатной температуре. Обнаружено, что при низких температурах ϵ' не зависит от частоты и температуры. После высокотемпературного плато обнаружено, что дальнейшее повышение температуры приводит к увеличению диэлектрической проницаемости ϵ' и появлению пика на зависимости $\text{tg } \delta(T)$. Экспоненциально возрастающий фон по $\text{tg } \delta$ связан с прыжковой проводимостью. Это убедительно свидетельствует о том, что наблюдаемые релаксации могут быть связаны с перескоками между пространственно флуктуирующими потенциалами решетки, которые не только создают проводимость, но также вызывают дипольные эффекты. Переход в диапазоне температур от 130 К (< 100 кГц) до 280 К

(1 МГц), выше которого диэлектрическая проницаемость $\epsilon'(T)$ увеличивается с температурой, авторы связывают с термоактивированной диэлектрической релаксацией с энергией активации 0.33 эВ. Низкотемпературное плато связано с реакцией зерна, тогда как высокотемпературное плато связано с границей зерна.

В работе [39] изучены механические и магнитные свойства монокристаллов феррита самария, выращенного методом плавающей зоны. Ортоферрит SmFeO_3 охлаждали до 20 К под магнитным полем 100 Э и без магнитного поля. Также изучена намагниченность в диапазоне температур от 20 до 300 К при приложении поля 1 кЭ для измерений FC и ZFC. При этом не обнаружено признаков расщепления намагниченности, что свидетельствует об отсутствии магнитных переходов в этом диапазоне. В настоящей работе спин Sm и Fe не переключался до 20 К при магнитном поле 1000 Э. При температуре ниже 200 К кривые ZFC и FC имеют незначительное различие. Намагниченность FC в этой области несколько выше. Это означает, что, возможно, спины Fe или Sm (имеющие противоположные спины) не полностью выровнены между собой в отсутствие магнитного поля. Приложенное поле 100 Э при FC способствует идеальному выравниванию. Петля $M(T)$ при ZFC, измеренная до 700 К, показала, что при ~ 472 К (T_{SR}) наблюдается резкое падение намагниченности, связанное со спиновой переориентацией подрешетки Fe. Наблюдается постепенный переход упорядочения магнитного момента Fe^{3+} от упорядочения типа {Gz,Mx} при низкой температуре к упорядочению типа {Gx,Mz} при высокой температуре [40]. При 672 К (температура Нееля) обменное взаимодействие, ответственное за АФМ упорядочение спинов Fe, исчезает из-за тепловой энергии, что приводит к переходу в парамагнитное состояние, и наблюдаемая температура Нееля ($T_{\text{N}} = 672$ К) находится между зарегистрированными в литературе значениями.

При нагреве значение коэрцитивной силы почти линейно уменьшается до 400 К, а затем наблюдается резкий провал в диапазоне 450–550 К. В этом интервале температур форма петли $M(H)$ меняется с прямоугольной на

треугольную и затем, наконец, в S-образную петлю. При повышении температуры от 400 до 500 К прямоугольная петля гистерезиса смягчается, а затем полностью меняется на S-образную кривую около 500 К. Минимальное значение коэрцитивного поля соответствует температуре, при которой появилась треугольная петля. В этом случае поведение перемагничивания аналогично процессу зарождения, а доменная структура препятствует процессу зарождения и быстрому перемагничиванию. Выше 500 К многодоменная структура исчезает, и снова можно наблюдать прямоугольные петли.

В [41] проведено моделирование структурных, упругих, колебательных, электронных и оптических свойств ортоферрита самария SmFeO_3 на основе первых принципов в рамках теории функционала плотности. Для моделирования точного электронного обменно-корреляционного взаимодействия использовался ряд различных функционалов плотности, таких как приближение локальной плотности, обобщенное градиентное приближение, модифицированный функционал взаимодействия Хаббарда, модифицированное приближение Бекке-Джонсона и гибридный функционал Хейда-Скузерии-Эрнхофа.

В работе [42] исследуется влияние размера частиц на структурные, диэлектрические и магнитные свойства наночастиц SmFeO_3 , полученных методом соосаждения (SFO-C) и методом сжигания (SFO-S). Уменьшение размеров частиц приводило к интересным магнитным свойствам SmFeO_3 . Исследование магнитных свойств в зависимости от температуры выявило значительное повышение температуры перемагничивания и снижение температуры перехода спиновой переориентации. Признак перехода спиновой переориентации для SFO-C с характерным размером частиц ~ 300 нм отмечен при ~ 450 К, в то время как эта температура падает до ~ 400 К для SFO-C с размерами частиц ~ 50 нм. Температура перемагничивания достигается при 30.5 К для SFO-C, что значительно выше 4 К, зарегистрированных для монокристалла и объемного SmFeO_3 . Наличие значительных аномалий в температурно-зависимом диэлектрическом поведении образцов SmFeO_3 в

диапазоне температур перехода спиновой переориентации указывает на магнитоэлектрическую связь. При низких температурах для обоих образцов наблюдается сильный эффект обменного смещения. При 300 К наночастицы SFO-C обладают остаточным магнитным моментом $M_r \sim 0,69$ уме/г, а для SFO-S M_r составляет 0.39 уме/г. Коэрцитивное поле H_c для SFO-S (120 Э) значительно меньше, чем у SFO-C (1069 Э). Это может быть связано с меньшим размером частиц SFO-C. Обычно размер зерна и поворот доменной стенки влияют на H_c . Однако H_c может быть дополнительно увеличено за счет различных других эффектов, таких как поверхностные эффекты (анизотропия обмена металла-оксида) и внутренние дефекты в структуре материала, что, в свою очередь, ограничивает движение магнитных доменов.

Таким образом, наблюдаемые экспериментальные результаты показывают, что свойства переключения спина SmFeO_3 могут быть модифицированы для практического применения в устройствах изменением размеров частиц.

В [43] приведены температурно-зависимые (83–800 К) спектры комбинационного рассеяния поликристаллического SFO в спектральном диапазоне 80–700 см^{-1} для выбранных температур и эволюции колебательных фононных мод в образце. Измерения показали фонон-магнонные взаимодействия в SFO, о чем свидетельствует четкое слияние мод 138 см^{-1} (B_{2g}) и 153 см^{-1} (A_g) при температуре магнитного перехода $T \sim 678$ К.

В работе [44] для исследования свойств SFO был приготовлен двумя методами: твердофазным (SFO-s) и золь-гель методом (SFO-n). В микроструктуре SFO-s хорошо выражены зерна и границы зерен, однако в микроструктуре SFO-n помимо зерен и границ зерен присутствует множество внутризеренных пор. Размеры зерен в SFO-s и SFO-n превышают 1 мкм, размер пор в SFO-n менее 400 нм. Эти поры в основном являются внутризерновыми порами и не связаны между собой сетью пор и заканчиваются внутри зерен. Толщина границ зерен как в SFO-s, так и в SFO-n практически одного порядка (1–10 нм). Поскольку размер зерен превышает микронный порядок, влияние

размера на диэлектрическую проницаемость в данном случае может быть несущественным. Обнаружено, что ϵ' SFO-s составляет ~ 45 на частоте 10 Гц и почти не зависит от частоты, ϵ'' для SFO-s также не зависит от частоты в измеряемом диапазоне частот. Однако в SFO-n при комнатной температуре наблюдается большая диэлектрическая проницаемость (>1000), зависящая от частоты. Это гигантское значение диэлектрической проницаемости в SFO было объяснено максвелловско-вагнеровским механизмом поляризации пространственного заряда (полупроводниковое зерно с изолирующей границей зерна вызывает межфазную поляризацию). Релаксация ϵ' наблюдается при 10^6 Гц в SFO-n, что связано с высокочастотной дипольной релаксацией. Пик диэлектрических потерь ϵ'' при 10^6 Гц подтверждает дипольную релаксацию в SFO-n. Помимо низкочастотной релаксации в диэлектрических спектрах SFO-s при 453 К, 483 К и 513 К наблюдается другая релаксация ϵ'' на частоте $\sim 10^4$ Гц, что также подтверждает аномальное поведение диэлектрической релаксации SFO-n при этих температурах. Начало релаксации смещается к более высокой частоте с ростом температуры от 303 К до 423 К. Низкочастотная релаксация из-за поляризации заряда интерфейсного дефекта заметно отличается от эффекта релаксации спиновой переориентации для SFO-s.

Диапазон температур (453–513 К) соответствует температуре спиновой переориентации (между осью c и a) в SFO, что указывает на сильную магнитодиэлектрическую связь в SFO. Для SFO-n график ϵ^* оказывается отличным от SFO-s. В этом случае релаксации, обусловленные зерновыми и межфазными эффектами, плохо различаются. Отклонение от нормального тренда графика Коула-Коула при 453 К, 483 К и 513 К с широкой релаксацией приписывается сильной магнитодиэлектрической связи в SFO-n.

На графике комплексной плоскости комплексной диэлектрической проницаемости SFO-s, представленном в [44], наблюдаются две релаксационные полуокружности и небольшой хвост на низких частотах. Полуокруг на более высокой частоте представляет эффект релаксации зерен, а полуокруг на более

низкой частоте представляет межфазные эффекты границ зерен. Проводимость на постоянном токе увеличивается как в SFO-s, так и в SFO-n с повышением температуры. Электропроводность в SFO-n составляет 10^3 порядков, что выше, чем у SFO-s. Проводимость на постоянном токе связана с дрейфом носителей электрического заряда и подчиняется соотношению Аррениуса.

1.2 Физические свойства легированного SmFeO_3

В [45] исследовано влияние легирования Cr^{3+} на кристаллическую структуру, диэлектрический и магнитный фазовые переходы SmFeO_3 , синтезированного золь-гель методом. Получен $\text{SmFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$, представляющий собой ортогональную структуру с пространственной группой симметрии $Ram\bar{n}$. Интенсивность дифракционного пика на рентгенограммах снижается, а положение основного дифракционного пика немного смещается вправо с увеличением легирования Cr^{3+} . Параметры решетки SFO a , b , c уменьшаются с увеличением x , а объем V немного уменьшается, что объясняет отклонение основного дифракционного пика вправо. Обнаружено, что легирование Cr^{3+} приводит к небольшому уменьшению диэлектрической проницаемости SFO, что влияет на ориентацию диполя. Высокое значение диэлектрической проницаемости SFO в работе объясняется с помощью механизм барьерного эффекта, обусловленный объемной частью и границами зерен. Зерна имеют более низкое сопротивление и энергию активации, тогда как границы зерен имеют более высокое сопротивление и энергию активации. В высокочастотном диэлектрическом отклике преобладают проводящие объемные внутренние части зерен, а в низкочастотном отклике – изолирующие границы зерен. Оба процесса диэлектрической релаксации могут быть идеально описаны одной параллельной цепью резистор-конденсатор (RC-элемент), а макроскопическое поведение может быть описано последовательной цепью из двух RC-элементов.

Структурные изменения кристалла также влияют на его диэлектрическую проницаемость. Это центрально-симметричная кристаллическая структура с

совпадающими центрами положительных и отрицательных зарядов. Поскольку ионный радиус Cr^{3+} ($R_{\text{Cr}^{3+}} = 0.615 \text{ \AA}$) меньше, чем у Fe^{3+} ($R_{\text{Fe}^{3+}} = 0.64 \text{ \AA}$), небольшое количество легирования Cr^{3+} изменяет параметры ячейки SFO и объем ячейки, что приводит к искажению кристаллической структуры SFO, становясь нецентрально-симметричной относительно центра симметрии, а параметр Гольдшмидта при этом увеличивается.

Таким образом, высокая диэлектрическая проницаемость $\text{SmFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ при легировании Cr^{3+} объясняется изменением кристаллической структуры.

В [46] изучены поликристаллические образцы $\text{Sm}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$ (SLFO, $x = 0, 0.05, 0.1$ и 0.2), приготовленные методом твердофазной реакции. Влияние легирования ионами La на структуру и магнитные свойства образцов SLFO исследовано методами рентгеновской дифракции (РФА) и магнитной характеристики (петли магнитного гистерезиса и температурно-зависимая магнитная восприимчивость). Разница между линейными параметрами решетки a и b уменьшается с увеличением концентрации легирующего элемента, в то время как c немного увеличивается. Общая элементарная ячейка увеличивается с увеличением x . Это связано с тем, что радиус иона La немного больше, чем радиус иона Sm, и по мере постепенного включения La это неизбежно приведет к увеличению объема решетки. Магнитный момент при комнатной температуре значительно уменьшился после легирования. При легировании La без магнитных моментов спины редкоземельных элементов значительно уменьшаются, что приводит к снижению намагниченности. Данные при низких температурах были получены после охлаждения магнитным полем 7 Тл. Вся низкотемпературная гистерезисная петля демонстрирует значительный сдвиг вверх, который указывает на то, что часть магнитного момента «замерзает», и этот частично «замороженный» магнитный момент может зафиксировать обратимый магнитный момент, генерируя обменное смещение. По сравнению с комнатной температурой, площадь петли гистерезиса при 150 К значительно увеличилась, что указывает на увеличение анизотропии, и петля, размер которой составил

0.8 Тл, начала смещаться, а низкотемпературная гистерезисная петля показывает больший сдвиг, равный 1.01 Тл. Можно предположить, что анизотропия при 10 К должна быть больше, но для изменения направления магнитного момента требуется большее магнитное поле.

Таким образом, меньший гистерезис можно объяснить большим полем обменного смещения, что подтверждается вертикальным сдвигом. После легирования 5% La, анизотропия при 150 К становится более выраженной, а соответствующее обменное поле увеличивается до 1.12 Тл. При низких температурах петля гистерезиса становится более замкнутой со смещением 1.03 Тл. Это показывает, что небольшое легирование La усиливает анизотропию системы, в то время как увеличение анизотропии приводит к закреплению большего количества областей, что приводит к увеличению обменного поля. С дальнейшим увеличением количества легирующего La площадь магнитной петли гистерезиса при 150 К увеличивается, что не связано с увеличением анизотропных свойств, а объясняется тем, что внешнего магнитного поля достаточно для преодоления более анизотропных свойств частиц. Это подтверждается меньшим вертикальным сдвигом и меньшим обменным полем, которое было уменьшено до 3500 Э. При 20% обменное поле при 150 К уже меньше 100 Э, что указывает на то, что внешнего магнитного поля достаточно для инвертирования большинства областей, и петля гистерезиса при 10 К также заметно раскрылась, а обменное поле снова упало до 9500 Э. Данная работа по легированию показывает, что увеличение анизотропии при низких температурах не может быть полностью объяснено обменным взаимодействием железо-железо, поскольку с увеличением легирования лантаном анизотропия системы значительно изменилась, в то время как постоянная решетки образца и спиновое состояние железа существенно не изменились. Это показывает, что разбавление спинов S_m может изменить анизотропию системы. Анизотропия системы сначала немного возрастает, а затем падает, потому что спины S_m находятся во фрустрированном состоянии, которое можно представить коэрцитивным полем

при комнатной температуре. Небольшое разбавление в значительной степени разрушит их фрустрированное состояние, тем самым связывая спин-орбитали Sm. Упорядочение приводит к увеличению анизотропных характеристик, но по мере дальнейшего увеличения количества легирующей примеси содержание спинов Sm постепенно уменьшается, что приводит к снижению анизотропных свойств. Этот вывод согласуется с высокой температурой переориентации спинов в SmFeO_3 , что можно объяснить сильным взаимодействием между Sm-Fe и большой энергией анизотропии, которая должна обеспечиваться спин-орбитальной связью Sm.

Модуляция магнитных переходов в монокристалле SmFeO_3 , замещенного Pr^{3+} , изучена в [47]. Путем замены Fe^{3+} в SmFeO_3 температура спиновой переориентации (T_{SR}) эффективно снижена с 450–480 К (SmFeO_3) до 180–220 К ($\text{Sm}_{0,5}\text{Pr}_{0,5}\text{FeO}_3$). При напряженности приложенного магнитного поля 500 Э спиновое переключение наблюдалось при 119 К (T_{SSW}) для $\text{Sm}_{0,5}\text{Pr}_{0,5}\text{FeO}_3$ и 180 К для SmFeO_3 , в котором происходит спонтанный спин-флип-переход Sm/Pr- и Fe-подрешеток одновременно, сопровождающийся обменом направлениями их ферромагнитных векторов. Температура компенсации ($T_{\text{КОМП}}$) увеличивается с 4 К до 90 К, что соответствует нулевой намагниченности. Подробно обсуждается возможный механизм модуляции магнитных переходов в монокристалле SmFeO_3 замещением Pr^{3+} . Динамика спиновой переориентации для $\text{Sm}_{0,5}\text{Pr}_{0,5}\text{FeO}_3$ также подтверждается методом терагерцовой спектроскопии во временной области с резонансным возбуждением квазиантиферромагнитной (АФМ) моды.

В [48] методом глицин-нитратного горения синтезированы наночастицы твердых растворов $\text{Sm}_{1-x}\text{Tm}_x\text{FeO}_3$ с различным значением x ($x = 0, 0,3, 0,5, 0,7, 1$). Кристаллографическая информация была получена с помощью уточнения Ритвельда и спектроскопии комбинационного рассеяния, которые подтверждают структурные изменения по мере увеличения процента легирования иона Tm в SFO. Обнаружено, что параметр решетки a и c линейно уменьшаются по мере перехода от состава SFO к составу TFO при увеличении процента легирования

Tm , в то время как параметр решетки b остается практически постоянным. Обнаружена интересная особенность, заключающаяся в том, что на октаэдры FeO_6 очень сильно влияет легирование иона Tm в SFO. Угол наклона ϕ и орторомбическая деформация (s) увеличиваются с увеличением легирования Tm , что подразумевает смещение кристаллической структуры в сторону более низкой симметрии. Методом спектроскопии комбинационного рассеяния было обнаружено, что все частоты комбинационного рассеяния становятся жесткими из-за увеличения искажения и сокращения длин связей. Сокращение длины связи также вызывает увеличение силовой постоянной из-за ионного характера связи, что также способствует ужесточению рамановских мод. Кривая $M(T)$ подтверждает контроль температуры спиновой переориентации, что означает, что ее можно настроить на желаемое значение между температурами спиновой переориентации SFO и TFO. В случае $Sm_{0.7}Tm_{0.3}FeO_3$ температура начала упорядочения Sm $3p$ снижается, возможно, из-за иона Tm $3p$, который уменьшает силу обменного взаимодействия Sm $3p$ - Sm $3p$. Все петли $M(H)$, полученные при 300 К, демонстрируют наклонное антиферромагнитное поведение. Остаточная намагниченность $Sm_{0.5}Tm_{0.5}FeO_3$, $Sm_{0.3}Tm_{0.7}FeO_3$ и TFO показывает систематическое уменьшение намагниченности по сравнению с SFO, что можно объяснить увеличением угла наклона ϕ . Твердый раствор $Sm_{0.7}Tm_{0.3}FeO_3$ демонстрирует остаточную намагниченность при комнатной температуре, что очень полезно для промышленного применения. Петли $M(H)$ $Sm_{0.7}Tm_{0.3}FeO_3$ при температурах 140, 80, 10 и 3 К показывают сдвиг по оси поля. Магнитокристаллическая анизотропия и f-d обменное взаимодействие могут быть возможными причинами этого сдвига и требуют дальнейшего исследования. Следовательно, в [48] делается вывод, что взаимодействие между 4f и 3d электронами может быть изменено для регулирования магнитных свойств семейства соединений $ReFeO_3$.

Работа [49] посвящена исследованию макроскопических магнитных свойств, а также терагерцовых магнитных и электрических откликов керамики

SmFeO_3 , легированной Ti . Измерение намагниченности показывает, что композитная керамика обладает большим магнитным моментом, а M может изменяться в зависимости от температуры и внешнего поля. Это означает, что керамика может использоваться в качестве материалов для переключения спина и записи, а также в качестве материалов подложки для настраиваемых устройств. Также показано, что терагерцовая диэлектрическая проницаемость увеличивается примерно на 11 %, хотя концентрация Ti составляет всего 1 %.

В работе [50] изучено влияние легирования ионами Er^{3+} на структуру решетки, магнитные и сегнетоэлектрические свойства SmFeO_3 . Результаты показывают, что после легирования параметр элементарной ячейки кристаллической решетки уменьшилась, а микродеформации увеличились. Как магнитная восприимчивость, так и намагниченность насыщения были значительно улучшены, и система была преобразована из магнитотвердой системы в магнитомягкую. Обнаружено, что электрическая поляризация также уменьшалась при легировании ионами Er^{3+} .

В работе [51] изучены структурные, магнитные, диэлектрические и импедансные свойства $\text{Sm}_{1-x}\text{Bi}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_3$, $\text{Sm}_{0,9}\text{Bi}_{0,1}\text{FeO}_3$ (SBFO), $\text{Sm}_{0,9}\text{Bi}_{0,1}\text{Fe}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{O}_3$ (SBFMO) поликристаллических образцов, синтезированных методом твердофазной реакции. Уточнение Ритвельда порошковой рентгеновской дифрактограммы при комнатной температуре подтверждает орторомбическую кристаллическую структуру с пространственной группой Pnma/Pbnm . Средний размер частиц образцов, легированных Bi , и образцов, легированных Bi-Mn , определен с помощью сканирующего электронного микроскопа, составляет 5.6 мкм и 5.2 мкм соответственно. Зависимая от поля намагниченность при комнатной температуре увеличивается, что указывает на наличие магнитного вклада из-за взаимодействия редкоземельных элементов с ионами Fe , которое сохраняется даже при комнатной температуре. Однако при совместном легировании Bi и Mn наблюдается уменьшение намагниченности, что соответствует разбавлению взаимодействий $\text{Fe}^{3+}\text{-Fe}^{3+}$ за счет присутствия

Mn³⁺ ионов. Наблюдаемые значения намагниченности при 90 кЭ для образца, легированного висмутом, примерно в два раза больше, а для образца, легированного другими веществами (0.7 уме/г), — почти вдвое меньше, чем у исходного образца (1.51 уме/г). Диэлектрические измерения в зависимости от частоты/температуры и анализ импеданса с использованием модели эквивалентной схемы выявили вклад зерен и границ зерен образцов SBFO (при высокой температуре) и SBFMO (для всех температур) в электрические свойства, что указывает на электрически неоднородную природу этих образцов. Однако для образца SFO вклад зерна является доминирующим. Наблюдаемое значение диэлектрической проницаемости изменяется в пределах $\sim 10^3$ – 10^4 с легированием Bi–Mn. Механизм проводимости исследованных образцов объяснен с учетом степенного закона Йоншера.

1.3 Физические свойства твердых растворов и композитов с SmFeO₃

Многофункциональные материалы вызывают большой интерес благодаря своим уникальным функциональным возможностям, которые делают их полезными для множества практических приложений, и из всех этих материалов больше всего исследуются магнитоэлектрические мультиферроики [52]. Наличие частично заполненных d-орбиталей отвечает за магнитное поведение, а наличие пустых d-орбиталей способствует сегнетоэлектрическому поведению мультиферроиков. Титанат свинца является очень важным сегнетоэлектрическим материалом который можно использовать в качестве подходящего базового материала для синтеза смешанных перовскитных мультиферроиков. Он имеет высокую сегнетоэлектрическую температуру Кюри ($T_c \sim 490$ °C) и очень высокую диэлектрическую проницаемость.

В работе [53] изучены твердые растворы $\text{Pb}_{1-x}\text{Sm}_x\text{Ti}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ с $x = 0.21, 0.22, 0.23, 0.24, 0.25$. Расщепление пиков для $x = 0.21$ – 0.24 свидетельствует о тетрагональной структуре этих концентраций. С увеличением x тетрагональное искажение уменьшается и исчезает при $x = 0.25$. Были измерены зависящие от

температуры диэлектрическая проницаемость ϵ' и диэлектрические потери $\operatorname{tg} \delta$ для всех образцов в диапазоне $303 \text{ K} \leq T \leq 823 \text{ K}$ на разных частотах ($1 \text{ кГц} \leq f \leq 100 \text{ кГц}$). Во всех образцах наблюдается сегнетоэлектрический фазовый переход, сопровождающийся диэлектрической аномалией в области более высоких температур. Далее было обнаружено, что температура Кюри T_c смещается ниже комнатной температуры (для $x = 0.25$) от 412 K (для $x = 0.21$). Петли поляризации при комнатной температуре для всех образцов не достигают насыщения. Было обнаружено, что наблюдаемая остаточная поляризация (P_r) с ростом x уменьшилась от 17.42 мкКл/см^2 до 3.88 мкКл/см^2 . Исследования намагниченности M при комнатной температуре в зависимости от магнитного поля показали наличие ненасыщающих петель с увеличением остаточной поляризации M_r и коэрцитивной силы H_c . В отличие от сегнетоэлектрических свойств магнитные свойства этих образцов имеют тенденцию к увеличению. Улучшение магнитных свойств этих образцов прямо коррелирует с увеличением содержания Fe из-за увеличения концентрации SFO. Наблюдаемые самые высокие значения M_r и H_c составляют 0.341 уме/г и 1.41 кЭ в образце $x = 0.25$.

Магнито-диэлектрический отклик этих образцов изучали путем измерения ϵ' в зависимости от частоты для образцов $x = 0.21 - 0.24$ при полях $0.5, 1.0, 1.5 \text{ Тл}$. С увеличением частоты ϵ' уменьшается для данных фиксированных магнитных полей и уменьшается на данной частоте с увеличением магнитного поля во всех образцах. Уменьшение ϵ' с ростом магнитного поля на данной частоте свидетельствует об отрицательном магнито-диэлектрическом отклике. Явление магнитоэлектрической связи в мультиферроических материалах в основном обусловлено связью магнитных и электрических доменов. Магнитные домены «напрягаются» из-за приложения внешнего магнитного поля, которое, в свою очередь, вызывает напряжение в сегнетоэлектрических доменах, создавая электрическое поле. Весь этот механизм приводит к изменению диэлектрической проницаемости материала после приложения магнитного поля.

Также было исследовано влияние поляризации электрического поля на магнитные свойства образцов $x = 0.21-0.24$, чтобы проверить, вызывает ли электрическое поле какие-либо магнитные изменения в этих образцах или нет. Исходные кривые не перекрываются, а поляризованные образцы имеют более высокую намагниченность по сравнению с неполяризованными образцами, поскольку в мультиферроиках поляризация и намагниченность связаны вместе. Следовательно, выравнивание электрических диполей с помощью электрической поляризации приводит к увеличению намагниченности образцов.

Магнито-диэлектрические изменения также могут быть следствием факторов, отличных от $M-E$ связи. С целью проверки этого тезиса проведены магнито-резистивные измерения образцов. Данные ясно показывают, что электрическая поляризация уменьшается под влиянием приложенного магнитного поля, что также указывает на $M-E$ -связь в этих образцах.

В [54] изучен твердый раствор перовскитной системы $0.5(\text{Sm}_{0.75}\text{Bi}_{0.25}\text{FeO}_3)-0.5(\text{BaTiO}_3)$, полученный традиционным методом твердофазной реакции. Диэлектрические исследования показывают, что материал обладает высокой диэлектрической постоянной (более 1000 на 1 кГц) при комнатной температуре, что делает его пригодным для использования в устройствах хранения данных.

Температурно-зависимое поведение переменной проводимости материала было изучено по графику зависимости $\ln \sigma_{ac}$ от $1000/T$ (К). При высоких температурах график показывает подъем, который может быть обусловлен прыжковым эффектом носителей заряда. Такая природа графика объясняет полупроводниковое поведение материала. Энергии активации (E_a), рассчитанные из наклона линейной аппроксимации соотношения Аррениуса в высокотемпературной области, следуют тенденции снижения с увеличением частоты. Это показывает, что значения E_a зависят как от температуры, так и от частоты. Различные энергии активации на разных частотах показывают существование множественных механизмов проводимости в материале.

Различные низкие значения энергии активации E_a соответствуют прыжкам иона кислорода.

При комнатной температуре были получены петли поляризации P - E . Узкая петля P - E , зарегистрированная для материала, объясняет наличие ферроэлектрической поляризации в системе. Присутствие ионов Ti^{4+} и Ba^{2+} наряду с присутствием Sm с частичным замещением Bi в твердом растворе могло улучшить связь $Sm/Bi-O$ и, как ожидается, улучшить ферроэлектрические свойства всей системы. Значение $2P_r$, зарегистрированное для материала, составляет около 1.34 мкКл/см².

В работе [55] синтезирован твердый раствор $0.12SmFeO_3-0.88Pb(Zr_{0.45}Ti_{0.55})O_3$ методом твердофазной реакции. Температурная эволюция диэлектрической проницаемости ϵ' в диапазоне температур $300-850$ К на различных частотах ($3-100$ кГц) демонстрирует фазовый переход при 550 К и максимальную диэлектрическую постоянную $\epsilon' = 2074$ на частоте 3 кГц. Значение ϵ' увеличивается выше 660 К (на частоте 3 кГц), возможно, из-за поляризации объемного заряда, создаваемого ионами и дефектами, движущимися внутри материала. Однако авторы не пишут, о каких движущихся дефектах идет речь. Для подтверждения релаксационных характеристик керамики экспериментальные данные ϵ' аппроксимированы соотношением Фогеля-Фульчера. Диэлектрическая проницаемость и диэлектрические потери имеют высокие значения на низких частотах, уменьшаются с увеличением частоты и могут быть предсказаны с использованием двухслойной модели Максвелла-Вагнера для межфазной поляризации в сочетании с феноменологическим подходом Купа [56, 57]. В этом подходе диэлектрические материалы состоят из относительно хорошо проводящих зерен и проводящих границ зерен. Границы зерен имеют значительные величины диэлектрической проницаемости на более низких частотах и в первую очередь влияют на диэлектрические свойства, тогда как зерна имеют меньшие значения диэлектрической проницаемости и играют ключевую роль на более высоких

частотах. Электроны могут легко переходить из зерен и накапливаться на границах зерен при введении внешнего электрического поля, в результате чего возникает значительная поляризация и большая диэлектрическая проницаемость в случае особо устойчивых границ зерен. Электроны чаще меняют направление своего движения, когда частота приложенного внешнего электрического поля увеличивается, что снижает вероятность достижения электронами границы зерна и, как следствие, наблюдается уменьшение поляризации. Используя отношения Z''/Z''_{\max} и M''/M''_{\max} от частоты, проведена оценка того, является ли процесс релаксации локализованным или нелокализованным, и показана нелокализованность процесса проводимости [58]. Электропроводность на переменном токе σ_{ac} рассчитывалась на основе данных о диэлектрической проницаемости с использованием соотношения $\sigma_{ac} = \omega \epsilon \epsilon_0 t \tan \delta$, где ϵ_0 – диэлектрическая проницаемость вакуума, а ω – угловая частота. Проводимость системы PZT-SF первоначально исследуется с использованием степенного закона Йоншера. Данные о проводимости на переменном токе адекватно соответствуют степенному закону Йоншера, а изменение n указывает на то, что процессу проводимости способствуют небольшие прыжки поляронов, тогда как проводимость на постоянном токе следует аррениусовскому типу электропроводности.

В работе [59] исследованы структура, ферроэлектрические и магнитные свойства тройной керамики BiFeO_3 , замещенной SmFeO_3 и BaTiO_3 ($(1-x-y)\text{BiFeO}_3-x\text{SmFeO}_3-y\text{BaTiO}_3$), полученной стандартным методом твердофазной реакции. Фазовый состав и структурные превращения охарактеризованы с помощью рентгеновской дифракции и анализа спектра Рамана. Замещение BaTiO_3 приводит к фазовому превращению из ромбоэдрической $R3c$ в псевдокубическую. В то же время содержание орторомбической фазы $Pbnt$ постепенно увеличивается с добавлением SmFeO_3 . Согласно результатам анализа дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК), температура магнитного перехода T_N линейно уменьшается с

увеличением содержания замещения в перовскитовой В-позиции. Петли гистерезиса $P-E$, измеренные методом PUND (Positive-Up-Negative-Down), показали усиление сегнетоэлектрических свойств в образце, и максимальный пьезоэлектрический коэффициент d_{33} составил 17.3 пКл/Н.

1.4 Практические применения твердых растворов и композитов на основе SmFeO_3

Хорошо известно, что композиты могут использоваться для проявления газочувствительных свойств, приписываемых явным синергетическим эффектам, наблюдаемым у композитов, таким как увеличение удельной площади поверхности и межфазный перенос электронов. В области химических датчиков синергетический эффект обычно используется для описания явления, при котором характеристики композитов выше, чем простая сумма характеристик отдельных материалов.

В [60] синтезированы нанокompозиты MoS_2 , модифицированные SmFeO_3 электроформованием в сочетании с гидротермальным методом. Рентгенограмма для композитов $\text{SmFeO}_3/\text{MoS}_2$ показывает, что отчетливые пики соответствуют SmFeO_3 и MoS_2 . Изотермы адсорбции-десорбции N_2 SmFeO_3 , MoS_2 и $\text{SmFeO}_3/\text{MoS}_2$ идентифицируются как изотермы типа IV с петлями гистерезиса, что связано с капиллярной конденсацией, происходящей в мезопористой структуре. По сравнению с SmFeO_3 , удельная поверхность композитов $\text{SmFeO}_3/\text{MoS}_2$ значительно улучшается после сборки SmFeO_3 на поверхности MoS_2 . Увеличенная удельная поверхность композитов $\text{SmFeO}_3/\text{MoS}_2$ полезна для увеличения количества мест адсорбции молекул воды, что приводит к усилению чувствительности влажности. Отклик датчика определяется следующим образом: $R = Z_{11}/Z_{95}$, где Z_{11} и Z_{95} представляют импеданс датчика влажности в диапазоне частот от 10 Гц до 100 кГц, который подвергается воздействию 11% и 95% относительной влажности. Изменение импеданса (~200 000 кОм до

4,63 кОм) $\text{SmFeO}_3@\text{MoS}_2$ датчика влажности нанокompозитов составляет более пяти порядков с изменением относительной влажности от 11% до 95% при частоте 10 Гц. Импедансы остаются стабильными независимо от относительной влажности 11% или 95%, а время отклика и время восстановления почти одинаковы для всех циклов, что указывает на высокую воспроизводимость датчика влажности нанокompозитов $\text{SmFeO}_3/\text{MoS}_2$.

В исследовательской работе [61] были получены пористые нанокompозиты на основе SmFeO_3 с включением Cr^{3+} и модификацией TiO_2 с использованием углеродных наносфер (CNS) в качестве жесткого шаблона. Экспериментальные результаты показали, что введение пористости улучшило характеристики наночастиц SmFeO_3 . Примечательно, что включение Cr^{3+} увеличило способность поглощения света за счет генерации поверхностных состояний и регулирования положения запрещенной зоны, в то время как модификация TiO_2 увеличило площадь поверхности и улучшило разделение зарядов за счет модуляции электронов высокого уровня энергии. Согласно экспериментальным методам, включая TEM, HRTEM, SEM, TGA и другие, показано, что наиболее оптимальные нанокompозиты 6Cr-PSFO и 4TiO₂/6Cr-PSFO (PSFO- пористый SmFeO_3) обладают высокой пористостью, подходящим положением запрещенной зоны, большой площадью поверхности и демонстрируют превосходную фотокаталитическую активность в видимом свете по сравнению с исходными наночастицами SmFeO_3 . По сравнению с исходным SFO, активность наиболее активных нанокompозитов 4TiO₂/6Cr-PSFO увеличилась в 8 раз для преобразования CO_2 и в 3 раза для разложения 4-хлорфенола (4-CP). Эксперимент по захвату радикалов подтвердил, что OH является наиболее активным видом и играет важную роль в фотокаталитическом разложении 4-CP. Более того, экспериментальные результаты подтверждаются и согласуются с теоретическими расчетами и вычислительными исследованиями. Данная работа открывает новые возможности для разработки новых пористых нанокompозитов

на основе SmFeO_3 и их использования в преобразовании CO_2 и удалении загрязняющих веществ.

В работе [62] обнаружена высокая газочувствительность к метанолу микросфер $\text{Sm}_2\text{O}_3/\text{ZnO}/\text{SmFeO}_3$, синтезированных гидротермальным методом в сочетании с микроволновым излучением при различных значениях времени синтеза (12 ч, 18 ч, 24 ч и 30 ч). Обнаружено, что различное время гидротермической реакции значительно влияет на удельную площадь поверхности микросфер и адсорбированные формы кислорода, которые оказывают огромное влияние на характеристики обнаружения газа. Наибольшую эффективность показал датчик, когда время гидротермальной реакции составляло 24 часа.

В [63] представлены результаты использования SmFeO_3 в качестве хеморезистивного сенсорного материала для обнаружения летучих органических соединений (ЛОС). Частицы SmFeO_3 наносились на Pt электрод гребенчатого типа, напечатанный на подложке из оксида алюминия. В этом исследовании использовались 15 видов ЛОС с концентрациями ниже 10 ppm, а исследования проводили в температурном диапазоне 350 – 500 °C. Поведение зондирования характеризовалось соотношением $R_{\text{voc}}/R_{\text{air}} = 1 + \alpha C^{1/m}$, где R_{voc} – сопротивление в воздухе, загрязненном ЛОС, R_{air} – сопротивление, наблюдаемое в воздухе.

В работе [64] получен высокоэффективный датчик метанола на основе композита с p-n гетеропереходом $\text{Co-Fe}_2\text{O}_3/\text{SmFeO}_3$ золь-гель методом с использованием технологии молекулярного импринтинга (MIT). Композиты были охарактеризованы с помощью рентгеновской дифракции, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (XPS) и просвечивающей электронной микроскопии (ТЕМ). Результаты показывают, что $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ внедряются в Fe_2O_3 , замещая Fe^{3+} , что приводит к образованию $\text{Co-Fe}_2\text{O}_3$ и формированию p-n гетероперехода с SmFeO_3 . Были исследованы свойства $\text{Co-Fe}_2\text{O}_3/\text{SmFeO}_3$ в качестве датчика метанола. Образование $\text{Co-Fe}_2\text{O}_3/\text{SmFeO}_3$ с помощью перехода металл-изолятор продемонстрировало сверхвысокую чувствительность, быстрое

реагирование и значительную селективность. Сенсор на основе $\text{Co-Fe}_2\text{O}_3/\text{SmFeO}_3$ с переходом металл-изолятор на 5 ppm метанола при 155 °C показал значение 19.7, в то время как отклик на другие тестовые газы был ниже 9. Превосходные сенсорные характеристики композитов объясняются различными уровнями Ферми $\text{Co-Fe}_2\text{O}_3$ и SmFeO_3 , благодаря чему электроны, переносимые через границы раздела $\text{Co-Fe}_2\text{O}_3/\text{SmFeO}_3$, проходят через зонную структуру.

В [65] на основе технологии электроформования успешно синтезированы перовскиты $\text{Sm}_{1-x}\text{Ho}_x\text{FeO}_3$ ($0 \leq x \leq 0,07$) путем подбора количества Ho. Датчик $\text{Sm}_{0,95}\text{Ho}_{0,05}\text{FeO}_3$ демонстрирует наилучший отклик (26.12) на 100 ppm гликоля при 200 °C среди $\text{Sm}_{1-x}\text{Ho}_x\text{FeO}_3$ датчиков. В частности, свежеприготовленные оксиды $\text{Sm}_{0,95}\text{Ho}_{0,05}\text{FeO}_3$ имеют сверхвысокое значение отклика от 10,20 до 5 частей на миллион гликоля. Следовательно, только что приготовленные нановолокна $\text{Sm}_{0,95}\text{Ho}_{0,05}\text{FeO}_3$ можно рассматривать как сверхчувствительный материал-кандидат на 100 ppm гликоля.

В [66] были исследованы изменения проводимости p-типа газового сенсора на основе SmFeO_3 при обнаружении озона в воздухе с летучими органическими соединениями (ЛОС) и без них. Проводимость этого сенсора была достаточной для обнаружения озона на уровне ниже ppm при температурах выше 240 °C, а чувствительность снижалась с повышением рабочей температуры. Ожидается, что чувствительность при концентрации озона 0.01 ppm составит примерно 10 при 290 °C. Характеристики сенсора перспективны для мониторинга качества воздуха в окружающей среде в отношении озона. Проводимость для озона снижалась при загрязнении ЛОС на том же уровне. Это в основном связано со снижением фактической концентрации озона в результате реакции с загрязненными ЛОС.

В работе [67] пористые микросферы SmFeO_3 были приготовлены с помощью простого процесса, включающего соединение металлоорганического каркаса (MOF) в качестве предшественника шаблона. Эти микросферы с полым

центром диаметром около 2 мкм образованы нанопористыми тонкими стенками SmFeO_3 . Хеморезистивные газовые сенсоры на основе этих микросфер демонстрируют отличные характеристики обнаружения NO_2 при 200 °С, включая высокую чувствительность (отклик 10.2 при 200 ppb) с пределом обнаружения всего 50 ppb, высокую селективность и достаточно короткое время отклика и восстановления (369 с/478 с). Превосходный отклик датчика по сравнению с другими датчиками NO_2 на основе SmFeO_3 авторы объясняют электроноакцепторными реакциями во время адсорбции NO_2 , чему способствуют особые морфологические особенности микросферы.

В работе [68] ультрадисперсные порошки SmFeO_3 были приготовлены термическим разложением при 700 °С соответствующего гексацианокомплекса $\text{Sm}[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Эти порошки были использованы для изготовления толстых пленок, нанесенных трафаретной печатью на подложки из оксида алюминия с электродами Au гребенчатого типа. Электрический отклик пленок, обожженных при 750°С, в атмосфере азота и воздуха, приготовленных из паст с различным составом органического носителя (ОС), показал, что они чувствительны к СО и NO_2 в сухом и влажном воздухе. Состав ОС сильно влиял на электропроводность и энергию активации, а также на газовый отклик SmFeO_3 пленки, имеющей сходную микроструктуру. Присутствие в ОС компонентов с гидроксильными группами вызывает реакцию с адсорбированными формами кислорода, что приводит к увеличению удельного сопротивления пленок, являющихся SmFeO_3 полупроводником *p*-типа, и к их отклику NO_2 . Таким образом, параметры обработки толстых пленок имеют первостепенное значение для обнаружения NO_2 толстых пленок SmFeO_3 .

В [69] сообщается о синтезе, характеристике и сенсорных свойствах нанокompозита $\text{SmFeO}_3/\text{ZnO}$, синтезированного методом термической обработки. Морфологические и микроструктурные характеристики синтезированных отдельных компонентов SmFeO_3 и ZnO и наноструктурных композитов из них проанализированы методами СЭМ, электронно-

дисперсионного рентгеновского излучения (SEM-EDX), рентгеновской дифракции (XRD), Фурье-инфракрасной спектроскопии и фотолюминесценции. Анализ характеристик показал, что образец нанокompозита $\text{SmFeO}_3/\text{ZnO}$ состоит из отдельных SmFeO_3 наночастиц в орторомбической фазе и ZnO в вюрцитной фазе. Однако эмиссионные характеристики в спектрах фотолюминесценции свидетельствуют о высокой степени взаимодействия между компонентами композита. Газочувствительные характеристики нанопорошков оценивали при обнаружении ацетона в низкой концентрации в воздухе. Очень высокая чувствительность нанокompозитного сенсора $\text{SmFeO}_3/\text{ZnO}$ к ацетону обсуждается в рамках модели p-n-переходов.

В [70] исследованы изменения проводимости газового датчика p-типа на основе SmFeO_3 и газового датчика n-типа на основе SnO_2 (TGS2600) при наличии летучих органических соединений (ЛОС) и NO_2 в воздухе. Прогнозирование уровней загрязнения ЛОС становится затруднительным при уменьшении концентрации NO_2 , а также наоборот. Использование одного датчика было неэффективным для определения уровня загрязнения воздуха. Использование как минимум двух датчиков SmFeO_3 , работающих при разных температурах, позволило прогнозировать каждый уровень загрязнения ЛОС и NO_2 . Кроме того, благодаря комбинации обоих датчиков, удалось интерпретировать уровни загрязнения ЛОС и NO_2 ниже ppm за счет более высокой чувствительности TGS2600 к NO_2 и SmFeO_3 к ЛОС.

Анализ дыхания с помощью газовых сенсоров становится одним из важных дополнительных способов ранней диагностики заболеваний. В [71] изучалась возможность определения концентрации ацетона в выдыхаемом воздухе с помощью сенсора на основе SmFeO_3 . Пределы обнаружения ацетона с помощью SmFeO_3 на основе сенсора чрезвычайно низки (1.56 – 0.01 ч/млн; 1.87– 0.02 ч/млн; 2.39 – 0.05 ч/млн; 3.22 – 0.1 ч/млн; 4.1–0.2 ч/млн; 479 – 0.5 ч/млн; 5.92 – 1 ч/млн). Чтобы устранить влияние углекислого газа и относительной влажности (ОВ), с помощью машинного обучения создается математическая

модель между реакцией и концентрацией ацетона, концентрацией углекислого газа и ОВ в выдыхаемом человеком воздухе. Исследования добровольцев доказали точность этой математической модели. Алгоритм машинного обучения используется для построения математической модели зависимости отклика SmFeO_3 от концентраций ацетона и углекислого газа и относительной влажности в выдыхаемом воздухе человека. Эксперименты с участием добровольцев подтвердили корректность математической модели. Наконец, разработан и реализован портативный детектор уровня глюкозы в крови на основе датчика SmFeO_3 , предназначенный для мониторинга динамических изменений концентрации ацетона в выдыхаемом воздухе добровольцев до и после еды. Все экспериментальные результаты, рассчитанные с помощью математической модели, соответствуют реальной ситуации в организме человека. Эксперименты с участием добровольцев в полной мере демонстрируют большой потенциал газового датчика для предиагностики диабета.

В [72] изготовлен потенциометрический кислородный датчик, который применялся для обнаружения нескольких летучих органических соединений (ЛОС, уксусной кислоты, метилэтилкетона, этанола, бензола, толуола, *o*- и *n*-ксилола) на уровне менее 1 ppm в диапазоне температур 400 – 500 °С. Электродвижущая сила (ЭДС) линейно изменялась в зависимости от логарифма концентрации ЛОС. Особенно для этанола и метилэтилкетона чувствительность и ЭДС при 1 ppm были заметно снижены для сенсора с рабочим электродом из Pt, покрытым SmFeO_3 . По-видимому, этанол и метилэтилкетон легче окислялись на поверхности SmFeO_3 , чем другие ЛОС. Обнаружение этанола и метилэтилкетона в отличие от других может быть достигнуто с помощью комбинации двух типов сенсоров, Pt|8YSZ|Pt(ref.) и $\text{SmFeO}_3/\text{Pt}|8\text{YSZ}|Pt(\text{ref.})$.

В [73] исследуется нанопористый оксид перовскитного типа $\text{Sm}_{0.95}\text{Ce}_{0.05}\text{FeO}_{3-\delta}$ (SCFO) с точки зрения его возможного использования в качестве электродного материала для симметричных твердооксидных топливных элементов. Установлено, что SCFO обладает хорошей окислительно-

восстановительной стабильностью после характеризации образца, прокаленного при 850 °C в 5% H₂/N₂ в течение 10 ч. Оптимизированные электрохимические характеристики получены как на нанопористом аноде, так и на катоде, что в основном обусловлено высокой каталитической активностью SCFO в окислительно-восстановительной реакции. Пиковая плотность мощности симметричного элемента SCFO|YSZ|SCFO достигает 130 мВт·см⁻² при 800 °C с использованием чистого увлажненного H₂ в качестве топлива. Более того, максимальная плотность мощности 193 мВт·см² может быть достигнута для симметричной ячейки SCFO:YSZ(7:3)|YSZ|SCFO:YSZ(7:3) при тех же условиях.

Об аномальных электрических свойствах и характеристиках накопления энергии композитов SmFeO₃-поли(винилиденфторид) (SFO-PVDF), изготовленных простым методом литья в растворитель с концентрацией SmFeO₃, варьирующейся от 1 до 10 мас.% по отношению к содержанию PVDF, сообщается в [74]. Диэлектрическая проницаемость и сегнетоэлектрические параметры PVDF первоначально уменьшались для 1 мас.% SmFeO₃ включения, а затем увеличивались с дальнейшим увеличением концентрации SFO. Однако, вопреки нашим ожиданиям, все композиты показали более низкие значения диэлектрической проницаемости по сравнению с чистым PVDF. Наблюдаемая неожиданная тенденция изменения диэлектрической проницаемости и электрического смещения была объяснена при рассмотрении модели аппроксимации локального электрического поля с учетом механизма движения полимерной цепи и дипольной ориентации PVDF.

В [75] сенсibilизированные красителем солнечные элементы (DSSC) с улучшенными характеристиками были получены с трехслойной структурой фотоанода, содержащей компактные мезопористые и светорассеивающие пленки TiO₂. Синтез неорганического перовскитного нанокристаллического материала SmFeO₃ был выполнен золь-гель методом, который затем был использован для приготовления различных (0–2,5%) нанокompозитных пленок SmFeO₃/TiO₂ в качестве фотоанодов DSSC. Все нанокompозиты, включая TiO₂, SmFeO₃ и

$\text{SmFeO}_3/\text{TiO}_2$ охарактеризованы с использованием различных методов анализа, т.е. изображений SEM, XRD, EDS, фотолюминесценции (PL), DRS, FT-IR, UV-Vis спектров, а также адсорбции красителя. Кроме того, было обнаружено влияние наноструктуры SmFeO_3 на характеристики изготовленных DSSC. Значения ширины запрещенной зоны TiO_2 , SmFeO_3 составляли 3.25, 1.75 эВ, но изменялись в диапазоне 1.75–3.10 эВ для (0.25–2.5%) нанокompозитов $\text{SmFeO}_3 + \text{TiO}_2$. Диаграммы плотности фототока и напряжения были получены для измерения характеристик DSSC. Было показано, что устройство с максимальными параметрами содержало составной фотоэлектрод 0,5% $\text{SmFeO}_3 + \text{TiO}_2$, что показало $\text{PCE} = 7.06\%$, $J_{\text{SC}} = 17.37 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, $V_{\text{OC}} = 0.77 \text{ V}$, $\text{FF} = 0.53$. В результате нанокompозит 0,5 % $\text{SmFeO}_3 + \text{TiO}_2$ повысил КПД в 2,66 раза (~60 %) по сравнению с эталонным солнечным элементом, состоящим из чистого TiO_2 с максимальным КПД = 4.40 %, $J_{\text{SC}} = 12.75 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, $V_{\text{OC}} = 0.64 \text{ V}$, $\text{FF} = 0.53$. Согласно данным спектроскопии электрохимического импеданса (ЭИС), среди различных устройств фотоэлектрод (0.5% $\text{SmFeO}_3 + \text{TiO}_2$) показал наименьшее значение $R_{\text{CT2}} 5.27 \text{ Ом}\cdot\text{cm}^{-2}$. Фактически, с внедрением SmFeO_3 в состав TiO_2 фотоанод значительно повысил значения J_{SC} DSSC по сравнению с устройством, содержащим чистый TiO_2 . Это подтвердило, что добавление SmFeO_3 приводит к значительному усилению переноса заряда внутри DSSC за счет снижения рекомбинации заряда. Таким образом, SmFeO_3 можно рассматривать как эффективный наноструктурированный перовскитный материал для изготовления высокоэффективных устройств DSSC.

Керамика из оксида циркония, стабилизированного оксидом иттрия (YSZ), хорошо известна как твердый электролит в электрохимических газовых сенсорах, работающих при высоких температурах. В работе [76] золь-гель методом был синтезирован порошок YSZ-8 (ZrO_2 , легированный 8 мол. % Y_2O_3). Кристаллическую структуру синтезированного порошка YSZ-8 исследовали методом рентгенофазового анализа. Исследования импедансной спектроскопии показали, что прессованная пластина YSZ-8, спеченная при 1300 °C, имеет

хорошую ионную проводимость при высокой рабочей температуре. Чувствительность датчика смешанного потенциала Pt/YSZ-8/SmFeO₃ была исследована при воздействии NO₂, CO, CH₄, C₃H₈ и C₆H₁₄ при рабочих температурах от 300 до 500 °С. Экспериментальные результаты показали, что датчик Pt/YSZ-8/SmFeO₃ имеет очень хорошую чувствительность и селективность к газообразному NO₂. На высокую чувствительность сенсора Pt/YSZ-8/SmFeO₃ к NO₂ указывает высокая каталитическая активность оксида SmFeO₃ по отношению к NO₂.

1.5 Физические свойства антисегнетоэлектрика NaNbO₃, твердых растворов и композитов на его основе

Термин «антисегнетоэлектрик» впервые был введен Киттелем С. [77]. В антисегнетоэлектрическом кристалле спонтанно поляризованные цепочки ионов одного сорта в соседних цепочках поляризованы в противоположных направлениях, что приводит к нулевому значению спонтанной поляризованности всего кристалла. Одним из представителей антисегнетоэлектриков является NaNbO₃. В [78] авторы изучили монокристаллический образец NaNbO₃ и установили, что выше комнатной температуры происходит пять последовательных переходов. В работе [79] установлено, что при комнатной температуре NaNbO₃ - это антисегнетоэлектрик орторомбической системы Pbcm, которая характеризуется каскадом из 6 фазовых переходов: N(R3c) ↔ P(Pbma) ↔ R(Pmnm) ↔ S(Pmnm), вызванных вращением октаэдров, и S(Pmnm) ↔ T1(Ccm) ↔ T2(P4/mbm) ↔ U(Pm3-m), вызванных комбинацией вращений и поляризации октаэдров [5]. P- и R-фазы являются антисегнетоэлектрическими, а N-фаза является сегнетоэлектрической [80–85]. Примерные температуры фазовых переходов и сингония фаз, зафиксированные в [86], приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Фазы и примерные температуры фазовых переходов NaNbO_3

NaNbO_3	Куб. $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$	Тетрагон. $\text{F4}/\text{mmbT}(2)$	Орторомбич $\text{Ccmn T}(1)$	Орторомб. Pnmm (S)	Орторомб Pnmm (R)	Орторомбич Pbma (P)	Ромбоэдрич $\text{F}\bar{3}\text{c (N)}$
$T_{\text{пер}}, ^\circ\text{C}$	640	575	520	480	360		-100

Однако у разных авторов температуры переходов различаются. В [87] на основе исследования сверхструктурных отражений в рентгеновской дифракции были однозначно идентифицированы фазовые переходы при 365 °С, 480 °С, 520 °С, 572 °С и 643 °С в NaNbO_3 по характерным изменениям положений и интенсивностей пиков дифракции. Были изучены анизотропные диффузные рентгеновские рассеяния с особым акцентом на фазовые переходы. Установлено, что модами колебаний, ответственными за диффузное рассеяние, являются моды Γ_{25} и M_3 в точках R и M соответственно. Из аномального увеличения интенсивностей диффузного рассеяния следует, что мода M_3 конденсируется при 643 °С, а мода E_g , в которую трансформируются две моды Γ_{25} , конденсируется при 572 °С. Поведение фононов на границе зоны в NaNbO_3 сравнивается с поведением фононов в KMnF_3 . Обсуждается корреляция сверхрешеточных структур с нестабильностью фононов на границе зоны проводимости.

В [85] ниобат натрия описывается как «наиболее сложная перовскитная система», которая демонстрирует переходы между несколькими сегнетоэлектрическими и антисегнетоэлектрическими фазами, а также их сосуществование при различных температурах. Ритвельдовский анализ рентгенодифракционных/нейтродифракционных картин указывает на сосуществование сегнетоэлектрической (СЭ) и антисегнетоэлектрической (АСЭ) фаз в температурном диапазоне 300 К <T< 615 К, в то время как анализ функции парного распределения (ФПР) показал, что локальная структура лучше описывается симметрией. Выше 615 К средняя структура переходит в АСЭ-фазу, в то время как анализ ФПР показывает усиление разупорядочения октаэдрических искажений и смещений атомов Na в локальном масштабе. Эти

результаты указывают на то, что фазовые переходы P/Q/R в NN (NaNbO_3) могут быть описаны как результат сложного упорядочения искаженных октаэдрических наклонов в наномасштабе и смещений атомов Na относительно центра.

В работе [88] проведен анализ ФП для NaNbO_3 , чтобы понять природу фазовых переходов. Была использована рентгеновская дифракция с использованием порошковых образцов в высокоэнергетическом диапазоне, и было установлено, что структура становится ромбоэдрической, если атомы в позиции А упорядочены, и орторомбической, если атомы в позиции А разупорядочены.

Об исследовании свойств комплексной диэлектрической проницаемости керамики из ниобата натрия в течение полного термического цикла в диапазоне температур и частот от 15 К до 900 К и от 100 Гц до 1 МГц соответственно сообщается в [89]. Диэлектрические свойства обсуждаются с учетом последовательных аномалий, обнаруженных на кривых электрической проницаемости. Данные показывают три аномалии обоих параметров ϵ' и ϵ'' в пределах 90 К, 280 К и 650 К. Аномалии при $T = 280$ К и 650 К демонстрируют типичное поведение релаксорных сегнетоэлектриков. Релаксационный характер кривых при температуре около 90 К может быть связан с фазой антисегнетоэлектрик-сегнетоэлектрик.

Теплоемкость $C_p(T)$ и коэффициент теплового расширения $\alpha(T)$ керамики $\text{Na}_{0.95}\text{Li}_{0.05}\text{NbO}_3$ в области температур 100–800 К исследованы в [90]. При $T_1 = 710 \pm 10$ К, $T_2 = 630 \pm 8$ К, $T_3 = 310 \pm 3$ К обнаружены аномалии $C_p(T)$ и $\alpha(T)$, соответствующие ФП $N \leftrightarrow Q \leftrightarrow S(R) \leftrightarrow T_2(S)$. В зависимости от температуры обработки образцов последовательность структурных изменений меняется. Если отжечь образец при 603 К, то имеет место расщепление аномалий, соответствующих ФП $Q \rightarrow R/S$, на две аномалии. Если нагревать образец до 800 К, то остается лишь одна аномалия как $C_p(T)$, так и $\alpha(T)$.

В работе [91] изучены $C_p(T)$ и $\alpha(T)$ керамики NaNbO_3 в области температур 2–800 К. Кроме аномалий, связанных с ранее известными ФП, обнаружены аномалии $C_p(T)$ и $\alpha(T)$ вблизи $T_{5''} \approx 500$ К и $T_{5'} \approx 600$ К. Показано, что все наблюдавшиеся структурные превращения не связаны с процессами упорядочения структурных элементов. Обнаружено, что с ростом температуры объем ячейки при ФП вблизи 265, 515, 604 и 638 К убывает. Изучены особенности перехода в ромбоэдрическую $R3c$ - фазу.

В [92] свойства накопления энергии были реализованы в керамике $(1-x)\text{NaNbO}_3-x\text{NaTaO}_3$ путем создания новой фазовой границы. В результате была достигнута высокая восстанавливаемая плотность энергии (W_{rec}) 2.2 Дж/см³ и эффективность (η) 80.1% в керамике $0.5\text{NaNbO}_3-0.5\text{NaTaO}_3$ при 300 кВ/см. Превосходные характеристики накопления энергии обусловлены антисегнетоэлектрической-параэлектрической фазовой границей с одновременно высокой поляризацией и низким гистерезисом, достигаемым путем регулирования соотношения антисегнетоэлектрической и параэлектрической фаз. Более того, керамика $0.5\text{NaNbO}_3-0.5\text{NaTaO}_3$ также демонстрировала хорошую температурную и частотную стабильность, а также превосходные характеристики заряда-разряда.

Влияние размеров частиц материала на его функциональные свойства было отмечено для многих ферроиков, где часто наблюдается снижение диэлектрических, ферроэлектрических и пьезоэлектрических свойств при уменьшении размера ниже микрометрового диапазона. В работе [93] показано, что в NaNbO_3 , вопреки общим ожиданиям, при уменьшении размера зерен индуцируется дальний ферроэлектрический порядок. Авторами приготовлена серия спеченных поликристаллических образцов NaNbO_3 с различными размерами зерен, которые были проанализированы с помощью дифференциальной сканирующей калориметрии, диэлектрических измерений и ядерного магнитного резонанса (ЯМР) ^{23}Na 3QMAS. При уменьшении размера зерен ниже 0.27 мкм наблюдался фазовый переход, индуцированный размером, в

сегнетоэлектрическую полиморфную форму. Различные полиморфные формы были анализированы на основе локальной симметрии атома натрия Na. С помощью ЯМР определено относительное количество полиморфных форм в образцах. Наблюдаемый фазовый переход, обусловленный размером зерна, объясняется наличием внутризеренных напряжений, вызванных уменьшением компенсации сегнетоупругой энергии при формировании не 180° -доменных стенок при уменьшении размера зерна и большой анизотропией термического расширения. Результаты демонстрируют уникальную возможность стабилизации ферроэлектричества путем уменьшения размера зерна, что не наблюдалось в других ферроидных системах.

1.6 Выводы 1 главы

1. Ортоферрит SmFeO_3 характеризуется двумя неэквивалентными антиферромагнитными упорядочениями ионов Fe^{3+} ниже температуры Нееля с наклонными моментами из-за взаимодействия Дзялошинского–Мория.
2. Зависимость $H(T)$ монокристаллов SmFeO_3 становится отрицательной только при слабом магнитном поле (<300 Э) при температуре компенсации $T_{\text{comp}} = 5$ К.
3. При комнатной температуре магнитные свойства SmFeO_3 обусловлены взаимодействием $\text{Fe}^{3+} - \text{Fe}^{3+}$, взаимодействие $\text{Sm}^{3+} - \text{Sm}^{3+}$ индуцирует дальнейшее антиферромагнитное упорядочение ниже 5 К, а взаимодействия $\text{Fe}^{3+} - \text{Sm}^{3+}$ начинаются ниже 135 К.
4. Уменьшение размеров частиц SmFeO_3 приводит к повышению температуры перемагничивания ($T_{\text{comp}} = 30.5$ К для частиц ~ 50 нм) и снижению температуры спиновой переориентации (от 450 до 400 К), из чего следует возможность управления физическими свойствами SmFeO_3 различными методами наноструктурирования.
5. Показано, что путем легирования SmFeO_3 различными ионами можно изменять его физические свойства. Путем замещения Fe^{3+} в SmFeO_3 температура

спиновой переориентации (T_{SR}) может быть снижена с 450–480 К (SmFeO_3) до 180–220 К.

6. Показано, что путем легирования SmFeO_3 ионами Er^{3+} как магнитная восприимчивость, так и намагниченность насыщения были значительно увеличены, и состав переходит из магнитотвердого в магнитомягкое состояние. Температура компенсации (T_{comp}) увеличивается с 4 К до 90 К, что соответствует нулевой намагниченности.

7. Высокое значение диэлектрической проницаемости SmFeO_3 объясняется, опираясь на механизм барьерного эффекта, обусловленный объемной частью и границами зерен. Зерна имеют более низкое сопротивление и энергию активации, тогда как границы зерен имеют более высокое сопротивление и энергию активации.

8. Обнаружено, что легирование SmFeO_3 ионами Cr^{3+} увеличивает способность поглощения света за счет генерации поверхностных состояний и регулирования положения запрещенной зоны, что также улучшает фотокаталитическую активность в видимом свете по сравнению с исходными наночастицами SmFeO_3 .

9. Обнаружена высокая газочувствительность SmFeO_3 к метанолу и азоту.

10. Показана возможность использования легированного SmFeO_3 в качестве электродного материала для симметричных твердооксидных топливных элементов.

11. Обнаружено, что термическая обработка образцов NaNbO_3 влияет на последовательность структурных изменений, не связанных с процессами упорядочения структурных элементов.

12. Показано, что превосходные характеристики накопления энергии композита на основе NaNbO_3 обусловлены антиферроэлектрической-параэлектрической фазовой границей с одновременно высокой поляризацией и низким гистерезисом, достигаемым путем регулирования соотношения антиферроэлектрической и параэлектрической фаз.

Глава 2 Образцы для исследований, методика подготовки образцов, характеристика и измерительное оборудование

2.1 Методы получения образцов

Для получения SmFeO_3 были выбраны исходные оксиды Sm_2O_3 и Fe_2O_3 ($\text{Sm}_2\text{O}_3 \geq 99.9\%$, $\text{Fe}_2\text{O}_3 \geq 99.9\%$, Sigma-Aldrich), взятые в стехиометрическом соотношении и перетерты в течение 2 часов в агатовой ступке с этанолом. Синтез SmFeO_3 проводили при стабилизированной температуре $T = 1200 \text{ }^\circ\text{C}$ в печи в закрытом платиновом тигле. Время синтеза составляло 2 ч. С целью получения NaNbO_3 были взяты оксиды Na_2CO_3 , Nb_2O_5 ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \geq 99,9 \%$, $\text{Nb}_2\text{O}_5 \geq 99,9 \%$, Sigma-Aldrich). Стехиометрические концентрации смешивали и растирали в агатовой ступке в течение 3 ч в присутствии этанола. Синтез образцов проводили в печи при $1250 \text{ }^\circ\text{C}$ в течение 8 ч в атмосфере воздуха. Синтезированные составы SmFeO_3 и NaNbO_3 отдельно растирали в агатовой ступке в течение 1 ч.

Для совместного синтеза $(1-x)\text{SmFeO}_3-x\text{NaNbO}_3$ 9 мольных фракций ($x = 0.1, \dots, 0.9$) смешивали и растирали в течение 2 часов в агатовой ступке в присутствии этанола. Затем каждую смесь прессовали в диски диаметром 10 мм и толщиной 1 мм и одновременно спекали в платиновом тигле при $1150 \text{ }^\circ\text{C}$ в течение 3 ч. Для электрофизических измерений керамические образцы каждой концентрации спекали при температуре $1100 \text{ }^\circ\text{C}$ в течение 2 часов. Затем на обе стороны образцов наносили электроды из серебряной пасты и вжигали при $750 \text{ }^\circ\text{C}$ в течение 10 мин.

Также для наноструктурирования образцы были получены методом «мокрой химии» – гидротермальным методом. Синтез SmFeO_3 проводили с использованием следующих материалов: 1 ммоль $\text{SmCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (производитель: Himkraft, Россия), 1 ммоль FeCl_3 (производитель: Sigma-Aldrich), 5 ммоль мочевины ($\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$) (также производитель: Himkraft, Россия). Эти реагенты растворяли в 30 мл деионизированной воды и переносили в автоклав. Затем

смесь нагревали до 180 °С в течение 15 часов для облегчения реакции в гидротермальных условиях. После реакции в растворе наблюдался осадок, указывающий на образование желаемого продукта. Полученный осадок собирали и сушили в тигле. Затем высушенный образец подвергали серии обработок спеканием при различных температурах (600 °С, 800 °С, 900 °С, 1000 °С и 1100 °С) по 2 часа каждая. После каждого этапа спекания проводился рентгенодифракционный анализ для определения кристаллических фаз, присутствующих при каждой температуре. Рентгенодифракционные данные выявили значительные изменения фазового состава материала по мере повышения температуры спекания. При 600 °С рентгенограмма показала смесь Sm_2O_3 , Fe_2O_3 и аморфной фазы, характеризующуюся широким пиком в диапазоне углов дифракции от 6° до 15°. Это свидетельствует о неполной кристаллизации и наличии неупорядоченных структур в образце. С повышением температуры спекания доля Sm_2O_3 постепенно уменьшалась, однако она не исчезла полностью даже при 1100 °С. Это остаточное присутствие Sm_2O_3 при более высоких температурах может быть связано с несколькими факторами, включая частичное испарение $\text{SmCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ во время нагрева или удержание влаги FeCl_3 , что может препятствовать полной кристаллизации в фазу SmFeO_3 . Далее с целью гомогенизации состав был обработан в ультразвуковой кавитационной ячейке в течение 30 мин и выдержан в течение 1 часа в платиновом тигле при 1200 °С. Соответствующие рентгенограммы приведены на рисунке 4. Рентгеновский фазовый анализ показал наличие только чистой фазы SmFeO_3 .

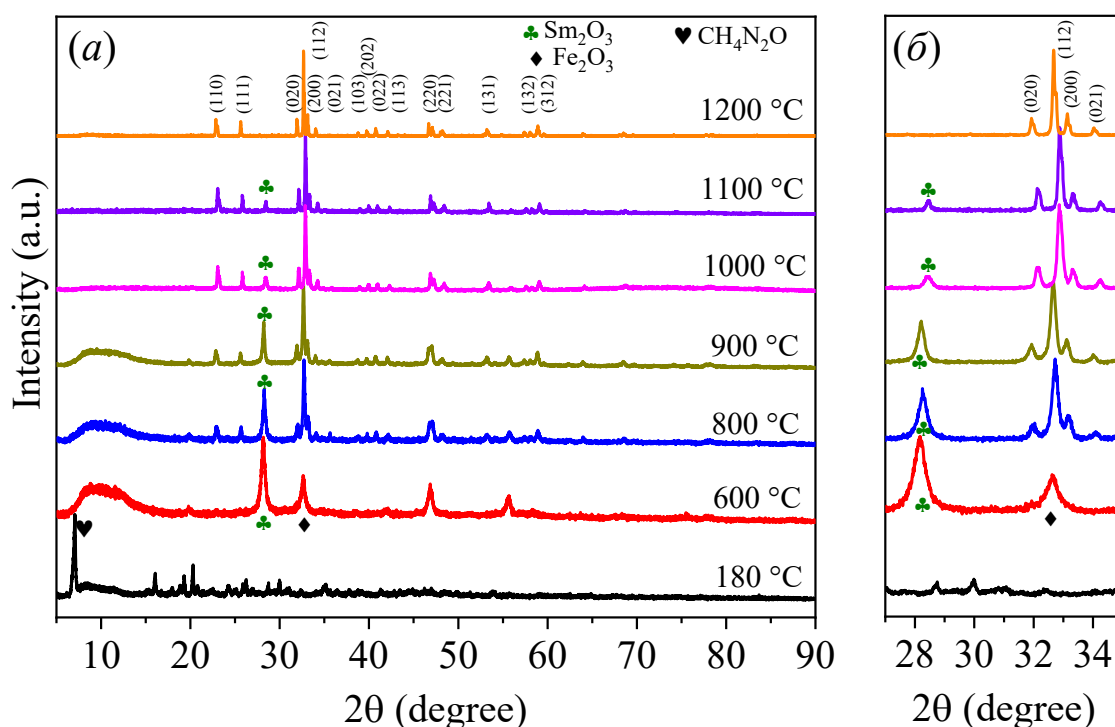


Рисунок 4 – Рентгенодифракционные спектры SmFeO_3 , синтезированного гидротермальным методом, демонстрирующие температурную зависимость фазового состава (а) и выделенный угловой интервал дифракции (б)

Для получения NaNbO_3 были взяты оксиды Na_2CO_3 , Nb_2O_5 ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \geq 99,9\%$, $\text{Nb}_2\text{O}_5 \geq 99,9\%$, Sigma-Aldrich) и в стехиометрической концентрации смешивали и растирали в агатовой ступке в течение 3 ч в присутствии этанола. Синтез образцов проводили в печи при температуре $1250\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 8 ч в атмосфере воздуха. Скорость подъема температуры составляла $400\text{ }^\circ\text{C}/\text{час}$, а скорость понижения до комнатной температуры $-120\text{ }^\circ\text{C}/\text{час}$. Синтезированные составы SmFeO_3 и NaNbO_3 отдельно растирали в агатовой ступке в течение 1 ч в присутствии этанола. Далее при температуре $1200\text{ }^\circ\text{C}$ в атмосфере воздуха проводили синтез композитов $(1-x)\text{SmFeO}_3-x\text{NaNbO}_3$ с шагом концентрации $x = 0.1$. Скорость роста температуры составляла $400\text{ }^\circ\text{C}/\text{час}$, а скорость понижения температуры до комнатной $-100\text{ }^\circ\text{C}/\text{час}$.

2.2 Измерительная аппаратура и методика эксперимента

Фазовый анализ синтезированных композиций проводили на рентгеновском дифрактометре (D2 Phaser, Bruker, Германия) с использованием Cu K α -излучения (K α_1 = 1.54060 Å, K α_2 = 1.54443 Å) с шагом $\Delta 2\theta = 0.01^\circ$ и временем набора данных $\tau = 0.1$ с.

Локальную атомную структуру образцов изучали на лабораторном XAS-спектрометре Rigaku R-XAS Looper в геометрии пропускания. Кристаллы Ge311 и Ge840 использовались в качестве монохроматоров для краев Sm-L3 и Nb-K соответственно, что приводило к энергетическому разрешению $\Delta E = 1$ эВ для спектров Sm-L3 и $\Delta E = 3,4$ эВ для спектров Nb-K. Необходимые массы образцов для измерений были рассчитаны с использованием программного обеспечения XAFSmass для достижения оптимального общего поглощения и соотношения сигнал/шум [94]. Каждый образец растворяли в растворе с 35 мг сухого целлюлозного порошка (Sigma) и прессовали в гранулы. Анализ данных проводился с использованием программного обеспечения Athena из пакета Demeter [95]. XANES-спектры смесей демонстрируют очень близкие профили по сравнению с исходными соединениями (SmFeO₃ и NaNbO₃).

Диэлектрические спектры изучали с помощью диэлектрического анализатора высокого разрешения Novocontrol Alpha-A и измерителя импеданса E7-20 в области низких и высоких температур. Спектроскопию импеданса изучали с помощью анализатора импеданса PARSTAT 4000 (Princeton Applied Research, США) при высоких температурах. Инфракрасные Фурье-спектры регистрировали при комнатной температуре на спектрометре FSM-1202 (Infraspec Inc) с разрешением 2 см⁻¹. Для FTIR-измерений керамику растирали в порошок, затем смешивали с KBr в весовом соотношении 1:100 и прессовали диски толщиной 1 мм и диаметром 13 мм. Спектры оптического поглощения при комнатной температуре изучали на двухлучевом спектрофотометре Shimadzu UV-2600. Магнитные петли гистерезиса изучали на вибрационном магнитометре

(VSM, LakeShore 7404, США) при комнатной температуре. Микрофотографии были получены на сканирующем микроскопе Carl Zeiss EVO 40, Germany) в Центре коллективного пользования Государственного научно-исследовательского центра Российской академии наук (№ 501994). Элементный анализ проводился с использованием специальной рентгеновской приставки для энергодисперсионного анализа (INCA Energy). Наноструктурирование композитов осуществлялось с помощью лабораторной установки, представляющей собой вертикально и соосно расположенные наковальни Бриджмена, нижняя из которых вращалась с заданной угловой скоростью при фиксированном одноосном давлении, а наноструктурируемый синтезированный порошок в равных дозах помещался между наковальнями. После двух оборотов вращения из 15-30 порций порошка формировался состав для дальнейшего изучения магнитными, оптическими и дифракционными методами.

Калориметрические измерения в широком диапазоне температур были проведены с помощью сканирующего калориметра NETZSCH DSC 204 F1.

2.3 Электронная микроскопия и рентгеноспектральная характеристика керамических образцов $(1-x)\text{SmFeO}_3-x\text{NaNbO}_3$

На рисунке 5 приведены микрофотографии композитов $(1-x)\text{SmFeO}_3-x\text{NaNbO}_3$ разных концентраций. Как видно из рисунка 5 (а), для кристаллитов SmFeO_3 характерны округлые формы, а с ростом x увеличивается количество крупных кристаллитов изометрической формы, соответствующих NaNbO_3 (рисунок 5 (б-л)). Далее на рисунке 6 приведены микрофотографии составов тех же концентраций порошков, полученные после наноструктурирования при давлении 500 МПа и 1 ГПа. Характерным для всех наноструктурированных составов является отсутствие строгих изометрических форм частиц и агломерированность мелких частиц в крупные частицы.

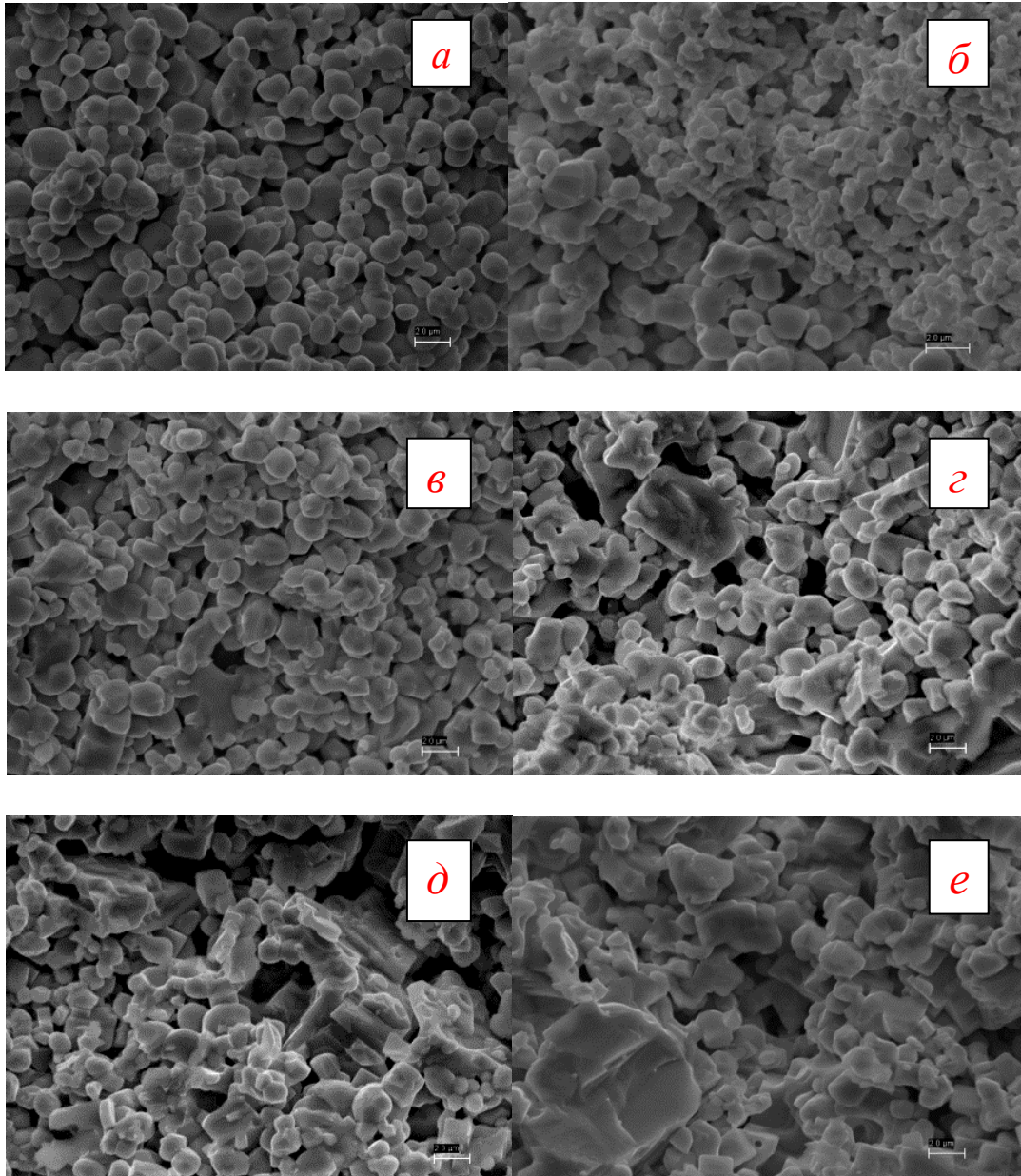


Рисунок 5 – Микрофотографии композитов $(1-x)\text{SmFeO}_3-x\text{NaNbO}_3$ для x :
(a) 0.0, (б) 0.1, (в) 0.2, (г) 0.3, (д) 0.4, (е) 0.5

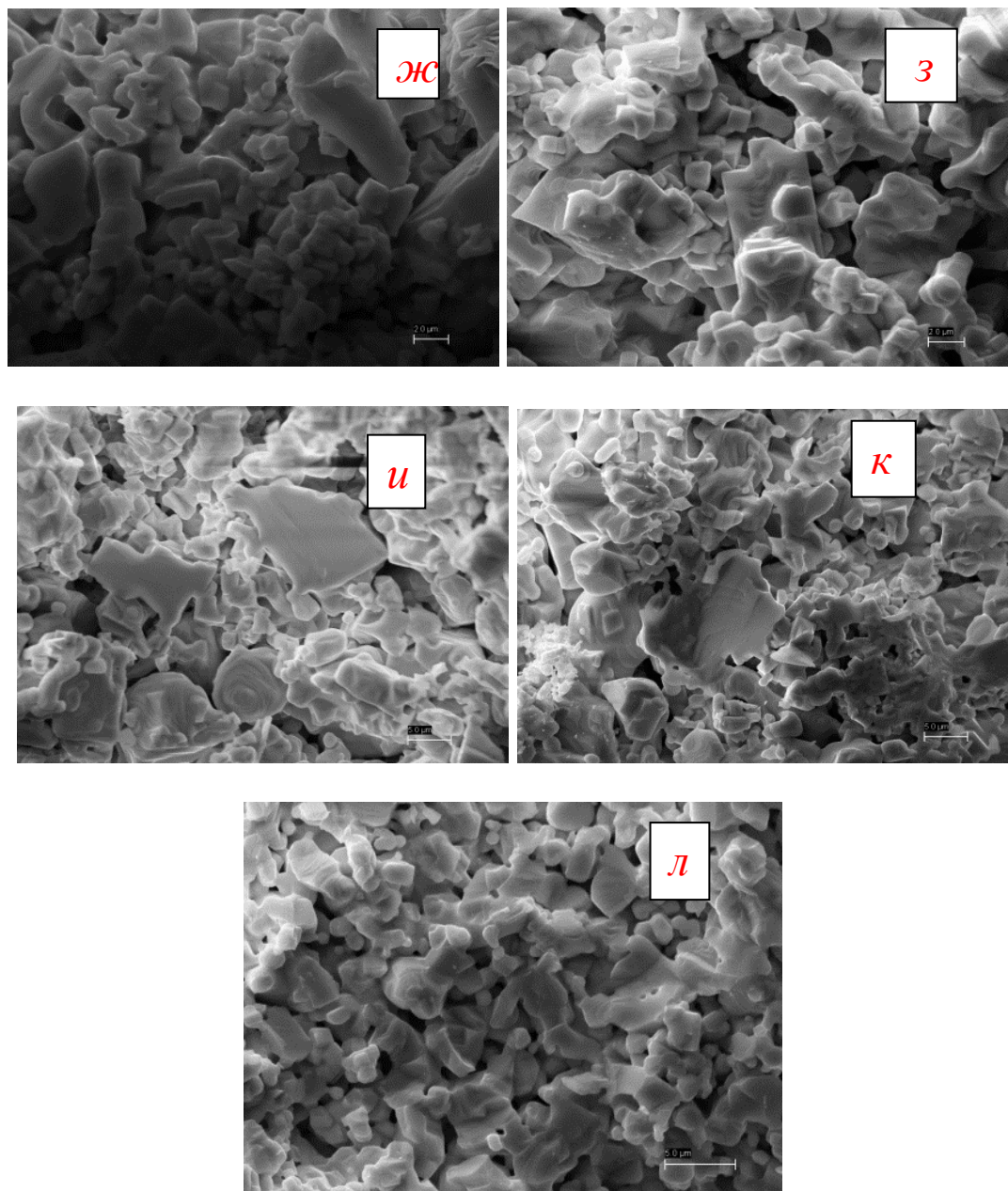


Рисунок 5 (продолжение) – Микрофотографии композитов $(1-x)\text{SmFeO}_3-x\text{NaNbO}_3$ для x : (ж) 0.6, (з) 0.7, (и) 0.8, (к) 0.9, (л) 1.0

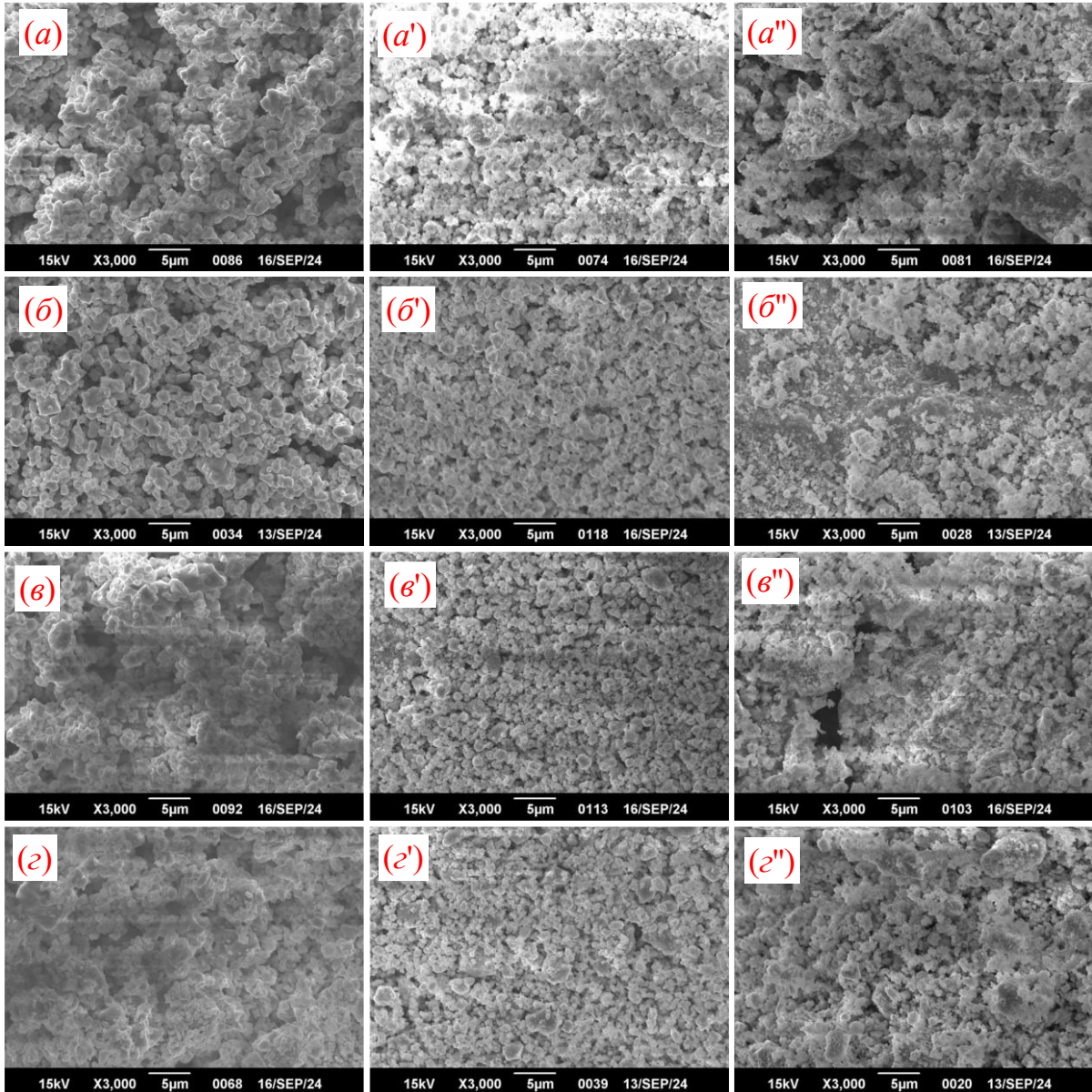


Рисунок 6 – Микрофотографии наноструктурированных композитов

$(1-x)\text{SmFeO}_3-x\text{NaNbO}_3$ для

$x = 0$: a (0), a' (500 МПа), a'' (1 ГПа);

$x = 0.1$: b (0), b' (500 МПа), b'' (1 ГПа);

$x = 0.3$: c (0), c' (500 МПа), c'' (1 ГПа);

$x = 0.5$: d (0), d' (500 МПа), d'' (1 ГПа)

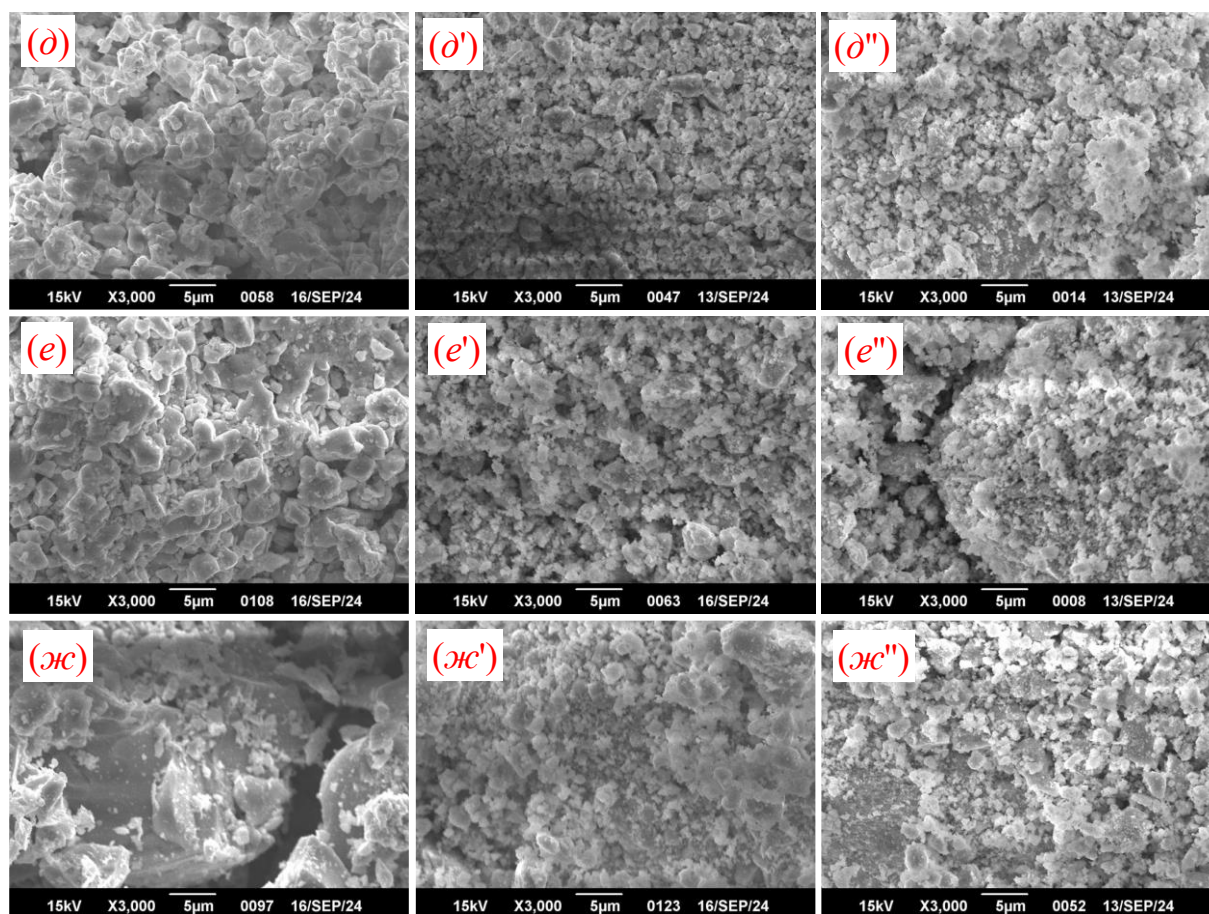


Рисунок 6 (продолжение) – Микрофотографии наноструктурированных композитов $(1-x)\text{SmFeO}_3-x\text{NaNbO}_3$ для $x = 0.7$: $\delta(0)$, $\delta'(500 \text{ МПа})$, $\delta''(1 \text{ ГПа})$; $x = 0.9$: $e(0)$, $e'(500 \text{ МПа})$, $e''(1 \text{ ГПа})$; $x = 1.0$: $\text{ж}(0)$, $\text{ж}'(500 \text{ МПа})$, $\text{ж}''(1 \text{ ГПа})$

Элементный анализ проводился с использованием специальной рентгеновской приставки для энергодисперсионного анализа (INCA Energy). Энергетические диаграммы для пяти составов приведены на рисунке 7. Там же на вставках даны концентрации элементов. Как видно из таблиц, они различаются. Этот метод определения концентрации фаз не является достоверным и не дает результаты, совпадающие с начальной предполагаемой концентрацией. Такое различие может быть обусловлено наличием на поверхности кристаллитов ионов, соответствующих межкристаллитной прослойке или же одновременным случайным зондированием кристаллитов разных фаз.

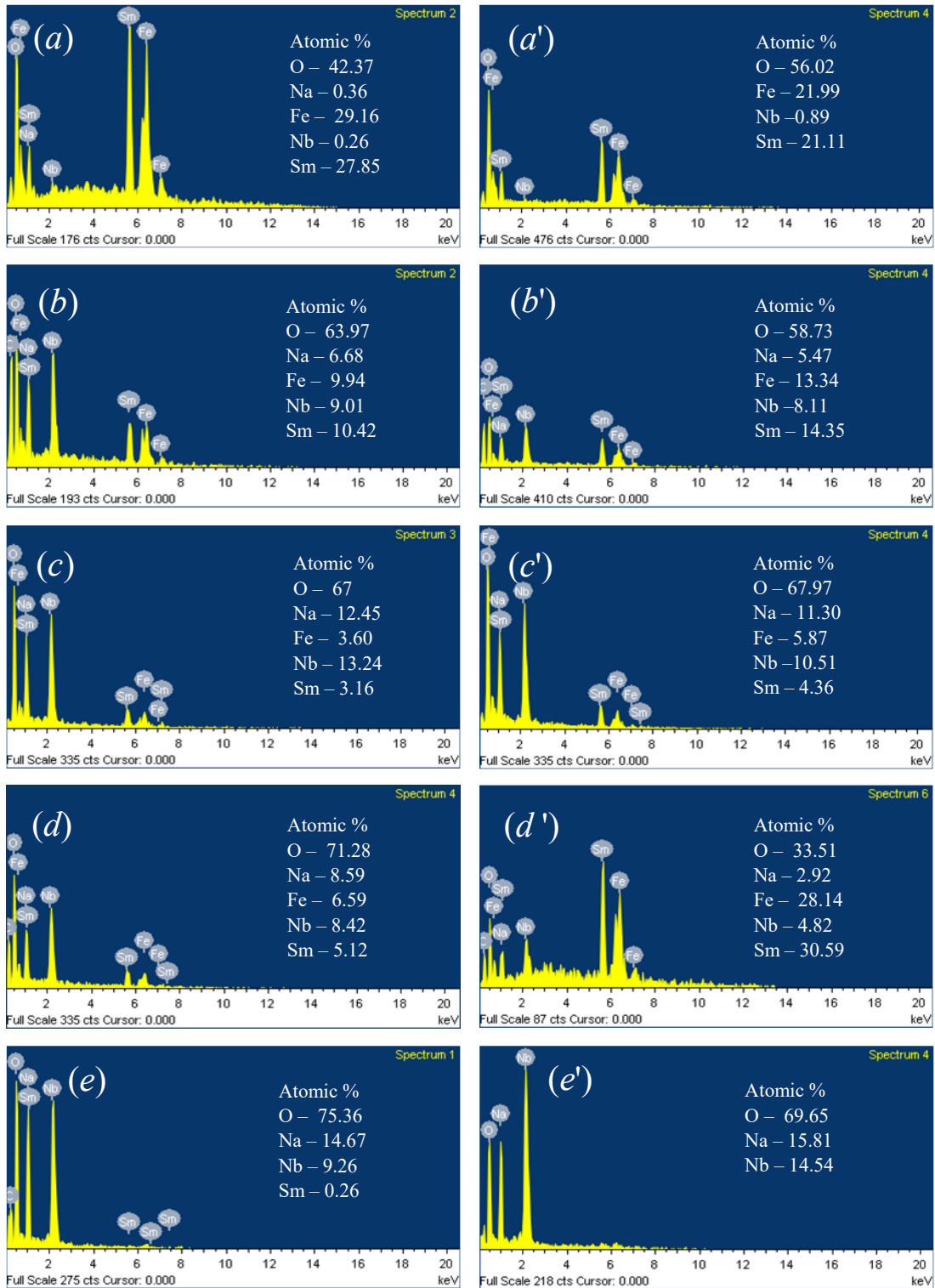


Рисунок 7 – Энергетические диаграммы двух различных кристаллитов составов: (a, a') $0.9\text{SmFeO}_3\text{-}0.1\text{NaNbO}_3$, (b, b') $0.7\text{SmFeO}_3\text{-}0.3\text{NaNbO}_3$, (c, c') $0.5\text{SmFeO}_3\text{-}0.5\text{NaNbO}_3$, (d, d') $0.3\text{SmFeO}_3\text{-}0.7\text{NaNbO}_3$, (e, e') $0.1\text{SmFeO}_3\text{-}0.9\text{NaNbO}_3$

С целью проверки взаимной диффузии ионов композита в процессе спекания и связанные с этим изменения параметров элементарных ячеек нами было проведено изучение локальной атомной структуры нескольких образцов. XANES и EXAFS анализ четырех составов приведены на рисунке 8.

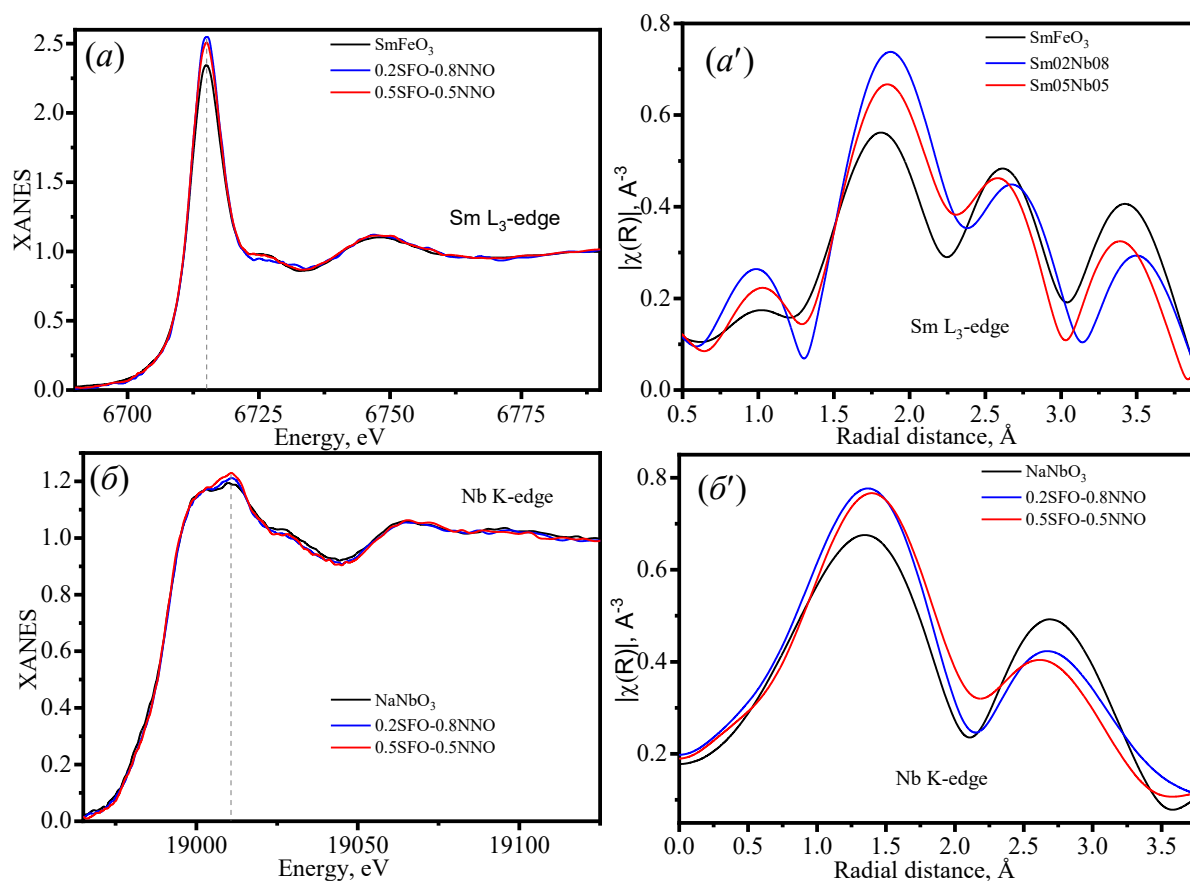


Рисунок 8 – XANES-спектры и EXAFS-анализ SFO, NaNbO₃, 0.2SFO – 0.8NaNbO₃ и 0.5SFO – 0.5NaNbO₃

Для сложных составов 0.2SFO – 0.8NaNbO₃ и 0.5SFO – 0.5NaNbO₃ спектры очень похожи на спектры исходных соединений (рисунок 8 (а,б)). Однако наблюдаются некоторые отличия в интенсивности главного максимума, в особенности на L₃-крае самария. Такие изменения могут говорить об отличиях в координации поглощающего атома. Базовый анализ EXAFS также показывает отличия в первой координационной сфере и самария, и ниобия. Но сами отличия очень незначительные. Причиной таких отличий могут быть внутренние механические напряжения, обусловленные несогласованностью кристаллических

решеток, а также возможным сосуществованием двух FE Q- и AFE P- фаз в NaNbO_3 при комнатной температуре [85, 96].

2.4 Выводы 2 главы

1. Твердофазным методом получены композиты $(1-x)\text{SmFeO}_3-x\text{NaNbO}_3$.
2. Методом механической активации синтезированных порошков получены композиты $(1-x)\text{SmFeO}_3-x\text{NaNbO}_3$ нанометрового масштаба.
3. С помощью электронного микроскопа получены микрофотографии керамик и наноструктурированных порошков, проведен элементный микроанализ композитов $(1-x)\text{SmFeO}_3-x\text{NaNbO}_3$.
4. С помощью рентгеновского спектрометра изучена локальная атомная структура композитов $(1-x)\text{SmFeO}_3-x\text{NaNbO}_3$.
5. Проведены калориметрические измерения $(1-x)\text{SmFeO}_3-x\text{NaNbO}_3$.
6. Измерены оптические и ИК-спектры композитов при комнатной температуре.

Глава 3. Физические свойства композитов

3.1 Кристаллическая структура композитов $(1-x)\text{SmFeO}_3-x\text{NaNbO}_3$

Рентгеноструктурный анализ синтезированных композиций был проведен с использованием рентгеновской дифракции. Полученные дифрактограммы показаны на рисунке 9 (а), а выбранный сегмент пиков Брэгга выделен на рисунке 9 (б). Параметры решетки были уточнены с использованием метода анализа Ритвельда полного профиля с помощью программного пакета Powder Cell [97], а в некоторых случаях использовался пакет Profex. Идентифицированные пики соответствуют коллекции ICSD код 27276, пространственная группа № 62- SmFeO_3 и коллекции ICSD код 73111, пространственная группа № 194- NaNbO_3 [98, 99]. Параметры обработки дифракционных картин методом Ритвельда приведены в таблице 2, а соответствующие уточненные дифракционные картины — в дополнительных материалах (Приложение 1, рисунки S1-S7). Как показано на рисунке 9 (б), увеличение концентрации NaNbO_3 приводит к сдвигам пиков и резким изменениям параметров элементарной ячейки (рисунок 10).

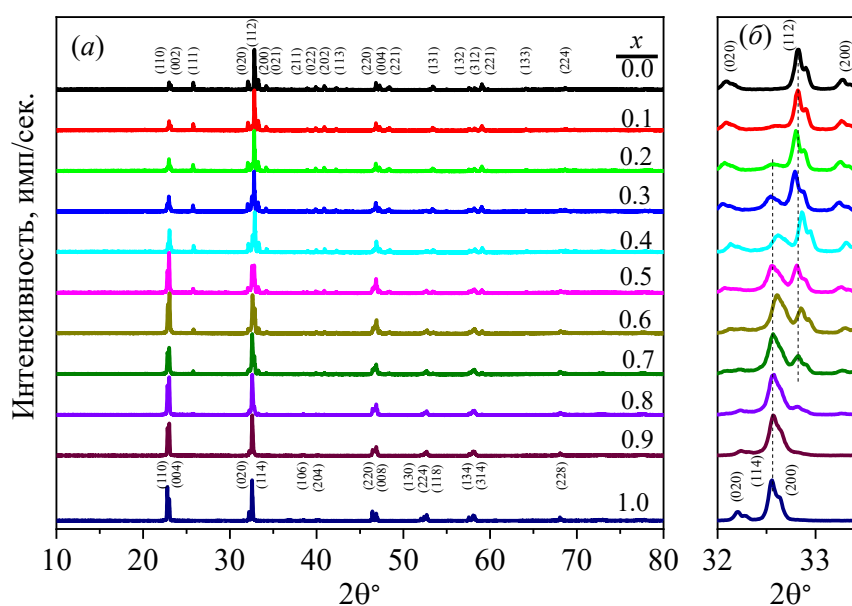


Рисунок 9 – Дифракционные профили составов $(1-x)\text{SmFeO}_3-x\text{NaNbO}_3$ (а) и выделенный фрагмент (б)

Эти изменения соответствуют SFO и NaNbO_3 , которые вызваны механическими напряжениями, возникающими в композите из-за несоответствия структурных параметров фаз и возможного сосуществования ферроэлектрической фазы $\text{P}21\text{ma}$ и антиферроэлектрической фазы $\text{P}6\text{ma}$ в NaNbO_3 [100].

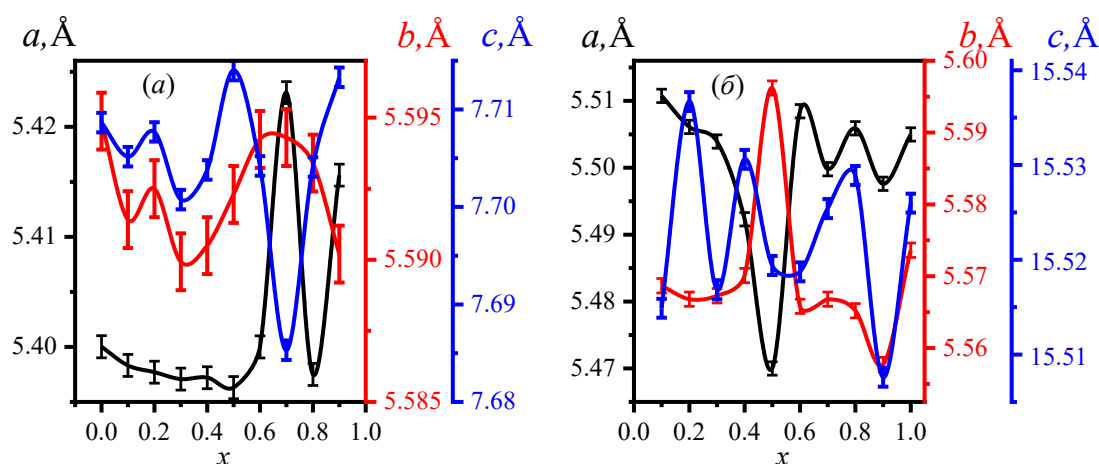


Рисунок 10 – Зависимости параметров элементарных ячеек SmFeO_3 (a) и NaNbO_3 (б) от x

Как видно из таблицы 2, микродеформации композитных образцов $\Delta d/d$ демонстрируют немонотонные изменения с увеличением второго компонента NaNbO_3 и имеют относительно большие значения, в то время как параметры обработки дифракционных профилей методом полнопрофильного анализа показывают разумные значения. Здесь R_p , R_{wp} и R_{exp} – профильный, профильный взвешенный и ожидаемый профильный факторы соответственно.

Таблица 2 – Концентрационная зависимость параметров Ритвельд – уточнения и микродеформации $\zeta(1-x)\text{SmFeO}_3-x\text{NaNbO}_3$

x	0.0	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9	1.0
R_p	6.97	7.05	6.75	7.38	6.77	7.01	8.50	6.33	6.8	8.7	9.1
R_{wp}	8.92	9.05	8.7	9.79	9.12	12.6	11.2	9.8	8.9	12	13.6
R_{exp}	0.27	0.29	0.33	0.95	0.41	0.07	0.24	0.67	0.33	0.8	1.95
$\zeta, \%$	0.12	0.12	0.13	0.14	0.12	0.18	0.50	0.26	0.31	0.20	0.06

Далее в данной работе была измерена плотность каждого композита методом гидростатического взвешивания. Характерной особенностью плотности композитов (таблица 3) является ее монотонное уменьшение с увеличением концентрации NaNbO_3 , в то время как параметры элементарной ячейки изменяются немонотонно.

Таблица 3 – Значения плотности композита $(1 - x)\text{SmFeO}_3 - x\text{NaNbO}_3$

Название образца	плотность (г/см ³)
SmFeO₃	6.291
0.9SmFeO₃–0.1NaNbO₃	6.099
0.8SmFeO₃–0.2NaNbO₃	5.741
0.7SmFeO₃–0.3NaNbO₃	5.402
0.6SmFeO₃–0.4NaNbO₃	5.145
0.5SmFeO₃–0.5NaNbO₃	5.140
0.4SmFeO₃–0.6NaNbO₃	5.139
0.3SmFeO₃–0.7NaNbO₃	4.753
0.2SmFeO₃–0.8NaNbO₃	4.709
0.1SmFeO₃–0.9NaNbO₃	4.302
NaNbO₃	4.069

3.2 Кристаллохимические аспекты

Опосредованное воздействие одного компонента композита на другой приводит к изменениям длин связей, угла наклона θ , угла поворота φ октаэдров и, следовательно, физических свойств композитов. Поэтому представлял интерес исследовать эти параметры и свойства SFO и NaNbO_3 . На рисунке 11 изображены трехмерные модельные кристаллические структуры SFO и NaNbO_3 с выделенными составляющими частями. Изображения были смоделированы с использованием программного пакета Vesta [101]. Полученные значения длин связей, угла наклона $\theta = (180 - \angle \text{Fe-O}_2\text{-Fe})/2$ [102] и угла поворота $\varphi = (90 - \angle \text{O-O-O})/2$ для кислородных октаэдров $\text{FeO}_6/\text{NbO}_6$ [103] представлены в таблицах 4 и 5, а длины связей для додекаэдров SmO_8 и тетрадекаэдров NaO_9 приведены в таблицах 5 и 6 соответственно. Сравнение концентрационных зависимостей параметров решетки для SFO и NaNbO_3 (рисунок 10) от угла наклона, угла

поворота и длин связей кислородных октаэдров показывает, что при $x = 0.7$ для SFO наблюдаются максимальные значения углов $\theta = 15.136^\circ$ и $\varphi = 11.378^\circ$.

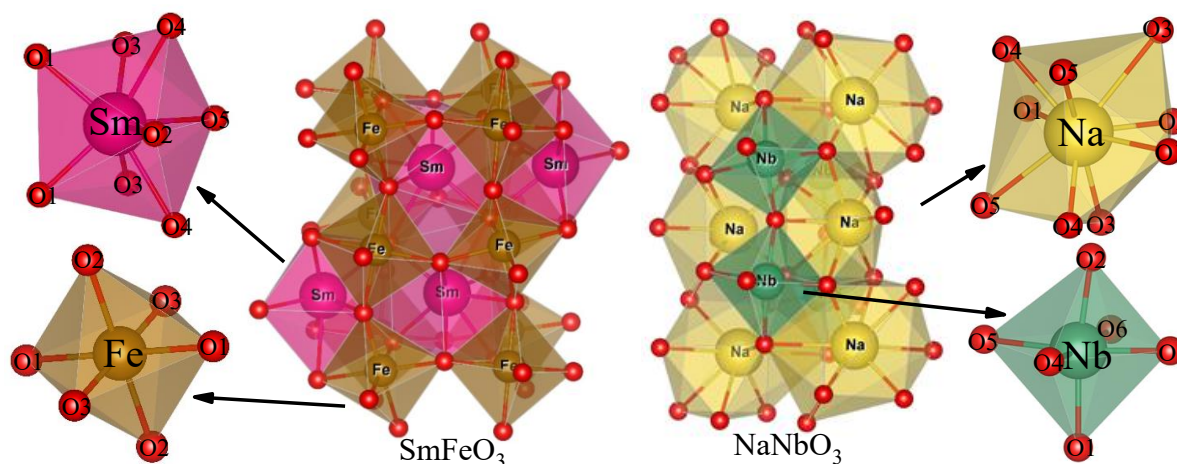


Рисунок 11 – Модельное представление кристаллических структур и кислородных октаэдров $\text{FeO}_6/\text{NbO}_6$ и додекаэдров/тетрадекаэдров $\text{SmO}_8/\text{NaO}_9$

При той же концентрации параметр a и длины связей Fe-O_1 и Fe-O_3 достигают своих максимальных значений, в то время как связь Fe-O_2 минимальна. Значения этих углов для NaNbO_3 демонстрируют немонотонные изменения (таблица 5). Длины связей додекаэдров SmO_8 при $x = 0.7$, в зависимости от числа связей, имеют либо минимумы, либо максимумы (таблица 6). Все длины связей NaO_9 при $x = 0.9$ имеют минимальные значения (таблица 7). В этой точке параметры b и c также достигают своих минимальных значений.

Таблица 4 – Углы наклона θ , поворота φ октаэдров и длины связей SmFeO_3

x	θ°	φ°	$\text{Fe-O}_1, \text{Å}$	$\text{Fe-O}_2, \text{Å}$	$\text{Fe-O}_3, \text{Å}$
0	15.035	11.3744	2.022	1.995	2.009
0.1	15.037	11.3744	2.021	1.995	2.008
0.2	15.031	11.3742	2.021	1.995	2.008
0.3	15.042	11.3747	2.020	1.993	2.008
0.4	15.037	11.3745	2.020	1.994	2.008
0.5	15.016	11.3735	2.021	1.997	2.008
0.6	15.044	11.3748	2.022	1.994	2.009
0.7	15.136	11.3789	2.024	1.990	2.015
0.8	15.038	11.3746	2.021	1.994	2.008
0.9	15.064	11.3754	2.022	1.997	2.013

Таблица 5 – Углы наклона θ , поворота φ октаэдров и длины связей NaNbO_3

x	θ°	φ°	Nb-O ₁ , Å	Nb-O ₂ , Å	Nb-O ₃ , Å	Nb-O ₄ , Å	Nb-O ₅ , Å	Nb-O ₆ , Å
0.1	9.616	6.7394	1.980	1.965	1.950	2.011	1.989	2.052
0.2	9.597	6.7395	1.982	1.968	1.949	2.010	1.987	2.051
0.3	9.608	6.7406	1.980	1.966	1.948	2.010	1.987	2.051
0.4	9.593	6.7439	1.981	1.967	1.946	2.009	1.985	2.050
0.5	9.607	6.7574	1.980	1.966	1.945	2.012	1.983	2.052
0.6	9.609	6.7391	1.980	1.966	1.949	2.010	1.988	2.050
0.7	9.599	6.7413	1.981	1.967	1.947	2.009	1.986	2.050
0.8	9.600	6.7393	1.981	1.967	1.948	2.010	1.987	2.050
0.9	9.600	6.7395	1.979	1.964	1.946	2.007	1.984	2.048
1.0	9.609	6.7420	1.981	1.967	1.949	2.012	1.988	2.052

Таблица 6 – Длины связей додекаэдра SmO_8

x	Sm-O ₁ , Å	Sm-O ₂ , Å	Sm-O ₃ , Å	Sm-O ₄ , Å	Sm-O ₅ , Å
0	2.344	2.238	2.669	2.609	2.411
0.1	2.343	2.327	2.668	2.608	2.410
0.2	2.343	2.327	2.668	2.608	2.410
0.3	2.342	2.326	2.666	2.607	2.409
0.4	2.342	2.326	2.667	2.607	2.409
0.5	2.344	2.226	2.670	2.609	2.410
0.6	2.343	2.328	2.668	2.609	2.411
0.7	2.242	2.337	2.665	2.611	2.412
0.8	2.343	2.327	2.667	2.608	2.411
0.9	2.345	2.334	2.671	2.610	2.410

Таблица 7 – Длины связей тетрадекаэдра NaO_9

x	Na-O ₁ , Å	Na-O ₂ , Å	Na-O ₃ , Å	Na-O ₄ , Å	Na-O ₅ , Å
0.1	2.831	2.474	2.930	2.414	2.736
0.2	2.830	2.472	2.932	2.415	2.736
0.3	2.830	2.471	2.929	2.414	2.735
0.4	2.832	2.466	2.930	2.414	2.735
0.5	2.844	2.456	2.928	2.414	2.735
0.6	2.830	2.473	2.930	2.414	2.735
0.7	2.830	2.469	2.930	2.414	2.735
0.8	2.829	2.472	2.931	2.415	2.736
0.9	2.825	2.468	2.927	2.411	2.732
1.0	2.833	2.472	2.931	2.415	2.737

Далее рассмотрим структурные особенности наноструктурированных композитов и каждой компоненты. На рисунках 12 и 13 приведены дифрактограммы стартовых и наноструктурированных при давлениях 0.5 и 1 ГПа составов и выделенный угловой интервал (вставка), наиболее четко

демонстрирующий эффекты концентрационной зависимости и механического силового воздействия. К таким эффектам можно отнести смещение брэгговских максимумов и уширение их профилей, уменьшение интегральной интенсивности, изменение объема элементарной ячейки и т. д.

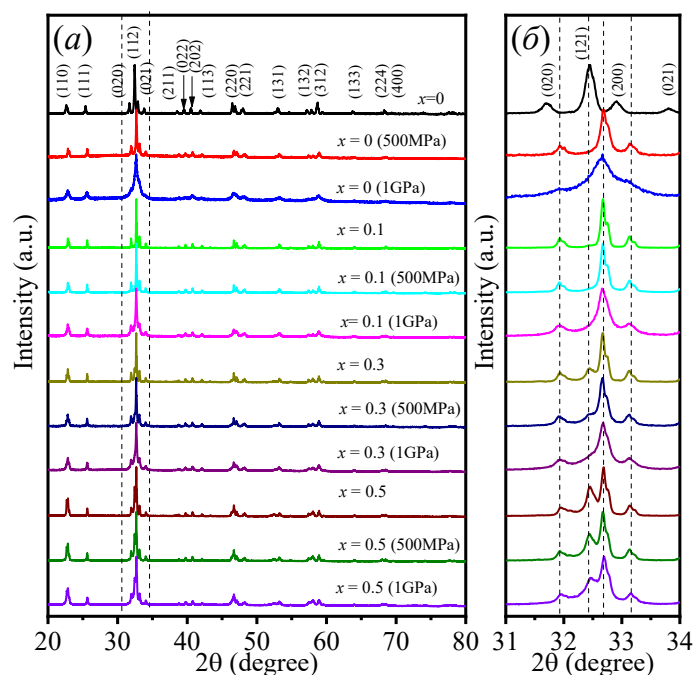


Рисунок 12– Дифракционные профили составов $(1-x)\text{SmFeO}_3-x\text{NaNbO}_3$ ($x = 0.0, 0.1, 0.3, 0.5$) до и после механической активации (а) и их выделенные части (б)

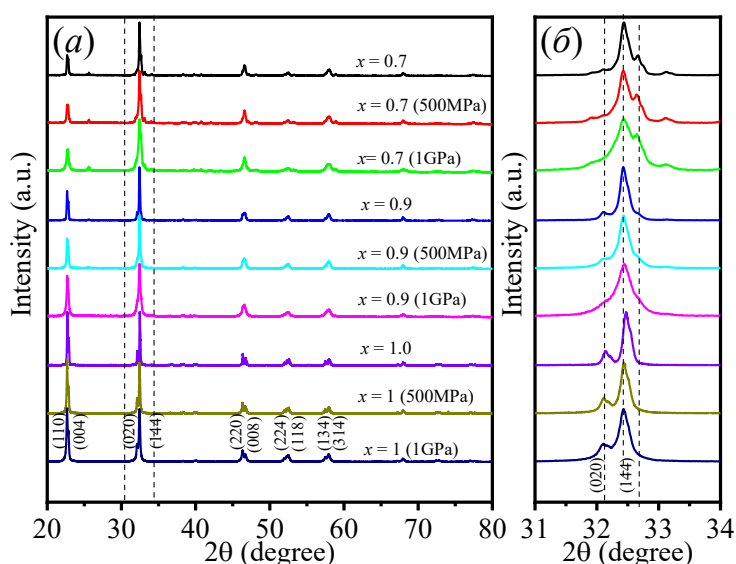


Рисунок 13 – Дифракционные профили составов $(1-x)\text{SmFeO}_3-x\text{NaNbO}_3$ ($x = 0.7, 0.9, 1.0$) до и после механической активации (а) и их выделенные части (б)

Уточнение параметров элементарных ячеек кристаллических решеток обеих фаз было осуществлено применением метода Ритвельда с помощью программного пакета Profex [104].

Далее на рисунках 14 и 15 приведены зависимости линейных параметров элементарных ячеек каждой из фаз композита как от концентрации x , так и от давления (наноструктурирования) механоактивации. Параметры a_0 и c_0 SmFeO_3 изменяются незначительно в концентрационном интервале $x = 0.1 - 0.7$ и правее этого интервала наблюдается их резкий рост, а параметр b_0 резко уменьшается. Эти изменения обусловлены причинами, связанными с изменением концентрации, к которым относятся размеры D , микродеформации ζ и плотность дислокаций ρ_D . Параметрам составов, полученных после наноструктурирования при давлении 0.5 ГПа, характерно следующее поведение: параметр $a_{0.5}$ уменьшается при $x > 0.7$, а параметры $b_{0.5}$ и $c_{0.5}$ растут. Параметры $a_{1.0}$ и $b_{1.0}$ растут во всем концентрационном интервале выше $x = 0.5$, а $c_{1.0}$ при $x > 0.7$ уменьшается.

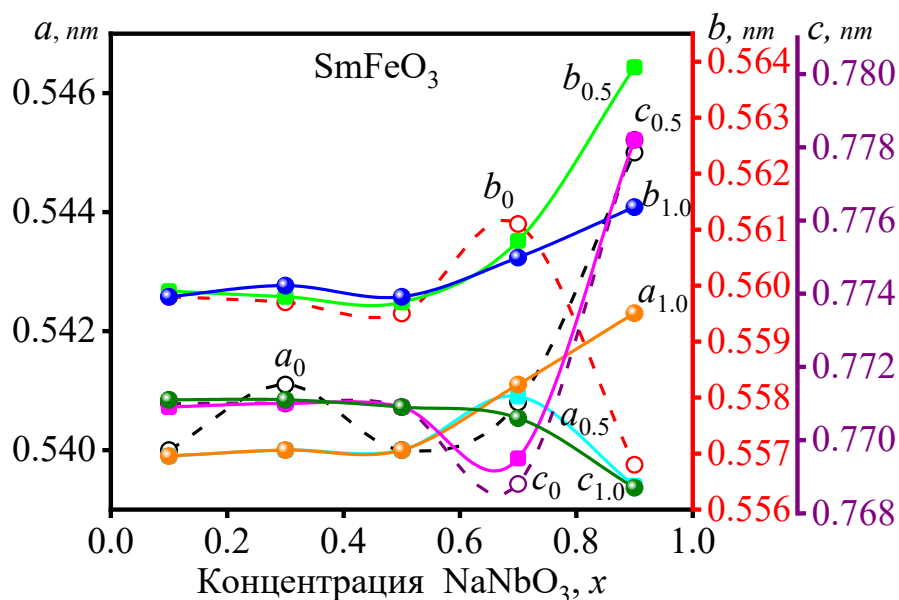


Рисунок 14 – Зависимости параметров элементарной ячейки SmFeO_3 от давления механоактивации и концентрации NaNbO_3 . Индексы при буквах означают давление в ГПа

Рассмотрим теперь зависимость параметров элементарной ячейки фазы NaNbO_3 композита (рисунок 15). Для стартового состава характерно, что параметры a_0 , b_0 и c_0 в концентрационном интервале $x = 0.1 - 0.9$ изменяются незначительно и немонотонно, т. е. они менее подвержены зависимости от концентрации, чем SmFeO_3 . Для механоактивированного при давлении 0.5 ГПа состава характерно следующее поведение параметров элементарной ячейки: параметр $a_{0.5}$ имеет максимальное значение, а параметры $b_{0.5}$ и $c_{0.5}$ – локальные минимальные значения в концентрационной точке $x = 0.7$. Второй особой концентрационной точкой можно считать $x = 0.3$, где $b_{0.5}$ достигает своего максимального значения.

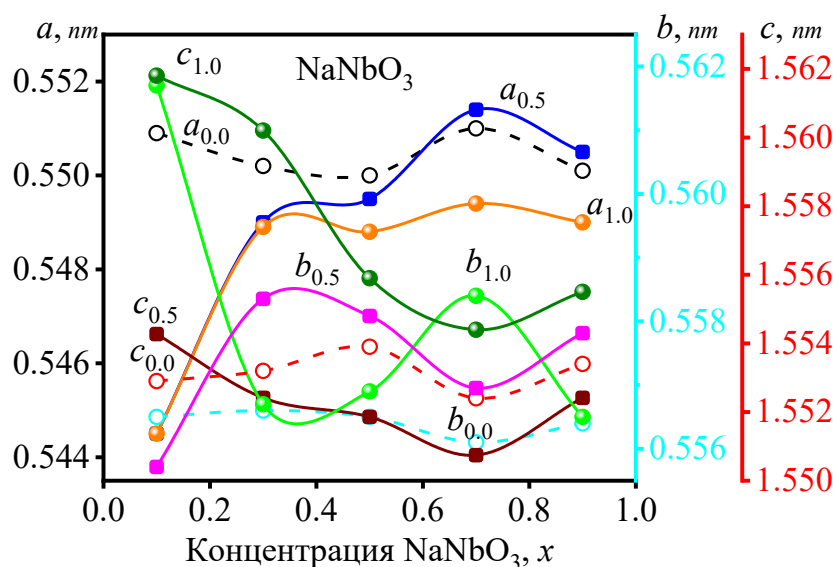


Рисунок 15 – Зависимости параметров элементарной ячейки NaNbO_3 от давления механоактивации и концентрации x . Индексы при буквах означают давление в ГПа

При механоактивации давлением 1.0 ГПа параметр $a_{1.0}$ растет в концентрационном интервале $x = 0.1 - 0.3$ и в дальнейшем изменяется незначительно. Параметр $b_{1.0}$ уменьшается в этом интервале, и с ростом x растет, достигая локального максимума в точке $x = 0.7$. Параметр $c_{1.0}$ уменьшается монотонно в интервале $x = 0.1 - 0.7$, а в точке $x = 0.7$ имеет минимальное значение.

Различия поведения параметров элементарных ячеек фаз композита до и после наноструктурирования путем механического силового воздействия показывают, что характер изменения структурных параметров зависит не только от концентрации ниобатной фазы, но и от давления механоактивации. Здесь существенную роль играют структурные дефекты, генерируемые при механоактивации, и рекристаллизационные процессы, развивающиеся при наноструктурировании. Однако структурные дефекты, как известно, нарушают трансляционную симметрию кристаллической решетки и приводят к изменениям физических свойств материала, поэтому рассмотрим зависимость параметров, характеризующих структурное состояние и совершенство кристаллической решетки. К таким параметрам относятся размеры областей когерентного рассеяния D и микродеформации ζ . На рисунке 16 приведены зависимости D и ζ компоненты SFO от концентрации второй компоненты и величин давления механоактивации.

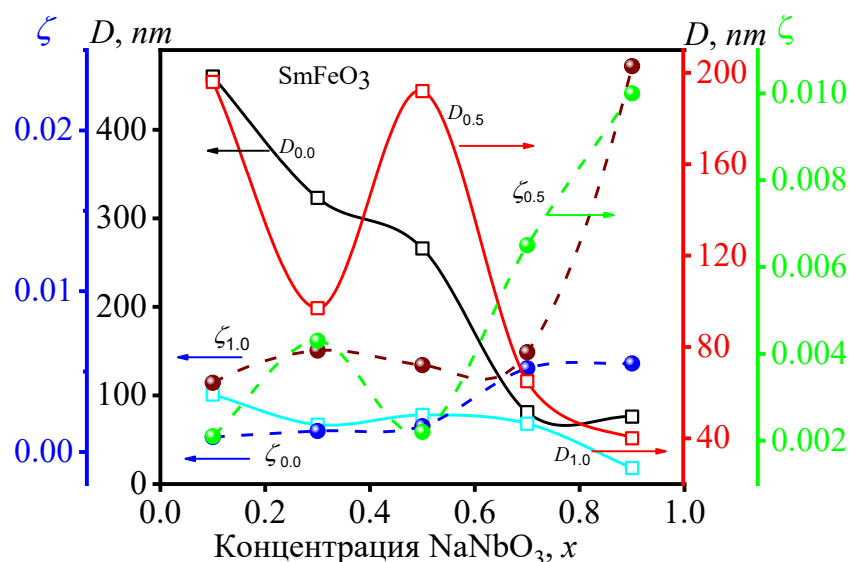


Рисунок 16 – Зависимость размеров областей когерентного рассеяния D и микродеформаций ζ SmFeO_3 от концентрации x и давления механоактивации.

Индексы при буквах означают давление в ГПа

Как видно из рисунка 16, величина $D_{0.0}$ с ростом x монотонно уменьшается, а $\zeta_{0.0}$ растет примерно до $x = 0.7$ и дальше стабилизируется.

Уменьшение $D_{0,0}$ и увеличение $\zeta_{0,0}$ после $x = 0.7$ сопровождаются резким ростом a_0 и c_0 и таким же резким уменьшением b_0 . Переход к $D_{0,5}$ и $\zeta_{0,5}$ показывает их немонотонное изменение в интервале концентраций $x = 0.1 - 0.5$, после которого $D_{0,5}$ уменьшается, а $\zeta_{0,5}$ резко растет. Однако резкий рост параметров $b_{0,5}$, $c_{0,5}$ и уменьшение $a_{0,5}$ наблюдается после $x = 0.7$.

При давлении 1 ГПа $D_{1,0}$ существенно не изменяется с изменением x , резкий рост $\zeta_{1,0}$ наблюдается при $x > 0.7$. Параметры $a_{1,0}$ и $b_{1,0}$ начинают расти после $x = 0.5$, а $c_{1,0}$ уменьшается только после $x = 0.7$.

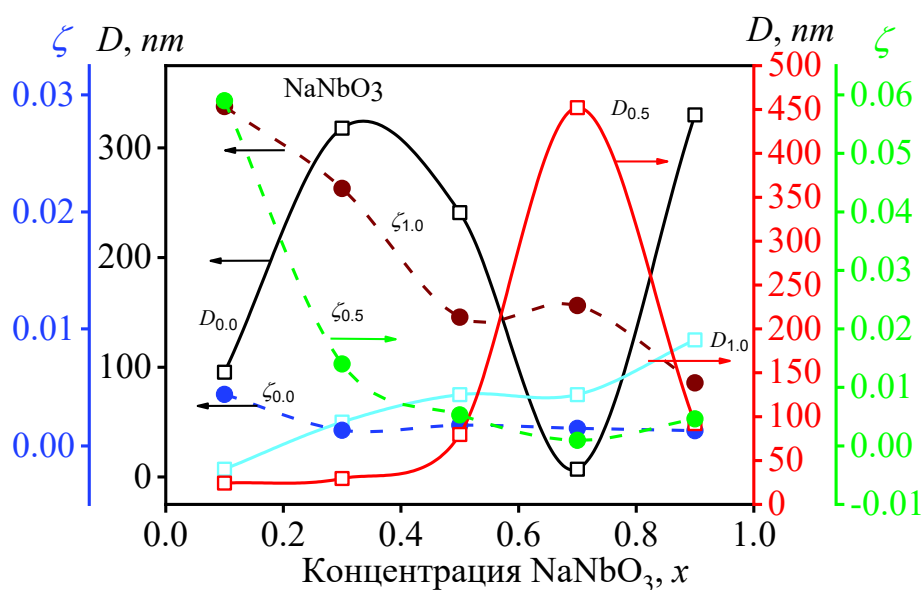


Рисунок 17 – Зависимость размеров областей когерентного рассеяния D и микродеформаций ζ NaNbO_3 от концентрации x и давления механоактивации.

Индексы при буквах означают давление в ГПа

Параметр $D_{0,0}$ NaNbO_3 с увеличением x немонотонно изменяется в пределах 7–330 нм, а $\zeta_{0,0}$ и все три параметра элементарной ячейки этой же фазы изменяются в небольших пределах (рисунок 17). Так как мы не видим никаких закономерностей изменения $D_{0,0}$ NaNbO_3 , связанных с изменением x или аналогичных параметров SmFeO_3 , вряд ли есть опосредованная связь между этими компонентами через $\zeta_{0,0}$. В то же время, возможно на этапе синтеза композита частичное замещение ионов Sm ионами Na . Однако в пределах

возможностей наших дифрактометрических и рентгеноспектрометрических измерений нами не было обнаружено образование новых фаз.

Для параметра $D_{0.5}$ характерны рост и максимум в точке $x = 0.7$ в то время, когда $\zeta_{0.0}$ уменьшается практически во всем концентрационном интервале. Можно сказать, что $D_{0.5}$ и $a_{0.5}$ этой фазы изменяются согласованно.

Параметр $D_{1.0}$ практически мало изменяется с изменением x , что говорит о достижении предела наноструктурирования методом механоактивации при давлении 1 ГПа, а $\zeta_{1.0}$ уменьшается монотонно с небольшим максимумом в $x = 0.7$.

Из выше приведенных результатов можно сделать вывод о том, что размеры $D_{0.0}$ SmFeO_3 уменьшаются с ростом x , а $\zeta_{0.0}$ растет при этом незначительно. У NaNbO_3 параметр $\zeta_{0.0}$ менее зависим от x , чем $D_{0.0}$. У наноструктурированных составов $D_{0.5}$ SmFeO_3 и NaNbO_3 более зависимы от x , чем $D_{1.0}$. Параметры $\zeta_{0.5}$ и $\zeta_{1.0}$ обеих фаз также зависимы от x .

Оценим теперь плотность дислокаций каждой фазы по данным D , приведенных выше, для чего воспользуемся формулой:

$$\rho_D = 3n/D^2 \quad (2)$$

где $n = 1$ при условии, что границы зерен представляют собой трехмерная сетка дислокаций [105]. Результаты вычислений приведены в таблице 8.

Таблица 8 – Плотность дислокаций фаз композита $(1-x)\text{SmFeO}_3-x\text{NaNbO}_3$

(1-x)SFO-xNaNbO ₃	SmFeO ₃			NaNbO ₃		
	$\rho_{0.0} \times 10^9 \text{ см}^{-2}$	$\rho_{0.5} \times 10^9 \text{ см}^{-2}$	$\rho_{1.0} \times 10^9 \text{ см}^{-2}$	$\rho_{0.0} \times 10^9 \text{ см}^{-2}$	$\rho_{0.5} \times 10^9 \text{ см}^{-2}$	$\rho_{1.0} \times 10^{10} \text{ см}^{-2}$
0.9SFO-0.1NaNbO ₃	1.4	7	29	33	520	140
0.7SFO-0.3NaNbO ₃	2.8	31	66	2.9	350	82
0.5SFO-0.5NaNbO ₃	4.2	8.1	49	5.1	48	20
0.3SFO-0.7NaNbO ₃	4.5	71	64	4.8	1.4	25
0.1SFO-0.9NaNbO ₃	5.1	180	920	2.7	35	4.8

Как видно из таблицы 8, плотность дислокаций $\rho_{0.0}$ с ростом x монотонно растет только у антиферромагнитной фазы SFO, а для антисегнетоэлектрической

фазы NaNbO_3 характерно ее немонотонное уменьшение. Механоактивация при давлениях 0.5 и 1.0 ГПа приводит к росту плотности дислокаций SFO, а для NaNbO_3 при этих же давлениях плотность дислокаций уменьшается, уменьшаются и микродеформации ζ (рисунок 17). Здесь также выделяется точка $x = 0.7$, где концентрация дислокаций после механоактивации при 0.5 ГПа становится минимальной. Допустимо, что такое поведение ρ_D и ζ при больших давлениях механоактивации обусловлено трансформацией между AFE и FE фазами NaNbO_3 .

На основании результатов рентгеноструктурного и кристаллохимических анализа было сформулировано **первое научное положение**, выносимое на защиту:

Наноструктурированным композитам $(1-x)\text{SmFeO}_3-x\text{NaNbO}_3$ характерна особая концентрационная точка $x = 0.7$, выше которой линейные параметры элементарных ячеек фаз SmFeO_3 и NaNbO_3 в зависимости от давления наноструктурирования растут или уменьшаются. Плотность дислокаций самариевой фазы с ростом концентрации и давления наноструктурирования растет, а плотность ниобатной фазы при этом уменьшается, что обусловлено полиморфным переходом между ее сегнетоэлектрической и антисегнетоэлектрической фазами.

3.3 Диэлектрические свойства композитов $(1-x)\text{SmFeO}_3-x\text{NaNbO}_3$

Из множества диэлектрических спектров различных концентраций составов, изученных нами в данной работе, здесь представлены спектры SmFeO_3 , NaNbO_3 и композита $0.5\text{SmFeO}_3-0.5\text{NaNbO}_3$, измеренные на различных частотах измерительного поля при возрастании температуры в интервале от -160 до 600 °C [A1, A5, A6, A9]. Остальные результаты приведены в **Приложении 2** на рисунках S1-S4. Вначале были изучены диэлектрические спектры фаз SmFeO_3 и NaNbO_3 . На рисунке 18 (а, б) представлены зависимости $\varepsilon'(T)$ и $\text{tg } \delta$ SmFeO_3 . При температурах 200 и 309 °C наблюдаются аномалии $\varepsilon'(T)$, которые отнесены к

температурам спин-ориентационного перехода T_{SR1} и T_{SR2} соответственно. Размытый максимум релаксорного поведения $\varepsilon'(T)$, наблюдаемый в окрестности 100 °С, обусловлен максвелл-вагнеровской поляризацией (МВП). Этот эффект хорошо описан в [106–113]. При понижении температуры от 350 °С до азотных температур этот эффект нами не был обнаружен, так как при высоких температурах происходит рассасывание зернограницного и объемного зарядов, которые являются ответственными за МВП в SmFeO_3 . Скачок $\varepsilon'(T)$, начинающийся ниже $T = -100$ °С, может быть отнесен к отклику дипольных моментов на скачок магнитного момента и спинового переключения T_{SSW} . Такой же эффект наблюдается и на зависимости $\text{tg } \delta(T)$ (рисунок 18(б)).

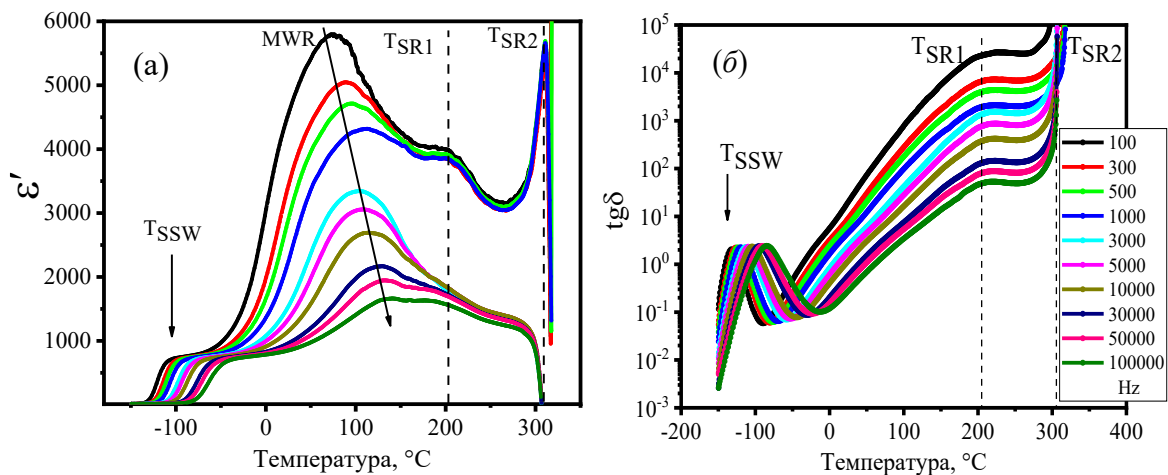


Рисунок 18 – Температурные зависимости ε' (а) и $\text{tg } \delta$ (б) SmFeO_3

Далее рассмотрим поведение зависимости $\varepsilon'(T)$ и $\varepsilon''(T)$ ($\text{tg } \delta(T)$) антисегнетоэлектрика NaNbO_3 . Как уже было сказано выше, ему характерны шесть точно установленных фазовых переходов. Зависимость $\varepsilon'(T)$, начиная от температуры -150 °С плавно растет до температуры, равной 278 °С, в окрестности которой наблюдается размытый слабый максимум (рисунок 19 (а)). В этом же интервале мы имеем еще одну аномалию при температуре ~ 160 °С, соответствующую переходу в несоизмерную фазу [78, 113-118]. При

дальнейшем росте температуры мы сталкиваемся еще с двумя аномалиями, которым соответствуют температуры 379 и 433 °С.

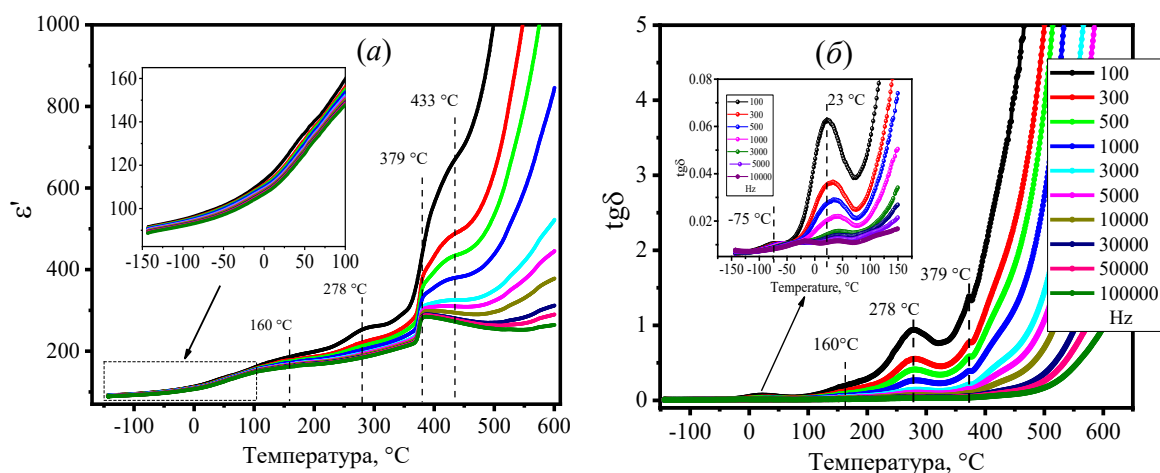


Рисунок 19 – Температурные зависимости ε' (а) и $\text{tg } \delta$ (б) NaNbO_3

Однако на зависимости $\text{tg } \delta(T)$ видны еще два дополнительных максимума: первый – при $T = -75$ °С, а второй – при $T \sim 23$ °С (рисунок 19 (б)). Максимум, наблюдаемый при $T = -75$ °С, скорее всего, соответствует переходу из сегнетоэлектрической ромбоэдрической $F3c$ (N) фазы в антисегнетоэлектрическую орторомбическую $Pbma$ (P) фазу, который при прямом переходе наблюдается при более низких температурах [5]. О возможности сосуществования при комнатной температуре антисегнетоэлектрической $Pbcm$ (P) и сегнетоэлектрической $Pmc21$ (Q) фаз, энергии которых очень близки, сообщалось в [99] и ссылках, приведенных в ней. Максимум при 23 °С, скорее всего, соответствует переходу между этими фазами. Выше температуры ~ 379 °С не наблюдается существенных скачков, и эта температура соответствует фазовому переходу орторомбической $Pbma$ (P) фазы в орторомбическую $Pnmm$ (R) фазу. Очень слабая аномалия на зависимости $\varepsilon'(T)$ примерно при $T = 433$ °С возможно обусловлена фазовым переходом из орторомбической $Pnmm$ (S) фазы в орторомбическую $Pnmm$ (R) фазу. В данных исследованиях $\varepsilon'(T)$ фазовые переходы выше 433 °С не наблюдались, и фазовый

переход в параэлектрическую фазу, расположенный выше $600\text{ }^{\circ}\text{C}$, из-за температурных ограничений не исследован.

Таким образом, теперь имеется представление о возможных аномалиях, которые могут проявляться на зависимостях $\varepsilon'(T)$, $\varepsilon''(T)$ (или $\text{tg } \delta(T)$) композита $0.5\text{SmFeO}_3\text{-}0.5\text{NaNbO}_3$ (рисунок 20 (а, б)).

Как видно из рисунка 20 (а), начиная с $-150\text{ }^{\circ}\text{C}$ на зависимости $\varepsilon'(T)$ наблюдается достаточно резкий скачок, который в зависимости от частот завершается в окрестности примерно $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$. На этой же зависимости в окрестности температуры $T = -20\text{ }^{\circ}\text{C}$ наблюдается дополнительная аномалия – небольшой излом, соответствующий фазовому переходу «порядок – беспорядок» NaNbO_3 [119, 120] (вставка на рисунке 20 (а)). Аномалия на зависимости $\varepsilon''(T)$, начинающаяся с $T = -150\text{ }^{\circ}\text{C}$, имеет релаксороподобный колоколообразный вид с центром примерно при $T = -100\text{ }^{\circ}\text{C}$ и завершающиеся примерно при $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ (рисунок 20 (б)). Эта аномалия, возможно, обусловлена антипараллельным упорядочиванием магнитных моментов Sm^{3+} и Fe^{3+} . При температуре $\sim 292\text{ }^{\circ}\text{C}$ наблюдается пик, который соответствует температуре T_{SR2} [121].

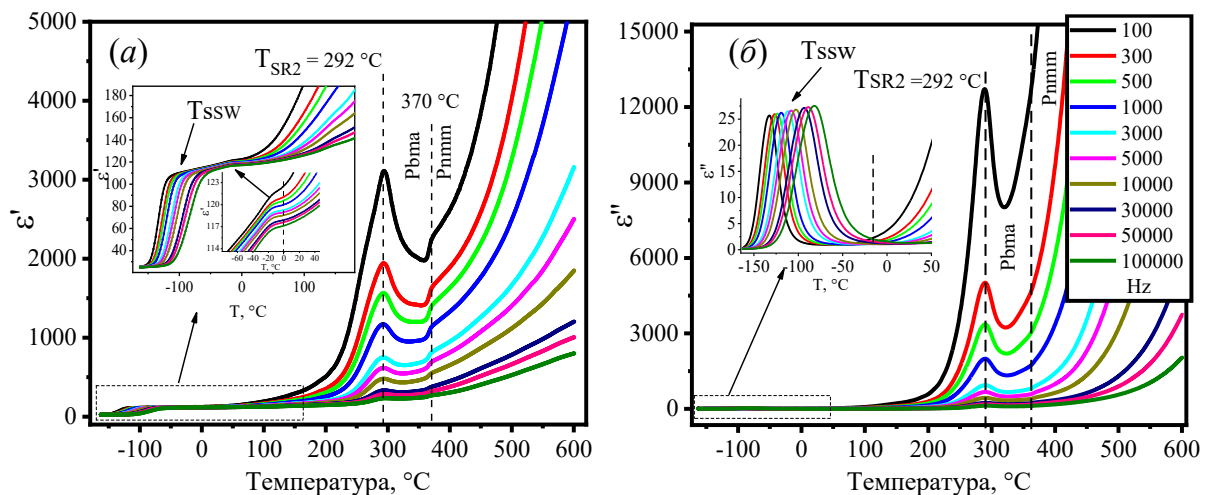


Рисунок 20 – Температурные зависимости спектров ε' и ε'' композита $0.5\text{SmFeO}_3\text{-}0.5\text{NaNbO}_3$

Таким образом, на зависимостях $\varepsilon'(T)$ и $\varepsilon''(T)$ $0.5\text{SmFeO}_3\text{-}0.5\text{NaNbO}_3$ заметны аномалии, соответствующие фазовым переходам и SmFeO_3 , и NaNbO_3 .

3.4 Импедансная спектроскопия

В тех случаях, когда электрический модульный формализм диэлектрических спектров не информативен, удобнее переходить на импедансную спектроскопию, которая является релаксационным методом, позволяющим оценивать не только характер релаксации, но и параметры исследуемого образца. Так как изучаемые образцы чаще всего представляют собой конденсаторы, то к таким параметрам можно отнести электрические сопротивление и емкость как границ зерен (R_{gb} , C_{gb}), так и объемной части зерен (R_g , C_g). Полное комплексное сопротивление представляет собой известное выражение:

$$Z^*(\omega) = Z'(\omega) - jZ''(\omega), \quad (3)$$

где $Z'(\omega)$ и $Z''(\omega)$ – реальная и мнимая части комплексного сопротивления.

Далее рассмотрим влияние механоактивации на величины комплексного сопротивления $Z^*(\omega)$ ортоферрита SmFeO_3 [A8, A10]. Для зависимостей $Z'(\omega)$ до механоактивации характерен резкий спад Z' в интервале частот $10^4 - 10^5$ Гц с последующим слиянием в линию на частоте $\sim 10^6$ Гц (рисунок 21 (a, б, в)). Наноструктурирование этого состава при давлении 0.5 ГПа приводит к смещению начала спада к частоте $\sim 10^3$ Гц и слиянию частотно-зависимой части в линию при частоте $\sim 10^5$ Гц. Наноструктурирование при давлении 1 ГПа приводит к аналогичной картине, приведенной на рисунке 20 (a). Зависимости $Z''(\omega)$ представляют собой совокупность кривых с релаксационным поведением, амплитуда которых с ростом температуры подавляется. Зависимости Найквиста $Z''(Z')$, представляющие собой дуги, показывают недебаевский характер релаксации (рисунок 21 (a'', б'', в'')). Для оценки величины Z' как от давления наноструктурирования, так и концентрации x , на зависимости $Z''(Z')$ в качестве реперной точки была взята температура $T = 325$ °С, при которой наиболее четко

наблюдается зависимость $Z''(Z')$ для всех композитов. С ростом давления до 1 ГПа Z' уменьшается более чем в два раза, что обусловлено высокой концентрацией структурных дефектов и, как следствие, носителей зарядов.

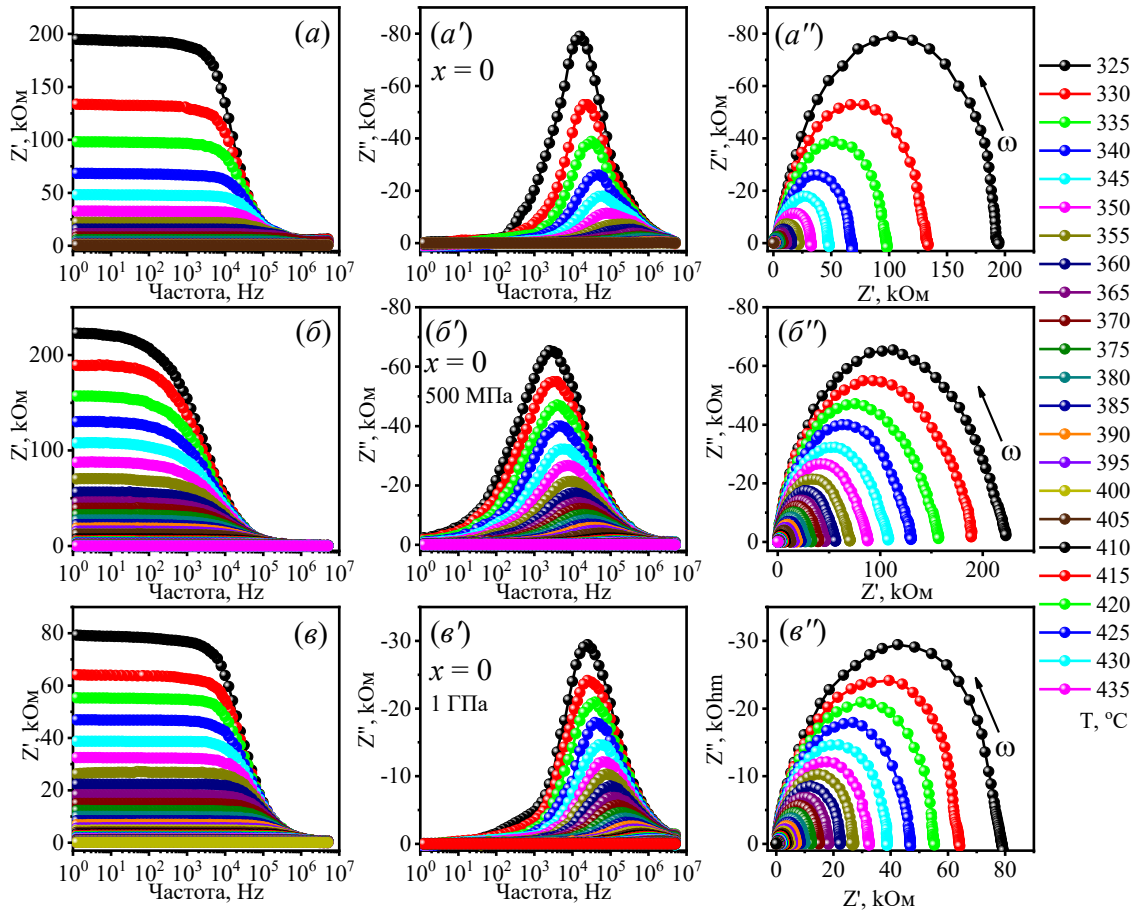


Рисунок 21 – Частотная зависимость реальной $Z'(\omega)$, мнимой $Z''(\omega)$ частей, а также графики Найквиста спектров импеданса SmFeO_3 до (a, a', a'') и после механоактивации 500 МПа ($б, б', б''$), 1 ГПа ($в, в', в''$)

Теперь перейдем к результатам исследования импеданса композитов. У состава с $x = 0.1$ до механоактивации крутой спад $Z'(\omega)$ начинается с частоты 10^3 Гц (рисунок 22 (a)), однако механоактивация передвигает начало спада $Z'(\omega)$ по частотной шкале вправо (рисунок 22 ($a, б, в$)). Также вправо смещаются пики зависимостей $Z''(\omega)$ (рисунок 22 ($a', б', в'$)). По сравнению со стартовым составом, у состава, наноструктурированного при давлении 1 ГПа, в реперной точке (380 °C) Z' уменьшается более чем в 47 раз (рисунок 22 ($в''$)).

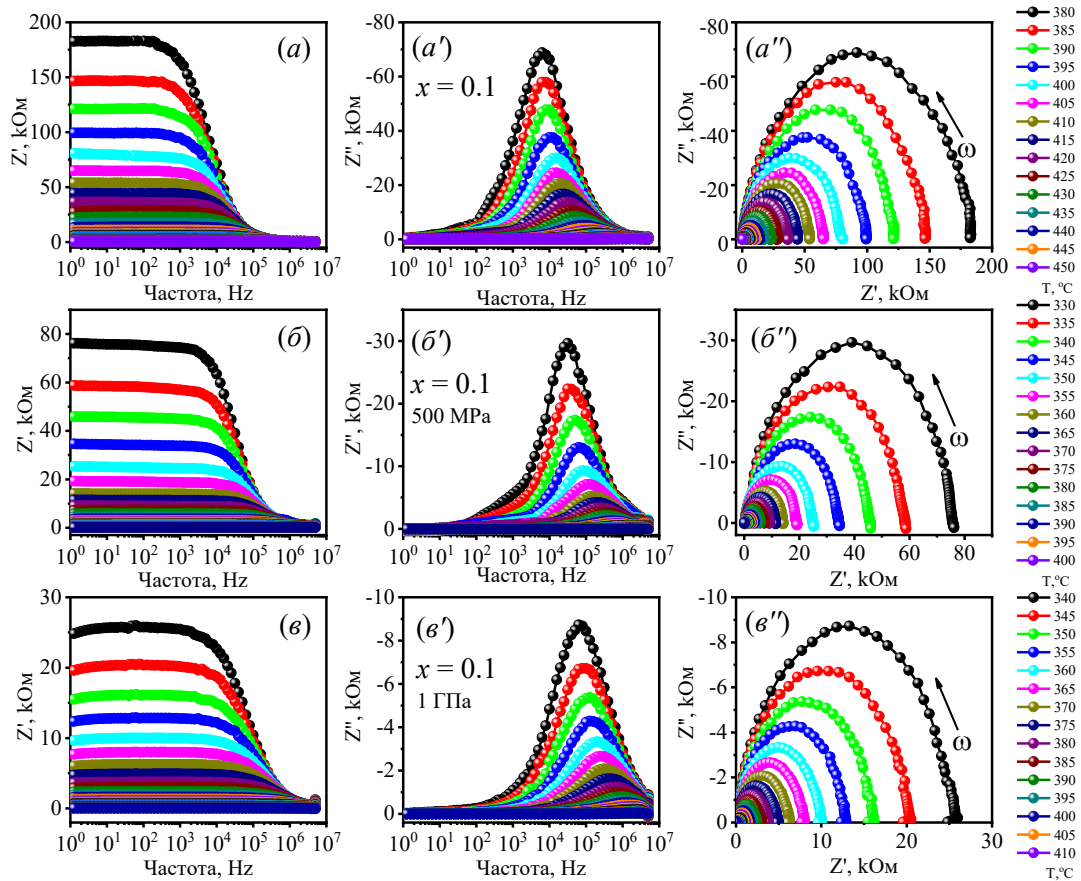


Рисунок 22 – Частотная зависимость реальной $Z'(\omega)$, мнимой $Z''(\omega)$ частей, а также диаграммы Найквиста спектров импеданса $0.9\text{SmFeO}_3-0.1\text{NaNbO}_3$ до (a, a', a'') и после механоактивации при давлениях 500 МПа (b, b', b'') и 1 ГПа (v, v', v'')

Аналогичные зависимости $Z'(\omega)$, $Z''(\omega)$ и $Z''(Z')$, соответствующие концентрации $x = 0.3$, приведены на рисунке 22. Здесь спад $Z'(\omega)$ начинается левее $\omega = 10^3$ Гц, а кривые сливаются в линию примерно в интервале частот 10^5 - 10^6 Гц (рисунок 22 (a)), а зависимости $Z''(\omega)$ после наноструктурирования становятся более ассиметричными. Сравнение в реперной точке (420 °С) Z' наноструктурированных составов показывает его монотонное двукратное уменьшение относительно Z' стартового состава с ростом давления.

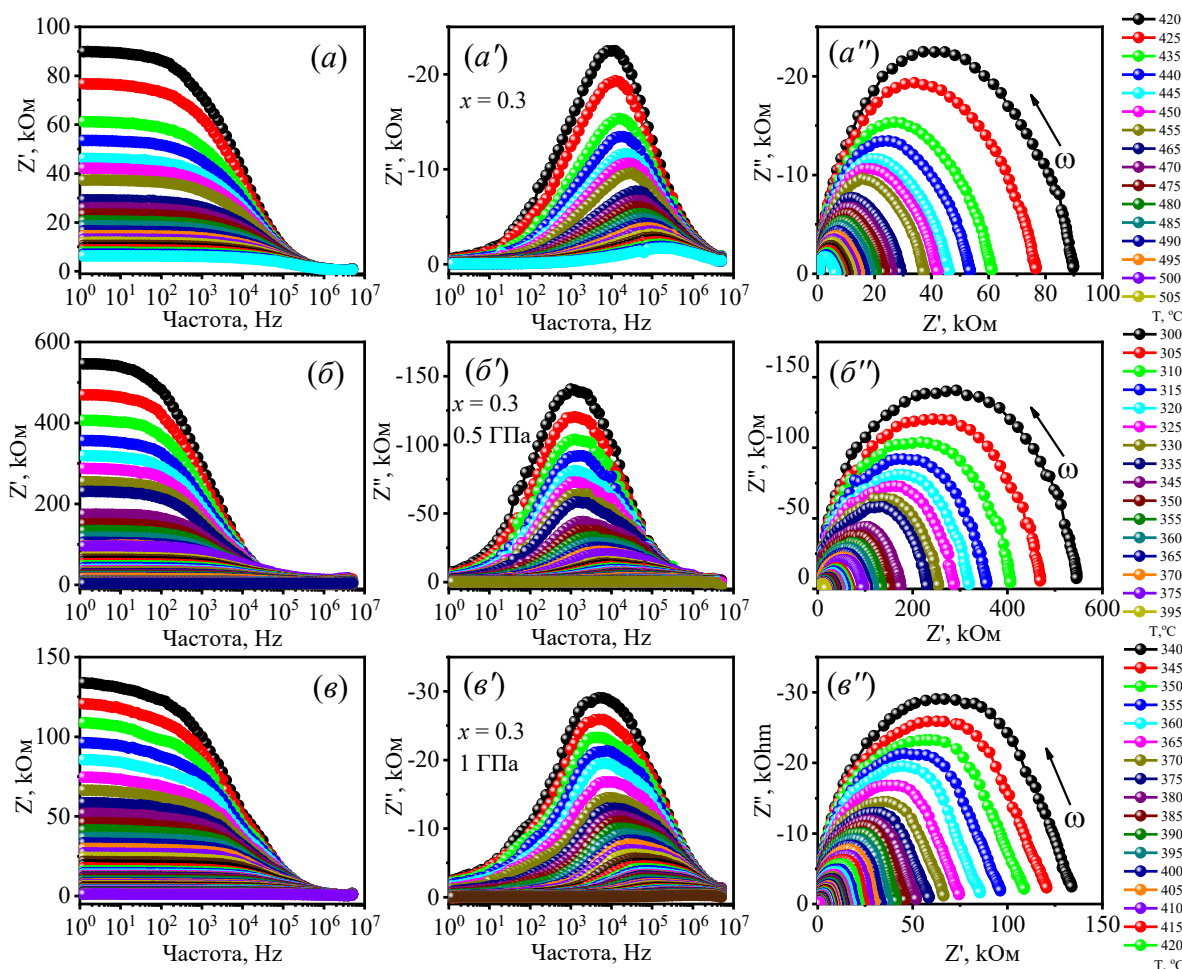


Рисунок 23 – Частотная зависимость реальной $Z'(\omega)$, мнимой $Z''(\omega)$ частей, а также диаграммы Найквиста спектров импеданса $0.7\text{SmFeO}_3\text{-}0.3\text{NaNbO}_3$ до (a, a', a'') и после механоактивации 500 МПа (b, b', b''), 1 ГПа (v, v', v'')

Увеличение концентрации до $x = 0.5$ привело к уменьшению частот начала спада амплитуд частотно-зависимой части $Z'(\omega)$, и особенно наглядно это видно для составов после механоактивации (рисунок 24 (b, v)). Зависимости $Z''(\omega)$ независимо от давления механоактивации имеют ассиметричный вид. Однако со стороны низких частот в интервале частот 10 – 100 Гц на каждой кривой видна аномалия, искажающая ее колоколообразный вид (рисунок 24 (a', b', v')). Ответственными за эту аномалию могут быть зернограничные эффекты фазы NaNbO_3 . Зависимости Найквиста (рисунок 24 (a'', b'', v'')) становятся более ассиметричными, особенно для состава, механоактивированного при давлении 0.5 ГПа. Сравнение Z' в реперной точке показывает, что для этой концентрации

$Z'_0 = 15.6$ кОм, $Z'_{0.5} = 127.2$ кОм и $Z'_{1.0} = 11.6$ кОм, где нижний индекс означает давление механоактивации. Как видно при давлении механоактивации, равном 0.5 ГПа, реальная часть импеданса увеличивается в 8 раз по сравнению с реальной частью стартового состава. Это обусловлено тем, что плотность дислокаций NaNbO_3 – фазы, соответствующая этому давлению механоактивации, минимальна, т. е. обладает более изолирующими свойствами (таблицу 8). Это возможно при условии, что при этом давлении происходит рекристаллизационный процесс или трансформация сосуществующих сегнетоэлектрических и антисегнетоэлектрических фаз NaNbO_3 в механоактивируемом порошке.

На рисунках S1, S2 и S3 **Приложения 3** приведены соответствующие зависимости для концентраций $x = 0.7, 0.9$ и 1.0 соответственно. Для механоактивированного при 0.5 ГПа состава с $x = 0.7$ резкий спад $Z'(\omega)$ начинается уже с малых частот, и зависимости сливаются в линию примерно на частоте 10^4 Гц, в то время, как для стартового и механоактивированного при давлении 1.0 ГПа составам характерны кривые, простирающиеся в область высоких частот, т. е. частотно-независимый диапазон у них широк (рисунок S1(a, б, в) **Приложения 3**). Максимумы зависимостей $Z''(\omega)$ механоактивированного при 0.5 ГПа состава смещаются в сторону низких частот примерно на 10^2 Гц, в то время как механоактивированного при 1.0 ГПа состава максимумы смещаются вправо примерно на один порядок. Графики зависимостей $Z''(Z')$ имеют асимметричные формы, и значение Z' в реперной точке уменьшается с ростом давления механоактивации (рисунок S1 (a", б", в") **Приложения 3**).

На рисунке 24 приведены зависимости $Z'(\omega)$, $Z''(\omega)$ и $Z''(Z')$ для концентрации $x = 0.5$. Спад зависимости $Z'(\omega)$ начинается примерно 10 Гц и сливаются в линии примерно в интервале частот $10^5 - 10^6$ Гц. Наноструктурирование приводит к более крутому наклону зависимости $Z'(\omega)$, и частотно-зависимая часть завершается при более низких частотах ($10^4 - 10^5$ Гц).

Зависимости $Z''(\omega)$ при наноструктурировании становятся более асимметричными (рисунки 24 (a' , b' , e')). Реальная часть импеданса, полученная при $T = 330$ °С из графиков Найквиста, показывает, что для наноструктурированных составов характерны более высокие значения Z' , чем до наноструктурирования (рисунки 24 (a'' , b'' , e'')). Формы диаграмм Найквиста искажены, и на них обнаруживается аномалия, обусловленная второй компонентой.

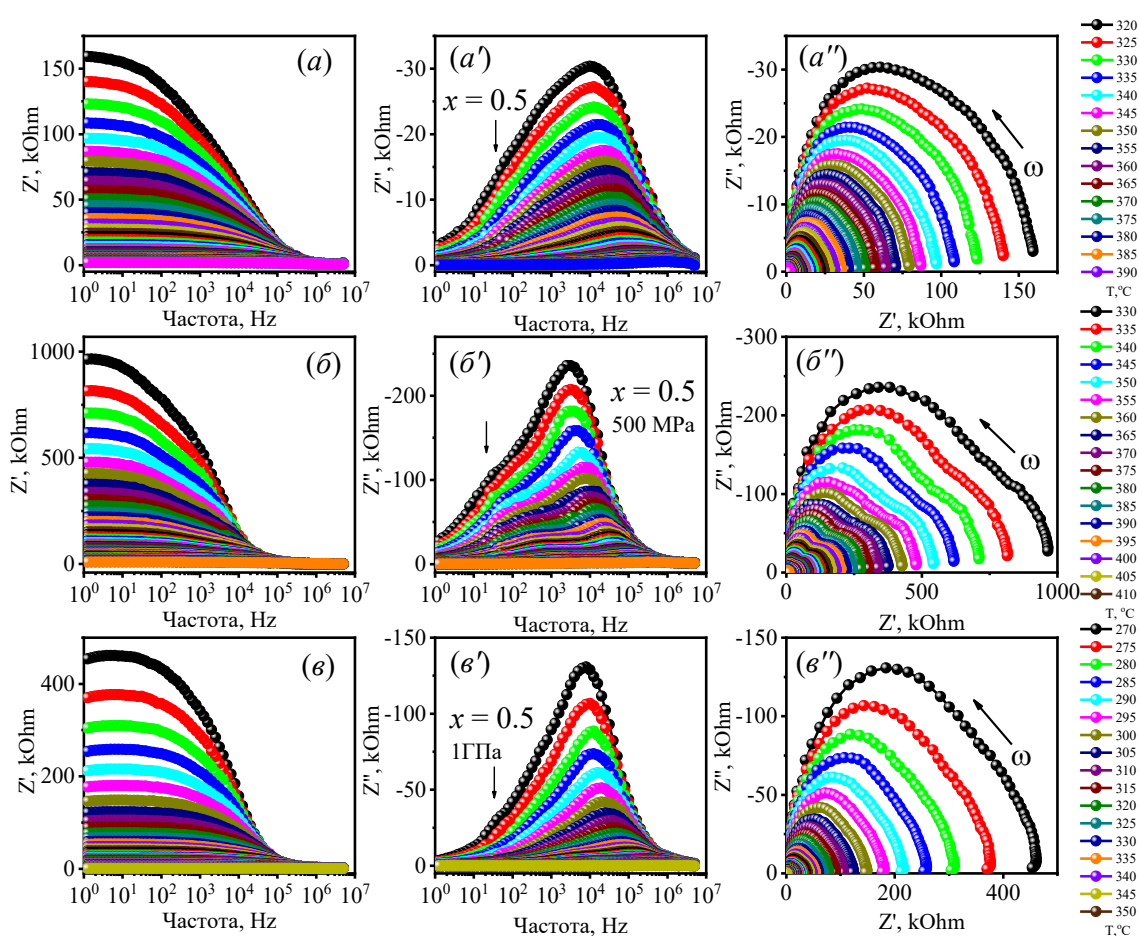


Рисунок 24 – Частотная зависимость реальной $Z'(\omega)$, мнимой $Z''(\omega)$ частей, а также диаграммы Найквиста спектров импеданса $0.5\text{SmFeO}_3-0.5\text{NaNbO}_3$ до (a , a' , a'') и после механоактивации 500 МПа (b , b' , b''), 1 ГПа (e , e' , e'')

Для состава с $x = 0.9$ спад $Z'(\omega)$ начинается с малых частот, а механоактивация расширяет диапазон частотно-независимой части. Пики зависимостей $Z''(\omega)$ соответствуют примерно 10^3 Гц. На $Z''(\omega)$ с правой стороны

примерно на частоте 1.5×10^4 Гц также заметны аномалии, соответствующие второй фазе (рисунок S2 (*a*, *б*, *в* и *a'*, *б'*, *в'*)). Диаграммы Найквиста асимметричны (рисунок S2 (*a''*, *б''*, *в''*)), Z' в реперной точке с ростом давления механоактивации уменьшается.

Характерным для зависимости $Z'(\omega)$ состава $x = 1.0$ является достаточно пологий спуск и слияние всех кривых в линию примерно на частоте 10^5 Гц (рисунок S3 (*a*, *б*, *в*) **Приложения 3**). Зависимости $Z''(\omega)$ обладают слабым релаксационным поведением с двумя максимумами. Первый максимум расположен в интервале 10^3 – 10^4 Гц, а второй – правее этого диапазона (рисунок S3 (*a'*, *б'*, *в'*) **Приложения 3**). Диаграммы Найквиста (рисунок S3 (*a''*, *б''*, *в''*) **Приложение 3**) демонстрируют недебаевское поведение релаксации, и на них выделяются три максимума, которые возможно обусловлены зернограничными эффектами сосуществующих сегнетоэлектрических и антисегнетоэлектрических фаз. Для этого состава также соблюдается тенденция уменьшения Z' с ростом давления механоактивации.

Для оценки вкладов электрических сопротивлений и емкостей как границ, так и объемной части зерен, были построены эквивалентные схемы, соответствующие образцам до и после наноструктурирования (рисунки 24 и 25) с использованием программного пакета EIS Spectrum Analyzer. Для сравнительного анализа была выбрана определенная температура, при которой графики были наиболее удачными. Вторым критерием выбора температуры являлось отсутствие при этой температуре фазовых переходов исходных компонент. Приведенные на рисунках 25 и 26 эквивалентные схемы представляют собой параллельно соединенные конденсаторы с электрическими емкостями границ C_{gb} и объемной части зерен C_g с суммарным электрическим сопротивлением последовательно соединенных сопротивлений границ R_{gb} и объемной части зерен R_g . Как видно из рисунков 24 (*a'*, *б'*, *в'*, *г'*, *д'*, *е'*) и 25 (*a'*, *б'*, *в'*, *г'*, *д'*, *е'*), сопротивление R_g уменьшается с ростом температуры по экспоненте,

емкости C_{gb} и C_g растут также по экспоненте. Увеличение C_{gb} и C_g обусловлено тепловым расширением как объема, так и границ кристаллитов.

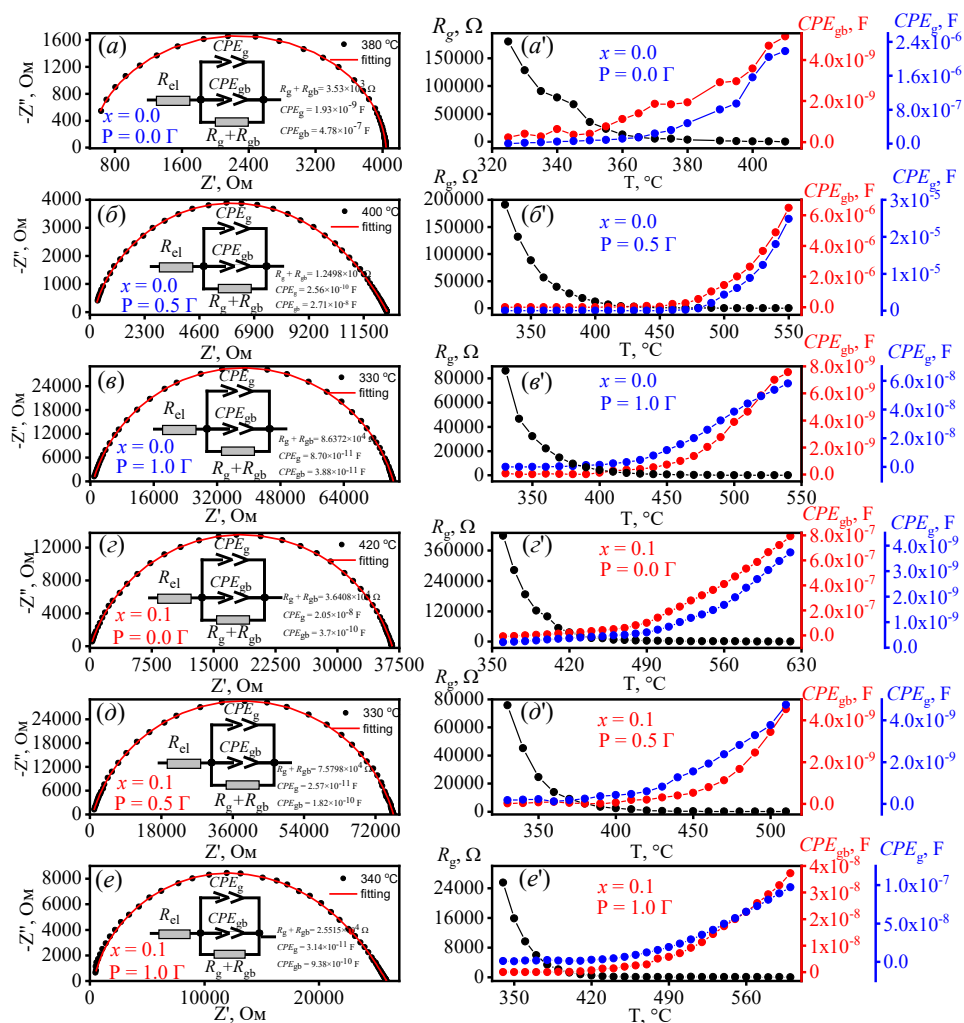


Рисунок 25 – Экспериментальные и теоретические кривые $Z''(Z')$ (а, б, в, з, д, е), а также температурная зависимость подгоночных параметров (а', б', в', з', д', е') составов $(1-x)\text{SmFeO}_3-x\text{NaNbO}_3$: (а, б, в, а', б', в') $x = 0$; (з, д, е, з', д', е') $x = 0.1$.

Давления механоактивации указаны на рисунках

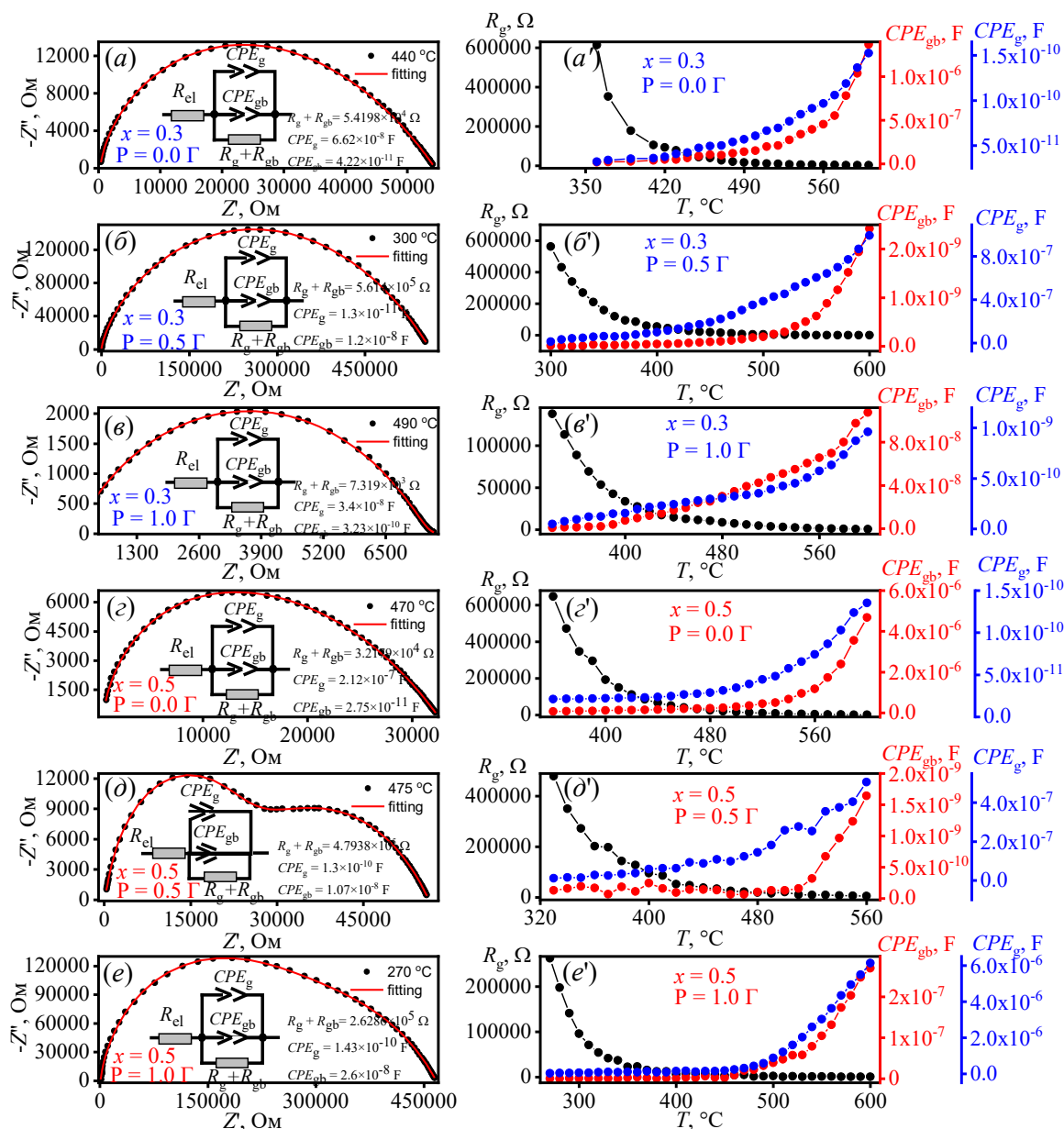


Рисунок 26 – Экспериментальные и теоретические кривые $Z''(Z')$ (а, б, в, г, д, е), а также температурная зависимость подгоночных параметров (а', б', в', г', д', е') составов $(1-x)\text{SmFeO}_3-x\text{NaNbO}_3$: (а, б, в, а', б', в') $x = 0.3$; (г, д, е, г', д', е') $x = 0.5$.

Давления механоактивации указаны на рисунках

На рисунке S4 **Приложения 3** приведены аналогичные экспериментальные и теоретические кривые $Z''(Z')$ (а', б', в', г', д', е'), а также температурная зависимость подгоночных параметров (а', б', в', г', д', е') составов с $x = 0.7$ и 0.9 . На рисунке S5 **Приложения 3** приведены экспериментальные и теоретические кривые $Z''(Z')$ (а, б, в), а также температурная зависимость подгоночных

параметров (a' , b' , c') NaNbO_3 . Характерным для эквивалентных схем концентраций $x = 0.9$ и 1.0 является последовательное включение попарно параллельно соединенных между собой элементов R_g с C_g и R_{gb} с C_{gb} .

Как видно из рисунков, для большинства составов характерны отрицательный температурный коэффициент сопротивления R_g и отрицательные температурные коэффициенты емкостей C_g и C_{gb} . Сравнение значений сопротивления R_g каждого состава в точке $T = 420$ °С, выбранной в качестве реперной, показывает, что R_g с ростом x и давления механоактивации у SFO ($x = 0.0$) растет, а у всех остальных составов R_g многократно уменьшается.

Так как релаксация импеданса исследуемых составов является термически активируемым процессом, на основе экспериментальных данных времени релаксации далее была рассчитана энергия активации с использованием уравнения Аррениуса:

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{E_a}{k_B T}\right) \quad (4)$$

где τ_0 – предэкспоненциальный множитель, E_a – энергия активации, k_B – постоянная Больцмана и T – абсолютная температура. Полученные результаты для концентраций $x = 0.0, 0.1, 0.3$ и 0.5 представлены на рисунке 27 ($a, б, в, г$), а для концентраций $x = 0.7, 0.9$ и 1.0 – на рисунке 28 ($a, б, в, г$). На всех графиках, приведенных на рисунках 27 и 28, наблюдаются изломы в окрестностях температур, отмеченных на графиках. Некоторые температуры (360, 480 и 520 °С), несмотря на механоактивацию, точно совпадают с литературными данными, соответствующими фазовым переходам в ниобате натрия. Красные кружочки соответствуют температурам магнитного фазового перехода T_N в SFO, зеленые – температурам фазовых переходов в ниобате натрия.

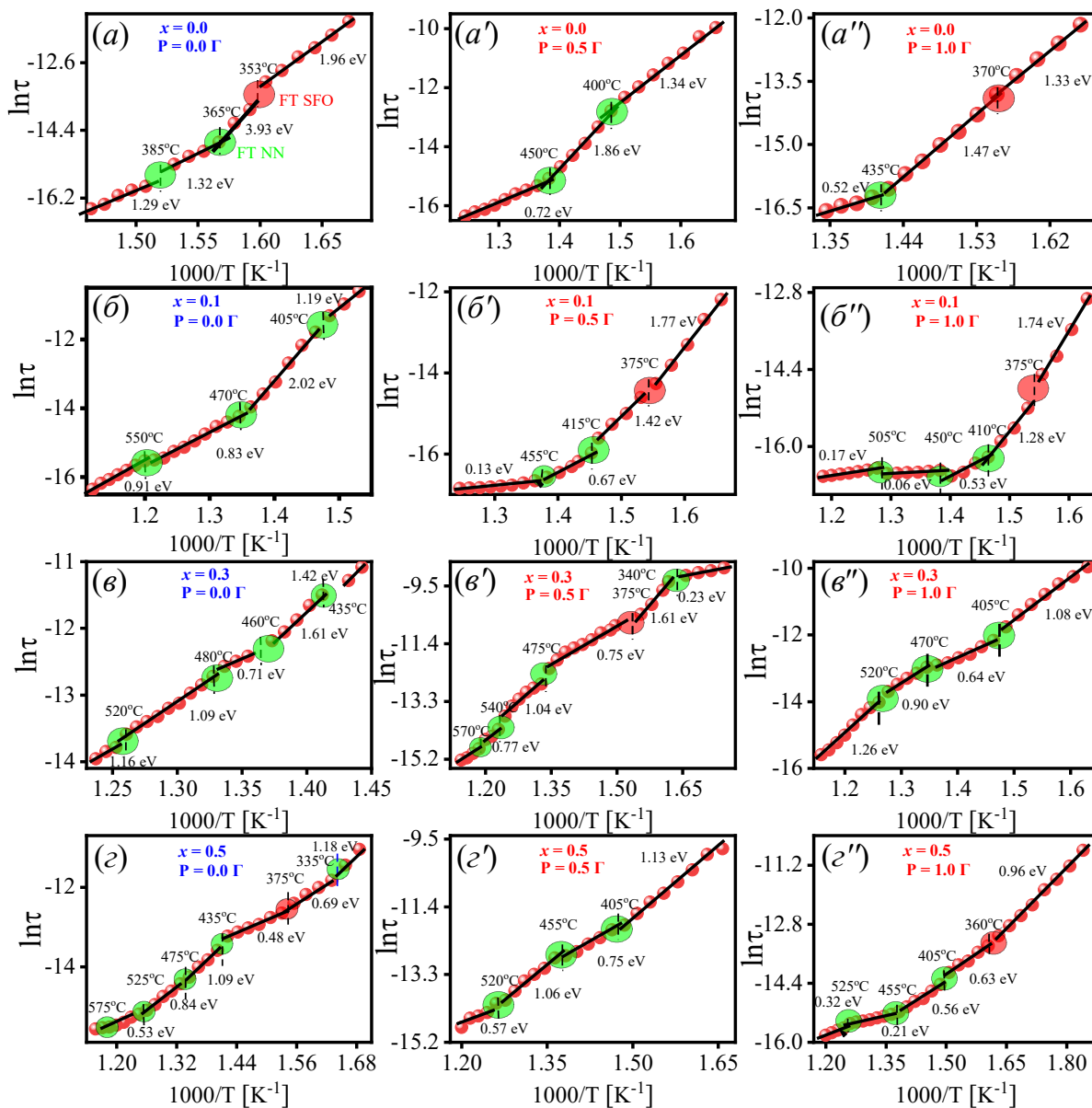


Рисунок 27 – Энергия активации композитов:

(a, a', a'') $x = 0.0$; (б, б', б'') $x = 0.1$; (в, в', в'') $x = 0.3$; (z, z', z'') $x = 0.5$

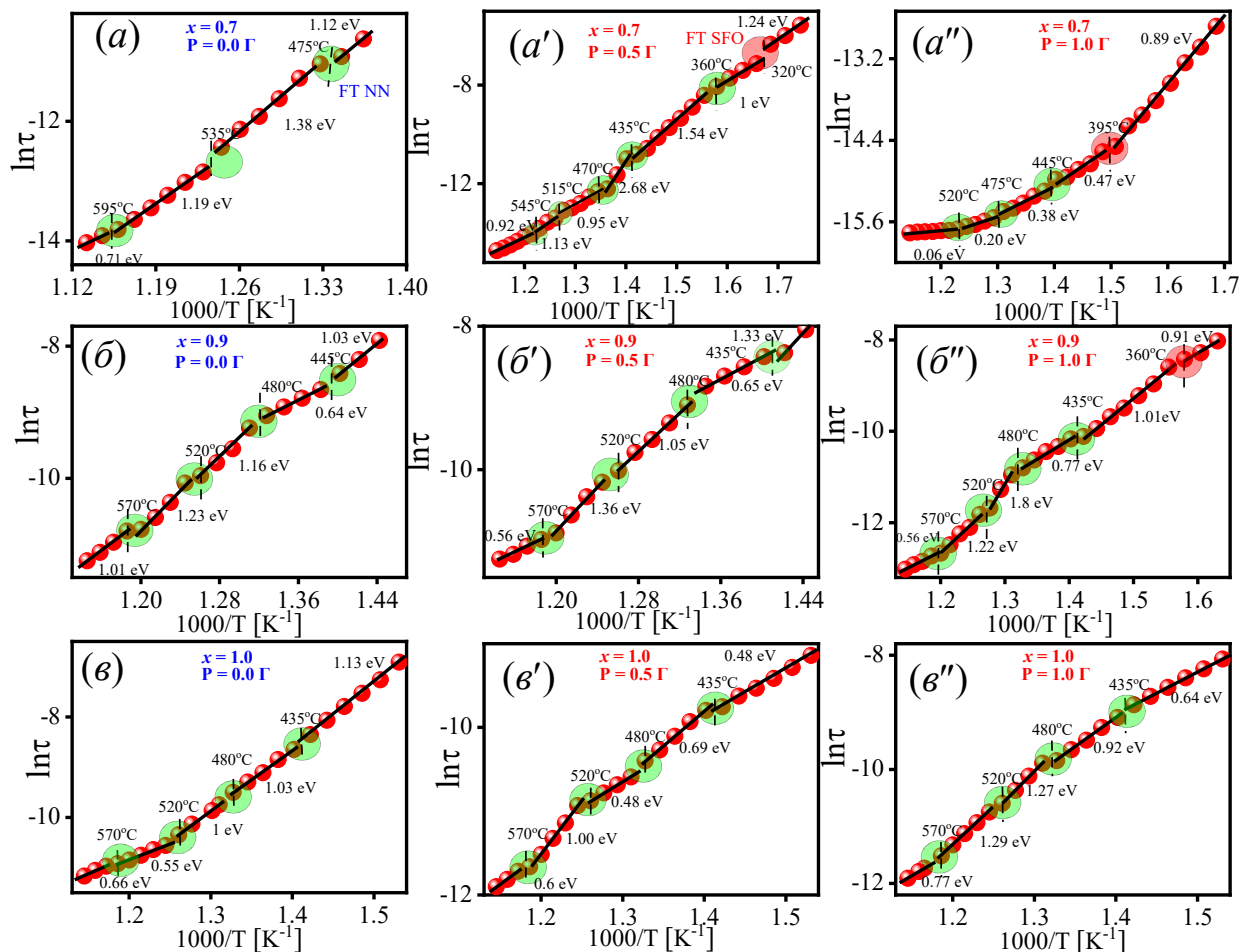


Рисунок 28 – Энергия активации композитов:

(*a*, *a'*, *a''*) $x = 0.7$; (*б*, *б'*, *б''*) $x = 0.9$; (*в*, *в'*, *в''*) $x = 1.0$.

Давления механоактивации указаны на рисунках

3.5 Магнитные свойства композитов $(1-x)\text{SmFeO}_3-x\text{NaNbO}_3$

Часто для описания магнитных свойств наноструктурированных материалов пользуются моделью случайной магнитной анизотропии, согласно которой ориентация магнитных моментов носит случайных характер [122]. В таких материалах формируется стохастическая (случайная) магнитная структура с неоднородным распределением намагниченности. В этом случае магнитный порядок сохраняется для длин $2R_L \gg 2R_C$, где $2R_L$ – размеры стохастических доменов, а $2R_C$ – размеры частиц, принимаемые равными

размерам областей когерентного рассеяния D . К таким структурам применим закон приближения намагниченности к насыщению [123–126]. Магнитные петли SmFeO_3 и соответствующих композитов приведены на рисунке 29(a), из которого видно, что петли гистерезиса не насыщаются в пределах экспериментальных значений магнитных полей [A1, A7]. Для корректного определения параметров петель мы воспользовались формулой, приведенной в [127]:

$$M = M_s \left(1 - \frac{1}{15} \frac{H_a^2}{H^{\frac{1}{2}}(H^{3/2} + H_R^{3/2})} \right) + \chi H \quad (5)$$

где M_s – намагниченность насыщения, H_a – поле локальной магнитной анизотропии, H_R – обменное поле и χH – высокополевым парамагнитный отклик [128–130]. Далее на рисунке 29(б) представлена аппроксимация закона приближения намагниченности к насыщению для каждого композита.

Так как многие брэгговские пики перекрываются, для оценки размеров областей когерентного рассеяния $D = 2R_C$ мы воспользовались общеизвестным уравнением Селякова-Шеррера применительно к плоскости отражения (110). Полученные значения $2R_C$ приведены в таблице 9. Коэффициент эффективной локальной анизотропии рассчитывался по формуле:

$$K_{\text{eff}} = H_a M_s / 2 \quad (6)$$

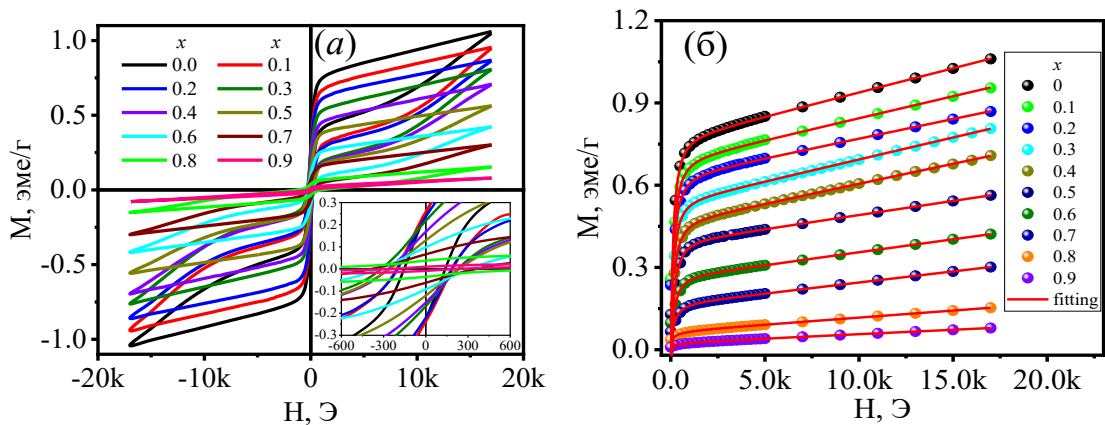


Рисунок 29 – Петли магнитного гистерезиса $(1-x)\text{SmFeO}_3-x\text{NaNbO}_3$ (a) и аппроксимация закона приближения намагниченности к насыщению (b)

Таблица 9 – Зависимость стохастических параметров $(1-x)\text{SmFeO}_3-x\text{NaNbO}_3$ от концентрации x

x	0	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9
H_c , Э	144	200	193	229	237	246	327	373	1124	233
$M_r \cdot 10^{-3}$, уме/г	239	249	228	217	168	124	95.5	64.7	37.0	9.2
$2R_c$, нм	201	174	175	162	177	173	173	144	94	166
H_a , Э	1000	1072	1147	1012	1162	1194	1216	1330	2173	4142
ρ , г·см ³	6.291	6.099	5.741	5.402	5.145	5.140	5.139	4.753	4.709	4.302
M_s , уме/г	0.763	0.684	0.627	0.534	0.460	0.389	0.262	0.165	0.066	0.025
H_R , Э	482	529	588	473	551	505	538	647	1715	3184
χ , 10^{-5} уме/г·Э)	1.76	1.60	1.43	1.60	1.45	1.02	0.94	0.81	0.51	0.32
A , 10^{-8} эрг/см	11.7	8.35	8.10	4.48	5.11	3.78	2.71	1.32	0.50	1.18
K_{eff} , эрг/см ³	2400	2236	2064	1460	1375	1194	819	522	338	223

Как видно из таблицы 9, минимальное значение D , равное 94 нм, имеет состав с $x = 0.8$.

Этот состав демонстрирует максимальное значение H_c , а размер наночастицы условно называется *вторым критическим размером* $D_{\text{crit}2}$ [131, 132]. При этой концентрации обменная энергия A имеет минимальное значение. Увеличение H_c при переходе к $D_{\text{crit}2}$ связано с изменением механизма перемангничивания, переходом от смещения границ доменов к когерентному вращению магнитного момента.

На рисунке 30 (*а, б, в, г, д, е*) приведены петли магнитного гистерезиса, соответствующие стартовым и наноструктурированным при двух давлениях составам. Как видно из рисунка, магнитное поле не насыщается, и для определения намагниченности насыщения M_s часто применяется экстраполяция степенной зависимости $M(H) \sim H^n$ в область бесконечных полей или в ноль по

оси H^n (рисунок 31 (а, б, в, г, д, е)). Значения M_s , полученные этим методом, и значения коэрцитивных полей H_c приведены в таблице 10.

Таблица 10 – Параметры петель гистерезиса композита $(1-x)\text{SmFeO}_3-x\text{NaNbO}_3$

P, ГПа	x = 0.0		x = 0.1		x = 0.3		x = 0.5		x = 0.7		x = 0.9	
	M_s , уме/г	H_c , Э	M_s , уме/г	H_c , Э	M_s , уме/г	H_c , Э	M_s , уме/г	H_c , Э	M_s , уме/г	H_c , Э	M_s , уме/г	H_c , Э
0.0	0.77	7687	0.69	7600	0.63	8900	0.47	6100	0.32	4200	0.148	2000
0.5	0.70	4375	0.65	4700	0.56	3770	0.39	4000	0.29	2500	0.143	1230
1.0	0.59	2270	0.60	3800	0.52	3000	0.36	1900	0.27	1670	0.138	370

Практически для всех составов характерно уменьшение параметров петель магнитного гистерезиса с увеличением давления механоактивации и концентрации x .

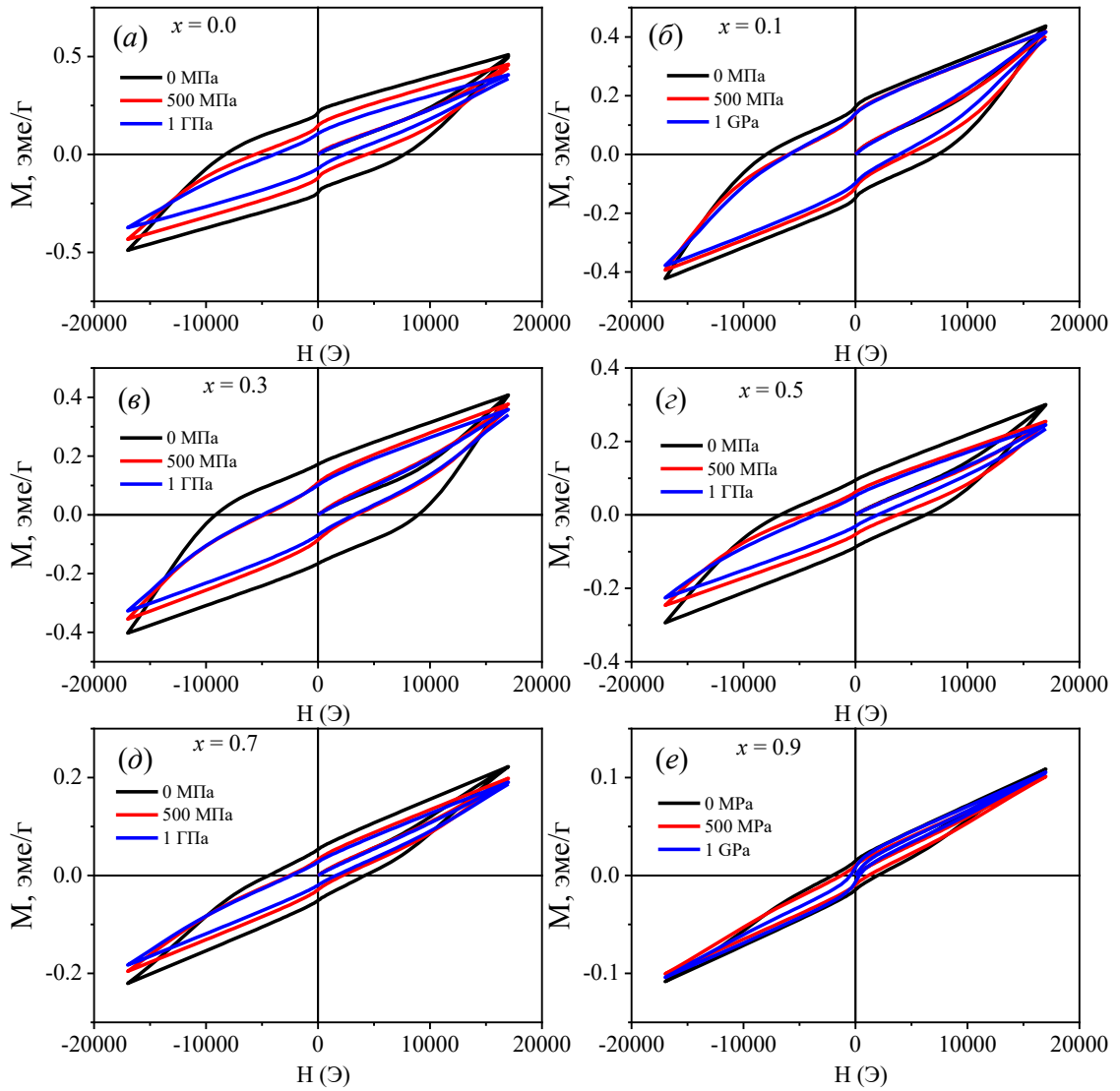


Рисунок 30 – Петли магнитного гистерезиса композита $(1-x)\text{SmFeO}_3-x\text{NaNbO}_3$ при различных давлениях механоактивации

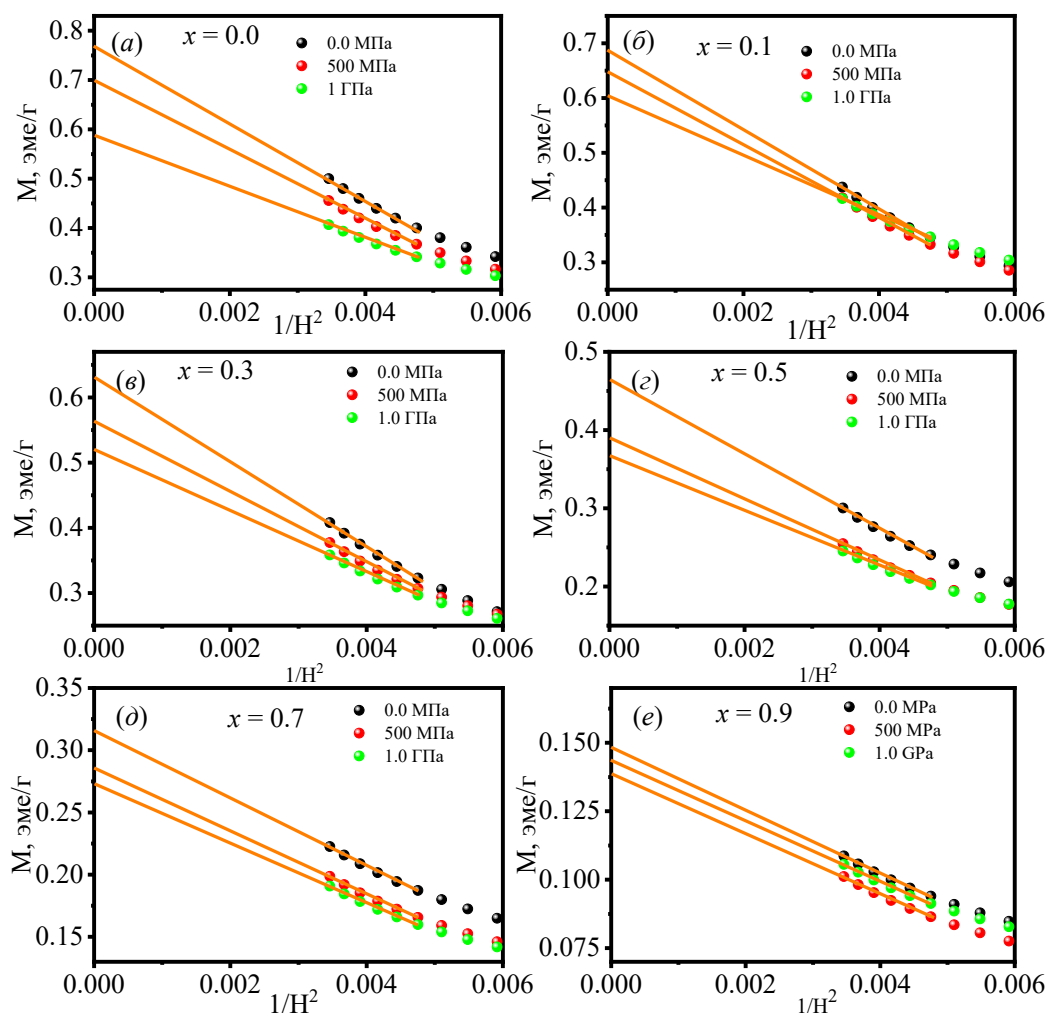


Рисунок 31 – Экстраполяция зависимости намагниченности от магнитного поля $M(H^{-2})$ композита $(1-x)\text{SmFeO}_3-x\text{NaNbO}_3$

На основании результатов изучения импедансной спектроскопии и магнитных измерений сформулировано **второе научное положение**, выносимое на защиту:

В концентрационной области $x = 0.3 - 0.7$ электрическая емкость объема кристаллитов наноструктурированных композитов $(1-x)\text{SmFeO}_3-x\text{NaNbO}_3$ больше электрической емкости границ кристаллитов и начало спада частотно-независимой области комплексного импеданса не зависит ни от размеров частиц, ни от концентрации ниобатной фазы. Средний размер кристаллитов композита $0.2\text{SmFeO}_3-0.8\text{NaNbO}_3$, равный 94 нм, представляет собой второй критический

размер, которому характерны минимальное значение обменной энергии и максимальное значение коэрцитивного поля.

3.6 Выводы 3 главы

1. С ростом концентрации NaNbO_3 параметры элементарных ячеек фаз макроскопического композита $(1-x)\text{SmFeO}_3-x\text{NaNbO}_3$ изменяются немонотонно с локальными экстремумами в точке $x = 0.7$, а плотность композита уменьшается монотонно.
2. При концентрации $x = 0.7$ углы наклона θ и поворота φ кислородного октаэдра SmO_6 ортоферрита SmFeO_3 имеют максимальные, а длины связей Sm-O_1 , Sm-O_2 , Sm-O_3 , Sm-O_4 и Sm-O_5 додекаэдра SmO_8 минимальные значения.
3. В концентрационной точке $x = 0.7$ или правее этой точки параметры элементарных ячеек фаз композита в зависимости от давления наноструктурирования достигают максимумов (минимумов) или им характерен резкий рост (спад).
4. С ростом x плотность дислокаций монотонно растет только у антиферромагнитной фазы SFO, а для NaNbO_3 характерно ее немонотонное уменьшение.
5. Наноструктурирование композитов при давлениях 0.5 и 1.0 ГПа приводит к росту плотности дислокаций SFO, а для NaNbO_3 при этих же давлениях плотность дислокаций уменьшается, уменьшаются и величины микродеформаций ζ .
6. При температурах 200 и 309 °C наблюдаются аномалии $\varepsilon'(T)$, обусловленные спин-ориентационными переходами T_{SR1} и T_{SR2} соответственно.
7. Скачок $\varepsilon'(T)$, наблюдаемый левее температуры $T = -100$ °C, обусловлен откликом дипольных моментов на скачок магнитного момента и спинового переключения T_{SSW} .

8. Излом на зависимости $\varepsilon'(T)$ в окрестности температуры $T = -20$ °С соответствует фазовому переходу «порядок – беспорядок» NaNbO_3 .
9. Релаксороподобная аномалия, наблюдаемая при $T = 25$ °С на зависимости $\varepsilon''(T)$ композита, обусловлена антипараллельным упорядочиванием магнитных моментов Sm^{3+} и Fe^{3+} . Пик, наблюдаемый при температуре ~ 292 °С, соответствует температуре T_{SR2} композита.
10. Подбирая давления наноструктурирования, можно управлять началом спада и слияния в линию частотно-независимой реальной составляющей $Z'(\omega)$ и пиковой частотой мнимой составляющей $Z''(\omega)$ комплексного сопротивления Z^* композитов $(1-x)\text{SmFeO}_3-x\text{NaNbO}_3$.
11. Сопротивление объемной части кристаллитов композитов R_g (и границ кристаллитов R_{gb}) с ростом температуры уменьшаются по экспоненте.
12. В зависимости от концентрации и давления наноструктурирования емкости границ C_{gb} и объемной части кристаллитов C_g растут с температурой по \exp , а в некоторых температурных интервалах имеют линейный характер роста.
13. Обнаружено, что минимальное значение D , равное 94 нм, имеет композит $0.2\text{SmFeO}_3-0.8\text{NaNbO}_3$, для которого также характерны минимальное значение обменной энергии A и максимальное значение коэрцитивного поля H_c .
14. Для всех составов $(1-x)\text{SmFeO}_3-x\text{NaNbO}_3$ характерно уменьшение параметров петель магнитного гистерезиса с увеличением концентрации x и давления механоактивации.

Глава 4. Динамические свойства кристаллической решетки композитов (1-x)SmFeO₃-xNaNbO₃

4.1 Оптические спектры поглощения композита (1-x)SmFeO₃-xNaNbO₃

Ширина запрещенной зоны E_g твердых тел относится к фундаментальным структурно-чувствительным параметрам. Однако E_g может изменяться в зависимости от структурного совершенства и размеров частиц. Поэтому представляло интерес изучение влияния концентрации NaNbO₃ и структурных дефектов, генерируемых в процессе наноструктурирования, на E_g композитов (1-x)SmFeO₃-xNaNbO₃ [A2, A11]. По диффузным отражениям $R(\lambda)$ были получены спектры поглощения. Для их анализа использовалась функция Кубелки–Мунка, которая пропорциональна отношению коэффициента поглощения α и коэффициента рассеяния s бесконечно толстого непрозрачного образца [133]:

$$F(R) = (1 - R)^2/2R = \alpha/s \quad (7)$$

Для оценки ширины запрещенной зоны использовалось уравнение, предложенное Гауцем, Дэвисом и Моттом [134-136]:

$$(h\nu \alpha)^{1/n} = A(h\nu - E_g) \quad (8)$$

где h — постоянная Планка, ν — частота, A — коэффициент пропорциональности, $n = 1/2$ для разрешенных прямых переходов и $n = 2$ для разрешенных непрямых переходов. Графики зависимости $(E \cdot F(R_\infty))^2$ от $h\nu$ с использованием функции Кубелки–Мунка $(h\nu \cdot F(R_\infty))^2$ составов представлены на рисунке 32. Большая часть изучаемых образцов представляет собой композиты, поэтому на графиках $(E \cdot F(R_\infty))^2$ видны дополнительные прямолинейные участки, соответствующие второй компоненте. Наличие второй компоненты и приложенные давления приводят к существенному изменению E_g каждой компоненты в составе композита. Сравнительный анализ E_g показывает, что ширина запрещенной зоны индивидуального SmFeO₃ слабо зависит от давления

механоактивации и имеет разброс в интервале 2.16-2.17 эВ. С ростом концентрации второй компоненты композита E_g SmFeO_3 увеличивается до 2.55–2.57 эВ, а с увеличением давления механоактивации композита E_g достигает 3.05 эВ.

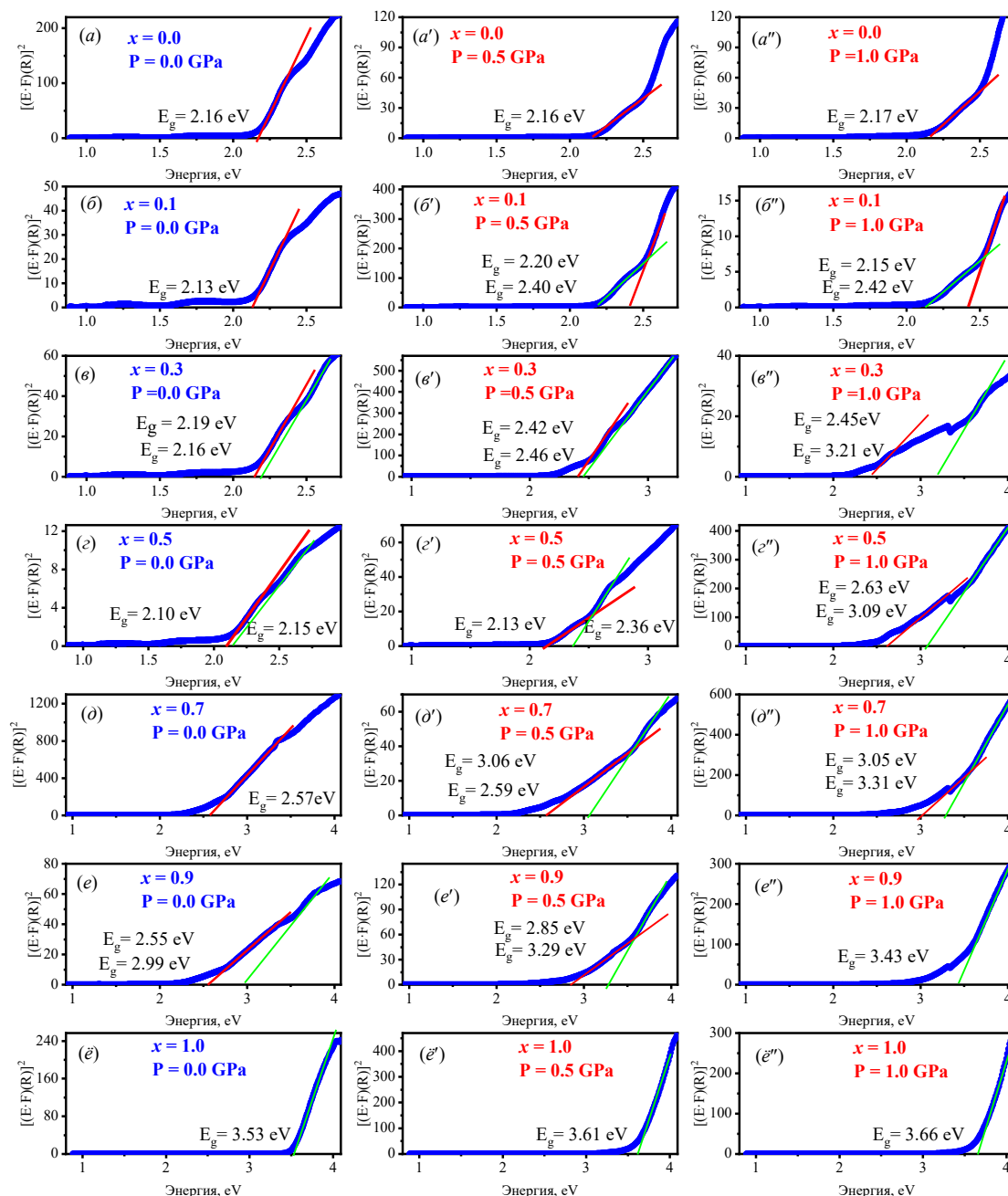


Рисунок 32 – Зависимость функции $(E \cdot F(R_\infty))^2$ от энергии E исходных (а, б, в, г, д, е, ё) и механически активированных (а', б', в', г', д', е', ё') и (а'', б'', в'', г'', д'', е'', ё'') образцов $(1-x)\text{SmFeO}_3-x\text{NaNbO}_3$

Начиная с концентрации $x = 0.3$ ширина запрещенной зоны NaNbO_3 макроскопического композита растет. С ростом давления наноструктурирования E_g NaNbO_3 также растет, что хорошо видно из рисунков 32 ($a'' - \epsilon''$). Причиной изменения ширины запрещенной зоны компонентов композита являются малость размеров их кристаллитов и дефектность структуры.

4.2 Инфракрасные колебательные спектры композитов

$(1-x)\text{SmFeO}_3-x\text{NaNbO}_3$

Известно, что дефекты, присутствующие в кристаллической решетке, меняют колебательный спектр кристаллов. Так как наноструктурирование методом «сверху – вниз» создает структурные дефекты, представляло интерес влияние таких дефектов на колебательный спектр композита. Далее рассмотрим экспериментальные результаты по изучению инфракрасных колебательных спектров средней области ($4000 - 400\text{см}^{-1}$) каждой из фаз и композита $0.5\text{SmFeO}_3-0.5\text{NaNbO}_3$. Как известно, колебательными инфракрасными спектрами обладают только те молекулы, у которых при колебании происходит изменение их электрического дипольного момента. Предполагая, что ионы в кристаллической решетке совершают гармонические колебания, можно записать формулу для частоты колебаний ионов в следующем виде:

$$\nu = (1/2\pi)\sqrt{k/\mu}, \text{ с}^{-1} \quad (9)$$

или для волнового числа

$$\nu = (1/2\pi c)\sqrt{k/\mu}, \text{ см}^{-1} \quad (10)$$

где k – коэффициент жесткости, μ – приведенная масса.

На рисунке 33 ($a, б$) приведены части колебательных спектров макро- и микроскопического образцов SmFeO_3 и их аппроксимация. Пики с $\nu = 498 \text{ см}^{-1}$ и 499 см^{-1} соответствуют изгибным колебаниям $\text{O} - \text{Fe} - \text{O}$ кислородного октаэдра FeO_6 , пики 540 и 543 см^{-1} обусловлены связями $\text{Sm} - \text{O}$ додекаэдра SmO_8 . Пики

574 и 582 cm^{-1} обусловлены валентными колебаниями связей Fe–O. Как видно из рисунков, после наноструктурирования пики сдвигаются влево.

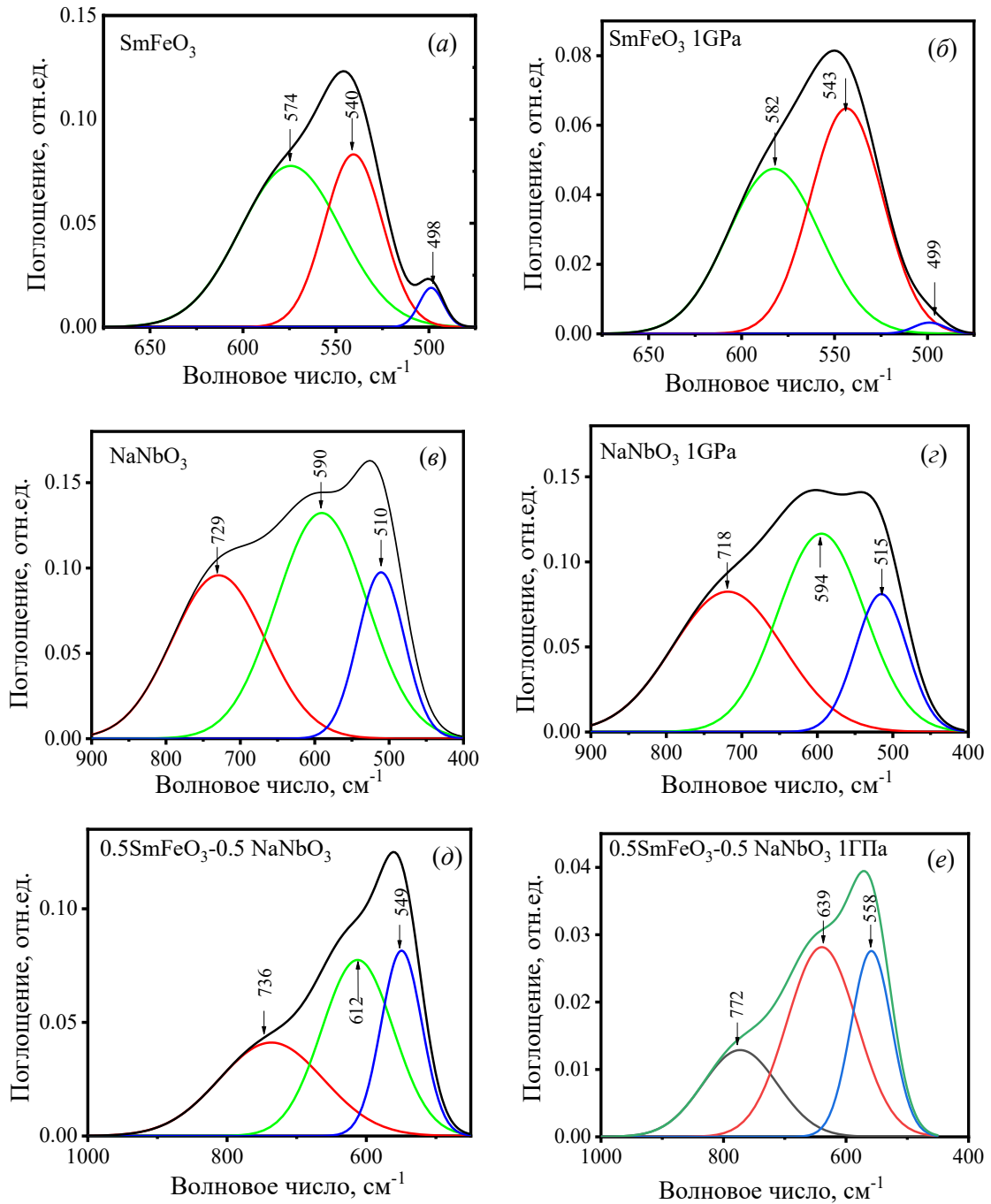


Рисунок 33 – ИК спектры SmFeO₃ до (а) и после наноструктурирования (б), NaNbO₃ до (в) и после наноструктурирования (г), композита 0.5SmFeO₃-0.5NaNbO₃ до (д) и после наноструктурирования (е)

Рисунки 33 (в, г) соответствуют аппроксимациям колебательных спектров макро- и микроскопического NaNbO_3 . Спектры имеют более широкие полосы поглощения, что может быть обусловлено присутствием в нем при комнатной температуре СЭ и АСЭ фаз. Полосы поглощения с волновыми числами 510 и 515 см^{-1} скорее всего обусловлены деформационными колебаниями длин связей октаэдра NbO_6 . Пики 590 и 594 см^{-1} соответствуют валентным колебаниям O-Nb-O кислородного октаэдра NbO_6 . Пики при 718 и 729 см^{-1} обусловлены связями Nb-O тетрадекаэдра NbO_9 .

Аппроксимации колебательных спектров $0.5\text{SmFeO}_3\text{-}0.5\text{NaNbO}_3$, приведенные на рисунке 33 (д, е), представляют суперпозиции спектров каждой из фаз композита. Общим для всех спектров наноструктурированных составов является сдвиг пиков полос поглощения в область бóльших волновых чисел, что объясняется изменением динамических свойств кристаллической решетки после обогащения ее структурными дефектами в процессе наноструктурирования с помощью наковален Бриджмена.

4.3 Полные среднеквадратичные смещения ионов SmFeO_3 и NaNbO_3

Так как наноструктурирование материалов методом «сверху-вниз» сопровождается генерированием структурных дефектов (точечных дефектов и дислокаций) и смещением атомов из положения равновесия, то представляло интерес изучение таких смещений методом рентгеновской дифракции. Атомы, прилегающие к структурным дефектам, должны рассеивать рентгеновские лучи так, как рассеивают их атомы, смещенные тепловым движением из положений равновесия. Температурный множитель интенсивности рассеяния лучей этими участками должен иметь уменьшенное значение, отвечающее каким-то увеличенным (по сравнению с остальной решеткой) значениям множителя величины M , т. е. увеличенным значениям среднего квадратичного смещения атомов \bar{U}^2 . Ослабление брэгговских пиков, вызванное тепловым движением атомов, характеризуется уравнением

$$I_T/I = e^{-2M}, \quad (11)$$

где I – интенсивность рассеяния в случае недеформированной решетки, экспоненциальная величина e^{-2M} – фактор Дебая–Валлера.

$$M = 8\pi^2 \bar{U}^2 (\sin\theta/\lambda)^2/3 \quad (12)$$

Среднеквадратичное смещение можно определить по формуле

$$\bar{U}^2 = (3a^2/4\pi^2(h^2+k^2+l^2)) \ln[I_{\text{старт}}/I_{\text{деф}}] \quad (13)$$

Вычисленные значения \bar{U}^2 для направлений вдоль линейных параметров a , b и c решетки SmFeO_3 и NaNbO_3 , наноструктурированных при давлении 1 ГПа, приведены в таблице 11.

Таблица 11 – Среднеквадратичные смещения SmFeO_3 и NaNbO_3

SmFeO₃			
$\bar{U}^2, \text{Å}^2$	\bar{U}^2_a	\bar{U}^2_b	\bar{U}^2_c
		$2 \cdot 10^{-3}$	$2.18 \cdot 10^{-3}$
NaNbO₃			
$\bar{U}^2, \text{Å}^2$	\bar{U}^2_a	\bar{U}^2_b	\bar{U}^2_c
	$9.3 \cdot 10^{-3}$	$1.3 \cdot 10^{-2}$	$9.2 \cdot 10^{-3}$

Как видно из таблицы 11, значения среднеквадратичных смещений SmFeO_3 вдоль направления оси c в два раза отличаются от остальных направлений, что говорит об анизотропии. В то же время, \bar{U}^2 NaNbO_3 вдоль главных кристаллографических осей a и c мало различаются, а вдоль оси b незначительно превышает их [A4]. Отметим также, что среднеквадратичные смещения \bar{U}^2 NaNbO_3 больше \bar{U}^2 SmFeO_3 .

4.4 Теплоемкость композитов $(1-x)\text{SmFeO}_3-x\text{NaNbO}_3$

Как известно, упругим колебаниям кристаллической решетки отвечают строго определенные квантованные значения волновых чисел. Однако, как было показано выше, в сложных и подвергнутых внешнему воздействию составах

наблюдаются отклонения от этого правила. Поэтому представляло интерес изучение теплоемкости как фаз, так и нескольких составов нашего композита. Результаты исследования теплоемкости C_p мультиферроик-композита $(1-x)\text{SmFeO}_3-x\text{NaNbO}_3$ в температурном диапазоне $-120 - 530$ °C показаны на рисунке 34 [A3]. Температуры перехода, определенные по λ -аномалиям, характерным для фазовых переходов для различных концентраций, показывают, что добавление сегнетоэлектрического NaNbO_3 к мультиферроидному SmFeO_3 приводит к сдвигам антиферромагнитного фазового перехода T_N SmFeO_3 и антисегнетоэлектрического перехода T_C для NaNbO_3 в низкотемпературную область (рисунок 34).

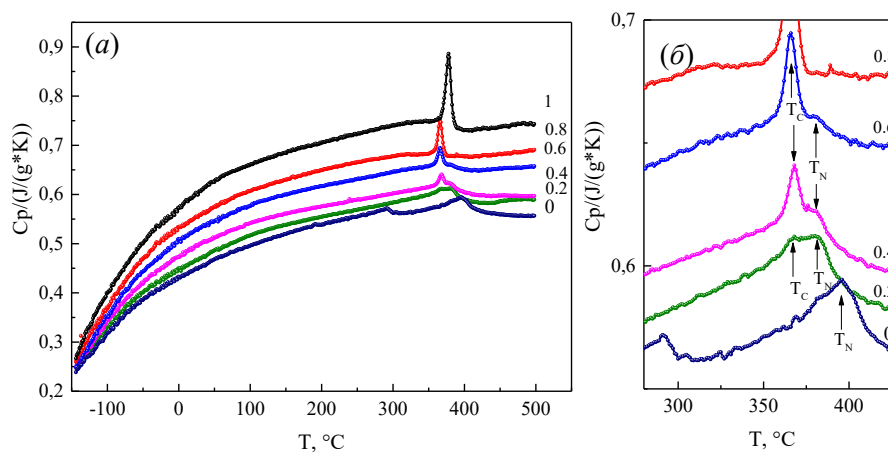


Рисунок 34 – Температурная зависимость теплоемкости C_p композитов $(1-x)\text{SmFeO}_3-x\text{NaNbO}_3$ (a) и выделенный участок (б)

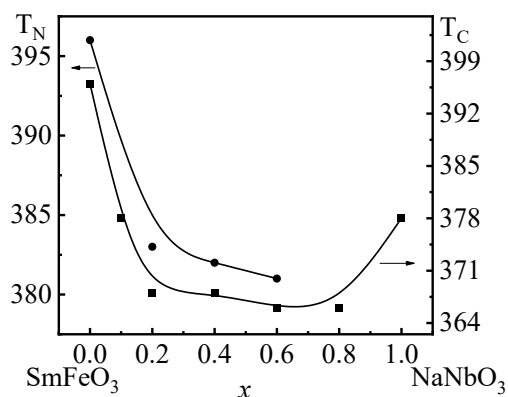


Рисунок 35 – Концентрационная зависимость температур Нееля и Кюри композита $(1-x)\text{SmFeO}_3-x\text{NaNbO}_3$

На рисунке 35 показана фазовая диаграмма зависимости температуры T_N и T_C от концентрации x композита $(1-x)\text{SmFeO}_3-x\text{NaNbO}_3$.

В промежуточных составах ($0.2 \leq x \leq 0.6$) можно идентифицировать признаки обоих фазовых переходов, хотя один из них кажется менее выраженным из-за сосуществования фаз и межфазных эффектов в композите. Это может быть связано с сосуществованием как SmFeO_3 , так и NaNbO_3 фаз, что подтверждается данными рентгеновской дифракции тех же образцов. Следует также отметить, что добавление антисегнетоэлектрического ниобата натрия к мультиферроику феррита самария приводит к увеличению C_p в широком диапазоне температур (рисунок 34). С ростом концентрации NaNbO_3 , как видно из таблицы 8, плотность концентраций дислокаций SmFeO_3 увеличивается, а ниобатной фазы уменьшается. В то же время размеры областей когерентного рассеяния D , вычисленные из рентгендифрактометрических данных, имеют нанометровый масштаб и меньше размеров D стартовых фаз. Следовательно, изменяется фонный спектр кристаллических решеток фаз.

На основании результатов, полученных выше, сформулировано *третье научное положение*, выносимое на защиту:

Установлено, что для каждой компоненты композитов $(1-x)\text{SmFeO}_3-x\text{NaNbO}_3$, наноструктурированных методом «сверху-вниз», характерно увеличение ширины запрещенной зоны вследствие изменения положения краев валентной полосы и полосы проводимости, а также рост волновых чисел, соответствующих колебательным модам.

4.5 Выводы 4 главы

1. Ширина запрещенной зоны E_g SmFeO_3 слабо зависит от давления наноструктурирования.
2. С увеличением концентрации x E_g SmFeO_3 увеличивается от 2.16 эВ до 2.57 эВ. Наноструктурирование композита при давлении 1 ГПа приводит к росту ширины запрещенной зоны SmFeO_3 – компоненты до 3.05 эВ.
3. Ширина запрещенной зоны NaNbO_3 равна 3.55 эВ, а при уменьшении его концентрации в композите до 0.3 E_g уменьшается до 2.15 эВ. При наноструктурировании под давлением 1 ГПа E_g становится равным 3.66 эВ, а в составе композита с уменьшением концентрации до $x = 0.1 E_g$ также уменьшается коррелированно.
4. Пики валентных колебаний SmFeO_3 после механической активации сдвигаются в область бóльших частот. Мода колебаний, обусловленная связями Nb–O тетраэдра наноструктурированного NaNbO_3 , смещается в область меньших частот, а остальные моды – в область больших частот.
5. По калориметрическим измерениям обнаружена концентрационная зависимость температур Нееля и Кюри.

Заключение

1. В диссертационной работе на основе анализа литературы показана возможность управления физическими свойствами композитов как на основе ортоферрита самария SmFeO_3 , так и антисегнетоэлектрика NaNbO_3 изменением концентрации фаз.
2. В диссертационной работе впервые методом механической активации предварительно синтезированных порошков получены нанометрового масштаба композиты $(1-x)\text{SmFeO}_3-x\text{NaNbO}_3$.
3. С помощью рентгеновской спектроскопии изучена локальная атомная структура композитов $(1-x)\text{SmFeO}_3-x\text{NaNbO}_3$.
4. Методами диэлектрической и импедансной спектроскопии изучены соответствующие спектры в широком (от азотных температур до $600\text{ }^\circ\text{C}$) диапазоне температур, и показана зависимость этих свойств как от концентрации, так и от давления механоактивации (наноструктурирования) композитов.
5. Показано, что температуры, соответствующие спиновой реориентации T_{SR} и компенсации T_{comp} зависят как от концентраций компонентов, так и от размеров частиц композитов $(1-x)\text{SmFeO}_3-x\text{NaNbO}_3$.
6. Показано, что в концентрационной точке $x = 0.7$ структурные параметры кристаллических решеток фаз композита $0.3\text{SmFeO}_3-0.7\text{NaNbO}_3$ имеют локальные экстремумы, а углы наклона θ и поворота φ кислородных октаэдров SmFeO_3 имеют максимальные значения.
7. Обнаружено, что размеры областей когерентного рассеяния $D_{0.0}$ макроскопического SmFeO_3 уменьшаются с ростом x , а микродеформации $\zeta_{0.0}$ растут при этом незначительно. У NaNbO_3 параметр $\zeta_{0.0}$ менее зависим от x , чем $D_{0.0}$. У наноструктурированных составов $D_{0.5}$ SmFeO_3 и NaNbO_3 более зависимы от x , чем $D_{1.0}$.

8. С ростом концентрации x и давления наноструктурирования плотность дислокаций SmFeO_3 -компоненты растёт, а у NaNbO_3 -компоненты уменьшается.
9. Подбирая давления наноструктурирования, можно управлять частотным интервалом частотно-независимой реальной составляющей $Z'(\omega)$ и пиковой частотой мнимой составляющей $Z''(\omega)$ комплексного сопротивления Z^* композитов $(1-x)\text{SmFeO}_3-x\text{NaNbO}_3$.
10. Впервые обнаружено, что минимальное значение D , равное 94 нм, имеет композит $0.2\text{SmFeO}_3-0.8\text{NaNbO}_3$, для которого также характерны минимальное значение обменной энергии A и максимальное значение коэрцитивного поля H_c .
11. Для индивидуального SmFeO_3 наблюдается слабая зависимость ширины запрещенной зоны E_g от давления наноструктурирования, а в составе композита SmFeO_3 имеет E_g , равную 3.05 эВ. При наноструктурировании под давлением 1 ГПа E_g становится равным 3.66 эВ.
12. У NaNbO_3 с уменьшением его концентрации в композите до $x = 0.3$ ширина запрещенной зоны уменьшается от 3.55 эВ до 2.15 эВ.
13. Пики, соответствующие полосам поглощения ИК спектров компонентов наноструктурированных композитов $(1-x)\text{SmFeO}_3-x\text{NaNbO}_3$, смещаются в область больших волновых чисел по сравнению с пиками поглощения компонентов макроскопических композитов.

Список принятых сокращений и обозначений

$RFeO_3$ – редкоземельные ортоферриты

АСМ – антиферромагнетики

СЭ – сегнетоэлектрики

АСЭ – антисегнетоэлектрики

T_c – температура Кюри

T_N – температура Нееля

T_{c-w} – температура Кюри-Вейсса

T_{comp} – температура компенсации

T_m – температура максимума диэлектрической проницаемости

SFO – феррит самария ($SmFeO_3$)

NN – ниобат натрия ($NaNbO_3$)

ε – диэлектрическая проницаемость

E – напряженность электрического поля

P_s – спонтанная электрическая поляризованность

H – напряженность магнитного поля

H_c – коэрцитивное магнитное поле

M_r – остаточная намагниченность

M_s – намагниченность насыщения

D – размеры областей когерентного рассеяния

$\Delta d/d$ – величина микродеформаций

T_{SR} – температура спин–переориентационного перехода

T_{SSW} – температура спинового переключения

Список литературы

1. Schmid, H. Multi-ferroic magnetoelectrics / H. Schmid // *Ferroelectrics*. -1994.- V.162.- P. 317.
2. Звездин, А.К. Фазовые переходы и гигантский магнитоэлектрический эффект в мультиферроиках / А.К.Звездин, А.П. Пятаков // *УСПЕХИ ФИЗИЧЕСКИХ НАУК*. - 2004. - Т. 174.- С. 465-470.
3. Уайт, Р. Обзор последних работ по магнитным и спектроскопическим свойствам редкоземельных ортоферритов/ Р. Уайт// *УСПЕХИ ФИЗИЧЕСКИХ НАУК*. - 1971. - Т. 103. - 4 – С.593-607.
4. Смоленский, Г.А. Физика сегнетоэлектрических явлений / Г.А. Смоленский. - Л.: Наука, 1985. - С. 396.
5. Megaw, H. D. The seven phases of sodium niobate/ Helen D. Megaw// *Ferroelectrics* 1974. - V. 7. - P. 87-89. <http://dx.doi.org/10.1080/00150197408237956>
6. Kumar, A. Crystallographic and magnetic properties of nanocrystalline perovskite structure SmFeO_3 orthoferrite /A. Kumar, J. Shen, H. Zhao, Q. Zhengjian, Q. Li // *Journal of Crystal Growth*. - 2018. doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2018.03.001
7. Ramu, N. Tailoring the magnetic and magnetoelectric properties of rare earth orthoferrites for room temperature Applications/ N. Ramu, R. Muralidharan, K. Meera, Y. H. Jeong // *RSC Advances*. - 2016. - 22 July. DOI: 10.1039/C6RA15850A
8. Wang, Y.P. Electrical and magnetic properties of single-phased and highly resistive ferroelectromagnet BiFeO_3 ceramic /Y.P. Wang, G.L. Yuan, X.Y. Chen, J.M. Liu, Z.G. Liu // *Journal of Physics D: Applied Physics*. – 2006. - Vol. 39. - P. 2019.
9. Khomskii, D.I. Multiferroics: Different ways to combine magnetism and ferroelectricity / D.I. Khomskii // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2006. - Vol. 306. - P. 1.
10. King, G. Cation ordering in perovskites / G. King, P.M. Woodward // *Journal of Materials Chemistry*. – 2010. - Vol. 20. - P. 5785-5796.
11. Zhou, Z. Hydrothermal synthesis and magnetic properties of multiferroic rare-earth orthoferrites / Z. Zhou, L. Guo, H. Yang, Q. Liu, F. Ye // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2014. - Vol. 583. - P. 21-31.
12. White, R.L. Review of Recent Work on the Magnetic and Spectroscopic Properties of the Rare-Earth Orthoferrites /R.L. White // *Journal of Applied Physics*. – 1969. - Vol. 40. - P. 1061.

13. Cao, S.X. Temperature induced Spin Switching in SmFeO₃ Single Crystal / S.X. Cao, H. Zhao, B. Kang, J. Zhang, W. Ren // *Scientific Reports*. – 2014.-5 August. - Vol. 4. - P. 5960.
14. Bombik, A. Spontaneous magnetostriction and thermal expansibility of TmFeO₃ and LuFeO₃ rare earth orthoferrites / A. Bombik, H.B. Bohm, J. Kusz, A.W. Pacyna // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2001. - Vol. 234. - P. 443–453.
15. Belov, K.P. Features of the Temperature Dependence of the Magnetization of Thulium Orthoferrite / K.P. Belov, A.M. Kadomtseva, T.M. Ledneva, T.L. Ovchinnikova, V.A. Timoreeva // *JETP Letters*. – 1965. - Vol. 2. - P. 161.
16. Bozorth, R.M. Magnetization in Single Crystals of Some Rare-Earth Orthoferrites / R.M. Bozorth, V. Kramer, J.P. Remeika // *Physical Review Letters*. – 1958. - Vol. 1. - P. 3.
17. Cao, S.X. Temperature induced Spin Switching in SmFeO₃ Single Crystal / S.X. Cao, H. Zhao, B. Kang, J. Zhang, W. Ren // *Scientific Reports*. – 2014. - 5. - Vol. 4. - P. 5960.
18. Khan, A.A. Effect of AFM and FM exchange interaction on magnetic anisotropy properties of single domain SmFeO₃ at nanoscale / A.A. Khan, A. Ahlawat, P. Deshmukh, R.K. Sharmac, V. Srihari, R. Singh, R. Vaishf, A.K. Karnal, S. Satapathy // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2020. - Vol. 502. - P. 166505. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2020.166505>
19. Maslen, E.N. A synchrotron X-ray study of the electron density in SmFeO₃ / E.N. Maslen, V.A. Streltsov, N. Ishizawa // *Acta Crystallographica Section B*. – 1996. - Vol. 52. - P. 406–413. <https://doi.org/10.1107/S0108768195016715>
20. Lee, J.H. et al. Spin-Canting-Induced Improper Ferroelectricity and Spontaneous Magnetization Reversal in SmFeO₃ / J.H. Lee et al. // *Physical Review Letters*. – 2011. - Vol. 107. - P. 117201.
21. Jeong, Y.K. Temperature-induced magnetization reversal and ultra-fast magnetic switch at low field in SmFeO₃ / Y.K. Jeong, J.-H. Lee, S.-J. Ahn, H.M. Jang // *Solid State Communications*. – 2012. - Vol. 152, № 13. - P. 1196-1200. <https://doi.org/10.1016/j.ssc.2012.04.010>
22. Bertaut, E.F. Spin Configuration of Ionic Structure: Theory and Practice / E.F. Bertaut // *Magnetism* / Ed. by R.G.T. Rado, H. Suhl. – New York and London: Academic Press, 1963. - P. 249.

23. Subramanian, Y. Electrical and magnetic properties of spherical SmFeO_3 synthesized by aspartic acid assisted combustion method / Y. Subramanian, S. Layek, S.M. Vidyavathy, S. Yuvaraj, R.M. Danielle, K. Selvan // *Materials Research Bulletin*. – 2015. - Vol. 72. - P. 77-82. DOI: 10.1016/j.materresbull.2015.07.013
24. Ranjan, R. Structural and impedance spectroscopic studies of samarium modified lead zirconate titanate ceramics / R. Ranjan, R. Kumar, B. Behera, R.N.P. Choudhary // *Physica B: Condensed Matter*. – 2009. - Vol. 404. - P. 3709-3716.
25. Macedo, P. B. The Role of Ionic Diffusion in Polarization in Vitreous Ionic Conductors / P. B. Macedo, C. T. Moynihan and R. Bose // *Journal of Physics and Chemistry of Glasses*. – 1972. - Vol. 13. - P. 171.
26. Behera, B. Impedance spectroscopy study of $\text{NaBa}_2\text{V}_5\text{O}_{15}$ ceramic /B. Behera, P. Nayak, R.N.P. Choudary // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2007. - Vol. 436. - P. 226-232.
27. Nithya, V.D. Synthesis, electrical and dielectric properties of FeVO_4 nanoparticles / V.D. Nithya, R.K. Selvan // *Physica B: Condensed Matter*. – 2011. - Vol. 406. - P. 24–29.
28. Jonscher, A.K. The universal dielectric response / A.K. Jonscher // *Nature*. – 1977. - Vol. 267. - P. 673-679.
29. Jaiswal, A. Surface effects on morin transition, exchange bias, and enhanced spin reorientation in chemically synthesized DyFeO_3 nanoparticles / A. Jaiswal, R. Das, S. Adyanthaya, P. Poddar // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2011. - Vol. 115. - P. 2954-2960.
30. Dzialoshinski, I. A thermodynamic theory of weak ferromagnetism of antiferromagnetics / I. Dzialoshinski // *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. – 1958. - Vol. 4. - P. 241-255.
31. Moriya, T. Anisotropic Superexchange Interaction and Weak Ferromagnetism / T. Moriya // *Physical Review*. – 1960. - Vol. 120. - P. 91-98.
32. Subramanian, M.A. High dielectric constant in $\text{ACu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ and $\text{ACu}_3\text{Ti}_3\text{FeO}_{12}$ phases / M.A. Subramanian, D. Li, N. Duan, B.A. Reisner, A.W. Sleight // *Journal of Solid State Chemistry*. – 2000. - Vol. 151. - P. 323.
33. Ramirez, A.P. Giant dielectric constant response in a copper-titanate /A.P. Ramirez, M.A. Subramanian, M. Gardel, G. Blumberg, D. Li, T. Vogt, S.M. Shapiro // *Solid State Communications*. – 2000. - Vol. 115. - P. 217.

34. Jha, P. $(\text{La}_{0.4}\text{Ba}_{0.4}\text{Ca}_{0.2})(\text{Mn}_{0.4}\text{Ti}_{0.6})\text{O}_3$: A new titano-manganate with a high dielectric constant and antiferromagnetic interactions/ P. Jha, S. Rai, K.V. Ramanujachary, S.E. Lofland, A.K. Ganguli // *Journal of Solid State Chemistry*. – 2004. - Vol. 177. - P. 2881.
35. Sinclair, D.C. $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$: One-step internal barrier layer capacitor /D.C. Sinclair, T.B. Adams, F.D. Morrison, A.R. West // *Applied Physics Letters*. – 2002. - Vol. 80. - P. 2153.
36. Adams, T.B. Giant barrier layer capacitance effects in $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics /T.B. Adams, D.C. Sinclair, A.R. West // *Advanced Materials*. – 2002. - Vol. 14. - P. 1321.
37. Li, M. Origin of the High Permittivity in $(\text{La}_{0.4}\text{Ba}_{0.4}\text{Ca}_{0.2})(\text{Mn}_{0.4}\text{Ti}_{0.6})\text{O}_3$ Ceramics / M. Li, A. Feteira, D.C. Sinclair // *Journal of Applied Physics*. – 2005. - Vol. 98. - P. 084101.
38. Prasad, B.V. Abnormal high dielectric constant in SmFeO_3 semiconductor ceramics /B.V. Prasad, G.N. Rao, J.W. Chen, D.S. Babu // *Materials Research Bulletin*. – 2011. - Vol. 46. - P. 1670-1673. <http://dx.doi.org/10.1016/j.materresbull.2011.06.001>
39. Babu, P.R. Growth, Mechanical, and Magnetic Study of SmFeO_3 Single Crystal Grown by Optical Floating Zone Technique /P.R. Babu, I. Bhaumik, S. Ganesamoorthy, S. Kalainathan, R. Bhatt, A.K. Karnal, P.K. Gupta // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2016. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.03.150>
40. Shen, H. Magnetic field induced discontinuous spin reorientation in ErFeO_3 single crystal / H. Shen, Z.X. Cheng, F. Hong, J.Y. Xu, S.J. Yuan, S.X. Cao, X.L. Wang // *Applied Physics Letters*. – 2013. - Vol. 103. - P. 192404.
41. Ahmed, S. Structural, elastic, vibrational, electronic and optical properties of SmFeO_3 using density functional theory /S. Ahmed, S.S. Nishat, A. Kabir, A.K.M.S. Hossain Faysal, T. Hasan, S. Chakraborty, I. Ahmed // *Physica B: Condensed Matter*. – 2021. - Vol. 615. - P. 413061.
42. Ahlawat, A. Influence of particle size on spin switching properties and magnetoelectric coupling in SmFeO_3 /A. Ahlawat, S. Kushwaha, A.A. Khan, S. Satapathy, R.J. Choudhary, A.K. Karnal // *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. – 2017. DOI: 10.1007/s10854-017-7990-3
43. Gupta, S. Temperature dependent Raman scattering and electronic transitions in rare earth SmFeO_3 / S. Gupta, R. Medwal, S.P. Pavunny, D. Sanchez, R.S. Katiyar // *Ceramics International*. – 2017. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.11.223>

44. Khan, A.A. Magneto-dielectric coupling in SmFeO_3 : A study on anomalous dielectric, conductivity, impedance at spin reorientation temperature / A.A. Khan, S. Satapathy, A. Ahlawat, P. Deshmukh, A.K. Karna // *Ceramics International*. – 2018. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.04.029>
45. Song, G. Modified crystal structure, dielectric and magnetic properties of Cr doped SmFeO_3 ceramic /G. Song, J. Su, S. Fang, J. Tong, X. Xu, H. Yang, N. Zhang // *Physica B: Condensed Matter*. – 2020. - Vol. 589. - P. 412185. doi.org/10.1016/j.physb.2020.412185
46. Liu, Q. Magnetic properties of La doped SmFeO_3 /Q. Liu, X.-X. Wang, C. Song, J.-X. Sui, X. Yan, J.-C. Zhang, H.-S. Zhao, F. Yuan, Y.-Z. Long // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2019. - Vol. 469. - P. 76-80. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2018.08.046>
47. Shen, H. Modulation of magnetic transitions in SmFeO_3 single crystal by Pr^{3+} substitution /H. Shen, Q. Xian, T. Xie, A. Wu, M. Wang, J. Xu, R. Jia, A.M. Kalashnikova // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2018. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2018.06.069>
48. Khan, A.A. Tuning of spin reorientation temperature of SmFeO_3 by doping of Tm^{3+} ion: Role of exchange interaction between 4f & 3d electrons /A.A. Khan, A. Ahlawat, S.M. Faisal, M.K. Singh, A.K. Karnal, S. Satapathy // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2019. - Vol. 805. - P. 151603. doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.07.315
49. Fu, X. Terahertz magnetic response and high dielectric constant in Ti:SmFeO_3 composite ceramics /X. Fu, X. Zeng, H.C. Zhang, T.J. Cui // *Materials Letters*. – 2016. - Vol. 166. - P. 235-238. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2015.12.091>
50. Wang, X. Structural evolution, magnetization enhancement, and ferroelectric properties of Er^{3+} -doped SmFeO_3 / X. Wang, J. Yu, J.-c. Zhang, X. Yan, C. Song, Y. Long, K. Ruan, X. Li // *Ceramics International*. – 2017. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.09.091>
51. Nancy, R. Structural, dielectric and magnetic properties of Bi-Mn doped SmFeO_3 / Nancy, R. Shukla, R. Dhaka, S. Dash, S.C. Sahoo, B. Bahera, P.D. Babu, R. Choudhary, A.K. Patra // *Ceramics International*. – 2020. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.12.112>
52. Velev, J.P. Multi-ferroic and Magnetoelectric Materials and Interfaces / J.P. Velev, S.S. Jaswal, E.Y. Tsymbal // *Philosophical Transactions of the Royal Society A*. – 2011. - Vol. 369 (1948). - P. 3069-3097. DOI: 10.1098/rsta.2010.0344

53. Arora, M. Evidence of finite magneto-electric coupling in $\text{SmFeO}_3\text{-PbTiO}_3$ solid solutions / M. Arora, S. Kaur, K. Aggarwal, S. Kumar, P.S. Malhi, M. Singh, A. Singh // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2022. - Vol. 547. - P. 168928. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2021.168928>
54. Brahma, F. Multiferroic behaviour in ‘Bi’ doped solid solution $\text{SmFeO}_3\text{-BaTiO}_3$ perovskite system / F. Brahma, B. Mohanty, S. Bhattacharjee, R.L. Hota, R.K. Parida, B.N. Parida // *Ceramics International*. – 2022. - Vol. 48, № 13. - P. 18286-18293. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.03.087>
55. Kaur, R. Electrical relaxation and conduction behaviour in SmFeO_3 modified PbZrTiO_3 ceramics / R. Kaur, A. Kaur, A. Singh // *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. – 2022. <https://doi.org/10.1007/s10854-022-09150-4>
56. Singh, A. Origin of large dielectric constant in La modified $\text{BiFeO}_3\text{-PbTiO}_3$ multiferroic / A. Singh, R. Chatterjee, S.K. Mishra, P.S.R. Krishna, S.L. Chaplot // *Journal of Applied Physics*. – 2013. - Vol. 111. - P. 14113. <https://doi.org/10.1063/1.3675279>
57. Kumari, K. Dielectric, Impedance/Modulus and Conductivity Studies on $[\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{1-x}\text{K}_x)_{0.5}]_{0.94}\text{Ba}_{0.06}\text{TiO}_3$, ($0.16 \leq x \leq 0.20$) Lead-Free Ceramics / K. Kumari, A. Prasad, K. Prasad // *American Journal of Materials Science*. – 2016. - Vol. 6. - P. 1–18. <https://doi.org/10.5923/j.materials.20160601.0>
58. Gerhardt, R. Impedance and dielectric spectroscopy revisited: distinguishing localized relaxation from long-range conductivity / R. Gerhardt // *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. – 1994. – Vol. 55. - P. 1491–1506. [https://doi.org/10.1016/0022-3697\(94\)90575-4](https://doi.org/10.1016/0022-3697(94)90575-4)
59. Liu, J. Structure, ferroelectric and magnetic characteristics of SmFeO_3 and BaTiO_3 co modified BiFeO_3 ceramics / J. Liu, M. Niu, L. Wang, G. Chen, D. Xu // *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. – 2020. <https://doi.org/10.1007/s10854-020-02895-w>
60. Zhang, Y. Enhanced humidity sensing properties of $\text{SmFeO}_3\text{-MoS}_2$ nanocomposites based on the synergistic effect / Y. Zhang, H. Zou, J. Peng, Z. Duan, M. Ma, X. Xin, W. Li, X. Zheng // *Sensors and Actuators B: Chemical*. – 2018. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2018.06.007>
61. Khan, D.-I. Efficient Visible-Light Activities of TiO_2 decorated and Cr^{3+} incorporated-porous SmFeO_3 for CO_2 conversion and 4-chlorophenol degradation / D.-I. Khan, A. Yuan, A. Khan, S. Khan // *Surfaces and Interfaces*. – 2022. - Vol. 34. - P. 102358. DOI: 10.1016/j.surfin.2022.102358

62. Li, K. High Methanol Gas-Sensing Performance of $\text{Sm}_2\text{O}_3/\text{ZnO}/\text{SmFeO}_3$ Microspheres Synthesized Via a Hydrothermal Method / K. Li, Y. Wu, M. Chen, J. Zhang // *Nanoscale Research Letters*. – 2019. - Vol. 14 (1). - P. 90. DOI: 10.1186/s11671-019-2890-5
63. Mori, M. Influence of VOC structures on sensing property of SmFeO_3 semiconductive gas sensor / M. Mori, Y. Itagaki, J. Iseda, Y. Sadaoka, T. Ueda, H. Mitsuhashi, M. Nakatani // *Sensors and Actuators B: Chemical*. – 2014. - Vol. 202. - P. 873–877. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2014.06.031>
64. Li, K. High selectivity methanol sensor based on $\text{Co-Fe}_2\text{O}_3/\text{SmFeO}_3$ p-n heterojunction composites / K. Li, M. Chen, Q. Rong, Z. Zhu, Q. Liu, J. Zhang // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2018. - Vol. 765. - P. 193-200. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.06.212>
65. Han, T. Synthesis and characterization of Ho-doped SmFeO_3 nanofibers with enhanced glycol sensing properties / T. Han, S. Ma, P. Yun, H. Sheng, X. Xu, P. Cao, S. Pei, A. Alhadi // *Vacuum*. – 2021. - Vol. 191. - P. 110378. <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2021.110378>
66. Hosoya, Y. Ozone detection in air using SmFeO_3 gas sensor / Y. Hosoya, Y. Itagaki, H. Aono, Y. Sadaoka // *Sensors and Actuators B: Chemical*. – 2005. - Vol. 108. - P. 198–201. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2004.10.059>
67. Huang, H.-T. NO_2 sensing properties of SmFeO_3 porous hollow microspheres / H.-T. Huang, W.-L. Zhang, X.-D. Zhang, X. Guo // *Sensors and Actuators B: Chemical*. – 2018. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2018.03.073>
68. Carotta, M.C. Gas-sensitive electrical properties of perovskite-type SmFeO_3 thick films / M.C. Carotta, G. Martinelli, Y. Sadaoka, P. Nunziante, E. Traversa // *Sensors and Actuators B: Chemical*. – 1998. - Vol. 48. - P. 270–276. [https://doi.org/10.1016/S0925-4005\(98\)00011-2](https://doi.org/10.1016/S0925-4005(98)00011-2)
69. Anajafi, Z. Acetone sensing behavior of p- SmFeO_3 /n- ZnO nanocomposite synthesized by thermal treatment method / Z. Anajafi, M. Naseri, G. Neri // *Sensors and Actuators B: Chemical*. – 2019. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2019.127252>
70. Tomoda, M. Air quality prediction by using semiconducting gas sensor with newly fabricated SmFeO_3 film / M. Tomoda, S. Okano, Y. Itagaki, H. Aono, Y. Sadaoka // *Sensors and Actuators B: Chemical*. – 2004. - Vol. 97. - P. 190–197. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2003.08.013>
71. Zhang, H. Design and implementation of portable blood glucose detector based on SmFeO_3 acetone gas sensor / H. Zhang, Y. Wang, L. Zhang, G. Zhao, H. Yang, H.

Wang, J. Xiao // Available at SSRN: <https://ssrn.com/abstract=4032360> or <http://dx.doi.org/10.2139/ssrn.4032360>

72. Mori, M. Potentiometric VOC detection in air using 8YSZ-based oxygen sensor modified with SmFeO₃ catalytic layer / M. Mori, H. Nishimura, Y. Itagaki, Y. Sadaoka // *Sensors and Actuators B: Chemical*. – 2009. - Vol. 142. - P. 141–146. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2009.07.026>

73. Fan, W. A new family of Ce-doped SmFeO₃ perovskite for application in symmetrical solid oxide fuel cells / W. Fan, Z. Sun, J. Wang, J. Zhou, K. Wu, Y. Cheng // *Journal of Power Sources*. – 2016. - Vol. 312. - P. 223-233. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2016.02.069>

74. Sasmal, A. Synthesis and Characterization of SmFeO₃ and its Effect on the Electrical and Energy Storage Properties of PVDF /A. Sasmal, S. Sen, P.S. Devi // *Materials Research Bulletin*. – 2020. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2020.110941>.

75. Alizadeh, A. Unveiling the influence of SmFeO₃-TiO₂ nanocomposites as high performance photoanodes of dye-sensitized solar cells / A. Alizadeh, Z. Shariatnia // *Journal of Molecular Liquids*. – 2021. DOI: 10.1016/j.molliq.2021.118070

76. Giang, H.T. High sensitivity and selectivity of mixed potential sensor based on Pt/YSZ/SmFeO₃ to NO₂ gas / H.T. Giang, H.T. Duy, P.Q. Ngan, G.H. Thai, D.T.A. Thu, D.T. Thu, N.N. Toan // *Sensors and Actuators B: Chemical*. – 2013. - Vol. 183. - P. 550–555. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2013.04.035>

77. Kittel, C. Theory of Antiferroelectric Crystals/ C. Kittel // *Physical Review*.-1951.- Vol. 82, P.729-732. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRev.82.729>

78. De, M. Electrical characterization of Bi_{0.65}Li_{0.35}Fe_{0.65}Nb_{0.35}O₃ ceramic/ M. De, S. Hajra, R. Tiwari, S. Sahoo, R.N.P.N.P. Choudhary, H.S.S. Tewari // *Ceramics International*. – 2018. - Vol. 44. - P. 11792.

79. Li, G. Band structure and photoelectrochemical behavior of AgNbO₃–NaNbO₃ solid solution photoelectrodes /G. Li, N. Yang, W. Wang, W.F.F. Zhang // *Electrochimica Acta*. – 2010. - Vol. 55. - P. 7235.

80. Cross, L.E. The Optical and Electrical Properties of Single Crystals of Sodium Niobate / L.E. Cross, B.J. Nicholson // *London Edinburgh and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*. – 1955. - Vol. 46. - P. 453.

81. Ishida, K. Soft Modes and Superlattice Structures in NaNbO₃/ K. Ishida, G. Honjo // *Journal of the Physical Society of Japan*. – 1973. - Vol. 34. - P. 1279.

82. Xie, A. Achieving stable relaxor antiferroelectric P phase in NaNbO_3 -based lead-free ceramics for energy-storage applications/ A. Xie, J. Fu, R. Zuo // *Journal of Materiomics*. – 2022. - Vol. 8. - P. 618.
83. Xie, A. Evolving energy-storage performances during temperature-induced antiferroelectric P–R phase transition in NaNbO_3 -based lead-free ceramics/ A. Xie, T. Li, Y. Zhang, L. Liu, X. Jiang, A. Rahman, R. Zuo // *Ceramics International*. – 2023. - Vol. 49. - P. 30280.
84. Chen, Z. Phase engineering in NaNbO_3 antiferroelectrics for high energy storage density/ Z. Chen, S. Mao, L. Ma, G. Luo, Q. Feng, Z. Cen, F. Toyohisa, X. Peng, L. Liu, H. Zhou, C. Hu, N. Luo // *Journal of Materiomics*. – 2022. - Vol. 8. - P. 753.
85. Htet, C.S. Atomic structural mechanism for ferroelectric-antiferroelectric transformation in perovskite NaNbO_3 / C.S. Htet, S. Nayak, A. Manjon-Sanz, J. Liu, J. Kong, D.R. Sorensen, F. Marlton, M.R.V. Jorgensen, A. Pramanick // *Physical Review B*. – 2022. - Vol. 105. - P. 174113.
86. Glazer, A.M. Studies of the lattice parameters and domains in the phase transitions of NaNbO_3 / A.M. Glazer, H.D. Megaw // *Acta Crystallographica Section A*. – 1973. - Vol. 29. - P. 489.
87. Ishida, K. Soft Modes and Superlattice Structures in NaNbO_3 / K. Ishida, G. Honjo // *Journal of the Physical Society of Japan*. – 1973. - Vol. 34. - P. 1279.
88. Yoneda, Y. Local structure analysis of NaNbO_3 / Y. Yoneda, D. Fu, S. Kohara // *Journal of Physics: Conference Series*. – 2014. - Vol. 502. - P. 012022.
89. Lanfredi, S. Phase Transition at Low Temperature in NaNbO_3 Ceramic / S. Lanfredi, M.H. Lente, J.A. Eiras // *Applied Physics Letters*. – 2002. - Vol. 80 (15). - P. 2731-2733. DOI: 10.1063/1.1470260
90. Горев, М.В. Теплофизические исследования структурных фазовых переходов в твердом растворе $\text{Na}_{0.95}\text{Li}_{0.05}\text{NbO}_3$ / М.В. Горев, В.С. Бондарев, С.И. Раевская, И.Н. Флеров, М.А. Малицкая, И.П. Раевский // *Известия Российской академии наук Серия физическая*. – 2016. - Т. 80 (9). - С. 1145-1149. DOI: 10.7868/S0367676516090167
91. Бондарев, В.С. Теплофизические свойства керамики ниобата натрия в широкой области температур / В.С. Бондарев, А.В. Карташев, М.В. Горев, И.Н. Флеров, Е.И. Погорельцев, М.С. Молокеев, С.И. Раевская, Д.В. Суздальев, И.П. Раевский // *Физика твердого тела*. – 2013. - Том 55, вып. 4.

92. Chen, Z. Phase engineering in NaNbO₃ antiferroelectrics for high energy storage density / Z. Chen, S. Mao, L. Mao, G. Luo, Q. Feng, Z. Cen, F. Toyohisa, X. Peng, L. Liu, H. Zhou, C. Hu, N. Luo // *Journal of Materiomics*. – 2022. - Vol. 8, № 4. - P. 753-762. <https://doi.org/10.1016/j.jmat.2022.03.004>
93. Koruza, J. Grain-size-induced ferroelectricity in NaNbO₃ / J. Koruza, P. Groszewicz, H. Breitzke, G. Buntkowsky, T. Rojac, B. Malič // *Acta Materialia*. – 2017. - Vol. 126. - P. 77-85. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2016.12.049>
94. Klementiev, K.V. XAFSmass-A program for calculations of x-ray absorption for Windows / K.V. Klementiev // Accessed Mar 2003 <https://www.desy.de/~klmn/xafsmass.html>
95. Ravel, B. ATHENA, ARTEMIS, HEPHAESTUS: data analysis for X-ray absorption spectroscopy using IFEFFIT / B. Ravel, M. Newville // *Journal of Synchrotron Radiation*. – 2005. - Vol. 12. - P. 537.
96. Bondarev, V.S. Thermal and physical properties of sodium niobate ceramics over a wide temperature range/ V.S. Bondarev, A.V. Kartashev, M.V. Gorev, I.N. Flerov, E.I. Pogorel'tsev, M.S. Molokeevev, S.I. Raevskaya, D.V. Suzdalev, I.P. Raevskii // *Physics of the Solid State*. – 2013. - Vol. 55. - P. 821.
97. Kraus, W. POWDER CELL—a program for the representation and manipulation of crystal structures and calculation of the resulting X-ray powder patterns/ W. Kraus, G. Nolze // *Journal of Applied Crystallography*. – 1996. - Vol. 29. - P. 301.
98. Sakowski-Cowley, A.C. The structure of sodium niobate at room temperature, and the problem of reliability in pseudosymmetric structures/ A.C. Sakowski-Cowley, K. Łukaszewicz, H.D. Megaw // *Acta Crystallographica Section B: Structural Crystallography and Crystal Chemistry*. – 1969. - Vol. 25. - P. 851.
99. Ji, S. Synthesis, structure, and piezoelectric properties of ferroelectric and antiferroelectric NaNbO₃ nanostructures / S. Ji, H. Liu, Y. Sang, W. Liu, G. Yu, Y. Leng // *CrystEngComm*. – 2014. - Vol. 16. - P. 7598.
100. Bondarev, V.S. Thermal and physical properties of sodium niobate ceramics over a wide temperature range/ V.S. Bondarev, A.V. Kartashev, M.V. Gorev, I.N. Flerov, E.I. Pogorel'tsev, M.S. Molokeevev, S.I. Raevskaya, D.V. Suzdalev, I.P. Raevskii // *Physics of the Solid State*. – 2013. - Vol. 55. - P. 821.
101. Momma, K. VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data/ K. Momma, F. Izumi // *Journal of Applied Crystallography*. – 2011. - Vol. 44. - P. 1272.

102. Weber, M.C. Raman spectroscopy of rare-earth orthoferrites $R\text{FeO}_3$ ($R=\text{La, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy}$)/ M.C. Weber, M. Guennou, H.J. Zhao, J. Iniguez, R. Vilarinho, A. Almeida, J.A. Moreira, J. Kreisel // *Physical Review B*. – 2016. - Vol. 94. - P. 214103.
103. Wang, Z.-Q. Magnetic structures and optical properties of rare-earth orthoferrites $R\text{FeO}_3$ ($R=\text{Ho, Er, Tm and Lu}$)/ Z.-Q. Wang, Y.-S. Lan, Z.-Y. Zeng, X.-R. Chen, Q.-F. Chen // *Solid State Communications*. – 2019. - Vol. 288. - P. 10.
104. Doebelin, N. Profex: a graphical user interface for the Rietveld refinement program BGMN / N. Doebelin, R. Kleeberg // *Journal of Applied Crystallography*. – 2015. - Vol. 48. - P. 1573–1580. <https://doi.org/10.1107/S1600576715014685>
105. Bublik, V.T. Methods for studying the structure of semiconductors and metals / V.T. Bublik, A.N. Dubrovina. – Moscow: Metall., 1978.
106. Prasad, B.V. Abnormal high dielectric constant in SmFeO_3 semiconductor ceramics/ B.V. Prasad, G.N. Rao, J.W. Chen, D.S. Babu // *Materials Research Bulletin*. – 2011. - Vol. 46. - P. 1670.
107. Kamba, S. Infrared and terahertz studies of polar phonons and magnetodielectric effect in multiferroic BiFeO_3 ceramics/ S. Kamba, D. Nuzhnyy, M. Savinov, J. Šebek, J. Petzelt, J. Prokleška, R. Haumont, J. Kreisel // *Physical Review B*. – 2007. - Vol. 75. - P. 024403.
108. Mazumder, R. Particle size dependence of magnetization and phase transition near TN in multiferroic BiFeO_3 / R. Mazumder, S. Ghosh, P. Mondal, D. Bhattacharya, S. Dasgupta, N. Das, A. Sen, A.K. Tyagi, M. Sivakumar, T. Takami, H. Ikuta // *Journal of Applied Physics*. – 2006. - Vol. 100.
109. Catalan, G. Is CdCr_2S_4 a multiferroic relaxor? / G. Catalan, J.F. Scott // *Nature*. – 2007. - Vol. 448. - P. E4.
110. Catalan, G. Magnetocapacitance without magnetoelectric coupling/ G. Catalan // *Applied Physics Letters*. – 2006. - Vol. 88. - P. 102902.
111. Bai, Y. Maxwell–Wagner polarization engineering in ferroelectric photovoltaic effect/ Y. Bai, Y. Chen, L. Zhang, J. Wang, J. Chen, S. Zhao // *Journal of Applied Physics*. – 2022. - Vol. 132.
112. Jinesh, K.B. Maxwell–Wagner instability in bilayer dielectric stacks/ K.B. Jinesh, Y. Lamy, J.H. Klootwijk, W.F.A. Besling // *Applied Physics Letters*. – 2009. - Vol. 95.

113. Tamura, R. Analysis of pentacene field effect transistor as a Maxwell-Wagner effect element/ R. Tamura, E. Lim, T. Manaka, M. Iwamoto // *Journal of Applied Physics*. – 2006. - Vol. 100.
114. Shiratori, Y. Temperature-induced Phase Transitions in Micro-, Submicro-, and Nanocrystalline NaNbO_3 / Y. Shiratori, A. Magrez, W. Fischer, C. Pithan, R. Waser // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2007. - Vol. 111. - P. 18493.
115. Savinov, M. Dielectric and polarization studies of magnetoelectric coupling in non-relaxor $\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Ta}_{1/2})\text{O}_3$ multiferroic ceramics / M. Savinov, P. Bednyakov, S.I. Raevskaya, A.A. Gusev, V.P. Isupov, I.P. Raevski, V.V. Titov, H. Chen, S.A. Kovrigina, C.-C. Chou, T.A. Minasyan, M.A. Malitskaya // *Ferroelectrics*. – 2017. - Vol. 509. - P. 80.
116. Yuzyuk, Y.I. Modulated phases in NaNbO_3 : Raman scattering, synchrotron x-ray diffraction, and dielectric investigations/ Y.I. Yuzyuk, P. Simon, E. Gagarina, L. Hennet, D. Thiaudiere, V.I. Torgashev, S.I. Raevskaya, I.P. Raevskii, L.A. Reznitchenko, J.L. Sauvajol // *Journal of Physics: Condensed Matter*. – 2005. - Vol. 17. - P. 4977.
117. Raevski, I.P. NaNbO_3 -Based Relaxor / I.P. Raevski, L.A. Reznitchenko, M.A. Malitskaya, L.A. Shilkina, S.O. Lisitsina, S.I. Raevskaya, E.M. Kuznetsova // *Ferroelectrics*. – 2004. - Vol. 299. - P. 95.
118. Shakhovoy, R.A. Ferroelectric Q and antiferroelectric P phases' coexistence and local phase transitions in oxygen-deficient NaNbO_3 single crystal: micro-Raman, dielectric and dilatometric studies/ R.A. Shakhovoy, S.I. Raevskaya, L.A. Shakhovaya, D.V. Suzdalev, I.P. Raevski, Y.I. Yuzyuk, A.F. Semenchov, M. El Marssi // *Journal of Raman Spectroscopy*. – 2012. - Vol. 43. - P. 1141.
119. Raevskaya, S.I. Quantum paraelectricity coexisting with a ferroelectric metastable state in single crystals of NaNbO_3 : a new quantum effect/ S.I. Raevskaya, I.P. Raevski, S.P. Kubrin, M.S. Panchelyuga, V.G. Smotrakov, V.V. Eremkin, S.A. Prosandeev // *Journal of Physics: Condensed Matter*. – 2008. - Vol. 20. - P. 232202.
120. Lanfredi, S. Phase transition at low temperature in NaNbO_3 ceramic/ S. Lanfredi, M.H. Lente, J.A. Eiras // *Applied Physics Letters*. – 2002. - Vol. 80. - P. 2731.
121. Wang, X.B. High temperature Raman study of phase transitions in antiferroelectric NaNbO_3 / X.B. Wang, Z.X. Shen, Z.P. Hu, L. Qin, S.H. Tang, M.H. Kuok // *Journal of Molecular Structure*. – 1996. - Vol. 385. - P. 1.
122. Herzer, G. Modern soft magnets: Amorphous and nanocrystalline materials/ G. Herzer // *Acta Materialia*. – 2013. - Vol. 61. - P. 718.

123. Iskhakov, R.S. Magnetic microstructure of amorphous, nanocrystalline, and nanophase ferromagnets/ R.S. Iskhakov, S.V. Komogortsev // *Physics of Metals and Metallography*. – 2011. - Vol. 112. - P. 666.
124. Komogortsev, S.V. Law of approach to magnetic saturation in nanocrystalline and amorphous ferromagnets with improved transition behavior between power-law regimes/ S.V. Komogortsev, R.S. Iskhakov // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2017. - Vol. 440. - P. 213.
125. Ignatchenko, V.A. Law of approach of the magnetization to saturation in amorphous ferromagnets/ V.A. Ignatchenko, R.S. Iskhakov, G.V. Popov // *Soviet Journal of Experimental and Theoretical Physics*. – 1982. - Vol. 55. - P. 878.
126. Li, Z. Influence of mechanical activation on crystal structure and physical properties of YbFeO_3 / Z. Li, K. Abdulvakhidov, B. Abdulvakhidov, A. Soldatov, A. Nazarenko, P. Plyaka, A. Manukyan, V.J. Angadi, S. Shapovalova, M. Sirota, M. Vitchenko, I. Mardasova, E. Ubushaeva, S. Kallaev, Z. Omarov // *Applied Physics A*. – 2022. - Vol. 128. - P. 1075.
127. Abdulvakhidov, K. Structure phase state and physical properties of $\text{YbMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ compositions/ K. Abdulvakhidov, Z. Li, B. Abdulvakhidov, A. Soldatov, S. Otajonov, R. Ergashev, D. Yuldashaliyev, B. Karimov, A. Nazarenko, P. Plyaka, S. Shapovalova, M. Vitchenko, I. Mardasova, E. Ubushaeva, E. Sitalo // *Applied Physics A*. – 2023. - Vol. 129. - P. 185.
128. Devi, E.C. Law of approach to saturation in Mn–Zn ferrite nanoparticles/ E.C. Devi, I. Soibam // *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*. – 2019. - Vol. 32. - P. 1293.
129. Zhang, H. The law of approach to saturation in ferromagnets originating from the magnetocrystalline anisotropy/ H. Zhang, D. Zeng, Z. Liu // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2010. - Vol. 322. - P. 2375.
130. Cullity, B.D. *Introduction to Magnetic Materials* / B.D. Cullity, C.D. Graham. – Wiley, 2011.
131. Holstein, T. Field dependence of the intrinsic domain magnetization of a ferromagnet/ T. Holstein, H. Primakoff // *Physical Review*. – 1940. - Vol. 58. - P. 1098.
132. Frolov, G.I. Magnetic properties of nanoparticles of 3d metals/ G.I. Frolov, O.I. Bachina, M.M. Zav'yalova, S.I. Ravochkin, M.M. Zav'yalova, S.I. Ravochkin, M.M. Zav'yalova, S.I. Ravochkin // *Technical Physics*. – 2008. - Vol. 53. - P. 1059.

133. Davis, E.A. Conduction in non-crystalline systems V. Conductivity, optical absorption and photoconductivity in amorphous semiconductors / E.A. Davis, N.F. Mott // *Philosophical Magazine*. – 1970. - Vol. 22. - P. 903–922. <https://doi.org/10.1080/14786437008221061>
134. Abdulvakhidov, K. The influence of the structural defects on the physical properties of Er₃Fe₅O₁₂ ferrite-garnet / K. Abdulvakhidov, A. Soldatov, I. Dmitrenko, Z. Li, S. Kallaev, Z. Omarov // *Results in Physics*. – 2021. - Vol. 22. - P. 103905. <https://doi.org/10.1016/j.rinp.2021.103905>
135. Bardeen, J. Deformation potentials and mobilities in non-polar crystals / J. Bardeen, W. Shockley // *Physical Review*. – 1950. - Vol. 80. - P. 72–80. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.80.72>
136. Lebedev, A.I. Band offsets in heterojunctions formed by oxides with cubic perovskite structure / A.I. Lebedev // *Physics of the Solid State*. – 2014. - Vol. 56. - P. 1039–1047. <https://doi.org/10.1134/S106378341405014X>

Список публикаций автора

Статьи в научных изданиях, входящих в Scopus, Web of Science, RSCI

- A1.** Structure, electrophysical and magnetic properties of $(1-x)\text{SmFeO}_3-x\text{NaNbO}_3$ composites / A. Alshoekh, Zh. Li, K. Abdulvakhidov [et al.] // *Applied Physics A: Materials Science & Processing*. – 2024. – Vol. 130, No. 4. – P. 235. – DOI 10.1007/s00339-024-07385-y. – EDN MPMYPU. K1.
- A2.** Controlling the structure, dissipative, and optical properties of $(1-x)\text{SmFeO}_3-x\text{NaNbO}_3$ via top-down nanostructuring / A. Alshoekh, K. Abdulvakhidov, Li. Zhengyou [et al.] // *Ceramics International*. – 2025. – Vol. 51, No. 14. – P. 19156-19179. – DOI 10.1016/j.ceramint.2025.02.094. K1
- A3.** Crystal structure, thermodynamic and dielectric properties of the $\text{SmFeO}_3-\text{NaNbO}_3$ composite / S. N. Kallaev, Sh. P. Faradzhev, A. R. Bilalov [et al.] // *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. – 2026. – Vol. 37, No. 8. – P. 583. – DOI 10.1007/s10854-026-16980-z. K1

Статьи в журналах, индексируемых в РИНЦ

- A4.** Структура, диэлектрические спектры и статические искажения композита $0.5\text{SmFeO}_3-0.5\text{NaNbO}_3$ / А. Алшоех, Б. К. Абдулвахидов, К. Г. Абдулвахидов // *Вестник Дагестанского государственного университета. Серия 1: Естественные науки*. – 2025. – Т. 40, № 4(251). – С. 56-66. – DOI 10.21779/2542-0321-2025-40-4-56-66. K3.

Публикации в сборниках трудов конференций

- A5.** Dielectric Properties of $x\text{SmFeO}_3 - (1-x)\text{NaNbO}_3$ Composites / A. Alshoekh, B. Abdulvakhidov, Zh. Li [et al.] // 2023 International Conference on "Physics and Mechanics of New Materials and Their Applications" (PHENMA 2023), Surabaya, Indonesia, October 3–8, 2023 : Abstracts & Schedule / Universitas 17 Agustus 1945 Surabaya, Southern Federal University, National Kaohsiung University of Science and

Technology. – Rostov-on-Don; Taganrog: Southern Federal University Press, 2023. – P. 33-34. – EDN CDQTGR.

A6. Synthesis and Physical Properties of $x\text{SmFeO}_3 - (1 - x)\text{NaNbO}_3$ Composites / A. Alshoekh, Zh. Li, B. Abdulvakhidov, K. Abdulvakhidov // 2023 International Conference on "Physics and Mechanics of New Materials and Their Applications" (PHENMA 2023), Surabaya, Indonesia, October 3–8, 2023 : Abstracts & Schedule / Universitas 17 Agustus 1945 Surabaya, Southern Federal University, National Kaohsiung University of Science and Technology. – Rostov-on-Don; Taganrog: Southern Federal University Press, 2023. – P. 34-35. – EDN XCCUXS.

A7. Law of Approach to Saturation (LAS) for $(1 - x)\text{SmFeO}_3 - x\text{NaNbO}_3$ Composites / A. Alshoekh, Zh. Li, K. Abdulvakhidov, B. Abdulvakhidov // 2024 International Conference on "Physics and Mechanics of New Materials and Their Applications" (PHENMA 2024), Indore, India, November 6-11, 2024 : Abstracts & Schedule / Institute of Engineering & Technology Devi Ahilya University Indore, Southern Federal University, National Kaohsiung University of Science and Technology. – Rostov-on-Don; Taganrog: Southern Federal University Press, 2024. – P. 33-34. – EDN CTBYPX.

A8. Структура и импедансные спектры наноструктурированного $(1-x)\text{SmFeO}_3 - x\text{NaNbO}_3$ / А. Алшоех, К. Абдулвахидов // 11(16) международный семинар по физике сегнетоэластиков : материалы 11(16) международного семинара, (г. Воронеж, 15-19 сентября 2025 г.). – Воронеж: ВГТУ, 2025. – С. 78-79. – EDN YBDLPE.

A9. Structural Study of Nanostructured $(1 - x)\text{SmFeO}_3 - x\text{NaNbO}_3$ / A. Alshoekh, K. Abdulvakhidov, A. Kochetov, B. Kulbuzhev // 2025 International Conference on "Physics and Mechanics of New Materials and Their Applications" (PHENMA 2025), Kitakyushu, Japan, September 27-30, 2025 : Abstracts & Schedule / Kyushu Institute of Technology, Korea Maritime and Ocean University, Southern Federal University, National Kaohsiung University of Science and Technology. – Rostov-on-Don; Taganrog: Southern Federal University Press, 2025. – P. 34-35

A10. Synthesis and Electrical Properties of Mechanically Activated $x\text{SmFeO}_3 - (1 - x)\text{NaNbO}_3$ Composites / A. Alshoekh, K. Abdulvakhidov // 2025 International Conference on "Physics and Mechanics of New Materials and Their Applications" (PHENMA 2025), Kitakyushu, Japan, September 27-30, 2025 : Abstracts & Schedule / Kyushu Institute of Technology, Korea Maritime and Ocean University, Southern Federal University, National Kaohsiung University of Science and Technology. – Rostov-on-Don; Taganrog: Southern Federal University Press, 2025. – P. 33-34.

A11. Synthesis, Optical and Magnetic Properties of Mechanically Activated $x\text{SmFeO}_3 - (1 - x)\text{NaNbO}_3$ Composites / A. Alshoekh, K. Abdulvakhidov // 2025 International Conference on "Physics and Mechanics of New Materials and Their Applications" (PHENMA 2025), Kitakyushu, Japan, September 27-30, 2025 : Abstracts & Schedule / Kyushu Institute of Technology, Korea Maritime and Ocean University, Southern Federal University, National Kaohsiung University of Science and Technology. – Rostov-on-Don; Taganrog: Southern Federal University Press, 2025. – P. 34.

Приложение 1

Уточнение данных рентгенодифракционного анализа с помощью программы

Profex:

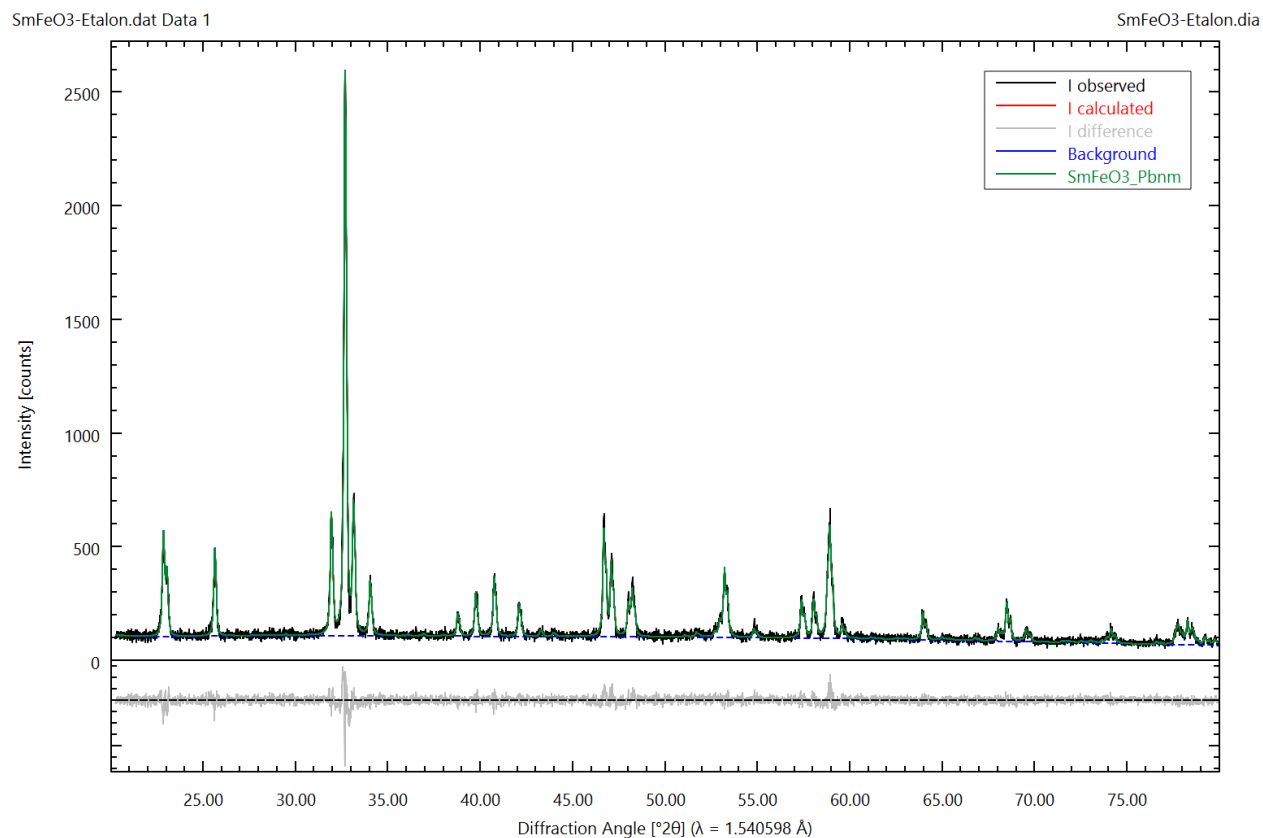


Рисунок S1(a) – SmFeO₃ (стартовый)

Local parameters and GOALs for phase SmFeO₃_Pbnm

Spacegroup Number = 62

Xray Density = 7.242

Rphase = 8.35%

$a = 0.540082 \pm 0.000017$ nm

$b = 0.559823 \pm 0.000016$ nm

$c = 0.771073 \pm 0.000021$ nm

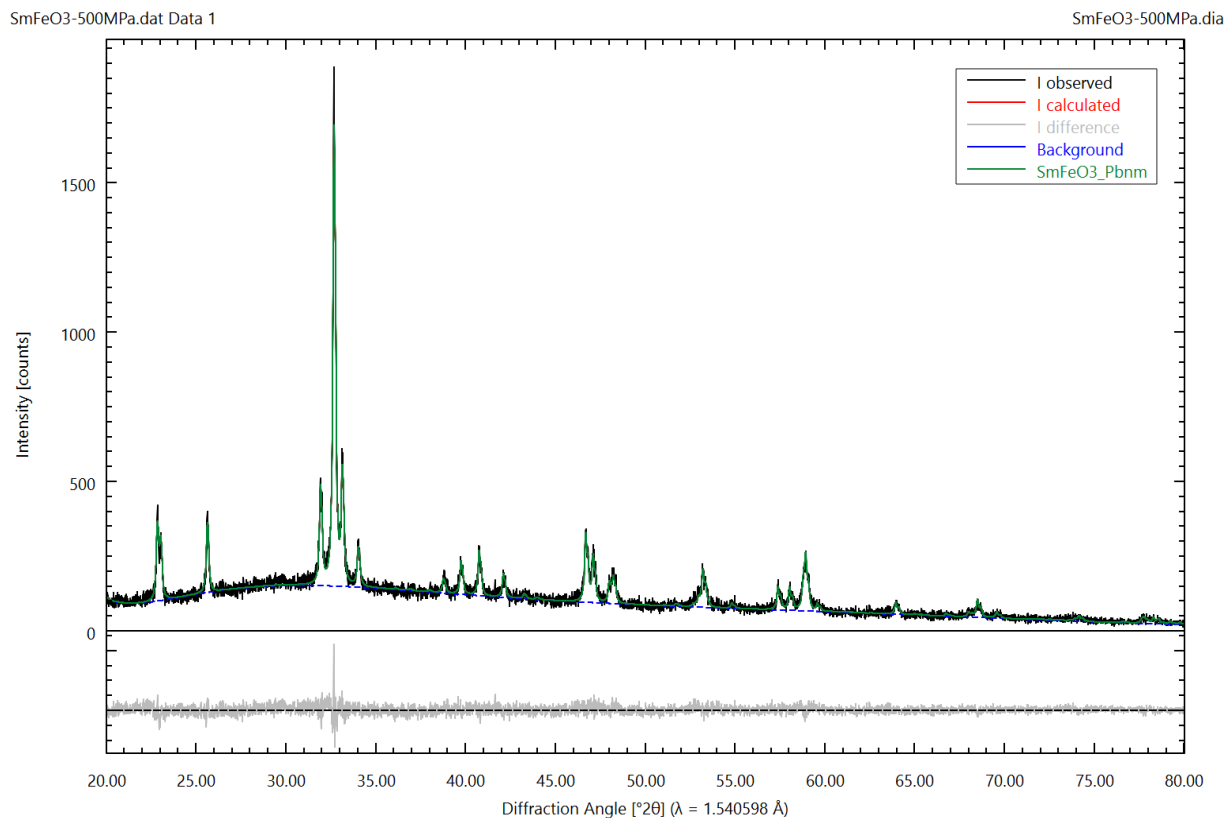


Рисунок S1(б) - SmFeO₃ (500 МПа)

Local parameters and GOALs for phase SmFeO₃_Pbnm

SpacegroupNo = 62

Xray Density = 7.241

Rphase = 9.07%

$a = 0.540020 \pm 0.000031 \text{ nm}$

$b = 0.559940 \pm 0.000031 \text{ nm}$

$c = 0.771049 \pm 0.000042 \text{ nm}$

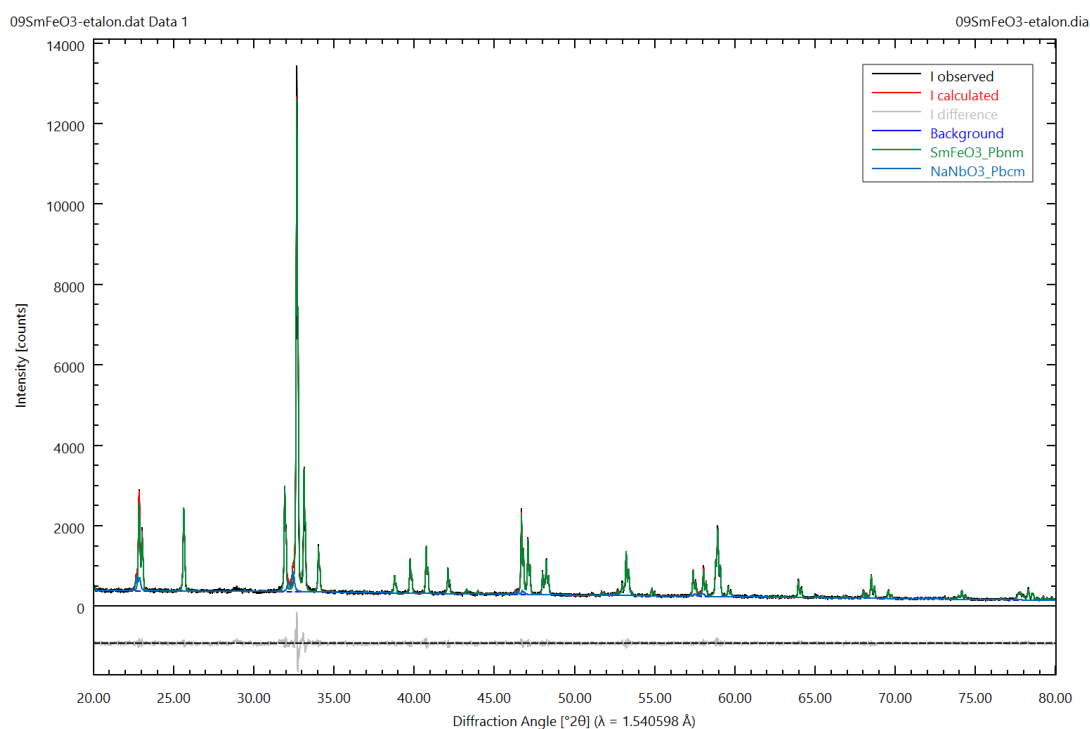


Рисунок S2(a) - 0.9SmFeO₃-0.1NaNbO₃ (стартовый)

Local parameters and GOALs for phase SmFeO₃_Pbnm

Spacegroup Number = 62

XrayDensity = 7.242

Rphase = 4.96%

$a = 0.5400603 \pm 0.0000057$ nm

$b = 0.5598327 \pm 0.0000060$ nm

$c = 0.7710257 \pm 0.0000078$ nm

Local parameters and GOALs for phase NaNbO₃_Pbcm

Spacegroup Number = 57

Xray Density = 4.572

Rphase = 5.04%

$a = 0.55096 \pm 0.00015$ nm

$b = 0.55652 \pm 0.00011$ nm

$c = 1.55298 \pm 0.00023$ nm

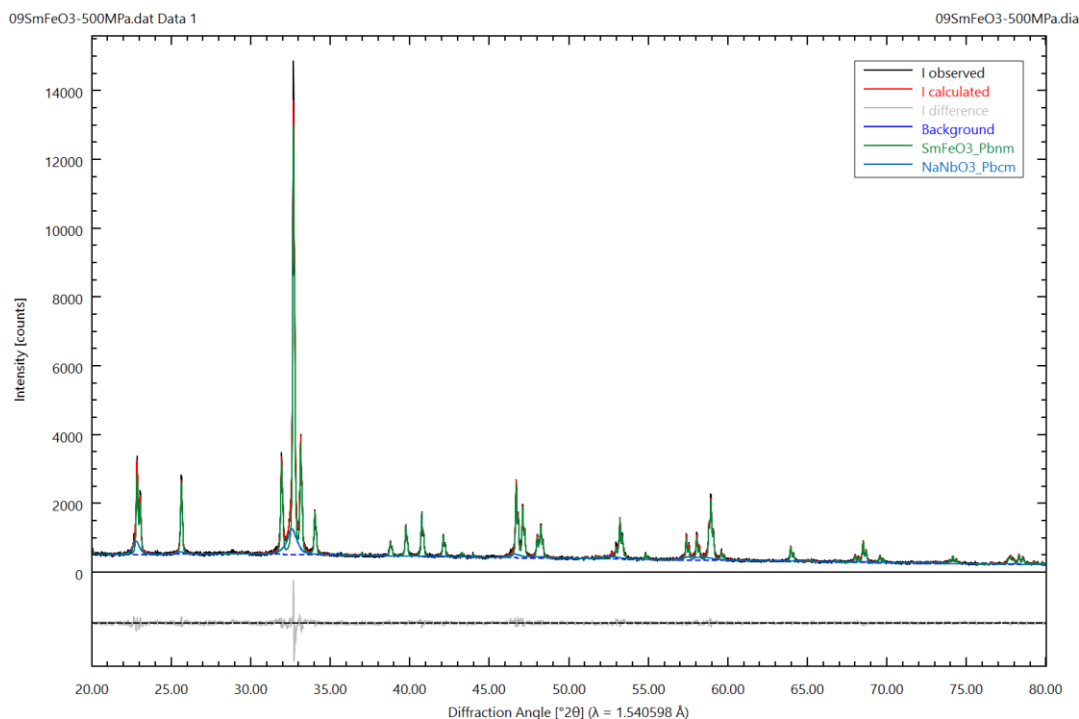


Рисунок S2(б) - $0.9\text{SmFeO}_3\text{-}0.1\text{NaNbO}_3$ (500 МПа)

Local parameters and GOALs for phase $\text{SmFeO}_3\text{-Pbnm}$

Spacegroup Number = 62

Xray Density = 7.243

Rphase = 4.93%

$a = 0.5399939 \pm 0.0000072$ nm

$b = 0.5599278 \pm 0.0000074$ nm

$c = 0.7709548 \pm 0.0000095$ nm

Local parameters and GOALs for phase $\text{NaNbO}_3\text{-Pbcm}$

Spacegroup Number = 57

Xray Density = 4.623

Rphase = 5.55%

$a = 0.544569 \pm 0.0003$ nm

$b = 0.55781 \pm 0.00031$ nm

$c = 1.5504 \pm 0.0020$ nm

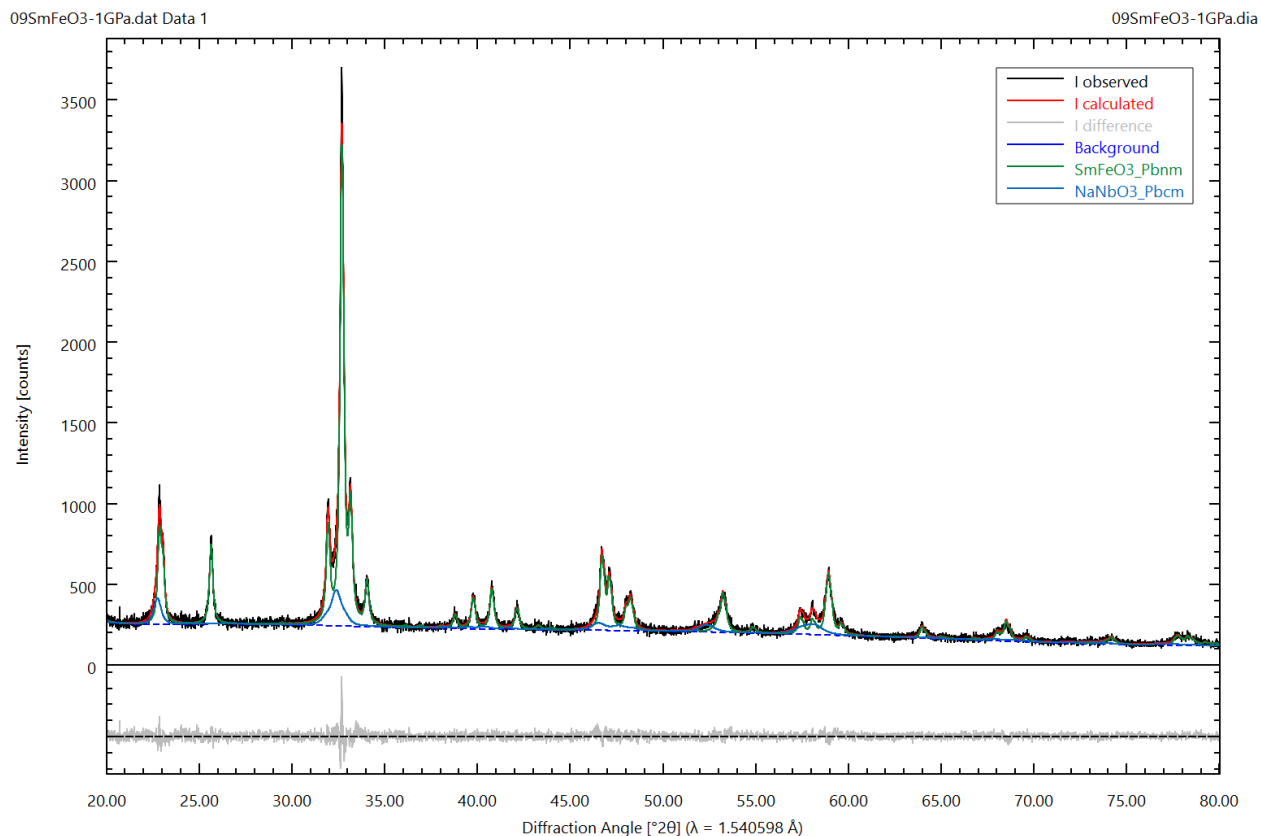


Рисунок S2(в) - $0.9\text{SmFeO}_3\text{-}0.1\text{NaNbO}_3$ (1 ГПа)

Local parameters and GOALs for phase $\text{SmFeO}_3\text{-Pbnm}$

Spacegroup Number = 62

XrayDensity = 7.242

Rphase = 5.49%

$a = 0.539982 \pm 0.000036$ nm

$b = 0.559897 \pm 0.000036$ nm

$c = 0.771126 \pm 0.000048$ nm

Local parameters and GOALs for phase $\text{NaNbO}_3\text{-Pbcm}$

Spacegroup Number = 57

Xray Density = 4.556

Rphase = 6.00%

$a = 0.544569 \pm 0.000036$ nm

$b = 0.561772 \pm 0.000036$ nm

$c = 1.56188 \pm 0.0007$ nm

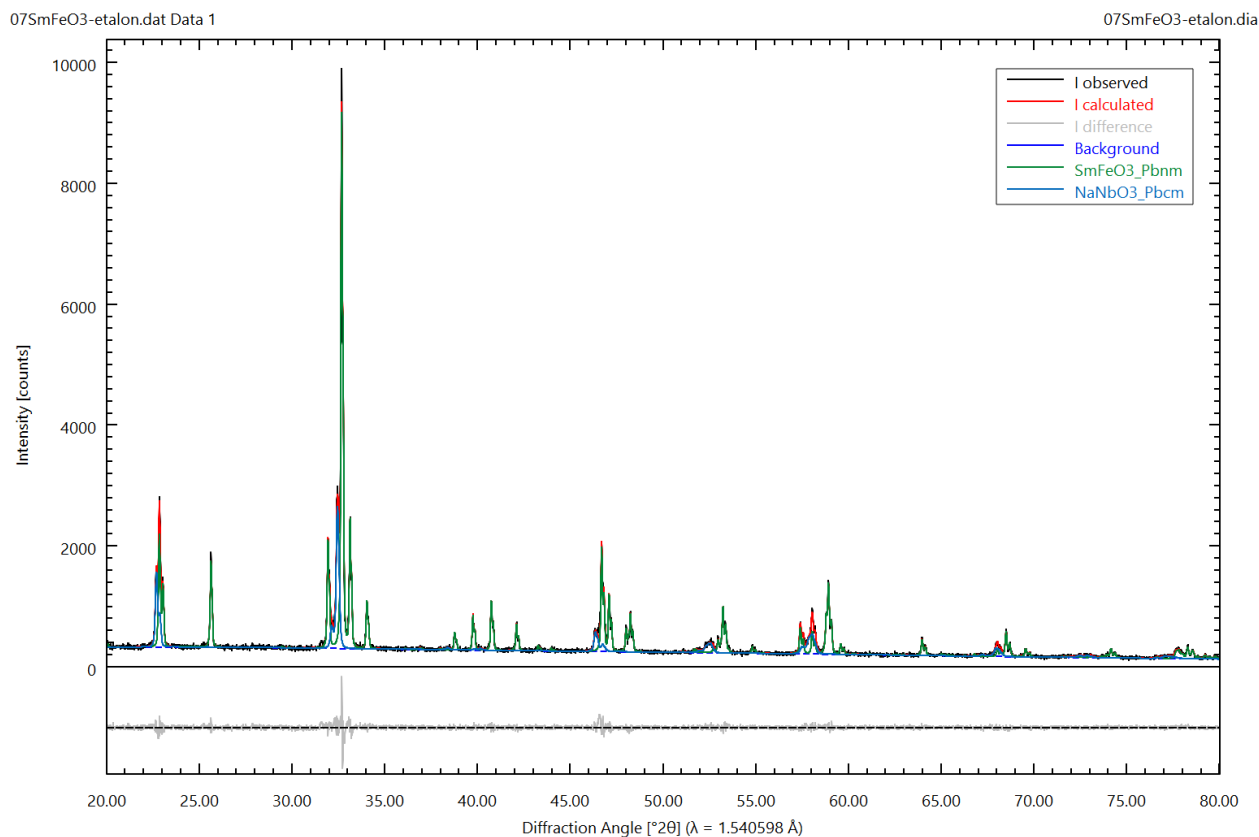


Рисунок S3(a) - 0.7SmFeO₃-0.3NaNbO₃ (стартовый)

Local parameters and GOALs for phase SmFeO₃_Pbnm

Spacegroup Number = 62

Xray Density = 7.243

Rphase = 6.09%

$a = 0.5401174 \pm 0.0000086$ nm

$b = 0.5597104 \pm 0.0000091$ nm

$c = 0.771069 \pm 0.000012$ nm

Local parameters and GOALs for phase NaNbO₃_Pbcm

Spacegroup Number = 57

XrayDensity = 4.576

Rphase = 6.95%

$a = 0.550288 \pm 0.000084$ nm

$b = 0.556646 \pm 0.000083$ nm

$c = 1.55323 \pm 0.00014$ nm

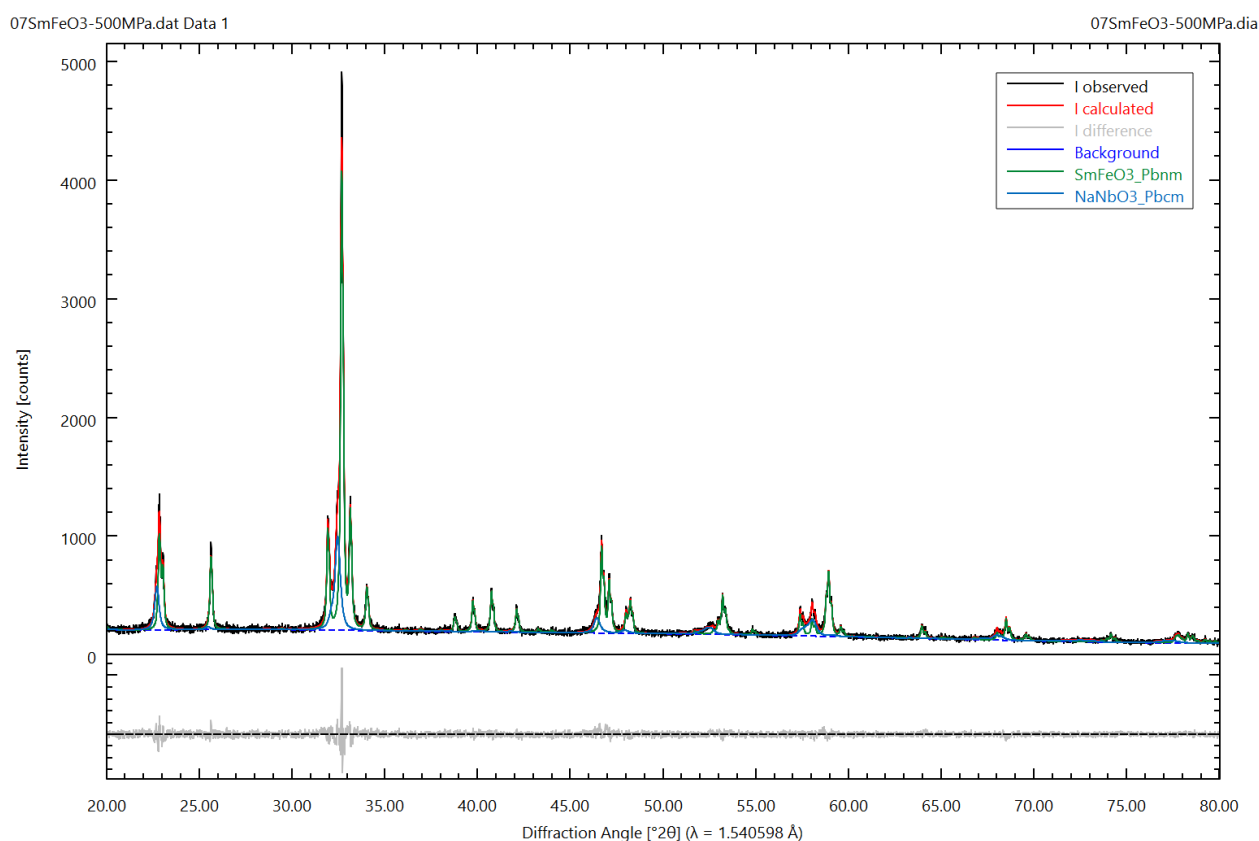


Рисунок S3(б) - $0.7\text{SmFeO}_3\text{-}0.3\text{NaNbO}_3$ (500 МПа)

Local parameters and GOALs for phase $\text{SmFeO}_3\text{-Pbnm}$

Spacegroup Number = 62

XrayDensity = 7.242

Rphase = 6.64%

$a = 0.540014 \pm 0.000016 \text{ nm}$

$b = 0.559885 \pm 0.000017 \text{ nm}$

$c = 0.771008 \pm 0.000022 \text{ nm}$

Local parameters and GOALs for phase $\text{NaNbO}_3\text{-Pbcm}$

Spacegroup Number = 57

Xray Density = 4.578

Rphase = 7.09%

$a = 0.54908 \pm 0.00015 \text{ nm}$

$b = 0.55687 \pm 0.00020 \text{ nm}$

$c = 1.55536 \pm 0.00056 \text{ nm}$

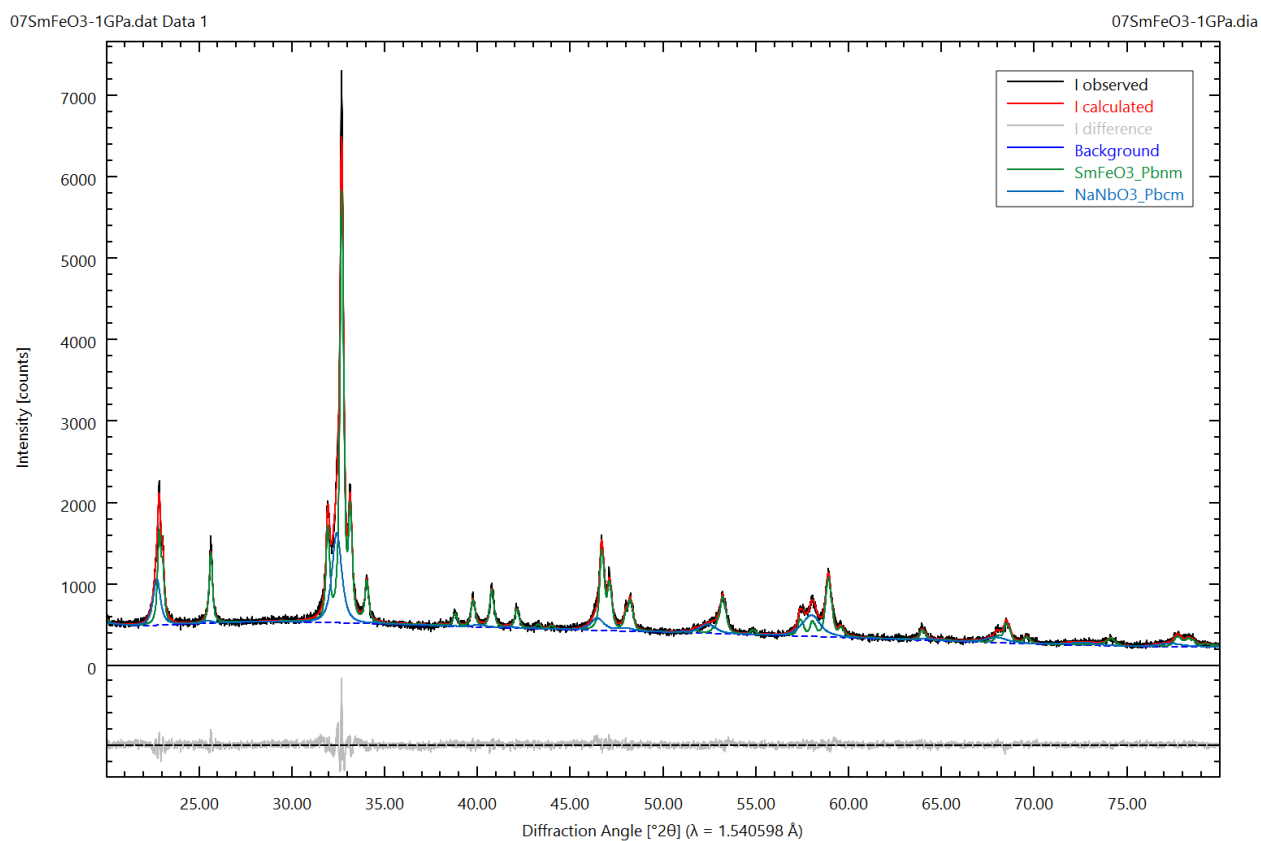


Рисунок S3(в) - $0.7\text{SmFeO}_3\text{-}0.3\text{NaNbO}_3$ (1 ГПа)

Local parameters and GOALs for phase $\text{SmFeO}_3\text{_Pbnm}$

Spacegroup Number = 62

Xray Density = 7.238

Rphase = 5.11%

$a = 0.540099 \pm 0.000032$ nm

$b = 0.560075 \pm 0.000032$ nm

$c = 0.771114 \pm 0.000042$ nm

Local parameters and GOALs for phase $\text{NaNbO}_3\text{_Pbcm}$

Spacegroup Number = 57

Xray Density = 4.565

Rphase = 5.17%

$a = 0.54896 \pm 0.00028$ nm

$b = 0.55676 \pm 0.00057$ nm

$c = 1.5602 \pm 0.0013$ nm

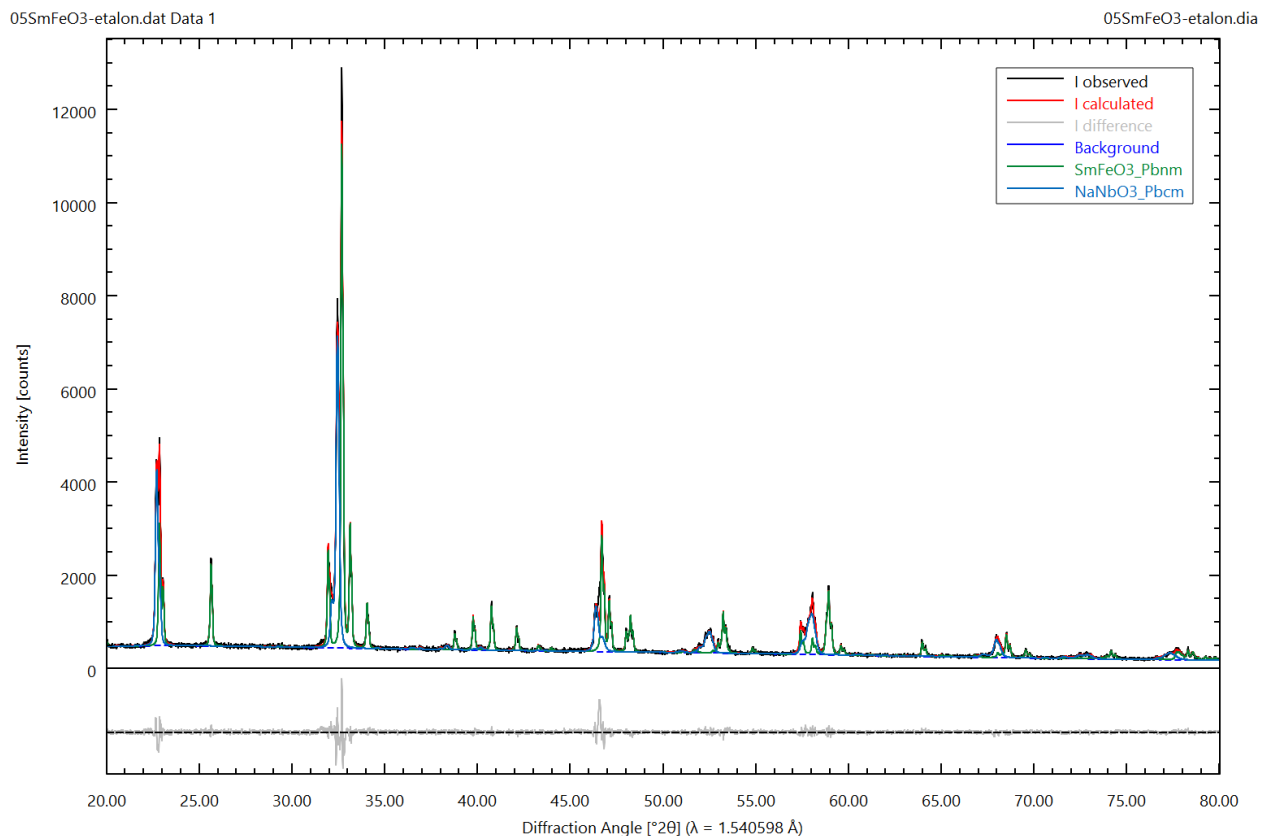


Рисунок S4(a) - 0.5SmFeO₃-0.5NaNbO₃ (стартовый)

Local parameters and GOALs for phase SmFeO₃_Pbnm

Spacegroup Number = 62

Xray Density = 7.246

Rphase = 6.61%

$a = 0.540095 \pm 0.000011$ nm

$b = 0.559568 \pm 0.000012$ nm

$c = 0.770940 \pm 0.000016$ nm

Local parameters and GOALs for phase NaNbO₃_Pbcm

Spacegroup Number = 57

Xray Density = 4.577

Rphase = 7.90%

$a = 0.550031 \pm 0.000057$ nm

$b = 0.556527 \pm 0.000056$ nm

$c = 1.553947 \pm 0.000080$ nm

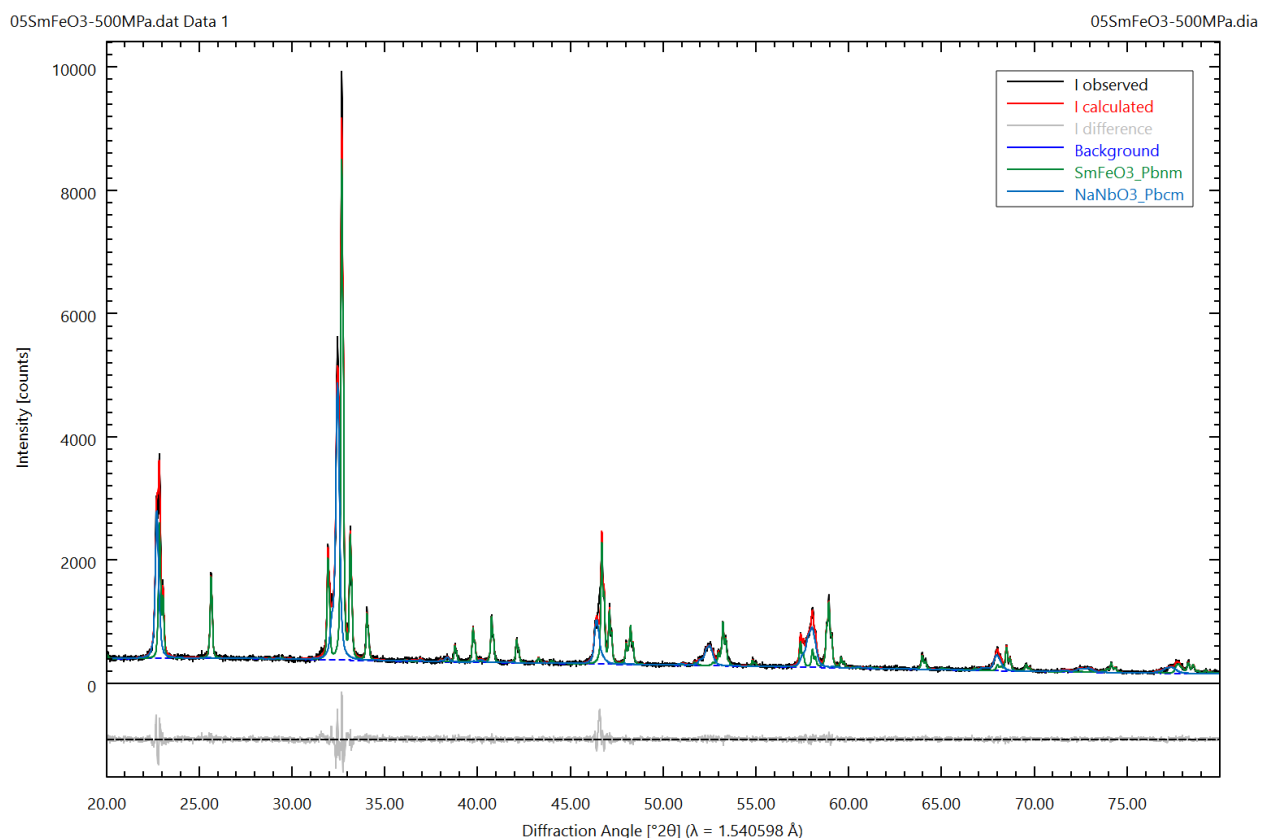


Рисунок S4(\bar{o}) - 0.5SmFeO₃-0.5NaNbO₃ (500 МПа)

Local parameters and GOALs for phase SmFeO₃_Pbnm

Spacegroup Number = 62

Xray Density = 7.243

Rphase = 6.10%

$a = 0.540068 \pm 0.000012$ nm

$b = 0.559796 \pm 0.000013$ nm

$c = 0.770963 \pm 0.000017$ nm

Local parameters and GOALs for phase NaNbO₃_Pbcm

Spacegroup Number = 57

Xray Density = 4.578

Rphase = 7.74%

$a = 0.549587 \pm 0.000080$ nm

$b = 0.556591 \pm 0.000077$ nm

$c = 1.55480 \pm 0.00013$ nm

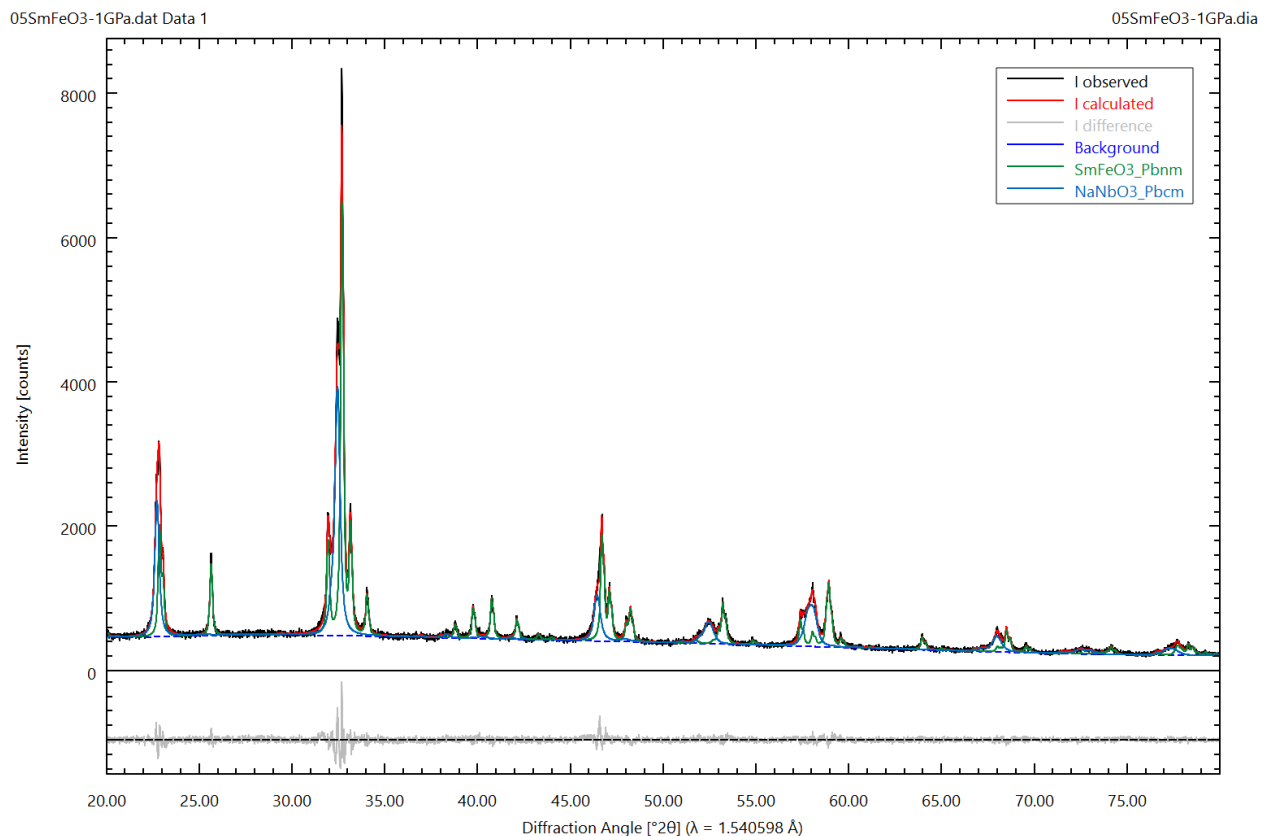


Рисунок S4(в) - $0.5\text{SmFeO}_3\text{-}0.5\text{NaNbO}_3$ (1 ГПа)

Local parameters and GOALs for phase $\text{SmFeO}_3\text{-Pbnm}$

Spacegroup Number = 62
 Xray Density = 7.242
 Rphase = 5.11%
 $a = 0.540046 \pm 0.000019$ nm
 $b = 0.559897 \pm 0.000019$ nm
 $c = 0.770954 \pm 0.000026$ nm

Local parameters and GOALs for phase $\text{NaNbO}_3\text{-Pbcm}$

Spacegroup Number = 57
 Xray Density = 4.578
 Rphase = 5.26%
 $a = 0.548804 \pm 0.000070$ nm
 $b = 0.556935 \pm 0.000093$ nm
 $c = 1.55592 \pm 0.00017$ nm

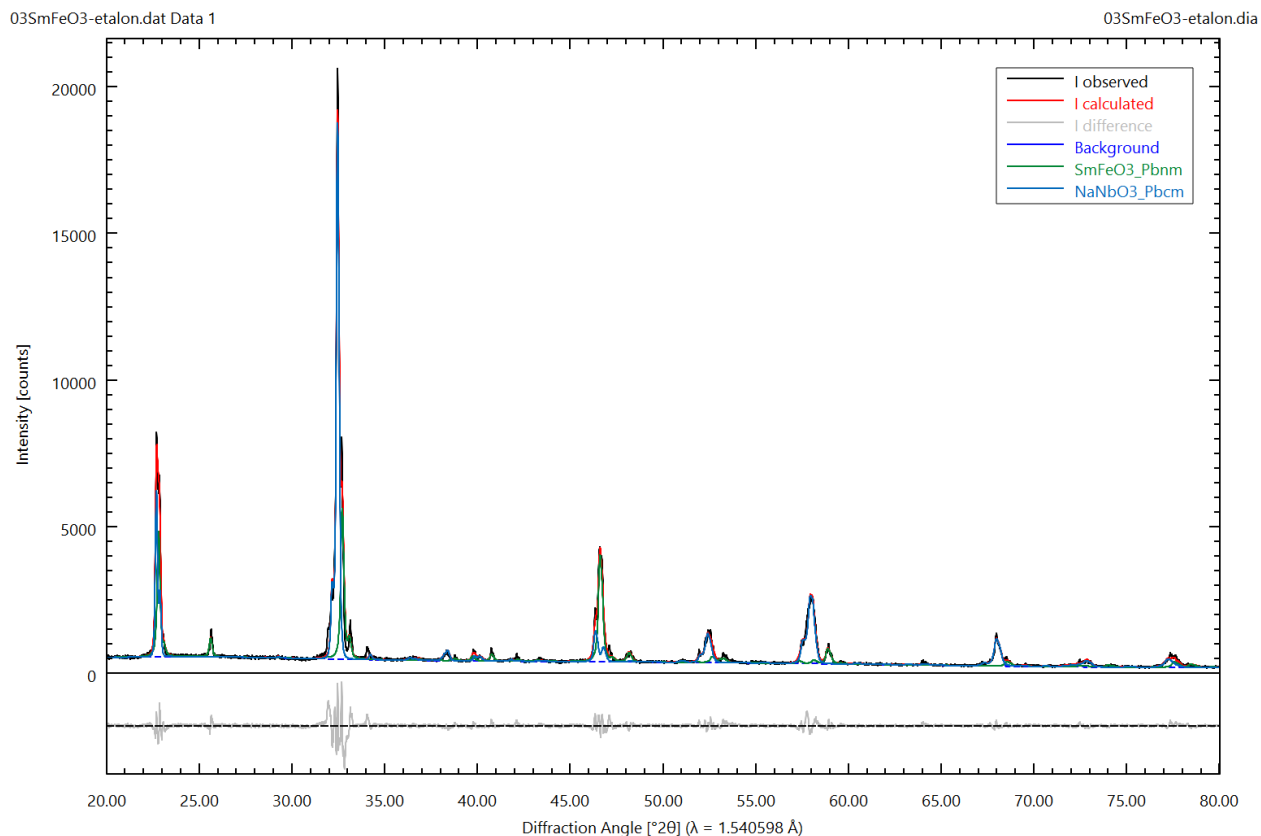


Рисунок S5(a) - 0.3SmFeO₃-0.7NaNbO₃ (стартовый)

Local parameters and GOALs for phase SmFeO₃_Pbnm

Spacegroup Number = 62

Xray Density = 7.235

Rphase = 10.11%

$a = 0.540853 \pm 0.000045$ nm

$b = 0.561156 \pm 0.000065$ nm

$c = 0.76885 \pm 0.00011$ nm

Local parameters and GOALs for phase NaNbO₃_Pbcm

Spacegroup Number = 57

Xray Density = 4.576

Rphase = 8.54%

$a = 0.551039 \pm 0.000037$ nm

$b = 0.556130 \pm 0.000044$ nm

$c = 1.552480 \pm 0.000087$ nm

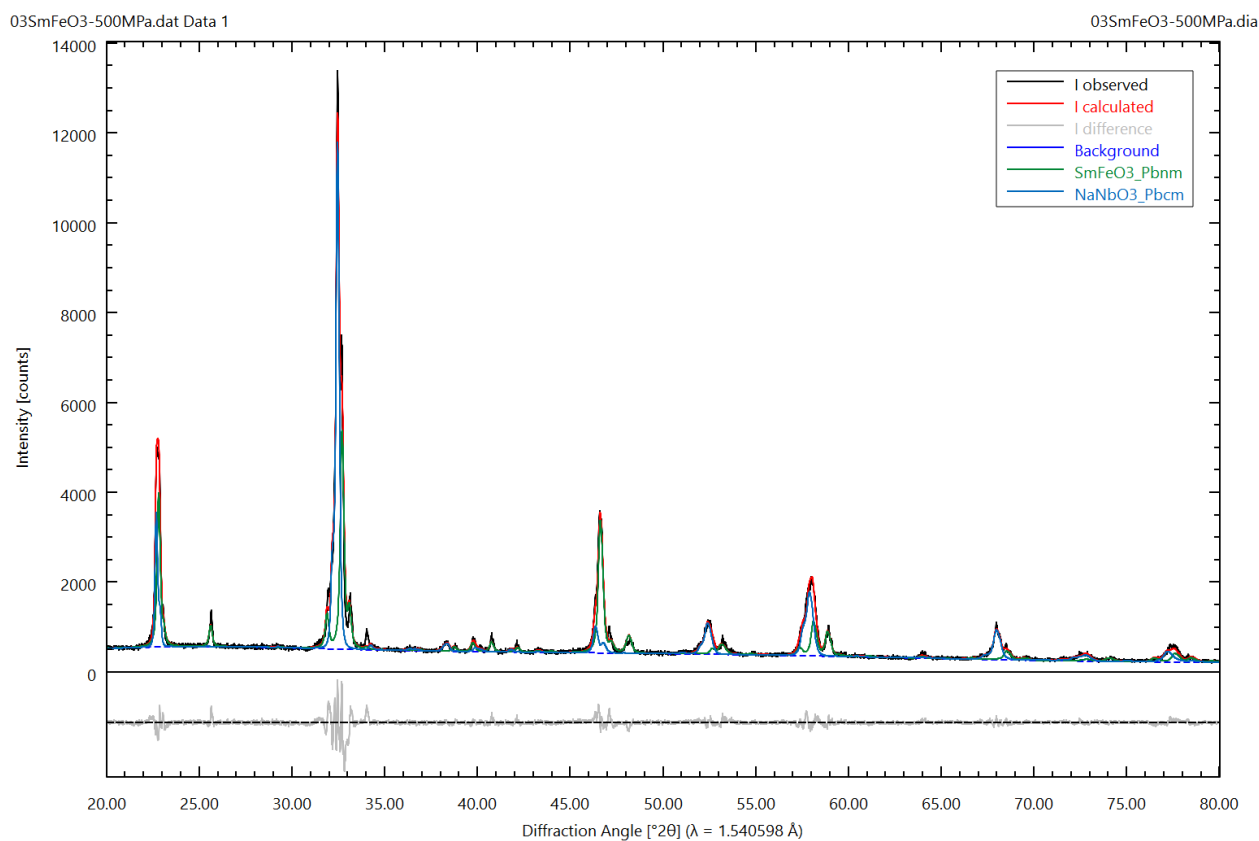


Рисунок S5(\bar{o}) - 0.3SmFeO₃-0.7NaNbO₃ (500 МПа)

Local parameters and GOALs for phase SmFeO₃_Pbnm

Spacegroup Number = 62

Xray Density = 7.231

Rphase = 9.09%

$a = 0.540964 \pm 0.000036$ nm

$b = 0.560885 \pm 0.000051$ nm

$c = 0.769526 \pm 0.000076$ nm

Local parameters and GOALs for phase NaNbO₃_Pbcm

Spacegroup Number = 57

Xray Density = 4.574

Rphase = 6.49%

$a = 0.551434 \pm 0.000054$ nm

$b = 0.555927 \pm 0.000058$ nm

$c = 1.55277 \pm 0.00011$ nm

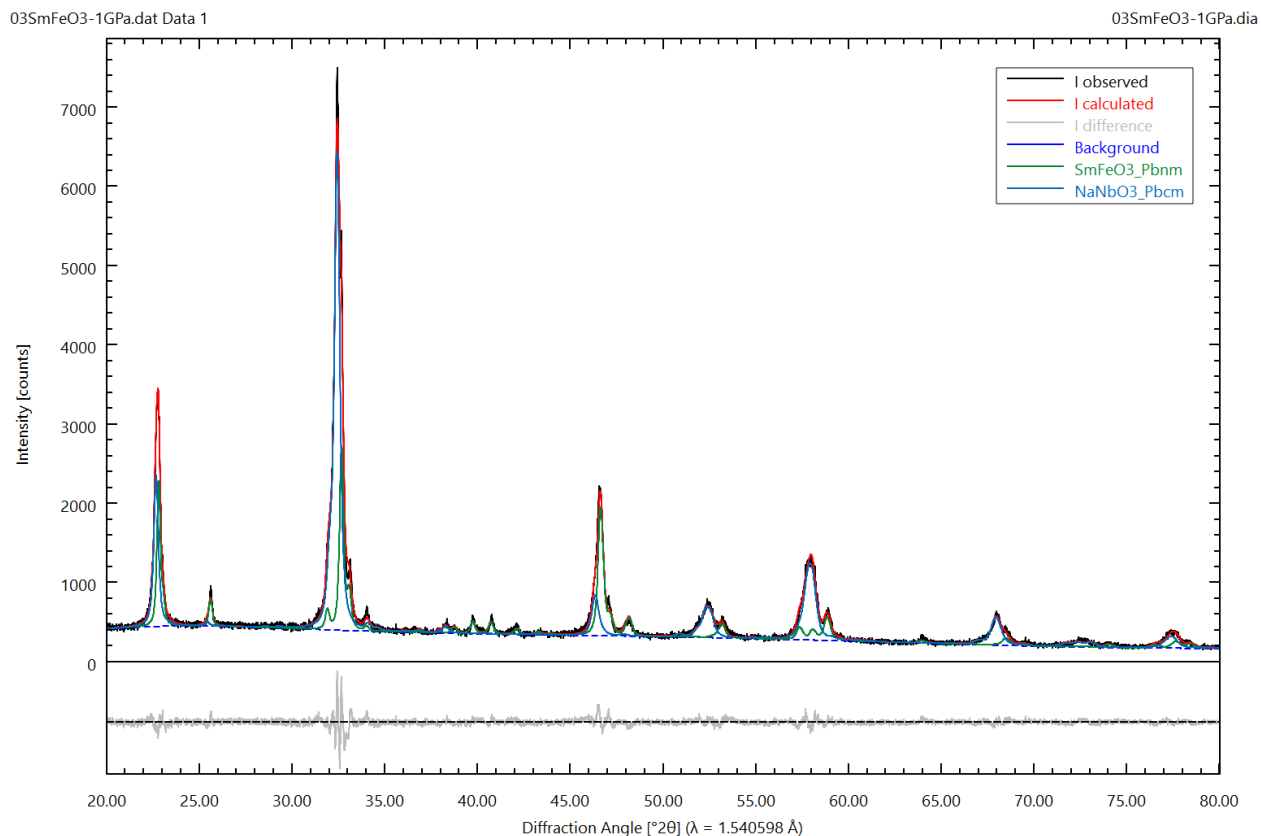


Рисунок S5(c) - $0.3\text{SmFeO}_3\text{-}0.7\text{NaNbO}_3$ (1 ГПа)

Local parameters and GOALs for phase $\text{SmFeO}_3\text{-Pbnm}$

Spacegroup Number = 62

XrayDensity = 7.222

Rphase = 6.63%

$a = 0.541153 \pm 0.000066$ nm

$b = 0.560561 \pm 0.000068$ nm

$c = 0.770608 \pm 0.000085$ nm

Local parameters and GOALs for phase $\text{NaNbO}_3\text{-Pbcm}$

Spacegroup Number = 57

Xray Density = 4.565

Rphase = 5.92%

$a = 0.549406 \pm 0.000066$ nm

$b = 0.55847 \pm 0.00011$ nm

$c = 1.55447 \pm 0.00020$ nm

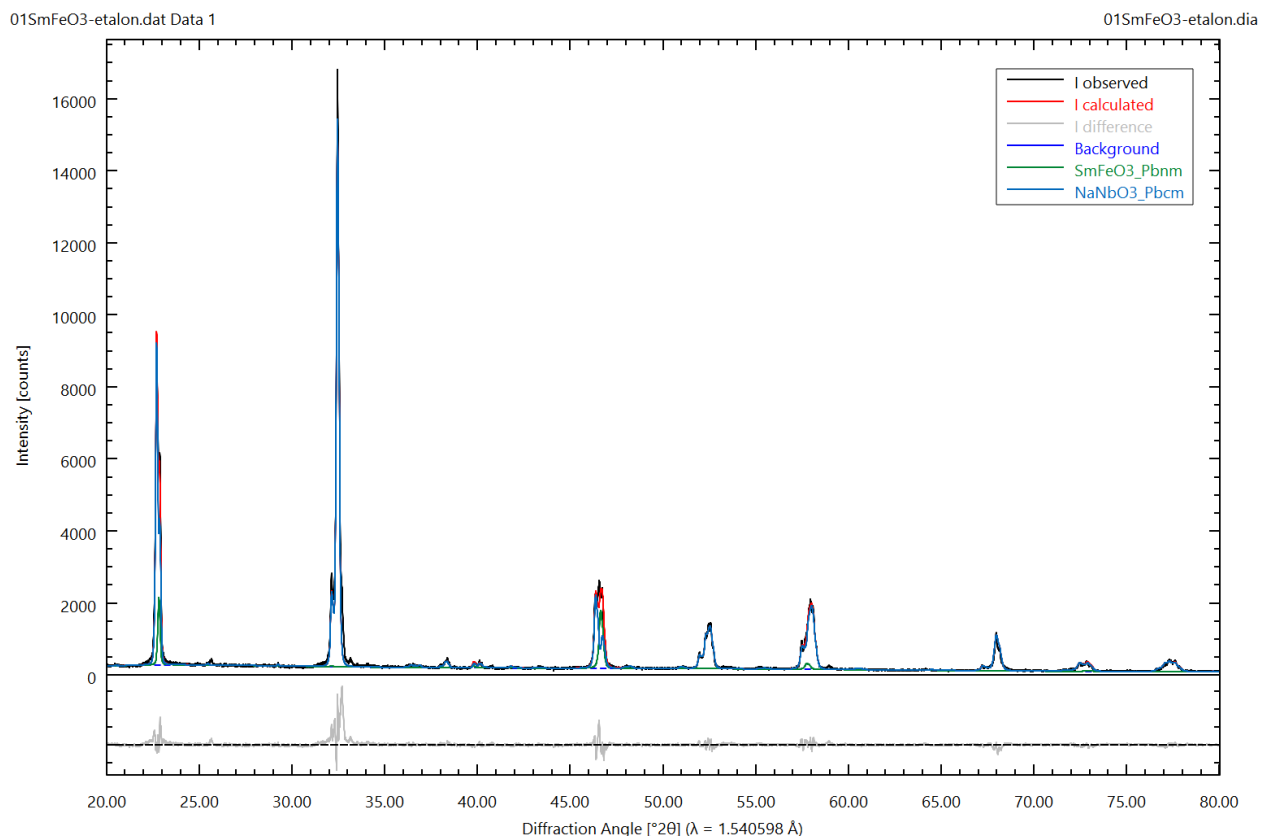


Рисунок S6(a) - $0.1\text{SmFeO}_3\text{-}0.9\text{NaNbO}_3$ (стартовый)

Local parameters and GOALs for phase $\text{SmFeO}_3\text{_Pbnm}$

Spacegroup Number = 62

Xray Density = 7.154

Rphase = 11.89%

$a = 0.545 \pm 0.050$

$b = 0.55683 \pm 0.00050$

$c = 0.778296$

Local parameters and GOALs for phase $\text{NaNbO}_3\text{_Pbcm}$

Spacegroup: Number = 57

Xray Density = 4.578

Rphase = 9.57%

$a = 0.550161 \pm 0.000036$ nm

$b = 0.556488 \pm 0.000026$ nm

$c = 1.553459 \pm 0.000052$ nm

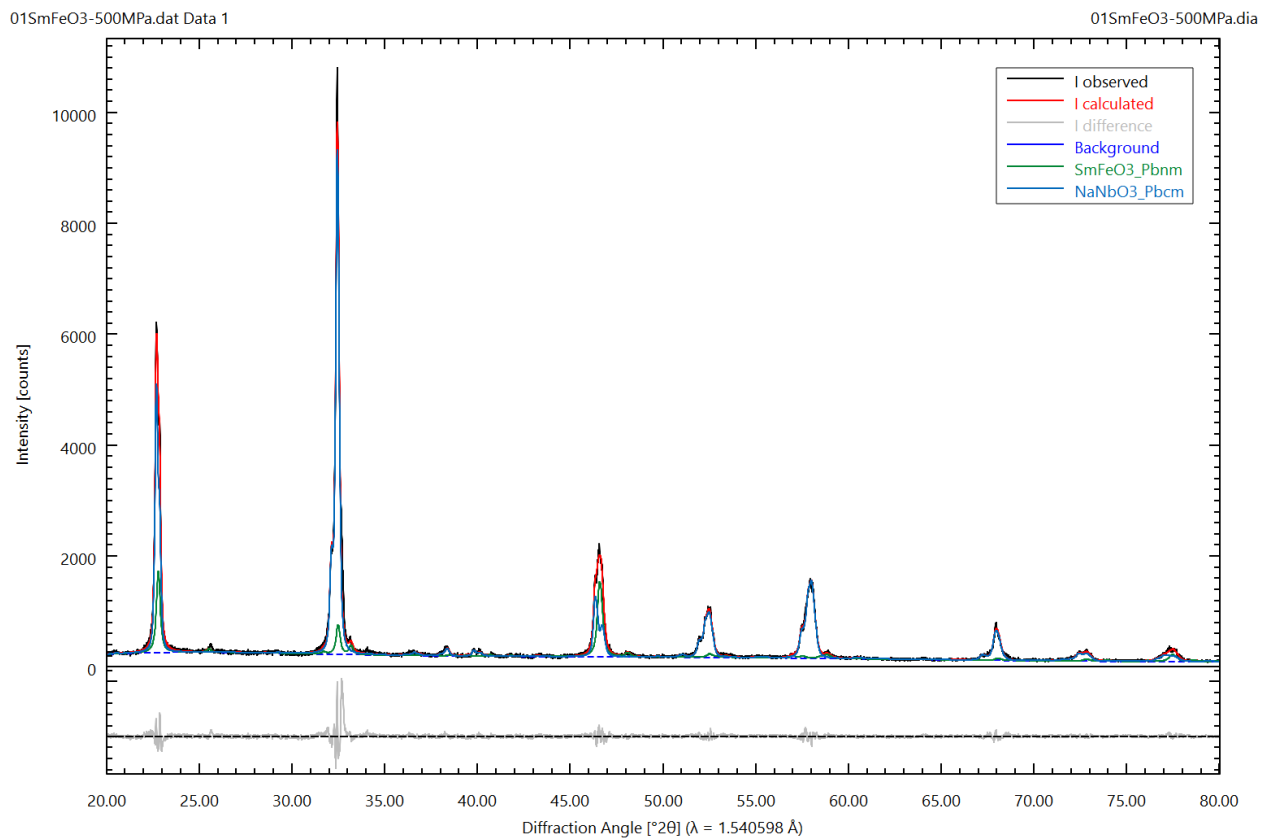


Рисунок S6(б) - 0.1SmFeO₃-0.9NaNbO₃ (500 МПа)

Local parameters and GOALs for phase SmFeO₃_Pbnm

Spacegroup number = 62

Xray Density = 7.129

Rphase = 6.92%

$a = 0.53954 \pm 0.00011$

$b = 0.56393 \pm 0.00016$

$c = 0.778296$

Local parameters and GOALs for phase NaNbO₃_Pbcm

Spacegroup number = 57

Xray Density = 4.569

Rphase = 6.49%

$a = 0.550537 \pm 0.000045$ nm

$b = 0.556828 \pm 0.000032$ nm

$c = 1.554351 \pm 0.000082$ nm

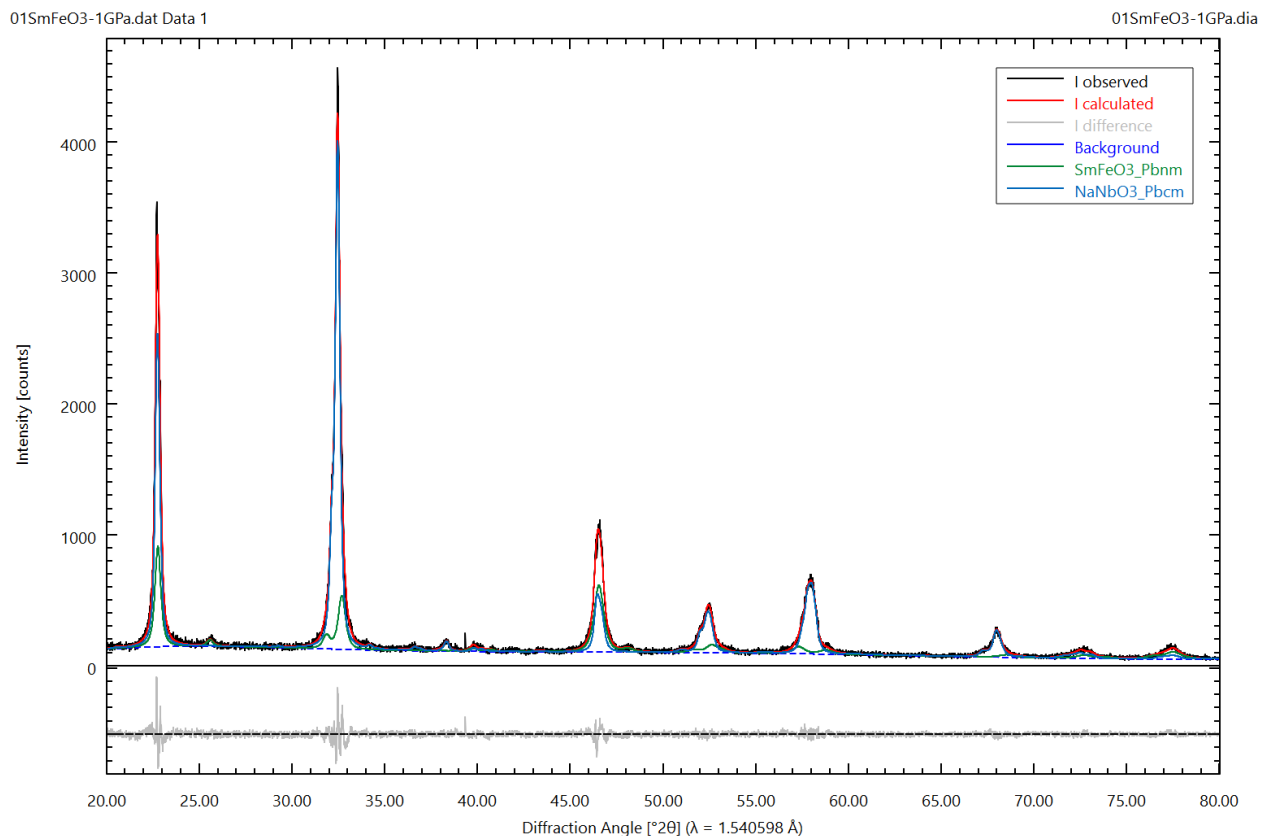


Рисунок S6(в) - 0.1SmFeO₃-0.9NaNbO₃ (1 ГПа)

Local parameters and GOALs for phase SmFeO₃_Pbnm

Spacegroup number = 62

Xray Density = 7.213

Rphase = 8.17%

$a = 0.54239 \pm 0.00023$

$b = 0.56140 \pm 0.00023$

$c = 0.76874 \pm 0.00077$

Local parameters and GOALs for phase NaNbO₃_Pbcm

Spacegroup Number = 57

Xray Density = 4.580

Rphase = 6.45%

$a = 0.549027 \pm 0.000055$ nm

$b = 0.556572 \pm 0.000063$ nm

$c = 1.55551 \pm 0.00014$ nm

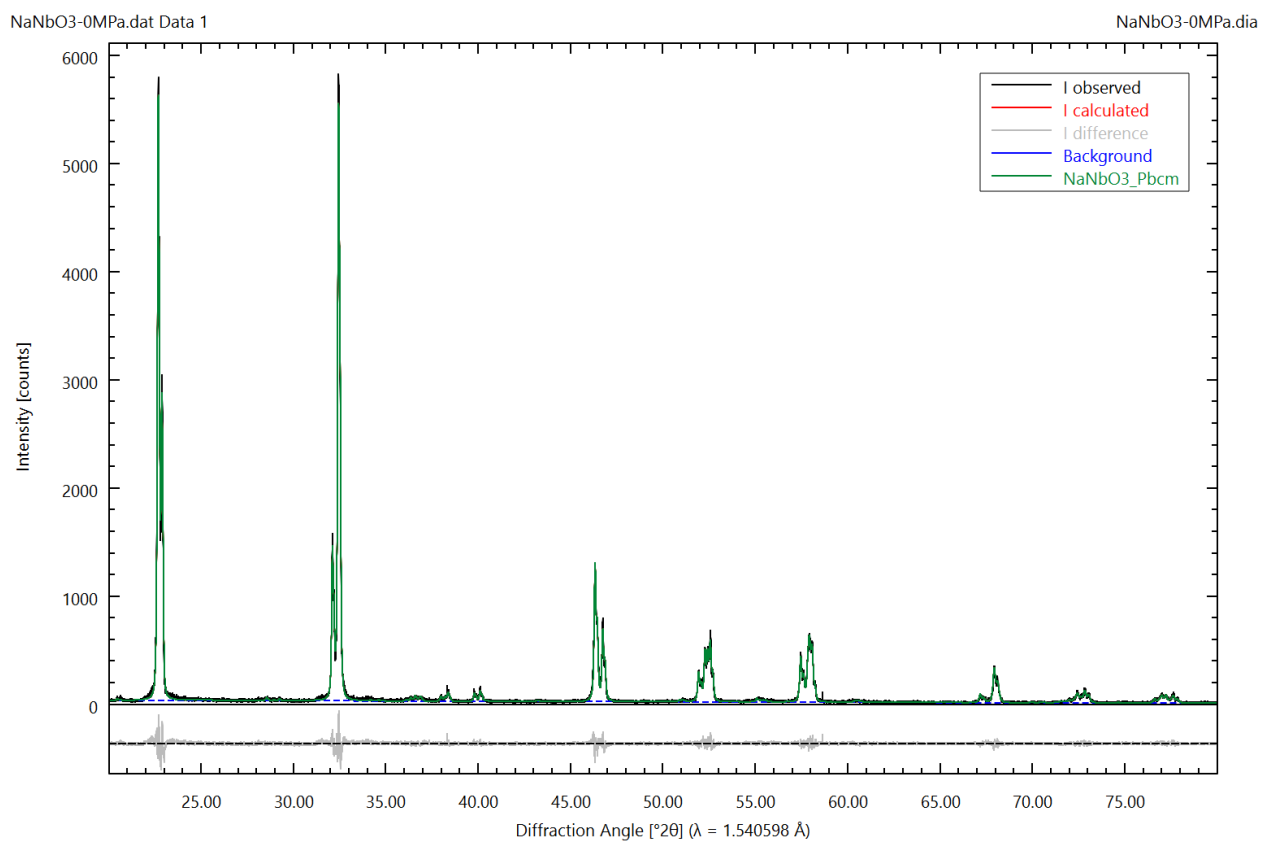


Рисунок S7(a) - NaNbO₃ (стартовый)

Local parameters and GOALs for phase NaNbO₃_Pbcm

Spacegroup Number = 57

Xray Density = 4.570

Rphase = 8.56%

$a = 0.5507275 \pm 0.0000086$ nm

$b = 0.5568817 \pm 0.0000067$ nm

$c = 1.553150 \pm 0.000016$ nm

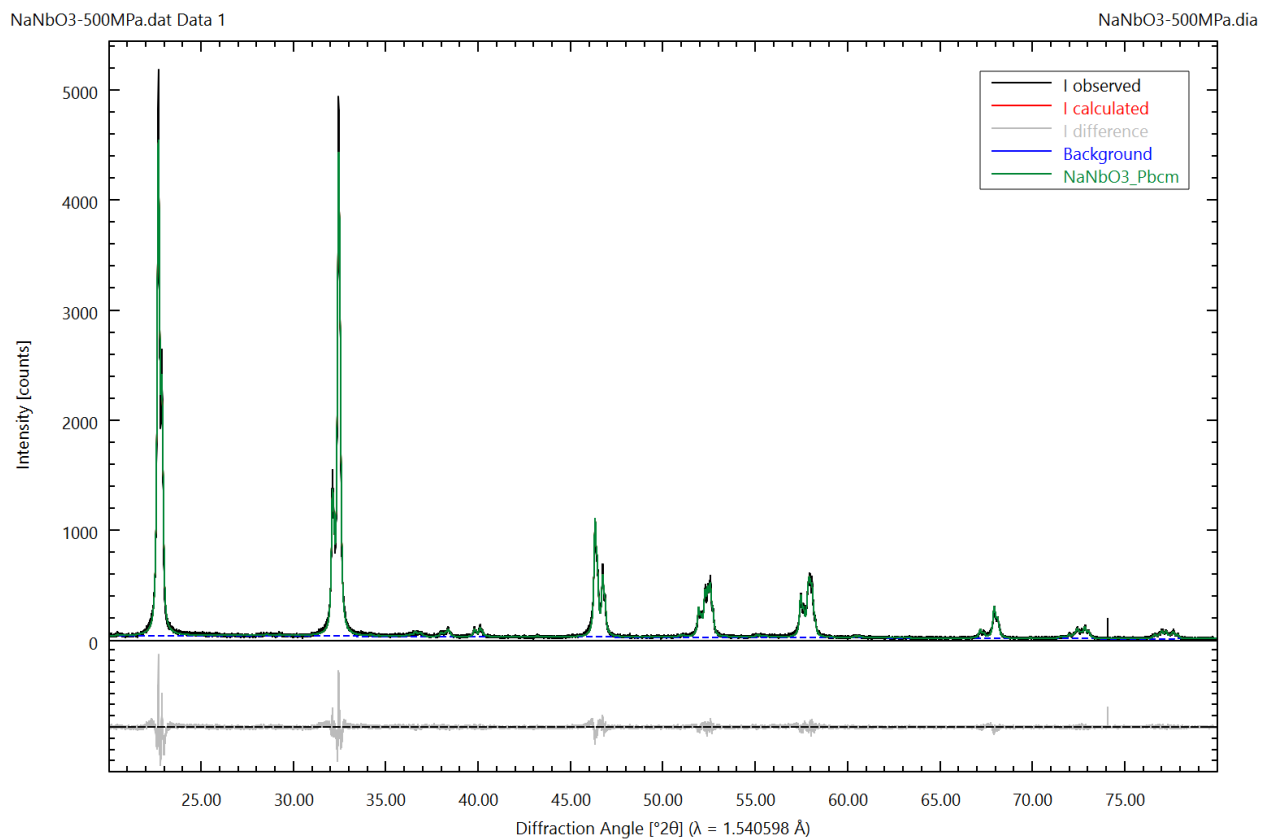


Рисунок S7(б) - NaNbO₃ (500 МПа)

Local parameters and GOALs for phase NaNbO₃_Pbcm

Spacegroup Number = 57

Xray Density = 4.570

Rphase = 9.64%

$a = 0.550725 \pm 0.000013$ nm

$b = 0.5568785 \pm 0.0000095$ nm

$c = 1.553243 \pm 0.000023$ nm

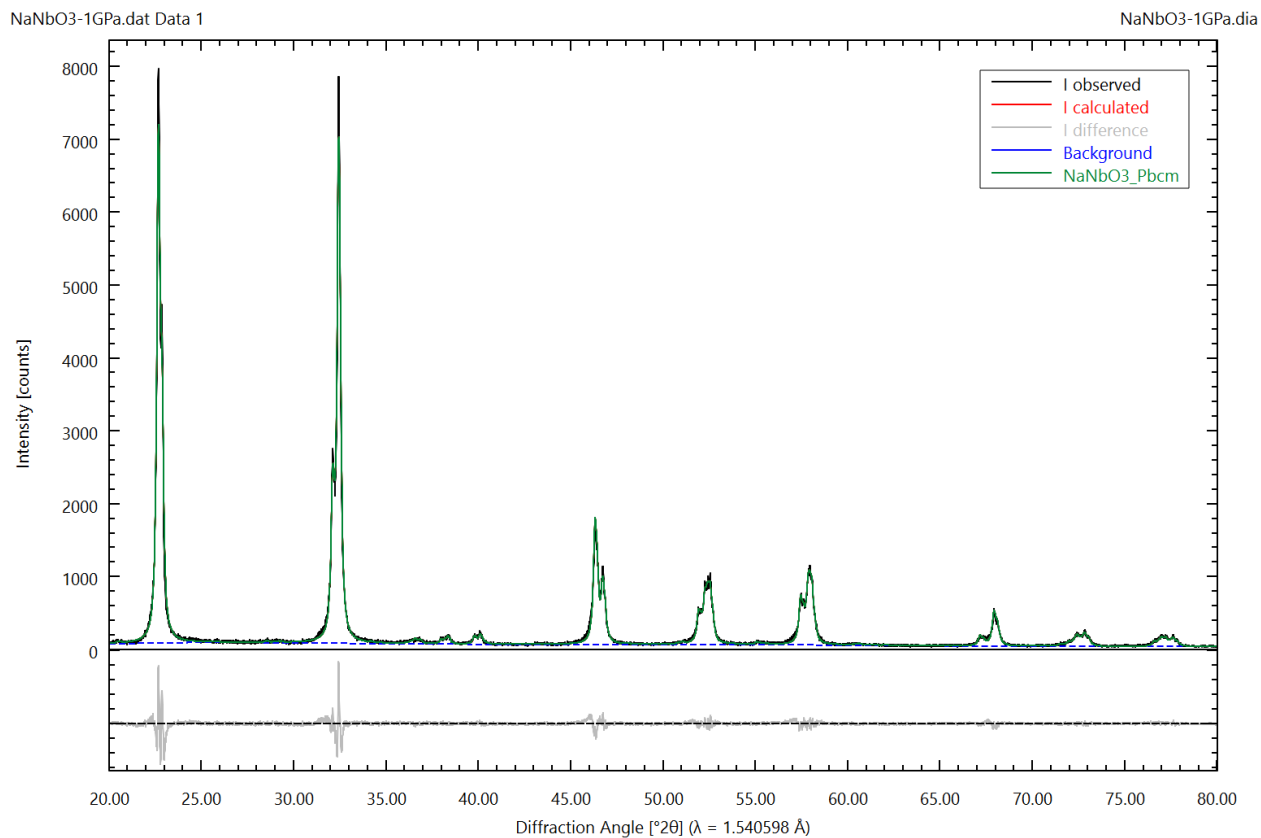


Рисунок S7(θ) - NaNbO₃ (1 ГПа)

Local parameters and GOALs for phase NaNbO₃_Pbcm

Spacegroup Number = 57

Xray Density = 4.568

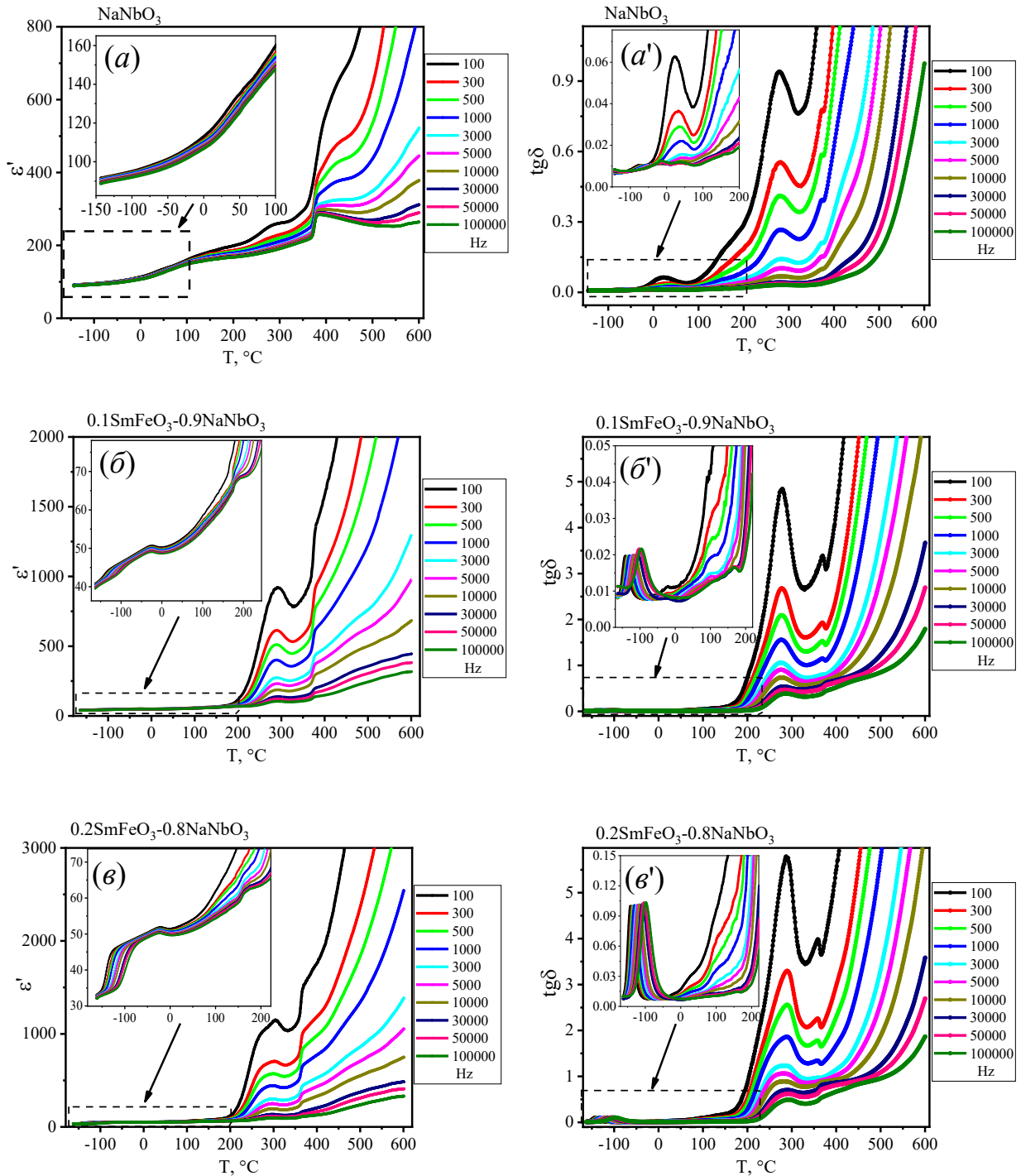
Rphase = 8.80%

$a = 0.550824 \pm 0.000028 \text{ nm}$

$b = 0.556980 \pm 0.000019 \text{ nm}$

$c = 1.553452 \pm 0.000048 \text{ nm}$

Приложение 2

Рисунок S1 - Температурные зависимости ϵ' и $\text{tg}\delta$ NaNbO_3 и композитов $x = 0.9, 0.8$

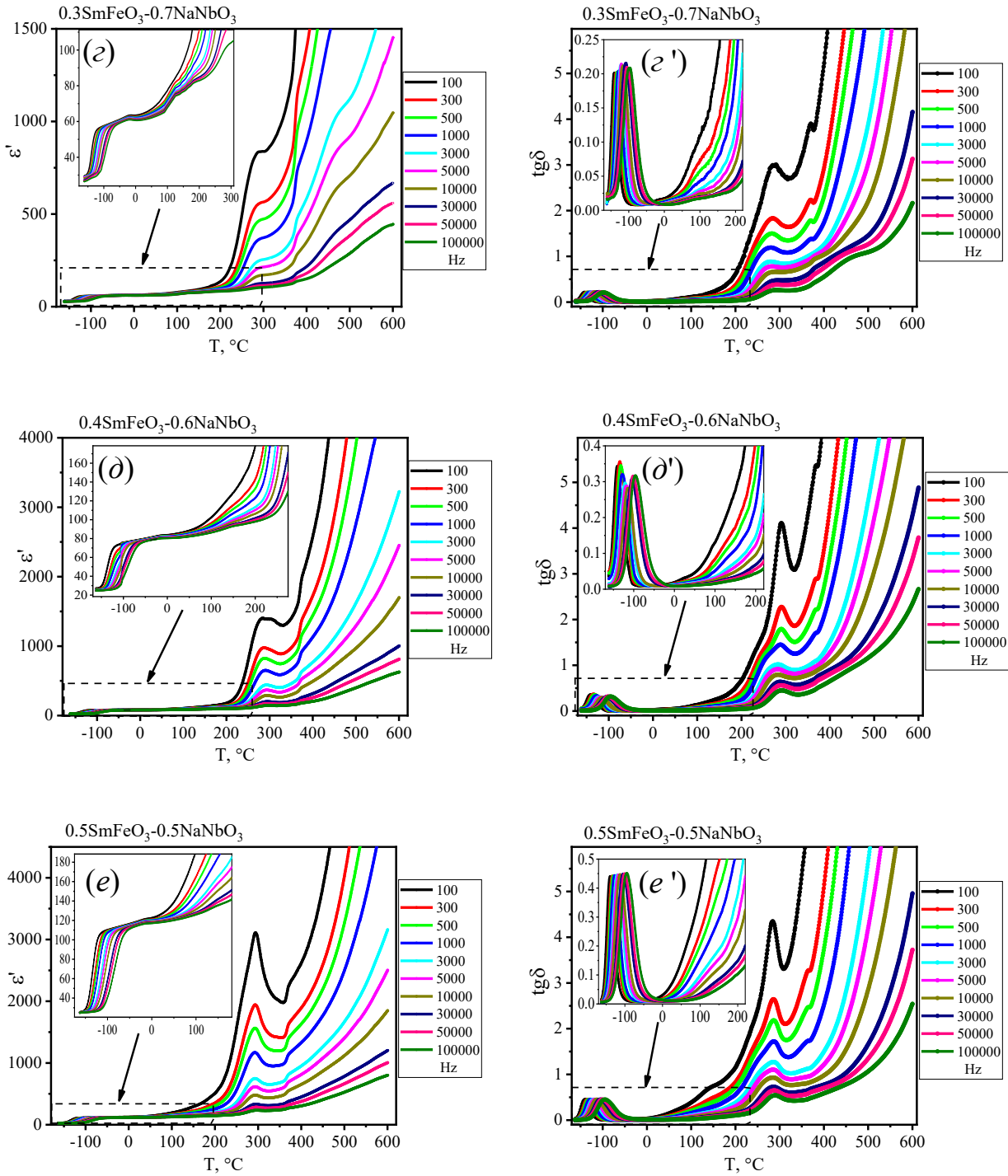


Рисунок S2 - Температурные зависимости ϵ' и $\text{tg}\delta$ NaNbO_3 и композитов

$x = 0.7, 0.6, 0.5$

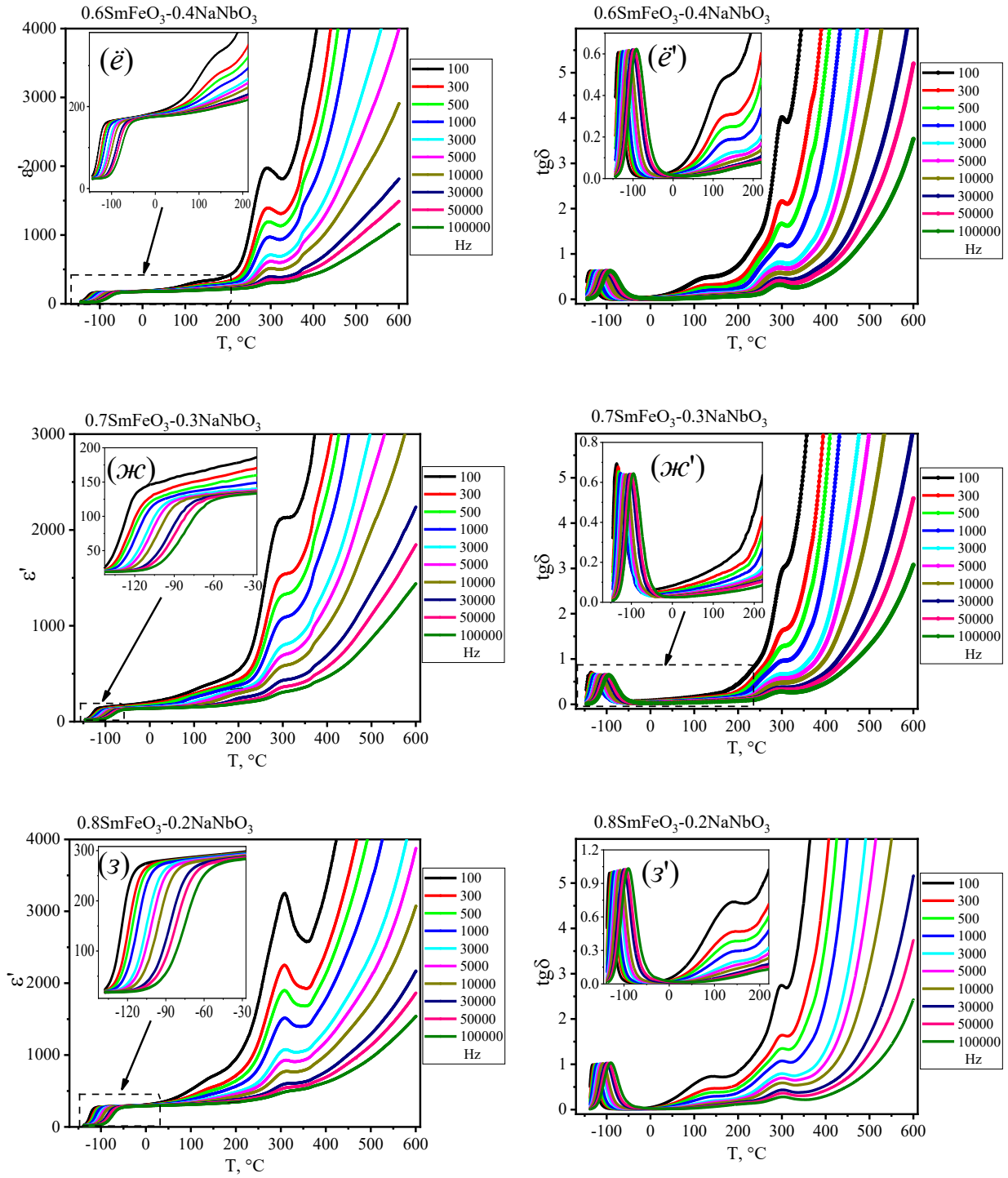


Рисунок S3 - Температурные зависимости ϵ' и $\text{tg}\delta$ NaNbO_3 и композитов

$x = 0.4, 0.3, 0.2$

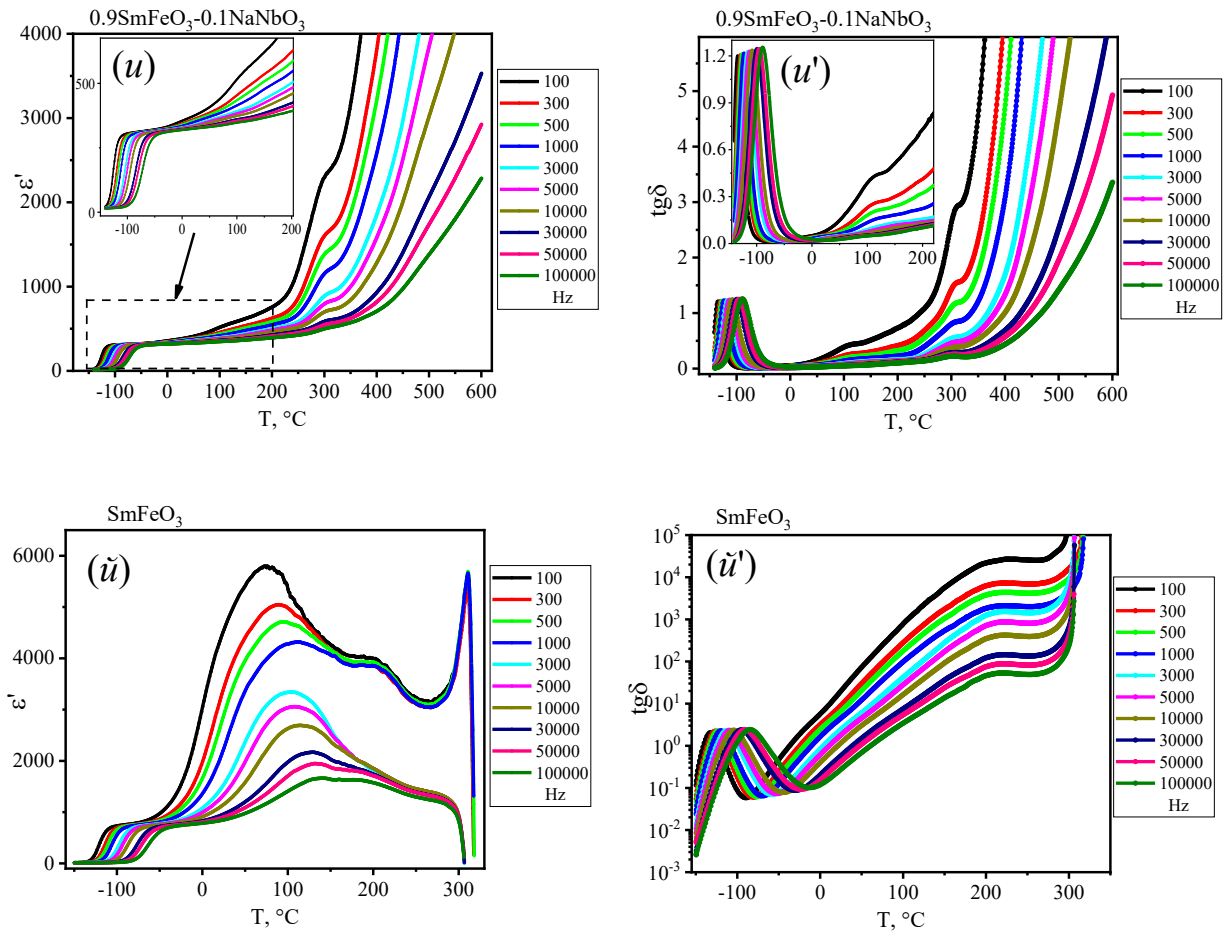


Рисунок S4 - Температурные зависимости ϵ' и $\text{tg}\delta$ NaNbO_3 и композитов

$$x = 0.1, 0.0$$

Приложение 3

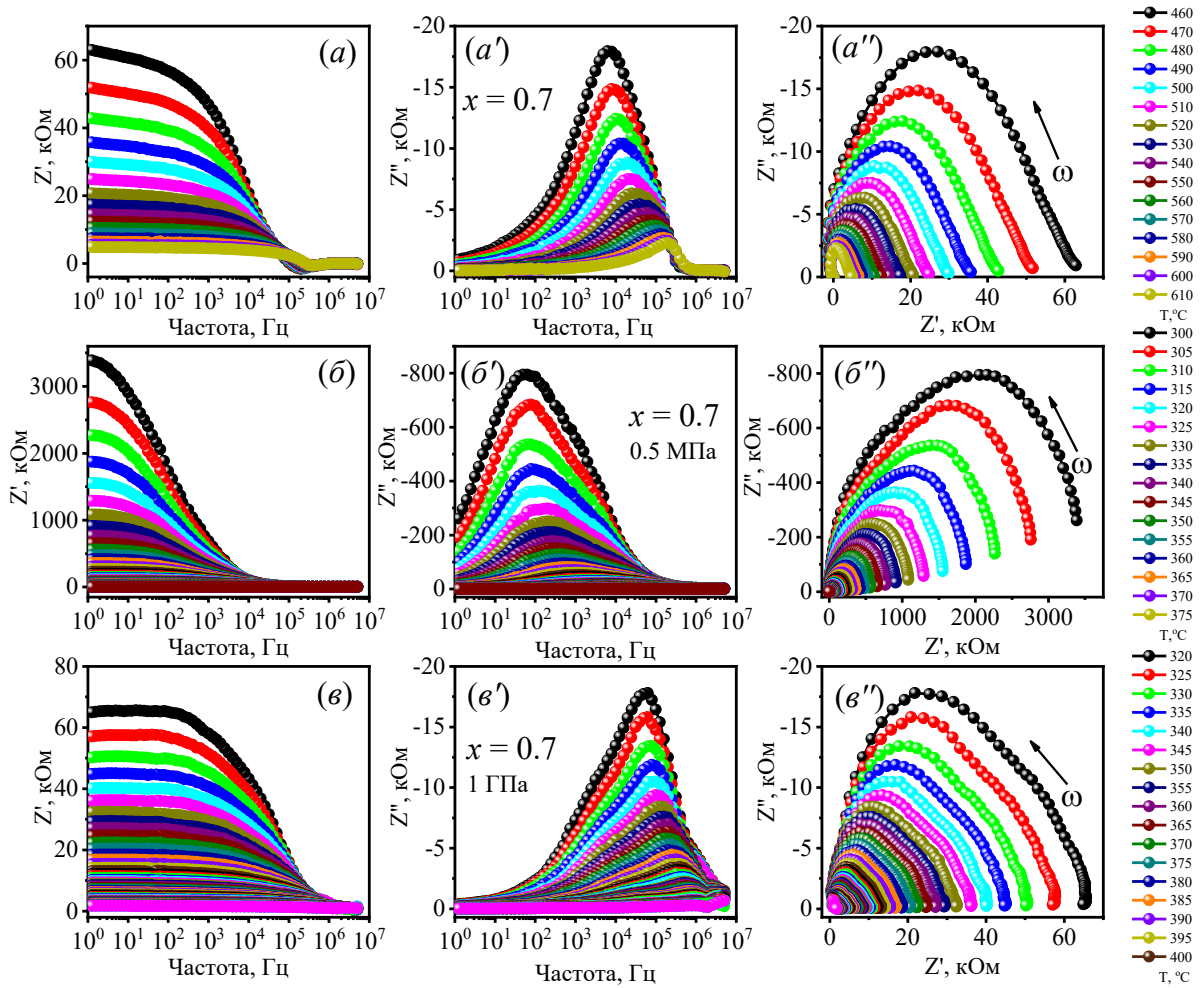


Рисунок S1 – Импедансная спектроскопия $0.3\text{SmFeO}_3-0.7\text{NaNbO}_3$ до (a, a', a'') и после механической активации при 500 МПа (б, б', б''), а также при 1 ГПа (в, в', в'')

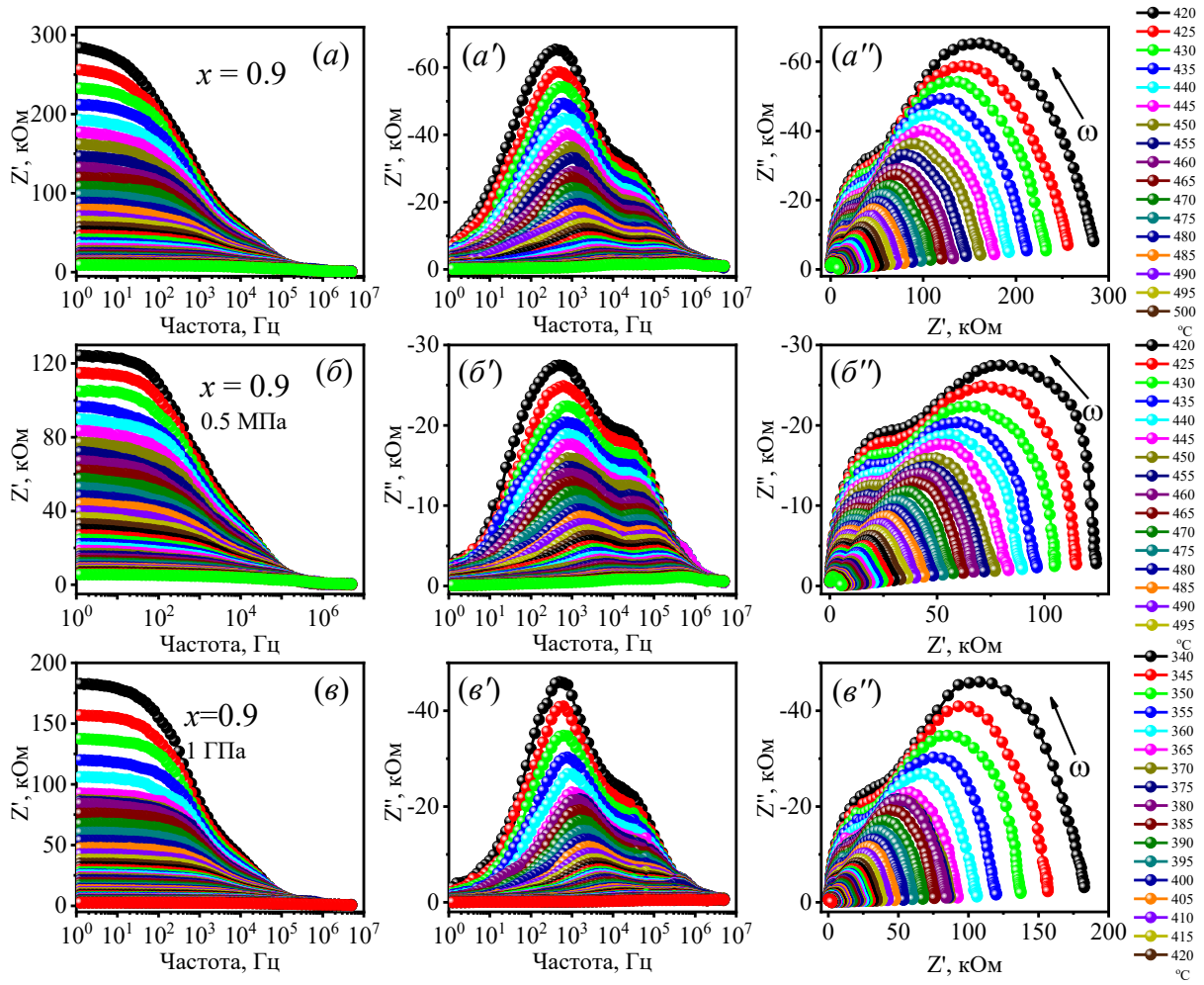


Рисунок S2 – Импедансная спектроскопия $0,1\text{SmFeO}_3-0,9\text{NaNbO}_3$ до (а, а', а'') и после механической активации при 500 МПа (б, б', б''), а также при 1 ГПа (в, в', в'')

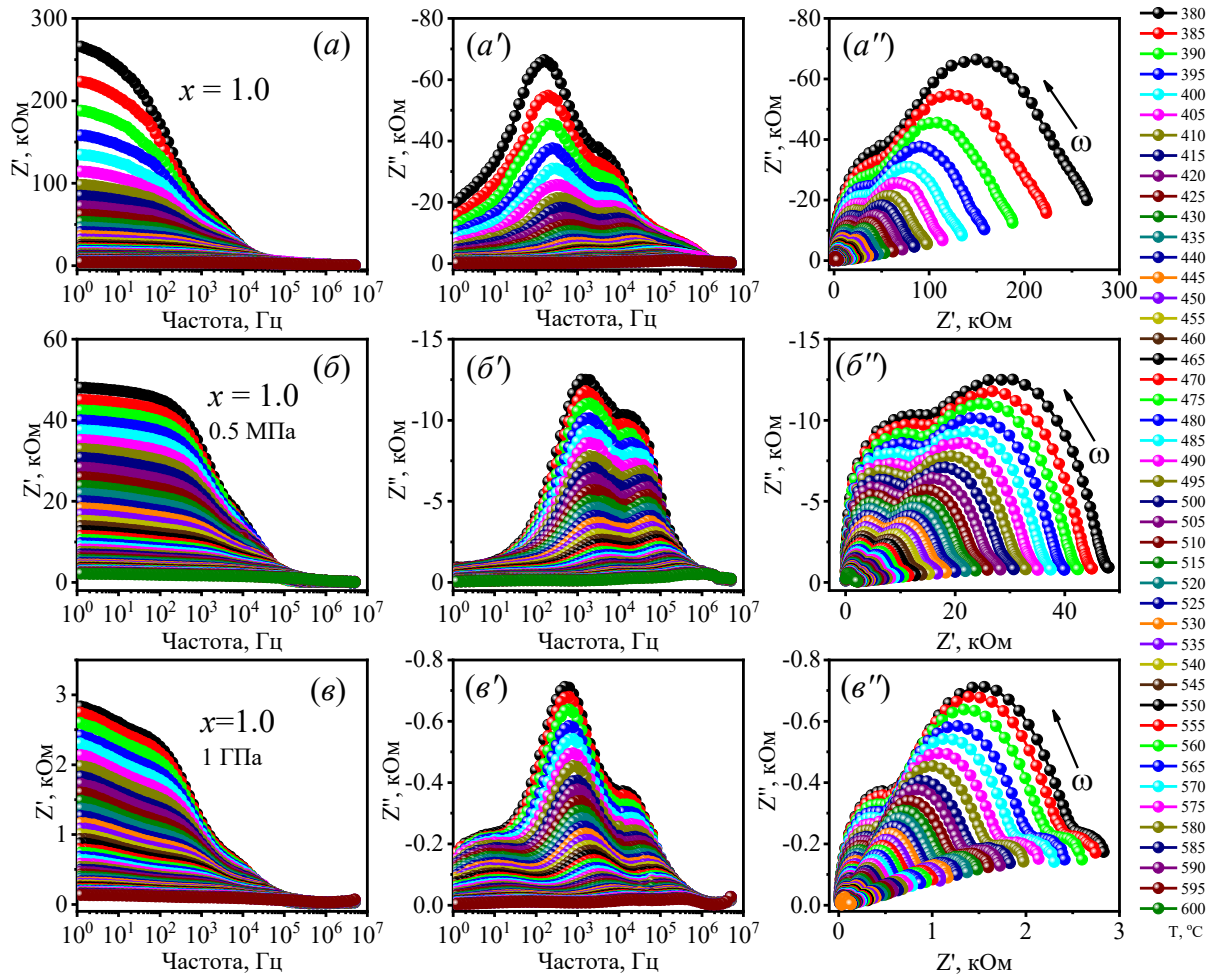


Рисунок S3 – Импедансная спектроскопия NaNbO_3 до (a, a', a'') и после механической активации при 500 МПа (b, b', b''), а также при 1 ГПа (c, c', c'')

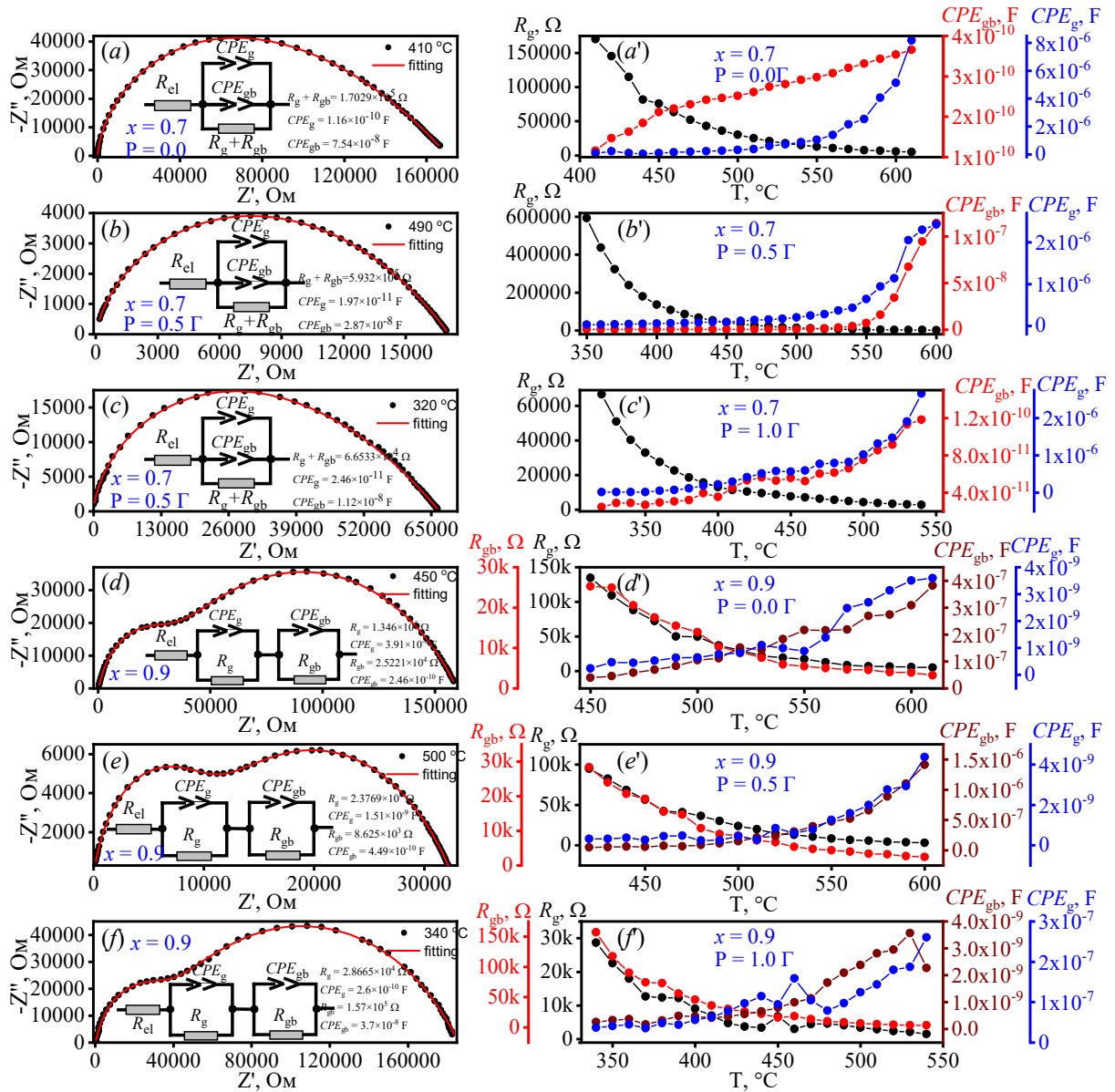


Рисунок S4 – Экспериментальные и теоретические кривые $Z''(Z')$ (a,б,в,г,д,е), а также температурная зависимость подгоночных параметров (a',б',в',г',д',е') составов $(1-x)\text{SmFeO}_3-x\text{NaNbO}_3$: (a,б,в,а',б',в') $x = 0.7$; (г,д,е,г',д',е') $x = 0.9$

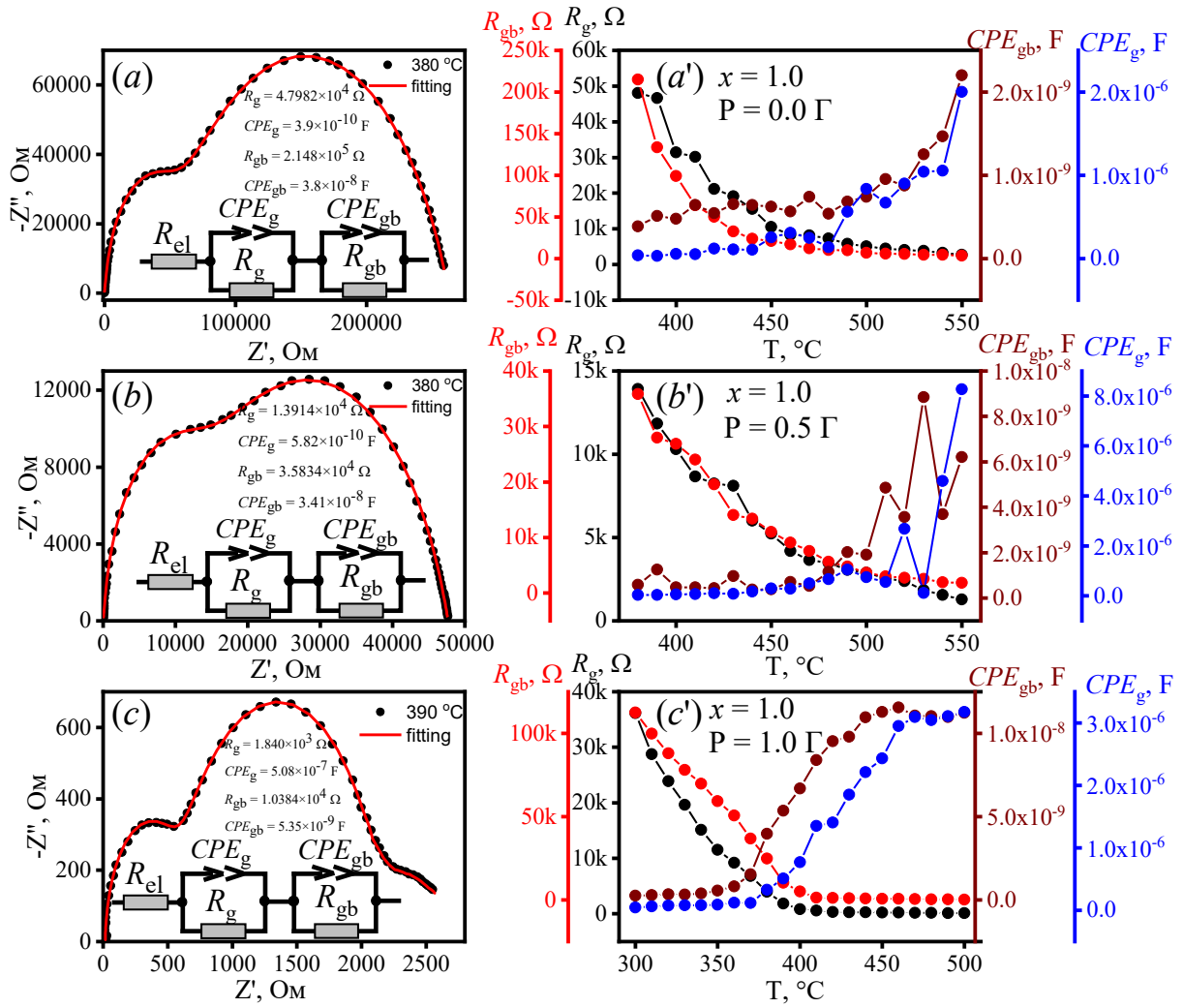


Рисунок S5 – Экспериментальные и теоретические кривые $Z''(Z')$ (a,b,в), а также температурная зависимость подгоночных параметров (a',б',в') NaNbO