ISSN 1561-8323 (Print) ISSN 2524-2431 (Online)

ФИЗИКА

PHYSICS

УДК 538.911 https://doi.org/10.29235/1561-8323-2023-67-4-279-286 Поступило в редакцию 06.06.2023 Received 06.06.2023

Д. В. Карпинский^{1,2}, С. И. Латушко¹, Д. В. Желудкевич¹, А. Н. Чобот¹, В. Ч. Круплевич³, В. К. Долгий³, Т. В. Латушко⁴, К. Н. Неклюдов², М. В. Силибин², Е. В. Будемко¹

¹Научно-практический центр Национальной академии наук Беларуси по материаловедению, Минск, Республика Беларусь

²Национальный исследовательский университет электронной техники «МИЭТ», Зеленоград, Российская Федерация

³Белорусский государственный аграрный технический университет, Минск, Республика Беларусь ⁴Белорусский государственный медицинский университет, Минск, Республика Беларусь

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ И МАГНИТНАЯ СТРУКТУРЫ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ НА ОСНОВЕ BiFeO₃

(Представлено членом-корреспондентом В. М. Федосюком)

Аннотация. Исследование корреляции между многофазным состоянием системы и ее магнитными свойствами было проведено на керамических образцах $\operatorname{Bi}_{1,x}\operatorname{Eu}_x\operatorname{FeO}_3$ с $0,12 \le x \le 0,18$. Результаты рентгеновской дифракции свидетельствуют о том, что с увеличением концентрации ионов Еи наблюдается структурный переход от ромбоэдрической (*R3c*) к неполярной орторомбической (*Pnma*) фазе через частичное образование антиполярной орторомбической структуры (*Pbam*). Смешанное фазовое состояние в полученных соединениях наблюдается в интервале $0,12 \le x \le 0,16$. Магнитные измерения в сильном магнитном поле указывают на слабое ферромагнитное взаимодействие. Магнитный отклик в сильном поле объясняется расположением спинов на фазовой границе, а также наличием собственных антиферромагнитных спинов.

Ключевые слова: мультиферроики, ионы-заместители, твердые растворы, рентгеновская дифракция, структурные фазовые переходы

Для цитирования. Кристаллическая и магнитная структуры твердых растворов на основе BiFeO₃ / Д. В. Карпинский [и др.] // Докл. Нац. акад. наук Беларуси. – 2023. – Т. 67, № 4. – С. 279–286. https://doi.org/10.29235/1561-8323-2023-67-4-279-286

Dmitry V. Karpinsky^{1,2}, Siarhei I. Latushka¹, Dmitry V. Zheludkevich¹, Aleksandra N. Chobot¹, Valery C. Kruplevich³, Valery K. Dolgiy³, Tatsiana V. Latushka⁴, Kapiton N. Neklyudov², Maxim V. Silibin², Egor V. Budemko¹

¹Scientific-Practical Materials Research Centre of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Republic of Belarus ²National Research University of Electronic Technology "MIET", Zelenograd, Russian Federation ³Belarusian State Agrarian Technical University, Minsk, Republic of Belarus ⁴Belarusian State Medical University, Minsk, Republic of Belarus

CRYSTAL AND MAGNETIC STRUCTURES OF SOLID SOLUTIONS BASED ON BiFeO3

(Communicated by Corresponding Member Valeri M. Fedosyuk)

Abstract. The correlation between the multiphase state of the system and its magnetic properties was studied on $Bi_{1-x}Eu_xFeO_3$ ceramic samples in the range $0.12 \le x \le 0.18$. The X-ray diffraction results indicate that, with an increase in the concentration of Eu ions, a structural transition from the rhombohedral (*R3c*) to nonpolar orthorhombic (*Pnma*) phase is observed through the partial formation of an antipolar orthorhombic structure (*Pbam*). The mixed phase state in the obtained compounds is observed in the range $0.12 \le x \le 0.16$. Magnetic measurements in a strong magnetic field indicate a weak

ferromagnetic interaction. The magnetic response in a strong field is explained by the location of the spins at the phase boundary, as well as by the presence of intrinsic antiferromagnetic spins.

Keywords: multiferroics, dopant ions, solid solutions, X-ray diffraction, structural phase transitions

For citation. Karpinsky D. V., Latushka S. I., Zheludkevich D. V., Chobot A. N., Kruplevich V. C., Dolgiy V. K., Latushka T. V., Neklyudov K. N., Silibin M. V., Budemko E. V. Crystal and magnetic structures of solid solutions based on BiFeO₃. *Doklady Natsional'noi akademii nauk Belarusi = Doklady of the National Academy of Sciences of Belarus*, 2023, vol. 67, no. 4, pp. 279–286 (in Russian). https://doi.org/10.29235/1561-8323-2023-67-4-279-286

Введение. Понимание сосуществования структурных фаз является одним из основных принципов для раскрытия механизма пьезоэлектрического отклика, необычного магнитного поведения и физических свойств мультиферроиков со структурой перовскита, таких как BiFeO₃ [1–3]. Однофазный BiFeO₃ кристаллизуется в ромбоэдрической структуре R3c, что допускает противофазный октаэдрический наклон и внецентральное смещение катионов вдоль псевдокубического направления [111]. Кристаллическая структура BiFeO₃ чувствительна к химическому замещению и эпитаксиальной деформации таким образом, что симметрия R3c может быть преобразована в другую при небольшом изменении концентрации замещающей примеси. Следовательно, модификация кристаллической структуры также будет влиять на сегнетоэлектрические и ферромагнитные свойства этого соединения. В общем случае химическое замещение может вызвать фазовый переход в неполярную орторомбическую структуру (для случая замещения ионами Eu, Tb, Dy) и в антиполярную орторомбическую структуру (при замещении ионами La, Pr, Nd) [4; 5]. Несмотря на значительное усиление магнитных свойств, сегнетоэлектрические свойства BiFeO₃ исчезают в орторомбических фазах (симметрии *Pbam, Pbnm* и *Pnma*). Фазовый переход от полярной R3c к полярной $Pn2_{ia}$ (подгруппа *Pnma*) симметрии был представлен в [6; 7].

Существование нецентросимметричной фазы $Pn2_{t}a$ на фазовой диаграмме BiFeO₃ могло бы препятствовать исчезновению сегнетоэлектрических свойств. Однако большинство авторов в своих работах не дают четкого доказательства причин сегнетоэлектрического и пьезоэлектрического откликов в соответствии со структурным анализом. Недавно было проведено исследование твердых растворов системы BiFeO₃, в которых обнаружено сосуществование фаз (так называемая морфотропная фазовая граница – МФГ) [8–10]. В таких твердых растворах сочетание полярной R3c симметрии с другими симметриями сохраняет сегнетоэлектрические свойства, а слабый ферромагнетизм проявляется при разрушении циклоидальной спиновой структурных фаз, обычно вызывает метастабильное состояние фазы R3c, поскольку она претерпевает изотермический структурный переход при комнатной температуре.

Явление изотермического структурного перехода было заявлено ранее для соединений BiFeO₃, легированных редкоземельными элементами [11; 12]. Авторами этих работ показано, что соединения с химическим составом, близким к морфотропной фазовой границе, подвергаются фазовому переходу из метастабильной ромбоэдрической структуры в орторомбическую, происходящему под действием внешнего механического давления или времени. При этом переход обратим после отжига соединений при температурах ~300–600 °C или при воздействии внешнего электрического поля. Самофазовый переход кристаллической структуры нарушает стабильность работы магнитоэлектрических устройств с использованием мультиферроидного материала BiFeO₃. Следовательно, метастабильное состояние фазы *R3c* должно быть полностью изучено в рамках морфотропной фазовой границы.

Структурный фазовый переход и мультиферроидные свойства BiFeO₃, с ионами-заместителями Eu, были исследованы несколькими группами ученых. Фазовый переход соединений Bi_{1-x}Eu_xFeO₃ выявлен в различных кристаллических структурах, таких как симметрии $Pn2_1a$, *Pbnm* и *Pnma*. Симметрии *Pbnm* и *Pnma* являются неполярными фазами и демонстрируют сходную картину рентгеновской дифракции. Симметрия *Pnma* изоструктурна ReFeO₃ (Re – редкоземельные элементы). По этой причине данная симметрия часто использовалась для описания кристаллической симметрии соединений при высокой концентрации легирования Eu ($x \ge 0,2$). Изотермический структурный переход фазы *R3c* в рамках морфотропной фазовой границы может приводить к изменению физических свойств, связанных с изменением спиновой структуры. Цель работы – исследование метастабильного состояния системы Bi_{1-x}Eu_xFeO₃ в области морфотропной фазовой границы для более глубокого понимания причин возникновения сегнетоэлектрического и пьезоэлектрического откликов.

Материалы и методы исследования. Образцы $\operatorname{Bi}_{1-x}\operatorname{Eu}_x\operatorname{FeO}_3$ получены твердофазным методом с концентрацией ионов Eu 0,12 $\leq x \leq 0,18$ с шагом 0,02. Высокочистые оксиды $\operatorname{Bi}_2\operatorname{O}_3$, $\operatorname{Eu}_2\operatorname{O}_3$ и Fe₂O₃ взвешивали в заданном стехиометрическом соотношении и тщательно перемешивали в планетарной мельнице в течение 2 ч. Образцы прессовали в таблетки и проводили предварительный синтез при 800 °C в течение 12 ч на воздухе. После первой термообработки все образцы повторно измельчали в течение 2 ч, а затем прессовали в таблетки, которые спекали на воздухе при 850 °C в течение 12 ч со скоростью нагрева 5 °C/мин. Рентгеновские дифрактограммы (XRD) регистрировали на дифрактометре Дрон-3М, оборудованном источником излучения Cu-Ка ($\lambda = 1,5405$ Å). Данные рентгенофазового анализа были обработаны методом Ритвельда с использованием программы FullProf. Исследования методом сканирующей электронной микроскопии проводились с помощью установки Zeiss Evo 10, а измерения намагниченности – на VSM LakeShore 7400.

Результаты и их обсуждение. Кристаллическая структура и фазовая чистота твердых растворов $\operatorname{Bi}_{1-x}\operatorname{Eu}_{x}\operatorname{FeO}_{3}$ были определены на основе данных XRD при комнатной температуре (рис. 1). Рентгенограммы всех образцов показывают узкие пики с высокой интенсивностью, что подтверждает непрерывное образование твердого раствора посредством замещения ионами Eu^{3+} ($r \sim 1,07$ Å) ионов Bi^{3+} ($r \sim 1,17$ Å) и формирование качественных образцов. Кроме того, эволюция дифракционных профилей и относительная интенсивность спектров подразумевают фазовый переход, обусловленный замещающими ионами Eu.

Соединение с содержанием Еи в количестве 12 мол. % характеризуется почти однофазной структурой с ромбоэдрическим искажением, описанным пространственной группой *R3c* (метрика $\sqrt{2ap} \cdot \sqrt{2ap} \cdot 2\sqrt{3ap}$, где ap – параметр псевдокубической элементарной ячейки), которая специфична для начального состава BiFeO₃. Тщательный анализ дифракционной картины позволил выявить небольшое количество антиполярной орторомбической фазы, описанной пространственной группой *Pbam* ($\sqrt{2ap} \cdot 2\sqrt{2ap} \cdot 2ap$). Дальнейшее химическое замещение до 16 мол. % содержания Еи ведет к образованию орторомбической фазы, описанной пространственной группой *Pnma* ($\sqrt{2ap} \cdot 2ap \cdot \sqrt{2ap}$), что подтверждено дополнительными рефлексами, появляющимися на дифрактограмме и индексированными как (111)*Pnma* и (210)*Pnma*. Дифракционная



Рис. 1. Рентгенограммы образцов Bi_{1-x}Eu_xFeO₃. Рефлексы, характерные для разных структурных фаз, обозначены вертикальными линиями; значения отношения фаз указаны в правом верхнем углу

Fig. 1. X-ray patterns of $\text{Bi}_{1-x}\text{Eu}_x\text{FeO}_3$ samples. Reflections characteristic of different structural phases are indicated by vertical lines; phase ratio values are indicated in the top right corner

картина соединения с $0,14 \le x \le 0,16$ была уточнена с использованием модели, предполагающей сосуществование всех трех структурных фаз. При более высоких концентрациях ионов-заместителей рефлексы, специфичные для ромбоэдрической фазы, уменьшаются до интенсивности, при которой пики, специфичные для неполярной орторомбической фазы, становятся более выраженными, а именно, (111)*Pnma* и (210)*Pnma*. В соединении с x = 0,18 фаза *R3c* полностью исчезает. Следует отметить, что расчет точного количества фазы *Pbam* затруднен, так как наблюдается перекрытие рефлексов сосуществующих фаз, но предполагается, что ее объемная доля достигает максимального значения (около 15 %) в соединении с x = 0,14 и сохраняется в соединениях с $x \le 0,16$. Профиль дифракции соединения x = 0,18 был утончен с использованием однофазной модели, предполагающей неполярную орторомбическую структуру *Pnma*. Таким образом, замещение ионов Ві ионами Еи вызывает постепенный структурный переход из *R3c*-фазы в фазу *Pnma* посредством частичного образования антиполярной орторомбической фазы *Pbam*. Смешанное структурное состояние относится к соединениям с x < 0,18. Полученные нами результаты хорошо согласуются с литературными данными [13; 14].

В таблице представлены параметры элементарной ячейки и объемная доля различных структурных фаз. Согласно результатам расчетов, морфотропная фазовая граница образуется в соединениях в диапазоне концентрации ионов-заместителей $0,12 \le x \le 0,16$. Центр морфотропной фазовой границы расположен в интервале $0,14 \le x \le 0,16$.

Образец	Фаза (%)	a (Å)	<i>b</i> (Å)	c (Å)	Vol _{prim} (Å ³)
<i>x</i> = 0,12	R3c (95 %)	5,5646		13,7990	61,675
	<i>Pbam</i> (5 %)	5,5937	11,2541	7,8183	61,526
<i>x</i> = 0,14	R3c (55 %)	5,5601	13,7846	61,513	5,5601
	Pnma (30 %)	5,6892	7,8278	5,44587	60,406
	Pbam (15 %)	5,5879	11,2067	7,8130	61,158
<i>x</i> = 0,16	<i>R3c</i> (30 %)	5,5607		13,7702	61,457
	Pnma (60 %)	5,6584	7,8067	5,4411	60,089
	Pbam (10 %)	5,5691	11,1161	7,7904	60,284
x = 0,18	Pnma	5,6031	7,8027	5,4404	59,503

Кристаллическая симметрия и параметры решетки соединений Bi_{1-x}Eu_xFeO₃

Анализ данных сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) позволил оценить морфологию соединений, а также размер частиц и кристаллитов в зависимости от содержания Eu (рис. 2). Кристаллиты, оцененные программой ImageJ, показывают уменьшение среднего размера с увеличением концентрации ионов Eu от ~0,48 мкм для соединения с x = 0,12 до ~0,39 мкм для соединения с x = 0,18.

Наблюдаемое снижение среднего размера кристаллитов, скорее всего, вызвано слабой химической реакционной способностью ионов Еu по сравнению с ионами Вi и снижением переноса массы кристаллитов, полученных в процессе синтеза. Распределение различных химических элементов в кристаллитах оценивали на основании данных, полученных с помощью измерений методом энергодисперсионной спектроскопии. Полученные результаты указывают на однородное распределение элементов внутри кристаллитов даже для соединений со смешанным структурным состоянием. Отклонение концентрации ионов Bi/Eu от номинального химического состава составляет около 1–1,5 % для соединений с почти однофазным структурным состоянием (x = 0,12 и x = 0,18), в то время как этот параметр увеличивается до 2–3 % для соединений с x = 0,14 и x = 0,16, рассчитанных с учетом трех структурных фаз в соответствии с данными рентгенофазового анализа. Упомянутое распределение химических элементов по-прежнему подтверждает высокую химическую гомогенность соединений несмотря на смешанное структурированное состояние.

Магнитные свойства соединений Bi_{1-x}Eu_xFeO₃ были определены по характеру зависимости намагниченности от магнитного поля (рис. 3).



Рис. 2. СЭМ-изображения соединений $\text{Bi}_{1-x}\text{Eu}_x\text{FeO}_3$ с x = 0,14 (*a*) и x = 0,18 (*b*), представленные с одинаковым увеличением

Fig. 2. SEM images of $Bi_{1-x}Eu_xFeO_3$ compounds with x = 0.14 (*a*) and x = 0.18 (*b*), presented with the same magnification

Как видно из рис. 3, в соединениях ${\rm Bi}_{1-x}{\rm Eu}_x{\rm FeO}_3$ отчетливо наблюдается слабый ферромагнетизм основного антиферромагнитного (AФM) состояния, поскольку кривые M(H) демонстрируют разомкнутую петлю гистерезиса с высокой коэрцитивной силой (H_c) и малой остаточной намагниченностью (M_r) ниже 1 еmu/g. Увеличение концентрации Eu усиливает слабое ферромагнитное поведение соединения, что выражается в уширении петель и повышении остаточной и результирующей намагниченности. Величина M_r возрастает с увеличением количества ионов европия и достигает максимального значения 0,29 emu/g при x = 0,18. Магнитные свойства керамики на основе BiFeO₃ с ионами-заместителями Eu в сильном внешнем магниченность выше 0,25 emu/g свидетельствует о том, что циклоидальная модуляция, наложенная на структуру G-типа AФM состояния, подавляется путем замещения позиций ионов Bi³⁺ немагнитными ионами Eu³⁺, поскольку эта величина сравнима с полным разрушением спиновой циклоиды в орторомбической фазе. Удивительно, что намагниченность имеет максимальное значения позиций достов Bi³⁺ странице фазы R3c/Pnma вместо монотонного увеличения по границе фазы симметрии $R3c/Pn2_1a$. Различная реакция



Рис. 3. Петли гистерезиса М(Н) образцов Ві_{1-х}Eu_xFeO₃, измеренные при комнатной температуре

Fig. 3. Hysteresis loops M(H) of $Bi_{1,x}Eu_xFeO_3$ samples measured at room temperature

намагниченности относительно областей МФГ может быть результатом особой характеристики магнитной структуры и/или активации ферромагнетизма на фазовой границе. Фрустрация магнитных взаимодействий на границе двух структурных фаз может быть активирована для получения локальных ферромагнитных моментов в области морфотропной фазовой границы. Ферромагнетизм фазовых границ был объяснен магнитным старением [12]. Кроме того, спины на фазовой границе (магнитные взаимодействия на границе фаз) и локальная структура также влияют на магнитный отклик керамики Bi_{1-x}Eu_xFeO₃ таким образом, что существует возможность наблюдения устойчивых или защемленных петель гистерезиса в зависимости от однородного или неоднородного распределения ионов Eu³⁺ в решетке BiFeO₃. Петли гистерезиса, отчетливо наблюдаемые в настоящей работе, указывают на то, что соединение Bi_{1-x}Eu_xFeO₃ сформировалось в гомогенном твердом растворе. По этой причине спектры рассеяния выбранной области не могут захватить индивидуальное фононное колебание симметрий *R3c, Pbam и Pnma*.

Заключение. Проведено исследование структурно-фазовой эволюции керамики BiFeO₃ с замещением ионов Bi³⁺ ионами Eu³⁺. Показано, что фазовый переход от ромбоэдрической *R3c* к орторомбической структуре *Pnma* происходит через частичное образование антиполярной орторомбической фазы *Pbam*. Согласно результатам расчетов, морфотропная фазовая граница образуется в соединениях Bi_{1-x}Eu_xFeO₃ в диапазоне концентрации ионов-заместителей 0,12 $\leq x \leq 0,16$. Центр фазовой границы расположен в интервале 0,14 $\leq x \leq 0,16$. Магнитные измерения при 14 Тл показывают слабое ферромагнитное поведение исследованных составов. Магнитный отклик в сильном поле объясняется расположением спинов на фазовой границе и собственными антиферромагнитными спинами.

Благодарности. Работа выполнена при поддержке БРФФИ (проект Ф21РМ-018) и РФФИ (проект 20-58-04003Бел_мол_а).

Acknowledgements. This work was supported by the BRFFR (project Φ 21PM-18) and RFFR (project 20-58-04003Бел мол a).

Список использованных источников

 $1. Reversible phase transition induced large piezoelectric response in Sm-doped BiFeO_3 with a composition near the morphotropic phase boundary / Z. Liao [et al.] // Phys. Rev. B. - 2017. - Vol. 95, N 21. - Art. 214101. https://doi.org/10.1103/physrevb.95.214101$

2. Ferroelectric BiFeO₃ X-ray and neutron diffraction study / J. M. Moreau [et al.] // J. Phys. Chem. Solids. – 1971. – Vol. 32, N 6. – P. 1315–1320. https://doi.org/10.1016/s0022-3697(71)80189-0

3. Interplay of multiple structural phase and magnetic response of $Bi_{1_x}Pr_xFeO_3$ ceramics / L. T. Ha [et al.] // Ceram. Int. – 2022. – Vol. 48, N 21. – P. 32027–32035. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.07.140

4. Mumtaz, F. Peculiar magnetism in Eu substituted BiFeO₃ and its correlation with local structure / F. Mumtaz, G. H. Jaffari, S. I. Shah // J. Phys.: Condens. Matter. – 2018. – Vol. 30, N 43. – Art. 435802. https://doi.org/10.1088/1361-648x/aae10f

5. Tailoring the dielectric and magnetic properties of Eu-substituted BiFeO₃ nanoparticles / J. C. Cyriac [et al.] // Mater. Today:. Proc. - 2020. - Vol. 25. - P. 134-139. https://doi.org/10.1016/j.matpr.2019.12.186

6. Transformation of BiFeO₃ magnetic properties by Eu doping: magnetometry and Mössbauer studies / A. L. Zinnatullin [et al.] // J. Solid State Chem. – 2022. – Vol. 312. – Art. 123216. https://doi.org/10.1016/j.jssc.2022.123216

7. Arnold, D. C. Composition-driven structural phase transitions in rare-earth-doped BiFeO₃ ceramics: a review / D. C. Arnold // IEEE Trans. Ultrason. Ferroelectr. Freq. Control. – 2015. – Vol. 62, N 1. – P. 62–82. https://doi.org/10.1109/ tuffc.2014.006668

8. Temperature and Composition-Induced Structural Transitions in Bi_{1-x}La(Pr)_xFeO₃ Ceramics / D. V. Karpinsky [et al.] // J. Am. Ceram. Soc. – 2014. – Vol. 97, N 8. – P. 2631–2638. https://doi.org/10.1111/jace.12978

9. Mn doping-induced structural and magnetic transformations in the antiferroelectric phase of the $Bi_{1-x}Nd_xFeO_3$ perovskites / V. A. Khomchenko [et al.] // J. Appl. Phys. – 2012. – Vol. 112, N 6. – Art. 064105. https://doi.org/10.1063/1.4752277

 $10. Isothermal structural transitions, magnetization and large piezoelectric response in Bi_{1-x}La_xFeO_3 perovskites / I. O. Troyanchuk [et al.] // Phys. Rev. B. - 2011. - Vol. 83, N 5. - Art. 054109. https://doi.org/10.1103/physrevb.83.054109$

11. Influence of isothermal structural transition on the magnetic properties of Cr doped Bi_{0.86}Nd_{0.14}FeO₃ multiferroics / P. T. Phong [et al.] // J. Alloys Compd. – 2020. – Vol. 823. – Art. 153887. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.153887

12. Structural transformations and magnetic properties of Bi_{1-x}Ln_xFeO₃ (Ln = La, Nd, Eu) multiferroics / I. O. Troyanchuk [et al.] // Phys. Status Solidi B. – 2009. – Vol. 246, N 8. – P. 1901–1907. https://doi.org/10.1002/pssb.200945030

13. Rao, T. D. Enhanced magnetization and improved insulating character in Eu substituted BiFeO₃ / T. D. Rao, R. Ranjith, S. Asthana // J. Appl. Phys. – 2014 – Vol. 115, N 12. – Art. 124110. https://doi.org/10.1063/1.4869775

14. Evolution of structure and magnetic properties in Eu_xBi_{1-x}FeO₃ multiferroics obtained under high pressure / I. I. Makoed [et al.] // J. Magn. Magn. Mater. – 2019. – Vol. 489. – Art. 165379. https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2019.165379

References

1. Liao Z., Xue F., Sun W., Song D., Zhang Q., Li J.-F., Chen L.-Q., Zhu J. Reversible phase transition induced large piezoelectric response in Sm-doped BiFeO₃ with a composition near the morphotropic phase boundary. *Physical Review B*, 2017, vol. 95, no. 21, art. 214101. https://doi.org/10.1103/physrevb.95.214101

2. Moreau J. M., Michel C., Gerson R., James W. J. Ferroelectric BiFeO₃ X-ray and neutron diffraction study. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 1971, vol. 32, no. 6, pp. 1315–1320. https://doi.org/10.1016/s0022-3697(71)80189-0

3. Ha L. T., Xuan C. T. A., Tam K. T., Co N. D., Quy B. M., Dang N. V., Phong P. T., Thang P. D., Long N. D., An P. M., Vinh N. D., Tho P. T. Interplay of multiple structural phase and magnetic response of Bi_{1-x}Pr_xFeO₃ ceramics. *Ceramics International*, 2022, vol. 48, no. 21, pp. 32027–32035. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.07.140

4. Mumtaz F., Jaffari G. H., Shah S. I. Peculiar magnetism in Eu substituted BiFeO₃ and its correlation with local structure. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2018, vol. 30, no. 43, art. 435802. https://doi.org/10.1088/1361-648x/aae10f

5. Cyriac J., John J. C., Kalarikkal N., Augustine S. Tailoring the dielectric and magnetic properties of Eu-substituted BiFeO₃ nanoparticles. *Materials Today: Proceedings*, 2020, vol. 25, pp. 134–139. https://doi.org/10.1016/j.matpr.2019.12.186

6. Zinnatullin A. L., Nosov I. Yu., Cherosov M. A., Kiiamov A. G., Vagizov F. G. Transformation of BiFeO₃ magnetic properties by Eu doping: magnetometry and Mössbauer studies. *Journal of Solid State Chemistry*, 2022, vol. 312, art. 123216. https://doi.org/10.1016/j.jssc.2022.123216

7. Arnold D. C. Composition-driven structural phase transitions in rare-earth-doped BiFeO₃ ceramics: a review. *IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency Control*, 2015, vol. 62, no. 1, pp. 62–82. https://doi.org/10.1109/tuffc.2014.006668

8. Karpinsky D. V., Troyanchuk I. O., Tovar M., Sikolenko V., Efimov V., Efimova E., Shur V. Ya., Kholkin A. L. Temperature and Composition-Induced Structural Transitions in $Bi_{1-x}La(Pr)_xFeO_3$ Ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*, 2014, vol. 97, no. 8, pp. 2631–2638. https://doi.org/10.1111/jace.12978

9. Khomchenko V. A., Troyanchuk I. O., Maria T. M. R., Karpinsky D. V., Das S., Amaral V. S., Paixão J. A. Mn dopinginduced structural and magnetic transformations in the antiferroelectric phase of the Bi_{1-x}Nd_xFeO₃ perovskites. *Journal* of Applied Physics, 2012, vol. 112, no. 6, art. 064105. https://doi.org/10.1063/1.4752277

10. Troyanchuk I. O., Karpinsky D. V., Bushinsky M. V., Khomchenko V. A., Kakazei G. N., Araujo J. P., Tovar M., Sikolenko V., Efimov V., Kholkin A. L. Isothermal structural transitions, magnetization and large piezoelectric response in Bi_{1-x}La_xFeO₃ perovskites. *Physical Review B*, 2011, vol. 83, no. 5, art. 054109. https://doi.org/10.1103/physrevb.83.054109

11. Phong P. T., Salazar-Kuri U., Van H. T., Khien N. V., Dang N. V., Tho P. T. Influence of isothermal structural transition on the magnetic properties of Cr doped Bi_{0.86}Nd_{0.14}FeO₃ multiferroics. *Joyrnal of Alloys and Compounds*, 2020, vol. 823, art. 153887. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.153887

12. Troyanchuk I. O., Bushinsky M. V., Karpinsky D. V., Mantytskaya O. S., Fedotova V. V., Prochnenko O. I. Structural transformations and magnetic properties of $Bi_{1,x}Ln_xFeO_3$ (Ln = La, Nd, Eu) multiferroics. *Physica Status Solidi B*, 2009, vol. 246, no. 8, pp. 1901–1907. https://doi.org/10.1002/pssb.200945030

13. Rao T. D., Ranjith R., Asthana S. Enhanced magnetization and improved insulating character in Eu substituted BiFeO₃. *Journal of Applied Physics*, 2014, vol. 115, no. 12, art. 124110. https://doi.org/10.1063/1.4869775

14. Makoed I. I., Amirov A. A., Liedienov N. A., Pashchenko A. V., Yanushkevich K. I., Yakimchuk D. V., Kaniukov E. Y. Evolution of structure and magnetic properties in $Eu_xBi_{1-x}FeO_3$ multiferroics obtained under high pressure. *Journal* of Magnetism and Magnetic Materials, 2019, vol. 489, art. 165379. https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2019.165379

Информация об авторах

Карпинский Дмитрий Владимирович – д-р физ.мат. наук, заведующий лабораторией. НПЦ НАН Беларуси по материаловедению (ул. П. Бровки, 19, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: karpinsky@ifttp. bas-net.by.

Латушко Сергей Игоревич – мл. науч. сотрудник. НПЦ НАН Беларуси по материаловедению (ул. П. Бровки, 19, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: smer444@mail.ru.

Желудкевич Дмитрий Викторович – мл. науч. сотрудник. НПЦ НАН Беларуси по материаловедению (ул. П. Бровки, 19, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: geludkevichdima@mail.ru.

Чобот Александра Николаевна – канд. физ.-мат. наук, ст. науч. сотрудник. НПЦ НАН Беларуси по материаловедению (ул. П. Бровки, 19, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: a.n.chobot@tut.by.

Круплевич Валерий Чеславович – ст. преподаватель. Белорусский государственный аграрный технический университет (пр. Независимости, 99, 220023, Минск, Республика Беларусь). E-mail: kruplevich@gmail.com.

Information about the authors

Karpinsky Dmitry V. – D. Sc. (Physics and Mathematics), Head of the Laboratory. Scientific and Practical Materials Research Centre of the National Academy of Sciences of Belarus (19, P. Brovka Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: karpinsky@ifttp.bas-net.by.

Latushka Siarhei I. – Junior Researcher. Scientific and Practical Materials Research Centre of the National Academy of Sciences of Belarus (19, P. Brovka Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: latushkasi@gmail.com.

Zheludkevich Dmitry V. – Junior Researcher. Scientific and Practical Materials Research Centre of the National Academy of Sciences of Belarus (19, P. Brovka Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: geludkevichdima@mail.ru.

Chobot Aleksandra N. – Ph. D. (Physics and Mathematics), Senior Researcher. Scientific and Practical Materials Research Centre of the National Academy of Sciences of Belarus (19, P. Brovka Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: a.n.chobot@tut.by.

Kruplevich Valeriy C. – Senior Lecturer. Belarusian State Agrarian Technical University (99, Nezavisimosti Ave., 220023, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: kruplevich@gmail.com.

Долгий Валерий Казимирович – канд. физ.-мат. наук, доцент. Белорусский государственный аграрный технический университет (пр. Независимости, 99, 220023, Минск, Республика Беларусь). E-mail: dolgiy.valeriy.ru.

Латушко Татьяна Викторовна – канд. мед. наук, доцент. Белорусский государственный медицинский университет (пр. Дзержинского, 83, 220083, Минск, Республика Беларусь). E-mail: latushkatv@gmail.com.

Неклюдов Капитон Николаевич – мл. науч. сотрудник. Национальный исследовательский университет электронной техники «МИЭТ» (пл. Шокина, 1, 124498, Зеленоград, Российская Федерация). E-mail: neklyudovk@gmail.com.

Силибин Максим Викторович – канд. техн. наук, доцент. Национальный исследовательский университет электронной техники «МИЭТ» (пл. Шокина, 1, 124498, Зеленоград, Российская Федерация). E-mail: sil_m@mail.ru.

Будемко Егор Владимирович – мл. науч. сотрудник НПЦ НАН Беларуси по материаловедению (ул. П. Бровки, 19, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: ebudemko132@gmail.com. *Dolgiy Valery K.* – Ph. D. (Physics and Mathematics), Assistant Professor. Belarusian State Agrarian Technical University (99, Nezavisimosti Ave., 220023, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: dolgiy.valeriy.ru.

Latushka Tatsiana V. – Ph. D. (Medicine), Assistant Professor. Belarusian State Medical University (83, Dzerzhinski Ave., 220083, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: latushkatv@gmail.com.

Neklyudov Kapiton N. – Junior Researcher. National Research University of Electronic Technology "MIET" (1, Shokin Sq., 124498, Zelenograd, Russian Federation). E-mail: neklyudovk@gmail.com.

Silibin Maxim V. – Ph. D. (Engineering), Assistant Professor. National Research University of Electronic Technology "MIET" (1, Shokin Sq., 124498, Zelenograd, Russian Federation). E-mail: sil_m@mail.ru.

Budemko Egor V. – Junior Researcher. Scientific and Practical Materials Research Centre of the National Academy of Sciences of Belarus (19, P. Brovka Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: ebudemko132@gmail.com.