

УДК 538.9; 539.21  
DOI: 10.7868/S25000640260202

## СИНТЕЗ И КОМПЛЕКСНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ (Co, Cu)-ЗАМЕЩЕННЫХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ НА ОСНОВЕ $\text{BiFeO}_3$

© 2026 г. А.В. Назаренко<sup>1</sup>, Д.В. Стрюков<sup>1</sup>, Я.Ю. Матяш<sup>1</sup>, Н.В. Макинян<sup>1</sup>,  
А.С. Пашенко<sup>1</sup>, Е.В. Глазунова<sup>2</sup>, Л.А. Шилкина<sup>2</sup>, Л.А. Резниченко<sup>2</sup>

**Аннотация.** По обычной керамической технологии изготовлены материалы на основе твердых растворов  $\text{BiCo}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}_3$  и  $\text{BiCu}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}_3$  при концентрациях  $x = 0,00\text{--}0,15$ . Проведены рентгенографические, микроструктурные и спектральные исследования их структуры, зеренного строения и свойств. Методом рентгеноструктурного анализа установлено, что добавки меди и кобальта по-разному влияют на формирование структуры. В керамиках с Co-замещением в качестве примесной фазы выступает силленит  $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ , а с Cu-замещением – муллит  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ , причем при  $x = 0,15$  его количество превосходит перовскитную фазу. Исследование микроструктуры показало, что сколы для всех образцов проходили преимущественно по границам зерен, а сами зерна имели призматическую форму. На основе анализа поверхностей сколов исследуемых систем твердых растворов можно предположить, что кинетика процессов формирования их зерен также различается. Поверхность скола  $\text{BiCu}_{0,15}\text{Fe}_{0,85}\text{O}_3$  наиболее неоднородна, предположительно, имеются следы вторичной перекристаллизации. На основе статистического анализа размеров можно сказать, что увеличение концентрации кобальта приводит к равномерному росту зерна, а керамика, в отличие от твердых растворов  $\text{BiCu}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}_3$ , однородна. Выявлена корреляция между результатами исследований спектров комбинационного рассеяния света при комнатной температуре, диэлектрических характеристик при  $T = -190\text{--}200$  °С и рентгенофазового анализа. Из-за локальных изменений кристаллической структуры ВФО при введении ионов Co и Cu до 15 мол.% рамановские спектры существенно трансформируются в спектральном диапазоне 250–900  $\text{cm}^{-1}$ , проявляются новые моды, а также изменяются соотношения их интенсивностей (по отношению к чистому ВФО). Температурные зависимости  $\epsilon(T)$  и  $\text{tg}\delta(T)$  показывают снижение величин диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь. С ростом концентрации Co наблюдается смещение в высокотемпературную область как пороговой температуры резкого роста  $\epsilon(T)$ , так и максимумов  $\text{tg}\delta(T)$ . Введение же ионов Cu приводит к возникновению дополнительных аномалий (горбов или максимумов).

**Ключевые слова:** феррит висмута, мультиферроики, микроструктура, диэлектрическая спектроскопия, рамановская спектроскопия, гетеровалентное замещение.

### SYNTHESIS AND COMPLEX STUDIES OF (Co, Cu)-SUBSTITUTED SOLID SOLUTIONS BASED ON $\text{BiFeO}_3$

A.V. Nazarenko<sup>1</sup>, D.V. Stryukov<sup>1</sup>, Ya.Yu. Matyash<sup>1</sup>, N.V. Makinyan<sup>1</sup>,  
A.S. Paschenko<sup>1</sup>, E.V. Glazunova<sup>2</sup>, L.A. Shilkina<sup>2</sup>, L.A. Reznichenko<sup>2</sup>

**Abstract.** The materials based on  $\text{BiCo}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}_3$  and  $\text{BiCu}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}_3$  solid solutions at concentrations of  $x = 0.00\text{--}0.15$  were fabricated using common ceramic technology. X-ray diffraction, microstructural, and spectral studies of their structure, grain composition, and properties were carried out. X-ray diffraction analysis revealed that copper and cobalt substitutions have different effects on structure formation. In ceramics with Co substitution, sillenite  $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$  acts as an impurity phase, while in ceramics with Cu substitution, mullite

<sup>1</sup> Федеральный исследовательский центр Южный научный центр Российской академии наук (Federal Research Centre the Southern Scientific Centre of the Russian Academy of Sciences, Rostov-on-Don, Russian Federation), Российская Федерация, 344006, г. Ростов-на-Дону, пр. Чехова, 41, e-mail: nazarav@ssc-ras.ru

<sup>2</sup> Научно-исследовательский институт физики Южного федерального университета (Research Institute of Physics of Southern Federal University, Rostov-on-Don, Russian Federation), Российская Федерация, 344090, г. Ростов-на-Дону, пр. Стачки, 194

$\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  acts as an impurity phase, with its amount exceeding the perovskite phase at  $x = 0.15$ . Microstructural analysis revealed that cleavages for all samples occurred predominantly along grain boundaries, and the grains themselves had a prismatic shape. Based on the analysis of the cleavage surfaces of the studied solid solution systems, it can be assumed that the kinetics of their grain formation processes also differ. The cleavage surface of  $\text{BiCu}_{0.15}\text{Fe}_{0.85}\text{O}_3$  is the most heterogeneous, presumably with traces of secondary recrystallization. Based on the statistical analysis of the grain sizes, it can be concluded that an increase in the cobalt concentration leads to monotonic grain growth, and the ceramics, unlike  $\text{BiCu}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}_3$  solid solutions, are homogeneous. Studies of the Raman spectra at room temperature and the dielectric characteristics at  $T = -190 \dots 200$  °C confirmed the results of X-ray phase analysis. Due to local changes in the crystal structure of BFO with the introduction of Co and Cu ions up to 15 mol.%, the Raman spectra are significantly transformed in the spectral range of  $250\text{--}900\text{ cm}^{-1}$ , new modes appear, and the ratios of their intensities change (relative to pure BFO). The temperature dependences of  $\epsilon(T)$  and  $\text{tg}\delta(T)$  show a decrease in the permittivity and dielectric loss tangent. With increasing Co concentration, both the threshold temperature for the sharp increase in  $\epsilon(T)$  and the maxima of  $\text{tan}\delta(T)$  shift toward higher temperatures. The introduction of Cu ions leads to the emergence of additional anomalies (humps or maxima).

**Keywords:** bismuth ferrite, multiferroics, microstructure, dielectric spectroscopy, Raman spectroscopy, heterovalent substitution.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Vopson M.M. 2015. Fundamentals of multiferroic materials and their possible applications. *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*. 40(4): 223–250. doi: 10.1080/10408436.2014.992584
2. Royen P., Swars K. 1957. Dar System Wirmutoxyd-Eisenoxyd irn Bereich von 0 bis 55 Mol% Eisenoxyd. *Angewandte Chemie*. 69(24): 779. doi: 10.1002/ange.19570692407
3. Заславский А.И., Тутов А.Г. 1960. Структура нового антиферромагнетика  $\text{BiFeO}_3$ . *Доклады Академии наук СССР*. 135(4): 815–817.
4. Smolenskii G.A., Bokov V.A., Isupov V.A., Krainik N.N., Nedlin G.H. 1968. Magnetically ordered ferroelectrics. *Helvetica Physica Acta*. 41: 1187–1198.
5. Michel C., Moreau J.-M., Achenbach G.D., Gerson R., James W.J. 1969. The atomic structure of  $\text{BiFeO}_3$ . *Solid State Communications*. 7(9): 701–704. doi: 10.1016/0038-1098(69)90597-3

6. Filippetti A., Hill N.A. 2002. Coexistence of magnetism and ferroelectricity in perovskites. *Physical Review B*. 65(19): 195120. doi: 10.1103/PhysRevB.65.195120
7. Bea H., Gajek M., Bibes M., Barthelmy A. 2008. Spintronics with multiferroics. *Journal of Physics: Condensed Matter*. 20(43): 434221. doi: 10.1088/0953-8984/20/43/434221
8. Catalan G., Scott J.F. 2009. Physics and applications of bismuth ferrite. *Advanced Materials*. 21(24): 2463–2485. doi: 10.1002/adma.200802849
9. Carvalho T.T., Tavares P.B. 2008. Synthesis and thermodynamic stability of multiferroic BiFeO<sub>3</sub>. *Materials Letters*. 62(24): 3984–3986. doi: 10.1016/j.matlet.2008.05.051
10. Bhat S.A., Rashid A., Majeed M., Tantray A.M., Rani A., Yousuf S., Ikram M. 2024. Enhanced magnetic, ferroelectric, and photocatalytic properties of Nd and Co doped bismuth ferrite (Bi<sub>1-x</sub>Nd<sub>x</sub>Fe<sub>1-y</sub>Co<sub>y</sub>O<sub>3</sub>) ceramics. *Inorganic Chemistry Communications*. 170(1): 113148. doi: 10.1016/j.inoche.2024.113148
11. Sarkar K., Harsh H., Rahman Z., Kumar V. 2024. Enhancing the structural, optical, magnetic and ferroelectric properties of perovskite BiFeO<sub>3</sub> through metal substitution. *Chemical Physics Impact*. 8: 100478. doi: 10.1016/j.chphi.2024.100478
12. Varshney D., Kumar A., Verma K. 2011. Effect of A site and B site doping on structural, thermal, and dielectric properties of BiFeO<sub>3</sub> ceramics. *Journal of Alloys and Compounds*. 509(33): 8421–8426. doi: 10.1016/j.jallcom.2011.05.106
13. Koo P.-L., Choong Z.-Y., He C., Bao Y., Jaafar N.F., Oh W.-D. 2023. Effect of metal doping (Me = Zn, Cu, Co, Mn) on the performance of bismuth ferrite as peroxymonosulfate activator for ciprofloxacin removal. *Chemosphere*. 318: 137915. doi: 10.1016/j.chemosphere.2023.137915
14. Radojković A., Luković-Golić D., Orsini N.J., Nikolić N., Ćirković J., Lazarević S., Despotović Z. 2024. Evolution of ferroelectric and piezoelectric properties of BiFeO<sub>3</sub> ceramics doped with lanthanum and zirconium. *Journal of Alloys and Compounds*. 1009: 176901. doi: 10.1016/j.jallcom.2024.176901
15. Arti, Kumar S., Kumar P., Walia R., Verma V. 2019. Improved ferroelectric, magnetic and photovoltaic properties of Pr doped multiferroic bismuth ferrites for photovoltaic application. *Results in Physics*. 14: 102403. doi: 10.1016/j.rinp.2019.102403
16. Azough F., Freer R., Thrall M., Cernik R., Tuna F., Collison D. 2010. Microstructure and properties of Co-, Ni-, Zn-, Nb- and W-modified multiferroic BiFeO<sub>3</sub> ceramics. *Journal of the European Ceramic Society*. 30(3): 727–736. doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2009.09.016
17. Bai L., Sun M., Ma W., Yang J., Zhang J., Liu Y. 2020. Enhanced magnetic properties of co-doped BiFeO<sub>3</sub> thin films via structural progression. *Nanomaterials*. 10(9): 1798. doi: 10.3390/nano10091798
18. Pourbagher F., Ahmadimoghadam H., Sharifi I. 2025. Enhancing multiferroic properties of bismuth ferrite ceramics through nano-CuO additives: a microstructure-property correlation study. *Ceramics International*. 51(25(B)): 44974–44982. doi: 10.1016/j.ceramint.2025.07.218
19. Sathiya Priya A., Geetha D. 2021. Impact of (Zr, Cu) ion substitution on the optical, dielectric, and impedance behavior of BiFeO<sub>3</sub>. *Brazilian Journal of Physics*. 51(1): 40–46. doi: 10.1007/s13538-020-00822-2
20. Sathiya Priya A., Geetha D., Shameem Banu I.B. 2021. Structural, dielectric, and impedance analysis of (Dy, Cu) co-doped BiFeO<sub>3</sub>. *Brazilian Journal of Physics*. 51(5): 1438–1447. doi: 10.1007/s13538-021-00961-0
21. Шилкина Л.А., Глазунова Е.В., Вербенко И.А., Резниченко Л.А. 2019. О нестехиометрии феррита висмута. *Вестник Луганского национального университета имени Владимира Даля*. 7(25): 19–24.
22. Maître A., François M., Gachon J.C. 2004. Experimental study of the Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pseudo-binary system. *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*. 25(1): 59–67. doi: 10.1007/s11669-004-0171-0
23. Сперанская Е.И., Скориков В.М., Роде Е.Я., Терехова В.А. 1965. Фазовая диаграмма системы окись висмута – окись железа. *Известия Академии наук СССР. Серия Химическая*. 5: 905–906.
24. Palai R., Katiyar R.S., Schmid H., Tissot P., Clark S.J., Robertson J., Redfern S.A.T., Catalan G., Scott J.F. 2008.  $\beta$ -Phase and  $\gamma$ - $\beta$  metal-insulator transition in multiferroic BiFeO<sub>3</sub>. *Physical Review B*. 77(1): 014110. doi: 10.1103/PhysRevB.77.014110
25. Денисов В.М., Белоусова Н.В., Жереб В.П., Денисова Л.Т., Скориков В.М. 2012. Оксидные соединения системы оксид висмута(III) – оксид железа(III) I. Получение и фазовые равновесия. *Журнал Сибирского федерального университета. Химия*. 5(2): 146–167.
26. Shannon R.D. 1976. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Crystallographica Section A: Foundations and Advances*. 32(5): 751–767. doi: 10.1107/S0567739476001551
27. Talkenberger A., Vrejoiu I., Johann F., Röder C., Irmer G., Rafaja D., Schreiber G., Kortus J., Himcinschi C. 2015. Raman spectroscopic investigations of epitaxial BiFeO<sub>3</sub> thin films on rare earth scandate substrates. *Journal of Raman Spectroscopy*. 46(12): 1245–1254. doi: 10.1002/jrs.4762
28. Singh M.K., Jang H.M., Ryu S., Jo M.-H. 2006. Polarized Raman scattering of multiferroic BiFeO<sub>3</sub> epitaxial films with rhombohedral R3c symmetry. *Applied Physics Letters*. 88(4): 042907. doi: 10.1063/1.2168038

## REFERENCES

1. Vopson M.M. 2015. Fundamentals of multiferroic materials and their possible applications. *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*. 40(4): 223–250. doi: 10.1080/10408436.2014.992584
2. Royen P., Swars K. 1957. Dar System Wirmutoxyd-Eisenoxyd irn Bereichvon 0 bis 55 Mol% Eisenoxyd. *Angewandte Chemie*. 69(24): 779. doi: 10.1002/ange.19570692407
3. Zaslavskiy A.I., Tutov A.G. 1960. [Structure of the new antiferromagnet BiFeO<sub>3</sub>]. *Doklady Akademii nauk SSSR*. 135(4): 815–817. (In Russian).
4. Smolenskii G.A., Bokov V.A., Isupov V.A., Krainik N.N., Nedlin G.H. 1968. Magnetically ordered ferroelectrics. *Helvetica Physica Acta*. 41: 1187–1198.
5. Michel C., Moreau J.-M., Achenbach G.D., Gerson R., James W.J. 1969. The atomic structure of BiFeO<sub>3</sub>. *Solid State Communications*. 7(9): 701–704. doi: 10.1016/0038-1098(69)90597-3

6. Filippetti A., Hill N.A. 2002. Coexistence of magnetism and ferroelectricity in perovskites. *Physical Review B*. 65(19): 195120. doi: 10.1103/PhysRevB.65.195120
7. Bea H., Gajek M., Bibes M., Barthlemy A. 2008. Spintronics with multiferroics. *Journal of Physics: Condensed Matter*. 20(43): 434221. doi: 10.1088/0953-8984/20/43/434221
8. Catalan G., Scott J.F. 2009. Physics and applications of bismuth ferrite. *Advanced Materials*. 21(24): 2463–2485. doi: 10.1002/adma.200802849
9. Carvalho T.T., Tavares P.B. 2008. Synthesis and thermodynamic stability of multiferroic BiFeO<sub>3</sub>. *Materials Letters*. 62(24): 3984–3986. doi: 10.1016/j.matlet.2008.05.051
10. Bhat S.A., Rashid A., Majeed M., Tantray A.M., Rani A., Yousuf S., Ikram M. 2024. Enhanced magnetic, ferroelectric, and photocatalytic properties of Nd and Co doped bismuth ferrite (Bi<sub>1-x</sub>Nd<sub>x</sub>Fe<sub>1-y</sub>Co<sub>y</sub>O<sub>3</sub>) ceramics. *Inorganic Chemistry Communications*. 170(1): 113148. doi: 10.1016/j.inoche.2024.113148
11. Sarkar K., Harsh H., Rahman Z., Kumar V. 2024. Enhancing the structural, optical, magnetic and ferroelectric properties of perovskite BiFeO<sub>3</sub> through metal substitution. *Chemical Physics Impact*. 8: 100478. doi: 10.1016/j.chphi.2024.100478
12. Varshney D., Kumar A., Verma K. 2011. Effect of A site and B site doping on structural, thermal, and dielectric properties of BiFeO<sub>3</sub> ceramics. *Journal of Alloys and Compounds*. 509(33): 8421–8426. doi: 10.1016/j.jallcom.2011.05.106
13. Koo P.-L., Choong Z.-Y., He C., Bao Y., Jaafar N.F., Oh W.-D. 2023. Effect of metal doping (Me = Zn, Cu, Co, Mn) on the performance of bismuth ferrite as peroxy monosulfate activator for ciprofloxacin removal. *Chemosphere*. 318: 137915. doi: 10.1016/j.chemosphere.2023.137915
14. Radojković A., Luković-Golić D., Orsini N.J., Nikolić N., Ćirković J., Lazarević S., Despotović Z. 2024. Evolution of ferroelectric and piezoelectric properties of BiFeO<sub>3</sub> ceramics doped with lanthanum and zirconium. *Journal of Alloys and Compounds*. 1009: 176901. doi: 10.1016/j.jallcom.2024.176901
15. Arti, Kumar S., Kumar P., Walia R., Verma V. 2019. Improved ferroelectric, magnetic and photovoltaic properties of Pr doped multiferroic bismuth ferrites for photovoltaic application. *Results in Physics*. 14: 102403. doi: 10.1016/j.rinp.2019.102403
16. Azough F., Freer R., Thrall M., Cernik R., Tuna F., Collison D. 2010. Microstructure and properties of Co-, Ni-, Zn-, Nb- and W-modified multiferroic BiFeO<sub>3</sub> ceramics. *Journal of the European Ceramic Society*. 30(3): 727–736. doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2009.09.016
17. Bai L., Sun M., Ma W., Yang J., Zhang J., Liu Y. 2020. Enhanced magnetic properties of co-doped BiFeO<sub>3</sub> thin films via structural progression. *Nanomaterials*. 10(9): 1798. doi: 10.3390/nano10091798
18. Pourbagher F., Ahmadimoghadam H., Sharifi I. 2025. Enhancing multiferroic properties of bismuth ferrite ceramics through nano-CuO additives: a microstructure-property correlation study. *Ceramics International*. 51(25(B)): 44974–44982. doi: 10.1016/j.ceramint.2025.07.218
19. Sathya Priya A., Geetha D. 2021. Impact of (Zr, Cu) ion substitution on the optical, dielectric, and impedance behavior of BiFeO<sub>3</sub>. *Brazilian Journal of Physics*. 51(1): 40–46. doi: 10.1007/s13538-020-00822-2
20. Sathya Priya A., Geetha D., Shameem Banu I.B. 2021. Structural, dielectric, and impedance analysis of (Dy, Cu) co-doped BiFeO<sub>3</sub>. *Brazilian Journal of Physics*. 51(5): 1438–1447. doi: 10.1007/s13538-021-00961-0
21. Shilkina L.A., Glazunova E.V., Verbenko I.A., Reznichenko L.A. 2019. [About nonstoichiometric bismuth ferrite]. *Vestnik Luganskogo natsional'nogo universiteta imeni Vladimira Dalya*. 7(25): 19–24. (In Russian).
22. Maître A., François M., Gachon J.C. 2004. Experimental study of the Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pseudo-binary system. *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*. 25(1): 59–67. doi: 10.1007/s11669-004-0171-0
23. Speranskaya E.I., Skorikov V.M., Rode E.Ya., Terekhova V.A. 1965. [Phase diagram of the bismuth oxide – iron oxide system]. *Izvestiya Akademii nauk SSSR. Seriya Khimicheskaya*. 5: 905–906. (In Russian).
24. Palai R., Katiyar R.S., Schmid H., Tissot P., Clark S.J., Robertson J., Redfern S.A.T., Catalan G., Scott J.F. 2008. β-Phase and γ-β metal-insulator transition in multiferroic BiFeO<sub>3</sub>. *Physical Review B*. 77(1): 014110. doi: 10.1103/PhysRevB.77.014110
25. Denisov V.M., Belousova N.V., Zhreb V.P., Denisova L.T., Skorikov V.M. 2012. [Oxide compounds of Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> system I. The obtaining and phase equilibriums]. *Journal of Siberian Federal University. Chemistry*. 5(2): 146–167. (In Russian).
26. Shannon R.D. 1976. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Crystallographica Section A: Foundations and Advances*. 32(5): 751–767. doi: 10.1107/S0567739476001551
27. Talkenberger A., Vrejoiu I., Johann F., Röder C., Irmer G., Rafaja D., Schreiber G., Kortus J., Himcinschi C. 2015. Raman spectroscopic investigations of epitaxial BiFeO<sub>3</sub> thin films on rare earth scandate substrates. *Journal of Raman Spectroscopy*. 46(12): 1245–1254. doi: 10.1002/jrs.4762
28. Singh M.K., Jang H.M., Ryu S., Jo M.-H. 2006. Polarized Raman scattering of multiferroic BiFeO<sub>3</sub> epitaxial films with rhombohedral R3c symmetry. *Applied Physics Letters*. 88(4): 042907. doi: 10.1063/1.2168038

Поступила 20.11.2025

Принята 25.02.2026