

## 元素对比对 $\text{BiFeO}_3$ 反应烧结相变影响的 高温 X 射线衍射研究

程国峰<sup>1</sup>, 阮音捷<sup>1</sup>, 孙 玥<sup>1</sup>, 尹晗迪<sup>1</sup>, 解其云<sup>2</sup>

(1. 中国科学院 上海硅酸盐研究所, 无机材料分析测试中心, 上海 200050; 2. 南京邮电大学 电子科学与技术系, 南京 210023)

**摘 要:** 多铁性材料  $\text{BiFeO}_3$  样品中  $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$ 、 $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  等杂相的存在增加了漏电流, 影响了对其磁电耦合机制与调控的深入研究, 然而纯相  $\text{BiFeO}_3$  陶瓷的制备一直是材料合成中的难点, 其中一个主要原因是对其相变规律的认识还不充分。本研究采用高温原位 X 射线衍射技术(HT-XRD)及 Rietveld 精修定量的方法, 并结合高温拉曼光谱技术(HT-Raman), 系统地研究了不同配比(1 : 1, 1.03 : 1, 1.05 : 1) $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$  在相同升温速率和保温时间下的反应烧结相变过程, 以及降温时反应产物的热力学稳定性, 同时利用背散射电子衍射(EBSD)技术定性研究了降温冷却后烧结产物的物相分布。结果表明:  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  必须经历结构相变(斜方-立方)才能与  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  反应生成  $\text{BiFeO}_3$ , 当 Bi 过量时,  $\text{BiFeO}_3$ 、 $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ 、 $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$  三元产物在降温过程中处于热力学不稳定状态, 能有效抑制杂相的生成, 促进  $\text{BiFeO}_3$  相生成, 且  $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$  在配比为 1.03 : 1 时相的纯度最高。结合本课题组前期研究结果, 发现 Bi 过量以及快速升降温是提高  $\text{BiFeO}_3$  陶瓷相纯度的有效手段。本研究结果可为制备纯相  $\text{BiFeO}_3$  基陶瓷提供实验依据。

**关 键 词:** 铁酸铋; 元素配比; 反应烧结; 结构相变; 高温 X 射线衍射

中图分类号: TQ174 文献标识码: A

## Stoichiometric Ratio on Phase Transformation in Reaction Sintering of $\text{BiFeO}_3$ Ceramics Study: a High Temperature X-ray Diffraction Study

CHENG Guo-Feng<sup>1</sup>, RUAN Yin-Jie<sup>1</sup>, SUN Yue<sup>1</sup>, YIN Han-Di<sup>1</sup>, XIE Qi-Yun<sup>2</sup>

(1. Analysis & Testing Center for Inorganic Materials, Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China; 2. Department of Electronic Science and Technology, Nanjing University of Posts and Telecommunications, Nanjing 210023, China)

**Abstract:** The existence of impurity phases such as  $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$  and  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  has led to high leakage current in  $\text{BiFeO}_3$  multiferroic materials, which consequently restricts further understanding of its coupling between magnetic and polarization orders. Prior to the attempts to synthesize pure-phase  $\text{BiFeO}_3$  ceramics, the phase transition involved in the reaction sintering should be clarified. In the present, the phase transformations during the reaction sintering process of  $\text{BiFeO}_3$  ceramics with different molar ratio of  $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$  in air were studied via High Temperature X-ray Diffraction technique (HT-XRD), Rietveld refinement quantification, and High Temperature Raman Spectroscopy (HT-Raman). The thermal stabilities of  $\text{BiFeO}_3$ ,  $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$  and  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  ceramics were also studied by such methods. The qualitative phase distributions after heating were analyzed by Electron Backscattered Diffraction (EBSD). Results show that the phase transition from monoclinic to cubic for  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  was well done, which usually taken place at 700 °C. The  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  did

收稿日期: 2019-01-14; 收到修改稿日期: 2019-03-27

基金项目: 国家自然科学基金(51202280); 上海市无机非金属材料分析测试专业技术服务平台(14DZ2292900)

National Natural Science Foundation of China (51202280); Shanghai Technical Platform for Testing and Characterization on Inorganic Materials (14DZ2292900)

作者简介: 程国峰(1977-), 男, 高级工程师. E-mail: gfccheng@mail.sic.ac.cn

not react with  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  to form  $\text{BiFeO}_3$  until that transition finished. In addition,  $\text{BiFeO}_3$ ,  $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$  and  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  phases are not in thermodynamic stable state during the cooling process for Bi excess samples.  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  excess can effectively inhibit the formation of impurities and promote the sintering of  $\text{BiFeO}_3$  phase. The phase content of  $\text{BiFeO}_3$  mainly depends on the molar ratio of  $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$ , and 1.03 : 1 is optimum. Combining with our previous research results, it is found that the effective parameters for the synthesis of  $\text{BiFeO}_3$  strongly depend on the excessive Bi and rapid heating and cooling rate. This work may provide useful experimental guidance for the preparation of pure-phase  $\text{BiFeO}_3$  ceramics.

**Key words:**  $\text{BiFeO}_3$ ; molar ratio of  $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$ ; reaction sintering; phase transition; High Temperature X-ray Diffraction

室温下单相多铁性材料  $\text{BiFeO}_3$ (BFO)为斜方结构(空间群  $R3c$ , 晶格常数  $a=b=c=0.5663$  nm,  $\alpha=\beta=\gamma=59.4^\circ$ )<sup>[1-2]</sup>, 该材料具有较高的居里温度(约 1103 K)和奈尔温度(约 643 K), 是唯一在室温以上表现出铁电性和铁磁性的材料, 并可能具有磁电耦合效应的特性<sup>[3-4]</sup>, 因此成为多铁材料研究的热点之一。当前对  $\text{BiFeO}_3$  的研究主要集中在以离子掺杂、固溶、制备单晶或单晶薄膜、纳米化等为主要手段的磁电性能调控<sup>[5-9]</sup>, 但对纯相陶瓷的制备以及其相变机理的研究则较少。而纯相  $\text{BiFeO}_3$  陶瓷的制备又一直是个难点, 这其中的主要原因是  $\text{BiFeO}_3$  的合成温区较窄, 并且 Bi 在高温时易挥发。此外, 从  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  的相图可以看出  $\text{BiFeO}_3$  并不稳定, 存在从  $\alpha$ (斜方  $R3c$ )向  $\beta$ (四方  $P4mm$ )的一级相变<sup>[10-11]</sup>, 因此在  $\text{BiFeO}_3$  陶瓷中常含有少量  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ 、 $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$  等杂相<sup>[12]</sup>, 这使得对材料性能的调控变得更加复杂。现有的一些方法常被用来抑制或消除杂相, 如快速液相烧结<sup>[13]</sup>、稀硝酸清洗<sup>[14]</sup>和快速淬火<sup>[15]</sup>等, 但多数文献报导的  $\text{BiFeO}_3$  基陶瓷中仍存在少量杂相, 而杂相的存在也会增大陶瓷的漏电流, 不利于对其磁电性质的调控。另外一个较难制备纯相的原因是对其反应烧结相变规律的研究还不充分, 相关的报导也很少。Thrall 等<sup>[16]</sup>用同步辐射 X 射线衍射法研究了真空和氩气气氛下烧结  $\text{BiFeO}_3$  的过程, 真空中在 600~650 °C 开始生成  $\text{BiFeO}_3$ , 氩气下  $\text{BiFeO}_3$  的成相温度为 800~850 °C, 880 °C 以上时  $\text{BiFeO}_3$  开始分解。此外,  $\text{BiFeO}_3$  陶瓷的热稳定性也与其物相纯度相关, 目前关于这方面的报道甚少, 并且认识还不统一。Sverre 等<sup>[17]</sup>发现  $\text{BiFeO}_3$  在 720~1040 K 温度处于亚稳态, 易分解为  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  和  $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$  相, 更高温度时却是热稳定态, 而 Morozov 等<sup>[18]</sup>则认为在 1090~1199 K 温度区间  $\text{BiFeO}_3$  仍是不稳态。本课题组的前期研究也表明在  $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$  配比为 1 : 1 的时,  $\text{BiFeO}_3$  相的含量与升温速率相关, 速率越快, 含量越高, 降温时  $\text{BiFeO}_3$  在 850~600 °C 区间处于热力学不稳态, 同时降温速

率越快对杂相的抑制作用越明显<sup>[19]</sup>。但目前研究 Bi 过量对反应烧结相变规律的影响还不够系统。本研究主要采用 HT-XRD 和 HT-Raman 技术, 原位研究不同  $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$  配比下动态的相变过程, 利用 Rietveld 结构精修定量研究升降温时各物相含量与元素配比之间的关系, 进一步研究了烧结产物的热力学稳定性质; 同时利用 EBSD 技术定性研究了降温冷却后产物的物相分布。本研究结果对认识固相烧结  $\text{BiFeO}_3$  陶瓷的相变规律, 进而制备纯相  $\text{BiFeO}_3$  基陶瓷提供了实验依据。

## 1 实验方法

分别以 1 : 1、1.03 : 1 和 1.05 : 1 的比例配比  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  和  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  混合样品, 研磨均匀后压成直径 13 mm、厚 0.8 mm 的圆片。采用配备 HTC 高温模块的 Bruker D8 ADVANCE X 射线衍射仪对上述样品(分别编号 0%, 3%和 5%)进行原位 HT-XRD 分析, 升温速率设置为 15 °C/min, 反应气氛为空气, 在 25~930 °C 之间采集 XRD 数据, 降温时温度间隔与升温相同。对 XRD 图谱用 Rietveld 精修的方法进行物相定量, 所用的软件为 TOPAS。对降到室温后的样品进行 EBSD 表征, 使用的仪器为 FEI 公司的 Magellan 400 场发射扫描电镜。同时采用配备 Linkam 高温台的 Renishaw inVia 拉曼光谱仪对上述样品进行原位 HT-Raman 测量, 升温速率设置为 15 °C/min, 反应气氛为空气, 在室温至 850 °C 采集拉曼光谱, 降温速率与升温相同。

## 2 结果与讨论

### 2.1 升温过程结构相变的 HT-XRD 研究

通过对 25~930 °C 所采集 HT-XRD 图谱分析可知(部分温度点的图谱如图 1 所示), 对于 Bi 过量 3% 和 5%样品,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  二元混合物在 25~500 °C 之间未发生任何相变, 600 °C 时  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  开始由斜方相

向立方相转变, 升温到 700 °C 时 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 开始反应生成 BiFeO<sub>3</sub>, 此时 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 已完全转变为立方相, 而 BiFeO<sub>3</sub> 生成的前提条件就是 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 必须变为立方相才与 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 反应, 这与文献报道一致<sup>[16]</sup>。当温度进一步升高到 800 °C 时, Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 已完全反应但 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 还有少量剩余, 这时 Bi<sub>25</sub>FeO<sub>39</sub> 和 Bi<sub>2</sub>Fe<sub>4</sub>O<sub>9</sub> 也同步生成。随着温度进一步上升到 900 °C, 生成大量 BiFeO<sub>3</sub>、Bi<sub>25</sub>FeO<sub>39</sub> 和 Bi<sub>2</sub>Fe<sub>4</sub>O<sub>9</sub>, 在升温过程中未检测到 BiFeO<sub>3</sub> 从  $\alpha$  到  $\beta$  的相变。对于 Bi 过量 0% 的样品, 开始生成 BiFeO<sub>3</sub> 和 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 完全反应以及最终生成 BiFeO<sub>3</sub>、Bi<sub>25</sub>FeO<sub>39</sub> 和 Bi<sub>2</sub>Fe<sub>4</sub>O<sub>9</sub> 相的温度, 都分别比过量 3% 和 5% 的样品低 50 和 30 °C。可见, Bi 的过量能够降低反应烧结的温度。对于 Bi 过量 3% 和 5% 的样品来说, 相变规律和相变温度基本一致, 差别主要在于同样温度点下各物相含量的高低, 为了进一步研究元素对比对反应烧结过程和产物的影响, 利用 Rietveld 结构精修的方法对不同温度点的物相分别进行定量分析, 背景采用三次多项式拟合、峰形函数设为 PVII, 晶粒尺寸修正采用洛伦兹函数, 代表性的精修图谱见图 2, 定量结果分别见表 1~3。

从表 1~3 可以看出, 对于 Bi 过量 3% 的样品, BiFeO<sub>3</sub> 的生成较快并且在同样温度点该相的生成量也较大, 而 Bi<sub>25</sub>FeO<sub>39</sub> 和 Bi<sub>2</sub>Fe<sub>4</sub>O<sub>9</sub> 这两个相的含量在同样温度点的生成量则较小。此外, 随着温度的升高, 3% 样品中 Bi<sub>2</sub>Fe<sub>4</sub>O<sub>9</sub> 的含量大幅降低, 而 5% 样品的降幅则较小, 同样在上述两个样品中 Bi<sub>25</sub>FeO<sub>39</sub> 的含量则先大幅降低而后基本维持不变。800 °C 时, 3% 和 5% 样品中 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 都已耗尽且仅残余

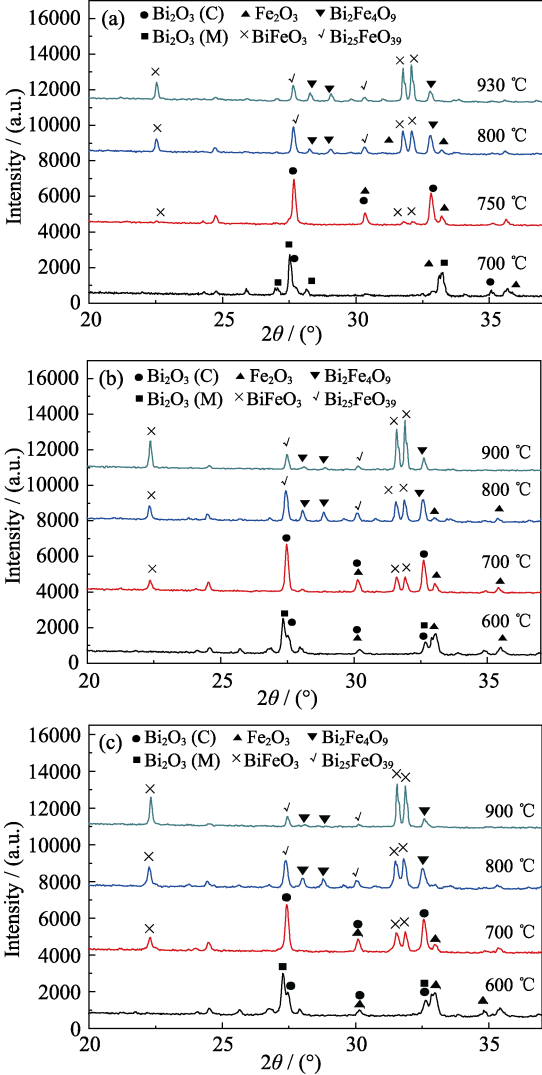


图 1 (a)0%、(b)3%和(c)5%样品的部分 HT-XRD 图谱  
Fig. 1 HT-XRD patterns of (a) 0%, (b) 3% and (c) 5% samples at selected temperatures

表 1 0%样品在升温过程中的 Rietveld 定量结果

Table 1	Rietveld quantitative results of 0% sample in the heating process						
	600 °C	700 °C	750 °C	800 °C	850 °C	900 °C	930 °C
BiFeO <sub>3</sub>	—	—	6.2(5)	23.5(6)	37.9(7)	44.3(8)	53.7(8)
Bi <sub>2</sub> Fe <sub>4</sub> O <sub>9</sub>	—	—	—	—	18.2(10)	28.6(8)	27.5(9)
Bi <sub>25</sub> FeO <sub>39</sub>	—	—	—	—	29.0(6)	21.9(5)	18.8(6)
Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (C)	9.8(9)	44.4(12)	57.9(10)	48.3(8)	—	—	—
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	41.6(15)	37.1(14)	35.9(10)	28.2(9)	14.9(9)	5.3(10)	—
Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (M)	48.6(13)	18.6(8)	—	—	—	—	—

表 2 3%样品在升温过程中的 Rietveld 定量结果

Table 2	Rietveld quantitative results of 3% sample in the heating process					
	600 °C	700 °C	750 °C	800 °C	850 °C	900 °C
BiFeO <sub>3</sub>	—	10.3(3)	27.9(5)	36.9(13)	73.0(3)	78.6(13)
Bi <sub>2</sub> Fe <sub>4</sub> O <sub>9</sub>	—	—	—	23.1(9)	11.9(13)	7.2(14)
Bi <sub>25</sub> FeO <sub>39</sub>	—	—	—	25.0(2)	15.0(2)	14.1(7)
Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (C)	19.7(1)	50.6(7)	44.0(7)	—	—	—
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	47.9(5)	39.1(7)	28.1(8)	15.2(11)	—	—
Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (M)	32.4(5)	—	—	—	—	—

表 3 5%样品在升温过程中的 Rietveld 定量结果  
Table 3 Rietveld quantitative results of 5% sample in the heating process

	600 °C	700 °C	750 °C	800 °C	850 °C	900 °C
BiFeO <sub>3</sub>	—	6.9(5)	22.7(4)	29.5(5)	54.4(6)	70.6(9)
Bi <sub>2</sub> Fe <sub>4</sub> O <sub>9</sub>	—	—	—	26.2(5)	22.9(7)	18.1(5)
Bi <sub>25</sub> FeO <sub>39</sub>	—	—	—	31.1(4)	22.8(4)	18.1(5)
Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (C)	24.0(4)	54.4(8)	47.7(6)	—	—	—
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	44.0(9)	38.7(9)	29.6(7)	13.2(7)	—	—
Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (M)	32.0(5)	—	—	—	—	—

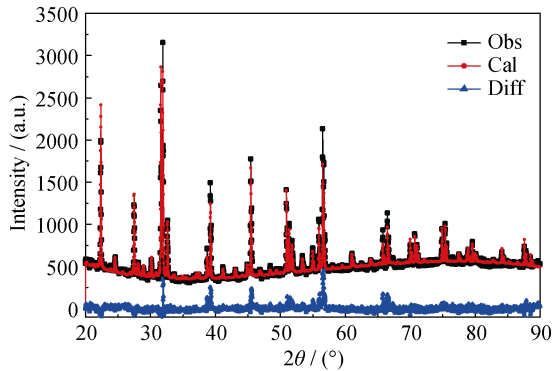
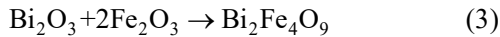
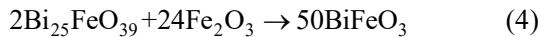


图 2 代表性的(900 °C时 3%样品)Rietveld 精修图谱  
Fig. 2 Observed (black solid lines), calculated (red solid lines) and difference (blue solid lines) XRD patterns of 3% sample at 900 °C

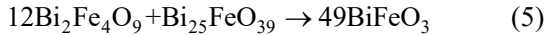
Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 此时发生如下反应<sup>[19]</sup>:



此外, 系统若要达到平衡, Bi<sub>25</sub>FeO<sub>39</sub> 相则继续与 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 发生如下反应:



直至 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 完全耗尽。之后当温度进一步升高时, Bi<sub>2</sub>Fe<sub>4</sub>O<sub>9</sub> 和 Bi<sub>25</sub>FeO<sub>39</sub> 则发生如下反应生成 BiFeO<sub>3</sub>:



直到 BiFeO<sub>3</sub>、Bi<sub>25</sub>FeO<sub>39</sub> 和 Bi<sub>2</sub>Fe<sub>4</sub>O<sub>9</sub> 这三种物相达到动态平衡。由此可见, Bi<sub>2</sub>Fe<sub>4</sub>O<sub>9</sub> 和 Bi<sub>25</sub>FeO<sub>39</sub> 是 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 二元体系反应烧结的中间过渡相, 且 Bi<sub>2</sub>Fe<sub>4</sub>O<sub>9</sub>、Bi<sub>25</sub>FeO<sub>39</sub> 和 BiFeO<sub>3</sub> 也会相互转化。Bi 过量可以一定程度上降低挥发带来的不利影响, 加速 BiFeO<sub>3</sub> 的形核和核长大, 但大过量比(5%)反而不利于 BiFeO<sub>3</sub> 的生成。此外, 相变速率受原子迁移速度的控制, 温度和升温速率是相变的绝对控制因素, 该相变可能是扩散型相变。

## 2.2 降温时体系的热稳定性

图 3 反映了降温时 Bi<sub>2</sub>Fe<sub>4</sub>O<sub>9</sub>、Bi<sub>25</sub>FeO<sub>39</sub>、BiFeO<sub>3</sub>

三元体系中各物相的含量变化。可以看出, Bi 过量 0% 的样品中该三元体系基本处于热力学平衡状态, 这与前期升降温速率(12 和 30 °C/min)不一致<sup>[19]</sup>, 值得进一步深入研究。而对于 Bi 过量的样品, 该三元体系在降温过程中并非处于热力学平衡状态, Bi<sub>2</sub>Fe<sub>4</sub>O<sub>9</sub>、Bi<sub>25</sub>FeO<sub>39</sub> 与 BiFeO<sub>3</sub> 之间可相互转化, BiFeO<sub>3</sub> 和杂相(Bi<sub>2</sub>Fe<sub>4</sub>O<sub>9</sub>、Bi<sub>25</sub>FeO<sub>39</sub>)随着温度降低含

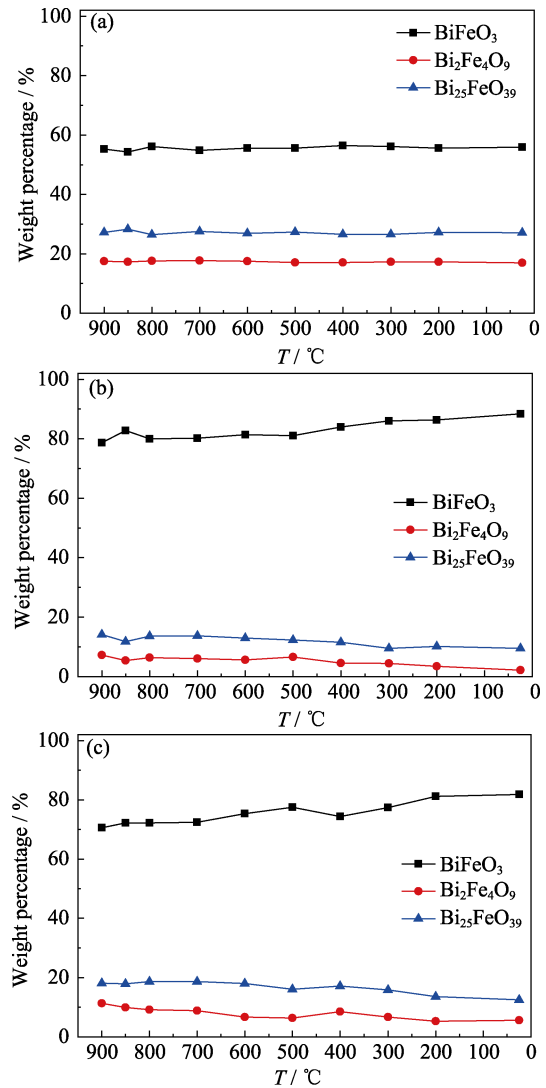


图 3 降温过程(a)0%、(b)3%和(c)5%样品的物相含量  
Fig. 3 Phase contents of (a) 0%, (b) 3% and (c) 5% samples in the cooling process

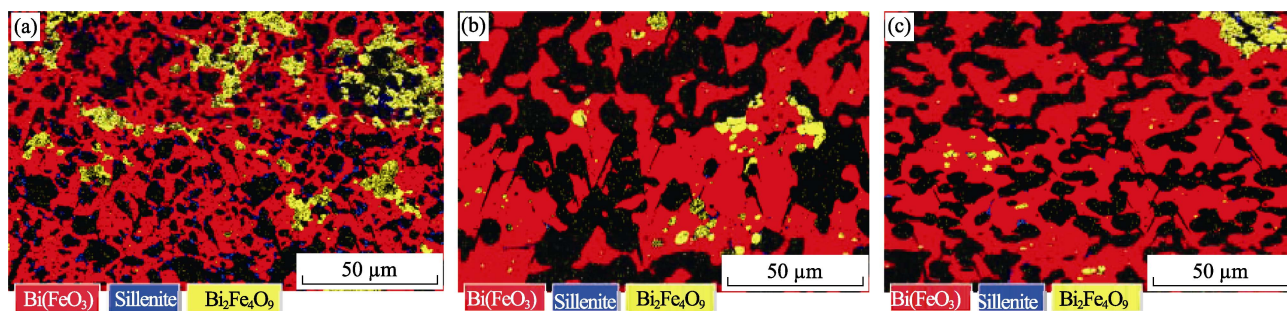


图 4 降温冷却后(a)0%、(b)3%和(c)5%样品的 EBSD 相分布图

Fig. 4 Phase distribution of (a) 0%, (b) 3% and (c) 5% samples analyzed by EBSD after cooling process

量则分别增大或减少, 这表明杂相  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ 、 $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$  发生转变, 其理论反应式如式(5)所示, 且该反应持续在整个降温过程, 这与  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  和  $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$  在高温时为非稳定态相关。同时, Bi 的过量会破坏体系的平衡, 加剧三元体系的相互转变, 并朝着有利于主相  $\text{BiFeO}_3$  生成的方向进行。

此外, 通过对降温后冷却下来的样品进行 EBSD 分析可知(见图 4, 其中蓝色标记的 Sillénite 相为  $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$ ), 可以看到 Bi 过量 0%样品中大量  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  和  $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$  相分布在  $\text{BiFeO}_3$  中, 而  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  相富集则较明显。从蓝色和黄色面积的占比来看, Bi 的过量能有效降低杂相的含量, 其中过量 3%时  $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$  相的含量最小, 并且  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  相依然富集较为严重。 $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$  相则较均匀地分散在所有样品中, 且从蓝色所占的面积来看, 该相在 3%样品中的含量最低, 这与 HT-XRD 定量结果高度一致, 表明 Bi 过量有利于  $\text{BiFeO}_3$  相的生成, 但不是无限的提高, 以过量 3%为宜。

### 2.3 结构相变的 HT-Raman 研究

通过对采集的 HT-Raman 图谱分析可知(部分温度点的图谱如图 5 所示),  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  二元混合物在温度较低时并未发生相变, 仅有峰型变宽、峰位红移等变化, 表示随着温度升高, 样品发生热膨胀且无序度增加。600 °C 时开始反应生成  $\text{BiFeO}_3$ , 这比 HT-XRD 的结果低了 100 °C, 可能是不同设备的温度差以及加热方式的差异造成的。可以看出在 600 °C 时,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  比例为 1:1 的样品还有大量  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  未反应, 而 Bi 过量的两个样品已经生成了大量  $\text{BiFeO}_3$ , 同时三个样品均有杂相  $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$  和  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  生成。当温度进一步升高时,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  与  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  的峰均消失, 表示二者基本完全反应, 生成的杂相  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  的峰也几乎消失, 但高温时  $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$  与  $\text{BiFeO}_3$  的峰重叠, 很难判断  $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$  的含量高低。结合 HT-XRD 结果可以推断  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  和  $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$  是反应烧结  $\text{BiFeO}_3$  的中间过渡相。温度降至室温后,

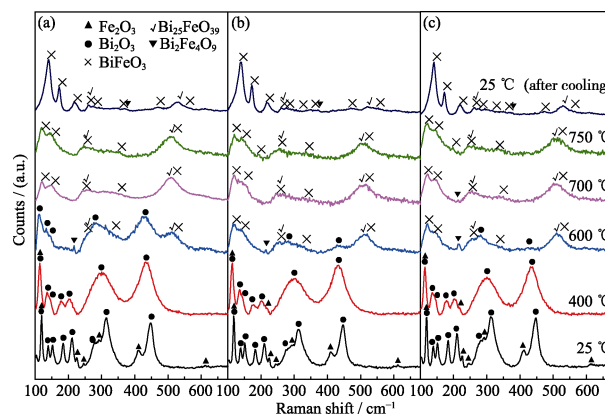


图 5 (a)0%、(b)3%和(c)5%样品的部分 HT-Raman 谱图

Fig. 5 HT-Raman spectra of sample (a) 0%, (b) 3% and (c) 5% at selected temperatures

可以看出三个烧结产物均有  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  和  $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$  杂相, 但明显 Bi 过量 3%的产物中杂相含量较少, 这与 XRD 结果一致, 表明该配比是反应烧结  $\text{BiFeO}_3$  的较佳配比。结合本课题组前期的研究<sup>[19]</sup>, 可以发现 Bi 过量以及快速升降温有利于提高  $\text{BiFeO}_3$  陶瓷的相纯度。

## 3 结论

采用 HT-XRD、Rietveld 精修定量和 HT-Raman 的方法, 系统的研究了不同配比(1:1, 1.03:1, 1.05:1) $\text{Bi}_2\text{O}_3$ / $\text{Fe}_2\text{O}_3$  在相同升温速率和保温时间下的反应烧结相变过程, 以及降温时反应产物的热力学稳定性, 同时利用 EBSD 技术定性研究了降温冷却后烧结产物的物相分布。结果表明: 对于 Bi 过量样品, 低温( $\leq 600$  °C)时斜方结构的  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  不与  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  反应,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  二元体系在升温过程中, 只有当  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  从斜方变为立方后才能与  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  反应, 当温度低于 800 °C 时只生成  $\text{BiFeO}_3$  相, 800 °C 时开始同步生成  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  和  $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$  相, 850 °C 时原料完全反应, 此时产物为  $\text{BiFeO}_3$ 、 $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  和  $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$ ; 随着温度进一步上升, 主相  $\text{BiFeO}_3$  和杂相( $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ 、



$\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$ )含量分别出现上升和下降趋势,整个升温过程中未检测到  $\text{BiFeO}_3$  从  $\alpha$  到  $\beta$  相的转变;对于 Bi 未过量的样品,其相变规律与 Bi 过量的一致,差别在于相应的反应温度较高;降温时,对于 Bi 过量样品,  $\text{BiFeO}_3$ 、 $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ 、 $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$  三元产物处于热力学不稳定状态,并且随着温度的降低  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  和  $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$  进一步反应生成  $\text{BiFeO}_3$ ,这与 Bi 未过量的结果不一致,可见 Bi 过量能够加剧反应;当  $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$  配比为 1.03 : 1 时,产物中  $\text{BiFeO}_3$  的含量最高,表明 Bi 过量并不能无限抑制杂相的生成,以过量 3%为宜。

## 参考文献:

- [1] SMOLENSKIĬ G A, CHUPIS I E. Ferroelectromagnets. *Sov. Phys. Usp.*, 1982, **25**(7): 475–493.
- [2] WANG K F, LIU J M, WANG Y. Single-phase multiferroic materials -- coupling and regulation of polarization and magnetic sequence parameters. *Chinese Sci. Bull.*, 2008, **53**(10): 1098–1135.
- [3] KACZMAREK W, PAJAK Z, POŁOMSKA M. Differential thermal analysis of phase transitions in  $(\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x)\text{FeO}_3$  solid solution. *Solid State Commun.*, 1975, **17**: 807.
- [4] ROGINSKAYA Y E, TOMASHPOL'SKIĬ Y Y, VENEVTSEV Y N, *et al.* The nature of the dielectric and magnetic properties of  $\text{BiFeO}_3$ . *Sov. J. Exp. Theor. Phys.*, 1966, **23**: 47.
- [5] BHATTACHARJEE S, TRIPATHI S, PANDEY D. Morphotropic phase boundary in  $(1-x)\text{BiFeO}_3-x\text{PbTiO}_3$ : phase coexistence region and unusually large tetragonality. *Appl. Phys. Lett.*, 2007, **91**(4): 042903.
- [6] MAHESH KUMAR M, SRINIVAS A, KUMAR G S, *et al.* Investigation of the magnetoelectric effect in  $\text{BiFeO}_3$ - $\text{BaTiO}_3$  solid solutions. *J. Phys. Condens. Mat.*, 1999, **11**(41): 8131.
- [7] PARK T J, PAPAETHYMIOU G C, VIESCAS A J, *et al.* Size-dependent magnetic properties of single-crystalline multiferroic  $\text{BiFeO}_3$  nanoparticles. *Nano Lett.*, 2007, **7**(3): 766–772.
- [8] SHETTY S, PALKAR V R, PINTO R. Size effect study in magnetoelectric  $\text{BiFeO}_3$  system. *Pramana J. Phys.*, 2002, **58**(5/6): 1027–1030.
- [9] QIAN F Z, JIANG J S, GUO S Z, *et al.* Multiferroic properties of  $\text{Bi}_{1-x}\text{Dy}_x\text{FeO}_3$  nanoparticles. *J. Appl. Phys.*, 2009, **106**(8): 084312.
- [10] PALAI R, KATYAR R S, SCHMID H, *et al.*  $\beta$  phase and  $\gamma$ - $\beta$  metal-insulator transition in multiferroic  $\text{BiFeO}_3$ . *Phys. Rev. B*, 2008, **77**(1): 014110.
- [11] SPERANSKAYA E I, SKORIKOV V M, RODE E Y, *et al.* The phase diagram of the system bismuth oxide-ferric oxide. *Bull. Acad. Sci. USSR, Div. Chem. Sci.*, 1965, **14**(5): 873–874.
- [12] NALWA K S, GARG A, UPADHYAYA A. Effect of samarium doping on the properties of solid-state synthesized multiferroic bismuth ferrite. *Mater. Lett.*, 2008, **62**(6/7): 878–881.
- [13] WANG Y P, ZHOU L, ZHANG M F, *et al.* Room-temperature saturated ferroelectric polarization in  $\text{BiFeO}_3$  ceramics synthesized by rapid liquid phase sintering. *Appl. Phys. Lett.*, 2004, **84**(10): 1731–1733.
- [14] KUMAR M M, PALKAR V R, SRINIVAS K, *et al.* Ferroelectricity in a pure  $\text{BiFeO}_3$  ceramic. *Appl. Phys. Lett.*, 2000, **76**(19): 2764–2766.
- [15] ZHANG S T, LU M H, WU D, *et al.* Larger polarization and weak ferromagnetism in quenched  $\text{BiFeO}_3$  ceramics with a distorted rhombohedral crystal structure. *Appl. Phys. Lett.*, 2005, **87**(26): 262907.
- [16] THRALL M, FREER R, MARTIN C, *et al.* An *in situ* study of the formation of multiferroic bismuth ferrite using high resolution synchrotron X-ray powder diffraction. *J. Eur. Cera. Soc.*, 2008, **28**(13): 2567–2572.
- [17] SELBACH S M, EINARSrud M A, GRANDE T. On the thermodynamic stability of  $\text{BiFeO}_3$ . *Chem. Mater.*, 2009, **21**(1): 169.
- [18] MOROZOV M I, LOMANOVA N A, GUSAROV V V. Specific features of  $\text{BiFeO}_3$  formation in a mixture of bismuth(III) and iron(III) oxides. *Russ. J. Gen. Chem.*, 2003, **73**(11): 1676–1680.
- [19] CHENG G F, RUAN Y J, LIU W, *et al.* Effect of temperature variation on the phase transformation in the reaction sintering of  $\text{BiFeO}_3$  ceramics. *Mater. Lett.*, 2015, **143**: 330–332.