

文章编号:1004-2474(2014)04-0541-03

## BiFeO<sub>3</sub> 粉体的固相合成及其微观结构研究

王大伟,张旭,王美丽,秦继,赵全亮,崔岩

(北方工业大学机电工程学院,北京100144)

**摘要:**采用固相反应法制备了 BiFeO<sub>3</sub> 陶瓷粉体,研究了 BiFeO<sub>3</sub> 粉体在不同煅烧条件下的相结构与微观形貌的演变。结果表明,过低的煅烧温度和过短的煅烧时间得到的产物以杂相 Bi<sub>25</sub>FeO<sub>40</sub> 为主,提高煅烧温度和延长煅烧时间使杂相逐渐减少,有效地促进 BiFeO<sub>3</sub> 相的合成,但过高的煅烧温度和过长的煅烧时间则生成大量杂相 Bi<sub>2</sub>Fe<sub>4</sub>O<sub>9</sub> 并出现颗粒异常团聚及长大现象,800 °C、1 h 为最佳的煅烧条件。另外,利用稀硝酸可有效清除产物中的杂相,获得较均匀、纯净的 BiFeO<sub>3</sub> 粉体,有利于进一步研究和应用。

**关键词:**铁酸铋(BiFeO<sub>3</sub>);固相反应;微结构;多铁

**中图分类号:**TN384;O469

**文献标识码:**A

## Microstructure Study on Bismuth Ferrite Synthesized by Solid-State Reaction

WANG Dawei, ZHANG Xu, WANG Meili, QIN Ji, ZHAO Quanliang, CUI Yan

(College of Mechanical and Electrical Engineering, North China University of Technology, Beijing 100144, China)

**Abstract:** The Bismuth ferrite (BiFeO<sub>3</sub>) ceramic powders were synthesized by solid-state reaction method. The evolution of phase structure and micro-morphology of BiFeO<sub>3</sub> powders at various calcining conditions were investigated. Results showed that the dominated impurity phase Bi<sub>25</sub>FeO<sub>40</sub> was observed at low calcining temperature and short calcining time. With increasing calcining temperature and time, the impurity phase was reduced and the BiFeO<sub>3</sub> phase was significantly increased. However, when the calcining temperature was too high or the calcining time was too long, a large number of impurity phase Bi<sub>2</sub>Fe<sub>4</sub>O<sub>9</sub> was presented and the agglomeration and abnormal growth of particle was observed. 800 °C and 1 h was found to be the optimum reaction condition. In addition, dilute nitric acid was used to eliminate the impurity phase in products and the relatively uniform and pure BiFeO<sub>3</sub> powder could be obtained for further study and application.

**Key words:** BiFeO<sub>3</sub>; solid-state reaction; microstructure; multi-ferrite

### 0 引言

多铁性材料是一种同时具有铁磁、铁电、铁弹等两种及以上多种铁性的新型多功能材料,且因各种铁性间的耦合,故还会产生压磁效应、磁电效应及磁控极化反转等效应,使其在数据存储、自旋电子学和微电子学等领域具有广阔的应用前景而受到广泛关注<sup>[1-2]</sup>。目前,铁酸铋(BiFeO<sub>3</sub>)作为一种单相多铁性材料,具有三方钙钛矿结构(属于 R3c 空间群),是少数在室温下同时具有铁电性和铁磁性的材料之一,其铁电居里温度(T<sub>C</sub>)为 810 °C, G 型反铁磁尼尔温度(T<sub>N</sub>)为 380 °C,且两者之间存在明显的耦合作用,可实现铁磁性和铁电性的相互调控<sup>[3-4]</sup>。虽然 BiFeO<sub>3</sub> 早在 20 世纪 60 年代就被发现,但由于存在

漏导大而无法获得饱和极化,同时铋离子的挥发、铁离子价态的波动及杂相的产生都可能引起漏导<sup>[5]</sup>的问题制约了其广泛应用。因此,为了提高其性能以满足实际应用要求,制备高质量的单相 BiFeO<sub>3</sub> 粉体至关重要。

BiFeO<sub>3</sub> 粉体常见的制备方法主要有固相反应法<sup>[6]</sup>、溶胶-凝胶法<sup>[7]</sup>、共沉淀法<sup>[8]</sup>、水热法<sup>[9-10]</sup>等。与其他几种湿化学方法相比,固相反应法虽然在高温热处理过程中会导致粉体微粒间的团聚及杂相的产生<sup>[9-10]</sup>,但其具有工艺简单,成本低等优点,是最有可能获得工业化应用的主要方法。因此,研究固相反应过程中 BiFeO<sub>3</sub> 粉体的结构与形貌演变对后期的性能及应用至关重要。

收稿日期:2013-10-09

基金项目:国家“八六三”计划基金资助项目(2013AA031202),北京市自然科学基金资助项目(3122013),北京市教育委员会科技计划基金资助项目(KM201210009004),北京市属高等学校高层次人才引进与培养计划基金资助项目(CIT&TCD20130301)

作者简介:王大伟(1984-),男,山东人,讲师,博士,主要从事功能材料方面的研究。E-mail: wangdawei@ncut.edu.cn.

本文以  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  和  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  为主要原料采用固相反应法合成了不同结构和形貌的  $\text{BiFeO}_3$  粉体,详细研究了煅烧温度和煅烧时间对  $\text{BiFeO}_3$  粉体相结构与微观形貌的影响。

## 1 实验

以分析纯  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  和  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  为原料,按照  $\text{BiFeO}_3$  化学计量比称取并混合,在无水乙醇介质中用行星球磨机球磨 24 h,将湿料在烘箱中烘干,然后置于带盖刚玉坩埚中,在  $600\sim 850\text{ }^\circ\text{C}$  下煅烧  $0\sim 5\text{ h}$ ,得到粉末产物。

采用 Bruker D8 型 X 线衍射仪 (XRD) 分析样品的晶相组成, HITACHI S-480C 型扫描电子显微镜 (SEM) 观察样品形貌。

## 2 实验结果与讨论

### 2.1 煅烧温度对产物相结构与微观形貌的影响

图 1 为在不同温度下煅烧 1 h 所得产物的 XRD 图谱。由图可知,在  $600\text{ }^\circ\text{C}$  下煅烧时,产物中基本上未发现  $\text{BiFeO}_3$  的衍射峰,而是以杂相  $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$  (JCPDS: 46-0416) 为主。在  $600\sim 750\text{ }^\circ\text{C}$  煅烧时,  $\text{BiFeO}_3$  的衍射峰明显增多增强 (JCPDS: 20-0169),说明杂相  $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$  一般在较低温度下生成,而  $\text{BiFeO}_3$  的合成温度较高。在  $800\text{ }^\circ\text{C}$  煅烧时发现  $\text{BiFeO}_3$  的衍射峰最强且杂相最少,此时仍存在杂相  $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$  的衍射峰,并且有少量的第二杂相  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  (JCPDS: 25-0090) 生成。然而,随着煅烧温度继续升高到  $850\text{ }^\circ\text{C}$  时,产物中生成大量的杂相  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  且衍射峰强度高,而  $\text{BiFeO}_3$  的衍射峰变得微弱,因此,在高温下煅烧的产物以  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  为主。

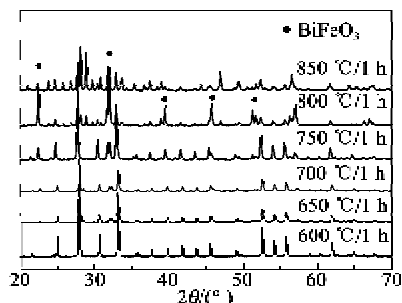


图 1 不同温度下煅烧 1 h 所得产物的 XRD 图谱

图 2 为在不同温度下煅烧 1 h 所得产物的 SEM 照片。当煅烧温度为  $600\text{ }^\circ\text{C}$  时,产物为  $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$  的小颗粒 (见图 2(a)、(b)),并互相粘结团聚在一起;当煅烧温度升高到  $800\text{ }^\circ\text{C}$  时,产物形成较规

则的  $\text{BFO}$  微米颗粒,同时,可在颗粒周围观察到杂相,如图 2(c)、(d) 所示;当温度到  $850\text{ }^\circ\text{C}$  时,产物中的颗粒不断长大,转变为以  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  为主的大块颗粒和小颗粒组成的混合形貌,如图 2(e)、(f) 所示。

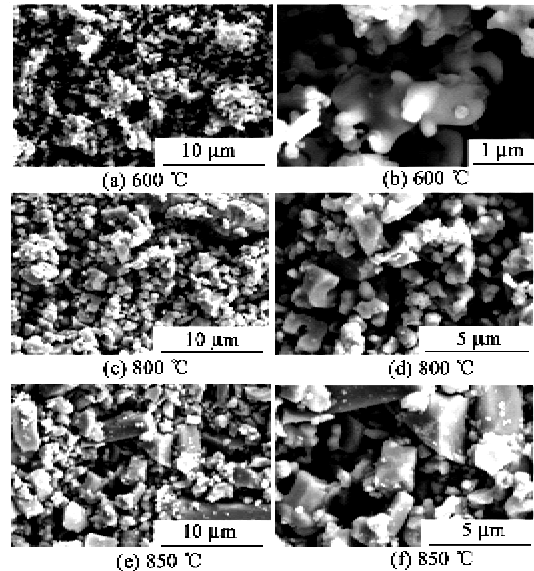


图 2 在不同温度下煅烧 1 h 所得产物的 SEM 照片

### 2.2 反应时间对产物相结构与微观形貌的影响

图 3 为在  $800\text{ }^\circ\text{C}$  下及不同煅烧时间所得产物的 XRD 图谱。煅烧时间为 0 时 (升温至  $800\text{ }^\circ\text{C}$  立刻降温),产物以杂相  $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$  为主,可观察到  $\text{BiFeO}_3$  微弱的衍射峰,说明此时刚开始形成  $\text{BiFeO}_3$  相。当煅烧时间增加到 0.5 h 时,  $\text{BiFeO}_3$  的衍射峰明显增强,说明杂相  $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$  正在逐步转化为  $\text{BiFeO}_3$ ,另外,此时还发现少量杂相  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  的衍射峰。当煅烧时间为 1 h 时,  $\text{BiFeO}_3$  的衍射峰强度最高,其此时的杂相含量相对较少。继续延长煅烧时间至 2~5 h 时,生成了大量的杂相  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  且  $\text{BiFeO}_3$  的衍射峰强度几乎不变。因此,过短或过长的煅烧时间都易生成大量的杂相 ( $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}/\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ ),只有适中的煅烧时间才能获得杂相较少的  $\text{BiFeO}_3$  粉体。

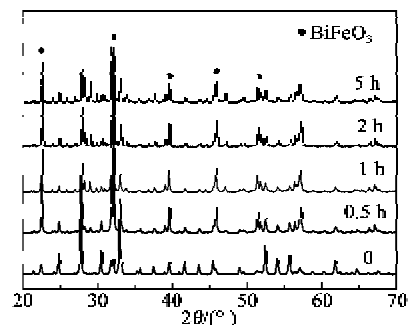


图 3 在  $800\text{ }^\circ\text{C}$  下,煅烧不同时间所得产物的 XRD 图谱

图 4 为在 800 °C 下,分别煅烧 0、5 h 所得产物的 SEM 照片。由图 4(a),(b)可知,当煅烧时间为 0 时,产物主要为生长完全的 Bi<sub>2</sub>FeO<sub>4</sub> 小颗粒,与图 2(a),(b)中的产物形貌类似;随着反应时间延长至 1 h 时,产物以 BiFeO<sub>3</sub> 为主且呈较均匀的微米颗粒状(见图 2(c),(d));继续延长煅烧时间至 5 h,产物中的颗粒有明显的长大和团聚现象,如图 4(c)、(d)所示。说明煅烧时间的增加有助于 BiFeO<sub>3</sub> 的生成,但过长的煅烧时间使产物发生团聚。

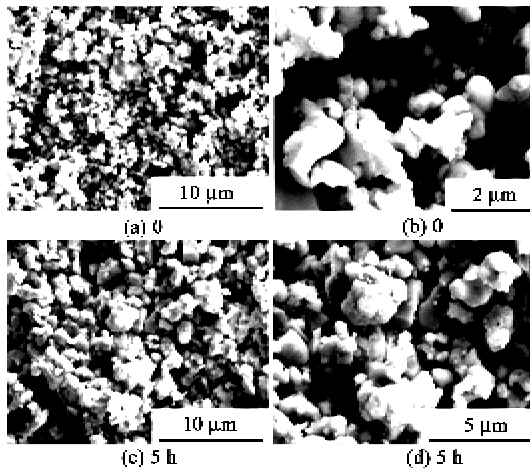


图 4 在 800 °C 下,煅烧不同时间所得产物的 SEM 照片

### 2.3 稀硝酸清洗对产物相结构与微观形貌的影响

图 5 为 800 °C 下煅烧 1 h 样品经稀硝酸清洗前、后的 XRD 对比图谱。由图可知,未经稀硝酸清洗的 BiFeO<sub>3</sub> 产物中杂相较多;而经过稀硝酸清洗后,杂相峰明显减弱或消失,特别是清洗 1 h 的样品中,杂相峰微弱,而 BiFeO<sub>3</sub> 的衍射峰强度几乎保持不变。这说明利用稀硝酸可有效清除 BiFeO<sub>3</sub> 产物中的杂相,获得较纯净的 BiFeO<sub>3</sub> 粉体<sup>[11]</sup>。

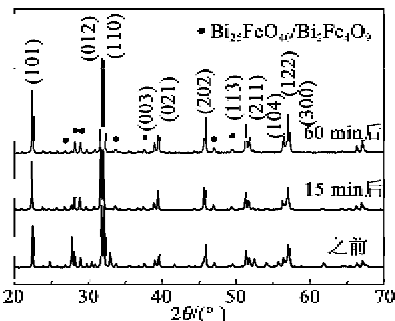


图 5 在 800 °C 下,煅烧 1 h 产物经稀硝酸清洗前、后的 XRD 图谱

图 6 为 800 °C 下煅烧 1 h 样品经稀硝酸清洗后的 SEM 照片。对比图 2(b)可看出,经稀硝酸清洗后的 BiFeO<sub>3</sub> 粉体颗粒更均匀,颗粒周围的杂质明

显减少,从另一方面证明了稀硝酸对 BiFeO<sub>3</sub> 产物中杂相的有效清除作用。

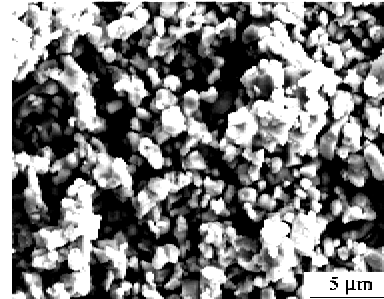


图 6 在 800 °C 下,煅烧 1 h 产物经稀硝酸清洗后的 SEM 照片

### 3 结论

1) 以 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 为原料,利用传统固相反应法成功制备了 BiFeO<sub>3</sub> 粉体;通过调节煅烧温度和时间研究了 BiFeO<sub>3</sub> 粉体相结构与微观形貌的演变。

2) 煅烧温度的提高和煅烧时间的延长有效地促进 BiFeO<sub>3</sub> 相的合成,而过低或过高的煅烧温度和过短或过长的煅烧时间使产物生成大量杂相;煅烧温度 800 °C、煅烧时间 1 h 为最佳反应温度。

3) 稀硝酸的清洗可有效地清除 BiFeO<sub>3</sub> 产物中的杂相,使粉体颗粒更均匀,可获得较纯净的 BiFeO<sub>3</sub> 粉体,可作进一步研究和应用。

### 参考文献:

- [1] WANG J, NEATON J B, ZHENG H, et al. Epitaxial BiFeO<sub>3</sub> multiferroic thin film heterostructures[J]. Science, 2003, 299(5613): 1719-1722.
- [2] CHU Y H, MART L W, HOLCOMB M B, et al. Electrical-field control of local ferromagnetism using a magnetoelectric multiferroic [J]. Nature Materials, 2008, 7(6): 478-482.
- [3] ARNOLD D C, KNIGHT K S, MORRISON F D, et al. Ferroelectric-paraelectric transition in BiFeO<sub>3</sub>: crystal structure of the ortho-rhombic β phase [J]. Physical Review Letters, 2009, 102(2): 027602.
- [4] SELBACH S M, TYBELLI T, EINASRU D M A, et al. The ferroic phase transitions of BiFeO<sub>3</sub> [J]. Advanced Materials, 2008, 20(19): 3692-3696.
- [5] 陈险峙, 杨若琳, 朱刚强, 等. 水热可控合成多面体 BiFeO<sub>3</sub> 颗粒[J]. 无机材料学报, 2011, 26(7): 753-758. CHEN Xianzhi, YANG Ruolin, ZHU Gangqiang, et al. Tunable synthesis of polyhedron bismuth ferrite particles via hydrothermal route [J]. Journal of Inorganic Materials, 2011, 26(7): 753-758.

(下转第 547 页)