

$\text{Pb}(\text{Fe}_{2/3}\text{W}_{1/3})\text{O}_3\text{-BiFeO}_3$ 多铁性单相固溶体的制备与磁性能

姚春发, 刘志权, 尚建库

(中国科学院 金属研究所, 沈阳 110016)

摘要: 采用溶胶-凝胶法制备具有复合钙钛矿结构的单相固溶体 $(1-x)\text{Pb}(\text{Fe}_{2/3}\text{W}_{1/3})\text{O}_3\text{-}x\text{BiFeO}_3$, 利用 X 射线衍射技术对其晶体结构进行研究, 结合扫描电镜观察分析其形貌尺寸, 并对不同掺杂条件下固溶体的磁性能进行测试。结果表明: BiFeO_3 的加入能降低 $\text{Pb}(\text{Fe}_{2/3}\text{W}_{1/3})\text{O}_3$ 的烧结温度, 当掺杂系数 x 由 0.1 增加到 0.6 时, 对应的单相烧结温度由 700 °C 降低到 550 °C。当 $x \leq 0.6$ 时, 其晶体结构为钙钛矿型结构; 而当 $x > 0.6$ 时, 晶体结构不再为单一钙钛矿相。其中, 当 $x = 0.25$ 时的单相钙钛矿结构固溶体 $0.75\text{Pb}(\text{Fe}_{2/3}\text{W}_{1/3})\text{O}_3\text{-}0.25\text{BiFeO}_3$ 的磁性能比较突出。

关键词: 钙钛矿; 多铁性材料; 溶胶-凝胶法; 显微结构; 磁性能

中图分类号: TM282; TM284

文献标志码: A

Synthesis and magnetic performance of multiferroric single phase solid solution $\text{Pb}(\text{Fe}_{2/3}\text{W}_{1/3})\text{O}_3\text{-BiFeO}_3$

YAO Chun-fa, LIU Zhi-quan, SHANG Jian-ku

(Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, China)

Abstract: $(1-x)\text{Pb}(\text{Fe}_{2/3}\text{W}_{1/3})\text{O}_3\text{-}x\text{BiFeO}_3$ single phase solid solution was synthesized by sol-gel method. The crystal structures and morphologies were studied by X-ray diffractometry and scanning electron microscopy, respectively, and its magnetic performance was also investigated. The results show that the addition of BiFeO_3 decreases the sintering temperature of $\text{Pb}(\text{Fe}_{2/3}\text{W}_{1/3})\text{O}_3$ from 700 to 550 °C, as the doping coefficient x increases from 0.1 to 0.6. When $x \leq 0.6$, the crystal structure is confirmed as perovskite type indicating a single phase solid solution, whereas it cannot keep the same perovskite structure when $x > 0.6$. The single phase solid solution $0.75\text{Pb}(\text{Fe}_{2/3}\text{W}_{1/3})\text{O}_3\text{-}0.25\text{BiFeO}_3$ displays better magnetization than any others when $x = 0.25$.

Key words: perovskite; multiferroic material; sol-gel method; microstructure; magnetization

因结构参数有序而导致铁电性(反铁电性)、铁磁性(反铁磁性)、铁弹性同时存在的多铁性材料具有广阔的应用前景, 可以用于高灵敏的激励器、传感器、换能器, 多态存储器、电子学元器件和自旋电子学元器件等方面^[1-4]。目前, 它逐渐成为材料领域最新的研究热点之一^[5-6]。

作为最早制备的多铁性材料, $\text{Pb}(\text{Fe}_{2/3}\text{W}_{1/3})\text{O}_3$ 的铁电性能良好, 制备工艺简单, 但是, 其呈现反铁磁性, 且在常温下不具备铁电性。为了得到室温下的多

铁性材料, 普遍采取 $\text{Pb}(\text{Fe}_{2/3}\text{W}_{1/3})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$ 和 $\text{Pb}(\text{Fe}_{2/3}\text{W}_{1/3})\text{O}_3\text{-Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ 等固溶形式^[7-10], 但是, 磁性能并未得到明显的改善。

BiFeO_3 作为研究最多的单相多铁性材料之一, 具有较高的居里温度(1 200 K)和尼尔温度(650 K)^[11-12]。 BiFeO_3 和 $\text{Pb}(\text{Fe}_{2/3}\text{W}_{1/3})\text{O}_3$ 同为钙钛矿家族的成员, 其结构较为接近。 $\text{Pb}(\text{Fe}_{2/3}\text{W}_{1/3})\text{O}_3$ 为简单立方结构, 晶胞常数 $a = 3.98 \text{ \AA}$; 而 BiFeO_3 为三方结构, 晶胞常数为 $a = 3.96 \text{ \AA}$, $\alpha = 89.5^\circ$ 。 BiFeO_3 在 $\text{Pb}(\text{Fe}_{2/3}\text{W}_{1/3})\text{O}_3$ 中的固

溶能够提高 $\text{Pb}(\text{Fe}_{2/3}\text{W}_{1/3})\text{O}_3$ 的居里温度,使该固溶体在常温下具有多铁性。此外, BiFeO_3 的加入还改变了 $\text{Pb}(\text{Fe}_{2/3}\text{W}_{1/3})\text{O}_3$ 的磁结构,引入了更多的磁性离子,使 $\text{Pb}(\text{Fe}_{2/3}\text{W}_{1/3})\text{O}_3\text{-BiFeO}_3$ 具有更优的磁性能,是室温下具有较强磁性能的多铁性材料。但是,有关 $\text{Pb}(\text{Fe}_{2/3}\text{W}_{1/3})\text{O}_3\text{-BiFeO}_3$ 体系的研究较少^[13-15]。

为此,本文作者采用以无机盐为前驱体的溶胶-凝胶法制备 $(1-x)\text{Pb}(\text{Fe}_{2/3}\text{W}_{1/3})\text{O}_3\text{-}x\text{BiFeO}_3$ 固溶体(x 为掺杂系数),并对其在不同 x 值时的结构和形貌变化以及磁性能进行研究。

1 实验

实验用原料包括柠檬酸(分析纯, $\geq 99.5\%$), 乙二胺四乙酸(分析纯, $\geq 99.5\%$), 乙酸铅(分析纯, $\geq 99.5\%$), 钨酸铵(分析纯, $85\%\sim 90\%$), 硝酸铁(分析纯, $\geq 98.5\%$), 硝酸铋(分析纯, $\geq 99.0\%$)和氨水(分析纯, 以 NH_3 计, $25\%\sim 28\%$)。

按化学计量式计算得到 $(1-x)\text{Pb}(\text{Fe}_{2/3}\text{W}_{1/3})\text{O}_3\text{-}x\text{BiFeO}_3$ 固溶体中各元素的含量,进而计算得到与之

相对应的各前驱体的含量。称取与 x 为 0.1、0.2、0.25、0.3、0.4 和 0.6 相对应的前驱体的质量。首先,将乙酸铅搅拌溶于乙二胺四乙酸溶液中,得到澄清溶液后加入相应质量的硝酸铋搅拌溶解;将钨酸铵超声溶于柠檬酸溶液后,加入硝酸铁搅拌溶解。然后,混合上述两种络合剂溶液,用氨水调节其 pH 至 6.0,搅拌 1 h。将此水溶胶于 $200\text{ }^\circ\text{C}$ 干燥得到干凝胶,在 $400\text{ }^\circ\text{C}$ 下烧结干凝胶得到粉末,对粉末进行压片获得生瓷片,最后,对生瓷片以 $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速率升温到设定温度,保温 2 h,使其充分烧结。

采用 X 射线衍射仪(XRD, D/max-2400, Cu K_α)对烧结产物的物相进行分析;采用扫描电子显微镜(SEM, Leo-Supra35)研究烧结产物的显微形貌和成分;采用振动样品磁力计(VSM, Lakeshore-7407)测试烧结产物的磁性能,其中,外加磁场强度为 $-1.5\sim 1.5\text{ J}$ 。

2 结果与讨论

2.1 烧结温度对 $(1-x)\text{Pb}(\text{Fe}_{2/3}\text{W}_{1/3})\text{O}_3\text{-}x\text{BiFeO}_3$ 的影响

图 1 所示为 $(1-x)\text{Pb}(\text{Fe}_{2/3}\text{W}_{1/3})\text{O}_3\text{-}x\text{BiFeO}_3$ 在不同

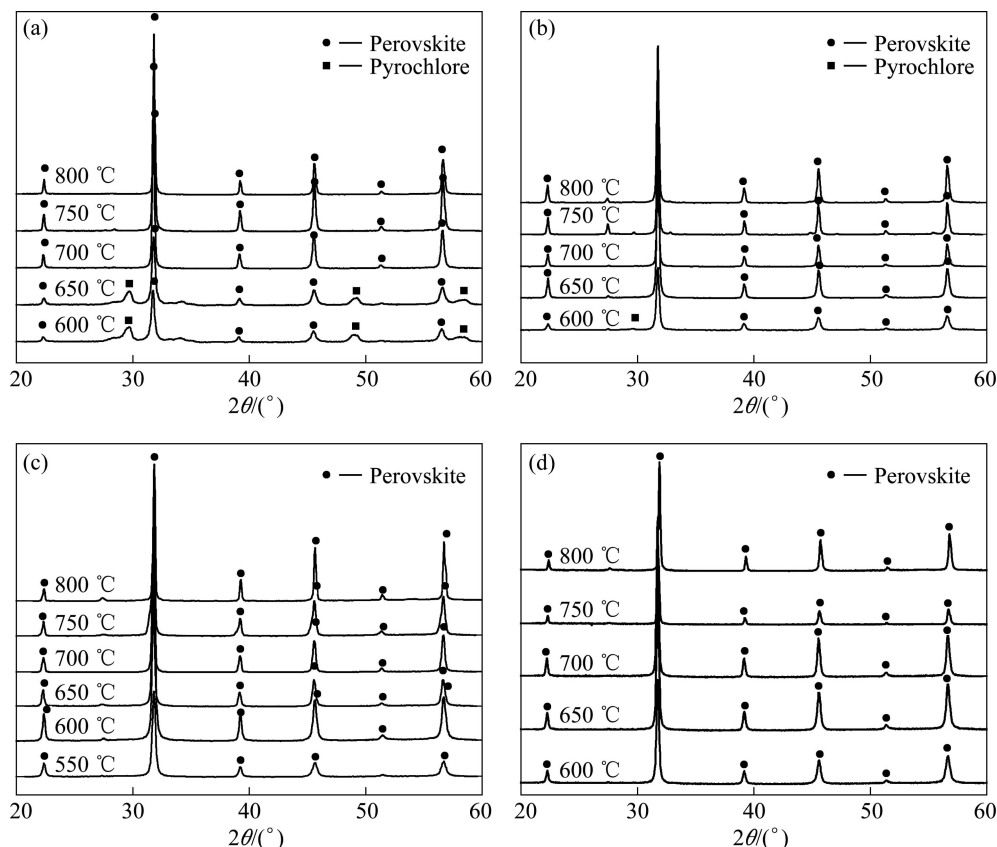


图 1 不同烧结温度下 $(1-x)\text{Pb}(\text{Fe}_{2/3}\text{W}_{1/3})\text{O}_3\text{-}x\text{BiFeO}_3$ 的 XRD 谱

Fig.1 XRD patterns of $(1-x)\text{Pb}(\text{Fe}_{2/3}\text{W}_{1/3})\text{O}_3\text{-}x\text{BiFeO}_3$ pellets sintered at different temperatures: (a) $x=0.1$; (b) $x=0.2$; (c) $x=0.3$; (d) $x=0.4$

烧结温度下的 XRD 谱。从图 1 可以看到, 当 $x=0.1$ 及烧结温度 $t=600\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时, $(1-x)\text{Pb}(\text{Fe}_{2/3}\text{W}_{1/3})\text{O}_3-x\text{BiFeO}_3$ 固溶体的主相虽然为钙钛矿相, 但是, 其中有大量的低温烧结相焦绿石相(见图 1(a)); 当 $x=0.2$ 时, 固溶体中的焦绿石相显著减少, 烧结产物基本上为钙钛矿相(见图 1(b))。而当烧结温度不变及 $x=0.3$ 时, 未发现焦绿石相的存在(见图 1(c))。根据溶胶-凝胶法制备的纯 $\text{Pb}(\text{Fe}_{2/3}\text{W}_{1/3})\text{O}_3$ 相在 $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时的主要烧结产物为低温烧结相焦绿石相这个事实可知^[16]: 加入少量 BiFeO_3 能降低 $(1-x)\text{Pb}(\text{Fe}_{2/3}\text{W}_{1/3})\text{O}_3-x\text{BiFeO}_3$ 的烧结温度。为了进一步讨论 BiFeO_3 对烧结温度的影响, 对 $0.6\text{Pb}(\text{Fe}_{2/3}\text{W}_{1/3})\text{O}_3-0.4\text{BiFeO}_3$ 在不同烧结温度下的 XRD 谱进行了分析。该组成的固溶系统在烧结温度为 $550\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时的烧结产物仅有钙钛矿相, 这也验证了少量 BiFeO_3 的加入可以有效地降低钙钛矿相 $(1-x)\text{Pb}(\text{Fe}_{2/3}\text{W}_{1/3})\text{O}_3-x\text{BiFeO}_3$ 体系固溶体的烧结温度, 由 $x=0.1$ 时的 $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ 降到 $x=0.6$ 时的 $550\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

2.2 $(1-x)\text{Pb}(\text{Fe}_{2/3}\text{W}_{1/3})\text{O}_3-x\text{BiFeO}_3$ 的晶体结构

从 $(1-x)\text{Pb}(\text{Fe}_{2/3}\text{W}_{1/3})\text{O}_3-x\text{BiFeO}_3$ 固溶体在 $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ 烧结后的 XRD 谱(见图 2)可知: 当 $x \leq 0.6$ 时, 这一系

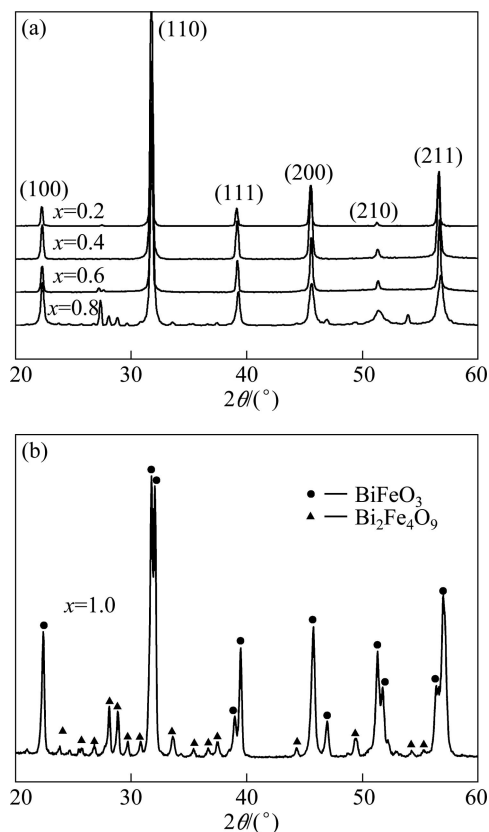


图 2 $(1-x)\text{Pb}(\text{Fe}_{2/3}\text{W}_{1/3})\text{O}_3-x\text{BiFeO}_3$ 固溶体 $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ 烧结后的 XRD 谱

Fig.2 XRD patterns of $(1-x)\text{Pb}(\text{Fe}_{2/3}\text{W}_{1/3})\text{O}_3-x\text{BiFeO}_3$ pellets sintered at $700\text{ }^{\circ}\text{C}$: (a) $x=0.2\sim 0.8$; (b) $x=1.0$

列固溶体烧结产物 $(1-x)\text{Pb}(\text{Fe}_{2/3}\text{W}_{1/3})\text{O}_3-x\text{BiFeO}_3$ 的晶体结构与单相 $\text{Pb}(\text{Fe}_{2/3}\text{W}_{1/3})\text{O}_3$ 的晶体结构一致, 同为钙钛矿结构, 这也说明当 $x \leq 0.6$ 时, 得到的产物是单相的, 且其纯度都在 97% 以上(见图 3); 而当 $x > 0.6$ 时, XRD 谱中除了钙钛矿结构峰外, 还出现了几个杂峰, 表明此时的样品为多相, 存在一定量的杂质, 其钙钛矿相的纯度显著降低。

为了了解溶胶-凝胶法是否也适合纯 BiFeO_3 相的制备, 对 $x=1.0$ 时的样品进行烧结实验。分析对应的 XRD 谱(见图 2(b))可知: 烧结产物并非纯的 BiFeO_3 相, 而是 BiFeO_3 和 $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ 两相共存的情况。这说明要想得到单相钙钛矿结构产物, BiFeO_3 的加入量并不是任意的, 对于 $(1-x)\text{Pb}(\text{Fe}_{2/3}\text{W}_{1/3})\text{O}_3-x\text{BiFeO}_3$ 体系, 应有 $x \leq 0.6$ 。

为了进一步研究 BiFeO_3 的加入量 x 对该体系晶胞参数的影响, 利用 Jade 软件对相关实验数据进行拟合, 得到相关钙钛矿结构的晶胞参数, 其结果如图 4 所示。从图 4 可以看出: 晶胞参数 a 随着 Bi 加入量的增加而

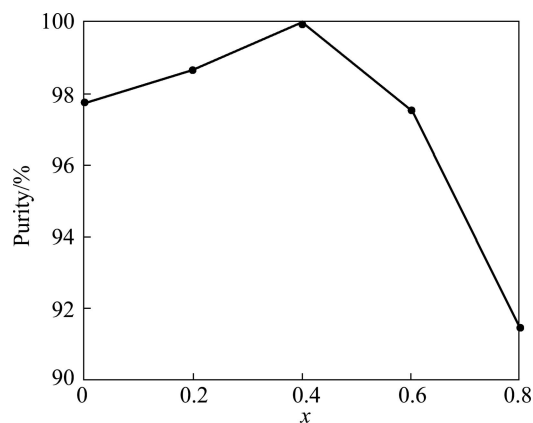


图 3 $(1-x)\text{Pb}(\text{Fe}_{2/3}\text{W}_{1/3})\text{O}_3-x\text{BiFeO}_3$ 钙钛矿相的纯度

Fig.3 Purity of perovskite in $(1-x)\text{Pb}(\text{Fe}_{2/3}\text{W}_{1/3})\text{O}_3-x\text{BiFeO}_3$

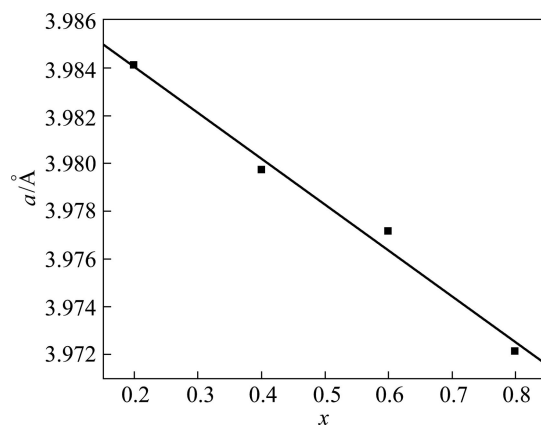


图 4 $(1-x)\text{Pb}(\text{Fe}_{2/3}\text{W}_{1/3})\text{O}_3-x\text{BiFeO}_3$ 晶胞参数 a 随 x 的变化

Fig.4 Variation of lattice constant a of $(1-x)\text{Pb}(\text{Fe}_{2/3}\text{W}_{1/3})\text{O}_3-x\text{BiFeO}_3$ with x value

呈线性减少趋势, 这是因为离子半径较小的 Bi^{3+} 在固溶体中取代了离子半径较大的 Pb^{2+} , 从而导致晶格尺寸变小的缘故。

2.3 $(1-x)\text{Pb}(\text{Fe}_{2/3}\text{W}_{1/3})\text{O}_3\text{-}x\text{BiFeO}_3$ 的显微形貌

图 5 所示为 $(1-x)\text{Pb}(\text{Fe}_{2/3}\text{W}_{1/3})\text{O}_3\text{-}x\text{BiFeO}_3$ 在 $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ 烧结后的断口形貌。从图 5 可以看出: 与 $\text{Pb}(\text{Fe}_{2/3}\text{W}_{1/3})\text{O}_3$ ($x=0$, 见图 5(a)) 的晶粒尺寸相比, 在 $\text{Pb}(\text{Fe}_{2/3}\text{W}_{1/3})\text{O}_3$ 中加入 BiFeO_3 后, 该体系陶瓷的晶粒尺寸显著减小, 大约从 250 nm 减小到不足 100 nm ;

当 $x=0.2\sim 0.6$ 时, 该体系陶瓷晶粒的尺寸变化并不大, 仍小于 100 nm 。这是因为 BiFeO_3 的加入在 A 位引入了离子半径更小的 Bi^{3+} , 使原来的简单立方钙钛矿结构 (ABO_3) 发生了一定的畸变, 抑制了晶粒的成长, 使固溶体中的晶粒很难长大; 而当 $x>0.6$ 时, 增加的畸变引起原始结构的失配, 导致固溶体的结构发生转变, 出现新相。当 BiFeO_3 的掺杂量 $x=0.2$ 时(见图 5(b)), 该固溶体的晶粒主要呈立方状, 与单相 $\text{Pb}(\text{Fe}_{2/3}\text{W}_{1/3})\text{O}_3$ 一样; 而当 BiFeO_3 的掺杂量 $x=0.4$ 时(见图 5(c)), 固溶体的形状开始变得不规则, 有破损状的立方体存在,

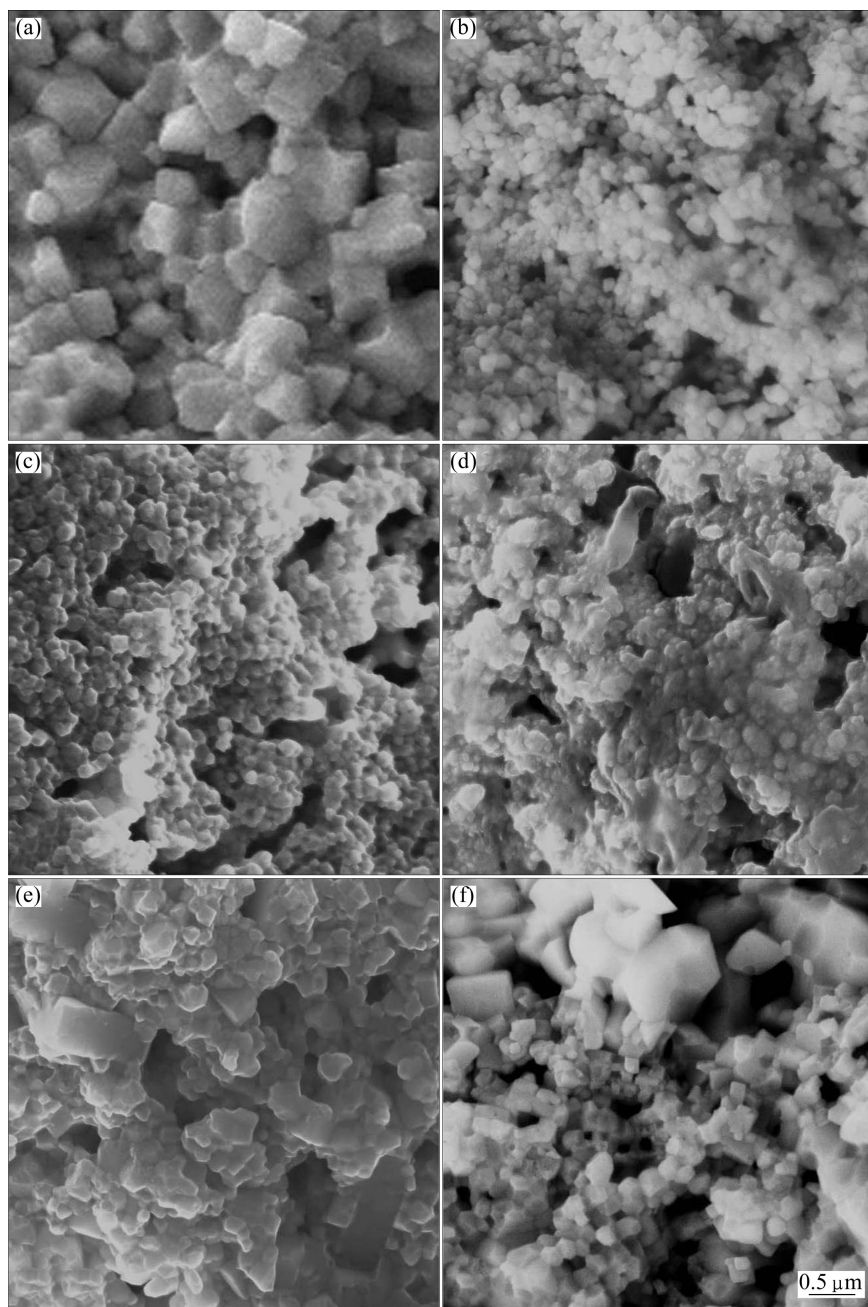


图 5 $(1-x)\text{Pb}(\text{Fe}_{2/3}\text{W}_{1/3})\text{O}_3\text{-}x\text{BiFeO}_3$ 在 $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下烧结产物的断口形貌

Fig.5 Fracture images of $(1-x)\text{Pb}(\text{Fe}_{2/3}\text{W}_{1/3})\text{O}_3\text{-}x\text{BiFeO}_3$ sintered at $700\text{ }^{\circ}\text{C}$: (a) $x=0$; (b) $x=0.2$; (c) $x=0.4$; (d) $x=0.6$; (e) $x=0.8$; (f) $x=1.0$

呈多面体形状。这也表明该体系随着 BiFeO_3 的掺杂量的增加也逐渐趋于不稳定。从 $x=0.6$ 的 SEM 像(见图 5(d))能看到许多不规则的晶粒, 颗粒的形状也不同。一些细小的晶粒开始重新析出, 而从此时的 XRD 谱来看, 该固溶体系开始出现一些微弱的杂相衍射峰, 故可以认为这些析出的几十个纳米的颗粒是新相的晶粒。与此同时, 从该固溶体的显微形貌中也能看到许多熔融相, 这和 BiFeO_3 的掺入能显著降低 $(1-x)\text{Pb}(\text{Fe}_{2/3}\text{W}_{1/3})\text{O}_3-x\text{BiFeO}_3$ 体系的烧结温度有关。随着 BiFeO_3 掺杂量的进一步提高, 固溶体的断口形貌也进一步变化。图 5(e)中立方状的颗粒被认为是 $\text{Pb}(\text{Fe}_{2/3}\text{W}_{1/3})\text{O}_3$, 就像在先前的 SEM 照片中观察到的那样, 但是它们的晶粒尺寸更大一些, 大约为 250 nm。夹杂在立方状 $\text{Pb}(\text{Fe}_{2/3}\text{W}_{1/3})\text{O}_3$ 颗粒间的板状新相为 PbWO_4 , 附着在立方状 $\text{Pb}(\text{Fe}_{2/3}\text{W}_{1/3})\text{O}_3$ 颗粒上的不规则颗粒则是复杂的铋酸盐 $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$, 同样表明 Bi 的引入降低了 $\text{Pb}(\text{Fe}_{2/3}\text{W}_{1/3})\text{O}_3$ 的烧结温度。而当 $x=1.0$ 时, (见图 5(f)), 晶粒不再保持均匀, 可以明显地看出有大小和形状不同的两种晶粒, 这和 XRD 分析结果中存在两种不同物质是吻合的(见图 2(b))。

2.4 $(1-x)\text{Pb}(\text{Fe}_{2/3}\text{W}_{1/3})\text{O}_3-x\text{BiFeO}_3$ 的磁性能

表 1 所列 $(1-x)\text{Pb}(\text{Fe}_{2/3}\text{W}_{1/3})\text{O}_3-x\text{BiFeO}_3$ 粉末在不同掺杂条件下的矫顽力和单位质量剩余磁化强度。

表 1 $(1-x)\text{Pb}(\text{Fe}_{2/3}\text{W}_{1/3})\text{O}_3-x\text{BiFeO}_3$ 粉末的矫顽力和剩余磁化强度

Table 1 Coercive force and remanence of $(1-x)\text{Pb}(\text{Fe}_{2/3}\text{W}_{1/3})\text{O}_3-x\text{BiFeO}_3$

x	Coercive force/mT	Remanence/ $(10^{-2}\text{A}\cdot\text{m}^2\cdot\text{kg}^{-1})$
0.10	8.390	1.532
0.20	8.270	0.833
0.25	13.080	32.987
0.30	7.397	0.937
0.40	14.363	3.111
0.60	13.636	2.098

从表 1 中可以看出, 相对于反铁磁的 $\text{Pb}(\text{Fe}_{2/3}\text{W}_{1/3})\text{O}_3$, BiFeO_3 的加入使其具有一定的弱铁磁性, 但是随着 BiFeO_3 含量的增加, 该体系粉末的矫顽力并无太大变化, 而剩余磁化强度的变化则很大。当 $x=0.25$ 时, 该体系的剩余磁化强度比其他体系的显著增大。对于应用在信息存储方面的磁记录介质来说, 磁性材料的较高饱和磁化强度意味着较强的输出信息

强度, 这样该磁记录介质能更好地应用于实际磁存储。因此, $0.75\text{Pb}(\text{Fe}_{2/3}\text{W}_{1/3})\text{O}_3-0.25\text{BiFeO}_3$ 是该系列中最有应用前景的成分组合。

BiFeO_3 的加入改变了 $\text{Pb}(\text{Fe}_{2/3}\text{W}_{1/3})\text{O}_3$ 的结构, 使带有磁性的 B 位离子 Fe^{3+} 的占位发生变化, 原有的因自旋反向抵消产生的反铁磁性结构遭到破坏, 导致磁性能发生变化。MITOSERIU 等^[17]指出, $\text{Pb}(\text{B}_1\text{B}_2)\text{O}_3$ 系统的 Raman 光谱中波数在 848cm^{-1} 的峰与 $\text{B}_1-\text{O}-\text{B}_2(\text{Fe}^{3+}-\text{O}^{2-}-\text{W}^{6+})$ 键的振动有关。本文作者针对 $(1-x)\text{Pb}(\text{Fe}_{2/3}\text{W}_{1/3})\text{O}_3-x\text{BiFeO}_3$ 的 Raman 实验观察到此处的峰强随着 BiFeO_3 的加入量而发生变化, 当 $x=0.25$ 时, 848cm^{-1} 处的相对峰强比其他成分下的峰强有一定的优势, 表明 $x=0.25$ 成分点的 $\text{Fe}^{3+}-\text{O}^{2-}-\text{W}^{6+}$ 键的振动模式与在其他成分点下获得的固溶粉末有所不同。一般认为, $\text{Pb}(\text{Fe}_{2/3}\text{W}_{1/3})\text{O}_3-\text{BiFeO}_3$ 体系的磁性来源有两个方面: 1) $-\text{Fe}^{3+}-\text{O}^{2-}-\text{W}^{6+}-\text{O}^{2-}-\text{Fe}^{3+}-$ 的弱超交换作用; 2) $-\text{Fe}^{3+}-\text{O}^{2-}-\text{Fe}^{3+}-$ 的强超交换作用。Raman 光谱在 848cm^{-1} 时的峰强变化说明 BiFeO_3 的掺入对该体系中 $-\text{Fe}^{3+}-\text{O}^{2-}-\text{Fe}^{3+}-$ 键的影响较大。测试结果表明, $0.75\text{Pb}(\text{Fe}_{2/3}\text{W}_{1/3})\text{O}_3-0.25\text{BiFeO}_3$ 的磁性能最佳。

3 结论

1) 以铅基、铁基、钨基、铋基无机盐作为前驱体, 水为溶剂, 通过溶胶-凝胶法制备了 $(1-x)\text{Pb}(\text{Fe}_{2/3}\text{W}_{1/3})\text{O}_3-x\text{BiFeO}_3$ 固溶体。当掺杂系数 $x \leq 0.6$ 时, BiFeO_3 的加入降低了 $(1-x)\text{Pb}(\text{Fe}_{2/3}\text{W}_{1/3})\text{O}_3-x\text{BiFeO}_3$ 系列固溶体的烧结温度, 当 x 由 0.1 增加到 0.6 时, 固溶体的烧结温度由 $700\text{ }^\circ\text{C}$ 降到 $550\text{ }^\circ\text{C}$ 。

2) 当 $x \leq 0.6$ 时, BiFeO_3 掺杂并不影响 $(1-x)\text{Pb}(\text{Fe}_{2/3}\text{W}_{1/3})\text{O}_3-x\text{BiFeO}_3$ 的相结构, 产物为具有钙钛矿结构的单相固溶体; 而当 $x > 0.6$ 时, $(1-x)\text{Pb}(\text{Fe}_{2/3}\text{W}_{1/3})\text{O}_3-x\text{BiFeO}_3$ 则变为多相混合物; $x=1.0$ 时的实验结果表明, 此溶胶-凝胶法不宜用于制备纯 BiFeO_3 。

3) $(1-x)\text{Pb}(\text{Fe}_{2/3}\text{W}_{1/3})\text{O}_3-x\text{BiFeO}_3$ 单相固溶体钙钛矿晶体结构的晶胞参数随着 BiFeO_3 掺杂量的增加而呈线性减小趋势。

4) 与纯 $\text{Pb}(\text{Fe}_{2/3}\text{W}_{1/3})\text{O}_3$ 比较, BiFeO_3 的加入显著降低了 $(1-x)\text{Pb}(\text{Fe}_{2/3}\text{W}_{1/3})\text{O}_3-x\text{BiFeO}_3$ 的晶粒尺寸, 但当 $x \leq 0.6$ 时, 单相固溶体的晶粒尺寸变化不大。

5) $0.75\text{Pb}(\text{Fe}_{2/3}\text{W}_{1/3})\text{O}_3-0.25\text{BiFeO}_3$ 的剩余磁化强度较其他成分的大幅提高, 具有一定的应用前景。

REFERENCES

- [1] IVANOV S A, ERIKSSON S G, TELLGREN R, RUNDLOF H. Neutron powder diffraction study of the magnetoelectric relaxor $\text{Pb}(\text{Fe}_{2/3}\text{W}_{1/3})\text{O}_3$ [J]. *Mater Res Bull*, 2004, 39: 2317–2328.
- [2] SCOTT J F. Data storage: Multiferroic memories[J]. *Nat Mater*, 2007, 6: 256–257.
- [3] 王克锋, 刘俊明, 王 雨. 单相多铁性材料—极化和磁性序参量的耦合与调控[J]. *科学通报*, 2008, 53(10): 1098–1135.
WANG Ke-feng, LIU Jun-ming, WANG Yu. Multiferroic compounds — Coupling and manipulation of ferroelectric polarization and magnetization[J]. *Chinese Sci Bull*, 2008, 53(10): 1098–1135.
- [4] YE Z G, TODA K, SATO M, SCHMID H. Synthesis, structure and properties of the magnetic relaxor ferroelectric $\text{Pb}(\text{Fe}_{2/3}\text{W}_{1/3})\text{O}_3$ (PFW)[J]. *J Korean Math Soc*, 1998, 32: 1028–1031.
- [5] SPALDIN N A, FIEBIG M. The renaissance of magnetoelectric multiferroics[J]. *Science*, 2005, 309: 391–392.
- [6] WANG J, NEATON J B, ZHENG H, NAGARAJAN V, OGALE S B, LIU B, VIEHLAND D, VAITHYANATHAN V, SCHLOM D G, WAGHMARE U V, SPALDIN N A, RABE K M, WUTTIG M, RAMESH R. Epitaxial BiFeO_3 multiferroic thin film heterostructures[J]. *Science*, 2003, 299: 1719–1722.
- [7] KUMAR A, RIVERA I, KATIYAR R S, SCOTT J F. Multiferroic $\text{Pb}(\text{Fe}_{0.66}\text{W}_{0.33})_{(0.80)}\text{Ti}_{0.20}\text{O}_3$ thin films: A room-temperature relaxor ferroelectric and weak ferromagnetic[J]. *Appl Phys Lett*, 2008, 92: 132913.
- [8] MITOSERIU L, MARRE D, SIRI A S, NANNI P. Magnetic properties of $\text{Pb}(\text{Fe}_{2/3}\text{W}_{1/3})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$ solid solutions[J]. *Appl Phys Lett*, 2003, 83: 5509–5511.
- [9] MITOSERIU L, MARRE D, SIRI A S, STANCU A, FEDOR C E, NANNI P. Magnetoelectric coupling in the multiferroic $\text{Pb}(\text{Fe}_{2/3}\text{W}_{1/3})\text{O}_3\text{-xPbTiO}_3$ system[J]. *J Optoelectron Adv Mater*, 2004, 6: 723–728.
- [10] IVANOV S A, NORDBLAD P, TELLGREN R, ERIKSSON T, RUNDLOF H. Structural magnetic and Mossbauer spectroscopic investigations of the magnetoelectric relaxor $\text{Pb}(\text{Fe}_{0.6}\text{W}_{0.2}\text{Nb}_{0.2})\text{O}_3$ [J]. *Solid State Sci*, 2007, 9: 440–450.
- [11] CHEN F, ZHANG Q F, LI J H, QI Y J, LU C J, CHEN X B, REN X M, ZHAO Y. Sol-gel derived multiferroic BiFeO_3 ceramics with large polarization and weak ferromagnetism[J]. *Appl Phys Lett*, 2006, 89: 092910.
- [12] WANG Y P, ZHOU L, ZHANG M F, CHEN X Y, LIU J M, LIU Z G. Room-temperature saturated ferroelectric polarization in BiFeO_3 ceramics synthesized by rapid liquid phase sintering[J]. *Appl Phys Lett*, 2004, 84: 1731–1733.
- [13] CHOUDHARY R N P, PRADHAN D K, TIRADO C M, BONILLA G E, KATIYAR R S. Relaxor characteristics of $\text{Pb}(\text{Fe}_{2/3}\text{W}_{1/3})\text{O}_3\text{-BiFeO}_3$ solid solution prepared by mechanosynthesis route[J]. *J Appl Phys*, 2006, 100: 084105.
- [14] CHOUDHARY R N P, PRADHAN D K, TIRADO C M, BONILLA G E, KATIYAR R S. Impedance characteristics of $\text{Pb}(\text{Fe}_{2/3}\text{W}_{1/3})\text{O}_3\text{-BiFeO}_3$ composites[J]. *Phys Status Solidi B*, 2007, 244: 2254–2466.
- [15] QU W, TAN X, MCCALLUM R W, CANN D P, USTUNDAG E. Room temperature magnetoelectric multiferroism through cation ordering in complex perovskite solid solutions[J]. *J Phys: Condens Mat*, 2006, 18: 8935–8942.
- [16] YAO C F, LIU Z Q, SHANG J K. A promising sol-gel route to suppress pyrochlore phase during the synthesis of multiferroic $\text{Pb}(\text{Fe}_{2/3}\text{W}_{1/3})\text{O}_3$ using inorganic salts[J]. *J Alloy Compd*, 2010, 502: 429–433.
- [17] MITOSERIU L, CARNASCIALI M M, PIAGGIO P, NANNI P. Raman investigation of the composition and temperature-induced phase transition in $(1-x)\text{Pb}(\text{Fe}_{2/3}\text{W}_{1/3})\text{O}_3\text{-xPbTiO}_3$ ceramics[J]. *J Appl Phys*, 2004, 96: 4378–4385.

(编辑 陈卫萍)