

高温原位拉曼光谱研究 BiFeO₃ 陶瓷反应烧结相变过程

尹晗迪, 李朝霞, 孙 玥, 阮音捷, 卓尚军, 程国峰*

中国科学院上海硅酸盐研究所, 上海 200050

摘 要 多铁性材料 BiFeO₃ (BFO) 由于具有潜在的磁电耦合效应而备受关注, 但纯相陶瓷的制备始终是一个难点, 部分原因在于对其反应烧结相变规律的认识尚不充分。高温原位拉曼光谱技术 (HT-Raman) 是表征复杂的固体相变及反应的有力手段。首次利用 HT-Raman, 研究了不同配比 (1:1, 1.03:1 和 1.05:1) 的 Bi₂O₃-Fe₂O₃ 在不同升降温速率 (10 和 100 °C · min⁻¹) 下的反应烧结相变过程, 以及降温时反应产物的收缩效应。结果表明: Bi₂O₃-Fe₂O₃ 反应烧结生成 BiFeO₃ 的过程中, 会产生中间过渡相 Bi₂Fe₄O₉ 和 Bi₂₅FeO₃₉; Bi₂O₃-Fe₂O₃ 配比为 1.03:1、升降温速率较快时, 产物中杂相含量最少, 可见 Bi 过量及较快的升降温速率能有效抑制杂相的生成。降温过程中, 发现 BFO 的 A₁-1 峰位随着温度降低发生蓝移, 且二者呈良好的线性关系, 这说明降温过程中 BFO 仅因温度变化产生晶格收缩, 并没有结构相变。此外, 还利用二维 X 射线衍射 (2D-XRD) 及背散射电子衍射 (EBSD), 表征了烧结产物的相组成及形貌。XRD 结果也显示 Bi 过量时杂相含量较少, 与拉曼结果一致。结合 2D-XRD 和 EBSD 的结果可知, Bi 过量时烧结产物晶粒尺寸较大且均一, 可见快速升降温有利于晶粒的成核与生长。研究结果可帮助进一步认清反应烧结规律, 并指导纯相 BiFeO₃ 基陶瓷的制备。

关键词 铁酸铋; 元素配比; 反应烧结; 高温原位拉曼光谱

中图分类号: O657.37 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2020)04-1162-06

引 言

多铁材料是当前国际上的研究热点之一, 它在电磁设备、光电子学、自旋电子学等领域有着广泛的应用前景^[1]。BiFeO₃ (BFO) 是典型的多铁材料, 为斜方结构, 空间群 R3c, 居里温度约 1 100 K, 且在 640 K 以下呈 G 型反铁磁序, 能在室温下同时表现出铁电性和反铁磁性, 并可能具有磁电耦合效应^[2-3]。对于 BFO 基材料的性质及结构的研究数不胜数, 但仍然存在相互矛盾的结果, 而这些有争议的结论常常是因为无法制备纯相的 BiFeO₃^[4-7]。由于 BiFeO₃ 的合成温区较窄, Bi 在高温时易挥发, 导致在 BiFeO₃ 陶瓷中常含有少量 Bi₂Fe₄O₉, Bi₂₅FeO₃₉ 等杂相^[8]。此外, 对其反应烧结相变规律的认识尚不充分, 相关的报导也较少, 也是制备纯相陶瓷较困难的一个因素。我们的前期工作利用高温原位 X 射线衍射法研究了 Bi₂O₃-Fe₂O₃ 配比为 1:1 时, 不同升温速率下产物中 BiFeO₃ 相的含量, 发现速率越快, 含量越高^[9]。因此, 亟需对 BiFeO₃ 陶瓷的反应烧结相变规律进行深入的研

究。

拉曼光谱对物质结构变化十分敏感, 高温原位拉曼测试能提供高温状态下物质的结构及相组成等变化^[10], 是表征复杂的固体相变及反应的有力手段。BiFeO₃ 材料的拉曼光谱已有一些研究, Kothari 等^[11] 和 Fukumura 等^[12] 通过群论预测了多晶和单晶 BFO 的 13 个拉曼振动模。Fukumura 等还测量了不同温度下 BFO 单晶的拉曼光谱, 研究了磁序与结构相变的关系^[13]。Kothari 等测量了常温下多晶 BFO 陶瓷的拉曼光谱^[11], Rout 等补充了变温拉曼的实验, 并发现了 Neel 温度附近的结构变化以及低温下的自旋再取向转变^[14]。但是, 目前公开报导的文献中还未见采用高温原位拉曼光谱对 Bi₂O₃-Fe₂O₃ 反应烧结过程的相变等的研究, 而变温拉曼光谱技术具有比变温 X 射线衍射技术更快的升降温速率, 这对进一步明晰升温速率对相变规律和产物组成的影响具有更大意义。因此, 本文将主要利用高温原位拉曼光谱, 研究不同反应物配比、升降温速率两个因素对 BFO 陶瓷反应烧结过程及产物的影响规律, 以期为制备纯相提供实验指导。

收稿日期: 2019-02-22, 修订日期: 2019-06-16

基金项目: 国家自然科学基金项目 (51202280) 资助

作者简介: 尹晗迪, 女, 1991 年生, 中国科学院上海硅酸盐研究所助理研究员 e-mail: yinhandi@mail.sic.ac.cn

* 通讯联系人 e-mail: gfcheng@mail.sic.ac.cn

1 实验部分

分别以 1 : 1, 1.03 : 1 和 1.05 : 1 的比例配比 Bi_2O_3 和 Fe_2O_3 混合样品, 研磨均匀后压成厚 0.8 mm 的圆片。采用配备 Linkam 高温样品台的 Renishaw inVia 拉曼光谱仪对上述样品进行高温原位拉曼光谱 (HT-Raman) 测量, 使用 532 nm 半导体激光器, 激发功率约 0.2 mW。升温速率分别设置为 10 和 $100\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, 反应气氛为空气, 由室温升至 $825\text{ }^\circ\text{C}$ 再降至室温 (降温速率与升温速率相同), 在 $25\sim 750\text{ }^\circ\text{C}$ 区间采集拉曼光谱。对经过高温拉曼烧结并降温冷却下来的样品进行二维 X 射线衍射 (2D-XRD) 及背散射电子衍射 (EBSD) 测试, 分别使用 Bruker 公司的 D8 DISCOVER 二维 X 射线衍射仪和 FEI 公司的 Magellan 400 场发射扫描电镜。

2 结果与讨论

不同配比 (1 : 1, 1.03 : 1 和 1.05 : 1) 的 Bi_2O_3 和 Fe_2O_3 混合样品经不同升降温速率 (10 和 $100\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$) 反应烧结后降至室温, 此过程的部分拉曼图谱见图 1—图 3。因为 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 以上样品的热辐射很强, 掩盖了拉曼信号, 所以最高只采集了 $750\text{ }^\circ\text{C}$ 时的拉曼光谱。分析图谱可知, Bi_2O_3 - Fe_2O_3 二元混合物在低于 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 时并未发生相变, 仅发生因热膨胀效应产生的峰位红移, 及无序度增加导致的峰型变宽。在 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 几组样品均开始生成 BiFeO_3 以及 $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$ ^[15] 和 $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ ^[16], 但还有一些反应物剩余。比较不同升温速率的结果发现, $600\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 三种反应物配比下, $100\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 时反应物的相对峰强均强于 $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 时的。这也许是因为升温速率过快, 反应物发生反应的时间滞后。比较相同温度下不同反应物配比的结果, 发现 Bi_2O_3 - Fe_2O_3 配比为 1.03 : 1 时, 杂相 $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$ 和 $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ 的峰较配比为 1 : 1 或 1.05 : 1 时弱, 说明 Bi 适度过量可抑制杂相, 促进 BiFeO_3

的生成^[9], 但 Bi 过量太多时会使富 Bi 相 $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$ 增多。当温度进一步升高时, Bi_2O_3 与 Fe_2O_3 的峰均消失, 表示二者基本完全反应, 杂相 $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ 的峰也几乎消失, 但高温时 $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$ 的峰与 BiFeO_3 的峰重叠较多, 很难判断 $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$ 的相对含量。可以推断 Bi_2O_3 - Fe_2O_3 反应烧结生成 BiFeO_3 的过程中, 会产生中间过渡相 $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ 和 $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$ 。从降温过程的图谱中可明显看出, Bi_2O_3 - Fe_2O_3 配比为 1 : 1 或 1.05 : 1 的样品中杂相较多。温度降至室温后, Bi_2O_3 - Fe_2O_3 配比为 1.03 : 1、升降温速率为 $100\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的样品几乎没有杂相的拉曼峰出现, 而其他烧结产物均有杂相, 证明该条件为反应烧结 BiFeO_3 的较佳条件, 同时也证明了快速升温及淬火制备纯相 BFO 方法的合理性^[19-20]。

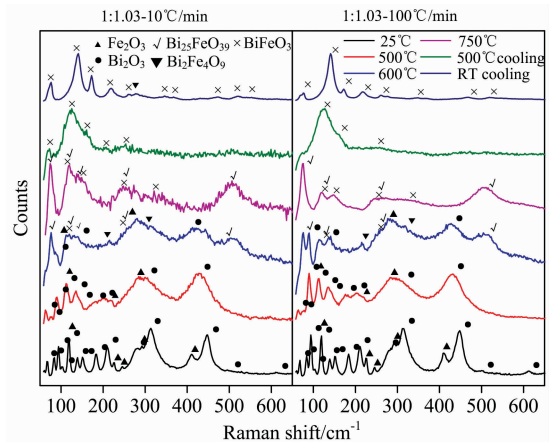


图 2 Bi_2O_3 - Fe_2O_3 比例为 1 : 1.03, 升降温速率分别为 10 和 $100\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的部分 HT-Raman 图谱

Fig. 2 Raman spectra of samples with 1 : 1.03 molar ratio of Bi_2O_3 - Fe_2O_3 and 10 or $100\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ heating/cooling rates at selected temperatures

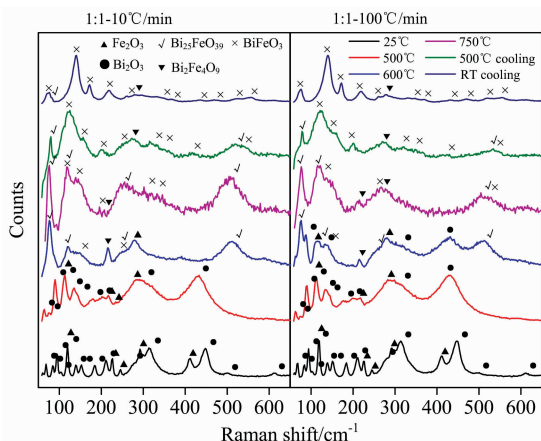


图 1 Bi_2O_3 - Fe_2O_3 比例为 1 : 1, 升降温速率分别为 10 和 $100\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的部分 HT-Raman 图谱

Fig. 1 Raman spectra of samples with 1 : 1 molar ratio of Bi_2O_3 - Fe_2O_3 and 10 or $100\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ heating/cooling rates at selected temperatures

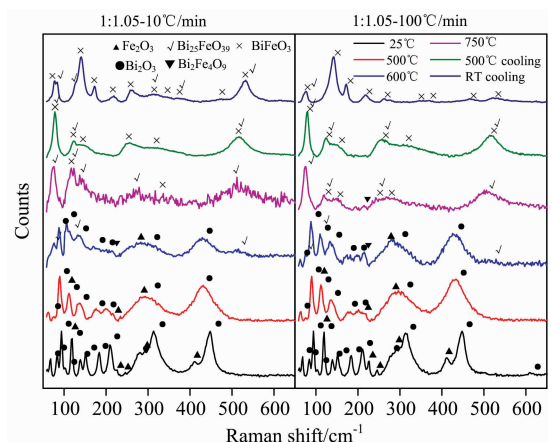


图 3 Bi_2O_3 - Fe_2O_3 比例为 1 : 1.05, 升降温速率分别为 10 和 $100\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的部分 HT-Raman 图谱

Fig. 3 Raman spectra of samples with 1 : 1.05 molar ratio of Bi_2O_3 - Fe_2O_3 and 10 or $100\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ heating/cooling rates at selected temperatures

为进一步验证最优的反应烧结条件, 我们将经过高温拉

曼烧结的 BFO 陶瓷进行 XRD 测试, 结果如图 4 所示。图中可以看出 $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 为 1:1 的两个样品的烧产物中存在较多杂相 $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ 和 $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$, 而 $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 为 1.03:1 的样品中仅存在少量 $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$, 几乎不存在 $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ 相。这可能因为过量的 Bi_2O_3 可以与 $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ 发生反应:



$\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 为 1.05:1 的样品中也几乎没有 $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ 相, 但 $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$ 的含量明显高于 $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 为 1.03:1 的样品, 证明 Bi 过量太多会增加富 Bi 相的含量, 与拉曼光谱的结果一致。

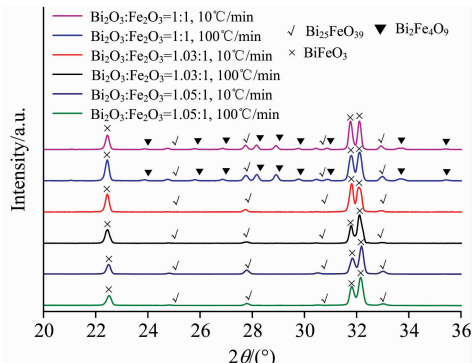


图 4 不同反应物配比和不同升温速率下
高温拉曼烧产物 XRD 图谱

Fig. 4 XRD patterns of products with different molar ratio of $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ and different heating/cooling rates

2D-XRD 结果见图 5, 可以看出 $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 为 1.03:1 和 1.05:1 时德拜(Debye)环是明显不连续的, 这说明 Bi 过量时烧产物形成的晶粒较大。仔细观察图 5(a)和(b), 发现图 5(b)的 Debye 环的均匀性要优于图 5(a), 证明当 $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 为 1:1 时, 升温速率较快时, 烧产物形成的陶瓷平均晶粒尺寸较小。因为 $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 为 1.03:1 和 1.05:1 的两组样品结果类似, 因此下文仅讨论 $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 为 1:1 和 1.03:1 的样品。图 6 为 $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 为 1:1 和 1.03:1 的两组样品的 EBSD 图, 其中灰色部分为 BFO 陶瓷晶粒, 白色部分为杂相, 黑色部分为孔隙。可以看出, 四个样品中, 在 BFO 的晶界处均有杂相分布, 且 $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 为 1:1 的样品杂相较多, 这与 XRD 的结果一致。四个样品中均有大量的孔隙, 这是因为高温拉曼光谱测试过程中, 升温至 $825\text{ }^\circ\text{C}$ 后并没有保温, 而是立刻降温, 因此不能使陶瓷致密化。此外, $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 为 1.03:1 的两个样品的烧产物的晶粒尺寸明显大于 1:1 的两个样品。对比图 6(a)与(b), 可以看出图中较大的晶粒尺寸相近, 但明显图 6(b)中较小的晶粒更多, 即证明了由 2D-XRD 得到的结论: $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 为 1:1 时, 升降温速率较快的样品烧产物形成的陶瓷平均晶粒尺寸较小。同时可得, $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 为 1:1 的样品烧产物出的产物品粒尺寸更不均匀。

全部降温过程的拉曼图谱见图 7。由图中可以看出, 随着温度降低, BFO 的峰越来越明显, 由高温时只能看到一个 $A_1\text{-1}$ 峰变为理论预测的 $4A_1+9E$ 峰全部显现出来^[12]。降温过程中 $A_1\text{-1}$ 峰的峰位置发生了明显的蓝移, 用 $A_1\text{-1}$ 峰位对

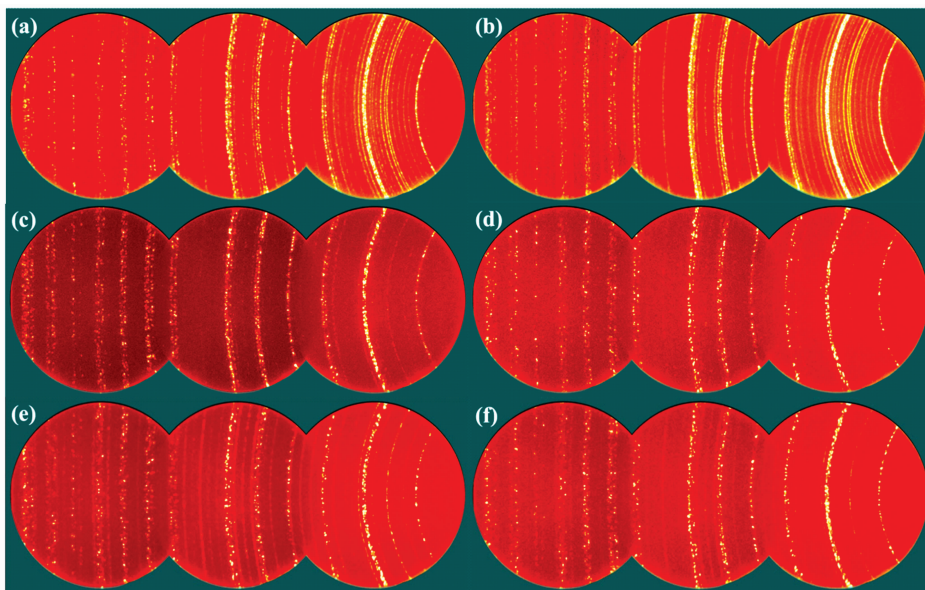


图 5 烧产物的 2D-XRD 结果

(a): $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 为 1:1, 升降温速率为 $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$; (b): $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 为 1:1, 升降温速率为 $100\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$; (c): $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 为 1.03:1, 升降温速率为 $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$; (d): $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 为 1:1.03, 升降温速率为 $100\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$; (e): $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 为 1.05:1, 升降温速率为 $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$; (f): $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 为 1:1.05, 升降温速率为 $100\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$

Fig. 5 2D-XRD patterns of products

(a): 1:1 molar ratio of $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ and $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ heating/cooling rates; (b): 1:1 molar ratio of $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ and $100\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ heating/cooling rates; (c): 1.03:1 molar ratio of $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ and $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ heating/cooling rates; (d): 1.03:1 molar ratio of $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ and $100\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ heating/cooling rates; (e): 1.05:1 molar ratio of $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ and $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ heating/cooling rates; (f): 1.05:1 molar ratio of $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ and $100\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ heating/cooling rates

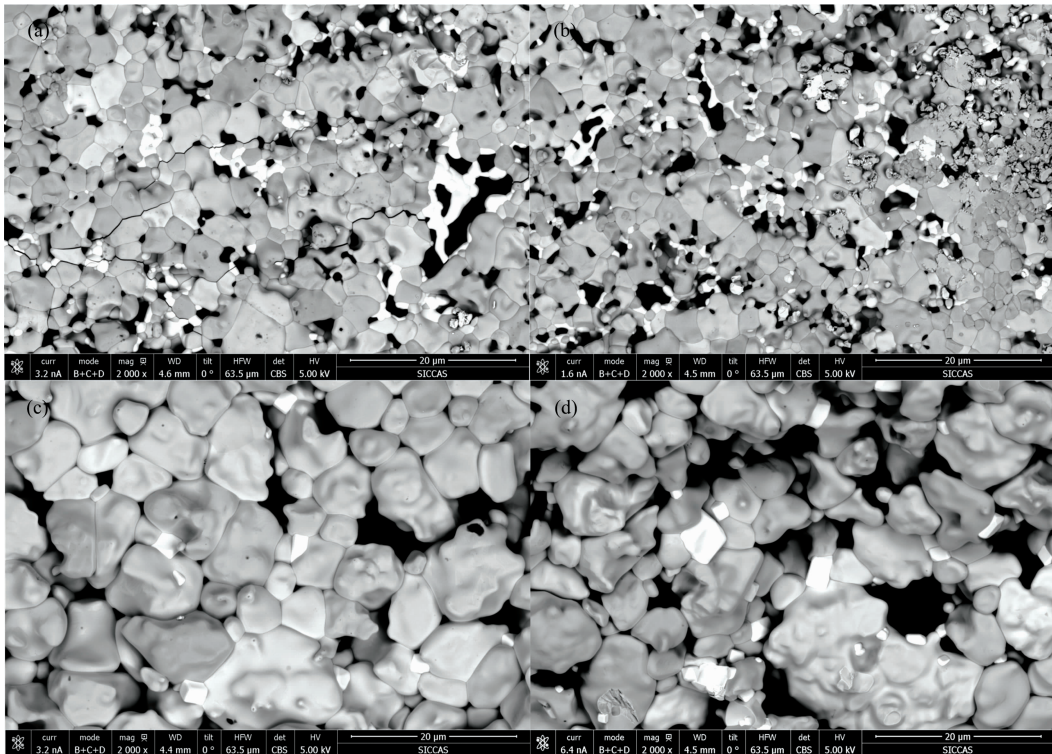


图 6 烧结产物的 EBSD 结果

(a): $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 为 1 : 1, 升降温速率为 $10\text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$; (b): $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 为 1 : 1, 升降温速率为 $100\text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$;
 (c): $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 为 1.03 : 1, 升降温速率为 $10\text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$; (d): $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 为 1 : 1.03, 升降温速率为 $100\text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$

Fig. 6 EBSD results of products

- (a): 1 : 1 molar ratio of $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ and $10\text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ heating/cooling rates;
- (b): 1 : 1 molar ratio of $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ and $100\text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ heating/cooling rates;
- (c): 1.03 : 1 molar ratio of $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ and $10\text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ heating/cooling rates;
- (d): 1.03 : 1 molar ratio of $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ and $100\text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ heating/cooling rates

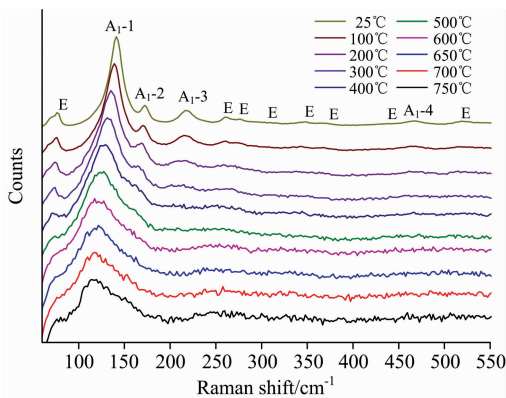


图 7 $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 配比为 1.03 : 1、升降温速率为 $100\text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 的样品降温过程的拉曼图谱

Fig. 7 Raman spectra of the sample with 1 : 1.03 molar ratio of $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ and $100\text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ cooling rates in cooling process

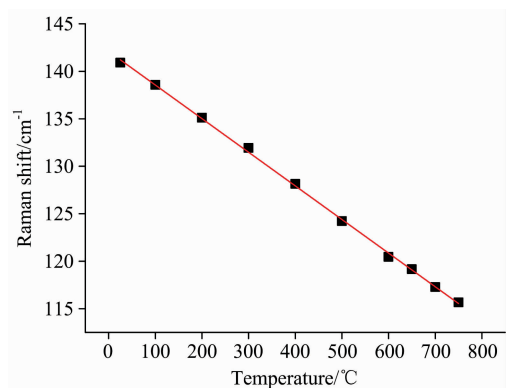


图 8 降温过程中, $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 配比为 1.03 : 1、升降温速率为 $100\text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 的样品的 $A_1\text{-}1$ 峰位与温度的关系
其中点为实验结果, 直线为线性拟合结果

Fig. 8 Plot of the $A_1\text{-}1$ position versus temperature for the sample with 1 : 1.03 molar ratio of $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ and $100\text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ cooling rates in cooling process

温度作图, 可得如图 8 的结果。发现不同温度的 $A_1\text{-}1$ 峰位变化呈线性关系, 没有观察到因结构变化而产生的转折或突

The points are experiment results, the line is linear fitting of experiment results

变。对其进行线性拟合, 得到方程

$$\sigma = 142.1 - 0.035 \times T \quad (2)$$

其中, σ 为波数, cm^{-1} ; T 为温度, $^{\circ}\text{C}$ 。斜率为负值, 表示 BFO 晶胞随着温度降低而收缩; 线性拟合的 $R^2 = 0.9992$, 表示二者呈非常良好的线性关系。这说明降温过程中 BFO 峰位置的移动仅是由于温度降低时的晶格收缩导致的, 并没有发生结构相变。

3 结 论

采用 HT-Raman 方法, 研究了不同配比(1:1, 1.03:1 和 1.05:1)的 $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 在不同升温速率下的反应烧结相变过程, 以及降温时反应产物的收缩效应。结果表明, 升温速率很快时($100\text{ }^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$), Bi_2O_3 与 Fe_2O_3 完全反应的温度会升高。 $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 配比为 1.03:1、升温速率为 100

$^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 时, 反应烧结产物中杂相的含量最低, 证明 Bi 适当过量以及快速升降温, 能有效抑制杂相的生成。此外, 利用 2D-XRD 和 EBSD 技术定性地研究了降温冷却后烧结产物的物相分布及晶粒大小。XRD 结果表明, 当 $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 配比为 1.03:1 时, 多余的 Bi_2O_3 可能会与 $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ 反应生成 BiFeO_3 , 且反应烧结的产物晶粒尺寸较大。EBSD 的结果也证明了这一点, 并且发现 Bi 过量时的烧结产物品粒尺寸较均一。几个样品中均发现杂相, 且陶瓷致密度较差, 可能因为高温拉曼测试过程未在烧结温度保温, 而直接降温, 导致样品未反应完全, 且未致密化。降温过程中, 发现 BFO 的 A_1-1 峰位随着温度降低发生蓝移, 且二者呈非常良好的线性关系, 这说明降温过程中 BFO 峰位置的移动仅是由于温度降低时晶格收缩导致的, 并没有结构相变。研究结果对于进一步认清 $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 反应烧结的相变机理, 并据此制备纯相 BiFeO_3 基陶瓷具有较好的指导意义。

References

- [1] Bea H, Bibes M, Fusil S, et al. *Physical Review B*, 2006, 74: 020101R.
- [2] Fischer P, Polomska M, Sosnowska I, et al. *J. Phys. C*, 1980, 13: 1931.
- [3] Bhattacharjee S, Tripathi S, Pandey D. *Applied Physics Letters*, 2007, 91(4): 042903.
- [4] Selbach S M, Einarsrud M A, Grande T. *Chemistry of Materials*, 2009, 21(1): 169.
- [5] Bernardo M S, Jardiel T, Peiteado M, et al. *Journal of the European Ceramic Society*, 2011, 31: 3047.
- [6] Valant M, Axelsson A K, Alford N. *Chemistry of Materials*, 2007, 19: 5431.
- [7] Bernardo M S, *Boletin de la. Sociedad Espanola de Ceramicay Vidrio*, 2014, 53: 1.
- [8] Nalwa K S, Garg A, Upadhyaya A. *Materials Letters*, 2008, 62(6-7): 878.
- [9] Cheng G F, Ruan Y J, Liu W, et al. *Material Letters*, 2015, 143: 330.
- [10] XIONG Zhi-hua, ZHAO Ming-zhen, HE Jun-guo, et al(熊志华, 赵明臻, 何俊国, 等). *Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析)*, 2016, 36(10): 3404.
- [11] Kothari D, Reddy V R, Sathe V G, et al. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2008, 320(3-4): 548.
- [12] Fukumura H, Harima H, Kisoda K, et al. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2007, 310(2): e367.
- [13] Fukumura H, Matsui S, Harima H, et al. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2007, 19: 65224.
- [14] Rout D, Moon K S, Kang S J L. *Journal of Raman Spectroscopy*, 2009, 40: 618.
- [15] Arenas D J, Jegorel T, Knab C, et al. *Physical Review B*, 2012, 86: 144116.
- [16] Yuan X Y, Shi L, Zhao J Y, et al. *Scripta Materialia*, 2018, 146: 55.
- [17] Wang Y P, Zhou L, Zhang M F, et al. *Applied Physics Letters*, 2004, 84(10): 1731.
- [18] Zhang S T, Lu M H, Wu D, et al. *Applied Physics Letters*, 2005, 87(26): 262907.

In-situ Raman Spectroscopy Study on the Phase Transformation of BiFeO_3 Ceramics in the Reaction Sintering Process

YIN Han-di, LI Zhao-xia, SUN Yue, RUAN Yin-jie, ZHUO Shang-jun, CHENG Guo-feng*
Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China

Abstract The multiferic BiFeO_3 (BFO) has attracted much attention due to its magnetoelectric coupling effects. However, the phase transformation involved in the reaction sintering is still not clarified, which consequently restricts the synthesis of pure-phase BiFeO_3 ceramics. *In-situ* High Temperature Raman Spectroscopy (*in-situ* HT-Raman) is a powerful means to characterize complex solid phase transitions and reactions. In this paper, the phase transformation in the reaction sintering of BiFeO_3 ceramics with different molar ratio (1:1, 1.03:1 or 1.05:1) of $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ and heating/cooling rates ($10, 100\text{ }^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$) was studied by *In-situ* HT-Raman for the first time. We also studied the thermal contraction of the sintering product in cooling

process. Results showed that two intermediate transition phases $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ and $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$ will be produced in the reaction sintering process of BFO ceramics. The content of impurity phases mainly depends on the molar ratio of Bi_2O_3 - Fe_2O_3 and heating/cooling rates, and 1.03 : 1 with higher rate is optimum. There is a good linear relationship between BFO A_1 -1 peak position and temperature in the cooling process, which indicates that the temperature reduction only brings about the lattice contraction of BFO ceramic and no structural change. Moreover, the phase composition and morphologies of sintering products were measured by Two Dimensional X-ray Diffraction (2D-XRD) and Electron Backscattered Diffraction (EBSD). XRD results showed that the content of impurity phases is relatively low when Bi is excessive, which is consistent with Raman results. Combined 2D-XRD and EBSD results, rapid heating/cooling rate is beneficial to the grains nucleation and growth, on account of the larger and more uniform grains when Bi exceeds 3%. This work provides useful experimental guidance for the preparation of pure-phase BiFeO_3 ceramics by further elucidating its mechanism of phase transformation in the reaction sintering.

Keywords BiFeO_3 ; Molar ratio of Bi_2O_3 - Fe_2O_3 ; Reaction sintering; *In-situ* HT-Raman

(Received Feb. 22, 2019; accepted Jun. 16, 2019)

* Corresponding author