第 49 卷第 3 期　　硅　酸　盐　学　报　　Vol. 49，No. 3
2021 年 3 月　　JOURNAL OF THE CHINESE CERAMIC SOCIETY　　March，2021
http://www.gxyb.cbpt.cnki.net　　**DOI**：10.14062/j.issn.0454-5648.20200458

La–Ho 掺杂对 $BiFeO_3$ 组织结构形成的影响

向军淮[1]，柳明凤[1]，潘秀红[2]，张明辉[2]，刘学超[2]

(1. 江西科技师范大学，江西省材料表面工程重点实验室，江西 南昌 330013；
2. 中国科学院上海硅酸盐研究所，上海 200050)

摘　要：采用固相合成方法制备了 $BiFeO_3$(BFO)、$Bi_{0.8}La_{0.1}Ho_{0.1}FeO_3$(BLHFO)样品，并利用高温偏光显微镜实时观察了样品升温熔化–凝固的动态过程，凝固后的样品通过微焦斑二维衍射仪、扫描电子显微镜及能谱仪分析其物相组成、微观形貌及元素分布。实时观察发现 BFO 和 BLHFO 样品升温过程中均呈现边熔化边析出多面体 Fe_2O_3 晶粒，并在降温过程中进一步长大的现象。凝固后的 SEM 扫描显示，在连续的 Bi_2O_3 相中夹杂少量几十微米的 Fe_2O_3 晶粒，以及大量几微米的 $BiFeO_3$ 晶粒，未掺杂的样品中 $BiFeO_3$ 是无规则的，而 La–Ho 掺杂的样品中形成了规则立方体形状的 $BiFeO_3$ 晶体。此外，能谱分析还显示，共掺样品中 Fe_2O_3 晶粒内只含有 La 元素，而 La 和 Ho 元素可以共掺进入 $BiFeO_3$ 多面体晶粒中。

关键词：铁酸铋；镧–钬掺杂；实时观察；氧化铁
中图分类号：TQ174　　**文献标志码**：A　　**文章编号**：0454–5648(2021)03–0469–07
网络出版时间：2021–01–21

Influence of La–Ho Doping on Microstructure Formation of $BiFeO_3$

XIANG Junhuai[1], *LIU Mingfeng*[1], *PAN Xiuhong*[2], *ZHANG Minghui*[2], *LIU Xuechao*[2]
(1. Jiangxi Key Laboratory of Surface Engineering, Jiangxi Science and Technology Normal University, Nanchang 330013, Jiangxi, China; 2. Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China)

Abstract: $BiFeO_3$ (BFO) and $Bi_{0.8}La_{0.1}Ho_{0.1}FeO_3$ (BLHFO) materials were prepared by a solid-state reaction method. The dynamic process of melting and solidification of the samples was observed in real time by high temperature polarizing microscopy. The phase composition, microstructure and element distribution of the solidified samples were analyzed by X-ray diffraction, scanning electron microscopy and energy dispersive spectrometry. It is indicated that BFO and BLHFO samples both have polyhedral Fe_2O_3 grains precipitated along with the melting and further grow in the cooling process. Based on the results by SEM, a continuous Bi_2O_3 phase is mixed with a small amount of micron-sized Fe_2O_3 grains and a large amount of micron-sized $BiFeO_3$ grains. $BiFeO_3$ grains in the undoped samples are irregular, while La–Ho doped samples form regular cubic $BiFeO_3$ crystals. In addition, Fe_2O_3 grains in the co-doped sample only contain La element. La and Ho can be co-doped into $BiFeO_3$ polyhedral grains.

Keywords: bismuth ferrite; lanthanum–holmium doping; *in-situ* observation; iron oxide

多铁材料就是同一材料可以同时表现出 2 种或者两种以上铁性，并且相互之间存在着耦合和调控的材料[1]。其铁电序参量与磁序参量共存，多铁材料可以实现电场与磁场的相互耦合和调控[2–3]，使其在传感器、存储器、换能器等领域具有广阔的应用前景[4–5]。由于 $BiFeO_3$(BFO)的 Curie 温度(~1 103 K)和 Nèel 温度(~643 K)均高于室温[6–7]，是目前发现的唯一在室温以上同时表现出铁电性和反铁磁性的多铁材料，因此 $BiFeO_3$ 被认为是最有可能被付诸于应用的一种独特的多铁材料。

现有关于 $BiFeO_3$ 的研究大都集中在陶瓷、薄膜、纳米颗粒等形式的样品上，其中块体的 $BiFeO_3$

收稿日期：2020–06–25。　修订日期：2020–07–05。
基金项目：国家自然科学基金项目(51472263)。
第一作者：向军淮(1971—)，男，博士，教授。
通信作者：潘秀红(1976—)，男，博士，副研究员。

Received date: 2020–06–25.　**Revised date:** 2020–07–05.
First author: XIANG Junhuai (1971–), male, Ph.D., Professor.
E-mail: xiangjunhuai@163.com
Correspondent author: PAN Xiuhong (1976–), male, Ph.D., Associate Professor.
E-mail: xhpan@mail.sic.ac.cn

材料有陶瓷、单晶两种形式，相比较于 $BiFeO_3$ 陶瓷来说，其单晶形式的样品表现出更好的磁电性能[8–12]。但是现有关于 $BiFeO_3$ 单晶体的报道较少，原因在于 $BiFeO_3$ 合成比较困难，易有杂相，并且从 Bi_2O_3–Fe_2O_3 的二元相图也可以看出 $BiFeO_3$ 并不稳定，温度较难控制，且易形成枝晶[13–15]。单晶生长是获得块体性能较好的 $BiFeO_3$ 材料的重要发展方向，而单晶一般都是从熔体中生长获得，因此研究 $BiFeO_3$ 的熔化凝固行为，了解其晶体生长困难的原因是比较重要的。为研究其熔体，本工作采用实时观察手段研究 $BiFeO_3$ 升温熔化–凝固的动态过程，对其熔化凝固过程进行详细描述，记录不同温度对样品的影响。根据文献[16–19]报道，稀土离子 La 或 Ho 的掺杂对于 BFO 的改性具有显著的作用。

对 BFO 及 La–Ho 离子共掺的 BFO 熔化凝固行为进行了研究，以期了解其生长过程，为铁酸铋晶体生长的研究提供实验依据。

1 实验

1.1 样品制备

Bi_2O_3 (99.99%)、Fe_2O_3 (99%+)、La_2O_3 (99.99%)、Ho_2O_3 (99.99%)的原料粉末经固相合成方法合成 $BiFeO_3$ (BFO)及 $Bi_{0.8}La_{0.1}Ho_{0.1}FeO_3$ (BLHFO)，由于 Bi_2O_3 高温下易挥发，所以实验加入过量 3% (摩尔分数)的 Bi_2O_3，煅烧温度及烧结温度如表 1 所示。

表 1 $BiFeO_3$ 合成温度

Table 1 Synthesizing temperature of $BiFeO_3$

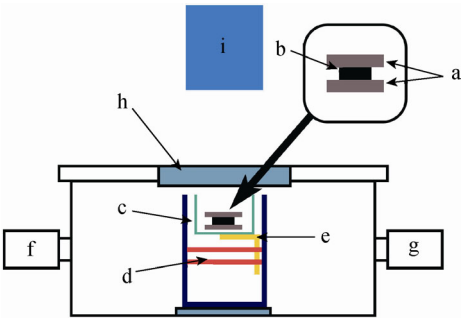
Stage	Temperature/℃	Time/min
Calcination	RT–600	60
Calcination	600–600	120
Calcination	600–RT	Furnace cooling
Sintering	RT–780	78
Sintering	780–780	40
Sintering	780–RT	＜1

RT—Room temperature.

1.2 样品表征

用 D8–Advance 型 X 射线粉末衍射仪分析样品物相组成，测试条件：Cu 靶，扫描范围：20°~70°，扫描速率 2(°)/min。用 STA449C 型综合热分析仪对样品进行热分析。用 XPL–1 500 型高温偏光显微镜观察样品的熔化和凝固过程。用 D8–Discover 型微焦斑二维衍射仪分析实时观察后样品物相组成。用 Magellan–400 型场发射扫描电子显微镜及能谱仪分析实时观察后样品的形貌及元素组成。

高温偏光显微镜系统由偏光显微镜、热台、循环水泵、温度控制仪组成。图 1 为热台结构简图。厚度约 0.2 mm 的薄片状样品夹在两片透明蓝宝石之间形成三明治夹心结构，平行放置于氧化铝坩埚中，加热丝给坩埚及其内部的样品加热，温度控制仪控制加热温度，将热台放在偏光显微镜下，对样品表面形貌进行观察，观察的图像通过数字信号 CCD 接收并输入到电脑中进行处理分析。实验在一个大气压下进行，循环水泵给观察窗口处降温防止温度过高显微镜物镜损坏。



a—Alumina sapphire sheet; b—Sample; c—Crucible; d—Resistive heater; e—Thermocouple; f—Connect the water pump inlet pipe; g—Connect the water pump outlet pipe; h—Observation window; I—Objective lens.

图 1 高温偏光显微镜热台结构简图

Fig. 1 High temperature polarizing microscope hot table structure

2 结果与讨论

2.1 XRD 物相分析

图 2 为固相合成的 BFO 及 BLHFO 的 X 射线衍射分析谱。从图 2 可以看出，合成的 BFO、BLHFO 与 $BiFeO_3$ 标准 PDF 卡片峰形较为符合，为斜方结构(空间点群 *R*3*c*)，说明合成了 $BiFeO_3$，样品中还有少量的杂峰，分析为 $Bi_{25}FeO_{39}$ 及 $Bi_2Fe_4O_9$。其中插入的图谱为(104)和(110) 2 个峰的局部放大图，可以看出样品的 2 个特征峰在掺杂后向高角度偏移，表明掺杂后样品晶格参数发生了改变，说明 La、Ho 掺杂进入了 BFO。在相同条件下，BLHFO 中杂峰的个数比 BFO 的明显要少，说明少量的稀土元素 La、Ho 共掺可以减少 BFO 杂相的生成。文献[19]中一定量 Ho 的掺杂减少了 $BiFeO_3$ 中的杂相，其中 Ho_2O_3 作为次要成分在固溶体中加速了 $BiFeO_3$ 的形成。实验中的 La_2O_3、Ho_2O_3 同样加速了 $BiFeO_3$ 的形成，降低了 $BiFeO_3$ 中的杂相。

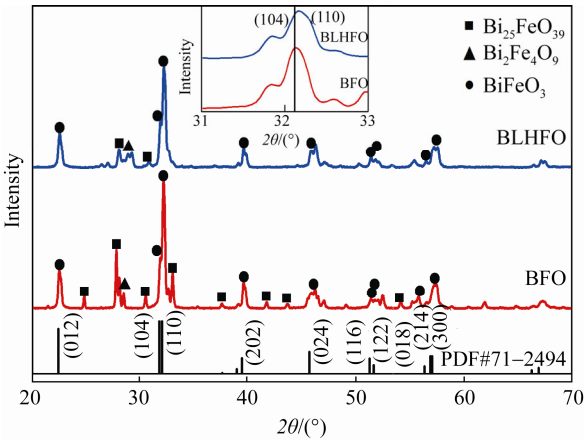
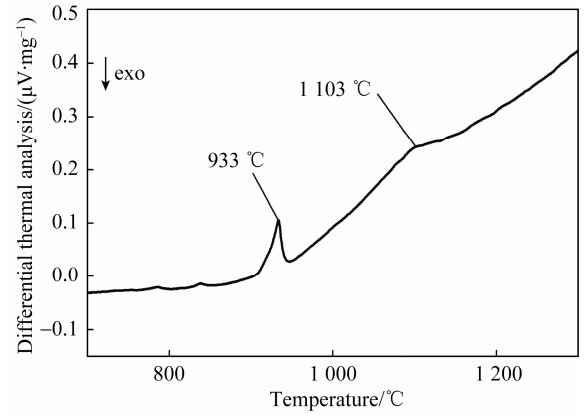


图 2　780 ℃烧结的 BFO 和 BLHFO 的 X 衍射分析谱

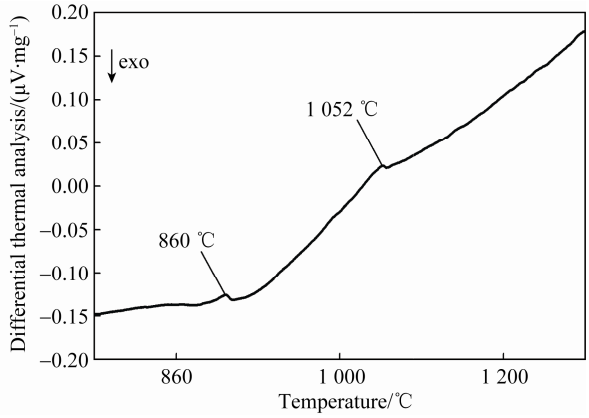
Fig. 2　X-ray diffraction analysis patterns of BFO and BLHFO sintered at 780 ℃

2.2　DTA 热分析

图 3 为 BFO 和 BLHFO 在 700~1 300 ℃范围内的 DTA 升温曲线。图 3a 为 BFO 的 DTA 曲线，有 2 个吸热峰，分别为 933 ℃和 1 103 ℃，根据文献[13–14]中 Bi_2O_3–Fe_2O_3 相图及 DTA 谱分析认为分别对应 $BiFeO_3$ 相的熔化和 Fe_2O_3+Liq.的相转变这两个相变过程。图 3b 为 BLHFO 的 DTA 曲线，同样也有 2 个与 BFO 相对应的吸热峰，分别为 860 ℃和 1 052 ℃。两者的相变过程相似，但 BLHFO 的相转变温度比 BFO 的低，认为是稀土掺杂改变了相转变温度，少量稀土元素 La、Ho 的掺杂使相转变温度降低。



(a) BFO



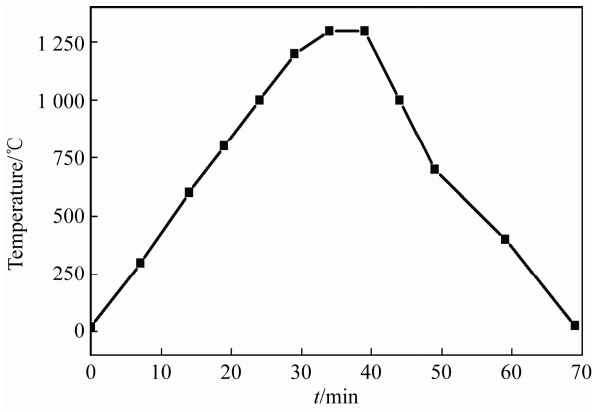
(b) BLHFO

图 3　BFO 和 BLHFO 在 700~1 300 ℃范围内的 DTA 曲线

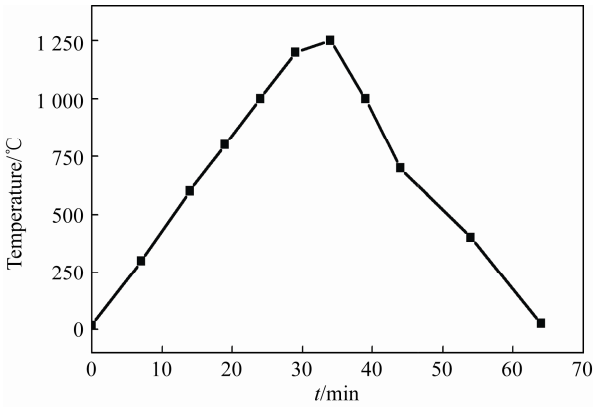
Fig. 3　DTA curve of BFO and BLHFO in the range of 700–1 300 ℃

2.3　实时观察结果分析

图 4a 为 BFO 实时观察时热台的温度曲线，在高温偏光显微镜下观察到的 BFO 熔化凝固过程如图 5 所示。图 5a 为 BFO 熔化初始状态。图 5b 为 BFO 已经部分熔化未完全熔化状态，此时非均匀成核析出一些小晶粒，即图中零散分布的黑色晶粒，图中较亮的白色区域为大的可见气泡，此时温度为 1 234 ℃。当温度继续升高到 1 258 ℃时可以看到晶粒尺寸明显长大如图 5c。当温度继续升高到 1 300 ℃时，晶粒依然存在并没有消失，而在降温初期阶段晶粒也会长大，如图 5d，可以观察到最后形成了规则的长方形和六边形的晶体。BFO 样品的熔化凝固过程首先在升温过程中熔化，当温度继续升高，在



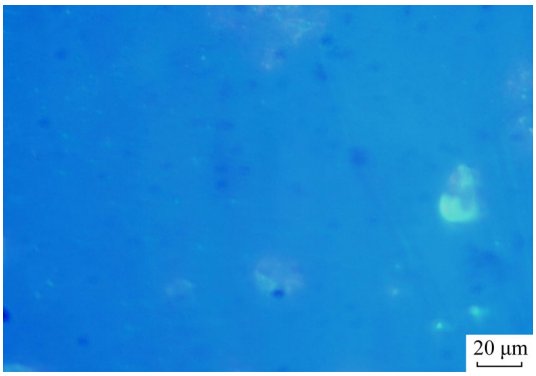
(a) BFO



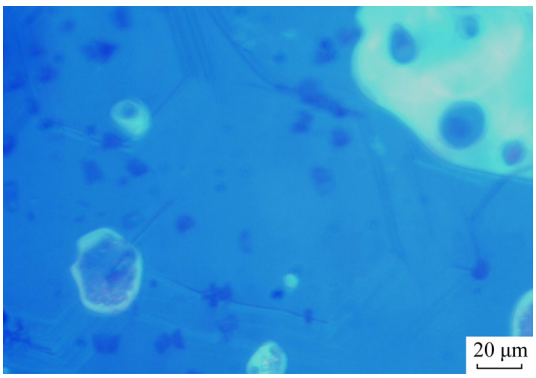
(b) BLHFO

图 4　BFO 和 BLHFO 实时观察的温度曲线

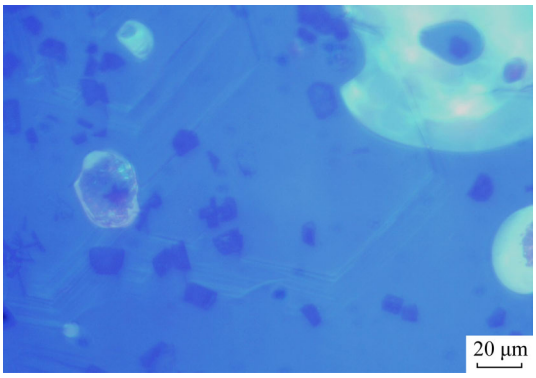
Fig. 4　Real-time observed temperature curves of BFO and BLHFO



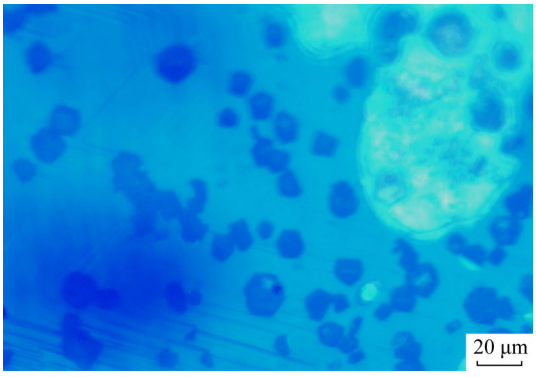
(a) 1 221 ℃



(b) 1 234 ℃



(c) 1 258 ℃



(d) 1 198 ℃ (Cooling process)

图 5 BFO 经实时观察在不同温度下的形貌

Fig. 5 Morphologies of BFO was observed in real time at different temperatures

尚未完全熔化的基体中析出黑色晶粒，温度升高到 1 300 ℃时晶粒不会消失，晶粒在升温过程和降温初期阶段会长大。

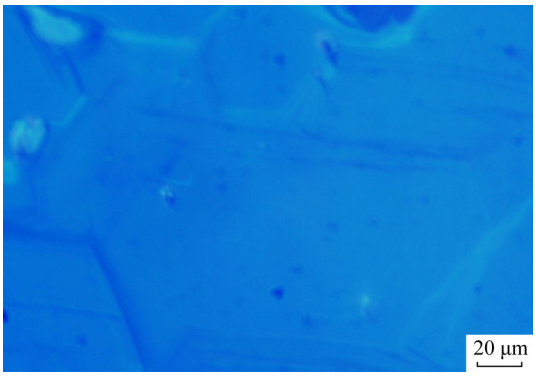
图 4b 为 BLHFO 实时观察时热台的温度曲线，在高温偏光显微镜下观察到的 BLHFO 熔化凝固过程如图 6 所示。BLHFO 初始熔化状态如图 6a 所示，当温度升高到 1 221 ℃时未完全熔化的基体中有晶粒以非均匀成核形式零散出现，如图 6b 中深色的小晶粒。随着温度升高，晶体迅速长大，如 1 247 ℃时的图 6c。同样在升温到 1 250 ℃时，晶粒没有消失，在降温初始阶段，晶粒也会一定程度的长大如图 6d，可以看到生长的晶体有六边形的和其他形状的。BLHFO 样品尚未完全熔化时，升温到 1 221 ℃左右就会出现小晶粒，晶粒的出现是随机的，而后小晶粒随着温度升高开始长大，在降温初期晶粒也会继续长大。

对比 BFO 和 BLHFO 的实时观察，发现两者有较为相似的熔化凝固过程，都是升温到一定程度后开始熔化，未完全熔化后非均匀成核生成晶粒，升温晶粒长大，在降温前期晶粒继续长大没有消失。不同之处在于晶粒形成时的温度，BFO 比 BLHFO 的温度要稍高，这一数据与两者的 DTA 数据相对应，即少量稀土元素 La、Ho 的掺杂使相转变温度降低。

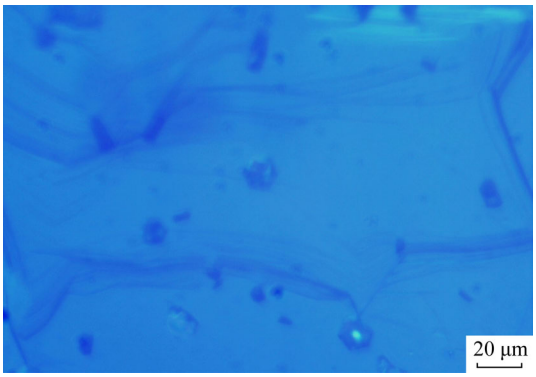
2.4 *μ*-XRD、SEM 及 EDS 结果分析

图 7 为 BFO 和 BLHFO 实时观察后的微区 X 射线衍射谱。由图 7 可以看出，实时观察后的 BFO 和 BLHFO 样品主要成分还是 $BiFeO_3$，其次是含量相对较高的 Bi_2O_3，最后是少量的 Fe_2O_3。二者的结果对比发现，BLHFO 中 Bi_2O_3 含量要比 BFO 中的低。说明稀土掺杂可能增加了 $BiFeO_3$ 的稳定性，使其在高温下不容易分解。

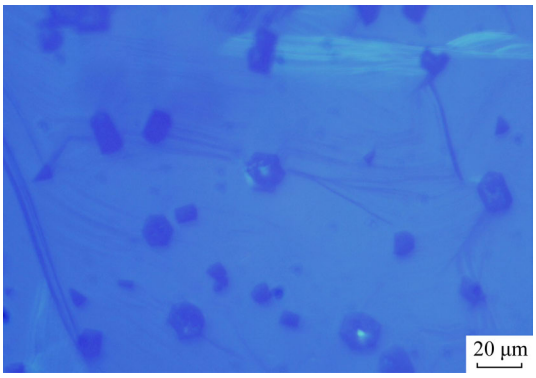
图 8 为 BFO 实时观察凝固后的 SEM 照片。表 2 为实时观察后 BFO 的能谱数据。由图 8a 可以看出，样品主要为白色连续基体及其中零散分布的浅灰色长条结构，零散分布少量的有规则形状的大块黑色晶体和极少量灰色区域，从图 8b 可以明显看出浅灰色长条结构是无规则形状的。图 8a 中点 *A* 处有规则形状的黑色晶体主要是 Fe 元素，联系 *μ*-XRD 结果，分析黑色晶体为 Fe_2O_3 晶体，其形状与 BFO 实时观察中出现的晶粒形状相同，都是长方形，三角形和六边形的，分析认为该规则形状的黑色 Fe_2O_3 晶体是在实时观察升温过程中 1 234 ℃左右生成的。结合 DTA 的数据分析认为，升温过程中形



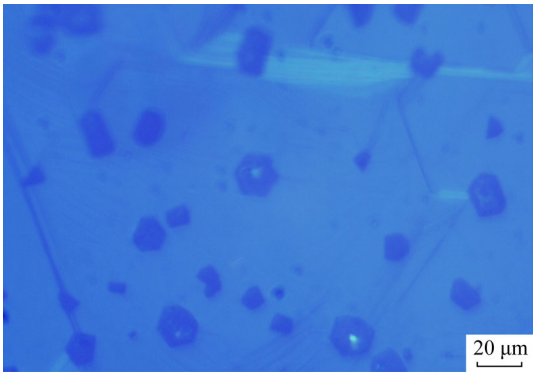
(a) 1 205 ℃



(b) 1 221 ℃



(c) 1 247 ℃



(d) 1 189 ℃ (Cooling process)

图 6　BLHFO 经实时观察在不同温度下的形貌

Fig. 6　Morphologies of BLHFO was observed in real time at different temperatures

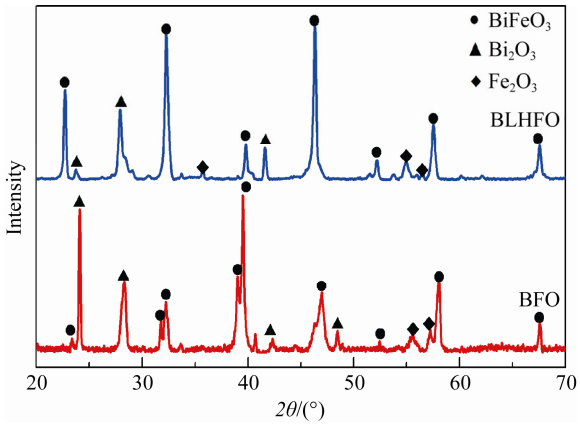
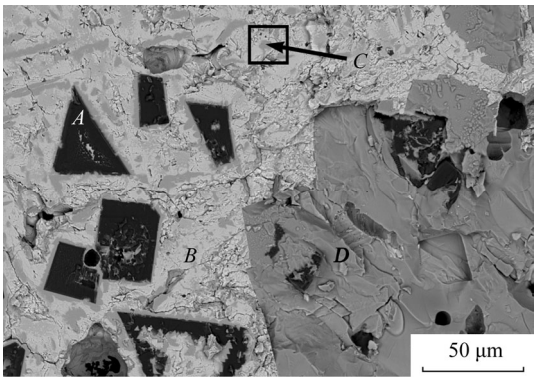
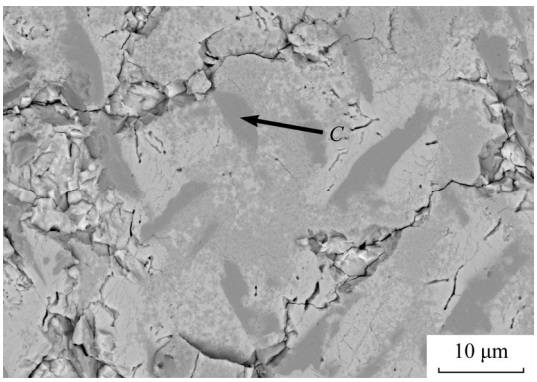


图 7　实时观察后的 BFO 和 BLHFO 微区 XRD 谱

Fig. 7　Micro-X-ray diffraction analysis patterns of BFO and BLHFO after real-time observation



(a) Low magnification



(b) High magnification

图 8　实时观察后 BFO 的 SEM 照片

Fig. 8　SEM photograph of BFO after real-time observation

表 2　图 8a 中点 *A*~点 *D* 的 EDS 数据

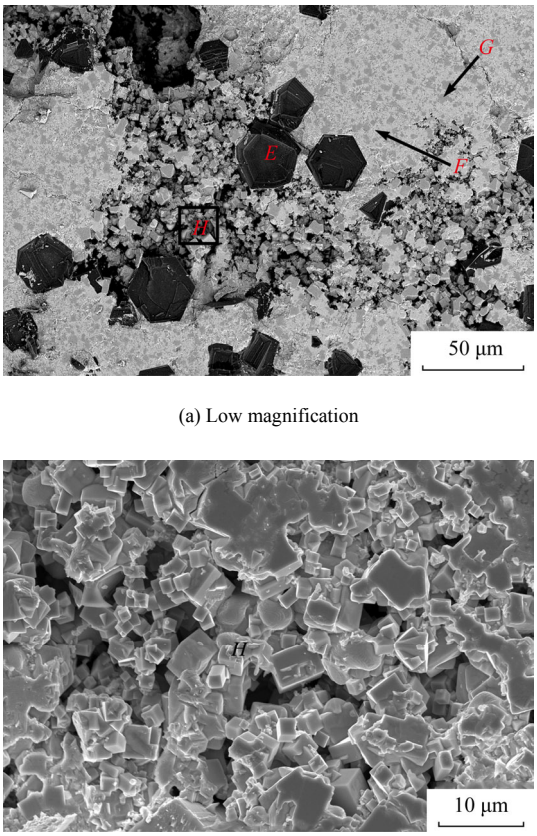
Table 2　EDS results of points *A*–*D* in Fig. 8(a)　*x*/%

Area	Fe	Bi
A	100.00	
B		100.00
C	43.11	56.89
D	61.23	38.77

x—Mole fraction.

成晶粒时的温度(1 234 ℃)对应 BFO 的 DTA 数据中第二个吸热峰的温度(1 103 ℃)，根据文献[13–14]分析这个温度下 BFO 样品位于 Fe_2O_3+Liq.相区，发生了 Fe_2O_3 的相变，产生了 1 个吸热峰，实时观察也看到了 Fe_2O_3 晶粒的产生，证明了这一相变过程发生。两者温度有一定差值的原因在于实时观察设备热电偶位置与样品位置有一定距离，所测温度不是样品实际温度。样品周围分布的连续白色区域即点 *B* 处主要为 Bi 原子，根据 *μ*-XRD 结果分析，推断其为 Bi_2O_3。白色 Bi_2O_3 中零散分布较多的无规则形状的浅灰色部分即点 *C* 处，其 Fe:Bi 比接近为 1:1，结合图 7 结果推测其为 $BiFeO_3$。图 8a 右下角灰色部分即点 *D* 处 Fe 原子含量较高，接近于 Bi 原子的两倍，推测此处为富 Fe 相即 $Bi_2Fe_4O_9$，其在样品中极少量分布，所以在图 7 中表示不明显。从图 8 可以看出，实时观察后凝固的 BFO 样品主要为连续的白色 Bi_2O_3 分布在蓝宝石片上作为基体，其间均匀分布有大量的浅灰色无规则形状 $BiFeO_3$，及零散分布有少量的黑色有规则形状的 Fe_2O_3 晶体和极少量灰色的 $Bi_2Fe_4O_9$ 杂相。

如图 9 为 BLHFO 实时观察后的 SEM 照片，图 9a 为样品的全貌图，图 9b 为图 9a 中方框内结构的局部详尽图。表 3 为实时观察后 BLHFO 的能谱数据。从图 9a 可以看出，其主要构成为连续的白色基体和埋入其中的具有规则形状的浅灰色晶体及裸露的浅灰色晶体，周围零散分布少量的有规则形状的大块黑色晶体。图 9b 可以很明显看到裸露的浅灰色晶体(点 *H* 处)具有很明显的形状，呈立方体状。结合 BLHFO 的 *μ*-XRD 和表 3 的能谱数据可以得到，点 *E* 处大部分为 Fe 原子的黑色六边形晶体为 Fe_2O_3 晶体，该黑色晶体的形状与 BLHFO 实时观察中出现的晶粒形状相同，判断该规则形状的黑色晶体是在实时观察升温过程中 1 221 ℃左右生成的。分析认为实时观察数据中形成晶体时的温度(1 221 ℃)与 BLHFO 的 DTA 数据中第 2 个吸热峰处的温度(1 052 ℃)是相对应的，同样发生了 Fe_2O_3 的相变。点 *F* 处白色基体大部分为 Bi 原子，依据 *μ*–XRD 结果分析为 Bi_2O_3。点 *G* 处埋入基体的浅灰色具有规则形状的晶粒 Fe:Bi 比例接近为 1:1，所以其为 $BiFeO_3$ 晶体。点 *H* 处裸露的立方体形状的晶体 Fe:Bi 比例也接近为 1:1，此结构同样是 $BiFeO_3$ 晶体。同时在 $BiFeO_3$ 晶体中发现了 La 和 Ho 两种稀土元素，说明了这两种稀土离子是可以掺杂到 $BiFeO_3$ 晶体中的，而大尺寸的 Fe_2O_3 晶体中只有 La 元素，没有 Ho 元素。



(a) Low magnification

(b) High magnification

图 9　实时观察后 BLHFO 的 SEM 照片

Fig. 9　SEM photograph of BLHFO after real-time observation

表 3　图 9a 中点 *E*~点 *H* 的 EDS 数据

Table 3　EDS results of points *E*–*H* in Fig. 9(a)　*x*/%

Area	Fe	Bi	La	Ho
E	89.39	3.96	6.65	
F	8.16	87.46	1.63	2.75
G	47.70	51.04		1.26
H	51.44	43.74	2.74	2.08

对比 BFO 和 BLHFO 的 SEM 照片，发现两者有相似的微观结构，样品大部分都为连续的白色基体 Bi_2O_3 和分布在其中的 $BiFeO_3$，四周零散分布少量的有规则形状的黑色 Fe_2O_3 晶体。两者的区别在于实时观察凝固后 BFO 样品中形成的 $BiFeO_3$ 是无规则形状的，而 BLHFO 中形成的 $BiFeO_3$ 呈立方体结构，这说明 La–Ho 共掺在一定程度上促进了 $BiFeO_3$ 的结晶和长大，这可能与稀土离子掺杂使 BFO 结构发生了变化有关。BFO 和 BLHFO 的实时观察结果发现样品在升温过程中，先局部熔化，未完全熔化时非均匀成核形成了 Fe_2O_3 晶粒，随后在一定温度范围内升温并没有消失，而这一发现体现了 $BiFeO_3$ 晶体生长的一个难点：晶体生长一般是从

熔体中获得高质量的晶体，而 $BiFeO_3$ 由于升温过程中生成的多边形 Fe_2O_3 晶粒及其复杂的相变过程，使其很难获得完全熔化的熔体，即使温度高于 $BiFeO_3$ 熔点，也未获得完全的熔体，从而加大了单晶生长的难度。所以想要生长 $BiFeO_3$ 单晶就要尽可能避免 Fe_2O_3 晶粒的出现，同时使 $BiFeO_3$ 保持在全熔状态，减少生长晶体中的杂质。

3　结论

La 和 Ho 的掺杂可以减少杂相的生成，加速 $BiFeO_3$ 的形成；掺杂可以降低相转变温度；实时观察、μ-XRD 和 SEM 结果分析显示 BFO 和 BLHFO 有较为相似的熔化凝固过程，都是升温到一定程度后开始熔化，未完全熔化的基体中析出有规则形状的 Fe_2O_3 晶粒，在升温和降温初期晶粒继续长大。凝固后的 SEM 结果显示在未掺杂的 BFO 中形成的 $BiFeO_3$ 是无规则的，而在掺杂的 BLHFO 中形成的 $BiFeO_3$ 是有规则形状的立方体结构。共掺样品中的 Fe_2O_3 晶粒中只含有 La 元素没有 Ho 元素，而 $BiFeO_3$ 多面体晶粒中 La 元素和 Ho 元素是可以同时共掺进入的。

参考文献:

[1] FIEBIG M. Revival of the magnetoelectric effect[J]. J Phys D, 2005, 38(8): 123–152.

[2] TOKURA Y. Multiferroics-toward strong coupling between magnetization and polarization in a solid[J]. J Magn Magn Mater, 2007, 310(2): 1145–1150.

[3] SCHMID H. Multi-ferroic magnetoelectrics[J]. Ferroelectrics, 1994, 162(1): 317–338.

[4] FIEBIG M, LOTTERMOSER TH, FRÖHLICH D, et al. Oberservation of coupled magnetic and electric domains[J]. Nature, 2002, 419(6909): 818–820.

[5] ISHIWATA S, TAGUCHI Y, MURAKAWA H, et al. Low-magnetic-field control of electric polarization vector in a helimagnet[J]. Science, 2008, 319(5870): 1643–1646.

[6] KACZMAREK W, PAJAK Z, POLOMSKA M. Differential thermal analysis of phase transitions in $(Bi_{1-x}La_x)FeO_3$ solid solution[J]. Solid State Commun, 1975, 17: 807.

[7] ROGINSKAYA Y E, TOMASHPOL'SKIĬ Y Y, VENEVTSEV Y N, et al. The nature of the dielectric and magnetic properties of $BiFeO_3$[J]. Sov Phys JETP, 1966, 23: 47–53.

[8] XIE J J, LIU Y, FENG C D, et al. Preparation and characterization of Zr^{4+}-doped $BiFeO_3$ ceramics[J]. Mater Lett, 2013, 96: 143–145.

[9] DONG W, GUO Y, GUO B, et al. Enhanced photovoltaic properties in polycrystalline $BiFeO_3$ thin films with rhombohedral perovskite structure deposited on fluorine doped tin oxide substrates[J]. Mater Lett, 2012, 88: 140–142.

[10] 彭增伟, 刘保亭. $Pt/SrRuO_3/Bi_{0.975}La_{0.025}Fe_{0.975}Ni_{0.025}O_3/Pt$ 薄膜电容器的光伏效应[J]. 硅酸盐学报, 2019, 47(10): 1478–1483.
PENG Zengwei, LIU Baoting. J Chin Ceram Soc, 2019, 47(10): 1478–1483.

[11] QIAN F Z, JIANG J S, GUO S Z, et al. Multiferroic properties of $Bi_{1-x}Dy_xFeO_3$ nanoparticles[J]. J Appl Phys, 2009, 106(8): 084312–6.

[12] ITO T, USHIYAMA T, YANAGISAWA Y, et al. Growth of highly insulating bulk single crystals of multiferroic $BiFeO_3$ and their inherent internal strains in the domain-switching process[J]. Cryst Growth Des, 2011, 11: 5139–5143.

[13] PALAI R, KATIYAR R S, SCHMID H, et al. β phase and γ-β metal-insulator transition in multiferroic $BiFeO_3$[J]. Phys Rev B, 2008, 77(1): 014110–11.

[14] YU J D, KOSHIKAWA N, ARAI Y, et al. Containerless solidification of oxide material using an electrostatic levitation furnace in microgravity[J]. J Cryst Growth, 2001, 231(4): 568–576.

[15] SORNADURAI D, RAVINDRAN T R, PAUL V T, et al. Large pyramid shaped single crystals of $BiFeO_3$ by solvothermal synthesis method[J]. Solid State Phys, 2012, 1447: 1169–1170.

[16] SURESH P, SRINATH S. Study of structure and magnetic properties of rare earth doped $BiFeO_3$[J]. Phys B, 2014, 448: 281–284.

[17] ZHAO S F, YUN Q. Enhanced ferromagnetism of Ho, Mn co-doped $BiFeO_3$ nanoparticles[J]. Integr Ferroelectr, 2013, 141(1): 18–23.

[18] TROYANCHUK I, KARPINSKY D, BUSHINSKY M, et al. Isothermal structural transitions, magnetization and large piezoelectric response in $Bi_{1-x}La_xFeO_3$ perovskites[J]. Phys Rev B, 2011, 83(5): 1020–1024.

[19] UNIYAL P, YADAV K L. Enhanced magnetoelectric properties in $Bi_{0.95}Ho_{0.05}FeO_3$ polycrystalline ceramics[J]. J Alloys Compd, 2012, 511(1): 149–153.