(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国 际 局

(43) 国际公布日
2019 年 5 月 31 日 (31.05.2019)

WIPO | PCT

(10) 国际公布号
WO 2019/100715 A1

(51) 国际专利分类号:
C01G 49/00 (2006.01) *C04B 35/622* (2006.01)
C04B 35/42 (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2018/093186

(22) 国际申请日: 2018 年 6 月 27 日 (27.06.2018)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:
201711172802.0 2017年11月22日 (22.11.2017) CN

(71) 申请人: 清华大学(TSINGHUA UNIVERSITY) [CN/CN]; 中国北京市海淀区清华园1号, Beijing 100084 (CN)。

(72) 发明人: 于浦 (YU, Pu); 中国北京市海淀区清华园1号, Beijing 100084 (CN)。 陈天喆 (CHEN, Tianzhe); 中国北京市海淀区清华园1号, Beijing 100084 (CN)。 杨树圳 (YANG, Shuzhen); 中国北京市海淀区清华园1号, Beijing 100084 (CN)。 周树云 (ZHOU, Shuyun); 中国北京市海淀区清华园1号, Beijing 100084 (CN)。

(74) 代理人: 北京华进京联知识产权代理有限公司 (ACIP LAW OFFICES); 中国北京市海淀区知春路7号致真大厦A1403, Beijing 100191 (CN)。

(81) 指定国(除另有指明，要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS,

(54) **Title:** NOVEL ROOM TEMPERATURE MULTIFERROIC MAGNETOELECTRIC COUPLING BISMUTH-IRON-OXIDE MATERIAL, PREPARATION METHOD THEREFOR, AND ELECTRONIC DEVICE

(54) 发明名称: 新型铋铁氧室温多铁磁电耦合材料及制备方法、电子器件

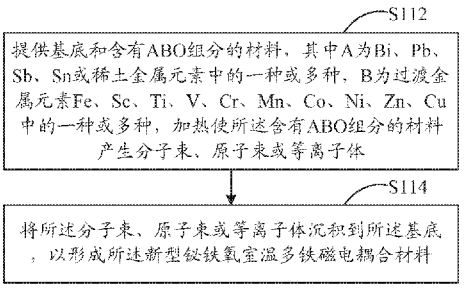


图 1

S112 Provide a substrate and a material containing an ABO component, and heat the material containing the ABO component such that the material produces a molecular beam, an atomic beam or plasma, wherein A is one or more of Bi, Pb, Sb, Sn or rare earth metal elements, and B is one or more of the transition metal elements Fe, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Co, Ni, Zn and Cu

S114 Deposit the molecular beam, atomic beam or plasma onto the substrate to form the novel room temperature multiferroic magnetoelectric coupling bismuth-iron-oxide material

(57) **Abstract:** Provided is a novel room temperature multiferroic magnetoelectric coupling bismuth-iron-oxide material. The structural formula of the material is ABxOy, wherein A is one or more of Bi, Pb, Sb, Sn or rare earth metal elements, and B is one or more of the transition metal elements Fe, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Co, Ni, Zn and Cu. The material has a hexagonal crystal structure and has both ferroelectricity and ferrimagnetism with a transition temperature that is higher than room temperature. Also provided are a method

WO 2019/100715 A1

[见续页]

JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW。

(84) 指定国(除另有指明，要求每一种可提供的地区保护)：ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

本国际公布：

— 包括国际检索报告(条约第21条(3))。

for preparing a novel room temperature multiferroic magnetoelectric coupling bismuth-iron-oxide material, and an electronic device prepared using the novel room temperature multiferroic magnetoelectric coupling bismuth-iron-oxide material.

(57) 摘要：提供一种新型铋铁氧室温多铁磁电耦合材料。该材料的结构式为ABxOy，其中A为Bi、Pb、Sb、Sn或稀土金属元素中的一种或多种，B为过渡金属元素Fe、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Co、Ni、Zn、Cu中的一种或多种，该材料为六角晶体结构，且同时具有转变温度高于室温的铁电性和亚铁磁性。还提供了一种新型铋铁氧室温多铁磁电耦合材料的制备方法以及采用该新型铋铁氧室温多铁磁电耦合材料制成的电子器件。

新型铋铁氧室温多铁磁电耦合材料及制备方法、电子器件

相关申请

本申请要求 2017 年 11 月 22 日申请的，申请号为 201711172802.0，名称为“新型铋铁氧室温多铁磁电耦合材料及制备方法、电子器件”的中国专利申请的优先权，在此将其全文引入作为参考。

技术领域

本申请涉及材料科学领域，尤其涉及一种新型铋铁氧室温多铁磁电耦合材料及制备方法、电子器件。

背景技术

多铁材料(Multiferroics)是同时具有(反)铁磁、(反)铁电和铁弹三种铁性特征中的两种或两种以上的材料。而磁电耦合材料是指材料在外界磁场或电场的作用下，材料的铁电极化状态或磁性状态发生改变，即可以实现电场控制材料的磁性状态或者可以实现外界磁场控制材料铁电极化状态的一类材料。单相多铁材料中可以实现磁电耦合效应的少之又少，尤其是在室温（300K）及以上能够实现磁电耦合效应更是屈指可数。迄今为止，单相多铁材料局限在于：一般的铁电材料大都是反铁磁性质，而反铁磁体宏观上不表现或者只表现为弱磁性，不能实现有效的磁极化特性的电场调控；而另外一些磁性材料中，经由特殊的磁序、结构序或者电荷序而产生铁电性质，虽其磁电耦合特性相对较强，但转变温度通常远低于室温，很大程度上制约其实际应用的前景。因此寻找一种室温下同时具有铁电和显著磁性并且能够实现有效磁电耦合的多铁材料是业界近几十年的研究夙愿。

发明内容

基于此，有必要针对当前室温强铁电、磁性单相多铁材料以及显著室温磁电耦合效应的缺失，提供一种新型铋铁氧室温多铁磁电耦合材料及制备方法、电子器件。

一种新型铋铁氧室温多铁磁电耦合材料，所述新型铋铁氧室温多铁磁电耦合材料的结构式为 AB_xO_y，其中 A 为 Bi、Pb、Sb、Sn 或稀土金属元素中的一种或多种，B 为过渡金属元素 Fe、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Co、Ni、Zn、Cu 中的一种或多种，所述新型铋铁氧室温多铁磁电耦合材料具有六角晶体结构。x 的取值为 4-6.5，y 的取值为 7.5-10.5。

在其中一个实施例中，所述稀土金属元素为 La、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、Y 和 Sc 中的一种或多种。

在其中一个实施例中，所述新型铋铁氧室温多铁磁电耦合材料为 $BiFe_xO_y$，x 的取值范围 4-6.5，y 的取值范围为 7.5-10.5。

在其中一个实施例中，所述新型铋铁氧室温多铁磁电耦合材料在小于等于 800K 时具有铁电性，在小于等于 600K 时具有铁磁性或亚铁磁性。

在其中一个实施例中，在低于 600K 的温度范围内，所述新型铋铁氧室温多铁磁电耦合材料的铁电性和铁磁性或者亚铁磁性共存。

在其中一个实施例中，所述新型铋铁氧室温多铁磁电耦合材料为 $BiFe_{32/6}O_{19/2}$。

一种新型铋铁氧室温多铁磁电耦合材料的制备方法，包括以下步骤:

提供基底和含有 ABO 组分的材料，其中 A 为 Bi、Pb、Sb、Sn 或稀土金属元素中的一种或多种，B 为过渡金属元素 Fe、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Co、Ni、Zn、Cu 中的一种或多种，加热使所述含有 ABO 组分的材料产生分子束、原子束或等离子体;

将所述分子束、原子束或等离子体沉积到所述基底，以形成所述新型铋铁氧室温多铁磁电耦合材料。

在其中一个实施例中，所述加热所述含有 ABO 组分的材料产生分子束、原子束或等离子体的步骤，包括:

采用脉冲激光轰击的方式对所述含有 ABO 组分的材料进行加热，激光的能量密度为 $0.3J/cm^2$-$3J/cm^2$，激光脉冲频率为 1-50Hz。

在其中一个实施例中，在将所述分子束、原子束或等离子体沉积到所述基底的过程中，提供氧压 0.01Pa-20Pa，保持基底温度 500℃-750℃。

一种电子器件，采用上述任一项所述的新型铋铁氧室温多铁磁电耦合材料制成，所述电子器件包括: 存储器、磁头、超敏电磁传感器、低能耗逻辑器或自旋电子器。

本申请提供了一种新型铋铁氧室温多铁磁电耦合材料。所述新型铋铁氧室温多铁磁电耦合材料的结构式为 ABO_xO_y。其中 A 为 Bi、Pb、Sb、Sn 或稀土金属元素中的一种或多种，B 为过渡金属元素 Fe、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Co、Ni、Zn、Cu 中的一种或多种。所述新型铋铁氧室温多铁磁电耦合材料构成六角晶体结构。x 的取值为 4-6.5，y 的取值为 7.5-10.5。所述新型铋铁氧室温多铁磁电耦合材料同时具有铁电性和亚铁磁性。并且，所述新型铋铁氧室温多铁磁电耦合材料能够在室温以及高温下实现磁电耦合效应。另外本申请还提供了一种新型铋铁氧室温多铁磁电耦合材料的制备方法。本申请成功地制备出了满足上述要求的单相新型铋铁氧室温多铁磁电耦合材料。根据本申请中的设计思路，制备出的所述单相

新型铋铁氧室温多铁磁电耦合材料 $BiFe_xO_y$ 具备高于 750K 的铁电居里温度，以及亚铁磁转变温度高达 600K，磁极化强度高达 0.5 玻尔磁子每铁，远远高于其他室温多铁材料。如 $BiFeO_3$ 的磁极化强度仅仅约为 0.02 玻尔磁子每铁。该新型室温多铁材料的优异铁电、磁学特性蕴含着广阔的应用前景。

附图说明

为了更清楚地说明本申请实施例或现有技术中的技术方案，下面将对实施例或现有技术描述中所需要使用的附图作简单地介绍，显而易见地，下面描述中的附图仅仅是本申请的实施例，对于本领域普通技术人员来讲，在不付出创造性劳动的前提下，还可以根据公开的附图获得其他的附图。

图 1 为本申请实施例提供的所述新型铋铁氧室温多铁磁电耦合材料制备方法流程图；

图 2a 为本申请实施例提供的对所述新型铋铁氧室温多铁磁电耦合材料进行卢瑟福背散射谱测量的测试拟合数据；

图 2b 为本申请实施例提供的对所述新型铋铁氧室温多铁磁电耦合材料进行 X 射线能谱测量的数据；

图 3 为本申请实施例提供的所述新型铋铁氧室温多铁磁电耦合材料的面外 X 射线衍射图谱；

图 4a 为本申请实施例提供的所述新型铋铁氧室温多铁磁电耦合材料的一个方向的倒易空间 X 射线衍射图谱；

图 4b 为本申请实施例提供的所述新型铋铁氧室温多铁磁电耦合材料的与图 4a 中所述一个方向相垂直的另一个方向的倒易空间 X 射线衍射图谱；

图 5a 为本申请实施例提供的所述新型铋铁氧室温多铁磁电耦合材料的一个面的 XRD 的 ϕ 扫描图谱；

图 5b 为本申请实施例提供的所述新型铋铁氧室温多铁磁电耦合材料的一个面的 XRD 的 ϕ 扫描图谱；

图 6a 为本申请实施例提供的所述新型铋铁氧室温多铁磁电耦合材料的光学带隙测量数据；

图 6b 为本申请实施例提供的所述新型铋铁氧室温多铁磁电耦合材料的电导率随温度变化曲线；

图 7a 为本申请实施例提供的所述新型铋铁氧室温多铁磁电耦合材料的 X 射线吸收谱和与之相关的 Fe 元素的其它氧化物的吸收谱；

图 7b 为本申请实施例提供的所述新型铋铁氧室温多铁磁电耦合材料在室温下的面外的 X 射线磁圆二色谱;

图 8a 为本申请实施例提供的所述新型铋铁氧室温多铁磁电耦合材料的不同温度下的面内、面外磁滞回线;

图 8b 为本申请实施例提供的所述新型铋铁氧室温多铁磁电耦合材料的磁矩温度依赖曲线和 X 射线磁圆二色谱温度依赖曲线;

图 9a 为本申请实施例提供的所述新型铋铁氧室温多铁磁电耦合材料在 350K 的 X 射线线性二色谱的信号曲线;

图 9b 为本申请实施例提供的所述新型铋铁氧室温多铁磁电耦合材料的图 9a 中带星号吸收峰的温度变化曲线;

图 10a-图 10c 为本申请实施例提供的所述新型铋铁氧室温多铁磁电耦合材料在室温下经过外加电场调控后形成的铁电畴结构。

具体实施方式

下面将结合本申请实施例中的附图，对本申请实施例中的技术方案进行清楚、完整地描述，显然，所描述的实施例仅仅是本申请一部分实施例，而不是全部的实施例。基于本申请中的实施例，本领域普通技术人员在没有做出创造性劳动前提下所获得的所有其他实施例，都属于本申请保护的范围。

本申请提供一种新型铋铁氧室温多铁磁电耦合材料，所述新型铋铁氧室温多铁磁电耦合材料的结构式为 ABO_3。其中 A 为 Bi、Pb、Sb、Sn 或稀土金属元素中的一种或多种，B 为过渡金属元素 Fe、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Co、Ni、Zn、Cu 中的一种或多种。所述新型铋铁氧室温多铁磁电耦合材料构成六角晶体结构。x 的取值为 4-6.5，y 的取值为 7.5-10.5。所述新型铋铁氧室温多铁磁电耦合材料同时具有转变温度高于室温的铁电性和亚铁磁性。并且，所述新型铋铁氧室温多铁磁电耦合材料能够在室温下实现磁电耦合效应。

多铁材料(Multiferroics)是同时具有铁磁（或者亚铁磁、反铁磁）、铁电和铁弹三种铁性特征中两种或两种以上的材料。当铁电和铁磁（或者亚铁磁、反铁磁）两种序参量相互耦合时就形成了多铁性磁电耦合材料，并可以通过电场控制该材料的磁性状态或者磁场控制该材料的铁电极化状态。磁电耦合效应提供一种新型的器件设计途径，比如通过电场对磁性的控制可以设计电写磁读的低能耗、快速存储器；可以同时分别利用电极化和磁极化设计多态存储器；可以设计超敏（电磁）传感器；可以设计电场调控的自旋阀等自旋电子学器件等。可以理解，所述新型铋铁氧室温多铁磁电耦合材料可以设计成隧道结，发射机，

接收机，发射机-接收机模块，相位阵列系统或谐振器等。

本申请中所述新型铋铁氧室温多铁磁电耦合材料结构式为 ABO_x，具有六角晶体结构。其中 A 为 Bi、Pb、Sb、Sn 或稀土金属元素中的一种或多种，B 为过渡金属元素 Fe、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Co、Ni、Zn、Cu 中的一种或多种，O 为氧元素。x 和 y 分别为所述新型铋铁氧室温多铁磁电耦合材料中 B 和 O 的成分比例。可以理解，所述 x 和 y 的取值并不限定，x 的取值为 4-6.5，y 的取值为 7.5-10.5，只要该分子式 ABO_x 能够形成具有电中性的所述具有的六角晶体结构的新型铋铁氧室温多铁磁电耦合材料即可。

可以理解，本申请所述的结构式为 ABO_x 的新型铋铁氧室温多铁磁电耦合材料是一种新型的室温新型铋铁氧室温多铁磁电耦合材料，所述新型铋铁氧室温多铁磁电耦合材料在室温下具有很好的性质。

在一个实施例中，所述稀土金属元素为 La、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、Y 和 Sc 中的一种或多种。所述过渡金属元素为 Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Zn、Cu 中的一种或多种。可以理解，A 还可以是 Bi、Pb、Sb、Sn 和稀土金属元素中一种或多种元素组成的合金，如：Bi_mLu_n，其中，m、n 分别为所述合金中 Bi、Lu 的含量，m 与 n 的和为 1。同样可以理解，B 还可以是所述过渡族金属元素中一种或多种元素组成的合金，如：$Fe_oMn_pCu_q$ 的合金。其中，o、p、q 分别为所述合金中 Fe、Mn、Cu 的含量，o、p 与 q 的和为 1。由于 A、B 的元素不同，所述新型铋铁氧室温多铁磁电耦合材料的性质也会略有不同。

在一个实施例中，所述新型铋铁氧室温多铁磁电耦合材料 ABO_x 中 A 为 Bi 元素。B 可以为所述过渡族金属元素：Co、Cr、Fe、Mn、Ni、Cu、Ti、Zn、Sc 和 V 中的一种或多种。x、y 的比例并不限定。比如，本实施例中，所述新型铋铁氧室温多铁磁电耦合材料 ABO_x 可以为 $BiCoO_x$，$Bi(CoFe)O_x$ 等。

在一个实施例中，所述新型铋铁氧室温多铁磁电耦合材料 $BiBO_x$ 中 B 为 Fe 元素。x、y 的比例并不限定。比如，本实施例中，所述新型铋铁氧室温多铁磁电耦合材料 ABO_x 可以为 $BiFeO_x$。

在一个实施例中，所述新型铋铁氧室温多铁磁电耦合材料 $BiFeO_x$ 中 x 为 5-5.5，y 为 9-10。

在一个实施例中，所述新型铋铁氧室温多铁磁电耦合材料 ABO_x 中，x 的取值为 32/6，y 的取值为 19/2。可以理解，本实施例中所述新型铋铁氧室温多铁磁电耦合材料可以是 $BiFe_{32/6}O_{19/2}$、$LuFe_{32/6}O_{19/2}$、$BiMn_{32/6}O_{19/2}$ 等。

在一个实施例中提供一种新型室温新型铋铁氧室温多铁磁电耦合材料 $BiFeO_x$。所述

新型铋铁氧室温多铁磁电耦合材料在室温下是铁电材料，在室温下也是亚铁磁材料。

请参阅图 1，本申请提供一种新型铋铁氧室温多铁磁电耦合材料的制备方法，包括以下步骤:

S112，提供基底和含有 ABO 组分的材料。其中 A 为 Bi、Pb、Sb、Sn 或稀土金属元素中的一种或多种。B 为过渡金属元素 Fe、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Co、Ni 中的一种或多种。加热使所述含有 ABO 组分的材料产生分子束、原子束或等离子体。

所述基底可以是氧化铝（Al_2O_3）等具有密排六方结构的单晶材料。所述基底并不限定于 Al_2O_3，还可以是 ZnO，GaAs 等基底。所述含有 ABO 组分的材料，可以是 A、B、O 元素的任意组合。比如，用所述含有 ABO 组分的材料 $BiFeO_3$。再比如，用所述含有 ABO 组分的材料 $PbFeO_3$。

所述加热过程可以理解为使所述含有 ABO 组分的材料中的分子、原子或者等离子体被激发。被激发后的所述含有 ABO 组分的材料中的分子、原子或者等离子体沉积到所述基底，形成所述新型铋铁氧室温多铁磁电耦合材料。

在一个实施例中，所述加热使所述含有 ABO 组分的材料产生分子束、原子束或者等离子体的步骤，包括：采用激光照射的方式对所述含有 ABO 组分的材料进行加热，激光照射的能量密度为 0.3J/cm^2-3J/cm^2，激光照射的频率为 1-50Hz。

在一个实施例中，所述将所述分子束或原子束沉积到所述基底的步骤，包括：在沉积过程中，提供氧压 0.01Pa-20Pa，保持基底温度 500℃-750℃。

S114，将所述分子束、原子束或等离子体沉积到所述基底，以形成所述新型铋铁氧室温多铁磁电耦合材料。

在一个实施例中，可以通过调整所述基底与所述含有 ABO 组分的材料的相对位置及距离，使所述分子束、原子束或者等离子体沉积到所述基底表面具有所要求的化学计量比，以形成所述新型铋铁氧室温多铁磁电耦合材料。在一个实施例中，可以设置所述基底与所述含有 ABO 组分的材料处于相向放置，并且相距 3cm-8cm。

在一个实施例中，所述新型铋铁氧室温多铁磁电耦合材料的制备方法并不限制。还可以采用离子溅射、脉冲激光沉积、磁控溅射、分子束外延、化学气相沉积以及溶胶-凝胶制备所述新型铋铁氧室温多铁磁电耦合材料。所述衬底并不限制。只要可以通过外延能够形成所述新型铋铁氧室温多铁磁电耦合材料即可。

在一个实施例中，所述基底选用氧化铝（Al_2O_3）。采用本申请提供的新型铋铁氧室温多铁磁电耦合材料的制备方法制备所述新型铋铁氧室温多铁磁电耦合材料 $Bi_xFe_yO_z$。以下的图 2-图 10 为对上述的所述新型铋铁氧室温多铁磁电耦合材料 $Bi_xFe_yO_z$ 的结构及性能进

行表征。

所述新型铋铁氧室温多铁磁电耦合材料的组分可以通过卢瑟福背散射谱(RBS)和 X 射线能谱(EDS)来标定。图 2a 是对所述新型铋铁氧室温多铁磁电耦合材料进行卢瑟福背散射谱的测试数据及与实验数据相对应的拟合结果。从中可以得到所述新型铋铁氧室温多铁磁电耦合材料中 Bi:Fe=1:4.9。图 2b 是对所述新型铋铁氧室温多铁磁电耦合材料进行 X 射线能谱的测试数据。从中可以得到所述新型铋铁氧室温多铁磁电耦合材料中 Bi、Fe 的元素比例 Bi:Fe 约为 1:5。以上测量结果与所述材料最简分子式为 $BiFe_{32/6}O_{19/2}$ 的组分基本相当，其中 Bi 元素和 Fe 元素价态均为+3 价，满足材料中的电中性需求。另外，由于铁阳离子半径小于氧负离子半径，在形成铁氧化物时，晶体为保持电中性和结构的连续性而倾向于形成铁离子空位而不是产生氧空位。所以 $BiFe_{32/6}O_{19/2}$ 可以理解为具有铁空位的 $Bi_2Fe_{11}O_{19}$ 结构，为了保持电中性，这里的铁空位为 1/3。

图 3 为所述新型铋铁氧室温多铁磁电耦合材料 $BiFe_{32/6}O_{19/2}$ 的面外 X 射线衍射图谱。由图 3 可以看出，所述新型铋铁氧室温多铁磁电耦合材料 $BiFe_{32/6}O_{19/2}$ 薄膜样品表现为单一取向的纯相。从图 3 中还可以得到所述新型铋铁氧室温多铁磁电耦合材料 $BiFe_{32/6}O_{19/2}$ 的面外晶格常数为 c=23.30Å(埃)。图 3 中的插图为所述新型铋铁氧室温多铁磁电耦合材料 $BiFe_{32/6}O_{19/2}$（008）的 ω 扫描峰，其半高宽(FWHM)为 0.09°，表明所述新型铋铁氧室温多铁磁电耦合材料 $BiFe_{32/6}O_{19/2}$ 的结晶性很好。

图 4a 和图 4b 为所述新型铋铁氧室温多铁磁电耦合材料 $BiFe_{32/6}O_{19/2}$ 沿两个相互垂直的主轴方向的倒易空间图谱(RSM)。从图 4a 和图 4b 中的 Z 的值，可以得到所述新型铋铁氧室温多铁磁电耦合材料 $BiFe_{32/6}O_{19/2}$ 的面外的晶格常数 c=23.30Å(埃)，与图 3 中的 XRD 图谱得出的结论一致。从 4a 和图 4b 中的 X 值可以计算出所述新型铋铁氧室温多铁磁电耦合材料 $BiFe_{32/6}O_{19/2}$ 的面内的晶格常数 a=10.26Å(埃)。

图 5a 和图 5b 为所述新型铋铁氧室温多铁磁电耦合材料 $BiFe_{32/6}O_{19/2}$ 的 XRD 的 φ 扫描图谱(Phi-Scan)。选择图 4a 中样品(22$\underline{18}$)峰和衬底 Al_2O_3(119)峰；图 4b 中样品(3018)峰和衬底 Al_2O_3(1010)峰，进行 XRD 的 φ 扫描，从图 5 中可以观察到所述新型铋铁氧室温多铁磁电耦合材料 $BiFe_{32/6}O_{19/2}$ 具有六重对称性。

图 6a 和图 6b，表征所述新型铋铁氧室温多铁磁电耦合材料 $BiFe_{32/6}O_{19/2}$ 的绝缘性质。图 6a 为所述新型铋铁氧室温多铁磁电耦合材料 $BiFe_{32/6}O_{19/2}$ 的光学带隙测量。利用半导体光学带隙经验公式，可以拟合得到所述新型铋铁氧室温多铁磁电耦合材料 $BiFe_{32/6}O_{19/2}$ 的直接带隙和间接带隙分别为 2.61eV 和 1.56eV，表明所述新型铋铁氧室温多铁磁电耦合材料 $BiFe_{32/6}O_{19/2}$ 具有很好的绝缘特性。图 6b 为所述新型铋铁氧室温多铁磁电耦合材料

$BiFe_{32/6}O_{19/2}$电阻率随温度变化曲线。利用经验公式，可以拟合得到所述新型铋铁氧室温多铁磁电耦合材料$BiFe_{32/6}O_{19/2}$的激活能为0.60eV。从图6a、图6b两项测试，得出所述新型铋铁氧室温多铁磁电耦合材料$BiFe_{32/6}O_{19/2}$是一个很好的绝缘材料，与电中性的假设相符。

图7a表示所述新型铋铁氧室温多铁磁电耦合材料$BiFe_{32/6}O_{19/2}$的X射线吸收谱和与之相关的其它铁氧化物的吸收谱对比。从图7a中可以看出，所述新型铋铁氧室温多铁磁电耦合材料$BiFe_{32/6}O_{19/2}$中Fe元素的价态为3^+，不含有2^+的Fe元素。图7b表示室温下所述新型铋铁氧室温多铁磁电耦合材料$BiFe_{32/6}O_{19/2}$的面外的X射线磁圆二色谱（XMCD）。由图7b可以计算出室温下所述新型铋铁氧室温多铁磁电耦合材料$BiFe_{32/6}O_{19/2}$的面外磁矩大小为0.33μ_B/Fe(玻尔磁子每铁)。

图8a表示不同温度下所述新型铋铁氧室温多铁磁电耦合材料$BiFe_{32/6}O_{19/2}$的面内、面外磁滞回线。从图8a中可以看到所述新型铋铁氧室温多铁磁电耦合材料$BiFe_{32/6}O_{19/2}$面外面内均具有铁磁性。其中室温300K时，所述新型铋铁氧室温多铁磁电耦合材料$BiFe_{32/6}O_{19/2}$面外磁矩的大小约为0.35μ_B/Fe(玻尔磁子每铁)，与图7b中通过XMCD测到的所述新型铋铁氧室温多铁磁电耦合材料$BiFe_{32/6}O_{19/2}$的面外磁矩大小相一致。图8b表示所述新型铋铁氧室温多铁磁电耦合材料$BiFe_{32/6}O_{19/2}$的磁矩温度依赖曲线和XMCD温度依赖曲线。从图8b中可以看出：在低温下，所述新型铋铁氧室温多铁磁电耦合材料$BiFe_{32/6}O_{19/2}$的面外磁矩可达到0.5μ_B/Fe，远大于目前已知的其他多铁材料的磁矩。同时根据XMCD温度依赖曲线可以判断出所述新型铋铁氧室温多铁磁电耦合材料$BiFe_{32/6}O_{19/2}$的铁磁居里温度约为600K，远高于室温300K。

在一个实施例中，图9a和图9b表征所述新型铋铁氧室温多铁磁电耦合材料$BiFe_{32/6}O_{19/2}$的铁电性质。图9a中显示的是所述新型铋铁氧室温多铁磁电耦合材料$BiFe_{32/6}O_{19/2}$在350K的X射线线性二色谱(XLD)(面外-面内)的信号曲线。从中可以看出，在350K温度下，所述新型铋铁氧室温多铁磁电耦合材料$BiFe_{32/6}O_{19/2}$的对线形极化的X射线的吸收存在面外面内差异，即显示出线偏振二色性XLD。已知XLD可以来源于磁有序和结构畸变（铁电极化）。图9b表示的是图9a中带星号吸收峰的温度变化曲线，从图9b中可以看出XLD信号在600K存在源于磁转变的明显跳变，而在750K时仍不为零。该测量说明所述新型铋铁氧室温多铁磁电耦合材料$BiFe_{32/6}O_{19/2}$的在转变温度高于750K时候依然存在晶格畸变，可能形成铁电极化。由于测试手段的限制，目前可以确定所述新型铋铁氧室温多铁磁电耦合材料$BiFe_{32/6}O_{19/2}$的铁电居里温度高于750K，但其确切的数值有待进一步确认。

图10a-图10c表示样品的PFM（压电力显微镜）面外信号图像，图10a表示未经电场

极化的 PFM 图，图 10b 表示在图 10a 中选中的区域，利用+15V 的电压极化样品的极化状态，即在原畴结构的基础上形成一个反方向的单一极化的铁电畴。图 10c 表示的是在图 10b 中形成的单一铁电畴的区域内，利用-15V 的电压反转铁电畴，形成一个与最外围（初始状态）极化状态相同的铁电畴，从而实现了铁电畴的可逆翻转。该测量进一步证明所述新型铋铁氧室温多铁磁电耦合材料铁电特性的存在。

在一个实施例中，上述的所述新型铋铁氧室温多铁磁电耦合材料 $BiFe_{32/6}O_{19/2}$ 中，Bi 元素可以部分替换为 Sb、Pb、Sn 或稀土金属元素中的一种或多种元素，Fe 元素可以部分替换为 Sc、Ti、V、Cr、Mn、Co、Ni 中的一种或多种元素。由于同族元素之间性质相似，形成的所述新型铋铁氧室温多铁磁电耦合材料也能在室温具有磁电耦合效应。比如：$(BiLu)_2Fe_{32/6}O_{19}$、$(BiLa)_2Fe_{32/6}O_{19}$、$Bi(FeCo)_{32/6}O_{19}$、$Bi(FeMn)_{32/6}O_{19}$、$Bi(FeCr)_{32/6}O_{19}$ 等。

在一个实施例中，所述新型铋铁氧室温多铁磁电耦合材料包括粉末、薄膜、块材、纳米结构以及其与其它材料形成的复合结构。可以理解，所述新型铋铁氧室温多铁磁电耦合材料的形态并不限制。当所述新型铋铁氧室温多铁磁电耦合材料为粉末、薄膜、陶瓷、多晶或单晶块材、纳米结构以及复合结构时，都能够实现室温下的多铁特性及磁电耦合效应。

一种电子器件，采用上述任一项所述的新型铋铁氧室温多铁磁电耦合材料制成，所述电子器件包括：存储器、磁头、超敏电磁传感器、低能耗逻辑器或自旋电子器等。可以理解，随着科技的发展本申请中的新型铋铁氧室温多铁磁电耦合材料可以应用在更多的电子器件中，因此这里的电子器件包括但不仅限于以上所述的各种电子器件。

以上所述实施例的各技术特征可以进行任意的组合，为使描述简洁，未对上述实施例中的各个技术特征所有可能的组合都进行描述，然而，只要这些技术特征的组合不存在矛盾，都应当认为是本说明书记载的范围。

以上所述实施例仅表达了本申请的几种实施方式，随其描述较为具体和详细，但并不能因此而理解为对发明专利范围的限制。应当指出的是，对于本领域的普通技术人员来说，在不脱离本申请构思的前提下，还可以做出若干变形和改进，这些都属于本申请的保护范围。因此，本申请专利的保护范围应以所附权利要求为准。

权 利 要 求

1、一种新型铋铁氧室温多铁磁电耦合材料，其特征在于，所述新型铋铁氧室温多铁磁电耦合材料的结构式为 AB_xO_y，其中 A 为 Bi、Pb、Sb、Sn 或稀土金属元素中的一种或多种，B 为过渡金属元素 Fe、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Co、Ni、Zn、Cu 中的一种或多种，所述新型铋铁氧室温多铁磁电耦合材料具有六角晶体结构，其中，x 的取值为 4-6.5，y 的取值为 7.5-10.5。

2、如权利要求 1 所述的新型铋铁氧室温多铁磁电耦合材料，其特征在于，所述稀土金属元素为 La、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、Y 和 Sc 中的一种或多种。

3、如权利要求 1 所述的新型铋铁氧室温多铁磁电耦合材料，其特征在于，所述新型铋铁氧室温多铁磁电耦合材料为 $BiFe_xO_y$，x 的取值范围 4-6.5，y 的取值范围为 7.5-10.5。

4、如权利要求 3 所述的新型铋铁氧室温多铁磁电耦合材料，其特征在于，所述新型铋铁氧室温多铁磁电耦合材料在小于等于 800K 时具有铁电性，在小于等于 600K 时具有铁磁性或亚铁磁性。

5、如权利要求 4 所述的新型铋铁氧室温多铁磁电耦合材料，其特征在于，在低于 600K 的温度范围内，所述新型铋铁氧室温多铁磁电耦合材料的铁电性和铁磁性或者亚铁磁性共存。

6、如权利要求 3 所述的新型铋铁氧室温多铁磁电耦合材料，其特征在于，所述新型铋铁氧室温多铁磁电耦合材料为 $BiFe_{32/6}O_{19/2}$。

7、一种新型铋铁氧室温多铁磁电耦合材料的制备方法，其特征在于，包括以下步骤：

提供基底和含有 ABO 组分的材料，其中 A 为 Bi、Pb、Sb、Sn 或稀土金属元素中的一种或多种，B 为过渡金属元素 Fe、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Co、Ni、Zn、Cu 中的一种或多种，加热使所述含有 ABO 组分的材料产生分子束、原子束或等离子体；

将所述分子束、原子束或等离子体沉积到所述基底，以形成所述新型铋铁氧室温多铁磁电耦合材料。

8、如权利要求 7 所述的新型铋铁氧室温多铁磁电耦合材料的制备方法，其特征在于，所述加热所述含有 ABO 组分的材料产生分子束、原子束或等离子体的步骤，包括：

采用脉冲激光轰击的方式对所述含有 ABO 组分的材料进行加热，激光的能量密度为 $0.3J/cm^2$-$3J/cm^2$，激光脉冲频率为 1-50Hz。

9、如权利要求 7 所述的新型铋铁氧室温多铁磁电耦合材料的制备方法，其特征在于，在将所述分子束、原子束或等离子体沉积到所述基底的过程中，提供氧压 0.01Pa-20Pa，保持基底温度 500℃-750℃。

10、一种电子器件，其特征在于，采用如权利要求 1-6 中任一项所述的新型铋铁氧室温多铁磁电耦合材料制成，所述电子器件包括：存储器、磁头、超敏电磁传感器、低能耗逻辑器或自旋电子器。

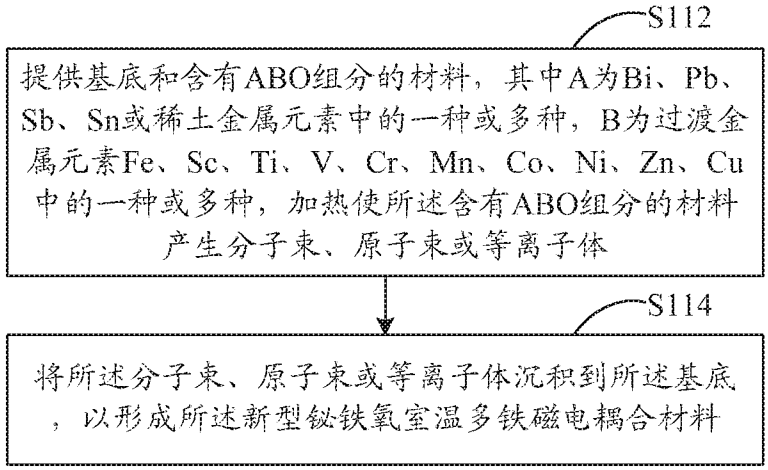

S112
提供基底和含有ABO组分的材料，其中A为Bi、Pb、Sb、Sn或稀土金属元素中的一种或多种，B为过渡金属元素Fe、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Co、Ni、Zn、Cu中的一种或多种，加热使所述含有ABO组分的材料产生分子束、原子束或等离子体
S114
将所述分子束、原子束或等离子体沉积到所述基底，以形成所述新型铋铁氧室温多铁磁电耦合材料

图 1

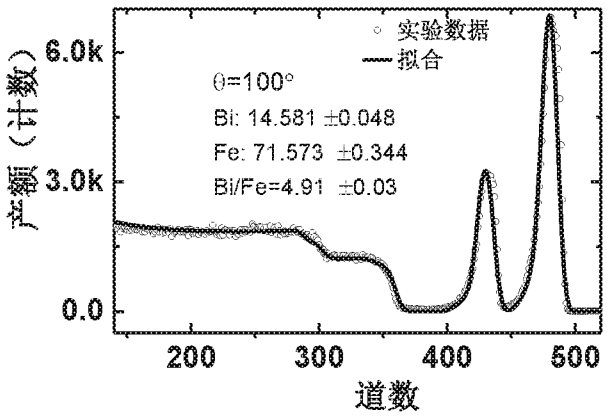

实验数据
拟合
θ=100°
Bi: 14.581 ±0.048
Fe: 71.573 ±0.344
Bi/Fe=4.91 ±0.03
产额（计数）
6.0k
3.0k
0.0
200
300
400
500
道数

图 2a

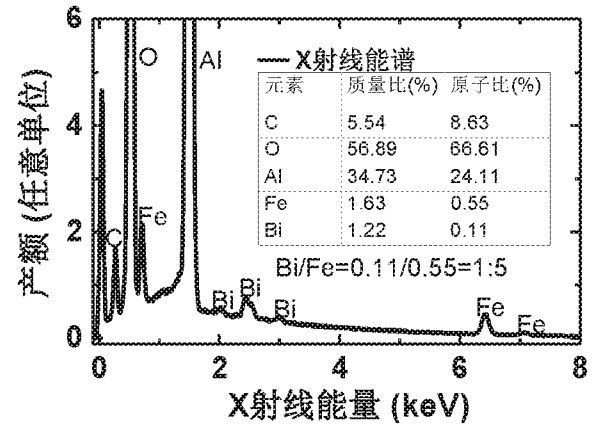

X射线能谱
元素 质量比(%) 原子比(%)
C 5.54 8.63
O 56.89 66.61
Al 34.73 24.11
Fe 1.63 0.55
Bi 1.22 0.11
Bi/Fe=0.11/0.55=1:5
产额 (任意单位)
X射线能量 (keV)

图 2b

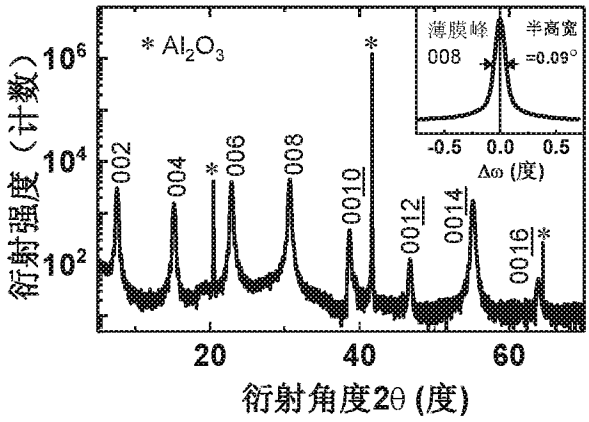

* Al_2O_3
002
004
006
008
0010
0012
0014
0016
薄膜峰
008
半高宽
=0.09°
-0.5 0.0 0.5
Δω (度)
衍射强度（计数）
10^6
10^4
10^2
20 40 60
衍射角度2θ (度)

图 3

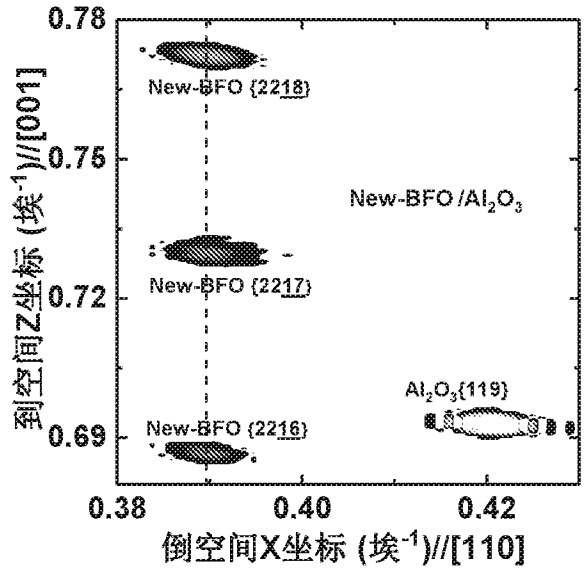

New-BFO (2218)
New-BFO (2217)
New-BFO (2216)
New-BFO /Al_2O_3
Al_2O_3(119)
0.78
0.75
0.72
0.69
到空间Z坐标 (埃$^{-1}$)//[001]
0.38 0.40 0.42
倒空间X坐标 (埃$^{-1}$)//[110]

图 4a

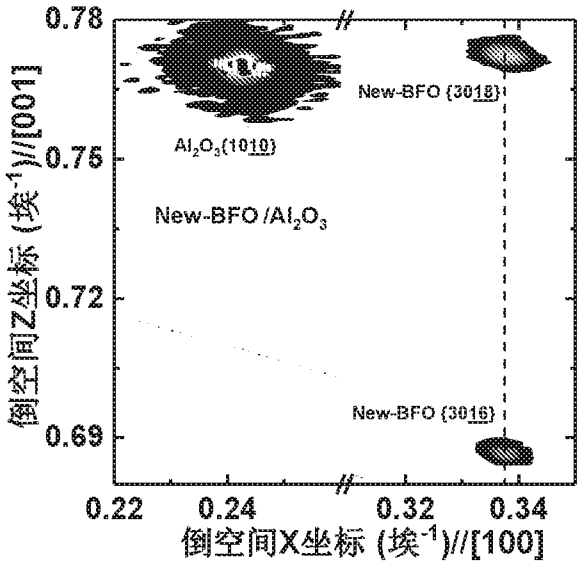

0.78
0.75
0.72
0.69
0.22
0.24
0.32
0.34
倒空间Z坐标 (埃$^{-1}$)//[001]
倒空间X坐标 (埃$^{-1}$)//[100]
New-BFO (3018)
Al_2O_3(10$\underline{1}$0)
New-BFO /Al_2O_3
New-BFO (30$\underline{1}$6)

图 4b

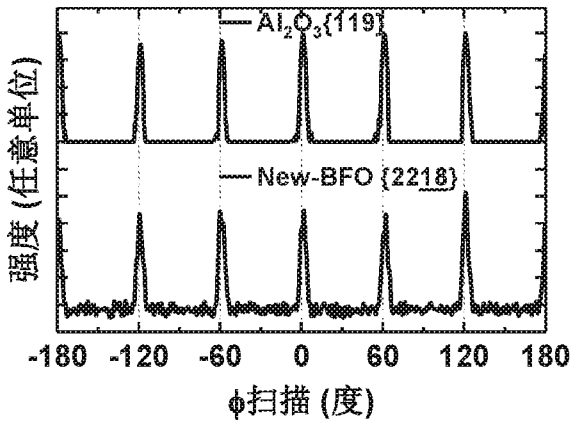

Al_2O_3(119)
New-BFO (22$\underline{1}$8)
强度 (任意单位)
-180
-120
-60
0
60
120
180
ϕ扫描 (度)

图 5a

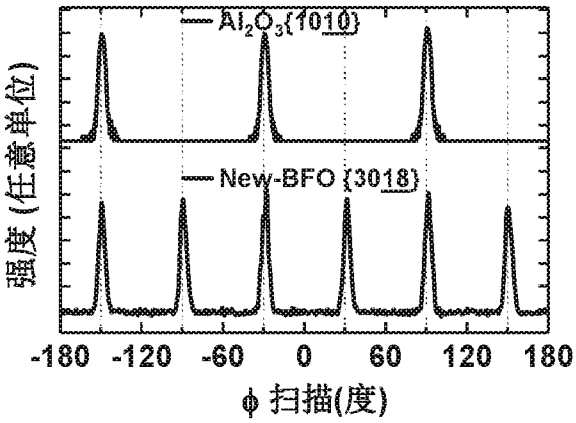

Al_2O_3(1010)
New-BFO (3018)
强度 (任意单位)
-180 -120 -60 0 60 120 180
ϕ 扫描(度)

图 5b

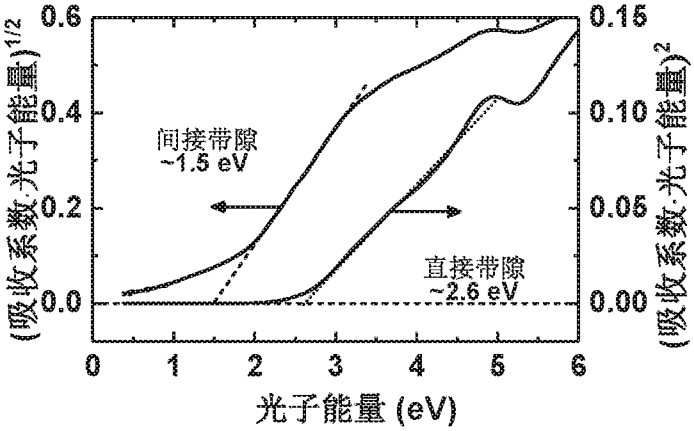

(吸收系数·光子能量)$^{1/2}$
(吸收系数·光子能量)^2
间接带隙
~1.5 eV
直接带隙
~2.6 eV
0.0 0.2 0.4 0.6
0.00 0.05 0.10 0.15
0 1 2 3 4 5 6
光子能量 (eV)

图 6a

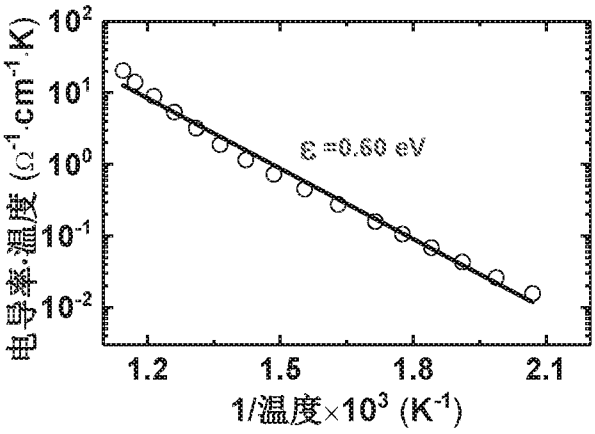

电导率·温度 (Ω^{-1}·cm^{-1}·K)
10^2
10^1
10^0
10^{-1}
10^{-2}
ε =0.60 eV
1.2
1.5
1.8
2.1
1/温度×10^3 (K^{-1})

图 6b

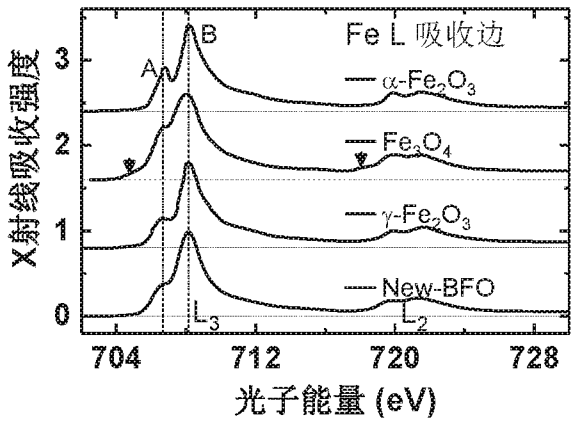

X射线吸收强度
3
2
1
0
A
B
Fe L 吸收边
α-Fe_2O_3
Fe_3O_4
γ-Fe_2O_3
New-BFO
L_3
L_2
704
712
720
728
光子能量 (eV)

图 7a

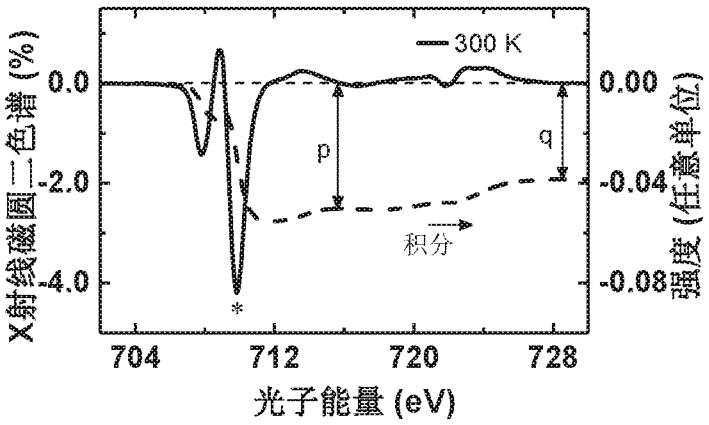

300 K
0.0
-2.0
-4.0
0.00
-0.04
-0.08
p
q
积分
*
704
712
720
728
光子能量 (eV)
X射线磁圆二色谱 (%)
强度 (任意单位)

图 7b

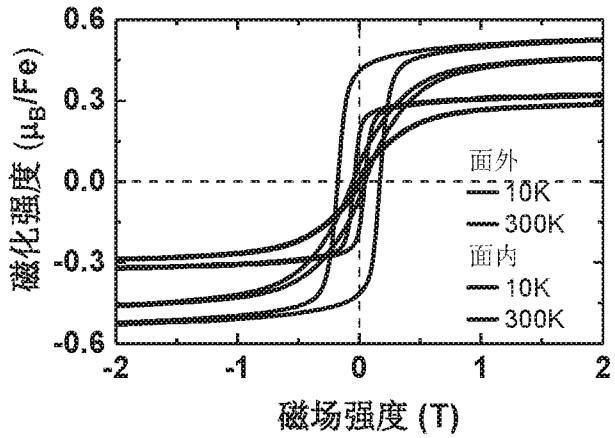

0.6
0.3
0.0
-0.3
-0.6
-2
-1
0
1
2
磁场强度 (T)
磁化强度 (μ_B/Fe)
面外
10K
300K
面内
10K
300K

图 8a

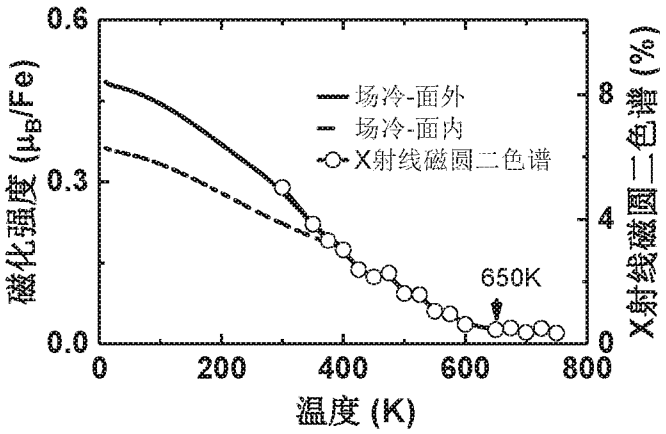

磁化强度 (μ_B/Fe)
X射线磁圆二色谱 (%)
温度 (K)
场冷-面外
场冷-面内
X射线磁圆二色谱
650K
0.6
0.3
0.0
8
4
0
0
200
400
600
800

图 8b

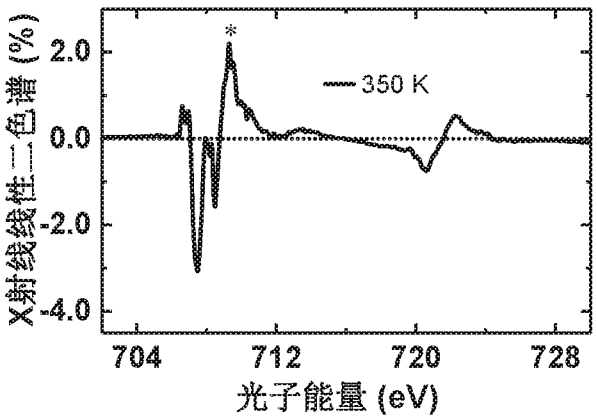

X射线线性二色谱 (%)
光子能量 (eV)
350 K
*
2.0
0.0
-2.0
-4.0
704
712
720
728

图 9a

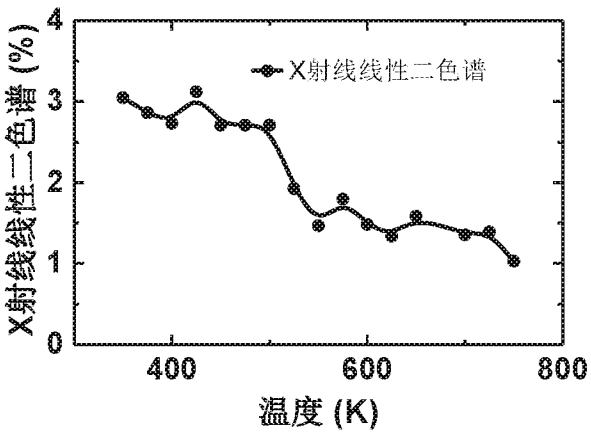

X射线线性二色谱 (%)
温度 (K)
X射线线性二色谱
4
3
2
1
0
400
600
800

图 9b

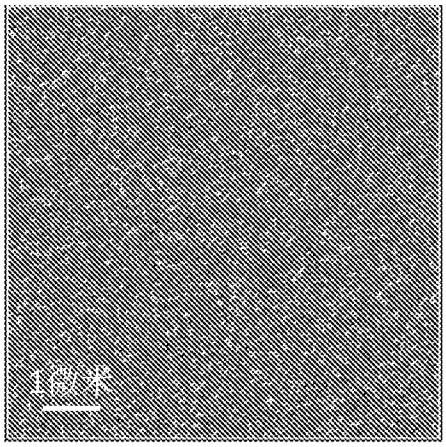


图 10a

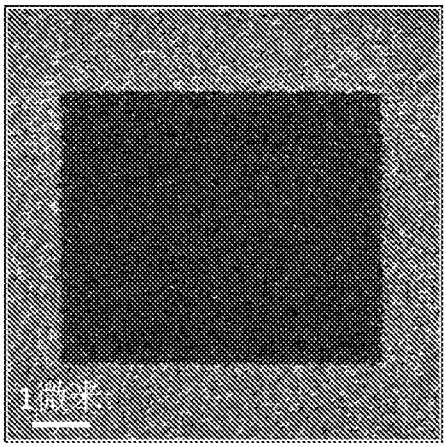


图 10b

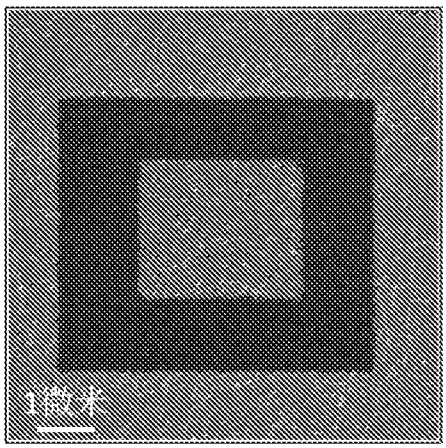


图 10c

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN2018/093186

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C01G 49/00(2006.01)i; C04B 35/42(2006.01)i; C04B 35/622(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C01G 49/-, C04B 35/-

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CNABS, CNKI, CNTXT, VEN, WEB OF SCIENCE: 铋铁氧, 铁酸铋, 多铁, 磁电耦合, 分子束, 外延, 原子束, 等离子体, 沉积, BiFexOy, BFO, Bi, Fe, O, bismuth ferrite, multiferroic, ferroelectrics, magnetoelectric coupling, MBE, molecular beam epitaxy, atomic beam, plasma, deposition

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CN 104671755 A (INSTITUTE OF PHYSICS CHINESE, ACADEMY OF SCIENCES) 03 June 2015 (2015-06-03) claims 1 and 2, and description, paragraph [0033]	1, 7-9
Y	CN 104671755 A (INSTITUTE OF PHYSICS CHINESE, ACADEMY OF SCIENCES) 03 June 2015 (2015-06-03) claims 1 and 2, and description, paragraph [0033]	2-6 and 10
Y	CN 105967673 A (WUHAN UNIVERSITY OF TECHNOLOGY) 28 September 2016 (2016-09-28) claims 1 and 2	2-6 and 10
A	CN 103160911 A (BEIJING UNIVERSITY OF TECHNOLOGY) 19 June 2013 (2013-06-19) entire document	1-10
A	CN 103121836 A (SHAANXI UNIVERSITY OF SCIENCE & TECHNOLOGY) 29 May 2013 (2013-05-29) entire document	1-10
A	JP 2005203613 A (ULVAC CORP.) 28 July 2005 (2005-07-28) entire document	1-10

☑ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☑ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
04 September 2018	**12 September 2018**

Name and mailing address of the ISA/CN	Authorized officer
State Intellectual Property Office of the P. R. China **No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao Haidian District, Beijing** **100088** **China**	
Facsimile No. **(86-10)62019451**	Telephone No.

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CN 103343315 A (NANJING UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY) 09 October 2013 (2013-10-09) entire document	1-10
A	CN 102157682 A (NANJING UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY) 17 August 2011 (2011-08-17) entire document	1-10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN2018/093186

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
CN	104671755	A	03 June 2015	CN	104671755	B	18 January 2017
CN	105967673	A	28 September 2016		None		
CN	103160911	A	19 June 2013	CN	103160911	B	26 August 2015
CN	103121836	A	29 May 2013	CN	103121836	B	28 January 2015
JP	2005203613	A	28 July 2005	JP	4471668	B2	02 June 2010
CN	103343315	A	09 October 2013	CN	103343315	B	06 July 2016
CN	102157682	A	17 August 2011	CN	102157682	B	20 August 2014

国际检索报告

国际申请号
PCT/CN2018/093186

A. 主题的分类

C01G 49/00(2006.01)i; C04B 35/42(2006.01)i; C04B 35/622(2006.01)i

按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类

B. 检索领域

检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)

C01G 49/-, C04B 35/-

包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献

在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称，和使用的检索词（如使用））

CNABS,CNKI,CNTXT,VEN,WEB OF SCIENCE:铋铁氧，铁酸铋，多铁，磁电耦合，分子束，外延，原子束，等离子体，沉积，BiFexOy,BFO,Bi,Fe,O,bismuth ferrite, multiferroic, ferroelectrics, magnetoelectric coupling, MBE, molecular beam epitaxy, atomic beam, plasma, deposition

C. 相关文件

类 型*	引用文件，必要时，指明相关段落	相关的权利要求
X	CN 104671755 A (中国科学院物理研究所) 2015年 6月 3日 (2015-06-03) 权利要求1和2，说明书第[0033]段	1，7-9
Y	CN 104671755 A (中国科学院物理研究所) 2015年 6月 3日 (2015-06-03) 权利要求1和2，说明书第[0033]段	2-6和10
Y	CN 105967673 A (武汉理工大学) 2016年 9月 28日 (2016-09-28) 权利要求1和2	2-6和10
A	CN 103160911 A (北京工业大学) 2013年 6月 19日 (2013-06-19) 全文	1-10
A	CN 103121836 A (陕西科技大学) 2013年 5月 29日 (2013-05-29) 全文	1-10
A	JP 2005203613 A (ULVAC CORP) 2005年 7月 28日 (2005-07-28) 全文	1-10
A	CN 103343315 A (南京理工大学) 2013年 10月 9日 (2013-10-09) 全文	1-10

☑ 其余文件在C栏的续页中列出。

☑ 见同族专利附件。

* 引用文件的具体类型：

"A" 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件

"E" 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利

"L" 可能对优先权要求构成怀疑的文件，或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件（如具体说明的）

"O" 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件

"P" 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件

"T" 在申请日或优先权日之后公布，与申请不相抵触，但为了理解发明之理论或原理的在后文件

"X" 特别相关的文件，单独考虑该文件，认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性

"Y" 特别相关的文件，当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时，要求保护的发明不具有创造性

"&" 同族专利的文件

国际检索实际完成的日期	国际检索报告邮寄日期
2018年 9月 4日	2018年 9月 12日
ISA/CN的名称和邮寄地址 中华人民共和国国家知识产权局(ISA/CN) 中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088 传真号 (86-10)62019451	受权官员 李应会 电话号码 86-10-62084694

表 PCT/ISA/210 (第2页) (2015年1月)

国际检索报告

国际申请号
PCT/CN2018/093186

C. 相关文件

类 型*	引用文件，必要时，指明相关段落	相关的权利要求
A	CN 102157682 A（南京理工大学）2011年 8月 17日（2011 - 08 - 17） 全文	1-10

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号
PCT/CN2018/093186

检索报告引用的专利文件			公布日（年/月/日）	同族专利			公布日（年/月/日）
CN	104671755	A	2015年 6月 3日	CN	104671755	B	2017年 1月 18日
CN	105967673	A	2016年 9月 28日		无		
CN	103160911	A	2013年 6月 19日	CN	103160911	B	2015年 8月 26日
CN	103121836	A	2013年 5月 29日	CN	103121836	B	2015年 1月 28日
JP	2005203613	A	2005年 7月 28日	JP	4471668	B2	2010年 6月 2日
CN	103343315	A	2013年 10月 9日	CN	103343315	B	2016年 7月 6日
CN	102157682	A	2011年 8月 17日	CN	102157682	B	2014年 8月 20日