

# BTO 基多铁陶瓷的制备及物理性能研究

李 胜, 宋国强, 张媛媛, 唐晓东

(华东师范大学 电子科学系, 极化材料与器件教育部重点实验室, 上海 200241)

**摘 要:** 多铁材料在新型器件领域的应用非常广泛, 其研究已成为当今材料研究领域的热点之一。钛酸钡( $\text{BaTiO}_3$ , BTO)在室温下具有较强的铁电性、高介电常数和电光特性等丰富的物理性能, 吸引了科研人员对其进行多铁化的研究。本工作通过固相烧结法制备 BTO 和  $\text{BaTi}_{0.94}(\text{TM}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})_{0.06}\text{O}_3$  ( $\text{TM} = \text{Mn}/\text{Ni}/\text{Co}$ )陶瓷, 系统研究了 B 位共掺杂对陶瓷的生长特性与电学、磁学和光学方面的影响。实验结果表明: 掺杂有效抑制了六方相的产生, 样品晶体结构由四方相向立方相转变, 不同元素离子半径的差异使得相变的程度有所不同。通过拉曼散射发现 BTO 基陶瓷四方相的特征峰变弱, 进一步证明了共掺杂导致四方相减少。介电温谱表明  $\text{BaTi}_{0.94}(\text{TM}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})_{0.06}\text{O}_3$  的居里温度( $T_C$ )也较 BTO 有大幅度降低, 同时样品的铁电性虽然也明显削弱, 但是还保持有较好的铁电性, 这些都和晶体结构的相变程度密切相关。磁性测试结果表明: 在三组共掺组分中, Ni-Nb 共掺杂具有最好的室温铁磁性, 铁磁性的形成机制可以通过 F 中心交换(F-center exchange, FCE)理论来解释。与 BTO 相比,  $\text{BaTi}_{0.94}(\text{TM}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})_{0.06}\text{O}_3$  的带隙明显减小, 这主要是因为掺杂产生杂质能级使带隙减小, 与能带理论吻合。上述结果表明: 通过 B 位共掺杂可以获得室温下铁电性与铁磁性共存的 BTO 基多铁陶瓷, 有望在多铁性功能器件中获得更广泛的应用。

**关 键 词:** 钛酸钡; 铁电性; 多铁性; 掺杂

中图分类号: TQ174 文献标志码: A

## Preparation and Physical Property of BTO-based Multiferroic Ceramics

LI Sheng, SONG Guoqiang, ZHANG Yuanyuan, TANG Xiaodong

(Key Laboratory of Polar Materials and Devices, Ministry of Education, Department of Electronic Science, East China Normal University, Shanghai 200241, China)

**Abstract:** Multiferroic material is one of hot spots in the materials research area which can be widely used in many new functional devices. Barium titanate ( $\text{BaTiO}_3$ , BTO) has attracted many interests for its multiferroic properties, such as ferroelectricity, high dielectric constant and electro-optical properties at room temperature. The  $\text{BaTi}_{0.94}(\text{TM}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})_{0.06}\text{O}_3$  ( $\text{TM}=\text{Mn}/\text{Ni}/\text{Co}$ ) ceramic samples were prepared by solid state reaction method, and their structure, electrical, magnetic, and optical properties were systematically studied. The crystal structure of all doped samples changes from tetragonal to cubic phase without any hexagonal phase depending on ionic radius. Weakening of Raman scattering peaks of BTO tetragonal phase further proves the phase transition to cubic phase caused by doping. The Curie temperature ( $T_C$ ) has a dramatic decrease with the dopant as the phase transition from tetragonal phase to cubic phase. Although the ferroelectricity is weakened, it is still existed. The magnetic measurement suggests that

收稿日期: 2021-03-29; 收到修改稿日期: 2021-04-20; 网络出版日期: 2021-07-20

基金项目: 国家自然科学基金(61674058, 61574058) National Natural Science Foundation of China (61674058, 61574058)

作者简介: 李 胜(1996-), 男, 硕士研究生. E-mail: 51181213007@stu.ecnu.edu.cn

LI Sheng (1996-), male, Master candidate. E-mail: 51181213007@stu.ecnu.edu.cn

通信作者: 张媛媛, 副教授. E-mail: yyzhang@ee.ecnu.edu.cn

ZHANG Yuanyuan, associate professor. E-mail: yyzhang@ee.ecnu.edu.cn

Ni-Nb doped sample has the strongest ferromagnetism among different dopants which can be deduced by the F-center exchange (FCE) theory. Furthermore, energy gaps of  $\text{BaTi}_{0.94}(\text{TM}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})_{0.06}\text{O}_3$  are obviously reduced compared to that of BTO, which can be reasonably explained by impurity level and band theory. These results indicate that BTO based multiferroic ceramics with ferroelectric and ferromagnetic coexisting at room temperature can be obtained by B-site co-doping, which can be expected to be widely used in multiferroic functional devices.

**Key words:**  $\text{BaTiO}_3$ ; ferroelectric; multiferroic; doping

多铁材料指材料具有两种或者两种以上的铁性有序,铁性有序包括铁电性、铁磁性和铁弹性等。多铁材料可以被广泛地应用在多态存储器、磁电探测器和传感器等领域<sup>[1-4]</sup>。近几十年来,多铁材料被认为是最具潜在应用价值的信息功能材料之一,受到了广泛关注。

$\text{ABO}_3$  型钙钛矿氧化物材料具有独特的晶体结构和丰富的物理性质,是当前多铁研究领域的热点之一。其中,  $\text{BiFeO}_3$  是目前研究较多的多铁材料,但  $\text{BiFeO}_3$  在室温下呈反铁磁性,一定程度上限制了其应用。 $\text{BaTiO}_3$  (BTO) 是  $\text{ABO}_3$  型钙钛矿结构的典型铁电材料,在室温下具有强铁电性、热释电性、光催化特性、高介电常数和高光电系数等优点<sup>[5-7]</sup>。BTO 在室温下具有良好的铁电性,却没有铁磁性<sup>[8]</sup>,这归因于铁电性和铁磁性在钙钛矿氧化物形成机制上表现出的互斥性。形成铁电性要求钙钛矿氧化物在 B 位的过渡金属离子具有空的 d 轨道<sup>[9]</sup>;而形成磁性是要求处于 B 位的过渡金属离子的 d 轨道被电子部分占据<sup>[10]</sup>。这种互斥性仅表现在单相中,可通过在材料不同单元分别引入铁电性与铁磁性,实现材料整体的多铁性。人们在 BTO 多铁性的研究上尝试了许多方法,Hiroyuki 等<sup>[11]</sup>通过理论计算预测了 Mn、Fe 等掺杂的 BTO 能够实现多铁性; Song 等<sup>[12]</sup>通过对  $\text{LiNbO}_3$  进行 Co 掺杂,实现了铁电性和铁磁性的共存,引起了人们用过渡金属离子掺入钙钛矿氧化物的方式来诱发多铁性的兴趣。不同的过渡金属元素 Fe、Ni 掺杂  $\text{ABO}_3$  钙钛矿型铁电体证明其可以实现室温铁磁性<sup>[13-14]</sup>。研究表明,少量 Fe 或 Mn 离子掺杂使 BTO 的晶体结构从四方相转为六方相, Dang 等<sup>[15]</sup>制备出  $\text{BaTi}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$  陶瓷,发现掺杂量  $x$  大于 0.01 就会产生六方相,而铁电性就会有大幅度的降低。多位研究者<sup>[16-21]</sup>在 Fe、Co、Ni 等元素对 BTO 的掺杂物理性质的研究中也发现,即使掺杂量很少,掺杂后的样品也可诱导出铁磁性,但同时铁电性减弱也较多。以上研究结果说明, BTO 可以通过掺入过渡金属离子来实现室温铁磁性和铁电性的共存。值得注意的是,掺杂虽然实现了多铁性,但样

品的铁电性也遭受到了极大的损失<sup>[12]</sup>。即使掺杂量很少也会使 BTO 的晶体结构快速从四方相完全转变为六方相,四方相是铁电相而六方相是顺电相。Das 等<sup>[22]</sup>对 BTO 采用了 Mn-Nb 共掺杂的掺杂方式,抑制了六方相的产生,使晶体结构较为缓慢地由四方相到立方相转变。过渡金属离子与 Nb 共掺杂的策略可以在诱导铁磁性的同时也在一定程度上抑制铁电性衰减。另外,  $\text{Nb}^{5+}$  的 d 轨道上的电子为空,这也会增强铁电性<sup>[9]</sup>。从过渡金属元素的单掺杂到过渡金属元素与 Nb 的共掺杂的掺杂策略调整给铁磁性的诱导和铁电性的减弱之间增加了更大的调整空间。Zheng 等<sup>[23]</sup>在 Co-Nb 对 BTO 共掺杂研究中发现,在掺杂溶度 6% 附近,可以获得较好的多铁性。本课题组在此基础上进一步对比不同过渡金属元素与 Nb 元素共掺杂在诱导多铁性的差异。

本工作通过固相烧结法分别制备 BTO 和  $\text{BaTi}_{0.94}(\text{TM}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})_{0.06}\text{O}_3$  (TM=Mn/Ni/Co) 陶瓷样品,并系统研究过渡金属元素 Mn、Ni、Co 的掺杂对 BTO 陶瓷的晶体结构、电学、磁学和光学性质的影响。

## 1 实验方法

### 1.1 样品制备

采用传统的固相烧结法制备  $\text{BaTiO}_3$  (BTO),  $\text{BaTi}_{0.94}(\text{Mn}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})_{0.06}\text{O}_3$  (BTMNO),  $\text{BaTi}_{0.94}(\text{Ni}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})_{0.06}\text{O}_3$  (BTNNO),  $\text{BaTi}_{0.94}(\text{Co}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})_{0.06}\text{O}_3$  (BTCNO) 陶瓷,简称为 BTO 系列陶瓷。实验主要原料为  $\text{BaCO}_3$  (阿拉丁试剂,  $\geq 99\%$ )、 $\text{TiO}_2$  (国药集团,  $\geq 98\%$ )、 $\text{NiO}$  (国药集团,  $\geq 98\%$ )、 $\text{Co}_2\text{O}_3$  (国药集团,  $\geq 99\%$ )、 $\text{MnO}_2$  (国药集团,  $\geq 97.5\%$ )、 $\text{Nb}_2\text{O}_5$  (国药集团,  $\geq 99.5\%$ ), 将原料按化学计量比称量。放入装有去离子水和玛瑙球的球磨罐中,用球磨机以转速 400 r/min 的速度球磨 8 h。然后把球磨后的浆料烘干,过 40 目 (425  $\mu\text{m}$ ) 筛得到细小的粉末,并用模具将粉末压成片子,放入高温炉中升温至 1230  $^\circ\text{C}$  预烧。烧

结完成后的样品需再次磨成粉末, 然后重复上面的球磨、烘干、过筛步骤, 在粉末中加入适量的聚乙烯醇(PVA), 压成片状, 放入高温电阻炉中以  $5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$  升温至  $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 在  $800\text{ }^{\circ}\text{C}$  保温 2 h, 用以去除 PVA, 然后再升温至  $1350\text{ }^{\circ}\text{C}$  高温烧结 2 h, 最后自然冷却至室温。

## 1.2 结构表征和性能测试

采用 X 射线衍射仪(荷兰 PANalytical EMPTEAN S3 型)和激光拉曼光谱仪(英国 Renishaw inVia)对陶瓷样品的晶体结构进行表征分析, X 射线入射波长  $\lambda=0.15406\text{ nm}$ , 扫描角度  $2\theta=20^{\circ}\sim 80^{\circ}$ 。采用扫描电子显微镜(日本日立公司 S-4800)观测样品表面形貌。采用阻抗分析仪(美国 Agilent 公司的 E4980A)进行介电测试, 测试频率范围是  $1\text{ kHz}\sim 1\text{ MHz}$ , 同时利用半开放的变温测试平台(美国 Quantum Design 公司综合物性测量系统 PPMS-9)并结合外置高温台, 在变温条件下测试介电性能。采用铁电分析仪(德国 aixACCT 公司 TF Analyzer 2000E)在室温下测试陶瓷样品的电滞回线。采用 SQUID (美国 Quantum Design 公司)测试磁学相关性能, 采用 VSM 模式进行磁滞回线测量, 外加磁场范围是  $-37.7\sim 37.7\text{ A/m}$ 。采用椭偏仪(美国 Perkin Elmer 公司 Lambda 950 型)测试陶瓷样品的光学带隙, 测试前需要将陶瓷样品的一面磨平抛光。

## 2 结果和讨论

### 2.1 微观结构分析

图 1 是 BTO 系列陶瓷的 X 射线衍射图谱。所有陶瓷样品的 XRD 图谱都显示出典型的钙钛矿结构特征, 从 XRD 图谱中没有观测到六方相及其他杂相, 这表明掺杂离子与  $\text{Ti}^{4+}$  有相近的离子半径,  $\text{Mn}^{3+}/\text{Ni}^{2+}/\text{Co}^{2+}$  和  $\text{Nb}^{5+}$  取代了 B 位的  $\text{Ti}^{4+}$  离子溶入到 BTO 的晶格中, 实现了替位掺杂<sup>[24]</sup>。为清晰地观测掺杂对 BTO 结构的影响, 对图 1(a)中的  $2\theta=45^{\circ}$  附近的衍射峰进行局部放大, 如图 1(b)所示。从图 1(b)中可以看到, 纯 BTO 陶瓷的 XRD 图谱在  $2\theta=45^{\circ}$  附近具有明显分离的(002)和(200)衍射双峰, 这是四方相的钙钛矿结构。随着引入掺杂离子, 陶瓷样品的晶体结构发生了改变, 与 BTO 的 XRD 图谱相比, BTMNO 的(002)和(200)衍射峰更为靠近, 有部分四方相已经开始转变为立方相。与 BTMNO 相比较, BTCNO 的(002)和(200)衍射峰进一步靠近, 这意味着其晶体结构从四方相到立方相转换的比例更高。

而 BTNNO 在  $2\theta=45^{\circ}$  处的双峰几乎合并成对称的(200)单峰, 这说明晶体结构几乎完全由四方相转变为立方相。三个陶瓷样品的差异可能是 BTO 晶格中的掺杂离子半径不同所导致的, 其中  $\text{Ti}^{4+}$  被离子半径更大的  $\text{Mn}^{3+}/\text{Ni}^{2+}/\text{Co}^{2+}$  和  $\text{Nb}^{5+}$  取代, 从而产生内应力场。应力场使平衡的 Ti-O 轨道杂化破裂, 从而引起结构相变。  $\text{Ni}^{2+}$  ( $r=0.069\text{ nm}$ ) 离子半径大于  $\text{Mn}^{3+}$  ( $r=0.065\text{ nm}$ ) 和  $\text{Co}^{2+}$  ( $r=0.065\text{ nm}$ ), 会产生更强的内应力场, 使得 BTNNO 引起相变的程度更深<sup>[25-26]</sup>。

拉曼(Raman)散射光谱可以分析样品的晶体结构和相变, 不同掺杂陶瓷样品的拉曼光谱如图 2 所示。BTO 陶瓷的拉曼光谱中, 低中频区域( $<500\text{ cm}^{-1}$ )显示有两个拉曼峰,  $269\text{ cm}^{-1}$  处峰的  $\text{A}_1(\text{TO}_2)$  振动模式和  $306\text{ cm}^{-1}$  处峰的  $\text{B}_1(\text{TO}_2)$ 、 $\text{E}(\text{TO}_2+\text{LO}_2)$  振动模式; 高频区域( $>500\text{ cm}^{-1}$ ),  $\text{A}_1(\text{TO}_3)$  和  $\text{A}_1(\text{LO}_2)$  振动模式和氧八面体有关<sup>[23,27]</sup>。BTO 陶瓷样品的拉曼峰窄而尖锐, 表明样品的晶体结晶质量较好。在  $305\text{ cm}^{-1}$  处的峰与样品的铁电性相关<sup>[28]</sup>。从图 2 可以看出,

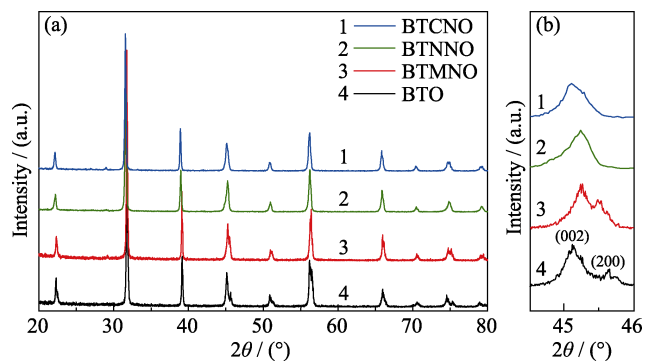


图 1 BTO 系列陶瓷的 XRD 图谱(a)和  $2\theta=45^{\circ}$  附近的局部放大图谱(b)

Fig. 1 XRD patterns (a) of BTO series ceramics and magnified patterns (b) at around  $2\theta=45^{\circ}$

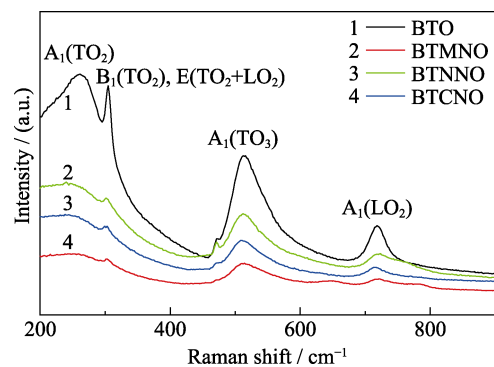


图 2 BTO 系列陶瓷的拉曼散射光谱

Fig. 2 Raman scattering spectra of BTO series ceramics

三组掺杂样品的拉曼光谱在  $305\text{ cm}^{-1}$  对应峰的峰型变得平缓并且峰强减弱, 说明具有铁电性的四方相减少而顺电相的立方相增加, 这是晶体结构从四方相到立方相转变的明显标志<sup>[29-30]</sup>。同时  $305\text{ cm}^{-1}$  处仍然保留一个微弱的峰, 表明仍有部分四方相存在, 说明 BTMNO、BTNNO 和 BTCNO 样品是四方相和立方相的共存状态, 这些也与 XRD 分析的结果一致。

## 2.2 介电性能分析

BTO 系列陶瓷的介电温谱如图 3 所示, 测试所加的小信号测试频率变化范围  $1\text{ kHz}\sim 1\text{ MHz}$ , 温度范围是  $150\sim 400\text{ K}$ , 其中 BTO 的测试温度至  $410\text{ K}$ 。测得的四组样品的介电常数变化曲线如图 3(a~d)所示。所有样品的介电常数的大小随所加电压的频率基本保持不变, 四方相到立方相转变峰的  $T_C$  也不随电压频率发生偏移, 说明这些陶瓷样品中没有弛豫现象。由介电温谱图可以得到 BTO、BTMNO、BTNNO 和 BTCNO 的居里温度  $T_C$  分别是  $403$ 、 $332$ 、 $313$  和  $329\text{ K}$ , 这意味着它们在室温下可以保持相对较好的铁电性。随着掺杂离子的引入, 铁电相到顺电相的相变温度都出现了不同程度的降低, 且离子半径越大  $T_C$  降低越多, 这与 XRD 数据表现出的晶体结构从四方相向立方相的转变一致。图 3(e)对比了样品在  $1\text{ MHz}$  下的介电损耗, 可以看出样品在介电损耗远离居里温度处均保持较低水平, 在居里温度附近增加较快, 峰值与介电常数的峰值基本保持一致。

## 2.3 铁电性能分析

图 4 是 BTO 系列陶瓷样品在频率为  $100\text{ Hz}$  施加电压下的  $P-E$  曲线, 施加的最大电场为  $25\text{ kV/cm}$ 。所有样品都显示出相对完整的电滞回线。与单一过渡金属离子掺杂相比, 共掺杂策略可以抑制铁电性的快速下降。纯 BTO 样品显示出一个较为良好的饱和电滞回线, 随着掺杂离子的引入, 样品的电滞回线趋于变细和变窄。

表 1 列出了 BTO 基陶瓷样品电滞回线中的各种物理参数, 共掺杂后, 陶瓷样品的矫顽场  $E_C$ , 剩余极化强度  $P_r$  和饱和极化强度  $P_s$  都明显降低, 表明掺杂后样品的铁电性减弱。这种现象可归因于掺杂后的晶体结构由四方相到立方相的转变。四方相是铁电相, 立方相是顺电相, 立方相中  $\text{Ti}^{4+}$  的位移受到抑制, 前者向后者的转变必然会导致宏观铁电性的减弱。同时, 共掺杂引入的  $\text{Nb}^{5+}$  离子本身具有  $4d$  轨道电子为空的电子构型。在钙钛矿结构中, 在 B 位具有  $d^0$  电子构型的离子有利于铁电相形成, 这会进一步增强样品的铁电性<sup>[9,31]</sup>。

## 2.4 磁性能分析

BTO 系列陶瓷的室温  $M-H$  曲线结果如图 5 所示。对于未掺杂的 BTO 陶瓷样品, 其  $M-H$  曲线在二四象限, 即在高磁场下磁化强度随磁场的增加而减小, 表现出 BTO 材料所具有的典型抗磁特性。随着磁性过渡金属元素 Mn/Ni/Co 与 Nb 的共掺杂, 抗磁部分被逐渐抵消。BTNNO 的  $M-H$  曲线转变为明显的 S 型曲线, 表明形成铁磁长程有序。为进一步

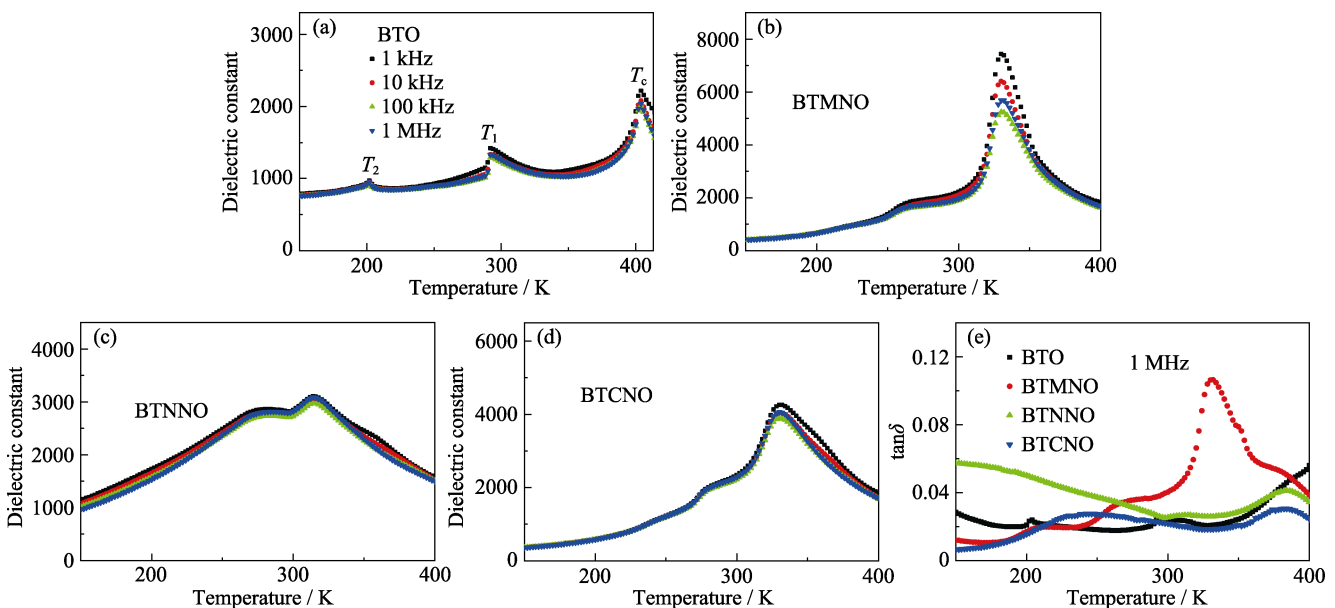


图 3 在  $1\text{ kHz}\sim 1\text{ MHz}$  频率范围 BTO 系列陶瓷的介电常数(a~d)和损耗与温度的关系(e)

Fig. 3 Temperature dependence of dielectric constant (a~d) and loss (e) of BTO series ceramics in the frequency range from  $1\text{ kHz}$  to  $1\text{ MHz}$

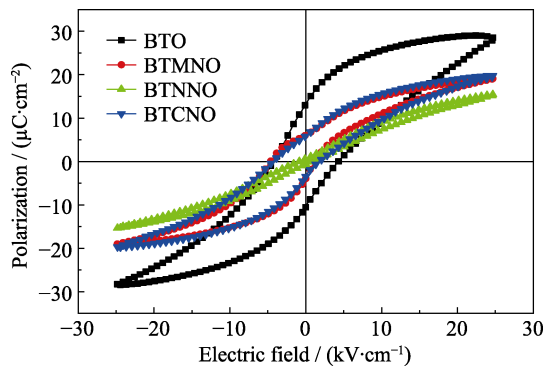


图 4 室温下施加 25 kV/cm 电场后 BTO 系列陶瓷的电滞回线  
Fig. 4  $P$ - $E$  hysteresis loops of BTO series ceramics at room temperature under an electric field of 25 kV/cm

表 1 电滞回线中各物理参数

Table 1 Physical parameters in the electric hysteresis loop

Sample	$E_C$ /(kV·cm <sup>-1</sup> )	$P_r$ /(μC·cm <sup>-2</sup> )	$P_s$ /(μC·cm <sup>-2</sup> )
BTO	4.3	13.24	28.7
BTMNO	1.22	5.85	19.1
BTNNO	0.67	0.55	15.5
BTCNO	1.85	6.02	19.9

观察样品的磁性, 去除顺磁的背底更加直观显示铁磁部分的数据, 如图 5(e)所示, BTNNO 的铁磁性最强, BTCNO 和 BTMNO 也有微弱的铁磁性。结合 XRD 分析可知, 没有其他杂相出现, 因此铁磁的形成可能和氧空位与磁性过渡金属离子相互交换有关。Coey 等<sup>[32-33]</sup>提出的 F 中心交换机制理论能够合

理地解释掺杂后铁磁性的形成机制。通过过渡金属元素和 Nb 元素的共掺杂, 在材料的晶格中不可避免地形成氧空位, 氧空位用来补偿元素替代中的电荷损失。材料中的氧空位会捕获一个自由电子, 被捕获的电子占据一个玻尔轨道与相邻的两个过渡金属离子的 d 电子轨道发生轨道重叠, 这时会形成 F 中心: TM-Vo<sup>2-</sup>-TM, Vo<sup>2-</sup>代表氧空位。F 中心和相邻的两个过渡金属离子建立交换作用。根据洪特规则, F 中心电子的自旋方向向下, 相邻 TM 电子的自旋方向向上。这个交换作用会使不同 3d 轨道上的电子自旋方向排列相同。F 中心也会通过氧空位与其他 F 中心进行交换作用, 使 F 中心磁矩方向相同, 使得一定范围内的 F 中心磁性长程有序, 从而表现出宏观上的铁磁性。

## 2.5 光学带隙分析

如图 6 所示, 可通过 Tauc 作图法估算光学带隙。BTO 系列陶瓷的光学带隙符合 Tauc 方程<sup>[34]</sup>:  $(\alpha h\nu)^2 = A(h\nu - E_g)$ , 其中  $h$  为普朗克常量,  $A$  是常数,  $\alpha$  为吸收系数,  $\nu$  为光的频率。利用  $(\alpha h\nu)^2$  对  $h\nu$  做图, 在曲线上直线部分作一条延伸线, 该延伸线与横轴的交点即为光学带隙  $E_g$ 。BTMNO、BTNNO 和 BTCNO 陶瓷的光学带隙分别为 3.67、3.57 和 3.54 eV, 较 BTO 的带隙(4.21 eV)均有明显减小。用能带理论可以合理解释掺杂引起的带隙窄化的现象。在 BTO 中, 被电子占据的最高已占轨道位于

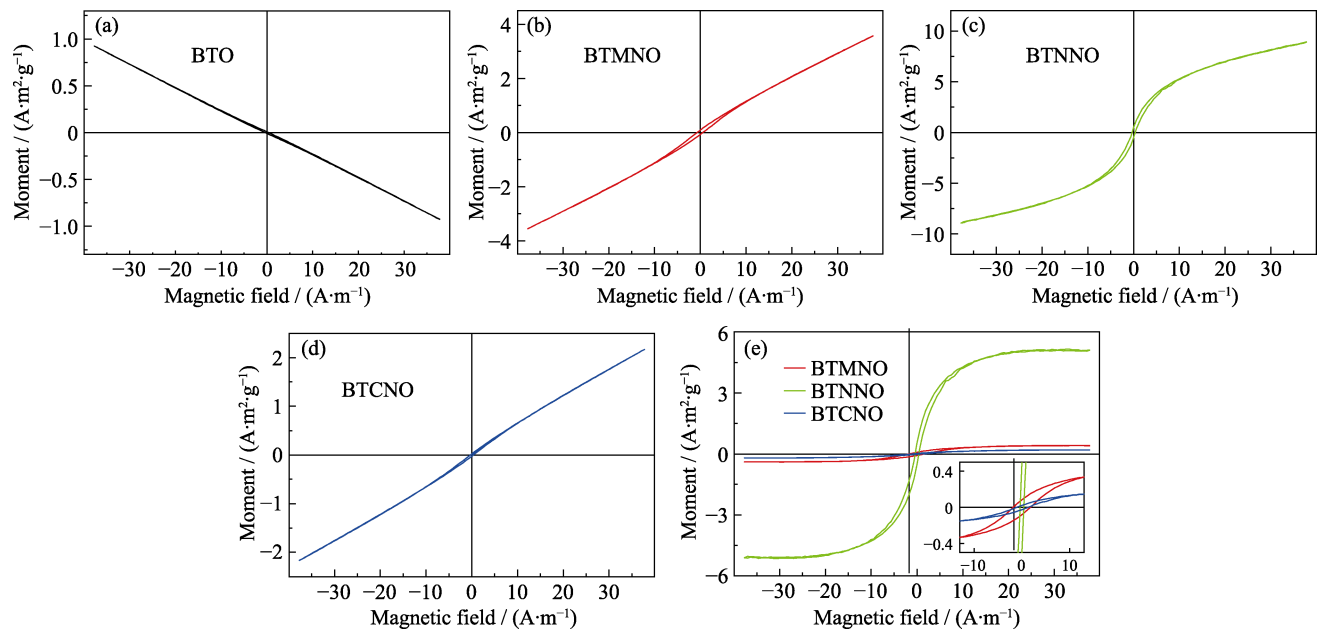


图 5 300 K 下, BTO 系列陶瓷磁化曲线(a-d)和去除顺磁部分后的磁化曲线(e)

Fig. 5 Isothermal magnetization of BTO series ceramics at 300 K (a-d) and isothermal magnetization loops after subtracting the paramagnetic contributions of samples (e)

Colourful figures are available on website

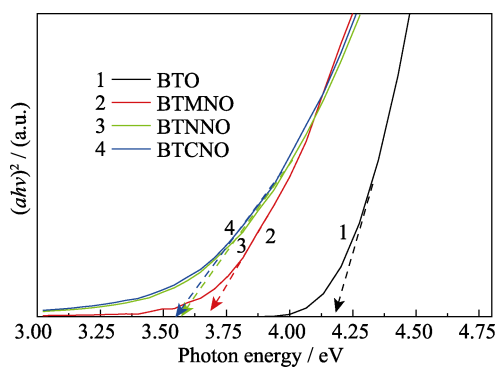


图 6 光学带隙的 $(ahv)^2-hv$ 曲线

Fig. 6 Plots of  $(ahv)^2$  vs photon energy for estimation of optical band gap energy

Colourful figures are available on website

O2p 轨道, 未被电子占据的最低空轨道位于 Ti3d 轨道, 带隙主要取决于 Ti3d 和 O2p 电子轨道的能级, 即带隙由价带顶 O2p 到导带底 Ti3d 电子直接跃迁构成<sup>[24-35]</sup>。Mn/Ni/Co 3d 态的能量低于 Nb4d 态的能量<sup>[36]</sup>, Nb4d 态对陶瓷的带隙没有影响。Mn/Ni/Co 三种元素对带隙窄化的机制是一样的, 为了叙述方便, 下面以 BTMNO 为例详细论述。Mn3d 轨道上的电子受到八面体场的静电排斥作用, Mn3d 分裂成三重简并的  $t_{2g}$  和二重简并的  $e_g$ <sup>[37]</sup>。Ti<sup>4+</sup> 具有强铁电性, Ti<sup>4+</sup> 离子偏离中心的位移导致沿 z 方向的 Mn-O 键长产生变化, 这使得  $e_g$  进一步劈裂为  $d_{x^2-y^2}$  和  $d_{z^2}$  能级,  $t_{2g}$  劈裂为  $d_{xy}$ 、 $d_{yz}$  和  $d_{zx}$  能级<sup>[23]</sup>。被电子占据的最高已占轨道位于 Mn3d<sub>z<sup>2</sup></sub>, 未被电子占据的最低空轨道位于 Mn3d<sub>x<sup>2</sup>-y<sup>2</sup></sub>。此时 Mn 的 3d 轨道落入 BTO 的禁带内, 掺杂后陶瓷样品的价带是由 3d<sub>z<sup>2</sup></sub> 到 3d<sub>x<sup>2</sup>-y<sup>2</sup></sub> 的电子直接跃迁构成, 导致带隙窄化<sup>[23]</sup>。

### 3 结论

本工作制备了 BTO 系列陶瓷, 并分析了 Mn/Ni/Co 和 Nb 共掺杂对陶瓷的晶体结构、电学、磁学以及光学性能影响。XRD 和拉曼散射分析结果说明共掺杂 BTO 基陶瓷的晶体结构均出现了从四方相向立方相的转变。Ni<sup>2+</sup> 离子半径较大, 产生的内应力场也更强, 使得 BTNNO 转变为六方相的程度更大。通过 SEM 照片可以看到掺杂 BTO 系列陶瓷都出现了晶粒减小的现象, 元素之间电负性的差异, 导致形成晶粒大小的差异。不同金属离子的共掺杂也会导致居里温度( $T_C$ )有较大的降低, 但都高于室温, 三组共掺杂陶瓷中 BTMNO 的降低幅度最小。铁电性分析表明, BTMNO 和 BTCNO 的铁电性明显优于 BTNNO, 这与 XRD 分析结果吻合, 即 BTNNO

中的立方相含量最高。磁性能测试结果表明共掺杂 BTO 基陶瓷具有室温铁磁性, 其中 BTNNO 具有较好的室温铁磁性。铁磁性的形成机制可以通过 F 中心交换(FCE)理论来解释。此外, 与 BTO 陶瓷相比, 共掺杂 BTO 基陶瓷的带隙明显减小, 掺杂后价带由 3d<sub>z<sup>2</sup></sub> 到 3d<sub>x<sup>2</sup>-y<sup>2</sup></sub> 的电子直接跃迁构成, 导致带隙窄化。

### 参考文献:

- [1] DONG S, LIU J M, CHEONG S W, *et al.* Multiferroic materials and magnetoelectric physics: symmetry, entanglement, excitation, and topology. *Advances in Physics*, 2015, **64(5/6)**: 519–626.
- [2] EERENSTEIN W, MATHUR N D, SCOTT J F. Multiferroic and magnetoelectric materials. *Nature*, 2006, **442(7104)**: 759–765.
- [3] KIMURA T, GOTO T, SHINTANI H, *et al.* Magnetic control of ferroelectric polarization. *Nature*, 2003, **426(6962)**: 55–58.
- [4] CORASANITI M, BARONE P, NUCARA A, *et al.* Electronic bands and optical conductivity of the Dzyaloshinsky-Moriya multiferroic Ba<sub>2</sub>CuGe<sub>2</sub>O<sub>7</sub>. *Physical Review B*, 2017, **96(8)**: 085115.
- [5] CHEN L, JIA Y, ZHAO J, *et al.* Strong piezoelectric-catalysis in barium titanate/carbon hybrid nanocomposites for dye wastewater decomposition. *Journal of Colloid & Interface Science*, 2021, **586**: 758–765.
- [6] XU X, WU Z, XIAO L, *et al.* Strong piezo-electro-chemical effect of piezoelectric BaTiO<sub>3</sub> nanofibers for vibration-catalysis. *Journal of Alloys and Compounds*, 2018, **762**: 915–921.
- [7] XIA Y, JIA Y, QIAN W, *et al.* Pyroelectrically induced pyro-electro-chemical catalytic activity of BaTiO<sub>3</sub> nanofibers under room-temperature cold-hot cycle excitations. *Metals*, 2017, **7(4)**: 122.
- [8] WANG K F, LIU J M, REN Z F. Multiferroicity: the coupling between magnetic and polarization orders. *Advances in Physics*, 2009, **58(4)**: 321–448.
- [9] BENEDEK N A, FENNIE C J. Why are there so few perovskite ferroelectrics? *The Journal of Physical Chemistry C*, 2013, **117(26)**: 13339–13349.
- [10] HILL N A. Why are there so few magnetic ferroelectrics? *The Journal of Physical Chemistry B*, 2000, **104(29)**: 6694–6709.
- [11] HIROYUKI N, KATAYAMA-YOSHIDA H. Theoretical prediction of magnetic properties of Ba(Ti<sub>1-x</sub>M<sub>x</sub>)O<sub>3</sub> (M=Sc,V,Cr,Mn,Fe,Co, Ni,Cu). *Japanese Journal of Applied Physics*, 2001, **40(Part 2, 12B)**: L1355–L1358.
- [12] SONG C, WANG C, LIU X, *et al.* Room temperature ferromagnetism in cobalt-doped LiNbO<sub>3</sub> single crystalline films. *Crystal Growth & Design*, 2009, **9(2)**: 1235–1239.
- [13] REN Z, XU G, WEI X, *et al.* Room-temperature ferromagnetism in Fe-doped PbTiO<sub>3</sub> nanocrystals. *Applied Physics Letters*, 2007, **91(6)**: 063106.
- [14] KUMAR M, YADAV K L. Observation of room temperature magnetoelectric coupling in a Ni substituted Pb<sub>1-x</sub>Ni<sub>x</sub>TiO<sub>3</sub> system. *Journal of Applied Physics*, 2007, **102(7)**: 076107.
- [15] DANG N V, THE-LONG P, THANH T D, *et al.* Structural phase separation and optical and magnetic properties of BaTi<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>O<sub>3</sub> multiferroics. *Journal of Applied Physics*, 2012, **111(11)**: 113913.
- [16] ZHOU L, ZHANG Y, LI S, *et al.* Fe doping effect on the structural, ferroelectric and magnetic properties of polycrystalline BaTi<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>O<sub>3</sub> ceramics. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2020, **31(17)**: 14487–14493.

- [17] RUBAVATHI P E, VENKIDU L, BABU M V G, *et al.* Structure, morphology and magnetodielectric investigations of  $\text{BaTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$  ceramics. *Journal of Materials Science-Materials in Electronics*, 2019, **30(6)**: 5706–5717.
- [18] RANI A, KOLTE J, VADLA S S, *et al.* Structural, electrical, magnetic and magnetoelectric properties of Fe doped  $\text{BaTiO}_3$  ceramics. *Ceramics International*, 2016, **42(7)**: 8010–8016.
- [19] GHEORGHIU F, CIOMAGA C E, SIMENAS M, *et al.* Preparation and functional characterization of magnetoelectric  $\text{Ba}(\text{Ti}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{O}_{3-x/2}$  ceramics. Application for a miniaturized resonator antenna. *Ceramics International*, 2018, **44(17)**: 20862–20870.
- [20] PHAN T L, THANG P D, HO T A, *et al.* Local geometric and electronic structures and origin of magnetism in Co-doped  $\text{BaTiO}_3$  multiferroics. *Journal of Applied Physics*, 2015, **117(17)**: 17D904.
- [21] PHONG P T, HUY B T, LEE Y I, *et al.* Polymorphs and dielectric properties of  $\text{BaTi}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ . *Journal of Alloys and Compounds*, 2014, **583**: 237–243.
- [22] DAS S, GHARA S, MAHADEVAN P, *et al.* Designing a lower band gap bulk ferroelectric material with a sizable polarization at room temperature. *ACS Energy Letters*, 2018, **3(5)**: 1176–1182.
- [23] ZHENG D, DENG H, SI S, *et al.* Modified structural, optical, magnetic and ferroelectric properties in  $(1-x)\text{BaTiO}_3-x\text{BaCo}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$  ceramics. *Ceramics International*, 2020, **46(5)**: 6073–6078.
- [24] N V, DUNG N T, PHONG P T, *et al.* Effect of  $\text{Fe}^{3+}$  substitution on structural, optical and magnetic properties of barium titanate ceramics. *Physica B: Condensed Matter*, 2015, **457**: 103–107.
- [25] ZHENG D, DENG H, PAN Y, *et al.* Modified multiferroic properties in narrow bandgap  $(1-x)\text{BaTiO}_3-x\text{BaNb}_{1/3}\text{Cr}_{2/3}\text{O}_{3-\delta}$  ceramics. *Ceramics International*, 2020, **46(17)**: 26823–26828.
- [26] DAS S K, MISHRA R N, ROUL B K. Magnetic and ferroelectric properties of Ni doped  $\text{BaTiO}_3$ . *Solid State Communications*, 2014, **191**: 19–24.
- [27] VENKATESWARAN U D, NAIK V M, NAIK R. High-pressure Raman studies of polycrystalline  $\text{BaTiO}_3$ . *Physical Review B*, 1998, **58(21)**: 14256–14260.
- [28] ROBINS L H, KAISER D L, ROTTER L D, *et al.* Investigation of the structure of barium titanate thin films by Raman spectroscopy. *Journal of Applied Physics*, 1994, **76(11)**: 7487–7498.
- [29] POKORNÝ J, PASHA U M, BEN L, *et al.* Use of Raman spectroscopy to determine the site occupancy of dopants in  $\text{BaTiO}_3$ . *Journal of Applied Physics*, 2011, **109(11)**: 114110.
- [30] ZAYTSEVA I V, PUGACHEV A M, OKOTRUB K A, *et al.* Residual mechanical stresses in pressure treated  $\text{BaTiO}_3$  powder. *Ceramics International*, 2019, **45(9)**: 12455–12460.
- [31] SHUAI Y, ZHOU S, BÜRGER D, *et al.* Decisive role of oxygen vacancy in ferroelectric versus ferromagnetic Mn-doped  $\text{BaTiO}_3$  thin films. *Journal of Applied Physics*, 2011, **109(8)**: 084105.
- [32] COEY J M D, VENKATESAN M, FITZGERALD C B. Donor impurity band exchange in dilute ferromagnetic oxides. *Nature Materials*, 2005, **4(2)**: 173–179.
- [33] COEY J M D, DOUVALIS A P, FITZGERALD C B, *et al.* Ferromagnetism in Fe-doped  $\text{SnO}_2$  thin films. *Applied Physics Letters*, 2004, **84(8)**: 1332–1334.
- [34] MOSTARI M S, HAQUE M J, RAHMAN ANKUR S, *et al.* Effect of mono-dopants ( $\text{Mg}^{2+}$ ) and co-dopants ( $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Zr}^{4+}$ ) on the dielectric, ferroelectric and optical properties of  $\text{BaTiO}_3$  ceramics. *Materials Research Express*, 2020, **7(6)**: 066302.
- [35] WENG B, XIAO Z, MENG W, *et al.* Bandgap engineering of barium bismuth niobate double perovskite for photoelectron-chemical water oxidation. *Advanced Energy Materials*, 2017, **7(9)**: 1602260.
- [36] YANG F, YANG L, AI C, *et al.* Tailoring bandgap of perovskite  $\text{BaTiO}_3$  by transition metals Co-doping for visible-light photoelectrical applications: a first-principles study. *Nanomaterials*, 2018, **8(7)**: 455.
- [37] YIN J, ZOU Z, YE J. A novel series of the new visible-light-driven photocatalysts  $\text{MCo}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$  ( $\text{M}=\text{Ca}$ ,  $\text{Sr}$ , and  $\text{Ba}$ ) with special electronic structures. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2003, **107(21)**: 4936–4941.