

Dy 掺杂对 $\text{Sr}_2\text{Bi}_4\text{Ti}_5\text{O}_{18}$ 铁电陶瓷性能的影响*

姜 锋 朱 骏 毛翔宇 陈小兵[†]

(扬州大学物理科学与技术学院, 扬州 225002)
(2004 年 8 月 4 日收到, 2005 年 4 月 4 日收到修改稿)

用传统固相烧结法制备了 $\text{Sr}_2\text{Bi}_{4-x}\text{Dy}_x\text{Ti}_5\text{O}_{18}$ (SBDT- x , $x = 0-0.20$) 陶瓷样品. x 射线衍射分析表明, 微量的 Dy 掺杂没有影响 $\text{Sr}_2\text{Bi}_4\text{Ti}_5\text{O}_{18}$ (SBTi) 原有的层状钙钛矿结构. 通过研究样品的介电特性, 发现 Dy 掺杂减小了材料的损耗因子, 降低了样品铁电-顺电相转变的居里温度. 铁电性能测量结果表明, 随 Dy 含量的增加, SBdT- x 系列样品的剩余极化先增大, 后减小. 当 Dy 掺杂量为 0.01 时, 剩余极化达到最大值, 约为 $20.1 \mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$. 掺杂引起剩余极化的变化, 与材料中缺陷浓度、内应力以及晶格畸变程度等因素有关, 是多种作用机理相互竞争的结果. $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^+$ 层通常被看作是绝缘层和空间电荷库, 对材料的铁电性能起关键作用. 掺杂离子进入 $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^+$ 层会导致铁电性能变差.

关键词: $\text{Sr}_2\text{Bi}_4\text{Ti}_5\text{O}_{18}$ 陶瓷, Dy 掺杂, 铁电性能, 居里温度

PACC: 7780, 7700, 7780B

1. 引 言

铁电存储器 (FeRAM) 以其非易失性、开关速度快等优点引起人们极大的兴趣. 基于存储器应用的铁电材料, 必须满足以下几方面的要求, 即具有大的剩余极化, 低的矫顽场, 良好的抗疲劳特性和热稳定性^[1,2]. 典型的简单钙钛矿型铁电材料 $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ (PZT) 具有较大的剩余极化 ($2P_r = 20-70 \mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$), 但是存在着 Pt 电极上耐疲劳性能差和矫顽场较大等缺点, 限制了它在集成器件上的应用^[3]. Bi 系层状钙钛矿结构铁电材料 (BLSFs), 因其具有良好的抗疲劳性能, 从而成为近年来铁电存储器材料研究领域的热点. 这类材料的通式为 $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^+(\text{A}_{m-1}\text{B}_m\text{O}_{3m+1})^-$, 它的结构由二维伸展的铋氧层 $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^+$ 和类钙钛矿层 $(\text{A}_{m-1}\text{B}_m\text{O}_{3m+1})^-$ 沿 c 轴方向交替排列而成, 其中 A 位为 $+1, +2$ 或 $+3$ 价离子, B 位为 $+4, +5$ 或 $+6$ 价离子, m 是类钙钛矿层中 BO_6 八面体的个数 ($m = 1, 2, 3, 4, 5$)^[4,5]. $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ (SBT) 就是一种层状钙钛矿型材

料 ($m = 2$), 它具有优异的抗疲劳性能, 低的矫顽场, 但是剩余极化较小 ($2P_r = 4-16 \mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$), 而且制备温度较高 ($\geq 700^\circ\text{C}$), 与现有的半导体工艺不兼容^[6].

由于目前的各种铁电材料均存在某些方面的不足, 通过各种手段提高其综合性能, 成为铁电材料实现大规模应用必须解决的关键问题. 一般可使用的方法有 A 位掺杂, B 位掺杂, 形成固溶体, 生成共生结构以及取向控制等^[7]. 已有事实表明, 在 Bi 系层状钙钛矿型铁电材料中, 用更稳定、金属性更强的阳离子取代类钙钛矿层中 A 位上易挥发的 Bi^{3+} 离子, 是一种改善材料综合铁电性能的有效途径^[8]. $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ (BIT) 是一种 $m = 3$ 的层状钙钛矿材料, 尽管具有很大的自发极化, 但是由于缺陷的存在, BIT 薄膜材料的剩余极化很小, 而且 Pt 电极上极化翻转 10^7 次数后出现了严重的疲劳现象^[9]. Park 等人用 La^{3+} 离子对 BIT 进行 A 位掺杂, 利用 PLD 方法制备出 $\text{Bi}_{3.25}\text{La}_{0.75}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ (BLT) 薄膜, 铁电性能研究结果表明, 剩余极化获得提高 ($2P_r = 24 \mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$), 极化翻转 10^{11} 次后未出现明显疲劳^[11].

* 国家自然科学基金 (批准号: 10274066) 资助的课题.

[†]E-mail: xbchen@yzu.edu.cn

目前,还有文献报道,用其他镧系元素 Pr, Sm, Nd, Dy 等 A 位掺杂 BIT, 均使铁电性能得到了不同程度的提高^[8,10]. Zhu 等用 La 对 $m=4$ 的层状钙钛矿材料 $\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ 进行掺杂研究发现,当掺杂量为 0.25 时,显著提高了剩余极化 $2P_r$, 并降低了矫顽场 E_c ^[11].

$\text{Sr}_2\text{Bi}_4\text{Ti}_5\text{O}_{18}$ (SBTi) 是另一种典型的层状钙钛矿型铁电材料 ($m=5$). 有文献报道, SBTi 薄膜在 Pt 电极上具有天然的无疲劳特性,但由于存在其他诸多不足如剩余极化较小 ($2P_r=10 \mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$), 居里温度较低等,使其在应用中受到了很大的限制^[12]. SBTi 与 BIT 结构相似,用镧系元素掺杂 SBTi, 可能也是改善其性能的有效办法. 本文报道了 Dy 掺杂 SBTi 陶瓷材料的介电和铁电性能,并探讨了 A 位掺杂对 SBTi 性能的影响机理. 研究发现,适量的 Dy 掺杂使 SBTi 的剩余极化获得了一定的提高.

2. 实验方法

用传统固相烧结法制备了 $\text{Sr}_2\text{Bi}_{4-x}\text{Dy}_x\text{Ti}_5\text{O}_{18}$ (SBDT- x , $x=0.00, 0.003, 0.01, 0.05, 0.15, 0.20$) 陶瓷样品. 所用原料为纯度超过 99% 的分析纯 SrCO_3 , Bi_2O_3 , Dy_2O_3 和光谱纯 TiO_2 . 由于 Bi_2O_3 熔点较低,因而在配料时加入 5% 过量的 Bi_2O_3 , 以补偿烧结过程中部分 Bi 元素的挥发,提高陶瓷样品的致密度. 将配好的原料放入尼龙球磨罐中,并加入适量的无水乙醇作分散剂,连续球磨 24h. 然后将原料压入坩埚,在 870°C 下预合成 8h. 取出预合成粉料,在研钵中磨细后压成直径 12 mm, 厚度约 1.0 mm 的圆片,在 1190°C 下烧结 6h,最后在空气中自然冷却,得到呈淡黄色、半透明、成瓷良好的样品.

用 x 射线衍射仪 (M03XHF₂₂ 型, Cu 靶, $\lambda=0.154056 \text{ nm}$, 管压 40 kV, 管流 40 mA) 对烧结后的陶瓷样品进行微观结构分析. 将样品分别磨至约 0.6 mm 和 0.2 mm 厚,抛光后涂上氧化银浆, 500°C 下保温 4h 还原制成银电极,供介电和铁电性能测量. 用低频阻抗分析仪 (HP4192A) 测量了样品的变温介电特性,确定样品的居里温度 T_c . 用铁电性能测试仪 (Precision LC 型, Radiant Technologies, Inc 产品) 测量了室温下样品的电滞回线.

3. 结果与讨论

图 1 为 SBDT- x 陶瓷样品的 x 射线衍射谱. 从图中可以看出,所有样品已形成单一的层状钙钛矿结构,且均为随机取向. 不同掺杂量样品的衍射谱具有很好的一致性,表明 Dy 掺杂没有改变 SBTi 原有的晶体结构,这是由于 Dy^{3+} 离子和 Bi^{3+} 离子的化合价相同,且离子半径较为接近 ($\text{Dy}^{3+}:0.1052 \text{ nm}$, $\text{Bi}^{3+}:0.1170 \text{ nm}$). 随着 Dy 含量的增大, (109), (110), (112) 等衍射峰向大角度方向有微小移动,这可能是因为 Dy^{3+} 离子半径略小于 Bi^{3+} 离子,从而导致晶格常数略有减小.

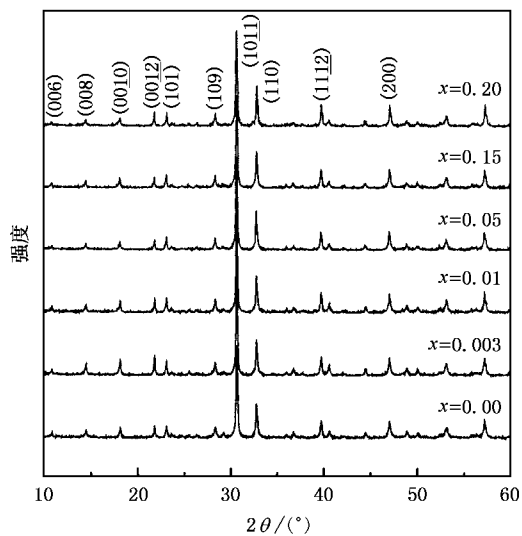


图 1 SBDT- x 样品的 x 射线衍射谱

图 2 反映了 500 kHz 测量频率下, SBDT- x 陶瓷样品的介电常数 ϵ 随温度的变化关系. 可以发现, SBDT-0.003 和 SBDT-0.01 样品的最大介电常数 ϵ_m 值均高于 SBTi 本身,但随 Dy 掺杂量的进一步增加, ϵ_m 值呈下降趋势. 在掺杂量较大时,介电峰出现宽化现象. 介电峰的宽化可能是由于掺杂量较大时掺杂离子会进入 $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^+$ 层,引起 $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^+$ 层中阳离子无序,从而导致了弥散相变^[13]. 介电峰处对应的温度为铁电-顺电相转变的居里温度 T_c . 我们测得 SBTi 的 T_c 约为 286.7°C ,与文献报道的结果一致^[14]. 掺 Dy 以后导致 T_c 逐步降低. 材料的铁电性能与晶格畸变有密切的关系,晶格畸变越大,会导致更大的自发极化 P_s 和更高的 T_c ^[15]. 因此, Dy 掺杂致使材料的晶格畸变变小. 这可能是因为

Bi^{3+} 离子最外层存在着未共用的 6s 电子, 而属于镧系元素的 Dy^{3+} 离子最外层没有未共用电子, 与周围 O^{2-} 离子的 2p 电子杂化能力降低^[16], 所以 A 位原子与周围氧原子的共价作用减弱, 从而使晶格畸变变小. 用多种镧系元素对 BIT , $\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ 等层状钙钛矿材料进行 A 位掺杂, 都发现 T_c 随掺杂量的增加而单调降低^[11], 这表明镧系元素掺杂会导致材料的晶格畸变减小. 图 3 为居里温度 T_c 随掺杂量 x 的变化关系. 我们注意到, 当 $x > 0.05$ 时, T_c 随掺杂降低的速度变快. 这可能与掺杂量较大时掺杂离子进入 $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^+$ 层而导致晶格畸变程度迅速下降有关^[17].

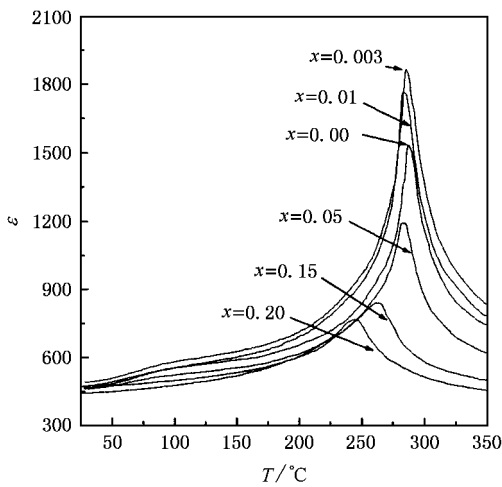


图 2 SBDT- x 样品介电常数 ϵ 与温度 T 的关系

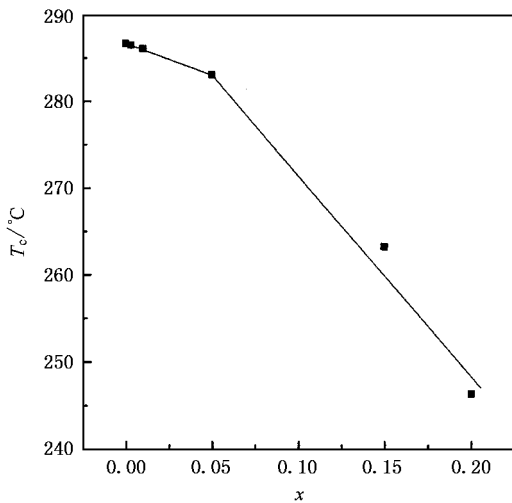


图 3 SBDT- x 样品的居里温度 T_c 与 Dy 掺杂量 x 的关系

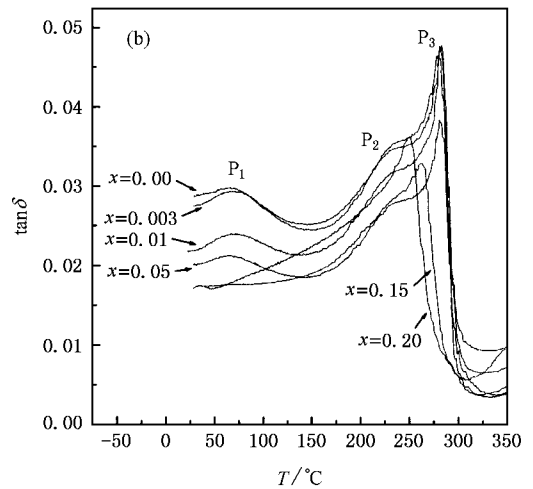
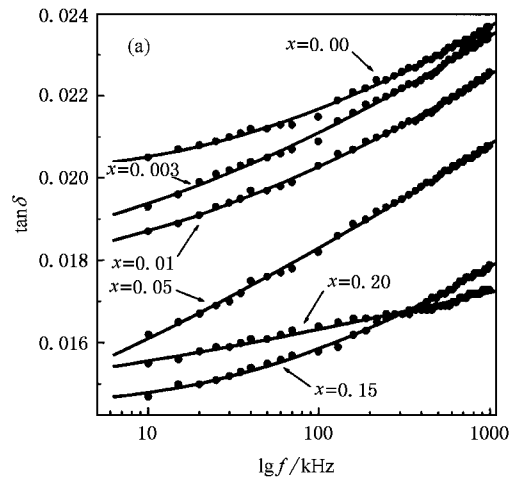


图 4 (a) 常温下 SBDT- x 样品的介电损耗因子 $\tan\delta$ 随频率变化的关系 (b) SBDT- x 样品的介电损耗因子 $\tan\delta$ 随温度变化的关系

$\tan\delta$ 随频率变化的特性. 测量频率的变化范围是 10 kHz—1 MHz. 对于同一个样品, 其 $\tan\delta$ 随频率的增加而增大. 对于不同的掺杂量, 样品的 $\tan\delta$ 随 Dy 含量的增加呈现出减小趋势. 在 100 kHz 频率下, SBDT-0.01 的 $\tan\delta$ 低于 SBTi 约为 0.02. 介电损耗因子的减小表明, Dy 掺杂在一定程度上抑制了缺陷的产生. 图 4(b) 为样品的介电损耗因子 $\tan\delta$ 随温度的变化关系曲线. 所有样品的损耗曲线在 70°C、230°C 和 280°C 附近都存在损耗峰, 分别标记为 P_1 , P_2 和 P_3 峰. 通过研究不同气氛下烧结的样品, 发现氧气氛下样品的 P_1 和 P_2 峰略有降低, 而在氮气氛下烧结 P_1 和 P_2 峰明显变高. 因此, P_1 和 P_2 峰可能与样品中存在的氧空位有关. P_3 峰的峰温略低于居里温度, 这个峰与样品中畴界的黏滞运动有

图 4(a) 反映了常温下样品的介电损耗因子

关^[18]. 在 SBDT 样品中, 当 $0 \leq x \leq 0.15$ 时, P_1 , P_2 和 P_3 峰均随掺杂量的增加而降低. 这表明, Dy 掺杂可以降低氧空位的浓度, 减弱畴界运动的粘滞效应, 增强畴界的动性. 然而, SBDT-0.20 的 P_2 和 P_3 峰却有所升高, 其原因目前还不清楚, 有待进一步研究.

图 5 是 SBDT- x 样品在外加电场为 $120 \text{ kV} \cdot \text{cm}^{-1}$ 时的电滞回线. 图 6 反映了剩余极化 $2P_r$ 和矫顽场 E_c 随 Dy 含量 x 的变化关系. 可以发现, 随掺杂量的增加, $2P_r$ 先增大, 后减小, 在 $x = 0.01$ 时, $2P_r$ 达到最大. E_c 在 x 从 0.003 到 0.20 掺杂过程中没有明显的改变. SBTi 陶瓷的 $2P_r$ 和 E_c 分别是 $16.9 \mu\text{C} \cdot \text{cm}^{-2}$ 和 $42.4 \text{ kV} \cdot \text{cm}^{-1}$. 在掺杂样品系列中, SBDT-0.01 的 $2P_r$ 最大, 约为 $20.1 \mu\text{C} \cdot \text{cm}^{-2}$, 它的 E_c 约为 $44.2 \text{ kV} \cdot \text{cm}^{-1}$. 可见, 适量的 Dy 掺杂使 SBTi 的铁电性能得到了提高.

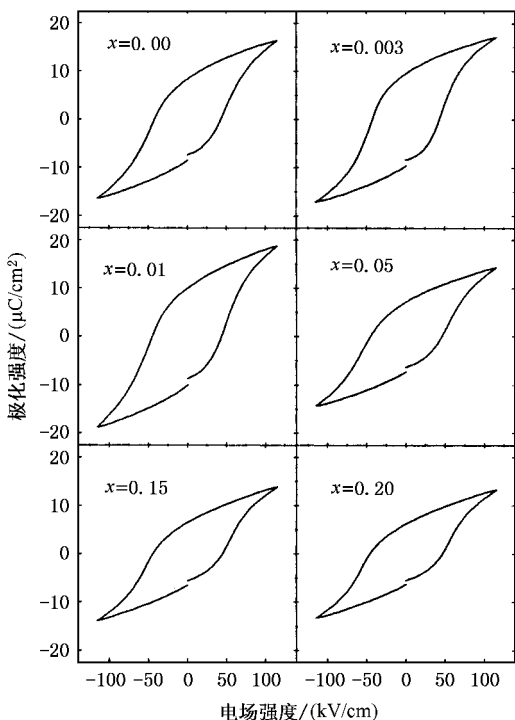


图 5 SBDT- x 样品的电滞回线

Dy 掺杂对铁电性能的影响, 与材料中缺陷的浓度、内应力的变化和晶格畸变的程度等诸多因素有关. 由于 Bi 易挥发, 在样品制备过程中不可避免地会产生氧空位等缺陷. 在 BLSFs 中, 氧空位具有空间电荷的作用, 会对铁电畴的翻转产生钉扎效应. 氧空位浓度越大, 钉扎效应越强, 材料中可翻转的铁电畴的数目减少, 从而导致 $2P_r$ 下降. 现在

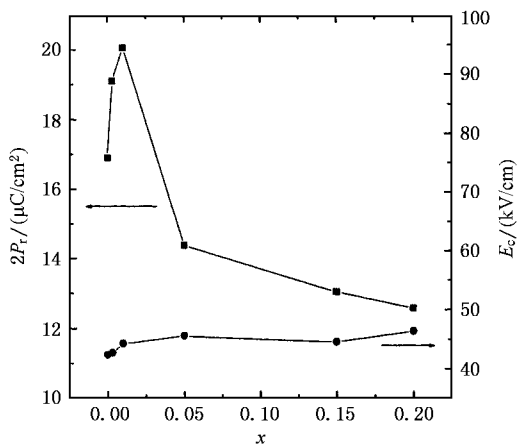


图 6 SBDT- x 样品的 $2P_r$ 和 E_c 与 Dy 掺杂量 x 的关系

用更稳定的 Dy^{3+} 取代 Bi^{3+} , 可以降低材料中缺陷的浓度, 从而减轻畴钉扎效应, 使更多的畴参与极化翻转, 提高 $2P_r$ 值. Lee 等用 La 掺杂 BIT 制备了 $\text{Bi}_{4-x}\text{La}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ (BLT- x) 薄膜, 研究了掺杂后材料中内应力的变化情况, 发现在 La 含量不超过 0.75 时, 样品中的内应力显著减小. 内应力的减小有助于畴壁活动性的增强, 同样可使 $2P_r$ 提高^[19]. SBTi 与 BIT 微观结构相似, 都是层状钙钛矿结构, 同属镧系元素的 Dy 掺杂 SBTi, 也可能会减小 SBTi 中的内应力, 使材料的 $2P_r$ 得到提高. 然而在 SBDT- x 样品中, 当 $x > 0.01$ 时, $2P_r$ 值又开始下降. 在 Dy 含量超过 0.05 时, $2P_r$ 已明显小于未经掺杂的 SBTi. 这与 Dy 掺杂引起材料的晶格畸变减小有关. 大量实验结果表明, 晶格畸变越小, 材料的自发极化 P_s 越小, 因而 $2P_r$ 也越小. 由此可见, SBDT- x 样品 $2P_r$ 先增大, 后减小的变化规律, 是材料中缺陷浓度、内应力以及晶格畸变程度等多种作用机理相互竞争的结果.

在 BLSFs 中, $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^+$ 层通常被看作是绝缘层和空间电荷库, 对材料的铁电性能起关键作用^[17]. 研究表明, c 轴方向电阻率是 a, b 轴方向的 2—3 倍 ($\text{Bi}_2\text{O}_2)^+$ 有绝缘层的作用^[20]. 晶体中的缺陷, 尤其是氧空位, 可以很容易地在晶体中自由移动, 当它们移动聚集到畴壁处便可实现对畴的钉扎. 而 $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^+$ 层的空间电荷补给作用可以在很大程度上阻止氧空位在畴壁处的聚集, 从而降低了钉扎效应. 如果部分掺杂离子进入 $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^+$ 层, 将破坏 $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^+$ 层原有的绝缘层和空间电荷库作用, 这意味着将削弱 $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^+$ 层对氧空位聚集钉扎的抑制

作用. 这样, 氧空位容易自由移动, 畴钉扎加剧, 并有可能导致漏电流增大, 从而使其铁电性能变差. Raman 散射结果表明, 当掺杂量较大时, 掺杂离子不仅进入类钙钛矿层, 而且还会进入 $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^+$ 层^[17]. Osada 等用 Raman 散射法研究了 $\text{Bi}_{4-x}\text{La}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 铁电材料中阳离子的分布情况及其结构的不稳定性^[17]. 通过分析两种 Bi^{3+} 离子振动模频移随掺杂量的变化, 他们发现, La 掺杂量较小时, La 掺杂对 $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^+$ 层的影响较弱, 掺杂进体系的 La^{3+} 离子主要替代钙钛矿层中 A 位 Bi^{3+} 离子. 但是当 La 含量超过 0.75 时, 类钙钛矿层对掺杂 La^{3+} 离子的接受能力趋于饱和, 已有 La^{3+} 离子开始取代 $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^+$ 层中的 Bi^{3+} , 从而破坏了 $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^+$ 层空间电荷库的作用. 我们曾用 Raman 光谱研究了 La 掺杂对 $\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ 和 $\text{Sr}_2\text{Bi}_4\text{Ti}_5\text{O}_{18}$ 结构的影响, 发现当 $\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ 和 $\text{Sr}_2\text{Bi}_4\text{Ti}_5\text{O}_{18}$ 中 La 掺杂量分别为 0.10 和 0.05 时, La^{3+} 离子开始取代 $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^+$ 层中的 Bi^{3+} 离子. 因此, 掺杂离子进入 $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^+$ 层是导致较大掺杂量时铁电性能明显下降的又一因素.

Noguchi 等用 Ba 取代 SBT 中的 Sr , 发现部分 Ba^{2+} 进入 $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^+$ 层而导致致密相变. 他们认为, Ba^{2+} 离子半径明显大于 Sr^{2+} 离子, 取代以后使类钙钛矿层的晶体尺寸变大, 因而, Ba^{2+} 离子会进入 $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^+$ 层取代 Bi^{2+} 离子, 以减小 $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^+$ 层与类钙钛矿层之间的晶格失配程度^[21]. 因此, 我们认为, 用镧系元素掺杂其他 Bi 系层状钙钛矿材料时, 掺杂离子进入 $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^+$ 层也可能与离子半径的影响有关. 掺杂开始时, 掺杂离子优先进入类钙钛矿层. 随着掺杂量的不断增大, 掺杂离子在类钙钛矿层中的相对含量越来越大. 由于 La , Dy 等镧系元素的离子半径要小于 Bi^{3+} 离子的半径, 类钙钛矿层和 $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^+$ 层之间的晶格失配程度将伴随着掺杂不断变大. 当掺杂量升高到一定值时, 这种晶格失配将达到维持层状钙钛矿结构所容许的最大程度. 继续增大掺杂量时, 掺杂离子就会进入 $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^+$ 层以阻止晶格失配程度的进一步加剧. 当更多的掺杂

离子进入 $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^+$ 层后, 这种晶格失配的程度又会逐步减小. 中子衍射研究发现, 在 SBT 中类钙钛矿层和 $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^+$ 层之间的晶格失配是材料铁电极化的重要来源, 这种晶格失配越大, 所产生的剩余极化越大^[21]. 因而, SBDT 样品的 $2P_r$ 先增大, 后减小的变化规律与晶格失配程度的变化也有一定的关系.

在 $\text{Bi}_{4-x}\text{La}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 中, $2P_r$ 达到最大值时的 La 含量为 0.75^[19], 远远大于 Dy 掺杂 SBTi 的 0.01. Zhu 等研究了 $\text{SrBi}_{4-x}\text{La}_x\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ 陶瓷材料的 $2P_r$ 与掺杂量的关系, 结果显示, 当 La 含量为 0.25 时 $2P_r$ 达到最大值^[11]. 在 $\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ 和 $\text{Sr}_2\text{Bi}_4\text{Ti}_5\text{O}_{18}$ 的类钙钛矿层中分别有一个和两个 Sr^{2+} 离子. Sr^{2+} 离子具有更强的金属性, 起到类似于掺杂镧系元素离子的作用, 因而可能会降低类钙钛矿层对掺杂离子的接受能力. 所以, Sr 的相对含量越高, 在更小的掺杂量时 La^{3+} , Dy^{3+} 等掺杂离子就会进入 $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^+$ 层, 那么使 $2P_r$ 达到最大值的掺杂量也随 Sr^{2+} 离子数目的增加而减少.

4. 结 论

Dy 掺杂没有改变 SBTi 原有的晶体结构. 随掺杂量的增加, 样品的 T_c 单调降低, $\tan\delta$ 减小. SBDT-0.01 的 $\tan\delta$ 为 0.02, 低于 SBTi 值; T_c 为 286.1°C, 基本保持了 SBTi 原有的热稳定性. Dy 掺杂使 SBDT- x 的 $2P_r$ 先增大, 后减小, 当 Dy 含量为 0.01 时, $2P_r$ 最大, 为 20.1 $\mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$. 这种变化规律, 是材料中缺陷浓度、内应力以及晶格畸变程度等多种作用机理相互竞争的结果. $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^+$ 层通常被看作是绝缘层和空间电荷库, 对材料的铁电性能起关键作用. 掺杂离子进入 $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^+$ 层会导致铁电性能变差. SBDT-0.01 的 E_c 为 44.2 $\text{kV}\cdot\text{cm}^{-1}$. 可见, 适量的 Dy 掺杂使 SBTi 的铁电性能得到了提高. SBDT-0.01 具有较大的 $2P_r$, 较低的 E_c , 可能成为一种新型的用于 FeRAM 的候选材料.

- [1] Park B H , Kang B S , Bu S D , Noh T W , Lee J and Jo W 1999 *Nature* **401** 683
- [2] Zhao M L , Wang C L , Zhong W L , Zhang P L and Wang J F 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 420 (in Chinese) [赵明磊、王春雷、钟维烈、张沛霖、王矜奉 2002 物理学报 **51** 420]
- [3] Keijser M and Dormans G J M 1996 *MRS Bull.* **21** 37
- [4] Watanabe H , Mihara T , Yoshimori H and Carols A. Paz de Araujo 1995 *Jpn. J. Appl. Phys.* **34** 5240
- [5] Zhu J , Lu W P , Liu Q C , Mao X Y , Hui R and Chen X B 2003 *Acta Phys. Sin.* **52** 2627 (in Chinese) [朱 骏、卢网平、刘秋朝、毛翔宇、惠 荣、陈小兵 2003 物理学报 **52** 2627]
- [6] Taylor D J , Jones R E , Zurcher P *et al.* 1996 *Appl Phys Lett.* **68** 2300
- [7] Zhu J S , Su D , Lu X M , Qin H X , Wang Y N *et al* 2002 *J. Appl. Phys.* **92** 5420
- [8] Chon U , Kim K B , Jang H M and Yi G C 2001 *Appl. Phys. Lett.* **79** 3137
- [9] Watanabe T , Saiki A , Saito K and Funakubo H 2001 *J. Appl. Phys.* **89** 3934
- [10] Chon U , Jang H M , Kim M G and Chang C H 2002 *Phys. Rev. Lett.* **89** 087601
- [11] Zhu J , Lu W P , Liu Q C , Mao X Y , Hui R and Chen X B 2003 *Acta Phys. Sin.* **52** 1524 (in Chinese) [朱 骏、卢网平、刘秋朝、毛翔宇、惠 荣、陈小兵 2003 物理学报 **52** 1524]
- [12] Zhang S T , Xiao C S , Fang A A , Yang B , Sun B , Chen Y F and Liu Z G 2000 *Appl. Phys. Lett.* **76** 3112
- [13] Hui R , Zhu J , Lu W P , Mao X Y , Qiang F and Chen X B 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 276 (in Chinese) [惠 荣、朱 骏、卢网平、毛翔宇、羌 锋、陈小兵 2004 物理学报 **53** 276]
- [14] Srinivas K and James A R 1999 *J. Appl. Phys.* **86** 3885
- [15] Shimakawa Y , Kubo Y , Tauchi Y , Asano H , Kamiyama T , Izumi F and Hiroi Z 2001 *Appl. Phys. Lett.* **79** 2791
- [16] Cohen R E 1992 *Nature* **358** 136
- [17] Osada M , Tada M *et al* 2001 *Jpn. J. Appl. Phys.* **40** 5572
- [18] Lu W P , Mao X Y and Chen X B 2004 *J. Appl. Phys.* **95** 1973
- [19] Lee J K , Kim C H , Suh H S and Hong K S 2002 *Appl Phys Lett.* **80** 3593
- [20] Noguchi Y , Miwa I , Goshima Y *et al* 2000 *Jpn. J. Appl. Phys.* **39** L1259
- [21] Noguchi Y , Shimizu H , Miyayama M , Oikawa K and Kamiyama T 2001 *Jpn. J. Appl. Phys.* **40** 5812

Effect of Dy-doping on the properties of $\text{Sr}_2\text{Bi}_4\text{Ti}_5\text{O}_{18}$ ferroelectric ceramics *

Qiang Feng Zhu Jun Mao Xiang-Yu Chen Xiao-Bing[†]

(College of Physics Science and Technology , Yangzhou University , Yangzhou 225002 , China)

(Received 4 August 2004 ; revised manuscript received 4 April 2005)

Abstract

Ferroelectric $\text{Sr}_2\text{Bi}_{4-x}\text{Dy}_x\text{Ti}_5\text{O}_{18}$ (SBDT- x , $x = 0-0.20$) ceramic samples were prepared using the conventional solid-state reaction method. x-ray diffraction patterns (XRD) of SBDT- x ceramics show that doping with a small amount of Dy does not change the crystal structure of $\text{Sr}_2\text{Bi}_4\text{Ti}_5\text{O}_{18}$ (SBTi). Their Curie temperature (T_c) and dielectric loss ($\tan\delta$) decrease with Dy doping amount. The remnant polarization ($2P_r$) of SBDT- x increases at first , then decreases with increasing of Dy content. When Dy content is 0.01 , the $2P_r$ reaches a maximum value of $20.1 \mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$. The variation of $2P_r$ for SBDT- x relates to space charge density , internal strain and structure distortion. (Bi_2O_2)⁺ layer acting as an insulating layer and space charge storage plays an important role in their ferroelectric properties in BLSFs. The incorporation of doping ions into (Bi_2O_2)⁺ layer may destroy its original function and deteriorate the ferroelectric property.

Keywords : $\text{Sr}_2\text{Bi}_4\text{Ti}_5\text{O}_{18}$ ceramics , Dy doping , ferroelectric properties , Curie temperature

PACC : 7780 , 7700 , 7780B

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 10274066).

[†]E-mail : xichen@yzu.edu.cn