

Nd 掺杂对 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 铁电薄膜的微结构和铁电性能的影响 *

谭从兵^{1,2)} 钟向丽¹⁾ 王金斌¹⁾ 廖 敏¹⁾ 周益春^{1)†} 潘 伟³⁾

1) 低维材料及其应用技术教育部重点实验室 湘潭大学 湘潭 411105)

2) 湖南科技大学物理学院 湘潭 411201)

3) 清华大学材料科学与工程系 北京 100084)

(2006 年 12 月 11 日收到, 2007 年 3 月 12 日收到修改稿)

利用溶胶-凝胶法在 $\text{Pt}/\text{Ti}/\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$ 衬底上制备了 Nd 掺杂 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ($\text{Bi}_{4-x}\text{Nd}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$, $x = 0.00, 0.30, 0.45, 0.75, 0.85, 1.00, 1.50$) 铁电薄膜样品。研究了 Nd 掺杂对 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 薄膜的微结构和铁电性能的影响。研究结果表明: Nd 掺杂未改变 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 薄膜的基本晶体结构。在掺杂量 $x < 0.45$ 时, Nd^{3+} 只取代类钙钛矿层中的 A 位 Bi^{3+} 。当 $x = 0.45$ 时, 样品剩余极化强度达最大值, 在 $270 \text{ kV} \cdot \text{cm}^{-1}$ 的电场下为 $32.7 \mu\text{C} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。掺杂量进一步增加时, 结构无序度开始明显增大, Nd^{3+} 开始进入 $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$ 层, 削弱其绝缘层和空间电荷库的作用, 导致材料剩余极化逐渐下降。当掺杂量 x 达到 1.50 时, 掺杂离子最终破坏 $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$ 层的结构, 材料发生铁电-顺电相变。

关键词: Nd 掺杂, $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$, 拉曼频移, 铁电性能

PACC: 7830G, 7780, 8115

1. 引 言

铁电薄膜材料由于在非挥发性铁电随机存储器 (NvFeRAM) 方面的应用前景引起了国际科技界、商界、军界和政府部门的极大关注。其中铋层状钙钛矿结构铁电材料 (BLSFs), 因其具有良好的抗疲劳性能, 对环境无污染, 成为目前铁电 NvFeRAM 应用研究的最理想材料^[1,2]。这种材料由类钙钛矿层 ($A_{n-1}B_n\text{O}_{3n+1}$)²⁻ 和铋氧层 (Bi_2O_2)²⁺ 沿 c 轴方向交替堆积而成, 其中 A 为 +1, +2 或 +3 价离子, B 为 +3, +4 或 +5 价离子, n 为类钙钛矿层中 BO_6 八面体的个数^[3]。 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ (BTO) 是典型的铋层状钙钛矿结构的铁电材料, 其类钙钛矿层中包含三个 TiO_6 八面体和 A 位 Bi^{3+} , 铁电极化主要来源于 A 位 Bi^{3+} 相对于 TiO_6 八面体链的位移^[4]。但是 BTO 材料剩余极化 ($2P_r$) 较低, 不利于制备高密度 NvFeRAM。近来研究发现, 用少量稳定性好的镧系元素 (如 La, Nd, Sm) 掺

杂取代 BTO 中部分 Bi^{3+} , 可以明显提高 BTO 材料的 $2P_r$ 值^[5-7]。但对于 BTO 薄膜材料中掺杂离子的取代位置, 以及掺杂影响 BTO 材料 $2P_r$ 的微观机理, 仍然缺乏系统研究。

拉曼光谱是一种对材料中局部对称性和结构变化非常敏感的测试方法。拉曼频移的增加和减小, 由对应离子的质量和化学键的强弱决定。通过拉曼激活声子模的频移、线宽和强度的变化, 可以分析掺杂对材料微结构的影响^[8]。本文主要利用常温拉曼光谱研究了不同 Nd 掺杂量的 BTO 薄膜的微结构, 在实验的基础上, 提出了 Nd 掺杂改变 BTO 铁电薄膜材料剩余极化的微观机理, 对制备优异铁电性能的 BLSFs 材料有一定的指导意义。

2. 实 验

2.1. 实验制备

用溶胶-凝胶法在 $\text{Pt}/\text{Ti}/\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$ 衬底上制备

* 国家杰出青年科学基金(批准号: 10525211)、教育部科技创新工程重大项目培育资金(批准号: 076044) 和湖南省自然科学基金(批准号: 06JJ30022) 资助的课题。

† 通讯联系人。E-mail: zhouyc@xtu.edu.cn

了一系列 Nd掺杂 BTO ($\text{Bi}_{4-x}\text{Nd}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$, $x = 0.00, 0.30, 0.45, 0.75, 0.85, 1.00, 1.50$) (简称为 BNT- x)薄膜样品. 硝酸铋($\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$)、硝酸钕($\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$)和钛酸正四丁酯($\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$)分别作为铋、钕和钛的原材料, 其中铋过量 10% 以补偿热处理过程中铋的挥发损失. 以乙二醇甲醚作溶剂, 冰醋酸作催化剂, 乙酰丙酮为稳定剂, 配制出稳定的橙黄色前驱体溶液. 将上述溶液在匀胶台上以 400 r/min 的转速甩胶 6 s, 然后以 4000 r/min 的转速匀胶 40 s, 将得到的湿膜在快速热处理炉中以 400℃ 培烧 5 min, 使有机溶剂和有机物分解, 得到无定形态薄膜. 重复上述过程若干次以得到约 600 nm 厚度的薄膜, 并将得到的膜在 700℃ 下在空气中退火 5 min 得到所需的 BNT- x 薄膜样品. 快速热处理炉的升温速率控制在 20℃/min.

2.2. 样品表征

用 X 射线衍射仪(Japan D/max-rA 型, Cu K α 靶, $\lambda = 0.154056 \text{ nm}$, 管流 100 mA, 管压 50 kV)对 BNT- x 薄膜样品进行晶体结构分析. 拉曼光谱采用背散射拉曼配置, 显微光路进行测量. 所用的 Ar^+ 激光束功率为 200 mW, 波长为 $\lambda = 514.5 \text{ nm}$, 激光被聚集后照射到样品表面, 形成的光斑直径为 1—2 μm . 用三光栅光谱仪(法国 Jobin Yvon, T6400 型)分离散射光, 并通过液氮冷却的电荷耦合探测器(CCD)测量光强. 为测试样品的铁电性能, 用磁控溅射仪在样品表面溅射面积为 0.0314 mm^2 , 厚度为 250 nm 的 Au 作为顶电极. 利用铁电测试仪(美国 Radian RTworkstation)测量样品的电滞回线和 I - V 特性曲线.

3. 结果与讨论

3.1. 晶体结构

图 1 为 BNT- x ($x = 0.00, 0.30, 0.45, 0.75, 0.85, 1.00, 1.50$) 薄膜样品的 X 射线衍射(XRD)谱. 从图中可以看出, 所有薄膜样品都已形成呈(117)和(00l)择优取向的单一铋层状钙钛矿相, 没有出现焦绿石等其他杂相. Nd 的掺杂量在 0.00—1.50 范围内, 衍射谱的峰位没有明显移动, 说明掺杂没有改变 BTO 的基本晶体结构.

3.2. 拉曼光谱

图 2 为常温下 BNT- x ($x = 0.00, 0.30, 0.45, 0.75, 0.85, 1.00, 1.50$) 样品的拉曼光谱

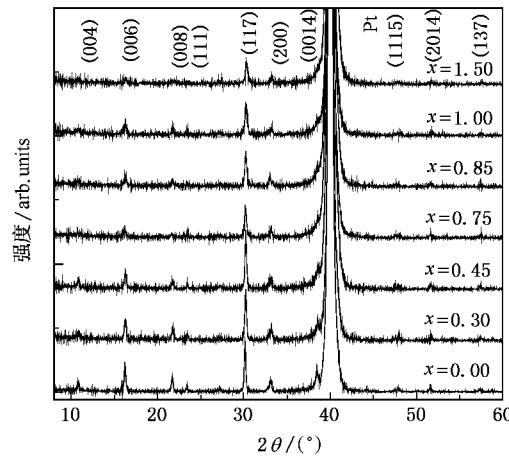


图 1 BNT- x ($x = 0.00, 0.30, 0.45, 0.75, 1.00, 1.50$) 样品的 XRD 图

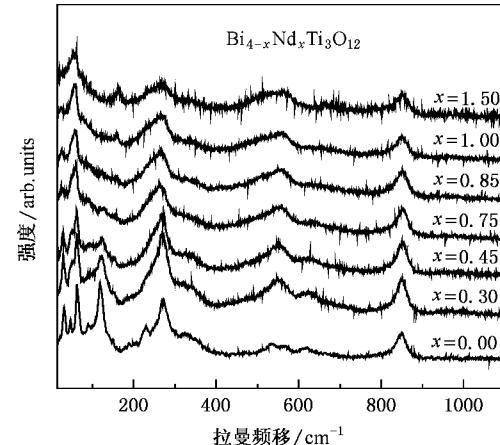


图 2 常温 BNT- x ($x = 0.00, 0.30, 0.45, 0.75, 1.00, 1.50$) 样品的拉曼光谱

0.75, 0.85, 1.00, 1.50) 薄膜样品在拉曼频移为 14—1100 cm^{-1} 范围内的拉曼光谱. 按照拉曼选择定则^[9], 四方相的 BTO 晶体应有 16 个拉曼激活声子模 ($6\text{A}_{1g} + 2\text{B}_{1g} + 8\text{E}_g$). 但由于相同对称振动模的交叠和薄膜材料中因残余应力的存在而产生晶格扭曲, 使得实际观察到的振动模个数一般小于 16 个. 由图 2 可以看出, BTO 在拉曼频移 $31 \text{ cm}^{-1}, 47 \text{ cm}^{-1}, 62 \text{ cm}^{-1}, 118 \text{ cm}^{-1}, 150 \text{ cm}^{-1}, 230 \text{ cm}^{-1}, 272 \text{ cm}^{-1}, 537 \text{ cm}^{-1}, 850 \text{ cm}^{-1}$ 附近都出现了较强的声子模, 此外还有一些弱声子模. 与相关研究报道的结果基本一致^[9—11]. 本文主要讨论这些强声子模的拉曼频移随 Nd 掺杂量的变化情况.

根据拉曼频移的不同, 可将 BTO 的声子模分为与质量较大的 Bi^{3+} 和 $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$ 层的振动相关的

<200 cm⁻¹的低频模,和与质量相对较小的 Ti⁴⁺ 和 TiO₆ 八面体内部振动或扭曲有关的 >200 cm⁻¹的高

频模^[10]。图3(a)(b)分别表示低频模、高频模的拉曼频移与 Nd 掺杂量的关系。

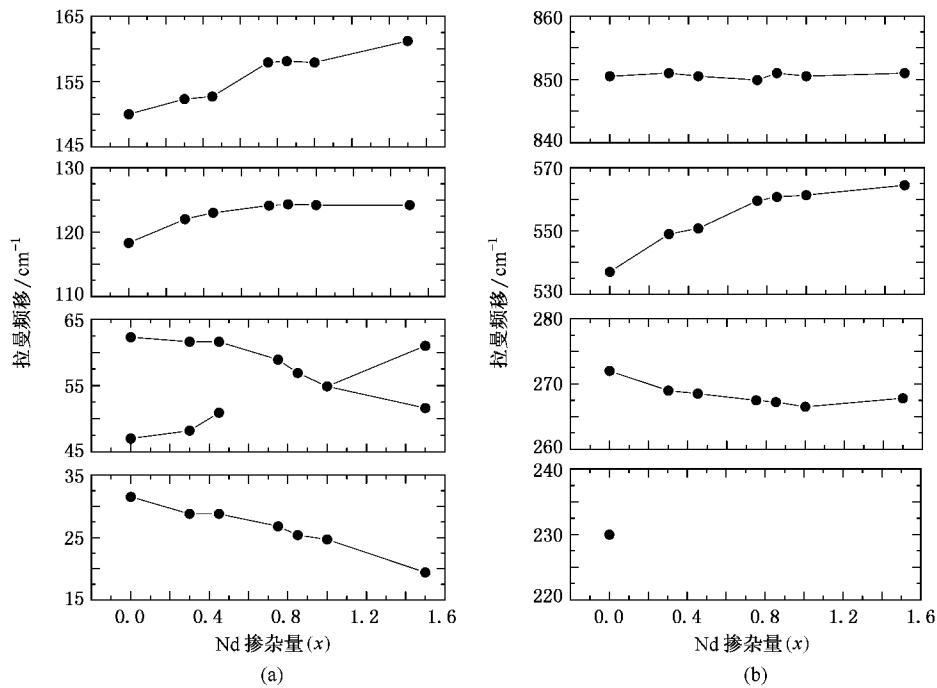


图3 (a)低频模的拉曼频移与 Nd 掺杂量的关系;(b)高频模的拉曼频移与 Nd 掺杂量的关系

在低频模中,声子模 31 cm⁻¹ 为对应结构相变的软模;“刚性”振动模 62 cm⁻¹ 源自 (Bi₂O₂)²⁺ 层中 Bi³⁺ 相对于 (Bi₂O₂)²⁺ 层的振动。声子模 47 cm⁻¹, 118 cm⁻¹, 150 cm⁻¹ 由类钙钛矿层中 A 位 Bi³⁺ 振动决定^[9]。从图3(a)可以看出,当掺杂量 $x < 0.45$ 时,振动模 62 cm⁻¹ 几乎没有变化。声子模 47 cm⁻¹, 118 cm⁻¹, 150 cm⁻¹ 随 Nd 掺杂量的增加明显增大,出现硬化效应。掺杂原子 Nd 的原子量小于 Bi 的原子量 ($M_{\text{Nd}}/M_{\text{Bi}} = 144/208$),在 Nd 掺杂的 BTO 样品中, (Nd/Bi) 的平均质量下降,所以对应的声子模的拉曼频移应增大。这表明掺杂量较低时, Nd³⁺ 主要取代了类钙钛矿层中的 A 位 Bi³⁺ (Bi₂O₂)²⁺ 层没有参与取代过程。然而,当掺杂量 $x > 0.45$ 时,所有低频模的频移出现完全不同的特征:一方面“刚性”振动模 62 cm⁻¹ 随 Nd 掺杂量增大 线宽变宽 强度和拉曼频移减小,并与增大的振动模 47 cm⁻¹ 合并。随掺杂量增大,部分 Nd 将以间隙原子形式无序分布在 (Bi₂O₂)²⁺ 层中,导致晶体局部结构无序,引起相应声子模线宽变宽 强度减小。这与 La 掺杂 BTO 结果相似^[12]。一般认为,相对质量较轻的 Nd³⁺ 取代 Bi³⁺,拉曼频移应增大。但 Nd—O 键的结合能要远小于 Bi—O 键的结合能 ($E_{\text{Nd}-\text{O}}/E_{\text{Bi}-\text{O}} = 121.1 \text{ eV}/164.6 \text{ eV}$ ^[13]), Nd³⁺ 取代 Bi³⁺

导致化学键强度迅速减弱,结合能的影响可能大于质量的影响,从而引起对应声子模的频率降低。在 $x > 1.00$ 时,声子模 62 cm⁻¹ 分裂为两个振动模,这可能是由于掺杂引入内部应力而产生局部晶格对称破缺^[14,15] (Bi₂O₂)²⁺ 层也由于掺杂而被破坏。同时,软模 31 cm⁻¹ 在掺杂量 $x > 1.00$ 时,被迅速软化,振动模强度几乎降为 0,表明掺杂可能引发了材料的铁电相变^[16]。这也与 La 掺杂 BTO-SBTi 的结果一致^[11]。另一方面,当掺杂量 $x > 0.75$ 时,振动模 118 cm⁻¹, 150 cm⁻¹ 的频移则出现饱和趋势。这也表明类钙钛矿层对掺杂 Nd³⁺ 的接受能力趋于饱和^[12],掺杂 Nd³⁺ 优先取代 A 位 Bi³⁺,而后取代 (Bi₂O₂)²⁺ 层中的 Bi³⁺ 与前面分析一致。

在高频模中,声子模 230 cm⁻¹ 和 272 cm⁻¹ 对应 TiO₆ 八面体的扭曲振动模,按照拉曼选择定则,230 cm⁻¹ 只有在 TiO₆ 八面体发生较大扭曲时,才是拉曼激活的^[9]。拉曼峰 537 cm⁻¹ 的位置由 O-Ti-O 伸缩振动决定,声子模 850 cm⁻¹ 反映 TiO₆ 八面体内部振动情况^[9]。从 3(b) 可以看出,Nd 掺杂量 x 不为零的样品的拉曼谱中振动模 230 cm⁻¹ 消失,这是由于掺杂离子半径比铋离子半径略小 (Nd³⁺ 离子半径为 0.127 nm, Bi³⁺ 离子半径为 0.140 nm^[17]), 掺杂使 TiO₆

八面体扭曲释放,材料晶格畸变程度降低所致。并且拉曼峰 272 cm^{-1} 随 Nd 掺杂量的增大而明显下移,也证实了 Nd 掺杂使 TiO_6 八面体扭曲释放。声子模 537 cm^{-1} 随 Nd 掺杂量的增大,拉曼频移增大,也是 TiO_6 八面体的对称性增强的结果。然而,声子模 850 cm^{-1} 几乎不受 Nd 掺杂的影响,这表明 TiO_6 不参与取代过程, Ti^{4+} 没有被 Nd^{3+} 取代。

3.3. 铁电性能

图 4(a)–(g) 为不同 Nd 掺杂量的 BTO 薄膜样品在 $270\text{ kV}\cdot\text{cm}^{-1}$ 的电场下的电滞回线。从图中可以看出, Nd 的掺杂可以使样品极化较易饱和。图 4(h) 总结了剩余极化强度 $2P_r$ 与 Nd 的掺杂量变化关系。随 Nd 掺杂量的增加, $2P_r$ 开始时逐渐增大, 当掺杂量 $x = 0.45$ 时, 样品电滞回线的矩形度最好, $2P_r$ 达到最大值 $32.7\text{ }\mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。掺杂量继续增大时, $2P_r$ 又逐渐减小。在掺杂量 $x = 1.00$ 时, $2P_r$ 仅为

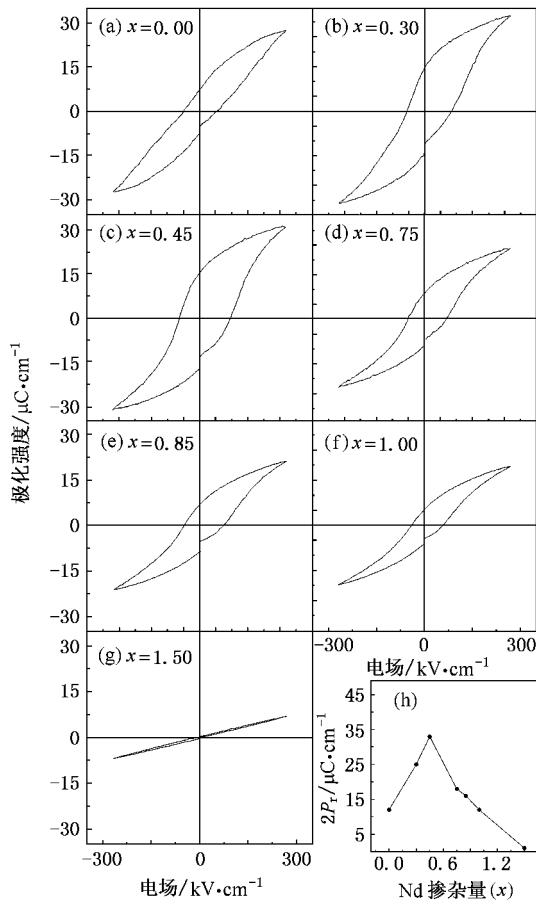


图 4 (a)–(g) 分别为 BNT_x ($x = 0.00, 0.30, 0.45, 0.75, 0.85, 1.00, 1.50$) 薄膜样品的电滞回线 (h) 剩余极化强度 $2P_r$ 随 Nd 掺杂量 x 的变化关系

$10.8\text{ }\mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。在 $x = 1.50$ 时, 同样的电场下已测不出电滞回线。从图 5 可以看出 Nd 的掺杂使 BTO 薄膜漏电流密度明显减小, 图 5 中插图显示在 $V = 5\text{ V}$ 电压下, 当 Nd 掺杂量 $x > 0.45$ 时, Nd 的含量对样品的漏电流密度影响不大。

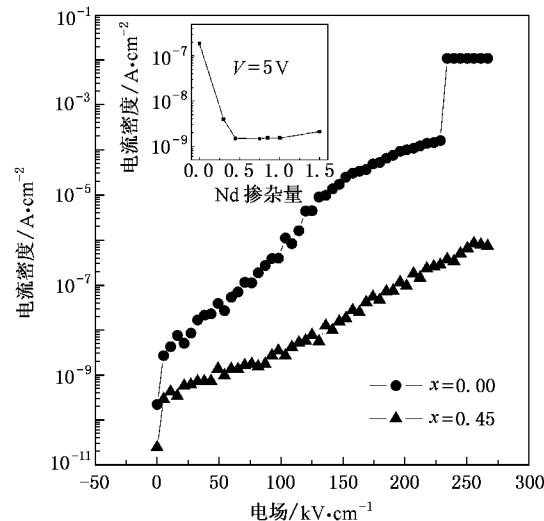


图 5 BNT_x ($x = 0.00, 0.45$) 薄膜样品的 I - V 特性曲线

3.4. Nd 掺杂影响剩余极化的机理

不同 Nd 掺杂量的样品电滞回线结果表明:材料的 $2P_r$ 随 Nd 掺杂量的增加,先增大,后减小。 $2P_r$ 在掺杂量为 $x = 0.45$ 时达到最大值。这可理解为如下两方面竞争的结果:一方面, Bi 在高温退火过程中易挥发损失,并且在 BTO 中,相比类钙钛矿层而言, $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$ 层中的 Bi 具有更好的化学稳定性^[18]。因此 Bi 的挥发不可避免在类钙钛矿层中引入氧空位, 氧空位的聚集会对铁电畴的翻转产生强烈的钉扎效应^[19]。而样品的 I - V 特性表明:少量较稳定的 Nd 掺杂取代 BTO 中易挥发的 Bi , 在不改变材料基本晶体结构的前提下, 可以有效控制材料中氧空位的浓度^[20], 减弱由于氧空位的聚集引起的对铁电畴的钉扎作用^[18], 从而提高材料的 $2P_r$ 。但另一方面, Nd 掺杂会使 BTO 的晶格畸变程度降低, A 位 Bi^{3+} 相对于 TiO_6 八面体链的位移逐渐减小, 这会导致 BTO 材料的 $2P_r$ 下降。更重要的是, Nd 掺杂量超过某一临界值时, 会影响 $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$ 层的结构, 从而削弱 $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$ 层的绝缘层和空间电荷库的作用。这也会降低材料的 $2P_r$ 。BNT- x 样品的拉曼光谱研究证明了这一点, Nd 掺杂量较小时, Nd^{3+} 只取代类钙钛矿

层中的 A 位 Bi^{3+} , 使 TiO_6 八面体扭曲释放, 材料晶格畸变程度下降。当掺杂量达到 $x = 0.45$ 时, 掺杂 Nd^{3+} 离子开始进入 $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$ 层。当掺杂量 $x > 0.45$ 时, 类钙钛矿层对掺杂 Nd^{3+} 的接受能力逐渐趋于饱和, 更多的 Nd^{3+} 进入 $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$ 层。一部分取代 $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$ 层中的 Bi^{3+} , 另一部分以间隙原子^[12]的形式分布在 $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$ 层中。致使 $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$ 层的结构发生变化, 材料的结构无序度开始明显增大, 此时 Nd 掺杂使 $2P_r$ 减小的作用将大于增大 $2P_r$ 的作用。所以掺杂量 $x > 0.45$ 时, BTO 材料的 $2P_r$ 值逐渐减小。当掺杂量增大到 $x = 1.50$ 时, 测不出电滞回线, 这可能与因掺杂使 $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$ 层结构被破坏, 材料由铁电相向顺电相转变有关^[21]。这个问题有待进一步研究。

4. 结 论

利用溶胶-凝胶法在 Pt/Ti/SiO₂/Si(100)衬底上制

备了 Nd 掺杂 BTO 铁电薄膜。Nd 掺杂对 BTO 铁电薄膜的晶体结构没有明显影响。BNT- x 样品的 $2P_r$ 值随 Nd 掺杂量的增加先增大, 后减小。在 $x = 0.45$ 时, $2P_r$ 达最大值 $32.7 \mu\text{C} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。这种变化规律是 Nd 掺杂引起 BTO 材料微结构改变的结果。当掺杂量 $x < 0.45$ 时, Nd^{3+} 只取代类钙钛矿层中的 A 位 Bi^{3+} 。而当 Nd 掺杂量超过临界值 $x = 0.45$ 时, 部分掺杂 Nd^{3+} 开始取代 $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$ 层中的 Bi^{3+} 。还有少量 Nd^{3+} 则以夹杂形式分散在 $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$ 层, 导致 $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$ 层结构发生变化。这个临界值与材料 $2P_r$ 达最大值时 Nd 的掺杂量一致, 说明 $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$ 层的结构对 BTO 材料的铁电性能起关键作用。当 Nd 掺杂量 $x = 1.50$ 时, 掺杂离子最终破坏 $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$ 层的结构。

- [1] Park B H, Kang B S, Bu S D, Noh T W, Lee J, Jo W 1999 *Nature* (London) **401** 682
- [2] Zhao M L, Wang C L, Zhong W L, Zhang P L, 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] Yang P X, Deng H M, Zhu J H 1998 *Acta Phys. Sin.* **47** 1222 (in Chinese) [杨平雄、邓红梅、褚君浩 1998 *物理学报* **47** 1222]
- [4] Withers R L, Thompson J G, Rae A D, 1991 *J. Solid State Chem.* **94** 404
- [5] Guo D Y, Wang Y B, Yu J 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 5551 (in Chinese) [郭冬云、王耘波、于军 2006 *物理学报* **55** 5551]
- [6] Chon U, Jang H M, Kim M G, Chang C H 2002 *Appl. Phys. Lett.* **80** 3593
- [7] Chon U, Kim K B, Jang H M, Yi G C 2001 *Appl. Phys. Lett.* **79** 3137
- [8] Zhu J, Mao X Y, Chen X B 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 3929 (in Chinese) [朱骏、毛翔宇、陈小兵 2004 *物理学报* **53** 3929]
- [9] Graves P R, Hua G, Myhra S, Thompson J G 1995 *J. Solid State Chem.* **114** 112
- [10] Kojima S, Imaizumi R, Hamazaki S, Tankashige M 1994 *Jpn. J. Appl. Phys.* **33** 5559
- [11] Zhu J, Chen X B, He J H, Shen J C 2005 *J. Solid State Chem.* **178** 2832
- [12] Osada M, Tada M, Kakihama M, Watanabe T, Funakubo H 2001 *Jpn. J. Appl. Phys.* **40** 5572
- [13] Dzhurinskii B F, Gati D, Sergushin N P, Nefedov V I, Salyn Ya V 1975 *Russian J. Inorganic Chemistry*. **20** 2307
- [14] Osada M, Kakihama M, Wada S, Noma T, Cho W S 1999 *Appl. Phys. Lett.* **75** 3393
- [15] Lee J K, Kim C H, Suh H S, Hong K S 2002 *Appl. Phys. Lett.* **80** 3593
- [16] Kojima S, Shimada S 1996 *Physica B* **219 & 220** 617
- [17] Shannon R D 1976 *Acta Cryst. A* **32** 751
- [18] Yau C Y, Palan R, Tran K, Buchanan R C 2004 *Appl. Phys. Lett.* **85** 4714
- [19] Osada M, Tada M, Kakihama M, Noguchi Y, Miyayama M 2005 *Mater. Sci. Eng. B* **120** 95
- [20] Noguchi Y, Miyayama M 2001 *Appl. Phys. Lett.* **78** 1903
- [21] Melgarejo R E, Tomar M S, Bhaskar S, Dabal P S, Katiyar R S 2002 *Appl. Phys. Lett.* **81** 2611

Effects of neodymium doping on microstructures and ferroelectric properties of bismuth titanate ferroelectric thin films^{*}

Tan Cong-Bing^{1,2)} Zhong Xiang-Li¹⁾ Wang Jin-Bin¹⁾ Liao Min¹⁾ Zhou Yi-Chun^{1,†)} Pan Wei³⁾

1) Key Laboratory of Low Dimensional Materials & Application Technology, Ministry of Education, Xiangtan University, Xiangtan 411105, China

2) School of Physics, Hunan University of Science and Technology, Xiangtan 411201, China

3) Department of Materials Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China

(Received 11 December 2006; revised manuscript received 12 March 2007)

Abstract

The $\text{Bi}_{4-x}\text{Nd}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ($x = 0.00, 0.30, 0.45, 0.75, 0.85, 1.00, 1.50$) ferroelectric thin films were prepared on the Pt/Ti/SiO₂/Si(100) substrates using sol-gel method. The effect of neodymium doping on the microstructures and ferroelectric properties of films were studied. The experimental results show that Nd³⁺ only substitutes Bi³⁺ in the pseudo-perovskite block when Nd content x is lower than 0.45. When Nd content x is about 0.45, the film has the largest remnant polarization ($2P_r$) of $32.7 \mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$ at an applied field of about $270 \text{kV}\cdot\text{cm}^{-1}$. At $x > 0.45$, part of Nd ions are incorporated into the (Bi_2O_2)²⁺ block, which would change the microstructure of (Bi_2O_2)²⁺ block and weaken its functions as the insulating layer and the space charge storage, resulting in the decrease of the $2P_r$. When $x = 1.50$, the dopant would destroy the structure of (Bi_2O_2)²⁺ block, which leads to ferroelectric-paraelectric phase transition of the film.

Keywords : Nd doping, $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$, Raman shift, ferroelectric properties

PACC : 7830G, 7780, 8115

* Project supported by the National Science Fund for Distinguished Young Scholars of China (Grant No. 10525211), the Cultivation Fund of the Key Scientific and Technical Innovation Project, Ministry of Education of China (Grant No. 076044) and the Natural Science Foundation of Hunan Province, China (Grant No. 06JJ30022).

† Corresponding author. E-mail: zhouye@xtu.edu.cn