

# $\text{Bi}_{4-x}\text{La}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}\text{-SrBi}_{4-y}\text{La}_y\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ 共生结构 铁电材料拉曼光谱研究\*

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 1 月 17 日收到, 2004 年 3 月 15 日收到修改稿)

在常温下,对 La 掺杂共生结构铁电陶瓷  $\text{Bi}_{4-x}\text{La}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}\text{-SrBi}_{4-y}\text{La}_y\text{Ti}_4\text{O}_{15}$  [BLT-SBLT( $x+y$ )],  $x+y = 0.00, 0.25, 0.50, 0.75, 1.00, 1.25, 1.50$  进行了拉曼光谱研究. 结果表明,在掺杂量低于 0.50 时,La 只取代类钙钛矿层中的 Bi,当掺杂量高于 0.50 后,部分 La 开始进入  $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^+$  层. La 取代  $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^+$  层中的部分 Bi 以后,  $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^+$  层结构发生变化,原有的绝缘层和空间电荷库的作用减弱,导致材料剩余极化下降. La 掺杂量增至 1.50 时,样品出现弛豫铁电性,这与  $30\text{ cm}^{-1}$  以下模的软化相对应,说明 La 掺杂可引起材料的结构相变.

关键词:  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}\text{-SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ , La 掺杂, 声子模, 拉曼频移

PACC: 7830G, 7780B, 7660E

## 1. 引 言

由于在非易失性随机存储器(NvRAMs)方面广阔的应用前景,铁电材料已成为近 20 年来材料领域的研究热点之一<sup>[1]</sup>. 其中层状钙钛矿结构(bismuth layer-structured ferroelectrics, BLSFs)铁电材料,因其良好的抗疲劳性能,是目前铁电 NvRAMs 应用研究的主要候选材料<sup>[2,3]</sup>. 这种材料的通式是  $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^+$   $(A_{m-1}B_m\text{O}_{3m+1})^-$ , 其中 A 为 +1, +2 或 +3 价离子, B 为 +3, +4 或 +5 价离子, m 为类钙钛矿层中氧八面体  $\text{BO}_6$  的层数. 类钙钛矿层  $(A_{m-1}B_m\text{O}_{3m+1})^-$  与铋氧层  $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^+$  沿晶轴 c 方向交替排列<sup>[4,5]</sup>. 铁电极化主要来源于类钙钛矿层,铋氧层起绝缘层与空间电荷库的作用<sup>[6-8]</sup>.  $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$  ( $m=2$ ),  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  (BIT,  $m=3$ ) 和  $\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$  (SBTi,  $m=4$ ) 都是典型的 BLSFs<sup>[8-10]</sup>.

为满足实际应用对铁电 NvRAMs 的性能要求,掺杂、组构共生结构和形成固熔体等方法被广泛应用于提高材料的性能,即增大剩余极化( $2P_r$ )改善抗疲劳性能、降低薄膜制备温度<sup>[11]</sup>. 目前的研究表明, BLSFs 中由于 Bi 易挥发,会导致材料中出现大量

的氧空位,严重影响各种性能<sup>[12,13]</sup>. 用稳定性较强的镧系元素部分取代类钙钛矿层或铋氧层中的 Bi,可以改善材料性能. La 掺杂 BIT 形成  $\text{Bi}_{4-x}\text{La}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  (BLT-x)后,在  $x = 0.75$  时,  $2P_r$  达到最大值<sup>[14]</sup>. BLT-0.75 薄膜  $2P_r$  超过  $20\ \mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$ , 抗疲劳性能好于 BIT, 成膜温度也降到  $650^\circ\text{C}$ <sup>[9]</sup>. 我们以前的研究表明, La 掺杂 SBTi ( $\text{SrBi}_{4-y}\text{La}_y\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ : SBLT-y) 的铁电性能也较 SBTi 有所提高: SBLT-0.25 的  $2P_r$  最大, 增加近 50%, 矫顽场 ( $E_c$ ) 下降近 25%<sup>[15]</sup>. 共生结构 (intergrowth) 层状钙钛矿结构铁电材料, 由两种钙钛矿层数不同的 BLSF 组成, 其中两种不同单元沿 c 轴方向交替排列<sup>[16]</sup>. 如  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}\text{-SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$  (BIT-SBTi), 在 c 轴方向上, 类钙钛矿层  $(A_{m-1}B_m\text{O}_{3m+1})^-$  与  $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^+$  层交替排列顺序为  $\dots(\text{Bi}_2\text{O}_2)^+-(\text{Bi}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10})^--(\text{Bi}_2\text{O}_2)^+-(\text{SrBi}_2\text{Ti}_4\text{O}_{13})^--(\text{Bi}_2\text{O}_2)^+\dots$ <sup>[16]</sup>. BIT-SBTi 的  $2P_r$  大于其任一组成单元 BIT 与 SBTi<sup>[16,17]</sup>. 研究表明, La 掺杂同样对其铁电性能与耐疲劳性能有改进作用<sup>[18,19]</sup>. 在总掺杂量为 0.50 时  $2P_r$  达到最大值, 通过估算, 此时 La 在 BIT 和 SBTi 单元中的量均为 0.25 左右<sup>[19]</sup>. 该掺杂量的值与 La 掺杂 SBTi 中  $2P_r$  最大值时的掺杂量相近, 而远

\* 国家自然科学基金(批准号:10274066)资助的课题.

† 通讯联系人. E-mail: xbchen@yzu.edu.cn

低于 La 掺杂 BIT 中  $2P_r$  最大值时的掺杂量. La 掺杂导致 BIT-SBTi 的  $2P_r$  的变化机理,特别是为何在较低的掺杂量下  $2P_r$  就达到极大值的原因尚不清楚. 拉曼光谱是一种对材料中局部结构变化非常敏感的测量方法<sup>[20,21]</sup>,可以用来判断层状钙钛矿结构铁电材料中掺杂离子的取代位置<sup>[22]</sup>. 本文用拉曼光谱研究了 La 掺杂对 BIT-SBTi 结构的影响,提出了在 La 掺杂量为 0.50 时,La 离子开始取代铋氧层中的 Bi 离子,并引起材料铁电性能下降.

## 2. 实验方法

用传统的固相烧结工艺制备了不同 La 掺杂量的 BIT-SBTi 样品:  $\text{Bi}_{4-x}\text{La}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}\text{-SrBi}_{4-y}\text{La}_y\text{Ti}_4\text{O}_{15}$  [BLT-SBLT( $x+y$ )],  $x+y = 0.00, 0.25, 0.50, 0.75, 1.00, 1.25, 1.50$ ], 并进行 x 射线衍射、铁电性能和介电性能测量,详见文献 [18].

激光拉曼光谱所用  $\text{Ar}^+$  激光束功率为 300 mW, 波长  $\lambda = 514.5 \text{ nm}$ , 采用背散射拉曼配置进行测量. 激光被聚集后照射到样品表面,形成直径为 1—2  $\mu\text{m}$  的光斑. 用三光栅光谱仪 (Jobin Yvon 公司, T64000 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.

## 3. 结果与讨论

### 3.1. 晶体结构与铁电、介电性能

常温下的 x 射线衍射结果显示, BLT-SBLT( $x+y$ ) 样品都已形成层状钙钛矿共生结构相,没有出现焦绿石等其他杂相<sup>[18]</sup>.

图 1 给出不同 La 掺杂量的 BIT-SBTi 样品在  $150 \text{ kV}\cdot\text{cm}^{-1}$  电场下, 剩余极化  $2P_r$  与 La 掺杂量的关系曲线, 可以看出, 随 La 掺杂量的增加  $2P_r$  开始时逐渐增大, 在  $x+y = 0.50$  时, 达到最大值, 即  $25.6 \mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$ , 掺杂量进一步增加  $2P_r$  又逐渐下降. 图 1 中内插图为 BLT-SBLT(0.50) 样品的电滞回线.

由样品的介电-温度谱得到的 BLT-SBLT 的居里温度  $T_c$  随 La 掺杂量的增大而降低, 且介电峰逐步宽化, SBLT-1.50 出现了弛豫铁电体的典型特征<sup>[18,23]</sup>.

### 3.2. 拉曼光谱

图 2 为 BLT-SBLT( $x+y$ ) 样品在常温下, 拉曼频

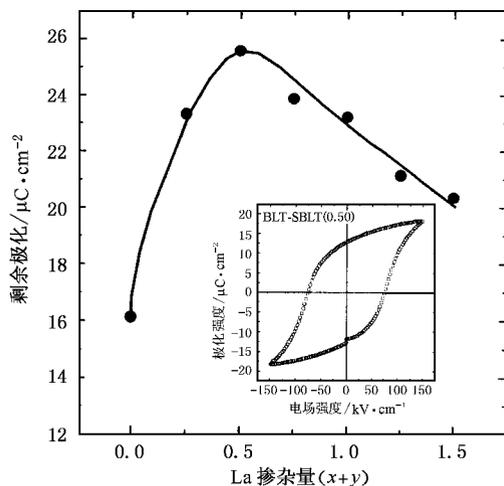


图 1 BLT-SBLT( $x+y$ ) 样品在  $150 \text{ kV}\cdot\text{cm}^{-1}$  电场下,  $2P_r$  与 La 掺杂量的关系. 内插图为 BLT-SBLT(0.50) 样品的电滞回线

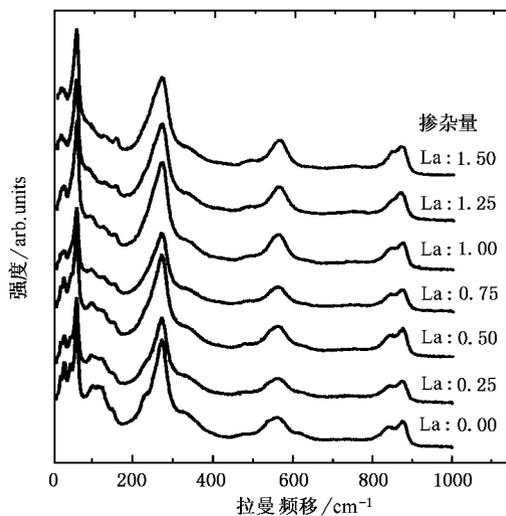


图 2 BLT-SBLT( $x+y$ ) 样品拉曼频移在  $8\text{--}1000 \text{ cm}^{-1}$  范围内的拉曼光谱

移  $\nu$  为  $8\text{--}1000 \text{ cm}^{-1}$  范围内的拉曼光谱. 由图 2 可以看出, 在 La 掺杂量从 0.00 增至 1.50 时, 拉曼光谱的形状基本没有变化, 这也说明 La 掺杂未对 BIT-SBTi 的晶体结构产生明显影响. 在拉曼频移  $\nu$  在  $10\text{--}30 \text{ cm}^{-1}$  和  $90\text{--}160 \text{ cm}^{-1}$  范围内, 以及  $59, 271, 559, 875 \text{ cm}^{-1}$  左右都出现了较强的拉曼声子模, 此外, 还有一些较弱的声子模. 本文主要讨论这些强声子模随掺杂量的变化情况, 来研究掺杂离子的取代位置, 以及掺杂导致剩余极化  $2P_r$  改变的机理.

在 BLSFs 中按拉曼频移的不同, 声子模可以分为  $200 \text{ cm}^{-1}$  以下的低频模和  $200 \text{ cm}^{-1}$  以上的高频

模<sup>[21]</sup>. 由于 Ti<sup>4+</sup> 的原子量较小, 质量较轻, 并且 TiO<sub>6</sub> 八面体内部的离子间作用力较强, 所以高频模与 TiO<sub>6</sub> 八面体内部的振动或扭曲有关<sup>[22]</sup>. 一般认为,  $\nu = 271 \text{ cm}^{-1}$  处是 TiO<sub>6</sub> 的扭曲模, 559 和 875  $\text{cm}^{-1}$  对应的是 TiO<sub>6</sub> 的拉伸模<sup>[21, 24]</sup>. 200  $\text{cm}^{-1}$  以下的低频模则与质量较大的 Bi 离子有关,  $\nu = 30 \text{ cm}^{-1}$  以下的是对应结构相变的软模, 59  $\text{cm}^{-1}$  附近的与 (Bi<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)<sup>2+</sup> 层中的 Bi<sup>3+</sup> 离子的振动有关, 90—160  $\text{cm}^{-1}$  范围内对应的是 A 位离子的振动模<sup>[21, 22, 24]</sup>.

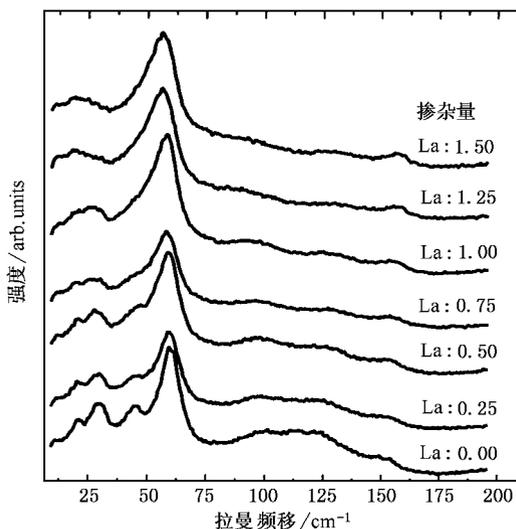


图3 BLT-SBLT( $x+y$ )样品拉曼频移在8—200  $\text{cm}^{-1}$  范围内的拉曼光谱

$\nu$  为 271, 559 和 875  $\text{cm}^{-1}$  处的三个拉曼峰为明显的高频模, 强度与位置几乎不受 La 掺杂的影响. 这是因为 La 取代的是类钙钛矿层或 (Bi<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)<sup>2+</sup> 层中 Bi<sup>3+</sup> 离子, La<sup>3+</sup> 与 Bi<sup>3+</sup> 离子的化合价相等, 且半径相近 (La<sup>3+</sup> 离子为 0.1160nm, Bi<sup>3+</sup> 离子为 0.1170nm)<sup>[25]</sup>, La<sup>3+</sup> 对 Bi<sup>3+</sup> 离子的取代对 TiO<sub>6</sub> 八面体的结构未产生显著影响. 而样品的低频模受 La 掺杂量的影响较大, 如图 3 所示. 从图 3 可以看出, 除  $\nu$  约为 59  $\text{cm}^{-1}$  处的声子模的强度受 La 掺杂的影响不明显以外, 其他声子模的强度都随掺杂量的增加而减弱. 低频声子模的拉曼频移也随 La 掺杂量的增加而变化, 如图 4 所示.  $\nu$  约为 150, 125 和 45  $\text{cm}^{-1}$  处的三个拉曼峰对应的频移随 La 掺杂量的增加而明显增大, 其他位置的拉曼频移都随 La 掺杂量的增加而降低.

在 BLT-SBLT( $x+y$ ) 样品中, La 离子取代类钙钛矿层的 A 位离子或 (Bi<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)<sup>2+</sup> 层中的 Bi<sup>3+</sup> 离子, 所

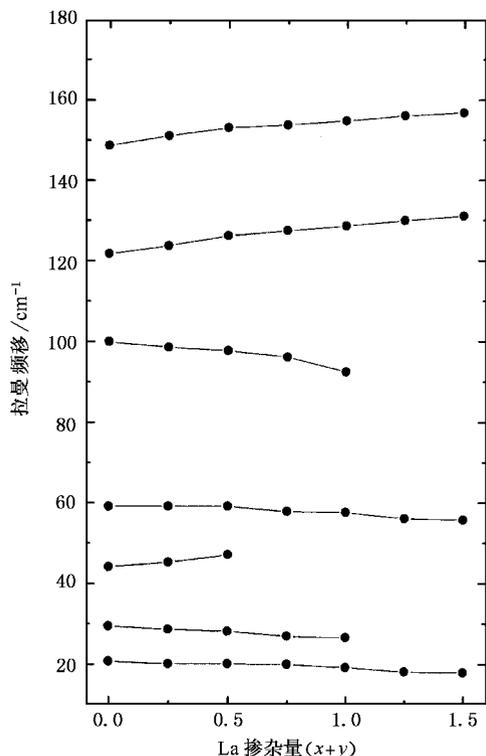


图4 BLT-SBLT( $x+y$ )样品的低频声子模的拉曼频移与 La 掺杂量的关系

以研究拉曼频移在 90—160  $\text{cm}^{-1}$  范围内和约 59  $\text{cm}^{-1}$  处的声子模位置随掺杂量的变化关系, 可以探寻 La 离子的取代位置是在类钙钛矿层, 还是在 (Bi<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)<sup>2+</sup> 层中. 拉曼频移约在 59  $\text{cm}^{-1}$  处的声子模, 在掺杂量低于 0.50 时, 频移基本保持不变, 为 59.2  $\text{cm}^{-1}$ , 这表明在掺杂量小于 0.50 时, La 掺杂 (Bi<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)<sup>2+</sup> 层的影响较弱. 随 La 掺杂量的继续增大,  $\nu$  开始下降, 说明在掺杂量高于 0.50 以后, La 开始进入 (Bi<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)<sup>2+</sup> 层, 取代其中的 Bi. 这与  $\nu$  约为 150 和 125  $\text{cm}^{-1}$  的声子模随 La 掺杂量的变化相对应. 这两个声子模, 在 La 掺杂量低于 0.50 时, 频移增加较快, 而在 La 掺杂量高于 0.50 以后, 拉曼频移的增加速度减缓. 显然, 这说明在掺杂量高于 0.50 以后, 取代类钙钛矿层中 Bi 的 La 占总掺杂量的比例的减小. 所以, 由这三处声子模频移的变化可知, 在 La 掺杂量低于 0.50 时, 掺杂离子全部进入类钙钛矿层, 而随掺杂量继续增至 0.50 以上时, La 开始取代 (Bi<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)<sup>2+</sup> 层中的 Bi 离子.

拉曼频移增加与减小, 由对应离子的质量和化学键的强弱决定<sup>[21]</sup>. 由于 La 离子的质量比 Bi 离子轻 (La 与 Bi 的原子量分别为 139 和 209), 这会导致

La 取代 Bi 后,对应模的频率升高. 另一方面,La 4d 的结合能约为  $102 \text{ eV}^{[26]}$ , 低于 Bi 4f (约为  $162 \text{ eV}^{[3]}$ ), La 取代 Bi 会导致化学键减弱,从而引起对应声子模的频率降低.  $\nu$  约为  $150$  和  $125 \text{ cm}^{-1}$  的声子模的频率随 La 掺杂量增加而增大,可能是因为这两个声子模对应的键强受 La 掺杂的影响较弱,而质量变化对其影响较大. 反之,  $\nu$  约为  $59 \text{ cm}^{-1}$ , 对应  $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^+$  层的声子模的频率在 La 掺杂量大于  $0.50$  后, 随掺杂量增加而下降,表明这时 La 掺杂对  $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^+$  层的结构影响较大,化学键减弱明显,但此时该声子模的频移变化速度仍比  $\nu$  约为  $150$  和  $125 \text{ cm}^{-1}$  处的声子模缓慢. 而另一个  $\nu$  约为  $90 \text{ cm}^{-1}$ , 对应类钙钛矿层中 A 位离子振动的声子模,随 La 掺杂量的增加,频率下降. 这可能是由于 La 离子未能取代该处的 A 位离子,但对其他位置的离子的取代,导致与该声子模对应的化学键强度减弱,从而引起频率的下降.

### 3.3. 软模与结构相变

拉曼频移小于  $30 \text{ cm}^{-1}$  处的两个声子模,随 La 掺杂量的增加明显软化,频率逐步降低,强度逐渐减弱. 这与其他 BLSFs 在此附近的声子模随温度升高而软化的现象相似<sup>[27]</sup>. 这两个软模是由 A 位离子相对于  $\text{TiO}_6$  八面体的振动引起的<sup>[28]</sup>, 模的软化表明,随 La 掺杂量的增加,材料的晶格畸变程度减小,这可能与 La 的结合能小于 Bi 有关,这也与 BLT-SBLT 的居里温度随掺杂量的增加而降低相一致<sup>[18]</sup>. 随晶格畸变减小,材料由铁电相逐步向顺电相转变<sup>[22]</sup>, 表现为样品的介电峰宽化,最终在掺杂量为  $1.50$  时,样品出现弛豫性能.

### 3.4. 剩余极化变化的机理

BLT-SBLT( $x+y$ ) 的剩余极化  $2P_r$  与材料的晶格畸变程度、氧空位浓度以及  $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^+$  层的结构等有

关. 较稳定的 La 取代易挥发的 Bi, 一方面降低了材料中氧空位的浓度,由于氧空位的聚集引起的对铁电畴的钉扎作用减弱,这会增大  $2P_r$ . 另一方面,上面已讨论过,掺杂会使材料晶格畸变程度下降,降低极化. 这两种作用相互竞争,使  $2P_r$  随 La 掺杂量的增加,先增大,后减小,这与 La 掺杂其他 BLSF 材料相似<sup>[15]</sup>.

$2P_r$  在掺杂量为  $0.50$  时达到极大值,此时 BLT 和 SBLT 单元中的 La 含量在  $0.25$  左右<sup>[19]</sup>, 这与 La 掺杂 SBTi 中,  $2P_r$  极大值处对应的掺杂量相近<sup>[15]</sup>. 这可能与 La 离子进入  $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^+$  层有关. BLSFs 的某些性能优于简单钙钛矿结构铁电材料,主要是因为  $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^+$  层可以作为绝缘层和空间电荷库,对材料性能的提高起关键作用<sup>[7,8]</sup>. 拉曼光谱对 La 掺杂 BIT 的研究也证明了这一点: La 离子开始进入  $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^+$  层时的 La 掺杂量,与  $2P_r$  极大值时的 La 掺杂量相接近<sup>[22]</sup>. 在共生结构中,所有的  $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^+$  层都处在两个不同的类钙钛矿层  $(\text{Bi}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10})^{2-}$  和  $(\text{SrBi}_2\text{Ti}_4\text{O}_{13})^{2-}$  之间,在 La 掺杂量低于  $0.50$  时, La 离子只进入两类钙钛矿层. 随掺杂量继续增大, La 开始从  $(\text{SrBi}_2\text{Ti}_4\text{O}_{13})^{2-}$  一侧进入  $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^+$  层,并导致  $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^+$  层结构的变化,从而使其绝缘层和空间电荷库的作用减弱,并导致 BLT-SBLT 铁电性能下降.

## 4. 结 论

La 掺杂层状钙钛矿共生结构铁电材料  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}\text{-SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$  中,在掺杂量低于  $0.50$  时, La 只取代尖钙钛矿层中的 Bi, 而当掺杂量大于  $0.50$  以后, La 进入  $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^+$  层,导致  $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^+$  层结构发生变化,使剩余极化下降. La 掺杂量增至  $1.50$  时,样品出现的弛豫铁电性与掺杂导致的结构相变有关.

[1] Chu M W, Ganne M, Caldes M T, Gautier E and Brohan L 2003 *Phys. Rev. B* **68** 14102  
 [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] Lee J K, Kim C H, Suh H S and Hong K S 2002 *Appl. Phys. Lett.* **80** 3593

[4] Irie H, Miyayama M and Kudo T 2001 *J. Appl. Phys.* **90** 4089  
 [5] Yang P X, Deng H M and 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]  
 [6] Robertson J, Chen C W, Warren W L and Gutleben C D 1996 *Appl. Phys. Lett.* **69** 1704  
 [7] Kim S K, Miyayama M and Yanagida H 1996 *Mater. Res. Bull.*

31 121

- [ 8 ] Paz de Araujo C A , Cuchiaro J D , McMillan L D , Scott M C and Scott J F 1995 *Nature* **374** 627
- [ 9 ] Park B H , Kang B S , Bu S D , Noh T W , Lee J and Jo W 1999 *Nature* **401** 683
- [ 10 ] Hirose M , Suzuki T , Oka H , Itakura K , Miyauchi Y and Tsukada T 1999 *Japan . J. Appl. Phys.* **38** 5561
- [ 11 ] Zhu J S , Su D , Lu X M , Qin H X , Wang Y N , Wang D Y , Chan H L W , Wong K H and Choy C L 2002 *J. Appl. Phys.* **92** 5420
- [ 12 ] Park B H , Hyun S J , Bu S D , Noh T W , Lee J , Kim H D , Kim T H and Jo W 1999 *Appl. Phys. Lett.* **74** 1907
- [ 13 ] Noguchi Y and Miyayama M 2001 *Appl. Phys. Lett.* **78** 1903
- [ 14 ] Takenaka T and Sakata K 1981 *Ferroelectrics* **38** 769
- [ 15 ] 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 ]
- [ 16 ] Noguchi Y , Miyayama M and Kudo T 2000 *Appl. Phys. Lett.* **77** 3639
- [ 17 ] Noda M , Nakaiso T , Takarabe K , Kodama K and Okuyama M 2002 *J. Cryst. Growth* **237** 478
- [ 18 ] 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 ]
- [ 19 ] Zhu J , Chen X B , Lu W P , Mao X Y and Hui R 2003 *Appl. Phys. Lett.* **83** 1818
- [ 20 ] Wu S , Shen W Z , Hiroshi O and Guo Q X 2003 *Chin. Phys.* **12** 1026
- [ 21 ] Sugita N , Tokumitsu E , Osada M and Kakihana M 2003 *Japan . J. Appl. Phys.* **42** L944
- [ 22 ] Osada M , Tada M , Kakihana M , Watanabe T and Funakubo H 2001 *Japan . J. Appl. Phys.* **40** 5572
- [ 23 ] 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 峰、陈小兵 2004 物理学报 **53** 276 ]
- [ 24 ] Sugita N , Osada M and Tokumitsu E 2002 *Japan . J. Appl. Phys.* **41** 6810
- [ 25 ] Shannon R D 1976 *Acta Cryst. A* **32** 751
- [ 26 ] Suga S , Imada S , Muro T , Fukawa T , Shishidou T , Tokura Y , Moritomo Y and Miyahara T 1996 *J. Electron. Spectros. Relat. Phenom.* **78** 283
- [ 27 ] Kojima S , Imaizumi R , Hamazaki S and Takashige M 1994 *Japan . J. Appl. Phys.* **33** 5559
- [ 28 ] Hushur A , Ko J H , Kojima S , Leey S S and Jang M S 2002 *J. Korean Phys. Soc.* **41** 763

## Study on Raman spectra of $\text{Bi}_{4-x}\text{La}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}\text{-SrBi}_{4-y}\text{La}_y\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ intergrowth ferroelectrics \*

Zhu Jun Mao Xiang-Yu Chen Xiao-Bing<sup>†</sup>

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

( Received 17 January 2004 ; revised manuscript received 15 March 2004 )

### Abstract

The Raman spectra of lanthanum-doped intergrowth ferroelectric ceramics  $\text{Bi}_{4-x}\text{La}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}\text{-SrBi}_{4-y}\text{La}_y\text{Ti}_4\text{O}_{15}$  [ BLT-SBLI(  $x + y$  ) ,  $x + y = 0.00 , 0.25 , 0.50 , 0.75 , 1.00 , 1.25 , 1.50$  ] achieved at room temperature were investigated. The results show that La was substituted the Bi ions in the pseudo-perovskite blocks when La content is lower than 0.50. When La content is higher than 0.50 , some of La ions are incorporated into the  $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^+$  blocks. The incorporation of La ions into the  $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^+$  layers would change the structure of  $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^+$  and destroy its functions as the insulating layers and the space charge storage , which leads to the decrease of the remnant polarization. The relaxation characteristics observed in BLT-SBLI( 1.50 ) are consistent with the softening of the mode lower than  $30\text{ cm}^{-1}$ . This indicates that La-doping may bring about the structural phase transition.

**Keywords :**  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}\text{-SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$  , La doping , phonon mode , Raman shift

**PACC :** 7830G , 7780B , 7660E

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

<sup>†</sup> Corresponding author. E-mail : xbchen@yzu.edu.cn