

# La 和 Nd 掺杂的硅基 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 铁电薄膜的无疲劳特性及其机理的比较研究

李美亚<sup>①②\*</sup>, 裴玲<sup>①</sup>, 刘军<sup>①</sup>, 于本方<sup>①</sup>, 郭冬云, 孙小华<sup>③</sup>, 赵兴中<sup>①②</sup>

① 武汉大学物理科学与技术学院, 武汉 430072;

② 武汉大学教育部声光材料与器件重点实验室, 武汉 430072;

③ 三峡大学机械与材料学院, 宜昌 443002

\* E-mail: [myli@whu.edu.cn](mailto:myli@whu.edu.cn)

收稿日期: 2007-05-22; 接受日期: 2007-07-24

湖北省自然科学基金项目(批准号: 2004ABA082)资助

**摘要** 采用优化的溶胶-凝胶(Sol-gel)技术, 同一工艺条件下在 Pt/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>/Si 衬底上成功地制备了  $\text{Bi}_{3.25}\text{La}_{0.75}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ (BLT)和  $\text{Bi}_{3.15}\text{Nd}_{0.85}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ (BNT)铁电薄膜. X 射线衍射(XRD)测试表明 BLT 和 BNT 薄膜具有单相的取向随机的多晶微结构; 扫描电镜(SEM)的观测显示了这些薄膜具有 50~100 nm 晶粒构成的均匀致密的表面形貌. 利用铁电测试仪测定了以 Cu 为上电极而形成的金属-铁电薄膜-金属结构的电容器的铁电性能, 得到了很好的饱和电滞回线. 在最大外加场强为 400 kV/cm 时, BLT 和 BNT 薄膜的剩余极化强度( $2P_r$ )和矫顽电场( $2E_c$ )分别为 25.1  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ , 203 kV/cm 和 44.2  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ , 296 kV/cm. 疲劳测试表明, 在 1 MHz 频率测试下经过  $1.75 \times 10^{10}$  次读写循环后, 由 BLT 和 BNT 薄膜组成的电容器几乎没有表现出疲劳, 呈现很好的抗疲劳特性. 分析比较了 La 和 Nd 掺杂对薄膜结构及铁电性能的影响及其机理.

**关键词**

BLT

BNT

铁电性质

疲劳

溶胶-凝胶技术

铁电薄膜在纳微传感器、纳微机电器件及非挥发性铁电随机存储器(FeRAM)等方面具有广泛的应用前景, 近年来引起了人们极大的研究兴趣<sup>[1~4]</sup>. 在许多具有铁电性能的材料中, 锆钛酸铅( $\text{Pb}(\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x)\text{O}_3$ , 简称PZT)是研究得最多的可用于铁电薄膜存储器的材料. PZT具有优良的铁电性能和较低的沉积温度, 但是在Pt底电极上沉积的薄膜, 容易出现疲劳, 并且Pb易挥发而对环境造成污染<sup>[5]</sup>. Bi系层状钙钛矿结构的铁电材料如 $\text{SrBi}_2\text{TaO}_9$ (SBT), 在Pt底电极上生长的薄膜有较好的耐疲劳特性, 但因SBT有较高的成膜温度和较小的开关极化强度, 阻碍了其与应用<sup>[6]</sup>. 近年来发现的镧系(Ln)稀土(Ln=La, Nd, Gd, Sm和Pr等)掺杂的 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ (BTO)的新型铁

电材料  $\text{Bi}_{4-x}\text{Ln}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ (BLnTO), 例如  $\text{Bi}_{4-x}\text{La}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ (BLT<sub>x</sub>)<sup>[7]</sup>,  $\text{Bi}_{4-x}\text{Nd}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ (BNT<sub>x</sub>)<sup>[8~10]</sup>,  $\text{Bi}_{3.25}\text{Eu}_{0.75}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ <sup>[11]</sup>和 $\text{Bi}_{4-x}\text{Sm}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ <sup>[12]</sup>等, 由于它们具有相对大的剩余极化强度、比较小的矫顽电场和很好的耐疲劳性能, 在非挥发性铁电存储器等方面具有极大的应用前景. 在这些镧系元素掺杂的BLnTO中, La和Nd掺杂的BLT<sub>x</sub>显示出了优异的性能, 备受关注.

BLT<sub>x</sub>和BNT<sub>x</sub>薄膜可用脉冲激光沉积法(PLD)、溶胶-凝胶法(Sol-gel)等技术制备<sup>[13~15]</sup>. 有关BLT<sub>x</sub>和BNT<sub>x</sub>的微结构、电性能和疲劳性能等方面的研究, 已有不少报道. Park<sup>[7]</sup>等首先报道了利用PLD法在Si晶片上制备的BLT<sub>x</sub>薄膜其剩余极化( $2P_r$ )为 17  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ , 并且有很好的耐疲劳特性. 而Bae<sup>[13]</sup>等利用Sol-gel法

在 Si 基片上制备出的 BLT<sub>x</sub> 薄膜具有很好的抗疲劳特性和大的  $2P_r$ . Zhang 等人<sup>[14]</sup>报道了利用 PLD 法制备出了 *c* 轴外延生长的 BNT 薄膜, 其  $2P_r$  为 17.6  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ , 而 Chon 等人<sup>[15]</sup>用 Sol-gel 法在 Si 基片上制备的 *c* 轴取向的 BNT<sub>x</sub> 薄膜, 其  $2P_r$  高达 103  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ .

为了解掺杂元素对铁电薄膜性质的影响, 对 BLT<sub>x</sub> 和 BNT<sub>x</sub> 薄膜的比较研究是十分必要的. 我们注意到上述 BLT<sub>x</sub> 和 BNT<sub>x</sub> 薄膜的铁电性质对掺杂元素和制备方法是很敏感的. 为消除不同制备方法产生的差异, 采用同一方法制备这两种薄膜并比较其性能异同, 是很有必要的. 我们注意到, Sol-gel 技术在膜的均匀性、精确控制化学组分比和大面积制备方面比其他技术方法具有明显的优势. 此外, 相比于 PLD 技术, 采用 Sol-gel 法制备的铁电薄膜常可获得更大的  $2P_r$ <sup>[14,15]</sup>. 我们已在前期工作中采用一次退火结晶的 Sol-gel 方法制备出多种 BTO 基的铁电薄膜<sup>[16,17]</sup>, 但逐层退火结晶的 Sol-gel 方法(即优化的 Sol-gel 方法)更有利于改善薄膜的电性能<sup>[18]</sup>, 因此, 为比较不同元素掺杂对 BTO 铁电薄膜的影响, 本研究利用优化的 Sol-gel 法, 在 Pt/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>/Si 衬底上分别制备了 La 和 Nd 掺杂 BTO 形成各自的具有最佳配比的 Bi<sub>3.25</sub>La<sub>0.75</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>12</sub> (BLT) 和 Bi<sub>3.15</sub>Nd<sub>0.85</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>12</sub> (BNT) 铁电薄膜, 对这些薄膜的微结构、铁电和抗疲劳特性进行了比较研究.

## 1 实验

BLT 和 BNT 铁电薄膜是利用优化的 Sol-gel 法制备的. 利用高纯硝酸铋(Bi(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·5H<sub>2</sub>O)、硝酸镧(La(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O)、硝酸钕(Nd(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O)和钛酸四丁酯(Ti(OC<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>4</sub>)作为初始原料, 乙二醇甲醚和乙酰丙酮作为溶剂. 制备 BLT 薄膜时, 将硝酸铋、硝酸镧按化学计量比 3.25:0.75 溶解于适量的热乙二醇甲醚中, 混合液置于 45℃ 的水浴中加热搅拌直至完全溶解; 为补偿 Bi 在后续薄膜退火过程中的损失, 加入 10% 过量的硝酸铋. 另外, 在室温下把钛酸四丁酯溶于乙二醇甲醚和乙酰丙酮的混合液中, 搅拌均匀; 再将该钛酸四丁酯溶液滴入前述得到的硝酸盐溶液中, 在 45℃ 下搅拌 30 min 即可得到橙黄色透明的均匀的 BLT 溶液. BLT 的最终浓度为 0.1 M. BNT 溶液的配制方法与 BLT 溶液相同, 只是硝酸铋和硝酸钕的配比改为 3.15:0.85. 最后制得的 BLT 和 BNT 溶液分别保存于

棕色玻璃瓶中作为后续制膜工艺的前驱溶胶液.

为探索 BLT 和 BNT 薄膜的晶化温度, 将上述溶胶置于炉中, 先在 100℃ 下将这些溶胶烘干成干凝胶, 然后在 650~750℃ 的温度下退火 1 h, 得到 BLT 和 BNT 的晶化陶瓷粉. 采用优化的多层匀胶多次退火的 Sol-gel 技术制备 BLT 和 BNT 薄膜, 选用 Pt/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>/Si 作基片. 在匀胶速率为 4000 rpm, 时间为 20 s 的条件下, 形成均匀的溶胶层. 热处理方式如下: 将每一层甩好的湿膜放在加热炉中先在 150℃ 干燥 5 min, 再以缓慢的速率升至 360℃, 焙烧 10 min; 然后再升至 500℃ 预退火 10 min; 再降至 100℃ 保温 2 h; 最后再直接升至 700℃ 晶化退火 30 min. 最终薄膜是经 4 层甩胶并经 4 次重复退火循环过程得到的, 膜厚约 300 nm. 各工艺阶段的热退火处理都在空气中进行.

利用 X 射线衍射(XRD)分析(D8 Advance 衍射仪, 德国 Bruker 公司)得到了薄膜的晶化和微结构信息. 薄膜形貌和厚度的测定则利用扫描电镜(SEM)完成. 为了测量其电学性能, 用磁控溅射方法在样品表面镀上圆形 Cu 电极(直径为 0.3 mm), 制成金属-铁电-金属(MFM)电容器结构. 薄膜的电滞回线和疲劳特性是利用多功能铁电测试仪(Precision Premier Ferro E Test system, Radiant Technologies, USA)测量完成的. 疲劳测试的电压为 5 V 频率为 1 MHz.

## 2 结果与讨论

### 2.1 XRD 结构分析

分别在 650℃, 700℃ 和 750℃ 退火 1 h 得到的 BLT 陶瓷粉的 XRD 图谱示于图 1. 与标准 XRD 卡对比, 退火样品的所有 XRD 图谱均可指征化为纯类 BTO 的钙钛矿晶体结构, 其主要的强衍射峰都已经呈现, 没有发现杂相峰. 在所研究的温度范围, BLT 陶瓷粉的 XRD 峰的强度随退火温度的增加而增加, 而 XRD 峰的半高宽随退火温度的增高而降低. 这表明结晶度和晶粒尺寸随退火温度的升高而增强. 在上述退火温度下得到的 BNT 陶瓷粉的 XRD 图谱显示了和 BLT 陶瓷粉类似的随退火温度而变化的特征. 这些结果表明利用 Sol-gel 法制备的 BLT 和 BNT 陶瓷具有纯的铁电钙钛矿结构, 在 700~750℃ 的退火温度范围可得到好的晶化. 陶瓷粉体结晶随温度的变化规律可为探索薄膜最佳的退火工艺提供借鉴. 基于这一结果, 并且为降

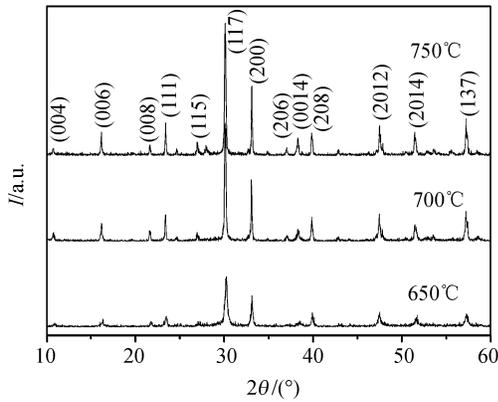


图 1 在不同温度下(650°C, 700°C, 750°C)结晶退火的 BLT 陶瓷粉的 XRD 谱线

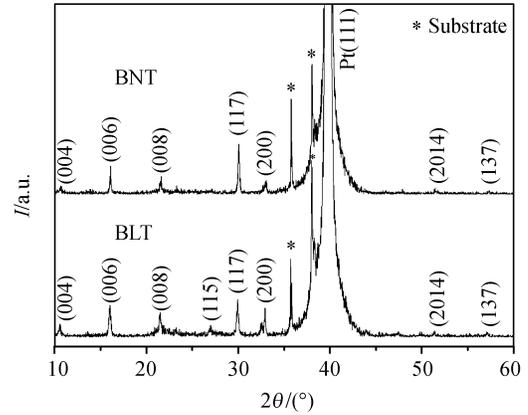


图 2 经 700°C 退火得到的在  $\text{Pt}/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$  基片上的 BLT 和 BNT 薄膜的 XRD 谱线

低铁电薄膜和 Pt 电极层间的可能的界面反应, 选择 700°C 为 BLT 和 BNT 薄膜的退火温度. 图 2 为经 700°C 退火得到的 BLT 和 BNT 薄膜的 XRD 图谱, 这些膜的 XRD 图谱显示了具有随机取向的钙钛矿多晶结构.

## 2.2 表面形貌分析

图 3(a)和图 3(b)分别给出了利用 SEM 观测得到的 BLT 和 BNT 薄膜的表面形貌. 可以看到这些薄膜表面致密、均匀、无裂纹, 与衬底结合良好. BLT 和 BNT 薄膜二者形貌无明显差别. 其薄膜晶粒大小约为 50~100 nm, 大大小于已报道的没有掺杂的 BTO 薄

膜的晶粒尺寸(约 2  $\mu\text{m}$ )<sup>[19,20]</sup>. 对 BTO 和 BLT 或 BNT 晶粒大小尺寸的比较可见,  $\text{La}^{3+}$  和  $\text{Nd}^{3+}$  离子的掺杂取代可能在某种程度上具有对 BTO 类薄膜中晶粒生长抑制的作用. 近来有报道指在铁电薄膜中, 晶粒尺寸大小与其铁电性质如饱和极化、剩余极化和漏电流有密切的联系<sup>[21]</sup>, 较小颗粒薄膜的漏电流密度和抗疲劳性质均明显优于较大颗粒的薄膜的值. 因此, 小的晶粒尺寸可能是 BLT 和 BNT 薄膜具有高抗疲劳特性的因素之一.

图 3(b)和图 3(d)分别给出了 BLT 和 BNT 薄膜的 SEM 横截面形貌. 由图 3 可见, 薄膜与衬底粘结紧密、

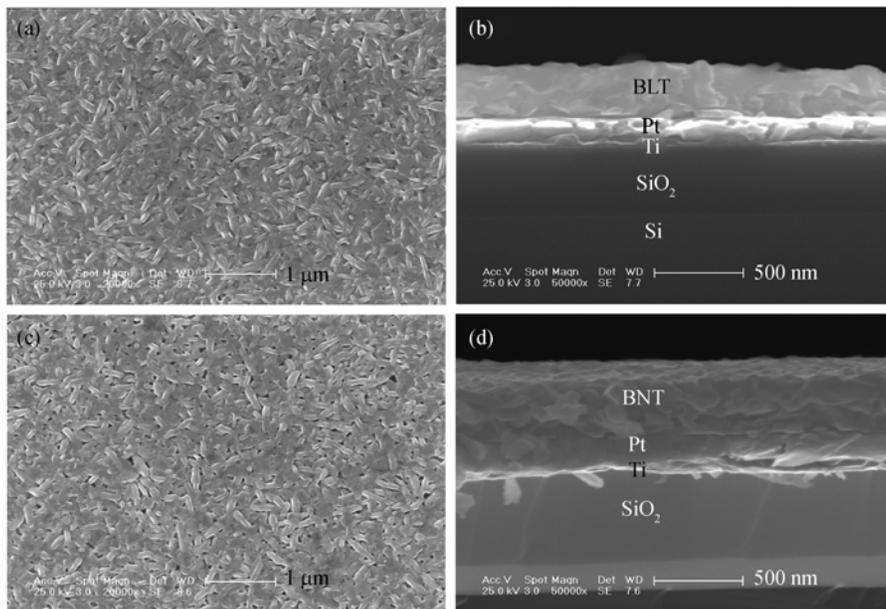


图 3 BLT 和 BNT 薄膜的 SEM 照片: (a)BLT 表面; (b)BNT 表面; (c)BLT 横截面; (d)BNT 横截面

界面清晰、致密。由图观测得到的薄膜的厚度均约为 300 nm。

### 2.3 薄膜的铁电性质

BLT 薄膜电容在不同外加电压下所测得的电滞回线( $P$ - $E$ 曲线)示于图 4(a)中。如图 4 所示, 在所研究的外加电压范围(饱和前),  $2P_r$ 和  $2E_c$ 随外加电压的增加而增加; 当外加电压比较小的时候,  $2P_r$ 和  $2E_c$ 随电压的增加而迅速增加; 而当外加电压增加至一定值后, 随外加电压的增加  $2P_r$ 和  $2E_c$ 只有缓慢增加, 并逐渐达到饱和状态。在外加电压为 12 V 时, BLT 薄膜电容器表现出较好的饱和  $P$ - $E$ 曲线, 其  $2P_r$ 和  $2E_c$ 值分别为  $25.1 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 和  $203 \text{ kV}/\text{cm}$ 。这些  $2P_r$ 和  $2E_c$ 值, 分别大于和小于已报道的(117)取向的多晶 BLT 薄膜的对应值<sup>[22]</sup>, 也优于我们采用一次退火结晶的 Sol-gel 方法制备的 BLT 薄膜<sup>[16]</sup>, 这可能源于逐层退火更有助于形成致密和高度晶化的铁电薄膜。以上表明我们制备的 BLT 薄膜具有高的质量。

BNT 薄膜电容的  $2P_r$ 和  $2E_c$ 值随外加电压的增加具有类似于 BLT 薄膜电容的变化趋势, 如图 4(b)所示。在外加电压为 12 V 时, BNT 薄膜电容也具有饱和良好  $P$ - $E$ 曲线。由该饱和曲线测得的  $2P_r$ 和  $2E_c$ 值分别为  $44.2 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 和  $296 \text{ kV}/\text{cm}$ 。这一  $2P_r$ 值比已报道的用化学溶液法制备的 BNT 薄膜大得多<sup>[10]</sup>, 也显著大于在同一条件下制备的 BLT 薄膜的对应值, 如图 4(a)所示。另外, BNT 薄膜的  $P$ - $E$ 曲线的矩形度明显优于 BLT 薄膜的  $P$ - $E$ 曲线的矩形度。这表明, 相比于 BLT 薄膜, BNT 薄膜具有更好的铁电极化性质。BNT 薄膜比 BLT 薄膜具有更大的  $2P_r$ 值的原因可以解释为由于  $\text{Nd}^{3+}$ 和  $\text{La}^{3+}$ 离子不同半径对其结构的不同畸变效果所致。由具有比  $\text{La}^{3+}$ 离子半径( $1.36 \text{ \AA}$ )更小的离子半径( $1.27 \text{ \AA}$ )的  $\text{Nd}^{3+}$ 离子取代所引起的  $\text{TiO}_6$  氧八面体的较大的畸变, 可能是导致 BNT 薄膜极化增强的主要因素<sup>[23]</sup>。

### 2.4 疲劳特性

BLT 薄膜电容的疲劳特性如图 5(a)所示。其开关

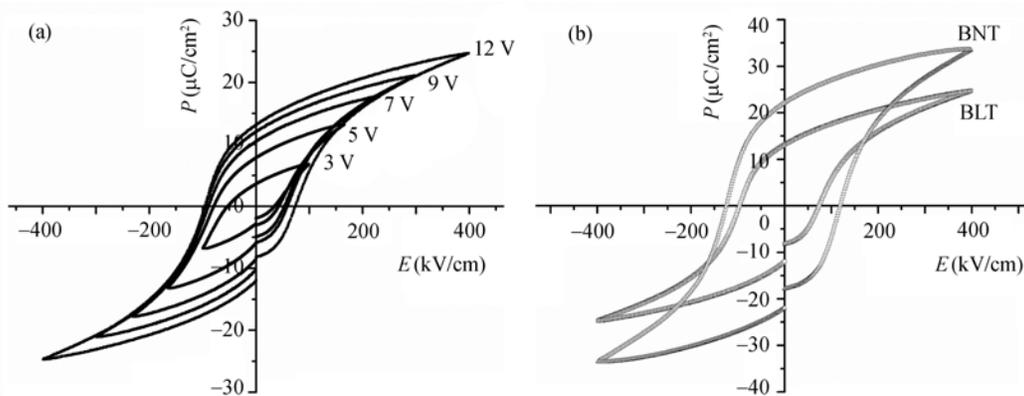


图 4 (a)BLT 薄膜电容在不同外加电压下的  $P$ - $E$  回线; (b)BLT 和 BNT 薄膜电容在外加电压为 12 V 时的饱和的  $P$ - $E$  曲线

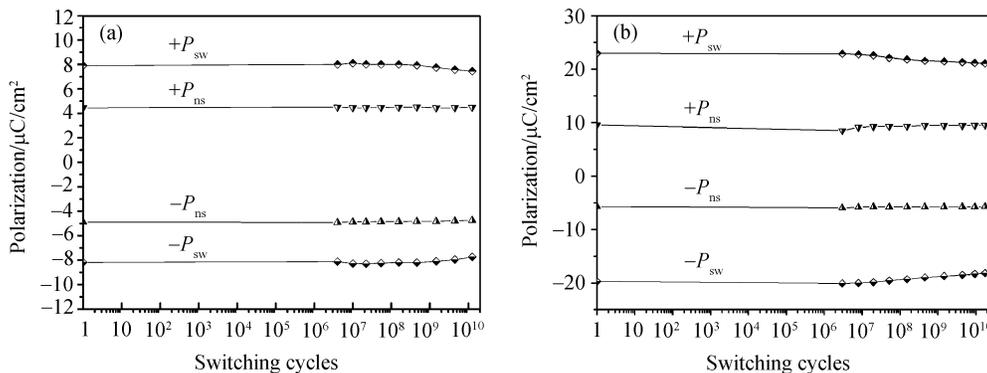


图 5 在电压 5 V 和频率 1 MHz 下测试得到的 BLT(a)和 BNT(b)薄膜电容的疲劳特性

极化( $P_{\text{sw}}$ )和非开关极化( $P_{\text{ns}}$ )的初始值分别为 14.91 和  $6.66 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ . 随着读写循环的增加, 其 $P_{\text{sw}}$ 仅有微小的降低, 而其 $P_{\text{ns}}$ 在整个疲劳循环过程保持未衰减; 在经历了  $1.75 \times 10^{10}$  次开关极化循环后, 其 $P_{\text{sw}}$ 和 $P_{\text{ns}}$ 分别为 14.45 和  $6.69 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ , 即非挥发电荷( $P_{\text{sw}} - P_{\text{ns}}$ )的值仅下降了 5.9%. BNT 薄膜电容器在经历了与 BLT 同样次数的开关极化循环后的疲劳特性示于图 5(b). 它具有非常类似于 BLT 薄膜的无明显极化衰减的抗疲劳行为, 其( $P_{\text{sw}} - P_{\text{ns}}$ )值下降了 5.3%, 这样的高抗疲劳特性优于 Li 等<sup>[9]</sup>报道的用 Sol-gel 法制备的 BNT 薄膜的在经历  $5 \times 10^9$  的开关极化后未显示疲劳的性质.

BTO 薄膜中的疲劳问题一直受到人们的广泛关注. 在 BTO 薄膜中在经历  $1 \times 10^8$  读写循环后观测到显著的疲劳<sup>[16]</sup>. 一般认为, 空间电荷、氧缺陷、晶粒界面等是引起铁电薄膜疲劳的主要因素. 众所周知, 在 BTO 型钙钛矿结构中在每两层  $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$  之间有三层 Ti-O 八面体钙钛矿层, 它们沿四方相的  $c$  轴相间排列. 一般认为, 氧空位缺陷存在于未被充分电荷补偿的  $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$  层中. 此外, 还发现氧缺陷存在于 BTO 薄膜的  $(\text{Bi}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10})^{2-}$  钙钛矿层中<sup>[7]</sup>. 这些氧空位被认为是 BTO 薄膜疲劳的起源.  $\text{La}^{3+}$  具有非挥发性, 其半径小于  $\text{Bi}^{3+}$ , 且金属性和化学稳定性都要优于  $\text{Bi}^{3+}$ . 因此, 用  $\text{La}^{3+}$  取代少量 Ti-O 八面体附近的  $\text{Bi}^{3+}$ , 可增强其钙钛矿层的稳定性, 抑制氧空位, 因而可改善抗疲劳特

性.  $\text{La}^{3+}$  掺杂的钙钛矿层抗氧空位的化学稳定性可能是 BLT 薄膜无疲劳的原因<sup>[7]</sup>.  $\text{Nd}^{3+}$  离子具有类似于  $\text{La}^{3+}$  离子的非挥发性, 其半径小于  $\text{Bi}^{3+}$  和  $\text{La}^{3+}$  离子, 因而在  $\text{Nd}^{3+}$  掺杂的 BTO 薄膜中, 有望得到更好的极化和抗疲劳特性<sup>[7]</sup>. 这正是我们制备的 BNT 薄膜电容器所证实的结果.

### 3 结论

采用改进的 Sol-gel 技术, 在 Pt/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>/Si 衬底上成功地制备了具有随机取向的多晶 BLT 和 BNT 铁电薄膜. 这些薄膜具有单一的铁电钙钛矿结构和大小范围为 50~100 nm 的随机取向的晶粒形成的均匀致密的表面形貌. 这些薄膜电容显示了很好的饱和电滞回线. 在最大外加场强为 400 kV/cm 时, 得到 BLT 薄膜的  $2P_r$  和  $2E_c$  分别为 25.1 和 203 kV/cm, BNT 薄膜的分别为 44.2 和 296 kV/cm. 而且, 这些薄膜电容在经历了  $1.75 \times 10^{10}$  次读写循环后未显示出明显的衰减, 呈现出无疲劳的优良特性. 这一优良的抗疲劳特性应归功于  $\text{La}^{3+}$  和  $\text{Nd}^{3+}$  掺杂抑制了薄膜中氧空位的产生并增强了薄膜的化学稳定性. 具有比  $\text{La}^{3+}$  离子半径更小的  $\text{Nd}^{3+}$  的掺杂可能引起的薄膜中 Ti-O 八面体的更大的畸变可能是导致 BNT 薄膜具有比 BLT 薄膜更大的剩余极化的原因. 由此显示出 BNT 薄膜具有优于 BLT 薄膜的特性.

### 参考文献

- 1 Scott J F, Araujo C A. Ferroelectric memories. *Science*, 1989, 246: 1400—1405[doi]
- 2 Ramesh R, Schlom D G. Orienting ferroelectric films. *Science*, 2002, 296: 1975—1976[doi]
- 3 Auciello O, Scott J F, Ramesh R. The physics of ferroelectric memories. *Phys Today*, 1998, 51: 22—27[doi]
- 4 Angus K. Memories are made of... *Nature*, 1999, 401: 658—659[doi]
- 5 Al-Shareef H N, Bellur K R, Kingon A I, et al. Influence of platinum interlayers on the electrical properties of  $\text{RuO}_2/\text{Pb}(\text{Zr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47})\text{O}_3/\text{RuO}_2$  capacitor heterostructures. *Appl Phys Lett*, 1995, 66(2): 239—241[doi]
- 6 Chu M W, Ganne M, Caldes M T, et al. X-ray photoelectron spectroscopy and high resolution electron microscopy studies of Aurivillius compounds:  $\text{Bi}_{4-x}\text{La}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  ( $x = 0, 0.5, 0.75, 1.0, 1.5, \text{ and } 2.0$ ). *J Appl Phys*, 2002, 91(5): 3178—3187[doi]
- 7 Park B H, Kang B S, Bu S D, et al. Lanthanum-substituted bismuth titanate for use in non-volatile memories. *Nature*, 1999, 401: 682—684[doi]
- 8 Watanabe T, Kojima T, Sakai T, et al. Large remanent polarization of  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ -based thin films modified by the site engineering technique. *J Appl Phys*, 2002, 92(3): 1518—1521[doi]
- 9 Li J H, Qiao Y, Liu X L, et al. Microstructure and ferroelectric properties of sol-gel derived  $\text{Bi}_{3.15}\text{Nd}_{0.85}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  thin films on Pt/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si(100). *Appl Phys Lett*, 2004, 85(15): 3193—3195[doi]
- 10 Zhong X L, Wang J B, Zhou Y C, et al. Electrical properties of Nd-substituted  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  thin films fabricated by chemical solution deposition. *J Cryst Growth*, 2005, 277(2): 233—237[doi]

- 11 Kim K T, Kim C I, Kang D H, et al. The effect of Eu substitution on the ferroelectric properties of  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  thin films prepared by metal-organic decomposition. *Thin Solid Films*, 2002, 422(2): 230—234[[doi](#)]
- 12 Chon U, Kim K B, Jang H M, et al. Fatigue-free samarium-modified bismuth titanate ( $\text{Bi}_{4-x}\text{Sm}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ) film capacitors having large spontaneous polarizations. *Appl Phys Lett*, 2001, 79(19): 3137—3139[[doi](#)]
- 13 Bae J C, Kim S S, Choi E K, et al. Ferroelectric properties of lanthanum-doped bismuth titanate thin films grown by a sol – gel method. *Thin Solid Films*, 2005, 472(1): 90—95[[doi](#)]
- 14 Zhang S T, Zhang X J, Cheng H W, et al. Enhanced electrical properties of c-axis epitaxial Nd-substituted  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  thin films. *Appl Phys Lett*, 2003, 83(21): 4378—4380[[doi](#)]
- 15 Chon U, Jang H M, Kim M G, et al. Layered perovskites with giant spontaneous polarizations for nonvolatile memories. *Phys Rev Lett*, 2002, 89(8): 087601—087604[[doi](#)]
- 16 郭冬云, 李美亚, 裴玲, 等. Sol-gel 法制备  $\text{Bi}_{3.25}\text{La}_{0.75}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  铁电薄膜及其性能. *中国科学 E 辑: 技术科学*, 2007, 37(1): 7—11
- 17 Guo D Y, Li M Y, Pei L, et al. Preparation and ferroelectric properties of  $\text{Bi}_4\text{Zr}_{0.5}\text{Ti}_{2.5}\text{O}_{12}$  thin films on  $\text{LaNiO}_3$  bottom electrode by the sol-gel method. *J Phys D Appl Phys*, 2006, 39: 5033—5036[[doi](#)]
- 18 Tirumala S, Desu S B, Rastogi A. Role of bismuth precursor in crystallization of  $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$  thin films. *Appl Phys A-Mater*, 2000, 70(3): 253—259[[doi](#)]
- 19 Kim J K, Song T K, Kim S S, et al. Ferroelectric properties of tungsten-doped bismuth titanate thin film prepared by sol – gel route. *Mater Lett*, 2002, 57(4): 964—968[[doi](#)]
- 20 Kim J K, Kim J H, Song T K, et al. Effects of niobium doping on microstructures and ferroelectric properties of bismuth titanate ferroelectric thin films. *Thin Solid Films*, 2002, 419(2): 225—229[[doi](#)]
- 21 Ahn C H, Rabe K M, Triscone J M. Ferroelectricity at the nanoscale: Local polarization in oxide thin films and heterostructures. *Science*, 2004, 303: 488—491[[doi](#)]
- 22 Watanabe T, Mizuhira M, Osada M, et al. Site definition and characterization of La-substituted  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  thin films prepared by metalorganic chemical vapor deposition. *J Appl Phys*, 2001, 90(12): 6533—6537[[doi](#)]
- 23 Kojima T, Sakai T, Watanabe T, et al. Large remanent polarization of  $(\text{Bi}, \text{Nd})_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  epitaxial thin films grown by metalorganic chemical vapor deposition. *Appl Phys Lett*, 2002, 80(15): 2746—2748[[doi](#)]