

锰掺杂诱导层状类钙钛矿结构薄膜取向生长及铁电性能

惠贞贞¹, 宋怡瑶¹, 宋东坡^{2,3}

(1. 安徽科技学院化学与材料工程学院, 安徽 凤阳 233100; 2. 江苏科技大学理学院, 江苏 镇江 212003;
3. 安徽省硅基新材料特色产业创新研究院, 安徽 凤阳 233100)

摘 要: 以 5 层 Aurivillius 化合物为研究对象, 采用化学溶液沉积法制备锰掺杂的 $\text{Bi}_7\text{Fe}_{3-x}\text{Mn}_x\text{Ti}_3\text{O}_{21}$ 薄膜, 系统研究了锰掺杂对薄膜晶体生长及铁电极化的影响。结果表明, Mn^{3+} 掺杂可显著诱导层状类钙钛矿薄膜的 c 轴择优取向生长, 取向因子提升 10 倍。表明该现象源于锰离子掺杂降低了薄膜晶化温度以及 c 面界面能较低的协同作用。薄膜铁电性能随掺杂量的增加呈现先升后降的趋势, 在 $x=0.50$ 时有效剩余极化达到峰值。低掺杂浓度下的剩余极化均高于母体材料, 此阶段晶粒尺寸为极化增强的主导因素。相比之下, 在高掺杂浓度下, 铁电性能急剧恶化, 这主要归因于薄膜质量的下降和持续的取向增长, 研究为 Aurivillius 型层状钙钛矿薄膜的取向生长与铁电性能调控提供了可靠的实验依据, 不仅印证了该类薄膜铁电极化的结构各向异性特征, 更为择优取向薄膜的可控制备与性能优化提供了切实可行的技术途径。

关键词: 化学溶液沉积法; Aurivillius; 铁电性能; 择优取向

中图分类号: TQ174.1 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2026)06-1973-07

网络出版时间: 2026-05-12



Aurivillius 型层状类钙钛矿结构化合物, 化学式通式可表示为 $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}(\text{A}_{n-1}\text{B}_n\text{O}_{3n+1})^{2-}$, 其晶体结构可看作由类钙钛矿结构层和类萤石层沿 c 轴方向交替堆叠而成, 表现出一种独特的“自然超晶格”结构^[1-3]。其中, n 代表钙钛矿结构层中 BO_6 八面体在 c 轴方向上的层数, $n = 1, 2, 3, 4, 5, \dots$ 。 n 值决定了类钙钛矿层的厚度和材料的许多物理性质。A 位离子位于类钙钛矿层中八面体顶角, 12 配位。通常可为较大阳离子, 如 Ba^{2+} 、 Sr^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Pb^{2+} 、 K^+ 、 Na^+ 、 Bi^{3+} 、 Ln^{3+} (镧系元素)等。可实现多种离子取代以调控性能。B 位离子位于氧八面体中心, 6 配位。通常可为较小的高价态过渡金属离子, 如 Fe^{3+} 、 Ti^{4+} 、 Nb^{5+} 、 Ta^{5+} 、 W^{6+} 、 Mo^{6+} 等^[4]。B 位离子的位移是铁电极化的主要来源之一。 $\text{Bi}^{3+}6s^2$ 孤对电子的立体化学活性也对结构和极化有重要影响。从以上化学通式及晶体结构可以推断, 该类型化合物将具有丰富的物理化学性质以及可调制性, 同时物化性质伴随着显著的各向异性特征。

实际上, 该类型化合物凭借其独特的层状架构、可调的结构参数和卓越的高温稳定性, 在功能材料领域占据不可或缺的地位, 是现代材料科学中连接基础研究与尖端应用的典范之一, 如镧系元素掺杂 $\text{Bi}_{4-x}\text{Ln}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 基铁电随机存储器, 对应于 $n=3$ ^[5]。随着 n 增加, 研究发现在 B 位引入过渡金属离子, 如 Fe^{3+} 、 Co^{3+} 等, 材料依然具有良好的铁电极化性能, 且一定程度上表现出多铁性能^[1]。然而, 与典型的 3 层 Aurivillius 型层状类钙钛矿结构化合物研究相比, 更高层数化合物的研究较为缺乏, 特别是针对其铁电极化与晶体结构之间的关联。如已有报道表明, $\text{Bi}_{4-x}\text{Ln}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 薄膜中面内极化占主导, c 轴去取向薄膜极化较弱^[6]。虽然不同 n 层数 Aurivillius 型层状类钙钛矿结构化合物似乎具有类似的极化特征, 但缺乏实验验证结果。一方面, 由于 $n>3$ 的 Aurivillius 化合物可能的室温多铁性能具有丰富科学研究内涵与极大的实际应用价值, 导致关注点较多地聚集在其多铁性能的研究探索上,

收稿日期: 2025-12-26。 修订日期: 2026-01-30。

基金项目: 国家自然科学基金(12104188); 安徽省青年皖江学者计划(830523); 安徽省硅基新材料特色产业创新研究院开放基金(GYKF250107); 安徽省应用型高峰培育学科项目(XK-XJGF005)。

第一作者: 惠贞贞(1988—), 女, 博士, 副教授。

通信作者: 宋东坡(1986—), 男, 博士, 副教授。

Received date: 2025-12-26. Revised date: 2026-01-30.

First author: HUI Zhenzhen (1988—), female, Ph.D., Associate Professor.

E-mail: huizz@ahstu.edu.cn

Correspondent author: SONG Dongpo(1986—), male, Ph.D., Associate Professor.

E-mail: dpsong@just.edu.cn

偏重于磁性而相对弱化了铁电研究；另一方面，明确极化方向需制备单晶、织构陶瓷、外延或取向薄膜，这在一定程度上需要复杂工艺或特殊衬底。因此，对高层数 Aurivillius 型层状类钙钛矿开展铁电极化研究，并辅以织构工程进行性能调制，是一个值得深入探索且亟待明晰的重要方向。

以 $n=5$ 的 Aurivillius 化合物为研究对象，采用化学溶液沉积法制备 Mn 掺杂的 $\text{Bi}_7\text{Fe}_{3-x}\text{Mn}_x\text{Ti}_3\text{O}_{21}$ 薄膜，系统研究了 Mn 掺杂对薄膜晶体生长及铁电性能的影响。结果表明， Mn^{3+} 掺杂可显著诱导层状类钙钛矿薄膜的 c 轴择优取向生长，取向因子由未掺杂时的 0.08 最大提升至 0.89。薄膜铁电性能随掺杂量的增加呈现先升后降的趋势，在 $x=0.50$ 时有效剩余极化达到峰值。本工作为 Aurivillius 型层状钙钛矿薄膜的取向生长与铁电调控提供了实验依据，不仅印证了其铁电极化的结构各向异性，也为择优取向薄膜的可控制备与性能优化提供了有效途径。

1 实验

1.1 样品制备

通过化学溶液沉积法在多晶 Pt/Ti/SiO₂/Si(100) 基底上制备了 $\text{Bi}_7\text{Fe}_{3-x}\text{Mn}_x\text{Ti}_3\text{O}_{21}$ (BFTM, $x=0, 0.25, 0.50, 0.75, 1.00, 1.50$) 薄膜。将乙酸铋(alfa, 99.999%)、乙酸亚铁(alfa, Fe 27%)、乙酸锰(alfa, 99.99%)和钛酸四丁酯(国药, 98%)根据化学计量比进行称量，其中，铋过量 10% (摩尔分数) 以补偿热处理过程中的挥发。随后将称量好的原料于丙酸及乙酰丙酮中溶解，同时加入乙醇胺稳定剂。加热搅拌 20 min 后室温继续搅拌 6 h，而后收集备用。在旋涂之前，基材依次在丙酮、酒精和去离子水中进行超声波清洗。随后重复旋涂和烘烤处理过程以增加厚度。最后，将热解膜在 700 °C 退火 10 min 以进一步晶化。

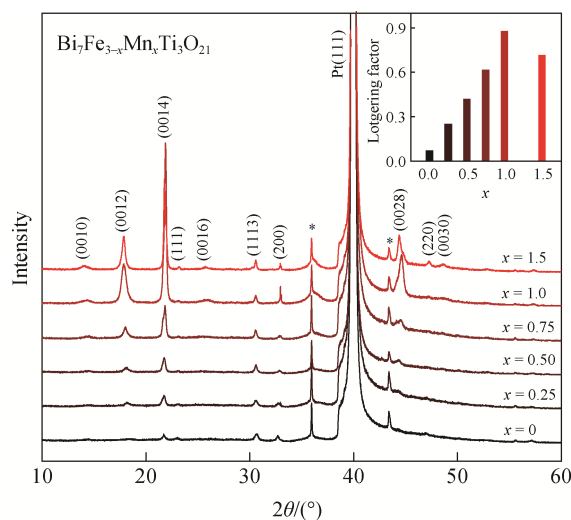
1.2 样品表征

使用飞利浦 X'pert Pro 型 X 射线粉末衍射仪 (XRD) 分析产物物相组成，测试条件：Cu 靶，管电压 40 kV，管电流 30 mA。使用日本 FEI Sirion 200 型场发射扫描电子显微镜 (SEM) 检测厚度和观察表面形貌。通过小离子溅射仪将直径为 0.2 mm 的金电极通过掩膜版沉积在薄膜表面。使用美国 Radiant Technologies 的 Precision Premier II 型铁电测试系统对铁电和漏电性能进行测试。

2 结果与讨论

图 1 为不同 Mn 掺杂浓度 BFTM 薄膜室温 X 射

线衍射 (XRD) 测试结果。由图 1 可见，对于 $x=0$ 的样品，其主要衍射峰与 6 层的层状类钙钛矿结构一一对应，可归为 $A2_1am$ 空间群，属于典型的偶数层 Aurivillius 型化合物，这与已有文献报道相一致^[4]。除了衬底衍射峰外，无其他杂相的衍射峰。当引入 Mn 元素掺杂后，一方面掺杂薄膜整体仍保持层状结构特征峰位，且无明显偏移，由于离子半径的差异，掺杂常会导致衍射峰位有所偏移，这通常是掺杂元素进入主晶格的参考证据之一，此处 Mn 离子掺杂膜衍射峰位并无明显偏移，其原因是 Mn 离子未成功进入主晶格或 Mn 离子半径 (0.0645 nm) 和 Fe 离子半径 (0.0645 nm) 相同^[7]，由于相近的价态与半径，在同类结构 (如岩盐结构、尖晶石、钙钛矿) 中替换时，结构容忍因子或位点占据能变化很小，因而母体结构框架更容易保持稳定；另一方面，随 x 增加，样品最强衍射峰由 (1113) 逐渐转向 (0014)，且可观察到 (00 l) 系列衍射峰逐渐增加，这表明薄膜 c 轴取向加强，这一变化趋势在陶瓷样品中虽不显著，但也有表现^[8]，此处，相对峰强的变化也证实 Mn 离子掺杂进入主晶格，即衍射峰位并无明显偏移是由于离子半径相同，考虑 Aurivillius 型化合物的结构特征，特别是其极化各向异性，这一择优取向对薄膜电学性能必会产生深度影响。



Inset shows the variation trend of the orientation factor with x .

图 1 BFTM 薄膜的 XRD 谱
Fig. 1 XRD patterns for BFTM thin films

取向因子是用于描述晶体结构中晶粒取向程度的重要指标参数。因此，为进一步量化这一择优取向特征，将基于 Lotgering 方法来计算 BFTM 薄膜的取向因子^[9]。如果取向因子接近于 1，则表示晶粒

的取向趋于一致。反之, 如果取向因子接近于 0, 则表示晶粒的取向趋于随机。计算结果如图 1 插图所示, 取向因子随 $x=0$ 的 0.08 逐渐增加至 $x=1.00$ 的 0.89, 而后在 $x=1.50$ 样品中下降至 0.72。该结果表明, 锰掺杂诱导了层状类钙钛矿 BFMT 薄膜的 c 轴择优取向生长。此前, 已有文章报道了其 他层数的层状类钙钛矿择优取向薄膜, 如 Lu 等报道了 $n=4$ 的 Nd 掺杂 $\text{Bi}_{3.15}\text{Nd}_{0.85}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 薄膜, 其取向由衬底晶体学界面取向调控^[10]。Zhong 等报道了 La 掺杂 c 轴择优取向的 $\text{Bi}_{3.25}\text{La}_{0.75}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 薄膜, 其择优取向并非由掺杂引起, 而是由退火温度调控, 取向度随着退火温度的升高而提高^[11]。随着类钙钛矿层数的增加, 在 $n=5$ 和 6 的 Aurivillius 薄膜中, c 轴择优取向的 $\text{Bi}_5\text{Ti}_3\text{FeO}_{15}$ 、 $\text{Bi}_6\text{Fe}_2\text{Ti}_3\text{O}_{18}$ 、 $\text{Bi}_5\text{Fe}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Ti}_3\text{O}_{15}$ 、 $\text{Bi}_6\text{FeCoTi}_3\text{O}_{18}$ 等薄膜也有被报道^[12-16]。它们有的采用化学溶液沉积法制备, 有的采用脉冲激光沉积法制备, 也有的采用激光分子束外延法制备, 所用基材有铂硅也有单晶衬底。结合 BFMT 的结果以及上述报道, 特别是 Sun 等关于 Ni 离子掺杂的 $\text{Bi}_5\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Ti}_3\text{O}_{15}$ 薄膜的结果, 推断随着类钙钛矿层数增加, 过渡金属离子的引入会降低薄膜晶化温度, 从而有助于择优取向^[17]。此外, 又由于 BFMT 薄膜与铂硅衬底之间并无晶格匹配, 薄膜生长主要取决于 BFMT 薄膜与铂硅衬底之间的界面能平衡。众所周知, 原子面密度越高, 界面能越低, 因而 BFMT 薄膜的 c 面界面能最低, 这也有助于 BFMT 在此项工作中的 c 轴择优取向。总结: Mn 离子掺杂降低薄膜晶化温度以及较低 c 面界面能二者共同作用导致 BFMT 的 c 轴择优取向。

关于 Mn 离子掺杂降低薄膜晶化温度这一观点, 除结合上述已有报道而推测之外, 从薄膜的扫描电子显微镜(SEM)观测也可进一步证实。图 2 为 BFMT 系列薄膜表面形貌特征。由图 2 可以看出, 未掺杂薄膜整体晶化欠佳, 表面存在大量微孔隙。随着 Mn 离子的引入, 薄膜的晶粒尺寸相对未掺杂有显著增长, 特别是 $x=1.50$ 的薄膜尤为显著。考虑到所有薄膜均在同一退火温度下进行晶化处理, 这也暗示掺杂薄膜的晶化温度随 Mn 离子引入有所降低, 即相同温度下, 掺杂薄膜晶化程度更为彻底, 这一结果辅助证实了上述关于 Mn 掺杂可降低薄膜晶化温度的推论。然而, 尽管如此, 高掺杂薄膜也伴随着明显的致密性退化问题, 甚至出现可观察到的表面孔洞以及裂纹。在低掺杂的 $x=0.25$ 及 0.50 薄膜中, 晶化质量与致密性及表面平整性表现出较

好的平衡。本工作所观察的薄膜表面形貌特征, 特别是晶粒形状, 可与已有报道相比较, 会对上述推论的理解有所帮助。Song 等采用化学溶液法制备 $\text{Bi}_6\text{Fe}_2\text{Ti}_3\text{O}_{18}$ 薄膜的报道中, 其 SEM 观测的表面形貌与本工作中未掺杂样品相近, 所采用的退火温度也相近(薄膜同为无规取向)^[18]。Raghavan 等也采用化学溶液法制备了 V 掺杂的 $\text{Bi}_6\text{Fe}_2\text{Ti}_3\text{O}_{18}$ 薄膜, 在更高的退火温度(750 °C)下, 所有薄膜均表现出非常显著的片状晶粒特征^[19]。Keeney 等采用化学溶液法制备的 Mn 掺杂 $\text{Bi}_6\text{Fe}_2\text{Ti}_3\text{O}_{18}$ 薄膜在 850 °C 退火条件下也具有类似片状形貌特征^[20]。此外, Kan 等采用固相烧结制备 $n=6$ 的陶瓷样品中, 在更高烧结温度以及更长时间(1100~1150 °C 及 2 h)下, 材料具有更大的晶粒尺寸及显著的片状形貌特征^[21]。所以, 晶化愈彻底(愈高温或长时), 片状晶粒特征愈显著。反之, 片状晶粒愈显著, 则晶化愈彻底。可理解为退火温度愈高或相同退火温度下, 掺杂膜晶化温度降低, 进而晶化程度提高。

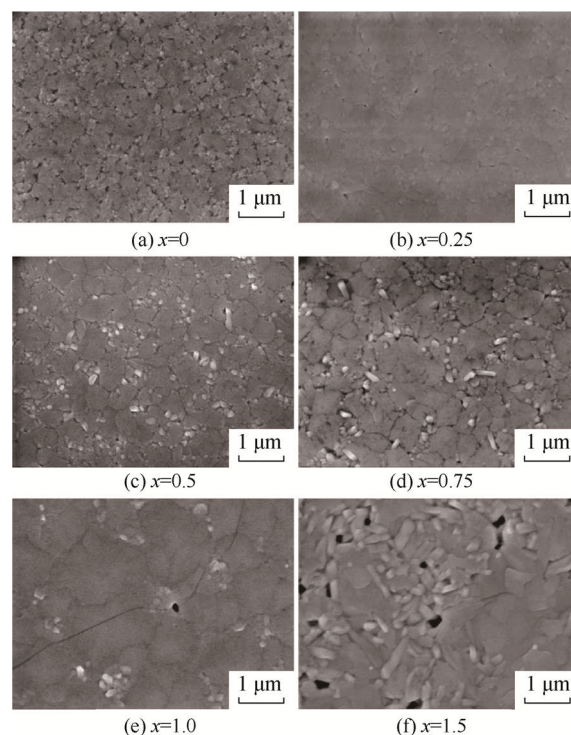


图 2 BFMT 薄膜表面形貌特征
Fig. 2 SEM morphologies for BFMT thin films

图 3 为 BFMT 系列薄膜的电滞回线测量结果, 也包含了基于 PUND 的剩余电滞回线。由图 3 可见, 一个显著的特征是 $x=0\sim 0.75$ 的 4 个样品给出了典型的铁电材料极化对电场变化的回滞特征, 尽管 $x=0.75$ 的薄膜样品电滞回线表现出一定程度的漏电

特征或贡献。而高掺($x=1.00$)样品所获电滞回线相较于 $x=0.75$ 样品,漏电特征或贡献更为显著,以至于其不足以被认定为铁电体的电滞回线。对于 $x=1.50$ 的样品也是如此, $x=1.50$ 样品的回线似乎还没有 $x=1.00$ 样品的回线胖,实际是因为其所能耐受电场更低,在达到相应电场之前样品便已介质击穿。具体而言,在低掺样品中,随着 x 的增加,薄膜铁电极化性能得到增强,薄膜最大极化 P_m 、剩余极化 P_r 以及高场处回线拐角尖锐程度均可证实这一点。

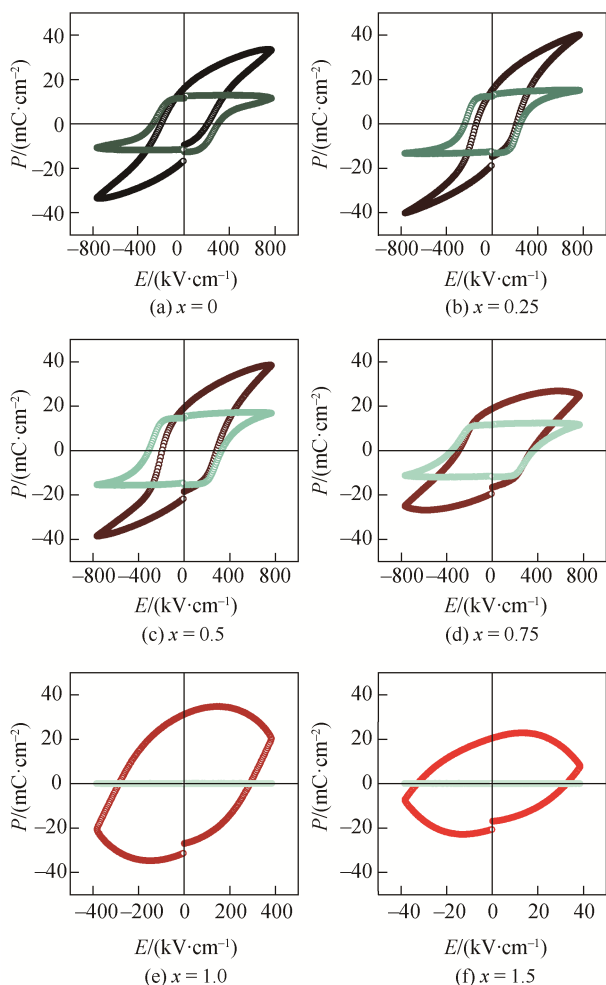


图3 BFMT薄膜的电滞回线及基于PUND的剩余电滞回线
Fig. 3 P - E loops based on traditional and PUND-based measurement for BFMT thin films

图4为剩余极化 P_r 随掺杂量变化的关系曲线,这里仅将零场下的数值截取作为参考(前4个样品是有效的 P_r),不考虑高掺下的非有效电滞回线(即后2个样品的数值实际是非有效的 P_r)。由图4可见,随着Mn离子掺杂量的增加,有效的 P_r 值在 $x=0.50$ 时达到最大,而后虽略有下降但低掺杂浓度下较母体均有提升。对于铁电薄膜,晶粒尺寸在亚微米或纳米区域,剩余极化强度基本随晶粒尺寸增

大而增加^[22]。从SEM结果可以看出,薄膜晶粒尺寸随掺杂增加显著增大,这导致薄膜剩余极化增强;另一方面,对于Aurivillius型层状类钙钛矿,其晶体结构为类萤石层(Bi_2O_2)²⁺与类钙钛矿层($\text{A}_{n-1}\text{B}_n\text{O}_{3n+1}$)²⁻沿 c 轴方向规则交替堆叠^[4, 23]。由于层状堆叠,其晶格常数 c 远大于 a 和 b (可理解为伪四方或通常定为正交晶系),物理性质具有明显的各向异性,如铁电性表现出明显的面内极化特征^[6]。因此,随着 c 轴择优取向增强,薄膜极化将显著降低。晶粒尺寸与极化各向异性的共同作用使得薄膜剩余极化在 $x=0.25$ 和 0.50 时先增加,而后在 $x=0.75$ 时出现降低的现象。此外,对于高掺($x=1.00$ 和 1.50)薄膜,异常高的 P_r 如上所述是非有效极化,即并非材料本征极化贡献。虽然二者晶粒尺寸进一步增大,但薄膜出现可观测到的裂纹和大量的孔洞,薄膜质量急速恶化。从薄膜耐电场能力降低也可推断其绝缘性显著降低。为此,对薄膜进行漏电检测,结果如图5所示。由图5可见,两高掺薄膜漏电流较其他薄膜至少高出1个数量级乃至更多。

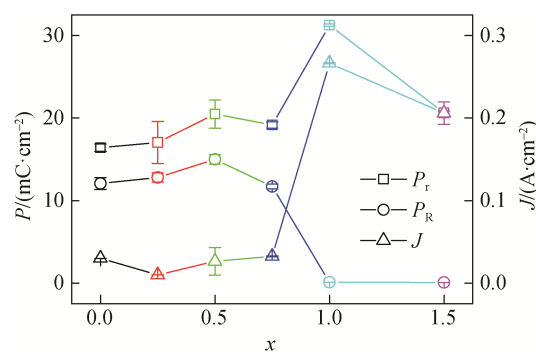


图4 BFMT薄膜 P_r 、 P_R 以及 J 与掺杂量之间的关系曲线
Fig. 4 Doping levels dependent P_r , P_R and J for BFMT thin films

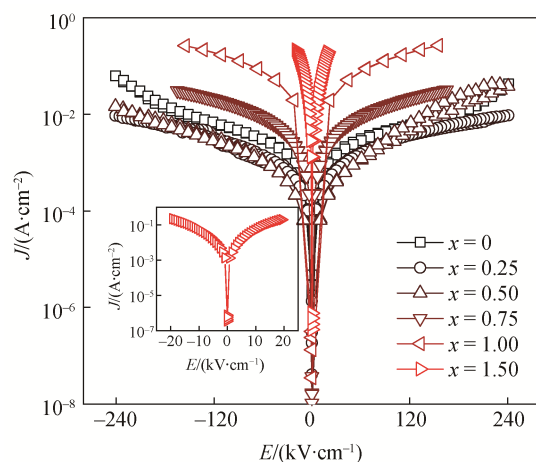


图5 BFMT薄膜漏电特征
Fig. 5 Leakage characteristics of BFMT thin films

在电滞回线测试中,传统基于 Sawyer-Tower 电路的动态电滞回线会包含由偶极子转向引起的可逆极化和由漏电流、空间电荷注入等引起的不可导电/电荷注入等的贡献^[4]。为准确分离出本征铁电开关极化,特别是测量剩余极化,PUND 方法应运而生。基于 PUND 测量的电滞回线通常可称为剩余电滞回线,它从根本上消除了漏导、空间电荷注入等非铁电性电荷输运的影响,因而特别适用于高漏电材料或薄膜材料的本征铁电性评估^[24,25]。为排除漏电贡献,采用 PUND 方法对所获薄膜进行铁电极化回滞性能测量。图3为BFMT薄膜基于PUND测量的剩余电滞回线,相应剩余极化(此处以 P_R 表示以作区分)值也在图4中给出。 $x=0\sim 0.75$ 的样品均可获得典型矩形剩余电滞回线,这进一步证实它们的本征铁电性。而两高掺薄膜的剩余电滞回线几乎为一水平直线,已不具有典型回滞特征。相较常规 $P-E$ 回线获得的 P_r , P_R 普遍有所减小,这是该方法固有特征。在 $x=0.75$ 的样品中, P_R 降低程度已有所加剧,但临界变化发生在 $x=1.00$ 薄膜中,即 PUND 方法获得的 P_R 值与常规电滞回线测量所获得的 P_r 值呈现相反的变化趋势。这实际反映了 $x=1.00$ 和 1.50 薄膜中的 P_r 值并非本征铁电极化,而几乎完全来自非铁电极化,结合上面漏电测量结果,主要考虑为漏电贡献。对于剩余极化, P_r 从回线纵轴截距读取,可能被高估, P_R 为扣除非本征贡献得到,对抗漏电能力弱或高漏电材料,能有效消除漏电影响,更接近真实值。

3 结论

采用化学溶液法制备了系列 $\text{Bi}_7\text{Fe}_{3-x}\text{Mn}_x\text{Ti}_3\text{O}_{21}$ 薄膜。随着锰离子掺杂量的增加,薄膜 c 轴择优取向增强,取向因子由 $x=0$ 的 0.08 最高增加至 $x=1.00$ 的 0.89。择优取向主要考虑为锰离子掺杂可降低薄膜晶化温度以及较低的 c 面界面能二者共同作用导致。薄膜铁电性能随掺杂量增加而增强,有效剩余极化在 $x=0.50$ 时达到最大,而后虽略有下降但低掺杂浓度下较母体均有提升,晶粒尺寸对极化增强起主导作用。高掺量时,薄膜质量下降与取向度增长使得铁电性能急速恶化。因此,掺杂效应除传统的结构效应外还需考虑薄膜织构特征。本工作对 Aurivillius 型层状类钙钛矿结构薄膜制备与铁电性能研究提供实验借鉴,这些结果不仅表明该类化合物极化的晶体结构各向异性特征,还为制备择优取向薄膜及性能调控提供了可行策略。

参考文献:

- [1] 张大龙, 陈志伟, 黄伟川, 等. 层状类钙钛矿多铁性材料研究进展[J]. 硅酸盐学报, 2017, 45(12): 1707–1720.
ZHANG Dalong, CHEN Zhiwei, HUANG Weichuan, et al. J Chin Ceram Soc, 2017, 45(12): 1707–1720.
- [2] ZHANG Y, SONG D P, LEI Y, et al. Dual-phase *in situ* symbiosis structures for ultrahigh capacitive energy storage[J]. Energy Environ Mater, 2026: e70281.
- [3] SUN R, CHEN J Y. Excellent low electric field energy storage properties in $\text{Bi}_5\text{Mg}_{0.5}\text{Ti}_{3.45}\text{Zr}_{0.05}\text{O}_{15}$ films *via* ion pair engineering[J]. Appl Phys Lett, 2025, 126(18): 183901.
- [4] SONG D P, YANG J, YANG B B, et al. Evolution of structure and ferroelectricity in Aurivillius $\text{Bi}_4\text{Bi}_{n-3}\text{Fe}_{n-3}\text{Ti}_3\text{O}_{3n+3}$ thin films[J]. J Mater Chem C, 2018, 6(32): 8618–8627.
- [5] SCOTT J F. Applications of modern ferroelectrics[J]. Science, 2007, 315(5814): 954–959.
- [6] LEE H N, HESSE D, ZAKHAROV N, et al. Ferroelectric $\text{Bi}_{3.25}\text{La}_{0.75}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ films of uniform a -axis orientation on silicon substrates[J]. Science, 2002, 296(5575): 2006–2009.
- [7] SHANNON R D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides[J]. Acta Crystallogr Sect A, 1976, 32(5): 751–767.
- [8] SUN S J, LING Y H, PENG R R, et al. Synthesis of Ni-substituted $\text{Bi}_7\text{Fe}_3\text{Ti}_3\text{O}_{21}$ ceramics and their superior room temperature multiferroic properties[J]. RSC Adv, 2013, 3(40): 18567–18572.
- [9] LOTGERING F K. Topotactical reactions with ferrimagnetic oxides having hexagonal crystal structures: I[J]. J Inorg Nucl Chem, 1959, 9(2): 113–123.
- [10] LU C J, YE W N, QI Y J, et al. Oriented growth and ferroelectric anisotropy of sol-gel derived $\text{Bi}_{3.15}\text{Nd}_{0.85}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ thin films on Nb-doped SrTiO_3 [J]. Phys Status Solidi A, 2008, 205(11): 2711–2715.
- [11] ZHONG N, SHIOSAKI T. c -axis-oriented $\text{Bi}_{3.25}\text{La}_{0.75}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ferroelectric thin film fabricated by chemical solution deposition[J]. Mater Lett, 2007, 61(14/15): 2935–2938.
- [12] ZHANG P F, DEEPAK N, KEENEY L, et al. The structural and piezoresponse properties of c -axis-oriented Aurivillius phase $\text{Bi}_5\text{Ti}_3\text{FeO}_{15}$ thin films deposited by atomic vapor deposition[J]. Appl Phys Lett, 2012, 101(11): 112903.
- [13] FARAZ A, DEEPAK N, SCHMIDT M, et al. A study of the temperature dependence of the local ferroelectric properties of c -axis oriented $\text{Bi}_6\text{Ti}_3\text{Fe}_2\text{O}_{18}$ Aurivillius phase thin films: Illustrating the potential of a novel lead-free perovskite material for high density memory applications[J]. AIP Adv, 2015, 5(8): 087123.
- [14] SUN H, MAO X Y, WANG H, et al. Multiferroic behavior and orientation dependence of $\text{Bi}_5\text{Fe}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Ti}_3\text{O}_{15}$ thin film[J]. Ferroelectrics, 2013, 452(1): 63–68.
- [15] YUN Y, MA C, ZHAI X F, et al. Interface engineering in epitaxial growth of layered oxides *via* a conducting layer insertion[J]. Appl Phys Lett, 2015, 107: 011602.
- [16] YUN Y, ZHAI X F, MA C, et al. Growth of single-crystalline $\text{Bi}_6\text{FeCoTi}_3\text{O}_{18}$ thin films and their magnetic-ferroelectric properties[J]. Appl Phys Express, 2015, 8(5): 054001.
- [17] SUN H, WU Y Y, YAO T S, et al. Electrical and magnetic properties of Aurivillius phase $\text{Bi}_5\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Ti}_3\text{O}_{15}$ thin films prepared by chemical solution deposition[J]. J Alloys Compd, 2018, 765: 27–36.
- [18] SONG D P, ZUO X Z, YUAN B, et al. Enhanced remnant polarization

- in ferroelectric $\text{Bi}_6\text{Fe}_2\text{Ti}_3\text{O}_{18}$ thin films[J]. *CrystEngComm*, 2015, 17(7): 1609–1614.
- [19] RAGHAVAN C M, KIM J W, KIM S S, et al. Structural, electrical, and multiferroic properties of Aurivillius $\text{Bi}_6\text{Fe}_2(\text{Ti}_{3-x}\text{V}_x)\text{O}_{18+\delta}$ thin films prepared by chemical solution deposition[J]. *J Electroceram*, 2016, 36(1): 76–81.
- [20] KEENEY L, MAITY T, SCHMIDT M, et al. Magnetic field-induced ferroelectric switching in multiferroic aurivillius phase thin films at room temperature[J]. *J Am Ceram Soc*, 2013, 96(8): 2339–2357.
- [21] KAN A, OGAWA H, INAMI Y, et al. Synthesis and ferroelectric properties of bismuth layer-structured $(\text{Bi}_{7-x}\text{Sr}_x)(\text{Fe}_{3-x}\text{Ti}_{3+x})\text{O}_{21}$ solid solutions[J]. *Phys B Condens Matter*, 2011, 406(17): 3170–3174.
- [22] SONG D P, YANG J, YUAN B, et al. Improved ferroelectric polarization of V-doped $\text{Bi}_6\text{Fe}_2\text{Ti}_3\text{O}_{18}$ thin films prepared by a chemical solution deposition[J]. *J Appl Phys*, 2015, 117(24): 244105.
- [23] 戴玉强, 高倩倩, 刘振东. Ni掺杂对铋层状钙钛矿 $\text{Bi}_6\text{Fe}_2\text{Ti}_3\text{O}_{18}$ 薄膜微结构及铁电性能的影响[J]. *硅酸盐学报*, 2018, 46(9): 1196–1202.
- DAI Yuqiang, GAO Qianqian, LIU Zhendong. J Chin Ceram Soc, 2018, 46(9): 1196–1202.
- [24] SONG D P, YANG J, WANG Y. Focus on the ferroelectric polarization behavior of four-layered Aurivillius multiferroic thin film[J]. *Ceram Int*, 2019, 45(8): 10080–10085.
- [25] 詹圣晖, 任香, 张立华, 等. BaTiO_3 - $x\text{Bi}(\text{Mg}_{2/3}\text{Sb}_{1/3})\text{O}_3$ 陶瓷的储能特性研究[J]. *聊城大学学报(自然科学版)*, 2024, 37(4): 70–77.
- ZHAN Shenghui, REN Xiang, ZHANG Lihua, et al. *J Liaocheng Univ:Nat Sci Ed*, 2024, 37(4): 70–77.

作者贡献声明:

惠贞贞: 论文构思、设计研究方法和实验方案、撰写初稿

宋怡璐: 软件使用、验证、绘制图表

宋东坡: 监督指导、审阅与修订

Mn-Doped Induced Orientation and Ferroelectric Properties in Layered Perovskite-Like Structure Thin Films

HUI Zhenzhen¹, SONG Yiyao¹, SONG Dongpo^{2,3}

(1. College of Chemistry and Materials Engineering, Anhui Science and Technology University, Fengyang 233100, Anhui, China;

2. Department of Physics, Jiangsu University of Science and Technology, Zhenjiang 212003, Jiangsu, China; 3. Anhui Province Silicon-based New Materials Characteristic Industry Innovation Research Institute, Fengyang 233100, Anhui, China)

Extended Abstract

Introduction The Aurivillius type layered perovskite structure compound can be represented by a chemical formula $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}(\text{A}_{n-1}\text{B}_n\text{O}_{3n+1})^{2-}$. Its crystal structure can be seen as a unique "natural superlattice" structure composed of alternating layers of perovskite-like structure and fluorite-like structure along the *c*-axis direction. Among them, *n* represents the number of layers of BO_6 octahedra in the *c*-axis direction in the perovskite structure layer (*i.e.*, *n* = 1, 2, 3, 4, 5, ...). The value of *n* determines the thickness of the perovskite layer and physical properties of the material. The A-site ion is located at the octahedral apex of the perovskite like layer, with 12 coordination. Usually, it can be larger cations such as Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+} , Pb^{2+} , K^{1+} , Na^{1+} , Bi^{3+} , and Ln^{3+} (lanthanide elements). Multiple ion substitutions can be achieved to regulate the performance. The B-site ion is located at the center of the oxygen octahedron and coordinated with 6. Usually, it can be small high valence transition metal ions such as Fe^{3+} , Ti^{4+} , Nb^{5+} , Ta^{5+} , W^{6+} , and Mo^{6+} . The displacement of B-site ions is one of the main sources of ferroelectric polarization. The stereochemical activity of the $6s^2$ lone pair electrons of Bi^{3+} ions also has a significant impact on their structure and polarization. From the chemical formula and crystal structure above, it can be inferred that this type of compound can have a broad spectrum of physical and chemical properties as well as tunability, while the physical and chemical properties can be accompanied by significant anisotropic characteristics.

Methods Acetate and tetrabutyl titanate $[\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4]$ were used as starting materials solvent in acidic solutions. A 10% excess amount of $\text{Bi}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ was used to compensate the Bi volatilization in the process. Before spin coating, the substrates were cleaned ultrasonically in acetone, alcohol and deionized water, sequently. The spin coating and baking processing were repeated to enhance the thickness. Finally, the baked thin films were crystallized in ambient atmosphere at 700 °C for 10 min by rapid thermal annealing.

The crystal structure for the derived thin films was determined by X-ray diffraction (XRD, Philips Co., the Netherlands) with $\text{Cu } k_\alpha$ radiation. The thickness and the surface morphologies were characterized by field-emission scanning electron microscopy (FE-SEM, FEI Co., Japan). Au electrodes of 0.2 mm in diameter were deposited by a sputter (China) onto the surfaces of thin films through a shadow mask. The ferroelectric and leakage properties were measured by a standard ferroelectric test system (Radiant Technologies Co., USA).

Results and discussion For the sample with *x* of 0, its main diffraction peaks correspond one-to-one with the six-layered perovskite structure, which can be classified as the $A2_1am$ space group, belonging to a typical even layered Aurivillius type compound. There are no diffraction peaks of other impurities except for the substrate diffraction peak. After introducing element Mn doping, the doped film still maintains the layered structure characteristic peak position as a whole, and there is no significant shift. In general, doping often leads to a shift in diffraction peak position due to the difference in ionic radius, which is usually one of the reference evidences for doping elements entering the main lattice. There is no significant shift in the diffraction peak position of the Mn ion

doped film possibly due to the unsuccessful entry of Mn ions into the main lattice or the fact that the radius of Mn ion (0.064 5 nm) is the same as the radius of Fe ion (0.064 5 nm). As x increases, the most intense diffraction peak of the sample gradually shifts from (1113) to (0014), and the (00 l) series diffraction peaks gradually increase in intensity, indicating that the c -axis orientation of the thin film is strengthened. This change is not significant in ceramic samples, but it is also evident. The change in relative peak intensity also confirms the doping of Mn ions into the main lattice, indicating that the diffraction peak position is not significantly shifted due to the same ion radius. For the structural characteristics of Aurivillius type compounds, especially their polarization anisotropy, this preferred orientation can inevitably have a profound impact on the electrical properties of thin films.

Conclusions The BFTM thin films doped with manganese ions were prepared by a chemical solution method. The preferred orientation of the film's c -axis enhanced, and the orientation factor increased from 0.08 as $x=0$ to 0.89 as $x=1.00$ with the increase of manganese ion doping content. The ferroelectric properties of the thin film were enhanced with doping, and the effective residual polarization reached its maximum as $x=0.50$. This work could provide an experimental reference for the preparation and ferroelectric properties of Aurivillius type layered perovskite structure thin films. These results could indicate the anisotropic characteristics of the crystal structure polarization of this type of compound, and provide feasible strategies for the preparation of preferred orientation thin films and performance control.

Keywords chemical solution deposition method; Aurivillius; ferroelectric properties; preferred orientat