

微纳 BNT 铁电薄膜阵列制备及性能研究

苗凤娟^{1,2}, 陶佰睿^{1,2}, 胡志高³, 褚君浩^{1,3}

- (1. 中国科学院上海技术物理研究所 红外物理国家重点实验室, 上海 200083;
2. 齐齐哈尔大学 通信与电子工程学院, 黑龙江 齐齐哈尔 161006;
3. 华东师范大学 极化材料与器件教育部重点实验室, 上海 20024)

摘要:采用溶胶-凝胶和旋涂抽滤方法,在硅微通道(Si-MCP)衬底的内壁上涂敷前驱物,然后分别在 600 °C, 650 °C, 700 °C 和 750 °C 条件下制备 Bi_{3.15}Nd_{0.85}Ti₃O₁₂/Si-MCP 微纳薄膜阵列,并对其结构及铁电特性进行表征. 研究结果显示,退火温度越高, Si-MCP 内被局域化的微纳薄膜结晶颗粒尺寸越大,同时 BNT/Si-MCP 微纳薄膜阵列趋向沿 c 轴取向,尤其在 750 °C 下制备的薄膜具有表面形貌均匀和 c 轴取向程度高等优点,且剩余极化强度可达 93.8 μC/cm².

关键词:铁电薄膜;微纳薄膜阵列;硅微通道板;钕掺杂钛酸铋

中图分类号:TN384 **文献标识码:**A

Preparation and performance of micro/nano-scale Bi_{3.15}Nd_{0.85}Ti₃O₁₂/Si-MCP ferroelectric thin film arrays

MIAO Feng-Juan^{1,2}, TAO Bai-Rui^{1,2}, HU Zhi-Gao³, CHU Jun-Hao^{1,3}

- (1. National Laboratory for Infrared Physics, Shanghai Institute of Technical Physics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200083, China;
2. College of Communications and Electronics Engineering, Qiqihar University, Qiqihar 161006, China;
3. Key Laboratory of Polar Materials and Devices, Ministry of Education, East China Normal University, Shanghai 200241, China)

Abstract: The micro/nano-scale Bi_{3.15}Nd_{0.85}Ti₃O₁₂/Si-MCP (BNT/Si-MCP) ferroelectric thin film arrays were fabricated successfully by the sol-gel, spin-coating and pumping filtration methods. Precursors of BNT were coated on the inner wall of Si-MCP. Bi_{3.15}Nd_{0.85}Ti₃O₁₂ thin film supported by Si-MCP were prepared via annealing in oxygen atmosphere at 600 °C, 650 °C, 700 °C and 750 °C, respectively. The ferroelectric properties and microstructures of BNT/Si-MCP film arrays were characterized. The results show that with the increase of annealing temperature, the size of BNT grain localized on the inner wall of Si-MCP increases, the uniformity of the surface and the degree of orientation along the c-axis increase, too. The largest remanent polarization (93.8 μC/cm²) and lowest leakage current of the micro/nano-scale BNT/Si-MCP arrays were obtained annealing at 750 °C.

Key words: ferroelectric films, micro-nano film arrays, Si MCP, BNT

PACS: 77.22. Gm

引言

钛酸铋薄膜材料由于具有剩余极化大、热处理温度低、良好的铁电、介电、压电、热释电和光电等特

点,在非易失性铁电存储器、铁电场效应管和电光调制器件等领域应用潜力巨大^[1]. 为了进一步提高其性能,人们通过稀土元素掺杂 Bi₄Ti₃O₁₂来构建改性的铁电薄膜材料,以期得到性能更好并且与传统硅

收稿日期:2013-01-12,修回日期:2013-09-04

Received date: 2013-01-12, revised date: 2013-09-04

基金项目:国家自然科学基金(61204127);中国博士后科学基金面上项目(2012M510898);黑龙江普通高等学校新世纪优秀人才培养计划(1253-NECT025),黑龙江省自然科学基金(F201332)

Foundation items: Supported by National Natural Science Foundation of China(61204127), Chian Postdoctoral Science Foundation(2012M510898), New Century Excellent Talents in Heilongjiang Provincial University(1253-NECT025), and Natural Science Foundation of Heilongjiang Province(F201332)

作者简介(Biography): 苗凤娟(1982-)女,黑龙江人,副教授、博士后,主要研究领域为微纳器件、传感器. E-mail: miaofengjuan@163.com

基集成电路工艺兼容的新型铁电器件. 例如通过三价稀土离子 Eu^{3+} 、 Pr^{3+} 、 Nd^{3+} 、 Yb^{3+} 、 Er^{3+} 或 La^{3+} 等来部分取代 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 晶格中的 Ti^{3+} 离子, 制备出 $\text{Bi}_{4-x}\text{L}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 铁电薄膜 (L 为稀土元素, x 为稀土元素在晶格中的离子个数比), 发现其具有更优良的抗疲劳特性、更高的居里温度和较低的合成温度等优点^[24], 特别是部分 $\text{Bi}_{4-x}\text{Nd}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 薄膜材料显示出更为突出的性能, 例如具有优异光折变、光调制和光致发光等电光特性, 应用前景更为广阔^[5-6].

由于有序微纳米尺度约束可以使传统铁电材料的铁电畴和晶界与二维薄膜材料显著不同, 导致其极化、压电、介电或电光等特性受微纳尺寸影响巨大, 为高性能微纳铁电器件制备提供了可能^[7]. 因此, 探索低维纳米结构铁电材料制备及其奇异特性成为当前研究热点. 例如 Hu 等采用水热法合成直径 30 ~ 120 nm 和长度 ~ 5 μm 的 $\text{Bi}_{3.15}\text{Nd}_{0.85}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 单晶纳米棒, 发现其有 10 种 Raman 活性模^[8]; Liao 等利用电纺丝方法制备直径 70 ~ 160 nm 和长度 ~ 6 μm 多晶 $\text{Bi}_{3.15}\text{Nd}_{0.85}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 纳米纤维^[9]; Zhou 等利用 100 nm 和 200 nm 的 AAO(氧化铝)模板组装 Nd 掺杂 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 纳米管, 具有低至 10^{-10} A cm^{-2} 的漏电流, 剩余极化强度和矫顽电场强度分别达到 2.2 $\mu\text{C cm}^{-2}$ 和 260 kV cm^{-1} ^[10]. 但这些方法制备的 BNT 纳米结构材料, 由于具有结构高度无序和难以封装测试等缺点, 尤其与传统集成电路工艺兼容性较差, 其应用受到限制.

本研究以硅微通道板 (Si-MCP) 微纳阵列为衬底, 利用溶胶-凝胶和旋涂抽滤方法, 研制 BNT/Si-MCP 微纳薄膜矩阵, 并对其微纳结构和铁电特性进行研究, 以期寻找发展新型微纳铁电器件的新方法和新途径.

1 实验过程

1.1 Si-MCP 的制备

Si-MCP 阵列如图 1(a)-(e) 所示^[11], 样品实物图如图 1(f) 所示.

其主要是采用 p 型 $\langle 100 \rangle$ 晶向, 电阻率为 2 ~ 5 $\Omega \cdot \text{cm}$, 厚度为 525 ± 15 μm 的单晶硅片. 首先按照硅工艺标准的清洗程序进行彻底清洗, 然后采用与传统集成电路工艺兼容的硅微加工工艺制备 Si-MCP, 其制备流程分为 5 步: (a) 在清洗好的硅衬底上采用干氧化工艺 (1080 $^\circ\text{C}$) 制作厚度 3000 \AA 的 SiO_2 掩模层; (b) 利用光刻工艺在 SiO_2 掩模层上通过湿法刻蚀出 Si-MCP 窗口; (c) 在 85 $^\circ\text{C}$ 水浴中使

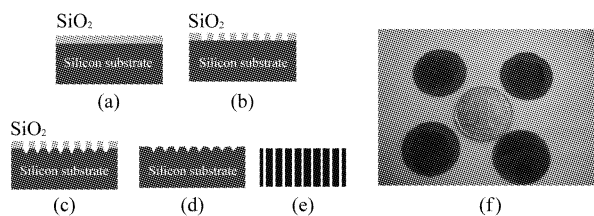


图 1 Si-MCP 阵列制备: (a)-(e) Si-MCP 制备流程; (f) 腐蚀后样品的实物图

Fig. 1 Fabrication procedures for silicon MCP

用 KOH 腐蚀液在窗口底部刻蚀出倒金字塔形状的 Si-MCP 刻蚀诱导坑结构; (d) 去除 SiO_2 层; (e) 在电化学刻蚀系统对硅衬底进行阳极氧化腐蚀.

1.2 BNT 薄膜制备

采用溶胶-凝胶方法制备 BNT 前驱体, 其中以硝酸铋 ($\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 99%), 硝酸钕 ($\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 98%) 钛酸四丁酯 ($\text{Ti}[\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3]_4$, 98%) 为原料, 以乙二醇甲醚和冰醋酸为溶剂, 乙酰丙酮为螯合剂. 首先称量摩尔比为 3.78:0.85 的 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (这里 Bi 元素过量 20%, 以补偿制备及退火过程中 Bi 的挥发损失), 之后将其融入体积比为 2:1 的乙二醇甲醚和醋酸中混合溶液中 (50 $^\circ\text{C}$ 水浴, 磁搅拌), 随后加入适量的乙酰丙酮. 待搅拌均匀后, 按摩尔比 $(\text{Bi} + \text{Nd}) : \text{Ti} = 4 : 1$ 的比例加入适量的 $\text{Ti}[\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3]_4$ 溶液, 于 50 $^\circ\text{C}$ 水浴搅拌到 BNT 前驱体浓度达到 0.06 M ^[12].

1.3 BNT/Si-MCP 微纳薄膜阵列的制备

采用多次旋涂抽滤法在制备的 Si-MCP 衬底上制备 BNT 纳米薄膜, 匀胶机转速为 4000 rpm, 每次匀胶抽滤时间为 20 s, 之后于 180 $^\circ\text{C}$ 真空干燥箱坚膜 10 min, 使有机溶剂挥发和有机物被分解. 所制备的样品分别于可编程管式炉中在 600 $^\circ\text{C}$ 、650 $^\circ\text{C}$ 、700 $^\circ\text{C}$ 和 750 $^\circ\text{C}$ 下进行有氧退火 2 h, 最终得到 BNT/Si-MCP 微纳薄膜阵列.

2 讨论与分析

2.1 BNT/Si-MCP 微纳薄膜矩阵形貌

对于铁电材料而言薄膜表面致密、均匀、无裂纹对其微观结构和铁电性能是至关重要的. 采用扫描电镜 (SEM) 观察微纳矩阵的表面形貌如图 2 所示.

图 2(a) ~ (e) 分别给出了微纳薄膜矩阵的形貌图及不同退火温度下通道内薄膜的微观形貌. 可以看到, 在开口尺寸 5 $\mu\text{m} \times 5 \mu\text{m}$ 的 Si-MCP 骨架内壁上, 有一层分布比较均匀的薄层物质, 它们形成了

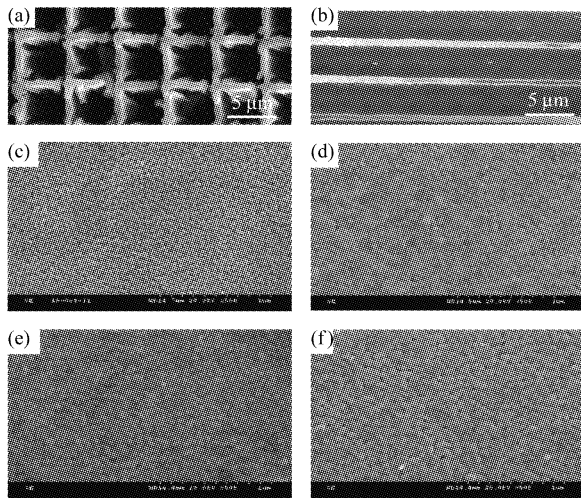


图2 (a) BNT/Si-MCP 微纳薄膜矩阵的顶视图; (b) BNT/Si-MCP 微纳薄膜矩阵的截面图; (c-f) 退火温度为 600 °C、650 °C、700 °C 和 750 °C 时通道内薄膜的形貌

Fig. 2 An SEM image of the BNT/Si-MCP sample (a) top view; (b) cross section and (c-f) inside image of channel annealed at 600, 650, 700 and 750 °C

厚度 ~200 nm 的局域化的薄膜矩阵, 该薄膜由较为均匀的细小晶粒组成. 随着退火温度的升高, 通道内部薄膜晶体颗粒尺寸在不断增大, 在 600 °C、650 °C、700 °C 和 750 °C 温度条件下退火制备的薄膜都具有表面均匀、致密、平坦、无裂痕特点. 这种微纳薄膜矩阵很好地避免了薄膜在较高的退火温度下由于较大的剩余应力而导致薄膜表面破裂进而影响薄膜本身的铁电特性, 同时可以预测到薄膜的铁电畴被限制在高度有序的 Si-MCP 内壁, 其性能会受到较大影响.

微纳薄膜矩阵样品不同退火温度下的 X 射线衍射 (XRD) 图样如图 3 所示.

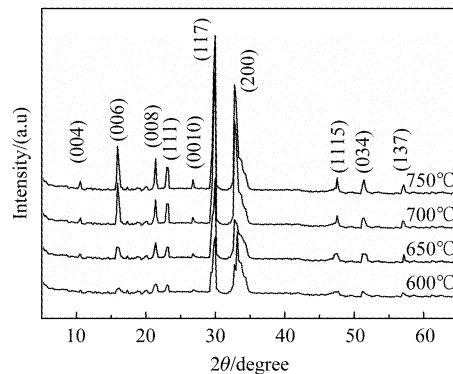


图3 不同退火温度下制备的 BNT/Si-MCP 微纳薄膜矩阵 XRD 谱线

Fig. 3 XRD patterns of BNT/Si-MCP annealed at different temperature

经过与标准的 XRD 卡片对比, 该组微纳薄膜矩阵样品均表现为典型的铋层钙钛矿晶体结构. 可以判断不同退火温度下 Si-MCP 内壁上所形成的物质为 BNT 多晶. 所有样品的 XRD 衍射峰位置基本相同, 说明 Nd 的掺杂并没有改变 BTO 薄膜的晶体结构. 从图 3 中也可以看出, 微纳 Si-MCP 矩阵中 BNT 薄膜主要的衍射峰多已经呈现, 并没有发现其他的杂相峰, 显示出 (117) 随机取向结构. 随着退火温度的增高, XRD 衍射峰变得尖锐, 峰强增大, 同时半峰宽减少, 这些迹象均表明, 随着退火温度的增加, 晶粒的尺寸和结晶度都在不断的增大. 还可以看到, 衍射峰 (200) 的相对强度随着退火温度的升高而不断增强, 在 700 °C 退火时达到最大值, 750 °C 退火时强度下降, 也就是说, 随着退火温度的升高, BNT/Si-MCP 微纳薄膜矩阵越趋向沿 *c* 轴取向. 在 700 °C 退火时 BNT/Si-MCP 微纳薄膜矩阵中 BNT 晶粒 *c* 轴取向程度最大, 而在 750 °C 退火时 BNT 晶粒 *c* 轴取向程度较低, 其原因可能是更大晶粒生成时产生应力导致晶粒取向趋于不均匀所致, 与前面的 SEM 测试结果相符. 在掺杂 Nd^{3+} 离子于 BTO 薄膜的过程中, Nd^{3+} 取代 Bi^{3+} 的方式是不唯一的, 它可以在 $(\text{Bi}_2\text{Ti}_3\text{O}_{12})^{2-}$ 钙钛矿结构单元层中发生, 也可以在 $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$ 层中发生. 从图 3 可以看到, 制备的 BNT/Si-MCP 微纳薄膜矩阵的 XRD 谱上并没有出现焦绿石相^[13], 这说明掺杂的 Nd^{3+} 同时取代了 $(\text{Bi}_2\text{Ti}_3\text{O}_{12})^{2-}$ 钙钛矿单元和 $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$ 层的部分 Bi^{3+} . 在取代的过程中, Nd^{3+} 离子与 O^{2-} 离子 2p 的轨道杂化较弱, 从而影响了 Ti^{4+} 离子 3d 轨道和 O^{2-} 离子 2p 轨道的杂化, 而使离子间的短程斥力增强, TiO_6 八面体的对衬性增加, 极化沿 *c* 轴方向的偏转增大.

2.2 BNT/Si-MCP 微纳薄膜矩阵铁电各向异性行为

不同退火温度的 BNT/Si-MCP 微纳薄膜矩阵的 *P-E* 特性曲线如图 4 所示, 从 *P-E* 曲线看, 几种退火温度下所形成的 BNT/Si-MCP 微纳薄膜矩阵均反映出了 BNT 薄膜铁电性能的电滞回线. 剩余极化强度随退火温度的升高而增大. 在 5 V 电压下, 750 °C 退火的样品显示出了较为饱和的电滞回线, 700 °C 退火的略次之, 600 °C 退火的电滞回线饱和程度最差. 退火温度为 600 °C、650 °C、700 °C 和 750 °C 下所对应的剩余极化值分别是 12.58、26.04、41.7 和 60.84 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$. 与已报道的 BNT 薄膜的相比有很大提高^[14]. 750 °C 退火制备的 BNT/Si-MCP 微纳薄膜矩阵相比其他文献报道 BNT 薄膜制备过程可以减少铋素的挥发, 也使其更容易与硅工艺相结合.

随着施加电压的增加,每种退火温度下所形成 BNT/Si-MCP 微纳薄膜矩阵的剩余极化均有明显的增强.例如对于退火温度为 750 °C 下形成的 BNT/Si-MCP 微纳薄膜矩阵,在电压为 5 V 时的剩余极化为 $22.4 \mu\text{C}/\text{cm}^2$,所施加电压为 10 V 时其剩余极化可达到 $93.8 \mu\text{C}/\text{cm}^2$. 这些数值均较 BNT 薄膜有明显的提高.这可能一方面是由于 BNT/Si-MCP 微纳薄膜矩阵使得 BNT 被局域化,所以单位面积所承载的有效 BNT 量增大而导致的;另一方面,这种被局域化的 BNT 铁电薄膜避免了高温薄膜内应力过大导致薄膜表面断裂的现象,从而有了较平面薄膜更好的结晶度和铁电性能.

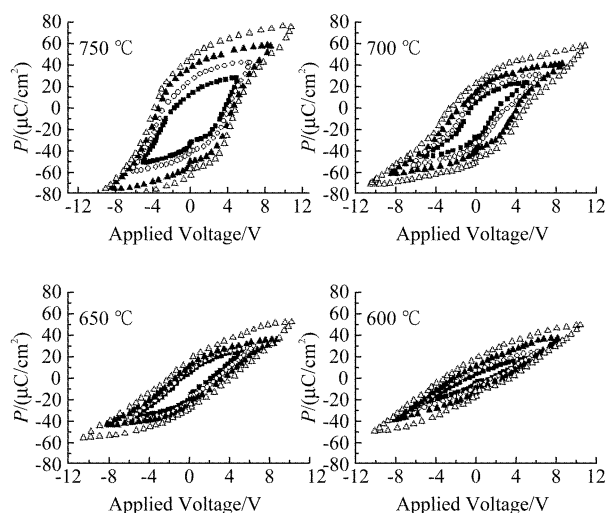


图4 不同退火温度下 BNT/Si-MCP 微纳薄膜矩阵的 P - E 特性曲线
Fig. 4 P-E hysteresis loop for BNT/Si-MCP annealed at different temperature

不同退火温度下 BNT/Si-MCP 微纳薄膜矩阵的 J - E 特征曲线如图 5 所示.

可以看到从 600 ~ 750 °C,漏电流密度均随着退火温度的增大而减小,这种现象的出现可能是由于随着温度升高导致 BNT/Si-MCP 微纳薄膜矩阵的形貌出现明显的变化而造成漏电流的减少,表明在较高温度退火时,BNT 薄膜中的晶粒长大导致产生较多的断层和空穴,所以就会使电荷传导率被降级^[15].在 750 °C 时这种 BNT/Si-MCP 微纳薄膜矩阵不同于其他无模板约束 BNT 薄膜,并没有出现漏电流急剧增大的现象,这主要由于在 Si-MCP 矩阵约束下,750 °C 的高温退火并没有使 BNT/微纳薄膜矩阵中的 BNT 断裂,同时却保持了较低漏电流,提高了其铁电性能.

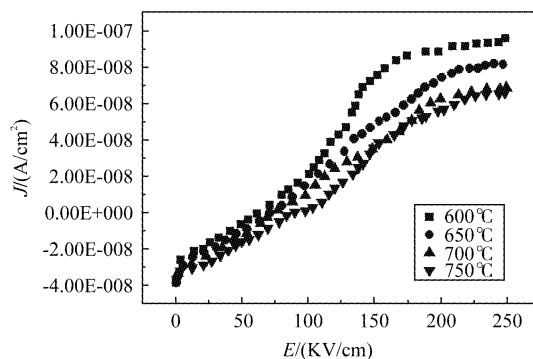


图5 不同退火温度下 BNT/Si-MCP 微纳薄膜矩阵的 J - E 特性曲线
Fig. 5 J-E curve of BNT/Si-MCP annealed at different temperature

3 结论

以 Si-MCP 为衬底,采用溶胶-凝胶和旋涂抽滤的方法,分别在 600 °C,650 °C,700 °C 和 750 °C 条件下通过氧气退火制备 BNT/Si-MCP 微纳薄膜矩阵.实验结果发现,这些微纳薄膜矩阵均具有单一的铁电钙钛矿结构和较为均匀致密的表面形貌.特别是虽然残余应力随退火温度升高而增大,但在 750 °C 高温退火下,微纳薄膜矩阵与其它工艺制备的 BNT 薄膜相比,其表面并没有出现断裂等现象.退火温度的增加使微纳矩阵表现出了更良好的特性.例如晶体颗粒增大后表面形貌仍然保持均一、具有较小的漏电流和较大的剩余极化特性.这些优良特性的出现主要源于高度有序的 Si-MCP 衬底结构,并且该微纳矩阵结构有效提高了单位面积 BNT 的承载量,同时降低了单位面积上的薄膜应力.这种 BNT/Si-MCP 微纳薄膜矩阵对高性能铁电器件的制备具有重要意义.

REFERENCES

- [1] Cai M Q, Yin Z, Zhang M S, *et al.* First-principles study of ferroelectric and nonlinear optical property in bismuth titanate [J], *Chemical Physics Letters*, 2005, **401** (4-6): 405-409.
- [2] GAO Cheng, YANG Jing, MENG Xiang-Jian, *et al.* The effect of Nd doping on microstructure and electrical properties of BiFeO₃ thin films [J]. *Journal of Infrared and Millimeter Waves*. (高成,杨静,孟祥建,等. Nd 掺杂对 BiFeO₃ 薄膜微结构和电学性能的影响,红外毫米波), 2012, **31**(1): 21-25.
- [3] Ruan K B, Chen X M, Liang T, *et al.* Improved photoluminescence and electrical properties of Eu- and Gd-codoped bismuth titanate ferroelectric thin films [J]. *Journal of Applied Physics*, 2008, **103**:086104-3.

(下转第 148 页)

- 姜万顺. VO₂ 热致变色薄膜的结构和光电特性研究. *物理学报*, 1998, **47**(3): 0454 - 0461.
- [2] Kakiuchida H, Jin P, Tazawa M. Control of thermochromic spectrum in vanadium dioxide by amorphous silicon suboxide layer [J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2008, **92**(10): 1279 - 1284.
- [3] Luo R G, He P, Huang W X, *et al.* Optical switching and color changing properties of VO₂ films on muscovite substrate [J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2012, **41**(8): 1327.
- [4] NING Yong-Gang, SUN Xiao-Quan. Applications of VO₂ thin films on laser protection [J]. *Infrared and Laser Engineering* (宁永刚, 孙晓泉. 二氧化钒薄膜在激光防护上的应用研究. *红外与激光工程*), 2005, **34**(5): 0530 - 0535.
- [5] CHEN Chang-Hong, YI Xin-Jian, ZHANG Jing, *et al.* Characterization of uncooled VO₂-based thin films bolometer [J]. *Journal of Infrared and Millimeter Waves* (陈长虹, 易新建, 张静, 等. 基于 VO₂ 薄膜非制冷红外探测器性能研究. *红外与毫米波学报*), 2001, **20**(2): 136 - 138.
- [6] ZHAN Ting, HU Gu-Jin, SHANG Jing-Lin, *et al.* Microstructures and optical properties of PbZr_{0.4}Ti_{0.6}O₃ multilayer films deposited on FTO-coated glass substrate [J]. *Journal of Infrared and Millimeter Waves* (张婷, 胡古今, 商景林, 等. FTO 玻璃衬底上锆钛酸铅多层膜的微结构与光学特性. *红外与毫米波学报*), 2010, **29**(3): 176 - 179.
- [7] ZHU Hui-Qun, LI Yi, WANG Hai-Fang, *et al.* Infrared optical properties of thermochromic energy-saving thin films with nanostructure [J]. *Acta Optica Sinica* (朱慧群, 李毅, 王海方, 等. 热致变色纳米节能薄膜红外光学特性. *光学学报*), 2010, **30**(10): 2794 - 2799.
- [8] MA Ping, WEI Tong-Bo, DUAN Rui-Fei, *et al.* Growth of GaN thick film by HVPE on sapphire substrate [J]. *Chinese Journal of Semiconductors* (马平, 魏同波, 段瑞飞, 等. 蓝宝石衬底上 HVPE-GaN 厚膜生长. *半导体学报*), 2007, **28**(6): 902 - 908.
- [9] HU Ke-Yan, XU Jun, TANG Li-Hui, *et al.* A method to strengthen and toughen sapphire by codoping of Fe/Ti ions [J]. *Acta Phys. Sin* (胡克艳, 徐军, 唐慧丽, 等. 铁钛共掺杂韧性蓝宝石晶体的研究. *物理学报*), 2013, **62**(6): 066201.
- [10] HU Zhi-Qiang, ZHANG Chen-Ning, QIU Peng, *et al.* Study on FTO/ITO composite conducting films [J]. *Journal of Function Materials* (胡志强, 张晨宁, 邱鹏, 等. FTO-ITO 复层导电薄膜的研究. *功能材料*), 2005, **36**(12): 1886 - 1888.
- [11] QUAN Xiang, LIN Zu-Lun, ZHANG Guo-Hong, *et al.* Effect of FTO conducting glass on window layer materials of solar cells [J]. *Chinese Journal of Electron Devices* (权祥, 林祖伦, 张国宏, 等. FTO 导电玻璃对太阳能电池窗口层材料的影响. *电子器件*), 2010, **33**(6): 655 - 658.
- [12] MO Jian-Liang, CHEN Hua, CAO Ya-Yan, *et al.* Microstructure and properties of SnO₂: F films prepared by apecvd method [J]. *Acta Energetica Solaris Sinica* (莫建良, 陈华, 曹崖雁, 等. F 掺杂 SnO₂ 透明导电薄膜微结构及性能研究. *太阳能学报*), 2004, **25**(2): 0152.
- [13] Zhu K X, Guo L W, Lin J J, *et al.* Graphene covered SiC powder as advanced photocatalytic material [J]. *Appl. Phys. Lett*, 2012, **100**(2): 023113 - 023116.
- [14] Heske C, Groh U, Weinhardt L, *et al.* Damp-heat induced sulfate formation in Cu(In,Ga)(S,Se)₂-based thin film solar cells [J]. *Appl. Phys. Lett*, 2002, **81**(24): 4550 - 4552.
- [15] SHEN Nan, LI Yi, YI Xin-Jian. Preparation of VO₂ films with nanostructure and improvement on its visible transmittance [J]. *Journal of Infrared and Millimeter Waves* (沈楠, 李毅, 易建新. 纳米 VO₂ 薄膜的制备及其可见光透过率的改善. *红外与毫米波学报*), 2006, **25**(3): 199 - 202.
- [16] WANG Yin-Ling, LI Mei-Cheng, ZHAO Lian-Cheng. Phase compositions and resistance-temperature characteristic of VO_x thin films by magnetron sputtering [J]. *Rare Metal Materials and Engineering* (王银铃, 李美成, 赵连城. 磁控溅射氧化钒薄膜的相成分及电阻-温度特性. *稀有金属材料与工程*), 2005, **34**(7): 1077 - 1080.

(上接 142 页)

- [4] Zheng W Y, Lei Y, Dong Y, *et al.* Color tunable upconversion emission in Yb, Er Co-Doped Bismuth Titanate inverse opal [J]. *Journal of The American Ceramic Society*, 2011, **94**(8): 2308-2310.
- [5] Wang Y. H, Gu B, Xu G D, *et al.* Nonlinear optical properties of neodymium-doped bismuth titanate thin films using Z-scan technique [J]. *Journal of Applied Physics*, 2004, **8**(10): 1686-1688.
- [7] Manuel B. Nanoferronics is a winning combination [J]. *Nature Materials*, 2012, **11**(11): 354-357.
- [8] Hu Z L, Gu H S, Hu Y M, *et al.* Microstructural, Raman and XPS properties of single-crystalline Bi_{3.15}Nd_{0.85}Ti₃O₁₂ nanorods [J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2009, **113**(1): 42-45.
- [9] Liao M, Zhong X L, Wang J B, *et al.* Nd-substituted bismuth titanate ferroelectric nanofibers by electrospinning [J]. *Journal of Crystal Growth*, 2007, **304**(1): 69-72.
- [10] Zhou D, Gu H S, Hu Y M, *et al.* Raman scattering, electronic, and ferroelectric properties of Nd modified Bi₄Ti₃O₁₂ nanotube arrays [J]. *Journal of Applied Physics*, 2010, **107**(9): 094105.
- [11] Chen X M, Lin J L, Yuan D, *et al.* Obtaining a high area ratio free-standing silicon microchannel plate via a modified electrochemical procedure [J]. *J. Micromech. Microeng.*, 2008, **18**(3): 037003.
- [12] Zhang J Z, Chen X G, Jiang K, *et al.* Evolution of orientation degree, lattice dynamics and electronic band structure properties in nanocrystalline lanthanum-doped bismuth titanate ferroelectric films by chemical solution deposition [J]. *Dalton Trans.*, 2011, **40**: 7967.
- [13] Oh Y N, Yoon S G. Microelectronics and Nanometer Structures [J]. *Journal of Vacuum Science & Technology B*, 2005, **23**: 1029.
- [14] Zheng X J, Yi W M, Chen Y Q, *et al.* The effects of annealing temperature on the properties of Bi_{3.15}Nd_{0.85}Ti₃O₁₂ thin films [J]. *Scripta Materialia* 2007, **57**: 675-678.
- [15] Moert M, Schindler G, Mikolajick T, *et al.* Influence of the morphology of ferroelectric SrBi₂Ta₂O₉ thin films deposited by metal organic decomposition on its electrical characteristics [J]. *Appl. Surf. Sci.* 2005, **249**: 23.