

文章编号:1001-9014(2012)01-0021-05

Nd 掺杂对 BiFeO₃ 薄膜微结构和电学性能的影响

高成¹, 杨静², 孟祥建¹, 白伟², 林铁¹, 孙璟兰¹, 褚君浩^{1,2}

(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. 华东师范大学 极化材料与器件教育部重点实验室, 上海 200241)

摘要:采用化学溶液方法,在 LaNiO₃/Si(100)衬底上生长了 Nd 掺杂的 BiFeO₃ 薄膜. XRD 分析结果表明,随着 Nd 掺杂量的增加,薄膜晶格变小, Nd 掺杂量为 20% 时,薄膜出现杂相. 介电测试表明,随着 Nd 掺杂量的增加,介电常数和损耗减小, Nd 掺杂量为 2% 的薄膜表现出很强的介电色散现象并出现介电损耗弛豫峰,其符合类德拜模型特征. 随着 Nd 掺杂量增加,薄膜的漏电流减小,在低电场下,电流输运遵从 SCLC 模型,在高场下,电流输运遵循 Poole-Frenkel 模型. 分析结果表明 Nd 掺杂对薄膜微结构和电学性能有显著影响.

关键词:铁电薄膜;介电性能;Nd 掺杂;漏电流

中图分类号:O469 文献标识码:A

The effect of Nd doping on microstructure and electrical properties of BiFeO₃ thin films

GAO Chen¹, YANG Jing², MENG Xiang-Jian¹, BAI Wei²,
LIN Tie¹, SUN Jing-Lan¹, CHU Jun-Hao^{1,2}

(1. National Laboratory for Infrared Physics, Shanghai Institute of Technical Physics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200083, China;

2. Key Laboratory for Polar Materials and Devices of Ministry of Education, East China Normal University, Shanghai 200241, China)

Abstract: The Nd doped BiFeO₃ thin films are prepared on LaNiO₃/Si (100) substrate by chemical solution deposition method. The results of x-ray diffraction show that the lattice constant of thin films decreases with the increase of Nd content. The impurity phases are found in the thin film with 20% Nd content. The results of dielectric measurement indicate that the dielectric constant and loss of thin films decrease with the increase of Nd content. A very strong dielectric frequency dispersion and relaxation of dielectric loss peak occurs in the thin film with 2% Nd content and it follows Debye-like law. The leakage current of thin films decreases with the increase of Nd content. The current transport follows SCLC model in low electric field region and follows Poole-Frenkel model in high electric field region. These results suggest that Nd doping has a strong influence on microstructure and electric properties of BiFeO₃ thin films.

Key words: ferroelectric thin films; dielectric property; Nd doping; leakage current

PACS: 77.22.Gm

引言

近年来,铁磁电材料引起了人们极大的兴趣. 因为这类奇特的材料同时具有铁电性和磁性,可由电场诱导产生磁矩的变化,同时磁场也可以诱发电极化. 这种磁和电的相互调控的特性在信息储存、自旋

电子器件方面,以及磁传感器等方面都有极其重要的应用前景^[1,2]. 在铁磁电材料中, BiFeO₃ (BFO) 是一种典型的单相铁磁电材料,其为三角扭曲的钙钛矿结构,在室温下同时具有铁电序(居里温度 $T_C = 1103$ K)和 G 型反铁磁有序(尼尔温度 $T_N = 643$ K),是少数室温下同时具有铁电性和磁性的多铁材料之

收稿日期:2011-03-21,修回日期:2011-12-18

Received date: 2011-03-21, revised date: 2011-12-18

基金项目:国家自然科学基金(60221502,60777044,50702036);上海市自然科学基金(10DJ1400202)

Foundation item: Supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 60221502,60777044,50702036); Natural Science Foundation of Shanghai (10DJ1400202)

作者简介:高成(1978-),男,安徽芜湖人,博士,主要从事铁电薄膜研究. E-mail:gc781225@163.com.

一,因而得到了广泛的关注^[3]. 然而,一方面,BFO材料在其制备的过程中容易发生铁化合价态的波动^[3,4],从而产生较大的漏导;另一方面,BiFeO₃本身具有的低介电常数和低电阻率等性质,这些缺陷致使人们很难观测到 BiFeO₃ 的电滞回线. 较大的漏电流已经成为 BFO 研究和应用的一个主要障碍. 而对 BFO 进行掺杂改性是有效抑制其漏电流的方法之一. 目前有已文献报道对 BFO 进行了 A 位的 La 替代改性,B 位的 Ti、Mn 及 Cr 等的掺杂改性^[5-8]. 通过掺杂改性,使得 BFO 薄膜的漏电流得到了显著的控制,同时磁性和电学特性也得到一定的改善.

在本文中,采用化学溶液沉积方法在 LaNiO₃ (LNO)覆盖的 Si 衬底上制备了不同 Nd 掺杂量的 Bi_{1-x}Nd_xFeO₃ ($x=0.02, 0.05, 0.1, 0.2$) 薄膜,同时对其微观结构以及电学性能进行了分析,研究了 Nd 掺杂对薄膜微结构和性能的影响.

1 实验

采用分析纯硝酸铁(Fe(NO₃)₃·9H₂O)、分析纯硝酸铋(Bi(NO₃)₃·5H₂O)以及化学纯硝酸钕(Nd(NO₃)₃·nH₂O)为主要原料,以分析纯冰乙酸作为溶剂,乙酰丙酮作为添加剂. 称取所需量的硝酸铁、硝酸铋和硝酸钕混合置于烧瓶中,加入所需量的醋酸,搅拌,使固体原料全部溶解. 加入适量的乙酰丙酮,回流,使各物质均匀分散. 最终获得的前驱体溶液浓度为 0.05 M. 最后将前驱体溶液用孔径 0.2 μm 的过滤器过滤静置 24 小时. 薄膜制备采用旋转涂膜法(Spin-coating). 旋涂速率 4000 rpm,保持时间 20 秒. 旋涂得到的湿膜采用快速退火方式(RTA)进行热处理,热处理过程采用 3 段退火工艺和逐层退火方式:湿膜在第 1 段 200℃ 下烘烤 3 分钟,使膜中的溶剂蒸发;然后在第 2 段 380℃ 下热解,使薄膜中的有机物燃烧挥发;最后在第 3 段 500℃ 下晶化,使薄膜由非晶相转化为晶态. 之后再重复旋涂-热处理过程,直至薄膜达到所需的厚度(250 nm).

利用 X 射线衍射分析仪(BRUKER D8)来分析薄膜的相结构,运用扫描电子显微镜(FEI Quanta 200 FEG)测量了薄膜的表面形貌. 为了测量薄膜的电学性能,用直流溅射仪在样品的表面上制备直径为 0.2 mm 的 Pt 上电极. 薄膜的介电性能用 HP 4194A 阻抗分析仪进行测量. 用微电流计(KEITHLEY 6517A)测试样品的漏电流.

2 结果与讨论

图 1 是生长在 LaNiO₃/Si(100)衬底上的 Bi_{1-x}

Nd_xFeO₃ (BNFO)薄膜 XRD 谱. 从图中出现的 XRD 衍射峰可以看出所有薄膜均呈现为钙钛矿结构. Nd 低掺杂量掺杂的薄膜呈(100)择优取向,随着 Nd 掺杂量的增加,薄膜趋于随机取向. 薄膜的取向被认为与外延应力,晶格匹配等因素有关^[9]. 另外从图中可以看出,当 Nd 掺杂量达到 20% 时,在 30 度左右出现一个杂相峰,经过与 XRD 数据库对照,这个杂相可能是 Nd₂O₃. 杂相的产生可能与 Nd 掺杂量过多有关,一方面 Nd 掺杂量过多易形成 Nd 的氧化物,另一方面在结晶过程中,Bi₂O₃ 有助于加快合成反应,可阻止杂相的产生,而 Nd 替代 Bi 掺杂量过多会导致 Bi₂O₃ 减少,从而导致杂相的产生^[10]. 图 1 右上插图中列出了薄膜(111)峰的精细结构,从图中可见随着 Nd 掺杂量的增加(111)峰向高角度方向移动,这说明 Nd 的掺杂使得薄膜晶格常数变小. 这是由于 Nd³⁺ 离子的半径为 0.0995 nm,小于 Bi³⁺ 离子的半径 0.103 nm 所造成的. 图 1 左上插图给出了半峰宽与 Nd 掺杂量的关系,从图中可见随 Nd 掺杂量增加薄膜的半峰宽也逐渐增加. 根据 Scherrer's 公式($d=0.89\lambda/\beta\cos\theta$, d 是晶粒大小, λ 是 X 射线的入射波长, β 是衍射峰的半高宽, θ 是衍射角)算出了薄膜的晶粒大小, Nd 掺杂量为 2%、5%、10% 和 20% 的薄膜晶粒分别为 29.1、23.2、18.6 和 15.1 nm,这说明 Nd 掺杂使得薄膜晶粒相应地逐渐减小.

图 2 是 BNFO 薄膜的 SEM 表面形貌图. 从图中可以看出所有薄膜样品都具有较好的致密性,晶粒

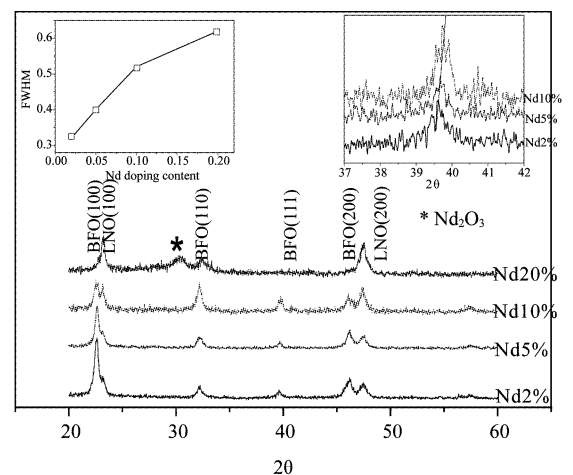


图 1 不同 Nd 掺杂量的 BNFO 薄膜 XRD 图谱. 右上插图是(111)峰放大图,左上插图为半高宽与 Nd 掺杂量的关系 Fig. 1 XRD patterns of BNFO thin films doped with different Nd doping contents Upper right inset is enlarged XRD patterns of (111) peak, upper left inset shows the relation between FWHM and Nd doping content

尺寸均匀. 随着 Nd 掺杂量的增加, 薄膜晶粒明显减小, 这与前面 XRD 的观察到的结果是一致的. 究其原因, 我们认为这可能是受到了相对低熔点 Bi 和 Bi₂O₃ 的影响 (Bi 和 Bi₂O₃ 熔点分别为 271℃ 和 825℃, 远低于 Nd、Nd₂O₃、Fe 和 Fe₂O₃ 的 1016℃、2270℃、1535℃ 和 1565℃), 在结晶过程中 Bi 和 Bi₂O₃ 可以降低薄膜的晶化温度^[10], Nd 掺杂量的增加减少了 Bi 和 Bi₂O₃ 的含量, 从而导致薄膜的晶化温度升高. 所以在相同退火温度下, 低 Nd 掺杂量的薄膜容易结晶并迅速长大, 而随着 Nd 掺杂量的增大, 薄膜的晶化温度也相应地提高, 从而使得晶粒减小. 同时还可以观察到随着 Nd 掺杂量的增加, 薄膜表面的致密度也在增加.

图 3(a) 是 BNFO 薄膜的介电特性图. 从图中可以看出, 在相同测试频率下随着 Nd 掺杂量的增加, 介电常数减小. 这可能与 Nd 掺杂使得薄膜的晶粒减小有关, 晶粒变小会导致介电常数也变小^[11]. 另外从图中还可以看出, 在频率小于 100 kHz 范围, Nd 掺杂量为 2% 的 BNFO 薄膜呈现很强的介电色散现象, 随着频率的增大, 介电常数急剧减小. 这是因为除了薄膜本身低频本征介电常数外, 还存在空间电荷极化和偶极子取向极化等外在响应对介电常数的贡献^[12]. 由于空间电荷极化和偶极子取向极化的建立需要较长时间 ($> 10^{-6}$ s), 属于慢极化, 随着交变电场频率的增大, 跟不上电场的变化, 因而相应的极化强度减小. Nd 掺杂量大于 2% 的 BNFO 薄膜, 在整个测量频率范围内都可以观察到较小的介电色散. 这说明 Nd 掺杂量的增加可能有效抑制了薄膜中空间电荷的产生. 图 3(b) 是 BNFO 薄膜的介电损耗频谱. 从图中可以看出, 随着 Nd 掺杂量的增

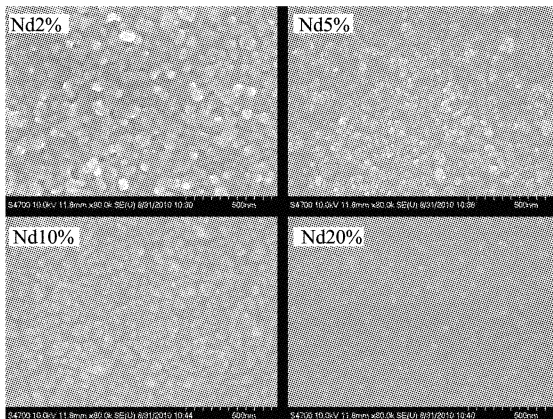


图 2 不同 Nd 掺杂量的 BNFO 薄膜 SEM 图
Fig. 2 SEM micrographs of BNFO thin films with various Nd doping contents

加, 薄膜的介电损耗普遍得到了抑制, 这可能与 Nd 掺杂使得薄膜变得致密有关. 另外还与 Bi³⁺ 降为 Bi²⁺ 所产生的氧空位有关, 这是因为 Nd³⁺ 相对化合价相对稳定, A 位的 Nd 替代限制了 Bi³⁺ 的价态波动和 Bi 空位产生所导致的氧空位, 从而减小了损耗. 从图中我们还可以发现, 对于 Nd 掺杂量为 2% 的薄膜, 在 5 kHz 附近出现一个介电损耗峰. 根据电介质理论, 在电介质中存在空间电荷极化、偶极子极化、原子极化和电子极化等不同的弛豫过程, 这些弛豫过程所处的频率范围不同, 电子和原子的极化弛豫仅在高频 ($> 10^{10}$ Hz) 下才会出现, 偶极子极化响应频率在 10² ~ 10⁶ Hz 范围内, 空间电荷极化的弛豫频率更低 ($< 10^3$ Hz). 从薄膜的损耗峰所处频率范围来看, 该损耗峰很有可能是由某种空间电荷或者偶极子极化弛豫引起的.

为了进一步分析 Nd 掺杂量为 2% 的薄膜的介电弛豫现象, 我们以类德拜 (Debye) 弛豫模型^[13] 对其介电频谱和损耗频谱进行了拟合:

$$\varepsilon = \varepsilon_{\infty} + \frac{\Delta\varepsilon}{1 - (i\omega\tau_c)^{(1-\beta)}}, \quad (1)$$

$$\Delta\varepsilon = \varepsilon_s - \varepsilon_{\infty}, \quad (2)$$

其中 ε 为复介电常数, ε_{∞} 为光频介电常数, ε_s 为静态介电常数, τ_c 是弛豫时间, $\omega = 2\pi f$ 是圆频率, 参数 β 小于 1 大于 0, 是描述弛豫时间的分布参数, 反映了弛豫载体之间相互作用的强弱, β 越大对应的相互作用就越强. 如果 β 为零, 那么方程(1) 就是德拜模型, 弛豫载体之间无相互作用. 我们用这个模型对介电频谱进行了拟合, 拟合结果在图 4 中. 我们只拟

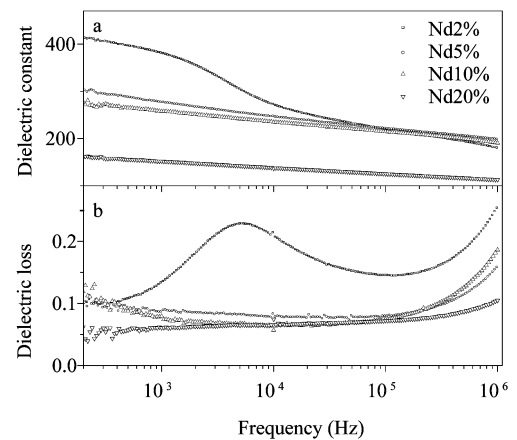


图 3 (a) 不同 Nd 掺杂量的 BNFO 薄膜的介电常数随频率变化的关系曲线 (b) 介电损耗频谱
Fig. 3 Frequency dependence of dielectric constant (a) and dielectric loss (b) for BNFO thin films with various Nd doping contents

合了弛豫频率范围的介电频谱,结果表明弛豫峰在 2.5×10^4 Hz 左右,并具有类德拜弛豫特征,拟合结果和实验数据比较吻合. 此介电损耗弛豫峰很可能是由诸如氧空位等缺陷引起的^[14]. 同时 $\beta = 0.28$, 这表明这些缺陷之间存在着较强的相互作用,从而导致了薄膜的弛豫时间呈一定范围的分布. 对于高频和低频情况下的介电频谱比较复杂. 在低频情况下,直流电导的影响占主导地位;而在高频情况下,电极谐振的影响是介电损耗随频率迅速上升的主要原因.

图 5 为不同 Nd 掺杂量的 BNFO 薄膜的 J-E 特征曲线. 从图中可以看出,随着 Nd 掺杂量的增加,薄膜的漏电流在减小. 在测试电场为 400 kV/cm 条件下,随着 Nd 掺杂量从 2% 增加到 20%,薄膜的电流密度由 0.52 A/cm^2 减少到 $3.6 \times 10^{-5} \text{ A/cm}^2$. 这与介电损耗频谱中观察到的介电损耗与 Nd 掺杂量的关系是一致的. 一般而言,影响薄膜的漏电流的因素很多,比如晶粒大小、薄膜致密度等等. 对于 BNFO 薄膜,随着 Nd 掺杂量的增加,薄膜的致密度增加,晶粒减小,晶界增加,这样也就增大了电流路径,电阻增大,从而减小了漏电流. 另外, Nd^{3+} 掺杂抑制了 Bi^{3+} 的价态波动产生的氧空位从而也减小了漏电流.

为了具体考察薄膜的漏电流特性,我们对薄膜的 J-E 特征进行了分析. 图 6 所示是正电场下的薄膜 $\log(J) - \log(E)$ 关系曲线. 从图中可以看出, $\log(J) - \log(E)$ 之间的关系在低场和高场下是不一样的,可以分为两个斜率不同的直线区域. 在低电场下,所有薄膜的 $\log(J) - \log(E)$ 曲线符合线性关系,

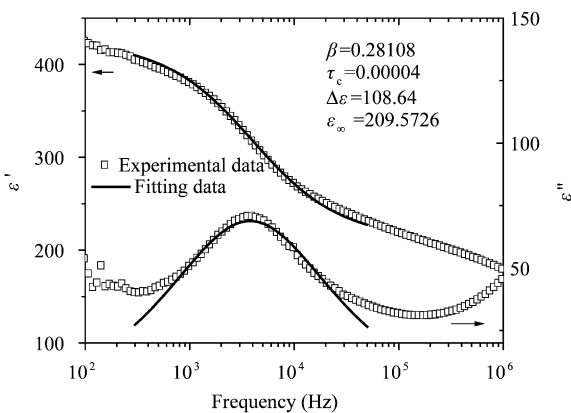


图 4 Nd 掺杂量为 2% 的薄膜复介电频谱,实线是根据类德拜模型拟合的结果

Fig. 4 Frequency dependence of complex permittivity for thin film with 2% Nd doping contents, the solid line is the results fitted by the Debye-like law

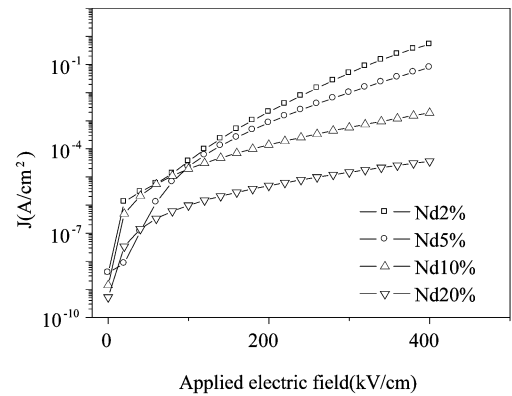


图 5 不同 Nd 掺杂量的 BNFO 薄膜的漏电流特征曲线
Fig. 5 J-E curve of BNFO thin films with various Nd doping contents

其斜率都接近 2. 因此在低电场下为空间电荷限制电流传导 (Space Charge Limited Current, 简称 SCLC). 这种导电机理可以用以下数学方程描述^[15]:

$$J = 9\mu\epsilon_0\epsilon_r\theta E^2/8d \quad (3)$$

其中 μ 为载流子迁移率, ϵ_0 为真空介电常数, ϵ_r 为相对介电常数, d 指薄膜厚度, θ 为诱导自由载流子的总浓度 (n_f) 与被捕获的载流子浓度 (n_i) 之比. 空间电荷限制电流传导的形成是由于在薄膜中各种缺陷俘获自由载流子后形成膜内部的局域场, 这些被俘获电荷形成的电场方向与外电场相反, 从而减小了注入电流. 随外加电场的增强, 由电极向薄膜内注入的电子 (或空穴) 浓度增加. 当注入电子 (或空穴) 浓度大于本征激发电子 (或空穴) 浓度时, 注入电子 (或空穴) 在薄膜内部形成空间电荷累积区, 这时流过薄膜的电子 (或空穴) 受到空间电荷的限制, 电流电压关系显示出 SCLC 性质. 从图中可以看出, 随着电场的继续增大, 在高场下 $\log(J) - \log(E)$ 曲线的斜率急剧增大, 漏电流急剧上升, 漏电流突变的位置所对应的电场称为充满陷阱限制场 (E_{TFL}), 当电场高于充满陷阱限制场 (E_{TFL}) 时, 外界注入的电子已充满缺陷陷阱, 此时注入的电子出现在导带, 所有注入的电子都参与导电, 从而使得漏电流急剧增大. 对于高电场下的电流电场关系, 我们根据 $\ln(J/E) - E^{1/2}$ 关系对其进行了拟合, 拟合结果见图 6 中的插图. 从图中可以看出在高场下所有薄膜的 $\ln(J/E) - E^{1/2}$ 关系曲线都呈线性关系, 因此高场下的电流电场关系符合普尔-弗兰克导电模型 (Poole-Frenkel Emission, 简称 PF 发射), 其表达式如下^[16,17]:

$$J = A \exp\left[-\frac{\Phi_t}{kT}\right] \exp\left[\frac{\beta_{\text{PF}} E^{1/2}}{kT}\right] \quad (4)$$

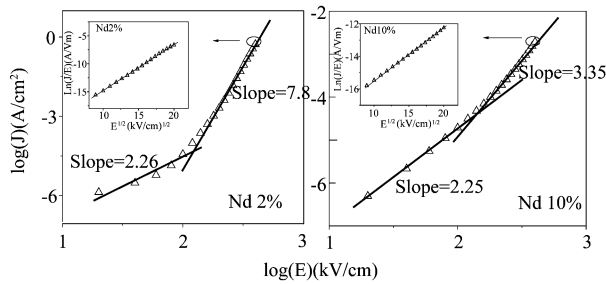


图6 不同Nd掺杂量的薄膜 $\log(J)$ - $\log(E)$ 曲线,插图是 $\ln(J/E)$ - $E^{1/2}$ 曲线

Fig.6 The $\log(J)$ vs $\log(E)$ curves of the thin films with various Nd doping contents, the inset is $\ln(J/E)$ vs $E^{1/2}$ curves

其中, A 为常数, Φ_t 为陷阱能级 (trapped level), k 为玻尔兹曼常数 (Boltzmann constant), T 为绝对温度, β_{PF} 为普尔-弗兰克系数. PF 模型是由于离子掺杂引起的 Pool-Frenkel 发射而产生的载流子参加导电过程的模型. 薄膜中由杂质或非化学计量比引起的杂质电子 (或空穴) 被薄膜内点缺陷俘获. 形成复合缺陷. 处于施 (受) 主能级上的复合缺陷被电离后, 需要一个热激活过程才能使电子 (或空穴) 激发至导带, 参与导电. 当外场很强时, 由于导带在外场作用下大幅度倾斜, 使施 (受) 主能级上电子 (或空穴) 被激发至导带参与导电, 从而形成 Poole-Frenkel 发射. 本文中的 BNFO 薄膜在高场下符合 Poole-Frenkel 发射.

3 结论

采用化学溶液方法, 在 $\text{LaNiO}_3/\text{Si}(100)$ 衬底上生长了 Nd 掺杂的 BNFO 薄膜. XRD 结果分析表明, 随着 Nd 掺杂量的增加, 薄膜衍射峰向高角度移动, 晶格变小, Nd 掺杂量达 20% 的薄膜出现杂相. SEM 结果表明随着 Nd 掺杂量的增加, 晶粒尺寸变小, 薄膜变得更致密. 介电性能测试结果显示: 随 Nd 掺杂量增加, 薄膜的介电常数和损耗均减小, Nd 掺杂量为 2% 的薄膜呈现很强的介电色散现象, 并出现介电损耗弛豫峰, 类德拜模型拟合结果表明可能与氧空位等空间电荷极化有关. 同时, 空间电荷之间存在着较强的相互作用, 导致了弛豫时间的弥散分布. 漏电流测试结果表明, Nd 掺杂量的增加减小了薄膜晶粒尺寸并抑制氧空位的产生, 使得薄膜漏电流减小. 电流电场关系的拟合结果表明, 所有薄膜在低电场下为空间电荷限制电流传导, 高电场下为 Poole-Frenkel 发射.

REFERENCES

- [1] Hench L L. Bioceramics [J]. *J. Amer. Ceram. Soc.*, 1998, **81**(7):1705-1728.
- [2] Srinivas A, Kim D W, Hong K S. Observation of ferroelectric nature in rare-earth-substituted bismuth iron titanate [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2003, **83**:2217-2219.
- [3] Wang J, Neaton J B, Zheng H, et al. Epitaxial BiFeO_3 multiferroic thin film heterostructures [J]. *Science*, 2003, **299**:1719-1722.
- [4] Lee Y H, Wu J M, Chueh W L, et al. Low temperature growth and interface characterization of BiFeO_3 thin films with reduced leakage current [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2005, **87**:172901-172903.
- [5] Lee Y H, Wu J M, Lai C H. Influence of La doping in multiferroic properties of BiFeO_3 thin films [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2006, **88**:042903-042905.
- [6] Wang Y, Nan C W. Enhanced ferroelectricity in Ti-doped multiferroic BiFeO_3 thin films [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2006, **89**:052903-052905.
- [7] Singh S K, Ishiwara H, Mamyama K. Room temperature ferroelectric properties of Mn-substituted BiFeO_3 thin films deposited on Pt electrodes using chemical solution deposition [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2006, **88**:262908-262911.
- [8] Kim J K, Kim S S, Kim W J, et al. Enhanced ferroelectric properties of Cr-doped BiFeO_3 thin films grown by chemical solution deposition [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2006, **88**:132901-132903.
- [9] Jiang J C, Pan X Q. Microstructure and growth mechanism of epitaxial SrRuO_3 thin films on (001) LaAlO_3 substrates [J]. *J. Appl. Phys.*, 2001, **89**:6365-6369.
- [10] Wang Y P, Zhou L, Zhang M F, et al. Room-temperature saturated ferroelectric polarization in BiFeO_3 ceramics synthesized by rapid liquid phase sintering [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2004, **84**:1731-1733.
- [11] Tang X G, Wang J, Wang X X, et al. Effects of grain size on the dielectric properties and tunabilities of sol-gel derived $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8})\text{O}_3$ ceramics [J]. *Solid State Comm.*, 2004, **131**:163-168.
- [12] Lunkenheimer P, Bobnar V, Pronin A V, et al. Origin of apparent colossal dielectric constants [J]. *Phys. Rev. B*, 2002, **66**:052105(1-4).
- [13] Cole K S, Cole R H. Dispersion and absorption in dielectrics I. alternating current characteristics [J]. *J. Chem. Phys.*, 1941, **9**:341-351.
- [14] Li Y W, Hu Z G, Yue F Y, et al. Oxygen-vacancy-related dielectric relaxation in BiFeO_3 films grown by pulsed laser deposition [J]. *J. Phys. D*, 2008, **41**:215403-215406.
- [15] Fox G R and Krupanidhi S B. Nonlinear electrical properties of lead-lanthanum-titanate thin films deposited by multi-ion-beam reactive sputtering [J]. *J. Appl. Phys.*, 1993, **74**:1949-1959.
- [16] SUN Jing-Lan, LI Ya-Wei, LI Tian-Xin, et al. Electrical transport properties of BiFeO_3 thin film [J]. *J. Infrared Millim. Wave* (孙璟兰, 李亚巍, 李天信, 等. BiFeO_3 薄膜中的电学输运性质. *红外与毫米波学报*), 2006, **25**(6):401-404.
- [17] Yang H, Jain M, Suvorova N A, et al. Temperature-dependent leakage mechanisms of Pt/ BiFeO_3 /SrRuO₃ thin film capacitors [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2007, **91**:072911-072913.