

镧掺杂 BiGaO₃ 多晶薄膜光学性质

张金中^{1,2}, 诸佳俊^{1,2}, 邓青林¹, 余温雷³, 李亚巍¹, 胡志高^{1*}, 孟祥建², 褚君浩^{1,2}

(1. 华东师范大学 电子工程系 极化材料与器件教育部重点实验室, 上海 200241;

2. 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;

3. 温州医科大学 信息与工程学院 生物医学工程学系, 浙江 温州 325035)

摘要:采用溶胶-凝胶技术在 Pt/Ti/SiO₂/Si 衬底上制备了不同镧掺杂浓度 BiGaO₃ (LxBGO, 0 ≤ x ≤ 0.1) 薄膜. X-射线衍射(XRD)表明该属于正交晶系的多晶薄膜, 原子力显微镜(AFM)图像显示样品表面具有很好的平整性. 采用椭圆偏振技术对其光学性质进行了详细的研究, 发现其光学常数符合 Adachi 色散模型. 进一步发现其禁带宽度随着镧掺杂浓度的增加而增加, 该规律与理论预言相吻合. 有关 LxBGO 材料的研究为铋基光电器件如紫外探测器的实现提供物理基础支持.

关键词: BiGaO₃; 椭圆偏振光谱; 光学性质; 光学常数; 光学禁带宽度

中图分类号: TN204 **文献标识码:** A

The optical properties of La doped BiGaO₃ polycrystalline films

ZHANG Jin-Zhong^{1,2}, ZHU Jia-Jun^{1,2}, DENG Qing-Lin¹, YU Wen-Lei³, LI Ya-Wei¹,
HU Zhi-Gao^{1*}, MENG Xiang-Jian², CHU Jun-Hao^{1,2}

(1. Key Laboratory of Polar Materials and Devices, Ministry of Education, Department of Electronic Engineering, East China Normal University, Shanghai 200241, China;

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

3. Department of Biomedical Engineering, School of Information and Engineering, Wenzhou Medical University, Wenzhou 325035, China)

Abstract: La doped BiGaO₃ (LxBGO) films were fabricated by the Sol-Gel method on the Pt/Ti/SiO₂/Si substrates. X-ray diffraction analysis shows that the films are polycrystalline with an orthorhombic structure. The atomic force microscopy images of the LxBGO films suggest that the surface morphology is smooth. The optical properties of the samples were investigated by the spectroscopic ellipsometry in detail. The dielectric functions were extracted and in good agreement with the Adachi dispersion function. More one step, the optical band gap tends to increase with increasing La composition, which is consistent with the results of theoretical prediction. These results are helpful for the fabrication of Bi-based opto-electrical devices such as ultraviolet detectors.

Key words: BiGaO₃, spectroscopic ellipsometry, optical properties, optical constants, optical band gap

PACS: 77.84.-s, 07.60.Fs, 78.20.Ci, 77.80.bg

引言

铋基铁电材料因其低电导率, 良好的抗疲劳特性, 高介电常数, 对环境友好等特点受到广泛关注. 因具有独特的光、电学特性, 铋基材料在热释电探测

器, 紫外探测器, 非制冷红外探测器, 非制冷红外焦平面阵列和铁电存储等领域具有很大的应用前景^[1-3]. 与钛酸铋、钛酸钡和铁酸铋等铁电材料相比, 镓酸铋的相关研究才刚刚开始, 其光学性质、介电和铁电特性还没有形成统一的认识. 理论方面, 人们预

收稿日期: 2014-07-04, 修回日期: 2015-05-25

Received date: 2014-07-04, revised date: 2015-05-25

基金项目: 国家重点基础研究发展规划(2011CB922200, 2013CB922300), 国家自然科学基金(11374097, 61376129), 上海市科学技术委员会项目(13JC1402100, 13JC1404200), 上海高校特聘教授(东方学者)项目

Foundation items: Major State Basic Research Development Program of China (2011CB922200, 2013CB922300), Natural Science Foundation of China (11374097, 61376129), Projects of Science and Technology Commission of Shanghai Municipality (13JC1402100, 13JC1404200), the Program for Professor of Special Appointment at Shanghai Institutions of Higher Learning: Eastern Scholar

作者简介(Biography): 张金中(1983-), 男, 河南开封人, 博士后, 主要研究领域为铁电材料、凝聚态光学. E-mail: jzhang@mail.sitp.ac.cn

* 通讯作者(Corresponding author): E-mail: zgghu@ee.ecnu.edu.cn

言镓酸铋材料的晶体结构属于正交晶系(空间群 $Pcca$)^[4],在 $[100]$ 方向的极化率约 $152 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 和压电系数约 $-165 \mu\text{C}/\text{cm}^{2[5]}$ 。第一性原理计算表明 BiGaO_3 (BGO)属于间接带隙半导体,其禁带宽度约 1.34 eV ($M \rightarrow X$ 点)^[6],该值远小于铁酸铋的禁带宽度(约 2.6 eV),因此,BGO 有望应用于光伏器件.实验方面,BGO 材料通常采用高温高压方法合成,Belik 小组在压强 6 GPa 和温度 $1200 \text{ }^\circ\text{C}$ 的条件下制备了 BGO 材料,中子衍射实验表明其结构呈现出中心对称^[7],更进一步,通过研究外界压强与其拉曼声子模式(A_g 、 B_{1g} 、 B_{2g} 和 B_{3g} 等)的依赖关系勾勒出该材料的相图^[8].最近有人报道 Ga 掺杂能够明显增强 BiFeO_3 薄膜的极化率($230 \mu\text{C}/\text{cm}^2$),其原因是 Ga 的引入导致了 BiFeO_3 的晶体结构由单一的 $R3c$ 相变成了 $R3c$ 和 Cm 两相共存继而增加了其内部结构的畸变^[9].然而,BGO 材料光学性质的实验研究还鲜为人知.

近年来采用旋涂和溶胶-凝胶相结合的方法在不同衬底上(Pt 、 LaNiO_3 、 ITO 和蓝宝石等)制备了纯相 BGO 多晶薄膜,在理论和实验两个方面初步研究了 BGO 在镍酸镧衬底上的晶体结构和光学性质^[10].然而,人们对该材料的物理化学性质的认识还不全面深入,未能实现在铁电和光电器件中应用.其光学性质特别是禁带宽度有望进一步改善,采用掺杂工程调控 BGO 基薄膜的光电特性.本文研究了镧元素掺杂浓度与 BGO 材料的光学性质(介电常数、禁带宽度等)的依赖关系.

1 实验过程

不同镧浓度(0%、5% 和 10%)掺杂的 BGO 薄膜 $\text{La}_x\text{Bi}_{1-x}\text{BaO}_3$ (LxBGO , $x = 0, 0.05$ 和 0.10)是通过溶胶-凝胶(Sol-Gel)技术制备的.具体地,原料为硝酸铋 [$\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 99.0%]、硝酸镓 [$\text{Ga}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 99.9%] 和硝酸镧 [$\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 80%].先称量一定量的乙酰丙酮 [$\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2$, 99.0%] 溶解于热醋酸 [CH_3COOH , 99.5%] 中,待其充分溶解后依次加入硝酸镓和不同比例的硝酸镧和硝酸铋(过量 6% Bi,用于补偿退火过程中 Bi 的挥发),通过陈化最终得到均一稳定的浓度为 0.1 mol/L (Bi, La 和 Ga)-前驱体.在溶液旋涂之前要经过孔径 $0.2 \mu\text{m}$ 的过滤器过滤,以避免细微颗粒对成膜质量的影响.采用旋涂工艺(4000 rpm 20 s)使 LxBGO -前驱体均匀分布在清洗过的 $\text{Pt}/\text{Ti}/\text{SiO}_2/\text{Si}$ 衬底上. LxBGO 多晶薄膜是通过三段式快速热退火

得到的.首先 $200 \text{ }^\circ\text{C}$ 保温 180 s 先除去大部分水分,其次 $400 \text{ }^\circ\text{C}$ 烘烤 240 s 除去有机溶剂等,最后 $700 \text{ }^\circ\text{C}$ 保持 300 s 使其结晶成膜.通过重复上述旋涂-退火过程得到所需厚度的 LxBGO 薄膜.

分别采用 X-射线衍射谱(XRD; D/MAX-2550 V, Rigaku Co.)和原子力显微镜(AFM; Digital Instruments Dimension Icon, Bruker)对 BGO 及其 La 掺杂薄膜的晶体结构和表面形貌进行分析.通过拟合椭圆偏振光谱(SE; V-VASE by J. A. Woollam Co., Inc.)提取出该系列薄膜在紫外-可见-近红外波段($310\text{-}2500 \text{ nm}$)的光学响应,入射角为 70° .在数据拟合过程中,采用了四相结构模型(空气/粗糙层/薄膜/衬底)、Adachi 色散函数以及 Levenberg-Marquardt 优化算法,通过均方根误差函数判断实验和经验模型数据的吻合程度,继而获得薄膜的厚度、光学常数、禁带宽度、致密度等基本物理量.

2 结果与讨论

2.1 晶体结构

图 1 是在结晶温度为 $700 \text{ }^\circ\text{C}$ 下进行快速热退火处理得到的不同镧掺杂镓酸铋多晶薄膜的 XRD 图.该图显示在 30° 附近出现很强的(112)衍射峰以及在 28° 附近存在次衍射峰,分析表明该薄膜属于正交晶系.值得注意的是镧的引入促使衍射峰的相对强度发生很大的变化.这意味着镧元素占据了 BGO 的格点并影响了晶体生长的择优取向,主要掺杂类型为替位式掺杂.通过高斯函数拟合(112)衍射峰以及谢乐公式($D = K\lambda/\beta\cos\theta$,其中 $K = 0.89$ 为谢乐常数, λ 为 XRD 射线波长, β 为衍射峰的半高宽以及 θ 为衍射峰峰位),该系列薄膜的晶粒尺寸约 $41 \sim 54 \text{ nm}$ (见表 1).由此可见,镧元素掺杂有利于 BGO 薄膜的晶粒生长.

表 1 不同 La 掺杂浓度 LxBGO 薄膜的(112)衍射峰峰位和半高宽及晶粒尺寸

Table 1 The peak position and half Full Width at Half-Maximum (FWHM) of (112) diffraction peak and grain size of the LxBGO films with different La composition

样品	La $x(\%)$	峰位 $2\theta(^{\circ})$	半高宽 $B(^{\circ})$	晶粒尺寸 $D(\text{nm})$
L0.00BGO	0	30.154	0.196	41.5
L0.05BGO	5%	30.123	0.150	54.3
L0.10BGO	10%	30.124	0.166	48.9

2.2 表面形貌

不同镧掺杂浓度的表面形貌如图 2 所示. AFM

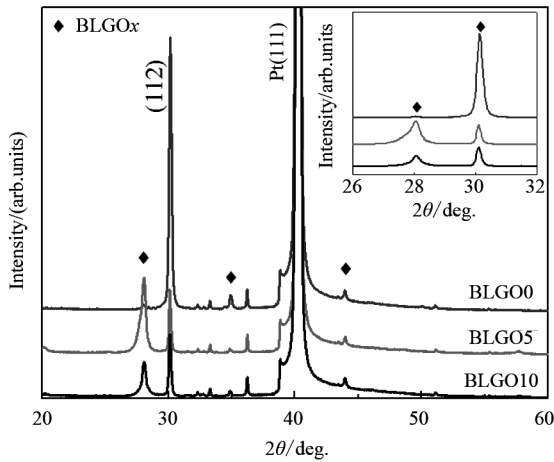


图1 不同镧掺杂铋酸铋多晶薄膜的 XRD 图, 插图为其 26-32° 范围的 XRD 图

Fig. 1 XRD pattern of La substituted BGO films, the inset is the XRD pattern in the range of 26-30°

图显示该 LxBGO 多晶薄膜表面平整, 薄膜的整个表面没有出现明显的裂痕和凹凸不平现象. AFM 测试结果表明 L0.00BGO、L0.05BGO 和 L0.10BGO 的均方根分别是 25.4、25.1 和 21.7 nm. 由此可见, 镧元素的掺杂大大改善了 BGO 的表面平整度.

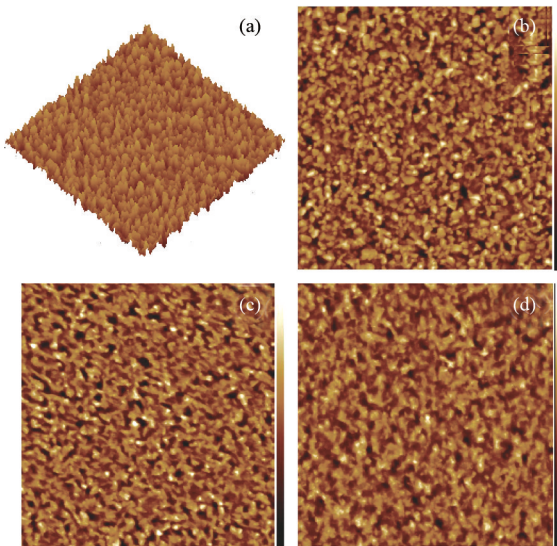


图2 L0.00BGO 的(a)三维和(b)二维 AFM 图, (c) L0.05BGO 和(d) L0.10BGO 的二维 AFM 图. 其中面积为 10 μm × 10 μm, 高度为 200 nm

Fig. 2 (a) 3-D and (b) 2-D AFM images of L0.00BGO film. (c) and (d) are the 2-D AFM images of L0.05BGO and L0.10BGO films, respectively. Note that the measured area is 10 μm × 10 μm and the scale height is 200 nm

2.3 光学性质

2.3.1 椭圆偏光

紫外-可见-近红外椭圆偏振光谱测量可直接给

出一般半导体材料的光学常数、禁带宽度和薄膜厚度等基本物理量. 另外, 该光学测试手段对薄膜没有破坏性. 椭圆偏技术的理论依据为^[11,12]:

$$\tilde{\rho} \equiv \frac{\tilde{r}_p}{\tilde{r}_s} = \tan(\Psi) e^{i\Delta} = f(\langle \varepsilon_r \rangle, \langle \varepsilon_i \rangle) \quad (1)$$

其中, \tilde{r}_p 和 \tilde{r}_s 为平行和垂直于入射面方向的反射光分量的反射系数. $\tan(\Psi)$ 定义为 s 和 p 光两分量的相对振幅的比值, Δ 为 s 和 p 光两分量的相位移. 对于理想的体材料, 相应的光学常数的实部和虚部 ($N = n + ik$ 或者 $\varepsilon = \varepsilon_r + i\varepsilon_i$) 可以直接算出来. 然而, 对于多层结构薄膜样品, 直接计算的是整个样品总体的光学常数 ($\langle N \rangle = \langle n \rangle + i\langle k \rangle$ 或者 $\langle \varepsilon \rangle = \langle \varepsilon_r \rangle + i\langle \varepsilon_i \rangle$) 而非某层膜的光学常数. 目前获得单层薄膜光学响应最有效的手段是光谱拟合^[12,13]. 对于 LxBGO 半导体薄膜, 采用 Adachi 色散模型, 对椭圆偏光谱进行拟合, 获得 LxBGO 的光学常数和禁带宽度等参数, 该色散模型表达式为^[14]:

$$\tilde{\varepsilon}(E) = \varepsilon_\infty + \frac{AE_g^2}{E_g^2 - E^2 - i\Gamma E} \quad (2)$$

其中 ε_∞ 是高频介电常数, E_g 为基本的光学跃迁能量, E 为入射光能量, A_0 和 Γ 是与电子跃迁有关的振幅和展宽. 通过 Bruggeman 有效介质模型描述薄膜表面粗糙层, 其中薄膜和空气组分各 50%. 采用四相结构(空气/表面粗糙层/LxBGO 薄膜/Pt 衬底)和 Levenberg-Marquardt 优化算法进行计算拟合椭圆偏参数, 衬底的光学常数也可以通过椭圆偏测量得出. 另外实验光谱和计算光谱的吻合程度通过 σ 函数判断, 即:

$$\sigma^2 = \frac{1}{2J-Q} \sum_{i=1}^J \left[\left(\frac{\langle \varepsilon_r^{\text{mod}} \rangle - \langle \varepsilon_r^{\text{exp}} \rangle}{\sigma_{\langle \varepsilon_r \rangle}^{\text{exp}}} \right)^2 + \left(\frac{\langle \varepsilon_i^{\text{mod}} \rangle - \langle \varepsilon_i^{\text{exp}} \rangle}{\sigma_{\langle \varepsilon_i \rangle}^{\text{exp}}} \right)^2 \right] \quad (3)$$

其中, J 为拟合时所采用的实验点数目, Q 为拟合时所有的未知参数的数目.

LxBGO 样品椭圆偏光谱(点线)如图 3 所示, 不同镧掺杂浓度的 LxBGO 的椭圆偏光谱具有类似的光学响应特性. 在透明区, 随着掺杂浓度的增加其峰位发生了不同程度的蓝移, 初步判断该现象是由薄膜厚度和/或结晶质量等因素引起的. 图中实线是 LxBGO 样品椭圆偏光谱的拟合结果, 实验数据(点线)和拟合曲线(实线)在整个紫外-可见-近红外光谱范围内吻合良好. 具体地, 其拟合参数(振幅、禁带宽度和展宽等)及薄膜厚度(d_f)和粗糙层厚度(d_s)如表 2 所示. 随着镧组分的增加, 其表面粗糙层的厚度

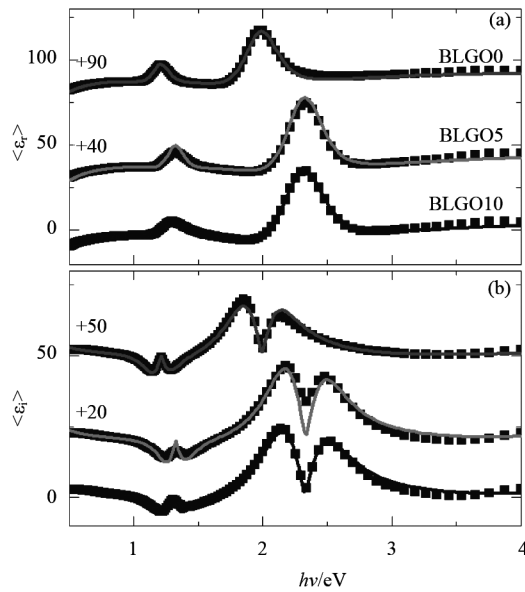


图3 Pt/Ti/SiO₂/Si 衬底上 LxBGO 样品整体等效的实验(点线)的和拟合(实线)的复介电常数(a)实部,(b)虚部.为了更好地分辨光谱,光谱沿 y 坐标进行了不同程度的平移

Fig. 3 The experimental (dotted lines) and fitted (solid lines) (a) real and (b) imaginary parts of dielectric constants of LxBGO samples on Pt/Ti/SiO₂/Si substrates. For clarity, each spectrum was shifted

有了明显降低.该结果与 AFM 分析结果一致,镧元素掺杂改善了 BGO 薄膜的平整度.另外,LxBGO 薄膜的禁带宽度随着镧掺杂浓度的增加而增加.

表2 Adachi 色散模型参数的拟合值及表面粗糙层和薄膜厚度

Table 2 The fitted parameter values of Adachi dispersion model and thicknesses of surface roughness and films

样品	La%	A ₀	E _g	Γ	d _s	d _f
LxBGO	x%	(eV ^{3/2})	(eV)	(eV)	(nm)	(nm)
L0.00BGO	0	100	3.06	1.05	50	105
L0.05BGO	5%	112	3.76	1.23	20	103
L0.10BGO	10%	129	3.86	1.58	17	99

2.3.2 光学常数和禁带宽度

基于椭圆偏振光谱拟合结果和 Adachi 色散模型参数,可以提取出 LxBGO 薄膜在 0.5~4.0 eV 光子能量范围内的光学常数,如图 4 所示.介电常数的实部 ε_r 随着入射光子能量的增加并在 3~4 eV 的范围内达到最大值(BGO 约 6.5),继而下降.在整个光谱测试范围内,介电常数的虚部 ε_i 随着光子能量的增加而增加.在光子能量大于 3 eV 的波段上升加剧,该现象表明在 3~4 eV 光谱范围内 LxBGO 薄膜中的电子吸收了光子从能量较低的基态跃迁到能量较

高的激发态,这就意味着入射光光子能量大于或者等于该薄膜的禁带宽度($h\nu > E_g$).另外,值得一提的是掺杂在 10% 时介电常数的实部比 5% 大,这可能是由薄膜晶粒尺寸的不同引起的.

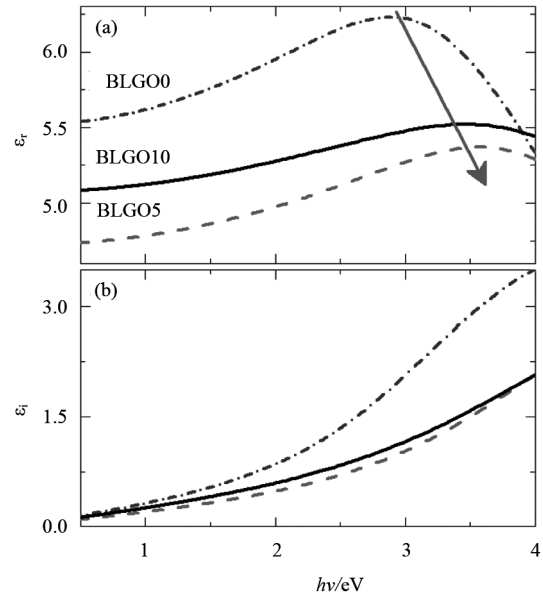


图4 不同 La 掺杂浓度 LxBGO 薄膜在 0.5-4 eV 光子能量范围内的(a)实部,(b)虚部介电常数.箭头表示实部介电常数的峰值随镧掺杂浓度的依赖关系

Fig. 4 The evaluated (a) real and (b) imaginary parts of dielectric constants in the photon energy range of 0.5-4eV for the LxBGO films with different La compositions. The arrow indicates the peaks of real part of dielectric constants as a function of La composition

依据复介电常数和复折射率的相互关系 $\varepsilon(E) = N(E)^2$ ^[15],入射光能量为 1eV 时(位于透明区) LxBGO 薄膜的折射率 n 随镧掺杂浓度的依赖关系如图 5(a) 所示.由此可见,镧元素掺杂降低了 LxBGO 薄膜的折射率.理论计算表明在 BGO 的能带结构中,其价带顶和导带底分别来源于 O 2p 和 Bi 6p 电子态^[10].图 5(b) 显示 LxBGO 薄膜的光学禁带宽度随着镧浓度的增加而明显增加(3.06→3.86 eV).究其原因,La³⁺ 取代了 Bi³⁺ 使 BGO 晶格发生了变化,而 La³⁺ 除了 6s 孤对电子外没有了其他外层电子,在能带结构中表现出导带底向高能量方向移动,继而增加了禁带宽度^[16].禁带宽度的增大有利于电容器和紫外探测器的性能改善.

3 结论

采用旋涂和溶胶-凝胶相结合的技术在 Pt/Ti/SiO₂/Si 衬底上成功制备了高质量镧掺杂 BiGaO₃ 多晶薄膜.XRD 分析表明该薄膜的晶体结构为正交晶

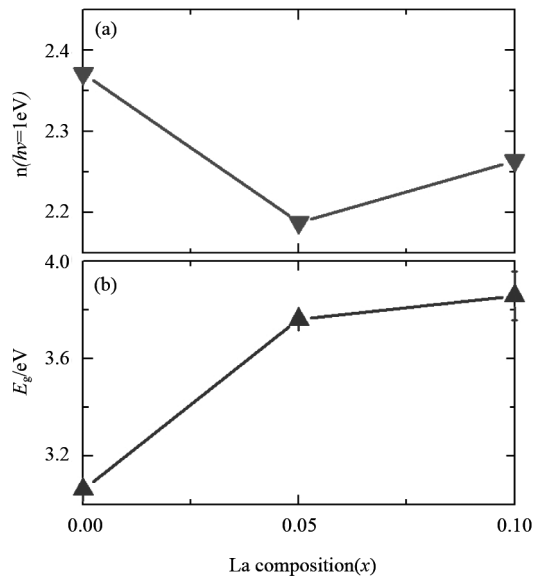


图5 (a)光子能量为 1 eV 时折射率 n 和(b)禁带宽度 E_g 与 La 掺杂浓度的依赖关系

Fig. 5 (a) The refractive index n at the photon energy ($h\nu = 1$ eV) and (b) optical band gap E_g as a function of La composition

系。另外, 镧元素掺杂大大降低了 $L_x\text{BGO}$ 表面粗糙度。采用 Adachi 色散函数拟合紫外-可见-近红外椭圆偏振光谱, 提取了不同镧组分的 $L_x\text{BGO}$ 薄膜的介电常数、禁带宽度和薄膜厚度。具体地, 镧的引入降低了 $L_x\text{BGO}$ 薄膜的在透明区的折射率和大大提高了光学禁带宽度 ($\Delta E_g \sim 0.8$ eV)。有关 $L_x\text{BGO}$ 多晶薄膜的研究有利于电容器和紫外探测器等光电器件的研发。

致谢: 感谢沈育德和张鹏有益的讨论、样品制备和 X-射线衍射测试上的帮助。

References

[1] Lee H N, Hesse D, Zakharov N, *et al.* Ferroelectric Bi_{3.25}La_{0.75}Ti₃O₁₂ films of uniform a-axis orientation on silicon substrates [J]. *Science*, 2002, **296**(5575): 2006-2009.
 [2] Zhang S, Zhang J Z, Han M J, *et al.* Temperature dependent near infrared ultraviolet range dielectric functions of nanocrystalline (Na_{0.5}Bi_{0.5})_{1-x}Ce_x(Ti_{0.99}Fe_{0.01})O₃ films [J]. *Applied Physics Letters*, 2014, **104**(4): 041106.
 [3] Zhang J Z. Synthesis and optical properties of low dimension Bi-based oxide materials [D]. Shanghai: East China Normal University (张金中 铋基低维结构氧化物的合成

及其光学和电学特性研究. 上海: 华东师范大学博士论文) 2013.

- [4] Li C L, Wang B, Wang R, *et al.* First-principles study of structural, elastic, electronic, and optical properties of orthorhombic BiGaO₃ [J]. *Computational Materials Science*, 2008, **42**(4): 614-618.
 [5] Baettig P, Schelle C F, Lesar R, *et al.* Theoretical prediction of new high-performance lead-free piezoelectrics [J]. *Chemistry of Materials*, 2005, **17**(6): 1376-1380.
 [6] Wang H, Wang B, Li Q, *et al.* First-principles study of the cubic perovskites BiMO₃ (M = Al, Ga, In, and Sc) [J]. *Physical Review B*, 2007, **75**(24): 245209.
 [7] Belik A A, Wuernisha T, Kamiyama T, *et al.* High-pressure synthesis, crystal structures, and properties of perovskite-like BiAlO₃ and pyroxene-like BiGaO₃ [J]. *Chemistry of Materials*, 2006, **18**(1): 133-139.
 [8] Yusa H, Belik A A, Takayama-Muromachi E, *et al.* High-pressure phase transitions in BiMO₃ (M = Al, Ga, and In): in situ X-ray diffraction and Raman scattering experiments [J]. *Physical Review B*, 2009, **80**(21): 214103.
 [9] Yan J, Gomi M, Yokota T, *et al.* Phase transition and huge ferroelectric polarization observed in BiFe_{1-x}Ga_xO₃ thin films [J]. *Applied Physics Letters*, 2013, **102**(22): 222906.
 [10] Zhang J Z, Ding H C, Zhu J J, *et al.* Electronic structure and optical responses of nanocrystalline BiGaO₃ films: A combination study of experiment and theory [J]. *Journal of Applied Physics*, 2014, **115**(8): 083110.
 [11] Azzam R M A, Bashara N M. *Ellipsometry and polarized light* [M]. Amsterdam: Elsevier, 1977, 181.
 [12] Hu Z G, Wang S W, Hhang Z M, *et al.* Infrared optical properties of Bi₂Ti₂O₇ thin films prepared by chemical solution decomposition technique [J]. *Journal of Infrared and Millimeter Waves* (胡志高, 王少伟, 黄志明等. 化学溶液分解法制备的 Bi₂Ti₂O₇ 薄膜的红外光学性质研究. *红外与毫米波学报*), 2004, **23**(1): 47-50.
 [13] LI Wen-Wa, LI Ya-Wei, HU Zhi-Gao, *et al.* Study on the spectroscopic ellipsometry of La_{0.5}Sr_{0.5}CoO₃ films prepared at different substrate temperatures [J]. *Journal of Infrared and Millimeter Waves* (李文武, 李亚巍, 胡志高等. 不同衬底温度生长的 La_{0.5}Sr_{0.5}CoO₃ 薄膜椭圆偏振光谱研究. *红外与毫米波学报*), 2009, **28**(6): 410-413.
 [14] Adachi S. Model dielectric constants of GaP, GaAs, GaSb, InP, InAs, and InSb [J]. *Physical Review B*, 1987, **35**(14): 7454.
 [15] Gao Y Q, Huang Z M, Hou Y, *et al.* Optical properties of Mn_{1.56}Co_{0.96}Ni_{0.48}O₄ films studied by spectroscopic ellipsometry [J]. *Applied Physics Letters*, 2009, **94**(1): 011106-011103.
 [16] 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 Transactions*, 2011, **40**(31): 7967-7975.