第 49 卷第 10 期
2021 年 10 月

硅 酸 盐 学 报
JOURNAL OF THE CHINESE CERAMIC SOCIETY

Vol. 49，No. 10
October，2021

http://www.gxyb.cbpt.cnki.net

DOI：10.14062/j.issn.0454-5648.20210021

$Pt/Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3/La_{0.5}Sr_{0.5}CoO_3$ 电容器的结构和铁电疲劳特性

丁 逸，范佳荫，郭 靖，赵向阳，顾春鹏，田寅帆，赵建业，董 磊，宋建民

(河北农业大学理学院，河北 保定 071001)

摘 要：采用偏轴磁控溅射法，以单晶钛酸锶(001)$SrTiO_3$(STO)为衬底，不同沉积温度下外延生长了 $La_{0.5}Sr_{0.5}CoO_3$ (LSCO)氧化物底电极。X 射线衍射仪(XRD)和原子力显微镜(AFM)结构表征以及四探针方阻测试结果表明：LSCO 薄膜外延(00*l*)取向最优温度沉积条件为 550 ℃。此外，利用脉冲激光沉积法，以 LSCO/STO 异质结为模板，构架了 $Pt/Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$ (NBT)/LSCO/STO 铁电电容器。XRD 和 AFM 结构表征表明：NBT 薄膜为(00*l*)外延结构。电流密度–电压测试曲线结果表明，室温变为 70 ℃时，Pt/NBT/LSCO 异质结漏电流密度有所增加，但未改变导电机制：低压下为欧姆导电和高压下为陷阱的空间电荷限制电流导电。在 5 V 驱动电压下，室温和 70 ℃时，Pt/NBT/LSCO 电容器具有饱和的电滞回线和保持特性，且经过 10^{10} 翻转后，均未产生疲劳。

关键词：钛酸铋钠薄膜；异质结；铁电存储；疲劳特性
中图分类号：O484　　**文献标志码**：A　　**文章编号**：0454–5648(2021)10–2189–06
网络出版时间：2021–09–03



Structural and Fatigue Properties of $Pt/Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3/La_{0.5}Sr_{0.5}CoO_3$ Capacitor

DING Yi, *FAN Jiayin*, *GUO Jing*, *ZHAO Xiangyang*, *GU Chunpeng*, *TIAN Yinfan*, *ZHAO Jianye*, *DONG Lei*, *SONG Jianmin*
(College of Science, Agriculture University of Hebei, Baoding 071001, Hebei, China)

Abstract: The $La_{0.5}Sr_{0.5}CoO_3$(LSCO) oxide bottom electrodes were epitaxially grown on (001) $SrTiO_3$(STO) substrates *via* off-axis magnetron sputtering at different deposition temperatures. Based on the results of X ray diffraction (XRD), atomic force microscopy (AFM) and four probe square resistance test, the optimal deposition temperature for (00*l*) epitaxial LSCO films is 550 ℃. In addition, the $Pt/Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$(NBT)/LSCO/STO ferroelectric capacitor was fabricated on LSCO/STO heterostructure *via* laser pulse deposition. The results indicate that NBT films are (00*l*) epitaxial. The leakage current density of Pt/NBT/LSCO heterostructure increases with increasing temperature from room temperature to 70 ℃. The conduction mechanism is ohmic conduction at low voltage and space charge limited current at a high voltage. At 5 V driving voltage, the Pt/NBT/LSCO capacitor exhibits saturated hysteresis loops and retention characteristics both at room temperature and 70 ℃ without fatigue after 10^{10} inversion.

Keywords: sodium bismuth titanate thin films; heterostructure; ferroelectric storage; fatigue characteristics

铁电材料具有可控的自发极化特性，用于信息存储，可实现器件逻辑状态(0 和 1)的编辑和断电保存，现已成为信息存储领域的一个研究热点[1–8]。与传统闪速存储器相比，铁电薄膜存储器具有存储密度高、存储速度快、低功耗和高稳定性等优点，且其制备流程与现有互补金属氧化物半导体成熟工艺相兼容，近年来受到广泛的关注和研究[9–12]。钛酸铋钠($Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$，NBT)具有良好的铁电性能(剩余极化强度 P_r=38 μC/cm^2，矫顽场强 E_c=73 kV/cm)，属于 *A* 位复合钙钛矿体，Curie 温度为 320 ℃，是一种环境友好型无铅铁电薄膜材料[13–15]。理论和实验研究表明，单晶外延结构铁电薄膜的性能要比多晶和非晶薄膜优异[16–18]。然而，薄膜厚度、沉积温度及界面电极等因素均影响着 NBT 薄膜的生长结

收稿日期：2021–01–08。　修订日期：2021–03–26。
基金项目：河北农业大学理工基金(LG201611)；河北农业大学自主培养博士科研启动经费(PY201809)；河北农业大学大学生创新创业训练计划基金(S202010086026，2020104，2020259)。
第一作者：丁 逸(1999—)，男，本科生。
通信作者：宋建民(1976—)，男，博士，副教授。

Received date: 2021–01–08.　**Revised date:** 2021–03–26.
First author: DING Yi (1999–), male, Undergraduate.
E-mail: balalahippotamus@163.com
Correspondent author: SONG Jianmin (1976–), male, Ph.D., Associate Professor.
E-mail: sjm@hebau.edu.cn

构。近期，Bousquet 等[19]在镀 Pt 的 MgO 单晶衬底上制备出了不同厚度的 NBT 薄膜，其研究结果表明，随着厚度的增加 NBT 呈现出由(00*l*)择优结构向多晶结构转变。另外，Bousquet 等[20]在蓝宝石衬底支撑的外延(111)Pt 层上生长了 NBT 薄膜，X 射线衍射证实了温度决定着(100)、(110)和(111) 3 种生长取向，进而影响着 NBT 的电学性能。Shi 等[21]研究发现 NBT 疲劳受界面层的影响，而界面层的损伤可以通过电极的选择来控制。金属电极(如 Pt)氧空位阻塞特性会使(Pt/NBT)界面产生氧空位积累，导致应力和机械老化，造成 NBT 永久性疲劳。而氧化物电极(如氧化铟锡)不存在氧空位阻塞特性，能够缓解疲劳循环过程中界面电荷的团聚，可以提高 NBT 的抗疲劳特性。与 Au、Ag 和 Pt 等贵金属电极相比较，具有钙钛矿结构的氧化物电极材料 $La_{0.5}Sr_{0.5}CoO_3$(LSCO)与 NBT 有着较好的晶格匹配易于外延[22–23]。另外，(LSCO/NBT)界面避免了氧空位积累导致的机械老化，进而会提高 NBT 薄膜的物理性能。但需要指出的是，关于单晶外延 NBT 薄膜性能研究的文献报道多集中于常温条件，而环境温度对其铁电存储性能的影响鲜有阐述。基于此，本工作通过磁控溅射法和脉冲激光沉积法，优化了氧化物 LSCO 底电极的生长结构，并在此基础上构架了(00*l*)外延 NBT/LSCO/$SrTiO_3$(STO)异质结，制备了 Pt/NBT/LSCO 电容器，重点研究了环境高温对外延取向 NBT 薄膜铁电存储性能的影响。研究结果能为高性能铁电存储器件的制备与设计提供实验数据参考。

1 实验

1.1 样品制备

采用磁控溅射法和脉冲激光沉积法制备了 Pt/NBT/LSCO/STO 异质结，具体步骤如下：

1) STO 基片准备。将 $SrTiO_3$ 基片(合肥科晶)先后放入丙酮(天津恒兴)和无水乙醇(天津恒兴)中，利用超声波各自清洗 10 min。然后将基片放入真空腔中。将腔体中的内背底真空度抽至 2.0×10^{-4} Pa 以下。

2) 偏轴磁控溅射法在 STO 基片上外延生长 40 nm LSCO 薄膜。LSCO 靶材(合肥科晶)纯度为 99.99%(质量分数)。氩气 Ar 和氧气 O_2(山东韶华)流量为 100 mL/min，Ar:O_2 体积比为 3:1，功率为 70 W，压强为 1.4 Pa，靶衬间距为 55 mm，沉积温度分别为 400、500、550 ℃和 600 ℃。

3) 脉冲激光沉积法在 LSCO/STO 异质结上制备约为 200 nm NBT 薄膜。靶材采用 Na 和 Bi 都过量 10%(质量分数)的 $Na_{0.6}Bi_{0.6}TiO_3$ 陶瓷靶(合肥科晶)。O_2 流量为 50 mL/min；激光频率与功率分别为 5 Hz 和 2.0 J/cm^2；压强为 7.5 Pa；靶衬间距为 45 mm；沉积温度为 650 ℃。

4) 磁控溅射法在 NBT/LSCO/STO 异质结上生长 Pt(40 nm)电极。利用掩膜技术在异质结 NBT/LSCO/STO 上生长了面积为 7.85×10^{-5} cm^2 的 Pt 电极。

1.2 样品性能表征

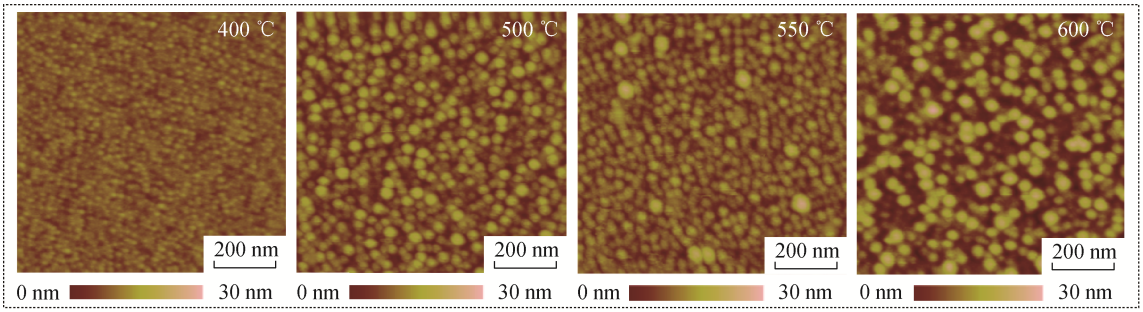
LSCO 和 NBT 薄膜表面形貌采用原子力显微镜(AFM，Bruker MultiMode 8，美国)进行观察。NBT/LSCO/STO 异质结采用 X 射线衍射仪(XRD，TD3700，辽宁丹东通达)进行结构分析。采用铁电测试仪(Radiant Precision LC II，美国)测试样品的铁电性能。采用电流密度–电压测试仪(Keithley 2601，美国)测试样品的漏电流。

2 结果与分析

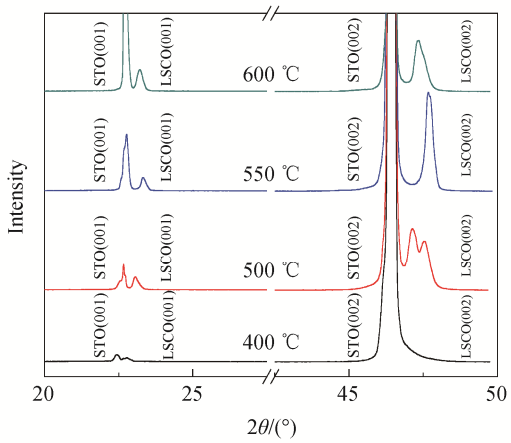
2.1 NBT/LSCO/STO 异质结微结构表征

生长温度影响着薄膜的结晶取向、粗糙度和颗粒尺寸。利用原子力显微镜(AFM)对 LSCO 薄膜的表面形貌进行了表征。图 1a 为不同沉积温度下 LSCO 薄膜的 AFM 图。由图 1 可见，400、500、550 ℃和 600 ℃时，LSCO 晶粒平均尺寸依次为 28.12、58.20、45.01 nm 和 69.18 nm，对应均方粗糙度(R_{MS})分别为 1.24、2.58、2.22 nm 和 3.95 nm，表明 550 ℃沉积温度时，LSCO 具有最优的晶粒均匀分布。进一步应用 XRD 探讨 LSCO 薄膜的微结构。图 1b 为在不同沉积温度下 LSCO/STO 异质结的 XRD 谱。由图 1b 可见，LSCO 的衍射峰均仅出现了(001)和(002)，表明 LSCO 为高度择优取向，且与基底 STO (00*l*)晶向相同。图 1d Phi 扫描中 LSCO 呈现出了 4 个间隔 90° 的衍射峰，说明 LSCO 为(00*l*)的外延结构。在 400、500、550 ℃和 600 ℃沉积温度，LSCO(00*l*)衍射峰的半宽高(FWHM)依次为 0.269、0.227、0.220 和 0.230，相对较小的 FWHM=0.220 说明 550 ℃制备的 LSCO 结晶质量最优。因此，550 ℃为外延取向 LSCO 薄膜的最佳沉积温度，这与 AFM 得到的结果一致。图 1c 为 LSCO 薄膜的方块电阻随沉积温度的变化关系。由图 1c 可见，在 400、500、550 ℃和 600 ℃沉积温度制备的 LSCO 薄膜的方块电阻分别为 110.3、43.4、20.0 Ω/□和 55.2 Ω/□，电阻先减小后增大，沉积温度为 550 ℃时，LSCO 薄膜的电阻达到了最小值 20.0 Ω/□。当沉积温度达到 550 ℃时，最优的结晶质量、最小的均方粗糙度和(00*l*)外延结

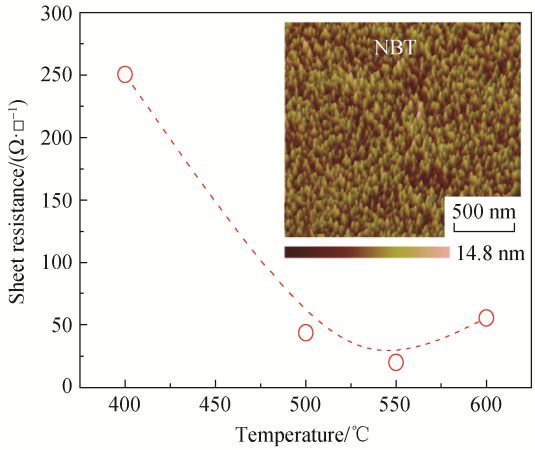
构致使 LSCO 薄膜的方块电阻最小。在优化的 LSCO/STO 异质结上外延制备了 NBT 薄膜，图 1d 是 NBT/LSCO/STO 的 XRD 谱。NBT 仅显示(00*l*)的衍射峰，说明单相 NBT 薄膜具有 *c* 轴择优取向。图 1d 插图中 NBT Phi 扫中呈现出了 4 个间隔 90° 的衍射峰，进一步说明了 NBT 薄膜(00*l*)的外延结构。表明在 550 ℃高温环境生长 LSCO 底电极弱化了界面错配位错的形成，利用偏轴溅射的方法制备 LSCO 减少了溅射粒子对基底的破坏作用，且形成的界面比较均匀，这些都是促进 NBT 薄膜外延生长的原因。图 1c 插图为 NBT 薄膜的 AFM 图。由图 1c 可见，NBT 晶粒结构致密、晶粒分明，尺寸大小分布均匀，均方粗糙度仅为 1.03 nm，表明 NBT 薄膜具有良好的结晶质量。



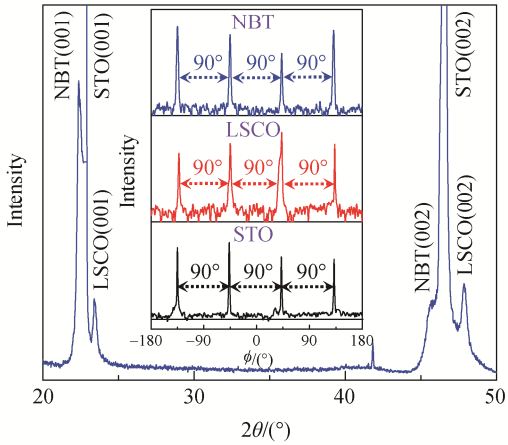
(a) AFM images of LSCO thin films



(b) XRD patterns of LSCO thin films



(c) Resistance loops of LSCO thin films with AFM image of NBT film



(d) XRD patterns of NBT/LSCO/STO heterostructure

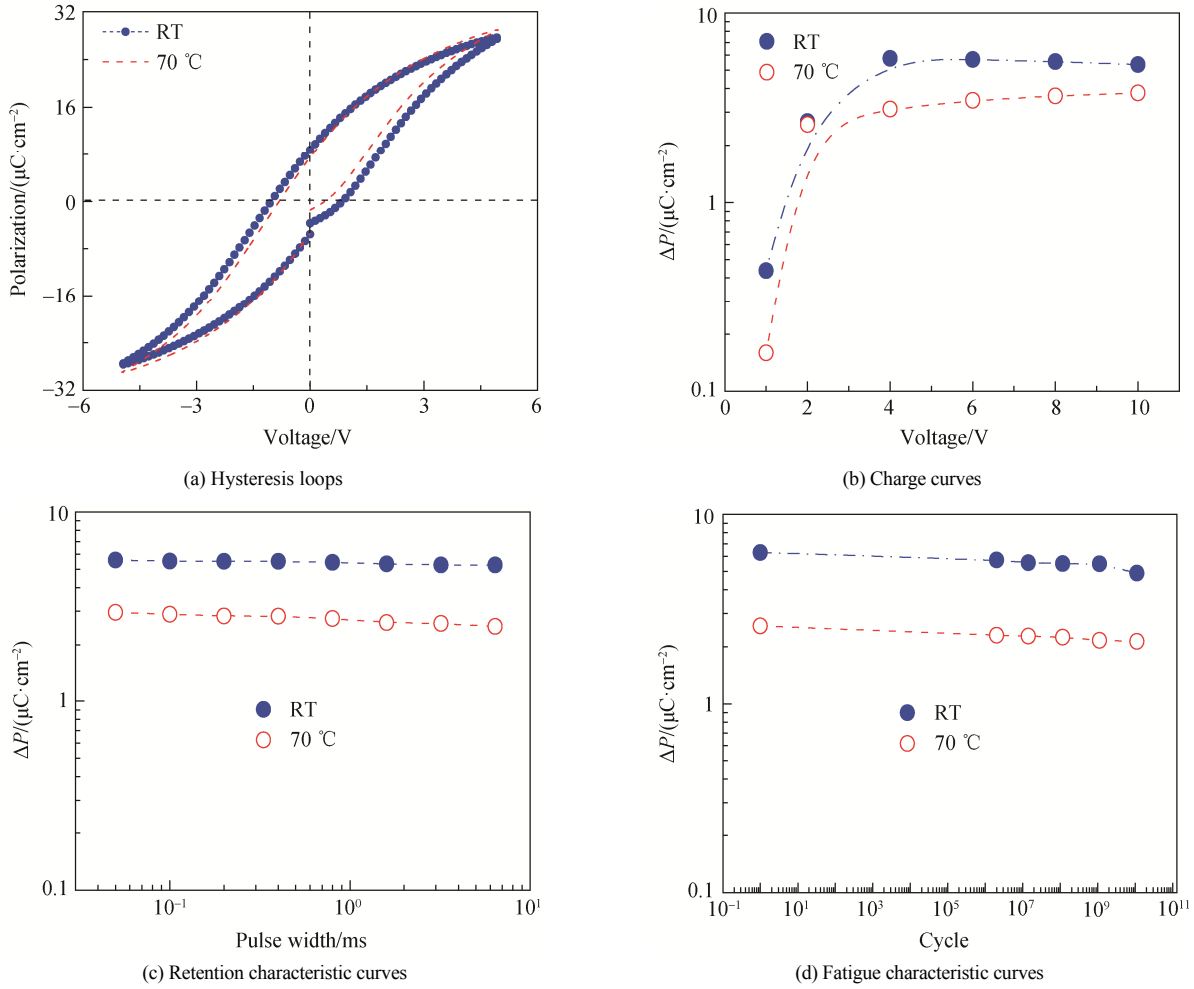
图 1　$Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$(NBT) / $La_{0.5}Sr_{0.5}CoO_3$(LSCO)/$SrTiO_3$ (STO)异质结的 XRD 谱和 AFM 图

Fig. 1　Atomic force microscopy(AFM) images and XRD patterns of $Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$(NBT) / $La_{0.5}Sr_{0.5}CoO_3$(LSCO)/$SrTiO_3$ (STO) heterostructure

2.2　Pt/NBT/LSCO 异质结的铁电存储性能

图 2a 为环境为常温和 70 ℃时 Pt/NBT/LSCO 电容器的电滞回线，测试电压为 5 V，频率 10 kHz。温度由室温升到 70 ℃时，电滞回线仍然具有良好的

饱和趋势，表明当环境温度达到 70 ℃时 Pt/NBT/LSCO 仍然具有良好的记忆储存能力。对比图 2a 中曲线可以得出，测试环境由常温变为 70 ℃时，矫顽电压(V_c)降低，由 1.03 V 变为了 0.82 V，而最大极化强度(P_m)由 27.66 μC/cm^2 升高至 28.96 μC/cm^2。P_m 与电流密度(J)和有效极化强度(ΔP)密切相关，温度升高，J 随 NBT 因热缺陷产生的载流子的增加而变大，ΔP 减小(图 2b)。根据关系式 $P_m=2\Delta P+Jt$ 可得，P_m 的增大由 J 增加主导[24–25]。另外，小的矫顽电压表明，随着温度升高，势场对铁电畴的束缚作用减弱，只需在很小的工作电压下，NBT 薄膜中的铁电畴即可以实现翻转，易于存储控制。图 2b 为 ΔP 随电压变化的关系曲线。不同测试环境温度下，ΔP 均随电压增大而升高，当电压为 4 V 时，ΔP 基本达到饱和。对比同一电压下的曲线可以看出，70 ℃环境温度下，使得 ΔP 有所减小，这是由于异质结内的热缺陷增多，导致缺陷对畴壁的钉扎效应增强造成的[26]。图 2c 为不同测试环境温度下 NBT 薄膜有效极化强度 ΔP 与脉冲宽度之间的关系。常温状态和 70 ℃时，ΔP 随脉宽的增大几乎没有变化，表明温度升高并未改变 Pt/NBT/LSCO 异质结较小的脉宽依赖性。图 2d 为不同工作温度下 NBT 薄膜 ΔP 随翻转次数的变化曲线。由图 2d 可见，经过 10^{10} 次翻转后，ΔP 没有明显变化，表明环境温度升高到 70 ℃时，Pt/NBT/LSCO 依然具有良好的抗疲劳特性。



(a) Hysteresis loops (b) Charge curves (c) Retention characteristic curves (d) Fatigue characteristic curves

ΔP is effective polarization strength.

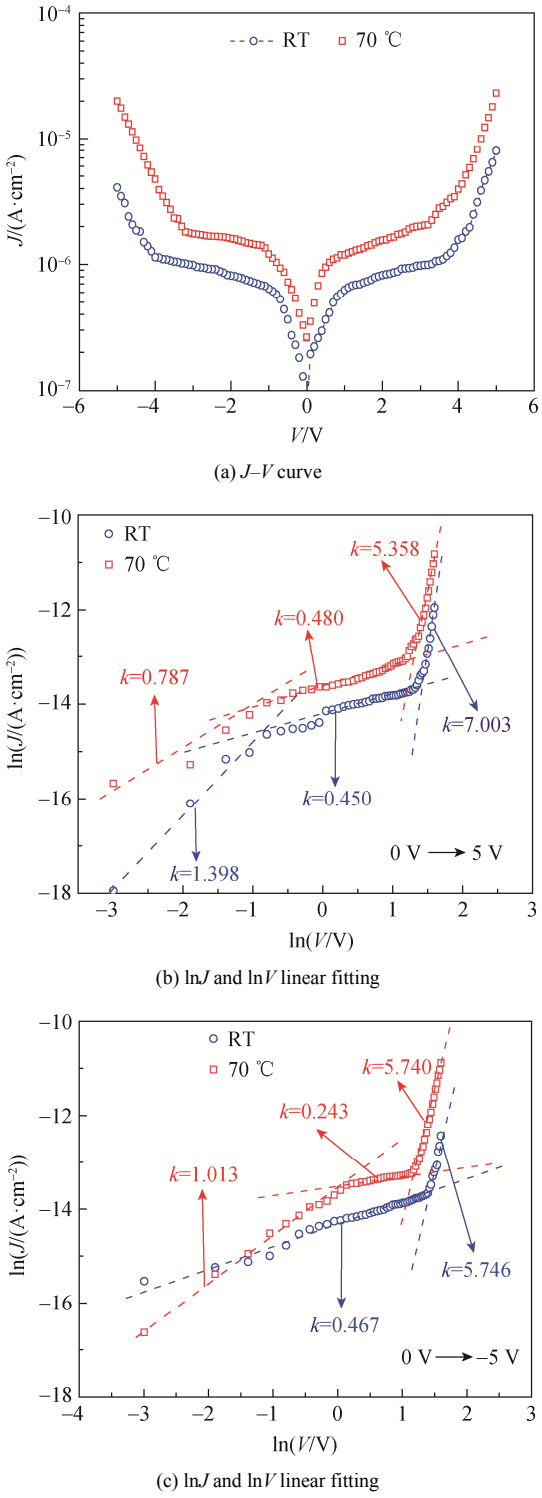
图 2 常温和 70 ℃时 Pt/NBT/LSCO 异质结的铁电性能

Fig. 2 Ferroelectric properties of Pt/NBT/LSCO heterostructure at room temperature (RT) and 70 ℃

2.3 Pt/NBT/LSCO 异质结导电机制

漏电流也是影响铁电存储器件性能的因素之一，漏电流过大会导致器件烧毁，因此性能优异的铁电异质结存储器尽量保持小的漏电流[27]。图 3a 为常温和 70 ℃时 Pt/NBT/LSCO 异质结的 J–V 曲线。常温情况下，在外加电压为±5 V 时，与文献[28]报道 Pt/NBT/Pt 电容器(J=16.6 μA/cm^2)相比较，具有更小的漏电流密度，分别为 7.9 μA/cm^2 和 4.1 μA/cm^2。

当温度升高至 70 ℃时，J 增大到 20.1 μA/cm^2 和 19.9 μA/cm^2。这是造成 P_m 增大的原因。为了进一步探讨 Pt/NBT/LSCO 的漏电机制，分别在低电压区和高电压区进行了 ln$J$–ln$V$ 数学拟合，如图 3b 和图 3c 所示。电压为±5 V 时，常温下，低压区斜率(k)分别为 0.467 和 1.398，低压区斜率接近 1，符合欧姆导电机制，这主要是由于 NBT 薄膜中存在由热激发产生的少量载流子，在低电场作用下，薄膜漏电流很小，仅仅是薄膜本身的载流子导电[29–30]。而高压区斜率分别为 7.003 和 5.746，这与陷阱存在的空间电荷限制电流导电机制相对应，且+5 V 存在陷阱电荷积累时的过渡斜率为 0.450，其机理可解释为由于电极与 NBT 铁电薄膜 Fermi 能级的不同，造成界面处形成一个 Schottky 势垒，在电场的作用下，电极中集聚了大量的电子，当外加电场达到填充势阱极值时，这些潜在的自由电子被激活，快速注入到 NBT 薄膜中，造成漏电流急剧增加[25, 31]。对比对常温和 70 ℃时 ln$J$–nV 曲线可以看出，温度升高并未改变 Pt/NBT/LSCO 异质结的导电机制：低电压为欧姆导电(k=0.787，k=1.013，斜率近似为 1)，高电压为陷阱存在的空间电荷限制电流导电(k=5.358，k=5.740，斜率大于 2)。



(a) J–V curve

(b) ln$J$ and ln$V$ linear fitting

(c) ln$J$ and ln$V$ linear fitting

k—Slope; J—Current density; V—Voltage.

图 3　Pt/NBT/LSCO 异质结的电流密度–电压曲线

Fig. 3　J–V curves of Pt/NBT/LSCO heterostructure

3　结论

以优化的外延异质结(001)LSCO/(001)STO 为模板，构架了无铅 NBT 薄膜为铁电介质的 Pt/NBT/LSCO 异质电容器。XRD 和 AFM 结构表征表明 NBT 薄膜为(00l)外延结构。在室温和 70 ℃条件下，Pt/NBT/ LSCO 电容器的铁电存储性能测试结果表明：环境温度升高到 70 ℃时，Pt/NBT/LSCO 异质结具有较好的饱和电滞回线及保持特性，且经过 10^{10} 翻转后，未产生疲劳。不同温度下 J–V 测试结果表明，温度升高增大了 Pt/NBT/LSCO 异质结漏电流，但未改变导电机制。

参考文献:

[1] ZHANG F, FAN H, HAN B, et al. Boosting polarization switching-induced current injection by mechanical force in ferroelectric thin films[J]. ACS Appl Mater Interf, 2021, 13: 26180–26186.

[2] 魏贤华, 黄文, 接文静, 朱俊. $BaTiO_3$ 铁电薄膜在硅基片上的取向生长[J]. 硅酸盐学报, 2007(5): 583–587.
WEI Xianhua, HUANG Wen, JIE Wenjing. J Chin Ceram Soc, 2007(5): 583–587.

[3] LU H, BARK C W, OJOS D, et al. Mechanical writing of ferroelectric polarization[J]. Science, 2012, 336(6077): 59–61.

[4] 向军淮, 柳明凤, 潘秀红, 等. La–Ho 掺杂对 $BiFeO_3$ 组织结构形成的影响[J]. 硅酸盐学报, 2021, 49(3): 469–475.
XIANG Junhuai, LIU Mingfeng, PAN Xiuhong, et al. J Chin Ceram Soc, 2021, 49(3): 469–475.

[5] NABERRC G, ASADI K, BLOM P W M, et al. Organic nonvolatile memory devices based on ferroelectricity[J]. Adv Mater, 2010, 22(9):

933–945.

[6] 杨敏铮, 江建勇, 沈洋. 高能量密度介电储能材料研究进展[J]. 硅酸盐学报, 2021, 49(7): 1249−1262.
YANG Mingzheng, JIANG Jianyong, SHEN Yang. J Chin Ceram Soc, 2021, 49(7): 1249−1262.

[7] SHARMA P, ZHANG Q, SANDO D, et al. Nonvolatile ferroelectric domain wall memory[J]. Sci Adv, 2017, 3(6): e1700512.

[8] QUAN N D, HUONG C T T, PHUONG N T H, et al. Structural, ferroelectric and energy-storage properties propeties of lead-free Zr-doped $Bi_{0.5}(Na_{0.80}K_{0.20})_{0.5}TiO_3$ films[J]. Surf Rev Lett, 2020, 27(1): 1950082.

[9] SCOTT J F. Ferroelectric memories today[J]. Ferroelectrics, 2000, 236(1): 247–258.

[10] LIAO L, FAN H J, YAN B, et al. Ferroelectric transistors with nanowire channel: Toward nonvolatile memory applications[J]. ACS Nano, 2009, 3(3): 700–706.

[11] LOPEZ-VARO P, BERTOLUZZI L, BISQUERT J, et al. Physical aspects of ferroelectric semiconductors for photovoltaic solar energy conversion[J]. Phys Rep, 2016, 653: 1–40.

[12] LU Z, LI P, WAN J G, et al. Controllable photovoltaic effect of microarray derived from epitaxial tetragonal $BiFeO_3$ films[J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2017, 9: 27284–27289.

[13] SCOTT J F, DE ARAUJO P D A. Ferroelectric memories[J]. Science, 1989, 246(4936): 1400–1405.

[14] ISUPOV V A. Ferroelectric $Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$ and $K_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$ perovskites and their solid solutions[J]. Ferroelectrics, 2005, 315(1): 123–147.

[15] GARCIA V, BIBES M. Electronics: Inside story of ferroelectric memories[J]. Nature, 2012, 483(7389): 279–280.

[16] LEE M K, NATHT K, EOM C B, et al. Strain modification of epitaxial perovskite oxide thin films using structural transitions of ferroelectric $BaTiO_3$ substrate[J]. Appl Phys Lett, 2000, 77: 3547–3549.

[17] SANDO D, BARTHELEMY A, BIBES M. $BiFeO_3$ epitaxial thin films and devices: Past present and future[J]. J Condens Mater, 2014, 26(47): 473201.

[18] MUKHERJEE D, HORDAGODA M, PESQUERA D, et al. Enhanced ferroelectric polarization in epitaxial $(Pb_{1-x}La_x)(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O_3$ thin films due to low La doping[J]. Phys Rev B, 2017, 95(17): 174304.

[19] BOUSQUET M, DUCLERE J R, CHAMPEAUX C, et al. Macroscopic and nanoscale electrical properties of pulsed laser deposited (100) epitaxial lead-free $Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$ thin films[J]. J Appl Phys, 2010, 107(3): 034102.

[20] DUCLERE J R, CIBERT C, BOULLE A, et al. Lead-free $Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$ ferroelectric thin films grown by pulsed Laser deposition on epitaxial platinum bottom electrodes[J]. Thin Solid Films, 2009, 517(2): 592–597.

[21] SHI X, KUMAR N, HOFFMAN M. Electrical fatigue in $0.94Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$-$0.06BaTiO_3$: Influence of the surface layer[J]. Appl Phys Lett, 2020, 117(2): 022905.

[22] LIU B T, CHEN J E, SUN J, et al. Oxygen vacancy as fatigue evidence of $La_{0.5}Sr_{0.5}CoO_3/PbZr_{0.4}Ti_{0.6}O_3/La_{0.5}Sr_{0.5}CoO_3$ capacitors[J]. EPL, 2010, 91(6): 67011.

[23] FU Y J, XIA F J, JIA Y L, et al. Bipolar resistive switching behavior of $La_{0.5}Sr0_{.5}CoO_{3-\sigma}$ films for nonvolatile memory applications[J]. Appl Phys Lett, 2014, 104(22): 223505.

[24] PENG Z, LIU B, ZHU H, et al. Effect of purple light on the ferroelectric and transport properties of epitaxial Mn-doped $BiFeO_3$ film[J]. Phys Status Solidi A, 2012, 209(8):1451–1455.

[25] SONG J, GAO J, ZHANG S, et al. Structure and electrical properties of $Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$ epitaxial films with (110) orientation[J]. Crystals, 2019, 9(11): 558.

[26] CHEN F, SCHAFRANEK R, WU W, et al. Reduction-induced Fermi level pinning at the interfaces between $Pb(Zr,Ti)O_3$ and Pt, Cu and Ag metal electrodes[J]. J Phys D, 2011, 44(25): 255301.

[27] CHEN H M, TSAUR S W, LEE Y M. Leakage current characteristics of lead-zirconate-titanate thin film capacitors for memory device applications[J]. Jpn J Appl Phys, 2014, 37: 4056–4060.

[28] YU T, KWOK K W, CHAN H. Preparation and properties of sol−gel-derived $Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO_3$ lead-free ferroelectric thin film[J]. Thin Solid Films, 2007, 515(7): 3563–3566.

[29] WANG S Y, CHENG B L, WANG C, et al. Reduction of leakage current by Co doping in $Pt/Ba_{0.5}Sr_{0.5}TiO_3/Nb$-$SrTiO_3$ capacitor[J]. Appl Phys Lett, 2004, 84(20): 4116–4118.

[30] QI Y J, LU C J, ZHANG Q, et al. Improved ferroelectric and leakage properties in sol−gel derived $BiFeO_3/Bi_{3.15}Nd_{0.85}Ti_3O_{12}$ bi-layers deposited on $Pt/Ti/SiO_2/Si$[J]. J Phys D: Appl Phys, 2008, 41(6): 065407.

[31] KHAN M A, COMYN T P, BELL A J. Leakage mechanisms in bismuth ferrite-lead titanate thin films on Pt /Si substrates[J]. Appl Phys Lett, 2008, 92: 072908.