

钛酸锶钡铁电陶瓷介电调谐性能研究进展

秦杨晓,李卓,梁文学,刘娜,赵鹏

(长安大学材料科学与工程学院,陕西西安710064)

摘要:钛酸锶钡($Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$)铁电材料因其优异的介电可调谐性能而备受关注。该文介绍了 $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$ 可调谐材料的发展现状,重点分析优化了 $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$ 可调谐性能当前的研究趋势,包括粒子尺寸、掺杂改性及介质复合优化,在此基础上综述了铁电-铁氧复合对可调谐性能的影响,并对未来的发展方向提出了见解。

关键词:钛酸锶钡;调谐性能;掺杂改性;复合改性

中图分类号: TN304.9; TM282; TB34 **文献标识码:** A **DOI:** 10.11977/j.issn.1004-2474.2018.01.022

Research Progress in Dielectric Tuning Properties of Barium Strontium Titanate Ferroelectric Ceramics

QIN Yangxiao, LI Zhuo, LIANG Wenxue, LIU Na, ZHAO Peng

(School of Materials Science and Engineering, Chang'an University, Xi'an 710064, China)

Abstract: Barium strontium titanate ($Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$) ferroelectric material has attracted much attention because of its excellent dielectric tenability. In this paper, the development status of barium strontium titanate tunable material was introduced. The current research trends of $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$ tunable performance are optimized and analyzed, including particle size optimization, doping modification optimization and medium compound optimization. In attention, the influence of ferroelectric-ferrite composite on the tunable performance was reviewed, and the development direction of the next step is presented.

Key words: barium strontium titanate; tuning performance; doping modification; composite modification

0 引言

随着现代微波通信技术的迅速发展,对当前微波设备的调谐、多频和多模式性提出了更高的要求。可调微波器件(指工作频率在微波频段(300 MHz~3 000 GHz)范围内且在外界条件下频率、带宽、幅值等参数即时可调)在移相器、滤波器、可调天线等方面发挥着巨大的作用。作为微波介质材料要求具有阻抗匹配的介电常数、低损耗因数和高可调性。以 $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$ (BST)为典型代表的铁电材料由于其良好的介电非线性、场依赖介电常数、快速场响应等特点成为近年来备受青睐的介电调谐材料之一^[1-3]。然而,BST材料目前还存在大损耗、漏电流过大等弊病,导致在可调谐微波器件应用中往往不能和调谐频段相匹配。关于BST作为调谐材料广大科技工作者进行了大量的研究工作,主要集中在

性能优化上。

1 介电调谐基础

介电可调谐特性是指介电常数对施加的偏置电场的依赖性,定义为在零电场和非零电场下介电常数的比值,调谐率(T)和相对调谐率(T_r)可由下式进行计算,即

$$T = \frac{\epsilon(0)}{\epsilon(E)} \quad (1)$$

$$T_r = \frac{\epsilon(0) - \epsilon(E)}{\epsilon(E)} \times 100\% \quad (2)$$

式中 $\epsilon(0)$ 和 $\epsilon(E)$ 分别为零电场和最大DC偏置场下的介电常数。研究表明,高调谐性能常伴随高损耗及高的温度频率依赖性,可调性和损耗角之间的相关性迫使研究人员引入优质因子(Q)来选择这两种参数之间最佳折衷的材料,以获得最佳器件性能。 Q 可表示为

收稿日期:2017-08-01

基金项目:国家自然科学基金资助项目(项目号11604022);中央高校基本科研业务费专项基金资助项目(310831161006)

作者简介:秦杨晓(1993-),女,陕西人,硕士生,主要从事钛酸锶钡铁电陶瓷的制备及性能研究。通信作者:李卓,副教授,博士。E-mail: lzhygsc@126.com.

$$Q = \frac{T_r}{\tan \delta} \quad (3)$$

式中 $\tan \delta$ 为零电场下的损耗。

2 BST 可调谐材料发展现状

$\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ 是由钛酸钡 (BaTiO_3) 和钛酸锶 (SrTiO_3) 组成的连续固溶体^[4]。BST 的铁电-顺电转变温度和电学性质随着 $r(\text{Ba})/r(\text{Sr})$ 在较宽的范围内呈现规律变化, 显示出较灵活的性能调控。可调谐铁电材料需要具有适当的介电常数, 低损耗, 高可调率以及高的温度频率稳定性。用于研究介电调谐性能的 BST 非线性材料包括陶瓷体材、薄膜及厚膜 3 种形态。

Zhang^[5] 等以 BaTiO_3 , SrTiO_3 , TiO_2 为原料通过传统固相法制备了不同 $r(\text{Ba})/r(\text{Sr})$ 的 $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ (其中 $x=0.4, 0.5, 0.6, 0.7$) 陶瓷块体, 通过红外响应和拉曼光谱, 系统地研究了随着组分的变化, 晶体结构与微波频率下介电调谐性能的关系, 结果如表 1 所示。Sr 对 Ba 的取代导致了晶格中 Ti-O-Ti 键的扭曲变形, 并认为这是材料介电性能变化的主要原因。

表 1 不同 Ba/Sr(摩尔比)的 BST 介电性能(频率为 10 kHz)^[5]

| $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ | ϵ | $\tan \delta/\%$ | 调谐率% |
|--|------------|------------------|------|
| $x=0.4$ | 4 333 | 1.510 | 50.1 |
| $x=0.5$ | 1 663 | 4.080 | 23.5 |
| $x=0.6$ | 920 | 0.141 | 18.8 |
| $x=0.7$ | 602 | 0.074 | 5.4 |

对于薄膜材料, 其结构和介电性能受到组分、基片、电极、成膜工艺等因素影响。高性能的优质薄膜需要超细、均匀和致密的微观结构。相比体材和厚膜, 薄膜所需的调谐驱动电压低, 体积小, 成本低等优点使其在微电子领域展示出良好的发展前景。Park^[6] 等在单晶 MgO 基底上沉积了 $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ ($0 \leq x \leq 1.0$) 薄膜, 发现尽管介电常数和可调性在 $x=0.2$ 和 $x=0.3$ 处显示出最大值, 但优质因子 Q 则在 $x=0.4$ 处具有最大值, 这表明了在给定工作温度下选择合适组分的 BST 材料的重要性。我们知道 BST 铁电材料的介电可调性主要依赖于处于氧八面体中间的 Ti 原子的自发极化, 当材料处于居里温度 (T_C) 附近时, 即发生铁电-顺电相变时, 晶格结构和铁电畴的变化达到最大, 材料的介电性能也往往在此时达到最大。铁电微波器件通常在室温下

进行工作, 对于 $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$, 当组分 $0.3 \leq x \leq 0.5$ 时其居里点刚好处于室温附近, 因此常被用于研究 BST 的调谐性能。

3 BST 材料可调谐性能的优化

3.1 粒子尺寸优化改性

粒子尺寸是影响材料宏观性能最重要的因素之一。对于铁电材料, 研究表明晶粒尺寸影响其晶体结构、介电常数、损耗、可调性以及介频介温等一系列介电性能^[7-8]。铁电微波移相器是铁电材料高调谐性能的典型应用, 它是通过施加外加电场调节介电常数来控制相位变化, 若材料的温度变化率太大就会影响电场调节的精确度。Wilber 等^[9] 指出, 若晶粒尺寸小于 100 nm (小于 50 nm 更好), 就会降低材料介电性能对于温度变化的敏感性, 提高移相器装置的精确度。

Mao^[10] 等利用改进的非水解溶胶-凝胶法, 将 Ba、Sr、Ti 盐前驱体按比例混合得到透明溶液, 直接浸泡热水 (50~60 °C) 的盆中 10 h, 该方法避免了水解过程中加水量和 pH 值对溶胶性能的影响, 最终得到了约 30 nm 的 $\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{TiO}_3$ 超细粉体, 并证明了与粗粒度 BST 粉末烧制成的陶瓷样品相比, 细粒度的粉体在 T_C 附近表现出更好的介频介温特性。根据内应力模型, 这种弥散现象与晶体内部应力作用相关, 晶粒越细小其受到内部应力越均衡, 晶相越易稳定存在, 相变过渡较平稳^[11]。还有研究者用微观域结构中畴壁钉扎作用解释极化和电场的非线性关系, 认为在施加外加电场时, 铁电畴的反转极化过程在大颗粒内比在小颗粒中容易, 而极化作用越频繁, 所产生的附加损耗越高^[12]。

Riehl^[13] 等利用精密修饰的脉冲激光沉积 (PLD) 工艺制备了平均晶粒尺寸为 20 nm 的 $\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3$ 薄膜, 其比通过常规 PLD 法制备的 BST 的平均晶粒尺寸小 (通常直径为 $\varnothing 50$ nm), 经测量后发现, 小粒度薄膜在介电可调性和介电损耗之间达到了良好的折衷。Liu^[14] 等利用高能球磨法制备了纳米级的 $\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3$ 陶瓷, 通过优化工艺参数 (包括球磨时间、球磨速度及烧结温度) 在不降低材料调谐性能的基础上, 改善了其介电温度频率稳定性。综上所述可知, 我们通过制备工艺的改善来优化粒子尺寸是提高材料介电调谐性能的有效方式。

随着铁电薄膜和铁电超微粉的迅速发展, 使晶

体尺寸效应的研究对集成铁电器和精细复合材料的设计具有重要意义。内应力模型、畴壁钉扎效应以及界面死层等理论的提出都极具创新性,但实际情况常比理论假设更复杂,这方面需要我们去进行长期艰苦的研究工作。

3.2 掺杂优化改性

利用不同元素掺杂来调整材料组成和微观结构来改善材料性能,一直是 BST 陶瓷研究领域的重要方向,调谐材料的研究重点在于降低损耗的同时提高调谐率。通常根据元素掺杂位置的不同将其分为 A 位和 B 位掺杂。A 位掺杂包括 La、Ce、Dy、K、Bi、B 等对 Ba、Sr 原子的取代,这类施主掺杂剂向体系中引入有效正电荷,抑制了固有的氧空位浓度,减少了电荷载流子的形成,降低了介电损耗。B 位掺杂包括 Mg、Y、Mn、Fe、Co、Ni、Al、Ce 等对 Ti 原子的取代,受主掺杂可以向体系引入更多的氧空位,中和电子浓度,使得费米能级向下移动,增大移动势垒,从而降低材料的介电损耗。此外, Jain 等^[15]还发现受主掺杂可以抑制由于氧空位产生的电子在不同的钛离子之间跳跃导致 Ti^{4+} 还原 Ti^{3+} 的行为。实际上,这类掺杂剂不仅减少了载流子的浓度,其关键在于晶体内部导电电子和晶格的相互作用,降低材料的电导率,即有效地降低了介电损耗。

掺杂剂的加入对铁电材料介电性能影响主要集中在以下方面:

1) 居里温度或其他相变温度的改变。材料的介电性能通常在居里温度附近可达到一个相对较好的状态,通过离子掺杂种类和浓度的不同我们通常可以将居里温度调节至工作温度附近。

2) 晶体大小的改变。研究证明不同离子掺杂对 $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$ 晶粒尺寸均有影响^[16]。

3) 控制晶体中的氧含量及 Ti 离子的价态^[17]。

4) 减少畴壁运动引起的介电损耗。

目前研究者们主要集中在离子掺杂种类和浓度对性能的影响。Khalfallaoui 等^[18]研究了 Bi、Mg、K、Fe 不同掺杂剂对 $Ba_{0.5}Sr_{0.5}TiO_3$ 薄膜介电性能的影响,如表 2 所示。所制备的薄膜尺寸均在 40~60 nm 内,其中 Mg 掺杂 BST 薄膜可有效降低损耗, K 掺杂则有利于增加可调性,认为晶粒尺寸和晶粒内应力双重因素是影响介电性能的重要因素, K、Bi 掺杂薄膜呈现了较 Mg 掺杂稍大的晶粒尺寸,所需调谐电压较低, K 掺杂薄膜则通过优质因子评估显

示了相对其他掺杂离子更好的调谐性能。Hu 等^[19]分别研究了 La、Cd 及 Sn 掺杂 $Ba_{0.65}Sr_{0.35}TiO_3$ 薄膜,通过计算晶格参数显示 La、Sn 进入了 A 位, Sn 则为 B 位掺杂,其中 Sn 掺杂 $Ba_{0.65}Sr_{0.35}TiO_3$ 薄膜随着 Sn 掺杂浓度的升高,其可调谐性得以改善,但文中未进行介电损耗的相关测试与比较,无法通过优质因子来评估整体调谐性能。

表 2 不同离子掺杂后的 BST 介电性能(频率为 1 MHz)^[18]

| | ϵ | $\tan \delta/\%$ | 调谐率/ $\%$ | Q |
|--------|------------|------------------|-----------|------|
| BST | 255 | 1.4 | 23.5 | 16.8 |
| Bi-BST | 242 | 1.5 | 31.5 | 21.0 |
| Mg-BST | 111 | 0.8 | 19.0 | 20.0 |
| K-BST | 185 | 1.5 | 36.0 | 24.0 |
| Fe-BST | 170 | 1.2 | 21.0 | 17.5 |

Sekhar 等^[20]进一步研究了 K 掺杂对薄膜表面形态和介电性能的影响发现, K 掺杂使薄膜表面晶粒细化,粗糙度降低。并通过 Williamson-Hall 模型估算了薄膜内应力,当 K 增加至 7.5% (摩尔分数),其应力降到最低,此时调谐率达到 77%,最大损耗仅为 1.18% (400 kV/cm, 100 kHz)。此外,相较于其他元素掺杂, Mn^[21-22]、Ce^[23] 掺杂表现出较好的综合性能。Cui 等^[24]认为 Mn^{4+} 和 Ti^{4+} 半径接近,倾向于替代 BST 晶格中的 Ti^{4+} , Mn^{4+} 易向 Mn^{3+} 或 Mn^{2+} 转变,可以吸收 Ti^{3+} 弱束缚电子,防止 Ti^{4+} 的还原,从而降低材料介电损耗,少量的 Mn 掺杂亦可提高材料的调谐率。

除单一掺杂外, A、B 位共掺也是近些年的研究热点。选择不同离子进行二元掺杂可性质优势互补。Liao 等^[25-28]研究了 Mn-Y、Ce-Mn、K-Mg、Ce-Y 等双掺对 BST 薄膜介电特性的影响。其中 Ce-Mn 共同掺杂薄膜^[28], 相对于 Ce 或 Mn 单一掺杂,其有效地减少了电荷载流子的浓度,增强了费米能级降低效应,降低了介电损耗,提高了薄膜的调谐率。Ioachim 等^[29]对 BST 进行 1% (质量分数) 的 MgO 和 MnO_2 双掺杂发现,两相共掺促进烧结,细化晶粒,相比于未掺杂的 BST 在微波频段下获得了更低的介电损耗。

近期还有人研究了 F 元素在 BST 中掺杂改善介电性能。文献^[30-32]等研究发现金属-氟共掺杂在降低介电损耗的同时,可以保持材料的可调谐性能。Zhou 等^[30]研究了 Fe、Co、Ni、Cu 与 F 共掺的

Ba_{0.6}Sr_{0.4}TiO₃ 厚膜发现, Cu-F 和 Fe-F 共掺杂厚膜比未掺杂膜具有更高的可调谐性, 而 Ni-F 共掺和 Co-F 共掺杂厚膜可调性小于未掺杂厚膜。关于 F 掺杂机理目前还尚不明确, 需要进一步研究。对于离子双掺杂改性, 我们目前需要总结各种掺杂离子对 BST 薄膜微观结构和介电性能的影响, 探索不同离子之间是否有优势互补效应, 进一步改善介电调谐性能。

3.3 多相复合优化改性

与他相物质复合改善材料性能是当前的一大研究热点。自 20 世纪开始, BST 铁电材料多用于与 MgO, ZrO₂, Mg₂TiO₄ 等介电氧化物复合以降低介电损耗。随着新型介质材料的发展, 铌酸锆铋 Bi_{1.5}Zn_{1.0}Nb_{1.5}O₇ (BZN) 引起了人们的广泛关注, 这是一种立方焦绿石相的非铁电材料。研究发现, BZN 有一定的可调性, 且介电损耗小, 烧结温度低^[33]。BZN 的低损耗特性刚好和 BST 的高调谐性优势互补, 因此, 基于电介质串、并联理论人们构造了一系列 BZN/BST 复合可调介质薄膜。Lee 等^[34] 制备了相同厚度的单层 BST 薄膜、BZN 薄膜以及 BZN/BST/BZN 三明治结构薄膜, 并进行了性能对比, 结果如表 3 所示。Li^[35] 等制备了 Pt/Bi_{1.5}Zn_{1.0}Nb_{1.5}O₇/Ba_{0.5}Sr_{0.5}TiO₃/Pt 薄膜并研究了正负偏压下的漏电流特性, 发现即使在高偏压 (1.6 MV/cm) 下, 材料仍保持较小的漏电流 (5×10^{-7} A/cm²)。根据电容器串联模型介电损耗

$$\tan \delta = \frac{C_{\text{BZN}} \tan \delta_{\text{BST}} + C_{\text{BST}} \tan \delta_{\text{BZN}}}{C_{\text{BZN}} + C_{\text{BST}}} \quad (4)$$

式中 C 为电容。

由式(4)可知, 每层薄膜损耗低则总损耗也较低。BZN/BST 双层薄膜的 BZN 层损耗低, $\tan \delta_{\text{BZN}}$ 低, 漏电流特性优良, 因此, 器件品质因数较高。

表 3 BST, BZN, BST/BZN/BST 薄膜的介电性能 (频率为 10 MHz)^[34]

| 薄膜(厚度) | ϵ | $\tan \delta / \%$ | 调谐率 / % |
|---------------------------------------|------------|--------------------|---------|
| BST(400 nm) | 250 | 2.8 | 48 |
| BZN(400 nm) | 165 | 0.3 | 18 |
| BST/BZN/BST (100 nm/200 nm/100 nm) | 225 | 0.5 | 47 |

Fu^[36] 等用脉冲激光沉积技术在不同温度下沉积了 Bi_{1.5}Zn_{1.0}Nb_{1.5}O₇/Mn-Ba_{0.6}Sr_{0.4}TiO₃ 双层异

质薄膜, 减少了 BZN 相向 BST 相扩散, 并通过优化薄膜的结晶度得到了目前综合性能最高的材料。我们知道, 当薄膜结晶度较高, 体系中缺陷较少时, 极化主要贡献于具有谐振效应的弹性电子极化和离子极化, 这两种极化形式不受温度影响, 对频率响应较快, 所引发的损耗较小, BZN 和 BST 两种材料正好在高温高频下达到优势互补, 其优异的介电常数、低的损耗和高的可调性, 使这种多层薄膜在可调谐微波器件方面有巨大的应用潜力。

除与非铁电性 BZN 复合外, 磁电复合优化介电性能也是当前的研究热点。铁氧体是一种铁磁性氧化物, 对于可调材料, 它可通过施加磁场实现调谐作用。铁电-铁氧体的复合材料不仅具有极化、磁化特性, 同时又可产生磁电耦合效应。研究者们认为电磁的双调谐可以实现优势互补, 解决微波器件中的阻抗匹配问题, 实现低能量下的快速调谐并扩大调谐的频率范围^[37]。目前用于可调谐器件领域的铁氧体材料包括 MgFe₂O₄、镍锌铁氧体 (NZF)、钇铁石榴石 (YIG) 等。YIG 单晶在微波频率下具有较小的磁损耗, Semenov^[38] 等以 YIG 复合 BST, 表明磁电效应使得可以通过施加磁场改变材料的电性能。Jin^[39] 等以锰酸锶镧为铁磁层组成的 BST/LSMO 异质结构在室温下具有良好的铁电性能, 并发现光场作用下该异质结构的介电常数值有从正到负的交叉响应, 这个发现打开了氧化物中光电耦合的可能性, 对于多功能响应的可调谐器件有很好的参考价值。总之, 该类铁磁复合可调材料双耦合带来的特殊性质对未来能源利用与节约有较好的前景。

4 结论

钛酸锆铋由于其优良的介电性能和可调谐性能, 仍是当前微波可调谐器件的主要候选材料。目前大多数研究都致力于降低 BST 介电损耗的同时提高其调谐性, 包括通过粒子尺寸、掺杂改性以及介质复合等方法来优化其性能, 以期在损耗和调谐性之间寻求一种平衡。其中, 与非电介质材料复合近年来引起了人们的广泛关注。综上所述, 我们可以总结及预测未来制备优良的介电调谐材料有:

1) 通过工艺改性和优化尽可能地缩小晶粒尺寸, 提高结晶度, 以期制备性能更良好的薄膜。

2) K、Mn、Ce 等离子体的掺杂与其他离子相比效果更理想。异位共掺也是改善介电性能一种有效途径。

3) BZN 与 BST 复合及铁电-铁氧体的复合在调谐器件的应用方面具有良好的潜力,但目前仅针对这种复合薄膜的性能研究,对内在机理缺乏一定的认识,还需要我们进行长期的研究工作。

此外,通过相关理论建模以期预测材料的调谐性能,进而设计具体的材料,对于可调谐材料的开发提供了一个新思路。

参考文献:

- [1] SHENG Su, WANG Xiuzhang, LIU Hongri, et al. Design of a hybrid ferroelectric thin film varactor for tunable microwave applications [J]. *Thin Solid Films*, 2015, 585(1): 1-4.
- [2] LAISHRAM R, PANDEY S K, THAKUR O P, et al. Dielectric and optical properties of $\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Ti}_{0.99}\text{Fe}_{0.01}\text{O}_3$, thin films deposited by pulsed laser deposition technique for microwave tunable devices [J]. *Journal of Alloys & Compounds*, 2013, 579(12): 205-208.
- [3] ALKATHY M S, JOSEPHA, RAJU K C J. Dielectric properties of Zr substituted barium strontium titanate [J]. *Materials Today Proceedings*, 2016, 3(6): 2321-2328.
- [4] LIU R S, CHENG Y C, CHEN J M, et al. Crystal and electronic structures of $(\text{Ba}, \text{Sr})\text{TiO}_3$ [J]. *Materials Letters*, 1998, 37(4/5): 285-289.
- [5] ZHANG Jingqi, ZHAI Jiwei, CHOU Xiujuan, et al. Microwave and infrared dielectric response of tunable $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ ceramics [J]. *Acta Materialia*, 2009, 57(15): 4491-4499.
- [6] PARK B H, LIY R, XIONG J, et al. Dielectric properties of epitaxial $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ films on MgO substrates [J]. *Functional Materials Letters*, 2011, 4(1): 41-44.
- [7] SAIF A A, ZAHID JAMAL Z A, POOPALAN P. Influence of the grain size on the conduction mechanism of barium strontium titanate thin films [J]. *Zeitschrift Für Naturforschung A*, 2011, 66(12): 784-790.
- [8] YANG C J, TSAI D Y, CHAN P H, et al. Hydrothermal-galvanic couple synthesis of directionally oriented BaTiO_3 , thin films on TiN-coated substrates [J]. *Thin Solid Films*, 2013, 542(10): 108-113.
- [9] WILBER W D. Apparatus and method for reducing the temperature sensitivity of ferroelectric microwave devices; US 6160524 A [P]. 2000-09-25.
- [10] MAO Chaolin, DONG Xianlin, ZENG Tao, et al. Non-hydrolytic Sol-Gel synthesis and dielectric properties of ultrafine-grained and homogenized $\text{Ba}_{0.70}\text{Sr}_{0.30}\text{TiO}_3$ [J]. *Ceramics International*, 2008, 34(1): 45-49.
- [11] MAO Chaolin, YAN Shiguang, CAO Sheng, et al. Effect of grain size on phase transition, dielectric and pyroelectric properties of BST ceramics [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2014, 34(12): 2933-2939.
- [12] FU Chunlin, YANG Chuanren, CHEN Hongwei, et al. Ferroelectric properties of $\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3$ thin films with different grain sizes [J]. *Materials Letters*, 2005, 59(2): 330-333.
- [13] RIEHL B, SUBRAMANYAM G, BIGGERS R, et al. Synthesis and characterization of nanostructured BSTO thin-films for microwave applications [J]. *Integrated Ferroelectrics*, 2003, 55(1): 825-837.
- [14] LIU Cheng, LIU Peng. Microstructure and dielectric properties of BST ceramics derived from high-energy ball-milling [J]. *Journal of Alloys & Compounds*, 2014, 584(1): 114-118.
- [15] JAIN M, MAJUMDER S B, KATIYAR R S, et al. Improvement in electrical characteristics of graded manganese doped barium strontium titanate thin films [J]. *Applied Physics Letters*, 2003, 82(12): 1911-1913.
- [16] WANG Xiangrong, ZHANG Yong, BATURIN I, et al. Blocking effect of crystal-glass interface in lanthanum doped barium strontium titanate glass-ceramics [J]. *Materials Research Bulletin*, 2013, 48(10): 3817-3821.
- [17] ZHANG Chen, QU Yuanfang. Dielectric properties and phase transitions of La_2O_3 and Sb_2O_3 doped barium strontium titanate ceramics [J]. *Transactions of Non-ferrous Metals Society of China*, 2012, 22(11): 2742-2748.
- [18] KHALFALLAOUI A, VELU G, BURGNIES L, et al. Characterization of doped BST thin films deposited by Sol-Gel for tunable microwave devices [J]. *Ultrasonics Ferroelectrics & Frequency Control IEEE Transactions on*, 2010, 57(5): 1029.
- [19] HU Wencheng, YANG Chuanren, ZHANG Wanlin. Fabrication and characteristics of La, Cd and Sn doped BST thin films by Sol-Gel method [J]. *Journal of Materials Science Materials in Electronics*, 2008, 19(12): 1197-1201.
- [20] SEKHAR K C, HONG K P, KEY S H, et al. Enhanced dielectric and tunable characteristics of K-doped $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{TiO}_3$ thin films prepared by pulsed laser deposition [J]. *Thin Solid Films*, 2013, 527(1): 267-272.
- [21] YUAN Z, LIN Yonghua, WEAVER J, et al. Large die-

- lectric tunability and microwave properties of Mn-doped (Ba,Sr)TiO₃ thin films [J]. Applied Physics Letters, 2005, 87(15): 152901-1-3.
- [22] ZHU X H, ZHENG D N, PENG W, et al. Enhanced dielectric properties of Mn doped Ba_{0.6} Sr_{0.4} TiO₃ thin films fabricated by pulsed laser deposition [J]. Materials Letters, 2006, 60(9): 1224-1228.
- [23] KIM K T, KIM C I. Electrical and dielectric properties of Ce-doped Ba_{0.6} Sr_{0.4} TiO₃ thin films [J]. Surface and Coatings Technology, 2006, 200(16): 4708-4712.
- [24] CUI Jiandong, DONG Guixia, YANG Zhimin, et al. Low dielectric loss and enhanced tunable properties of Mn-doped BST/MgO composites [J]. Journal of Alloys & Compounds, 2010, 490(1/2): 353-357.
- [25] HUANG Jiaqi, LIAO Jiaxuan, ZHANG Weifang, et al. Structures and dielectric properties of K and Mg alternately doped BST films [J]. Integrated Ferroelectrics, 2015, 162(1): 94-101.
- [26] 王滨, 廖家轩, 张宝, 等. 铈钕共掺钛酸锶钡薄膜的结构及介电性能 [J]. 稀有金属材料与工程, 2013 (suppl. 1): 96-99.
- [27] LIAO Jiaxuan, WEI Xubo, XU Ziqiang, et al. The Structure and dielectric properties of a novel kind of doped Ba_{0.6} Sr_{0.4} TiO₃ film [J]. Materials Chemistry & Physics, 2012, 135(2/3): 1030-1035.
- [28] LIAO Jiaxuan, XU Ziqiang, WEI Xubo, et al. Influence of preheating on crystallization and growing behavior of Ce and Mn doped Ba_{0.6} Sr_{0.4} TiO₃ film by Sol-Gel method [J]. Surface & Coatings Technology, 2012, 206(22): 4518-4524.
- [29] IOACHIM A, TOACSAN M I, BANCIU M G, et al. Barium strontium titanate-based perovskite materials for microwave applications [J]. Progress in Solid State Chemistry, 2007, 35(2/4): 513-520.
- [30] ZHOU Xianghui, GEBWEIN H, SAZEGAR M, et al. Characterization of metal (Fe, Co, Ni, Cu) and fluorine codoped barium strontium titanate thick-films for microwave applications [J]. Journal of Electroceramics, 2010, 24(4): 345-354.
- [31] PAUL F, GIÈRE A, MENESKLOU W, et al. Influence of Fe-F-co-doping on the dielectric properties of Ba_{0.6} Sr_{0.4} TiO₃ thick-films [J]. Int J Mater Res, 2008, 99(10): 1119-1128.
- [32] FRIEDERICH A, ZHOU Xianghui, SAZEGAR M, et al. The influence of processing on the microstructure and the microwave properties of Co-F-codoped barium strontium titanate thick-films [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2012, 32(4): 875-882.
- [33] JIANG S W, LIY R, LI R G, et al. Dielectric properties and tunability of cubic pyrochlore Bi_{1.5}MgNb_{1.5}O₇ thin films [J]. Applied Physics Letters, 2009, 94(16): 162908-162908-3.
- [34] LEE Y C. High tunable and low loss capacitor using a BZN/BST/BZN multi-layer thin film dielectric for reconfigurable RF circuit applications [C] // Stockholm, Sweden: Progress In Electromagnetics Research Symposium Proceedings, 2013: 12-15.
- [35] LI Ruguan, JIANG Shuwen, GAO Libin, et al. Tunable capacitors employing BZN/BST thin films for RF applications [J]. Ultrasonics Ferroelectrics & Frequency Control IEEE Transactions on, 2011, 58(6): 1140-1144.
- [36] FU Wangyang, WANG Hong, CAO Lingzhu, et al. Bi_{1.5}Zn_{1.0}Nb_{1.5}O₇/Mn-doped Ba_{0.6}Sr_{0.4}TiO₃ heterolayered thin films with enhanced tunable performance [J]. Applied Physics Letters, 2008, 92(18): 182910-3.
- [37] HEINDL R. Ferrite-ferroelectric thin films with tunable electrical and magnetic properties [D]. Florida: University of South Florida, 2006.
- [38] SEMENOV A A, DEDYK A I, MYL'NIKOY I L, et al. Investigation of ferroelectric multilayer structures with properties of multiferroics based on barium-strontium titanate films [J]. Physics of the Solid State, 2015, 57(3): 535-543.
- [39] JIN K X, YANG B, ZHANG Y, et al. Tunable dielectric properties induced by optical fields in barium strontium titanate/manganite heterostructures [J]. Scripta Materialia, 2016, 112(2): 62-66.