

铈镁交替掺杂 $Ba_{0.6}Sr_{0.4}TiO_3$ 薄膜高调谐性能

胡一明 廖家轩 杨函于 王思哲 吴孟强 徐自强 冯婷婷 巩峰

High tunable dielectric properties of Ce and Mg alternately doped $Ba_{0.6}Sr_{0.4}TiO_3$ films

Hu Yi-Ming Liao Jia-Xuan Yang Han-Yu Wang Si-Zhe Wu Meng-Qiang Xu Zi-Qiang Feng Ting-Ting Gong Feng

引用信息 Citation: [Acta Physica Sinica](#), 65, 147701 (2016) DOI: 10.7498/aps.65.147701

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.147701>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2016/V65/I14>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

界面极化注极聚丙烯薄膜驻极体的电荷存储特性研究

[Study on charge storage characteristics of PP film electret charged by interface polarization method](#)

物理学报.2015, 64(23): 237702 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.237702>

Co 含量对 $Bi_6Fe_{2-x}Co_xTi_3O_{18}$ 样品多铁性的影响

[Effects of Co-doping on multiferroic properties of \$Bi_6Fe_{2-x}Co_xTi_3O_{18}\$ ceramics](#)

物理学报.2015, 64(21): 217701 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.217701>

直流老化对 $CaCu_3Ti_4O_{12}$ 陶瓷介电性能的影响

[Effect of direct current degradation on dielectric property of \$CaCu_3Ti_4O_{12}\$ ceramic](#)

物理学报.2015, 64(12): 127701 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.127701>

直流老化及热处理对 ZnO 压敏陶瓷缺陷结构的影响

[The Effect of DC degradation and heat-treatment on defects in ZnO varistor](#)

物理学报.2013, 62(7): 077701 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.077701>

铁电薄膜漏电流的应变调控

[Strain control of the leakage current of the ferroelectric thin films](#)

物理学报.2013, 62(6): 067701 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.067701>

铈镁交替掺杂 $Ba_{0.6}Sr_{0.4}TiO_3$ 薄膜高调谐性能*

胡一明 廖家轩[†] 杨函于 王思哲 吴孟强 徐自强 冯婷婷 巩峰

(电子科技大学能源科学与工程学院, 成都 611731)

(2016年3月28日收到; 2016年5月5日收到修改稿)

根据Ce掺杂、Mg掺杂以及Y和Mn交替掺杂可分别使 $Ba_{0.6}Sr_{0.4}TiO_3$ (BST) 薄膜的介电调谐率、介电损耗和综合介电性能提高、降低和提高的特点, 采用改进的溶胶-凝胶(sol-gel)法制备了6层Ce和Mg交替掺杂BST薄膜, 并研究其结构及介电性能. X射线衍射表明, 该薄膜为立方钙钛矿结构、主要沿(110)晶面生长、晶化明显增强. 扫描电子显微镜表明, 薄膜表面形貌极大改善, 首层薄膜与基体良好匹配, Ce掺杂层为首层的交替掺杂薄膜表面更均匀致密、晶粒更细小、晶化略微减弱. X射线光电子能谱表明, 薄膜表面非钙钛矿结构显著减少. 薄膜显示高调谐率和高优质因子. Mg掺杂层为首层的交替掺杂薄膜在高频范围的综合介电性能更稳定. Ce掺杂层为首层的交替掺杂薄膜在低频范围的介电强度更高, 综合性能更突出, 在100 kHz下, 10, 20和40 V偏压对应的调谐率分别为47.4%, 63.6%和71.8%, 对应的优质因子分别为27.1, 77.5和86.5, 可满足微波调谐应用. 同时, 就有关机理进行了分析.

关键词: 铈镁交替掺杂, 钛酸锶钡薄膜, 高调谐, 介电性能

PACS: 77.55.-g

DOI: 10.7498/aps.65.147701

1 引言

钛酸锶钡(BST)薄膜是典型的铁电钙钛矿材料, 因其介电常数与外加电场呈非线性关系而被广泛应用于微波调谐器件. 为了满足微波调谐器件应用, BST薄膜需具有适中偏小的介电常数、高介电调谐率以及低介电损耗^[1-3]. 调谐率定义为 $(C_0 - C_V)/C_0$, 描述电容或介电常数对外电压(电场)的敏感程度, 一般电压越大调谐率越大, 其中, C_0 和 C_V 分别为0偏压与 V 偏压下的电容值. 高调谐率主要指在低偏压下具有高的调谐率, 这是实现BST薄膜微波调谐应用的必要条件. 评估综合介电性能的参数是优质因子FOM, 定义为调谐率与介电损耗之比. 纯BST薄膜的调谐率和介电损耗均较高, 且通常同时变大或变小, 难以满足微波调谐应用.

研究表明^[4,5], 对BST薄膜进行适当掺杂可降

低介电损耗和提高调谐率, 进而改善综合性能. Ce掺入可使调谐率大幅提高, 但也使介电损耗有所偏高^[6,7]; Mg掺入可使介电损耗显著降低, 但也使介电常数和调谐率明显降低^[8,9]. 显然, 单一掺杂难以既提高调谐率又降低介电损耗. 二元共掺杂通常能克服单一掺杂的该局限性, 可以同时提高调谐率和降低介电损耗^[10-12], 掺杂元素选得适当还可以获得显著的改善效果^[10]. 前期研究还发现, 二元交替掺杂^[13-16]是一种“多赢”的掺杂方式, 能结合单掺杂和二元共掺的优点, 可充分发挥二掺杂元素的优势, 使其相互促进, 制备出综合介电性能更优异的BST薄膜. 采用Mn和Y作为掺杂剂制备的Y/Mn/Y/Mn/Y/Mn交替掺杂BST薄膜^[13], 发挥了Mn掺杂能降低介电损耗^[17,18]和Y掺杂可提高调谐率的优势, 使介电性能优于Mn, Y单一掺杂或共掺杂的BST薄膜, 在 ± 40 V (± 333.3 kV/cm)下, 介电损耗小于1%, 调谐率为35.6%, 满足了微波调谐应用.

* 国家自然科学基金(批准号: 51172034, 61101030)和四川省科技计划(批准号: 2015GZ0047, 2015GZ0130)资助的课题.

[†] 通信作者. E-mail: jxliao@uestc.edu.cn

目前关于BST交替掺杂的研究还较少, 况且调谐率还相对较低^[13], 因此, 本文选用Ce和Mg作为掺杂剂对BST进行交替掺杂, 以期发挥Ce掺杂薄膜高调谐率和Mg掺杂薄膜低介电损耗的组合优势, 同时获得高调谐率和低介电损耗, 更好实现BST薄膜的微波调谐应用. 相应的机理也进行了讨论.

2 实 验

按0.6 : 0.4 : 1比例称取乙酸钡、乙酸锶和钛酸丁酯. 将乙酸钡和乙酸锶溶于热冰醋酸中, 在70 °C下搅拌15 min后加入0.7 mol%聚乙烯吡咯烷酮(PVP), 搅拌20 min后加入适量乙二醇甲醚和钛酸丁酯搅拌20 min, 形成BST前驱液, 再添加适量乙二醇甲醚搅拌5—7 h得透明BST溶胶. 称一定量硝酸亚铈(Ce³⁺)或乙酸镁作为Ce源或Mg源, 将其溶于热冰醋酸中, 加入一定量乙二醇甲醚和乙酰丙酮加热搅拌4—5 h得Ce或Mg前驱液. 将BST溶胶和Ce前驱液或Mg前驱液按一定比例混合, 加热搅拌10 min, 得到掺杂浓度分别为1 mol% Ce掺杂和3 mol% Mg掺杂的BST溶胶.

将掺杂胶体均匀滴在Pt/Ti/SiO₂/Si基片上, 用多功能匀胶机先以4000 r/min匀胶5 s, 再以5000 r/min匀胶30 s形成湿膜. 湿膜在鼓风箱110 °C干燥5 min, 冷却后放入马弗炉加热至350 °C保温15 min. 然后基于预晶化可以提高薄膜调谐率的研究^[19], 将预晶化温度升至600 °C保温5 min得第一层膜, 重复上述步骤5次后在650 °C下晶化1 h制得如图1所示的Ce/Mg/Ce/Mg/Ce/

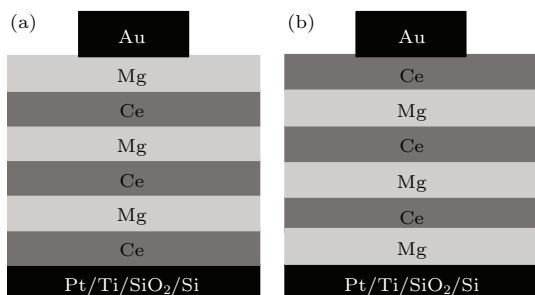


图1 Ce, Mg交替掺杂BST薄膜结构示意图 (a) Ce掺杂作为首层的交替掺杂薄膜, 记为Ce/Mg薄膜; (b) Mg掺杂作为首层的交替掺杂薄膜, 记为Mg/Ce薄膜

Fig. 1. Schematic diagram of the alternately doped BST films: (a) Ce doped layer as the first layer, denoted as Ce/Mg film; (b) Mg doped layer as the first layer, denoted as Mg/Ce film.

Mg交替掺杂BST薄膜(记为Ce/Mg)和Mg/Ce/Mg/Ce/Mg/Ce薄膜(记为Mg/Ce), 其中, Ce和Mg分别代表Ce掺杂BST层和Mg掺杂BST层.

用X射线衍射(XRD), X射线光电子能谱(XPS)和扫描电子显微镜(SEM)分别分析薄膜的相结构、表面元素化学态和形貌, 用HP4284A型LCR仪测试介电性能.

3 结果与讨论

3.1 相结构

图2所示为纯BST, Ce/Mg以及Mg/Ce薄膜的XRD图谱. 三种薄膜均呈现明显的(100), (110), (200), (211)峰, (110)峰最强, 表明薄膜主要沿(110)晶面生长, 为立方钙钛矿多晶结构; 纯BST, Ce/Mg, Mg/Ce薄膜的(110)峰依次增强, 且Ce/Mg, Mg/Ce的(110)峰明显强于纯BST, 说明交替掺杂使薄膜的晶化增强.

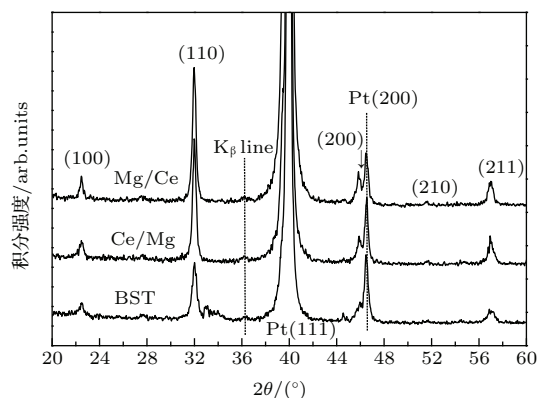


图2 不同BST薄膜的XRD图谱

Fig. 2. XRD spectra of different BST films.

从图2还可以看出, 两种交替薄膜的(110)衍射峰位均在31.98°, 相比纯BST薄膜略向左移, 对应晶格常数均为0.395 nm. Mg/Ce薄膜衍射峰最强, 由于从薄膜表面到基体对应的衍射贡献逐渐减弱, 说明Mg/Ce薄膜表层的Ce掺杂对增强晶化较Ce/Mg薄膜表层Mg掺杂的作用更大; 同时, Mg/Ce薄膜的衍射峰尖锐度最大, 半高宽最小, 对应的平均晶粒25 nm略大于Ce/Mg薄膜的24 nm. 但是, 该两种晶粒均比纯BST薄膜明显减小^[11], 说明交替掺杂均能细化晶粒, 而Ce/Mg交替掺杂的细化效果更明显.

3.2 表面与截面形貌

图3所示为两交替掺杂薄膜的SEM表面和截面形貌. 对比图3(a)和图3(b)发现, Mg/Ce薄膜的表面更清晰、晶化更强, 但微孔数量更多.

对比图3(c)和图3(d)发现, 两种薄膜中Ce掺杂层与Mg掺杂层融合度均较好, 且与基底的贴合度较高, 没有出现明显的分层, 整体呈现出非常致密的状态; 两薄膜内部晶粒结晶程度均较高. 这不仅与选取了合适的Ce, Mg掺杂元素有关, 还主要归功于600 °C下的逐层预晶化^[20]. 该预晶化使每层膜中的有机物可以及时而充分地排出, 并不断释放层间应力^[21]. 该预晶化还会给予每层薄膜更多的能量, 克服薄膜制备过程中生成缺陷的势垒, 减少每层膜中的缺陷, 防止最终退火过程中大量缺陷

的团簇^[19]. 最终退火主要是晶化, 而不是排除薄膜的有机残留物, 避免了缩孔和裂纹的产生, 最终获得薄膜层间融合紧密、晶体结构致密的薄膜.

从两截面图可以看出, Ce/Mg薄膜内部致密程度更好, 且晶粒间隙大多较窄, 宽间隙纹路较少. 说明Ce或Mg掺杂层作为第一层(缓冲层)时, 都能增强晶化, 与XRD分析情况相同. 但Ce掺杂层作为缓冲层时, 对其上继续生长的薄膜影响更大, 增强晶化程度更高. 从截面图观察两薄膜的表层, Mg/Ce薄膜表层晶粒大小均匀度略差, 且表面有一定数量的明显的凸起; Ce/Mg薄膜表层晶粒尺寸较为均匀, 结晶状态良好, 且表面整体相对比较平滑, 凸起不明显. 但Ce掺杂BST薄膜作为缓冲层可使整体的交替掺杂薄膜晶粒更加均匀致密, 结构更好.

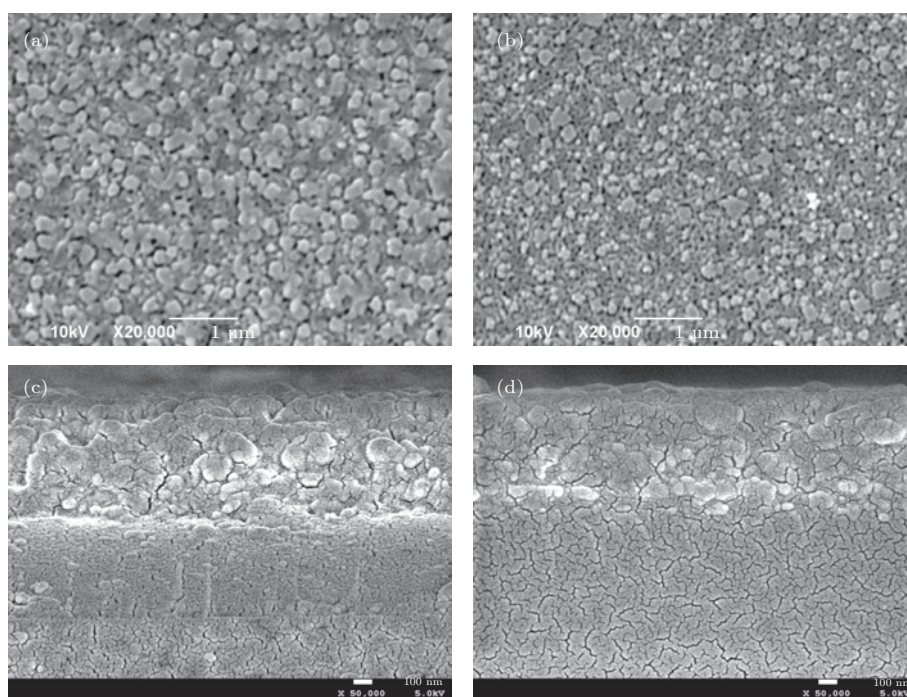


图3 交替掺杂薄膜表面与截面SEM图 (a) Ce/Mg薄膜表面; (b) Mg/Ce薄膜表面; (c) Ce/Mg薄膜截面; (d) Mg/Ce薄膜截面

Fig. 3. SEM surface morphologies for (a) and (b), and cross-sectional morphologies for (c) and (d) of alternately doped BST films: (a) and (c) Ce/Mg film; (b) and (d) Mg/Ce film.

3.3 表面结构

图4(a)和图4(b)两图为6层未掺杂、3 mol% Mg单一掺杂和Ce/Mg交替掺杂BST薄膜的表面Ba和C元素的化学态. 关于6层1 mol% Ce掺杂BST薄膜表面成分的XPS分析可参考本团队前期文献^[7].

从图4(a)可以看出, 每个Ba 3d峰均由位于低

结合能的Ba 3d_{5/2}峰和位于高结合能的Ba 3d_{3/2}峰构成, 该姐妹峰相距约15.4 eV. 两姐妹峰均可各自拟合成位于较低结合能的1峰与位于较高结合能的2峰, 1, 2峰相距约1.4 eV. 其中1峰代表钙钛矿结构中的Ba原子, 2峰代表非钙钛矿结构中的Ba原子^[22,23], 因此, 每一个表面Ba原子均会表现出2—3个化学态, 但只有一个对应钙钛矿结构, 其他的对应非钙钛矿结构. Ba 3d峰的拟合峰

位PP(peak position)、峰的强度 I (intensity) 以及非钙钛矿结构占比 $I_2/(I_1 + I_2)$ 的详细拟合参数见表1. 从该表可以看出, 未掺杂的BST薄膜中非钙钛矿结构比例约为32.6%, 单掺杂Mg元素后非钙钛矿结构的比例大幅下降至26.8%, 进行Ce/Mg交替掺杂后, 非钙钛矿结构比例继续下降了1.76%.

可见, Mg掺杂及Ce/Mg交替掺杂有效抑制了非钙钛矿结构的生成, 交替掺杂抑制非钙钛矿结构效果更明显. Sr 3d, Ti 2p与O 1s的化学态拟合变化情况与Ba 3d情况类似, 在此不赘述. 另外, Mg/Ce薄膜表面元素的化学态与Ce/Mg薄膜的类似, 不赘述.

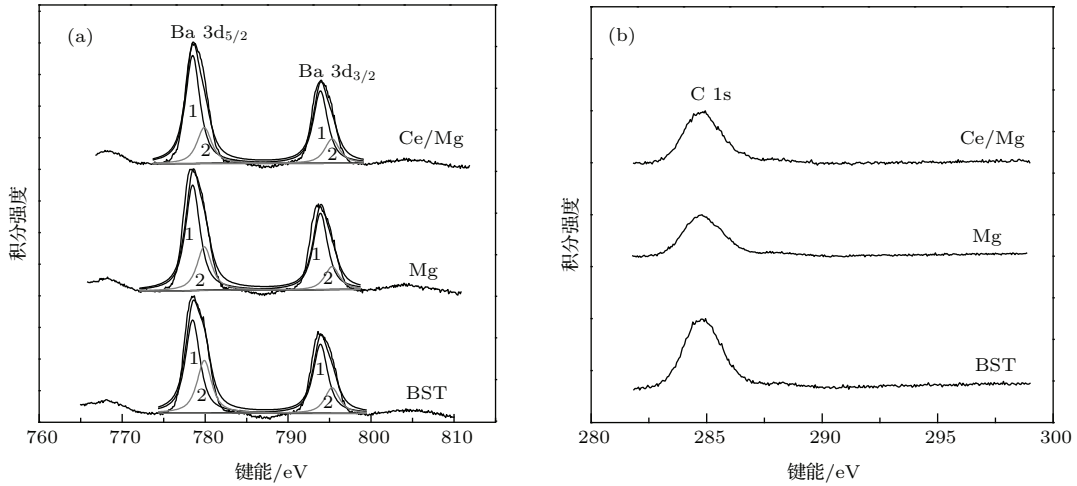


图4 不同BST薄膜表面元素化学态XPS峰位拟合 (a) Ba 3d; (b) C 1s
Fig. 4. XPS patterns from the surfaces of various BST films: (a) Ba 3d; (b) C 1s.

表1 Ba 3d化学态拟合参数
Table 1. Fitted parameters of Ba 3d chemical states.

Type	Ba 3d _{5/2}				Ba 3d _{3/2}				$I_2/(I_1 + I_2)$
	Peak ₁₋₁		Peak ₁₋₂		Peak ₂₋₁		Peak ₂₋₂		
	PP/eV	I_{1-1}	PP/eV	I_{1-2}	PP/eV	I_{2-1}	PP/eV	I_{2-2}	
BST	778.5	7574	779.9	4281	793.9	5625	795.3	2088	32.60%
Mg	778.5	8247	779.9	3410	793.9	5986	794.3	1804	26.80%
Ce/Mg	778.5	19037	779.9	6329	793.9	12737	795.3	4290	25.10%

从图4(b)可以看出, C 1s峰位于284.6 eV \pm 0.2 eV处, 查阅XPS谱图可知, 造成非钙钛矿结构形成的原因主要是C或CH的吸附污染.

3.4 介电性能

表2所示为Mg/Ce, Ce/Mg两薄膜在不同参数下测得的各项介电性能. 从该表可以看出, 在10 V和100 kHz下, 两薄膜的调谐率分别达43.9%和47.4%, 且零偏压下的介电损耗为1.81%和1.75%, FOM为24.3和27.1, 该优质因子尤其是调谐率远大于文献[13,24,25]报道的相同条件下的相应数值.

随着偏压从10 V增到20 V, Mg/Ce, Ce/Mg两薄膜的调谐率分别大幅增到59.3%和63.6%, 损

耗没有明显变化, 则优质因子增幅显著, 分别达71.4和77.5, 远超预期值, 说明Ce和Mg交替掺杂所形成的优化结构十分有助于增强BST薄膜的调谐能力和综合介电性能.

当偏压进一步升至40 V时, Mg/Ce薄膜被击穿, 而Ce/Mg薄膜状态良好, 调谐率继续增到71.8%, 介电损耗基本不变, 则优质因子增到86.5, 该偏压下的调谐率和优质因子均远高于前期研究所报道的数值[13], 但损耗还未小于1%. 因此, 相比于Mg/Ce薄膜, Ce/Mg薄膜的绝缘强度和综合介电性能更优异. 可见, 交替掺杂元素的顺序对最终结果会产生较大影响, Ce/Mg交替掺杂更优异的绝缘强度和综合介电性能与其更优质的薄膜结构相一致.

表2 两种交替掺杂薄膜在不同偏压、频率下测得的介电性能
Table 2. Dielectric properties of alternately doped BST films at various voltages and frequencies.

	偏压/V	频率/kHz	电容/pF		损耗/%	调谐率/%	FOM
			Max	Min			
Mg/Ce	10	100	173.7	97.4	1.81	43.9	24.3
	20	100	170	70	1.94	59.3	71.4
Ce/Mg	10	100	187.2	98	1.75	47.4	27.1
	20	100	180	68	1.75	63.6	77.5

该优异介电性能主要归于Ce和Mg的交替掺杂结构. 根据容差因子法则和电中性原理, Ce^{3+} 主要取代钙钛矿 ABO_3 结构中A位的 Sr^{2+} 和 Ba^{2+} 而形成施主掺杂, 降低电极和薄膜界面的氧空位浓度和载流子数量、减小介电损耗并大幅提高调谐率^[26]. Mg^{2+} 主要取代钙钛矿 ABO_3 中B位的 Ti^{4+} 而形成受主掺杂, 增加氧空位数量、中和自由电子、进一步减小漏电流密度并降低介电损耗^[27]. Mg^{2+} 还使薄膜双相变过程变为单相变过程、增强晶化^[28]、减小晶粒尺寸、使晶界数量增加, 也有效降低了介电损耗. 因此, Ce和Mg交替掺杂发挥了Ce掺杂和Mg掺杂的组合优势, 且交替层间又进行了互补, 加上600 °C下的逐层预晶化改善了层间失配, 大幅抑制非钙钛矿结构的生成, 使交替掺杂薄膜的介电性能优于单一掺杂^[7,9].

图5所示为Mg/Ce和Ce/Mg薄膜在1 MHz下测试的C-V曲线. 可以看出, 和表2中100 kHz的数据相比, Mg/Ce的调谐率略升到59.6%, 而Ce/Mg的略减到57.4%, 因此, 测试频率对调谐率的影响不明显, 只是Mg/Ce薄膜在高频下略微占

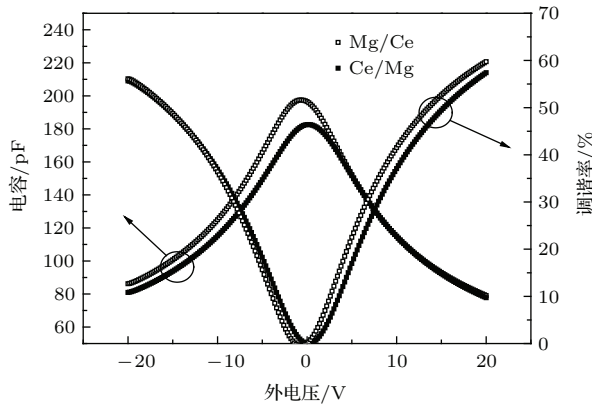


图5 1 MHz下两种交替掺杂薄膜的介电性能
Fig. 5. Dielectric properties of two kinds of alternately doped BST films under 1 MHz.

优, 这与其晶粒略大和晶化略强相一致.

总之, Mg/Ce和Ce/Mg薄膜均显示高调谐率和优质因子, 进而显示优异综合介电性能, 可满足微波调谐应用, Ce/Mg薄膜在低频下占绝对优势, 而Mg/Ce薄膜在高频下略优.

4 结 论

采用改进的sol-gel法, 选取1 mol%-Ce, 3 mol%-Mg作为掺杂元素和掺杂浓度, 通过提高预晶化温度至600 °C并逐层预晶化, 改变交替掺杂元素的次序, 成功制备基于Pt/Ti/SiO₂/Si基片的Ce/Mg和Mg/Ce交替掺杂BST薄膜. 两薄膜均为立方钙钛矿多晶结构, 主要沿(110)晶面生长, 晶化良好, 表层非钙钛矿结构大幅减少, Ce/Mg交替掺杂更有利于薄膜光滑致密和细化晶粒, 但使晶化略微减弱. 两薄膜显示高调谐率、高优质因子及优异综合介电性能. Ce/Mg薄膜在低频下绝缘强度更高, 综合介电性能更优异; Mg/Ce薄膜在高频下综合介电性能更稳定. Ce/Mg薄膜在100 kHz, 10, 20和40 V偏压下所对应的调谐率和优质因子分别为47.4%, 63.6%, 71.8%与27.1, 77.5, 86.5, 可满足微波调谐应用.

参考文献

- [1] Padmini P, Taylor T R, Lefevre M J, Nagra A S, York R A, Speck J S 1999 *Appl. Phys. Lett.* **75** 3186
- [2] Pervez N K, Hansen P J, York R A 2004 *Appl. Phys. Lett.* **85** 4451
- [3] Zou C, Xu Z M, Ma Z C, Wu X H, Peng J 2015 *Acta Phys. Sin.* **64** 118101 (in Chinese) [邹超, 徐智谋, 马智超, 武兴会, 彭静 2015 物理学报 **64** 118101]
- [4] Cole M W, Nothwang W D, Hubbard C, Ngo E, Ervin M 2003 *J. Appl. Phys.* **93** 9218

- [5] Cole M W, Joshi P C, Ervin M H 2001 *J. Appl. Phys.* **89** 6336
- [6] Wang S Y, Cheng B L, Wang C, Dai S Y, Jin K J, Zhou Y L, Lu H B, Chen Z H, Yang G Z 2006 *J. Appl. Phys.* **99** 013504
- [7] Liao J X, Pan X F, Wang H Q, Zhang J, Fu X J, Tian Z 2009 *Rare Metal Mat. Eng.* **38** 1987
- [8] Chang W, Sengupta L 2002 *J. Appl. Phys.* **92** 3941
- [9] Cole M W, Joshi P C, Ervin M H, Wooda M C, Pfeffer R L 2000 *Thin Solid Films* **374** 34
- [10] Liao J X, Xu Z Q, Wei X B, Wang P, Yang B C 2012 *Surf. Coat. Tech.* **206** 4518
- [11] Wang B, Liao J X, Zhang B, Xu C Y 2013 *Rare Metal Mat. Eng.* **42** 96 (in Chinese) [王滨, 廖家轩, 张宝, 徐从玉 2013 稀有金属材料与工程 **42** 96]
- [12] Zhou Q G, Zhai J W, Yao X 2007 *J. Inorg. Mater.* **22** 519 (in Chinese) [周歧刚, 翟继卫, 姚熹 2007 无机材料学报 **22** 519]
- [13] Liao J X, Wei X B, Xu Z Q, Wang P 2012 *Mater. Chem. Phys.* **135** 1030
- [14] Huang J Q, Liao J X, Wang P, Zhang W F, Wei X B, Xu Z Q 2014 *Surf. Coat. Tech.* **251** 307
- [15] Huang J Q, Liao J X, Zhang W F, Wang S Z, Yang H Y, Wu M Q 2015 *Integr. Ferroelectr.* **162** 94
- [16] Liao J X, Zhang W F, Huang J Q, Wang P, Yang H Y, Wang S Z, Wu M Q 2015 *Integr. Ferroelectr.* **164** 74
- [17] Bao J B, Ren T L, Liu J S, Liu L T, Li Z J, Li X J 2002 *PiezoElectr. Acoustoopt* **24** 389
- [18] Ahn K H, Baik S, Kim S S 2002 *J. Appl. Phys.* **92** 2651
- [19] Chang W, Horwitz J S, Carter A C, Pond J M, Kirchoefer S W, Gilmore C M, Chrisey D B 1999 *Appl. Phys. Lett.* **74** 1033
- [20] Yu J, Liao J X, Jin L, Wei X B, Wang P, Wei X B, Xu Z Q 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** 077701 (in Chinese) [俞健, 廖家轩, 金龙, 魏雄邦, 汪澎, 尉旭波, 徐自强 2011 物理学报 **60** 077701]
- [21] Peng L S, Xi X X, Moeckly B H, Alpay S P 2003 *Appl. Phys. Lett.* **83** 4592
- [22] Craciun V, Singh R K 2000 *Appl. Phys. Lett.* **76** 1932
- [23] Liao J X, Wei X B, Xu Z Q, Wang P 2014 *Vacuum* **107** 291
- [24] Kim K T, Kim C I 2003 *Microelectron. Eng.* **66** 835
- [25] Kim K T, Kim C I 2005 *Thin Solid Films* **472** 26
- [26] Wang S Y, Cheng B L, Wang C, Redfern S A T, Dai S Y, Jin K J, Lu H B, Zhou Y L, Chen Z H, Yang G Z 2005 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **38** 2253
- [27] Cole M W, Hubbard C, Ngo E, Ervin M, Wood M 2002 *J. Appl. Phys.* **92** 475
- [28] Wu Q C, Wang H P, Tian Q, Liao H C 2007 *Proceedings of the 6th Conference on Functional Materials and Applications in China* Wuhan, China, November 15–19, 2007 p693 (in Chinese) [吴其昌, 王慧萍, 田琼, 廖恒成 2007 第六届中国功能材料及其应用学术会议论文集武汉, 中国, 11月15日—11月19日, 2007 p693]

High tunable dielectric properties of Ce and Mg alternately doped $\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3$ films*

Hu Yi-Ming Liao Jia-Xuan[†] Yang Han-Yu Wang Si-Zhe Wu Meng-Qiang Xu Zi-Qiang
Feng Ting-Ting Gong Feng

(School of Energy Science and Engineering, University of Electronic Science and Technology of China, Chengdu 611731, China)

(Received 28 March 2016; revised manuscript received 5 May 2016)

Abstract

For barium strontium titanate ($\text{Ba}_{0.6}\text{Ti}_{0.4}\text{TiO}_3$, BST) films used in tunable microwave devices, they must have excellent structural characteristics and outstanding combination of dielectric properties i.e., a low loss tangent over the range of operating direct current (DC) bias voltages, a moderate dielectric constant for impedance matching purpose, a large variation in the dielectric constant with applied dc bias (high tunability, in particular high tunability at low applied dc bias), etc. To achieve such a high objective, the following two great improvements are carried out. A normal sol-gel method is modified to prepare multilayer BST films layer by layer. Each multilayer BST film is composed of six layers, where each layer is preheated at 600 °C, thus the layers from the first layer to the sixth layer are successively preheated once to six times. Thus each BST film is smooth and dense, and contains almost no organic residues. On the other hand, as a new doped mode, Ce/Mn alternate doping is performed. For every six layer-BST films, when the odd number layers are doped with Ce, then the even number layers are doped with Mg, vice versa. The above two improvements result from the fact that Ce doping, Mg doping and Y and Mn alternate doping could make BST thin films significantly improve the dielectric tunability, reduce the dielectric loss, and improve the combination of dielectric properties, respectively. According to the above two improvements, 1 mol% Ce and 3 mol% Mg alternately doped BST thin films are prepared on Pt/Ti/SiO₂/Si wafers (substrates). The prepared BST films are denoted by the doped element as follows: Ce/Mg/Ce/Mg/Ce/Mg with Ce doped BST layer is referred to as the first layer (for short Ce/Mg) and Mg/Ce/Mg/Ce/Mg/Ce with Mg doped BST layer as the first layer (Mg/Ce), and the structure and dielectric properties of the films are studied. X-ray diffraction results show that two films present cubic perovskite structures, mainly grow along (110) crystal face, and show strong crystallization. SEM results indicate that the surface morphologies of two films are greatly improved, and Ce or Mg doped BST layer as the first layer can be well matched with the substrate. The surface of the Ce/Mg film is more uniform and denser with slightly smaller grains and weaker crystallization. XPS results demonstrate that the non-perovskite structures on the surfaces of two films are significantly reduced. Each of the two films has high tunability at low applied dc bias and high figure of merit (FOM). The Mg/Ce film shows more stable combination of dielectric properties in a high frequency range. The Ce/Mg film shows more excellent combination of dielectric properties and higher dielectric strength in a low frequency range, where when the testing frequency is 100 kHz, 10 V, 20 V and 40 V applied dc bias voltages correspond to tunabilities of 47.4%, 63.6% and 71.8%, and FOMs of 71.8%, and 27.1, 77.5 and 86.5, respectively. Such good dielectric properties can fully satisfy the requirements for tunable microwave device applications. The relevant mechanisms are also analyzed.

Keywords: Ce and Mg alternate doping, $\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3$ film, high tunability, dielectric properties

PACS: 77.55.-g

DOI: 10.7498/aps.65.147701

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 51172034, 61101030) and the Science and Technology Project of Sichuan Province, China (Grant Nos. 2015GZ0047, 2015GZ0130).

[†] Corresponding author. E-mail: jxliao@uestc.edu.cn