

两步烧结法对钛酸锶钡陶瓷调谐及击穿性能的影响

冉东升, 刘文凤, 赵毅, 梁岩, 李盛涛

(西安交通大学电工材料电气绝缘全国重点实验室, 710049, 西安)

摘要: 为了满足新一代电子调谐器件对高介电调谐性能、优温度稳定性与强击穿性能的迫切需求, 用钛酸锶钡(BST)作为基体, 复合掺杂 La、Mn, 制备 $(\text{Ba}_{0.675}\text{Sr}_{0.325})_{1-x}\text{La}_x\text{Ti}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$, 其中 La、Mn 摩尔比分别为 0.25%、0.5%、0.75% 和 1.0%, 实现兼具高介电可调度与低介电损耗。采用两步烧结法, 通过优化烧结参数获得了粒径分布更均匀、微观结构更细密的陶瓷试样。实验结果表明: 相较于传统的固相烧结法, 采用两步烧结法制备的 BST 陶瓷具有更小且更均匀的晶粒尺寸和更高的致密度; 在介电调谐性能方面, 当 La/Mn 摩尔比均为 0.5% 时, 采用两步烧结法制备的 BST 陶瓷具有 72.7% 的介电可调度、0.001 1 的介电损耗, 计算的优值因子为 661, 达到最高值, 相较于固相烧结法的 473 提升了近 40%, 介电可调度在温度 $-10\sim 60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 范围内的相对标准偏差为 0.29, 相较于固相烧结法, 降低了约 20%; 击穿场强从 118.06 kV/cm 升至 140.19 kV/cm, 提高了 18.7%。两步烧结法协同提升了 BST 陶瓷的优值因子与击穿场强, 满足了新一代电子调谐器件对温度稳定性的新需求, 使 BST 材料在电子调谐器件领域更具发展潜力。

关键词: 钛酸锶钡陶瓷; 两步烧结法; 优值因子; 击穿场强; 温度稳定性

中图分类号: TB34 **文献标志码:** A

DOI: 10.7652/xjtuxb202510017 **文章编号:** 0253-987X(2025)10-0180-09

Effect of Two-Step Sintering Method on Tunable and Breakdown Properties of Barium Strontium Titanate Ceramics

RAN Dongsheng, LIU Wenfeng, ZHAO Yi, LIANG Yan, LI Shengtao

(State Key Laboratory of Electrical Insulation and Power Equipment, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

Abstract: To meet the urgent demand of next-generation electronic tuning devices for high dielectric tunability, superior temperature stability, and strong breakdown performance, barium strontium titanate (BST) is selected as the matrix and co-doped with La and Mn to form $(\text{Ba}_{0.675}\text{Sr}_{0.325})_{1-x}\text{La}_x\text{Ti}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$, where the La and Mn contents are 0.25%, 0.5%, 0.75%, and 1.0%, aiming to achieve both high dielectric tunability and low dielectric loss. By employing the two-step sintering method and optimizing sintering parameters, ceramic samples with more uniform grain size distribution and denser microstructure are obtained. Experimental results show that compared with the conventional solid-phase sintering method, BST ceramics prepared via the two-step sintering method exhibit smaller and more uniform grain sizes as well as higher density. In terms of dielectric tuning performance, when the La and Mn contents are both 0.5%, the BST ceramics prepared by the two-step sintering method demonstrate a dielectric tunability of 72.7%, a

dielectric loss of 0.0011, and a calculated figure of merit (FOM) reaching a maximum of 661, nearly 40% higher than the 473 achieved by the solid-phase sintering method. The relative standard deviation of dielectric tunability in the temperature range of $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ to $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ is 0.29, approximately 20% lower than that of the solid-phase sintering method. Additionally, the breakdown field strength increases from 118.06 kV/cm to 140.19 kV/cm, an improvement of 18.7%. The experimental results indicate that the two-step sintering method synergistically enhances both the FOM and breakdown field strength of BST ceramics, meeting the new requirements of temperature stability for next-generation electronic tuning devices and further advancing the potential of BST materials in the electronic tuning device field.

Keywords: barium strontium titanate ceramics; two-step sintering method; figure of merit; breakdown strength; temperature stability

频率振荡器、移相器和变容二极管等电子调谐器件广泛应用于现代移动通信技术,通常要求所用材料的介电常数随外加电场呈显著非线性变化,同时具有低介电损耗^[1-3]。随着 5G 通信技术的进一步发展,对所用材料提出了高击穿场强、优温度稳定性等新需求^[4-6]。传统的介电调谐材料主要关注介电可调度、介电损耗、优值因子(FOM)等参数,为综合评价介电调谐材料的调谐性能,常使用优值因子,即计算介电可调度与介电损耗的比,FOM 越高代表综合调谐性能越好^[7-8]。更高的击穿场强可使器件承受更高的直流电压,不易击穿,表现为更高的工作可靠性。此外,针对介电可调度,更好的温度稳定性可减小温度波动对器件的影响,同样有利于提升工作可靠性^[9]。在诸多介电可调谐材料中,钛酸锶钡(BST)材料由于具有较大的介电非线性、制备工艺简单、无毒无害等优势,在开发新一代电子调谐器件上表现出广阔的发展空间,但在以往的研究中纯 BST 材料往往呈现较高的介电损耗、较差的温度稳定性和较低的击穿性能,这限制了其在电子调谐器件中的应用^[10-11]。

掺杂改性是调控 BST 材料电学性能的常见方法之一^[12-13]。实验表明,引入适当浓度的受主掺杂元素如 Mg^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Cr^{3+} 和 Co^{3+} 来代替 Ti^{4+} 可以有效地降低介电损耗,但是会引起介电可调度的恶化^[14-15]。而引入适当浓度的施主掺杂剂,如 La^{3+} 来代替 Ba^{2+} 、 Sr^{2+} 可以改善畴壁迁移率和提高的介电常数,从而改善介电可调度,但会增大介电损耗并导致半导体化^[2]。掺杂改性对于如何提升击穿性能缺少研究,传统固相烧结法制备的陶瓷虽然工艺简单且成本低廉,但是存在元素分布不均匀、晶粒异常生长和孔隙大量生成等缺点,这会导致物理和

电学性质的恶化。两步烧结法是一种改良的固相烧结法,通过优化烧结参数,在烧结后期分离了由晶界迁移引起的晶粒生长过程和由晶界扩散引起的致密化过程,导致陶瓷在较低的烧结温度下,仅通过晶界扩散来完成致密化,而不伴随晶粒生长^[16-17]。在已报道的 BaTiO_3 、 Al_2O_3 和 $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3$ 中,可获得纳米、亚微米级的粒径,超过 98% 的高致密度,显著提升了陶瓷的击穿性能与介电性能的温度稳定性^[18-20]。

前期研究中, $\text{Ba}_{0.675}\text{Sr}_{0.325}\text{TiO}_3$ 在室温下具有较高的介电可调度(72.8%),但其介电损耗同样较高(0.0182),通过施主 La、受主 Mn 复合掺杂,可提升介电可调度(85.2%)、降低介电损耗(0.0018)、显著提升了优值因子(473)^[21]。本研究通过两步烧结法制备了粒径分布更加均匀、微观结构更为细密的 BST 陶瓷,并设置浓度梯度,研究了一系列 La、Mn 复合掺杂的 BST 陶瓷的介电性能、调谐性能和击穿性能。实验结果表明,两步烧结法有利于制备出粒径分布更加均匀,微观结构更为细密的 BST 陶瓷,是提升优值因子、击穿场强和温度稳定性的可行方法。

1 实验

1.1 样品制备

本文采用传统的固相烧结法和两步烧结法制备了 $(\text{Ba}_{0.675}\text{Sr}_{0.325})_{1-x}\text{La}_x\text{Ti}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ ($x = 0.25\%$, 0.5% , 0.75% , 1.0%) 的陶瓷试样,用 C-0.25、C-0.5、C-0.75 和 C-1.0 简称传统的固相烧结法,用 T-0.25、T-0.5、T-0.75 和 T-1.0 简称两步烧结法,数字代表 La、Mn 摩尔比,两种制备流程如图 1 所示。图 2 为两种制备工艺的烧结曲线,用于固相烧

结法的生胚在 $1\,350\,^{\circ}\text{C}$ 烧结 4 h, 用于两步烧结法的生胚在 $1\,350\,^{\circ}\text{C}$ 烧结 15 min, 再在 $1\,100\,^{\circ}\text{C}$ 烧结 4 h, 均获得致密陶瓷。

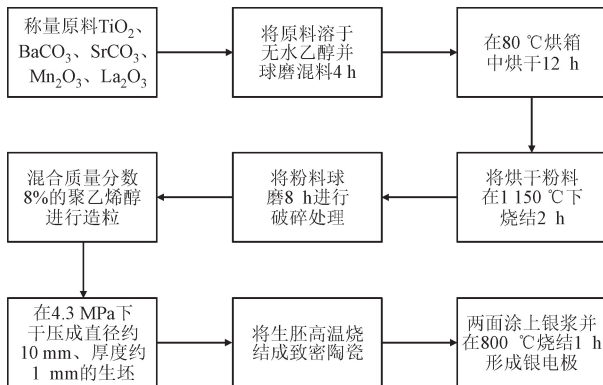


图 1 两步烧结法和固相烧结法制备 BST 陶瓷的制备流程
Fig. 1 Process of fabrication for BST ceramics via two-step sintering method and solid-state sintering method

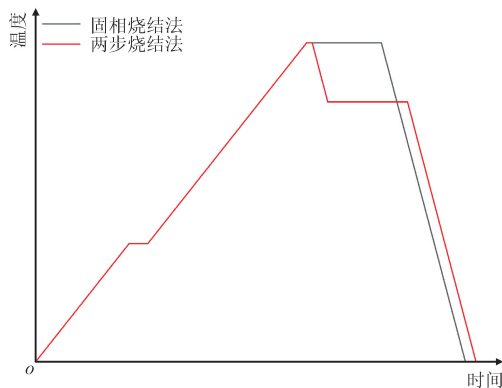


图 2 两步烧结法和固相烧结法的烧结曲线
Fig. 2 Sintering curves of two-step sintering method and solid-state sintering method

1.2 性能表征

采用射线衍射仪(XRD, D8 ADVANCE, 德国)测试室温下的晶体相结构和晶胞体积。用阿基米德排水法多次测量每种陶瓷的密度并取平均值, 基于化学组分与晶格常数计算理论密度, 从而计算致密度。陶瓷的表面形貌通过扫描电子显微镜(SEM, VE9800S, Keyence, 日本)测试。使用 LCR 分析仪(3532-50, HIOKI, 日本)测试陶瓷的介电温谱。介电损耗通过宽带介电谱仪(Concept 80, Novocontrol, 德国)测试。采用带宽介电谱仪(Concept 43, Novocontrol, 德国)和高压模块(HVB 4000)测试陶瓷的介电可调度。直流击穿测试使用电压击穿测试系统(HJC-100 kV, 华阳仪器有限公司, 中国)完成, 其中直流击穿测试升压速率为 500 V/s 。

2 结果与讨论

La/Mn 掺杂 BST 陶瓷在 2θ 为 $20^{\circ}\sim 80^{\circ}$ 范围内的 X 射线衍射图谱如图 3 所示。通过两种制备方法获得的 BST 陶瓷试样均表现出单一的钙钛矿结构, 无明显杂相, 表明 La^{3+} 、 Mn^{3+} 固溶到 BST 晶格中。为了分析相态并计算晶胞体积, 对 $2\theta=45^{\circ}$ 附近的特征峰(200)进行精扫, 并测试特征峰的半峰全宽。在每种陶瓷试样中均可观察到单一对称的特征峰, 这表明在室温下所有试样均为立方相。此外, 随着 La、Mn 含量的增加, 两种制备方法获得的陶瓷试样特征峰均向更高角度偏移, 即说明晶胞体积缩小。这是因为半径较小的杂质离子, 即 La^{3+} 、 Mn^{3+} 半径为 $1.36, 0.580\text{ \AA}$, 取代了半径较大的基体离子, 即 Ba^{2+} 、 Sr^{2+} 、 Ti^{4+} 半径为 $1.61, 1.44, 0.605\text{ \AA}$ [22-23]。

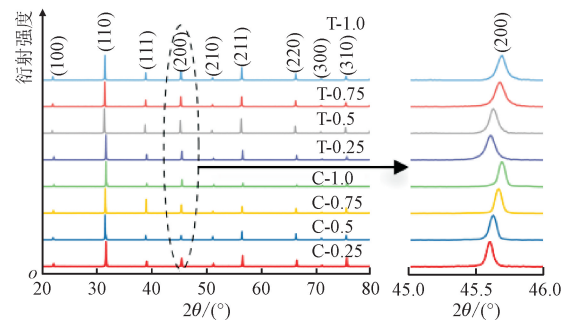


图 3 两种方法制备 BST 陶瓷的 XRD 图谱
Fig. 3 X-ray diffraction patterns of BST ceramics prepared by two methods

描述晶粒尺寸和特征峰半峰全宽关系的 Scherrer 公式如下

$$\beta \cos \theta = K\lambda / L \quad (1)$$

式中: β 为特征峰半峰全宽; θ 为特征峰位置一半, $(^{\circ})$; K 为形状参数; λ 为 X 射线的波长, nm; L 为晶粒尺寸, μm 。

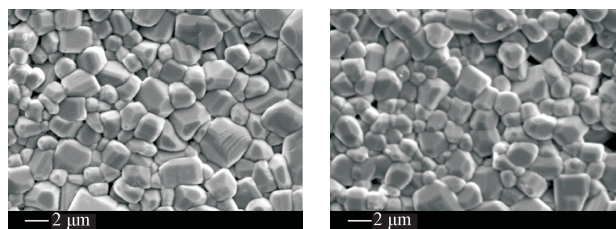
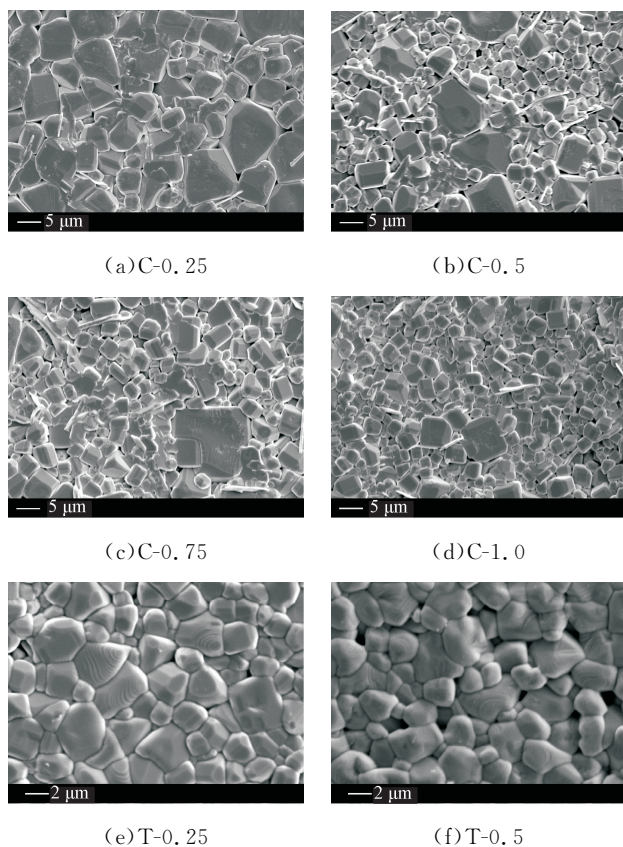
由式(1)可知, 晶粒尺寸与特征峰半峰全宽呈负相关关系 [24-25]。由精扫结果可知, C-0.25、C-0.5、C-0.75、C-1.0 试样的特征峰(200)的半峰全宽分别为 $0.054, 0.059, 0.058, 0.059$; T-0.25、T-0.5、T-0.75、T-1.0 试样的特征峰(200)的半峰全宽分别为 $0.081, 0.078, 0.084, 0.077$ 。相比于固相烧结法制备的试样, 两步烧结法制备的试样拥有更大的特征峰半峰全宽, 对应更小的晶粒尺寸, 这与扫描电子显微镜测试结果一致。使用阿基米德排水法测量两组陶瓷的体密度, 并根据各试样的理论密度计算了致密度, 如表 1 所示。两步烧结法制备的陶瓷试样致密度均超过 98%, 这意味着气孔率很低, 对介电性能与击穿强度的改善有一定作用。

表 1 BST 试样的实验数据

Table 1 Experimental data of BST samples

试样名称	晶胞体积/ $\text{\AA}^3$	晶粒尺寸/ μm	半峰全宽	致密度/%
C-0.25	64.790 43	4.96	0.891	96.09
C-0.5	64.254 74	3.74	0.877	96.97
C-0.75	64.081 63	3.36	0.823	97.68
C-1.0	63.358 95	2.56	0.824	96.41
T-0.25	64.543 93	2.69	0.797	98.03
T-0.5	64.437 79	2.35	0.819	98.49
T-0.75	64.028 8	1.57	0.784	98.86
T-1.0	63.750 72	1.44	0.760	98.26

图 4 为 La/Mn 复合掺杂 BST 陶瓷的扫描电子显微镜(SEM)图,全部试样均呈现出清晰的晶界和致密的微观结构,且无明显的气孔。统计出的粒径分布图如图 5 所示,由粒径分布图计算出陶瓷试样的晶粒尺寸和半峰全宽,如表 1 所示。可以看出,两种工艺制备陶瓷试样的晶粒尺寸变化趋势相同,均随着 La、Mn 含量的增加,晶粒尺寸逐渐减小,这表明适量的 La、Mn 抑制了晶粒的异常生长。相比于固相烧结法制备的试样,两步烧结法制备的试样表现出更小的晶粒尺寸和半峰全宽,这是由于两步烧结法通过调节烧结参数,在抑制晶界迁移的同时保持晶界扩散,从而获取更小且致密的晶粒^[16-17]。



(g) T-0.75

(h) T-1.0

图 4 两种方法制备 BST 陶瓷的 SEM 图

Fig. 4 SEM micrographs of BST ceramics prepared by two methods

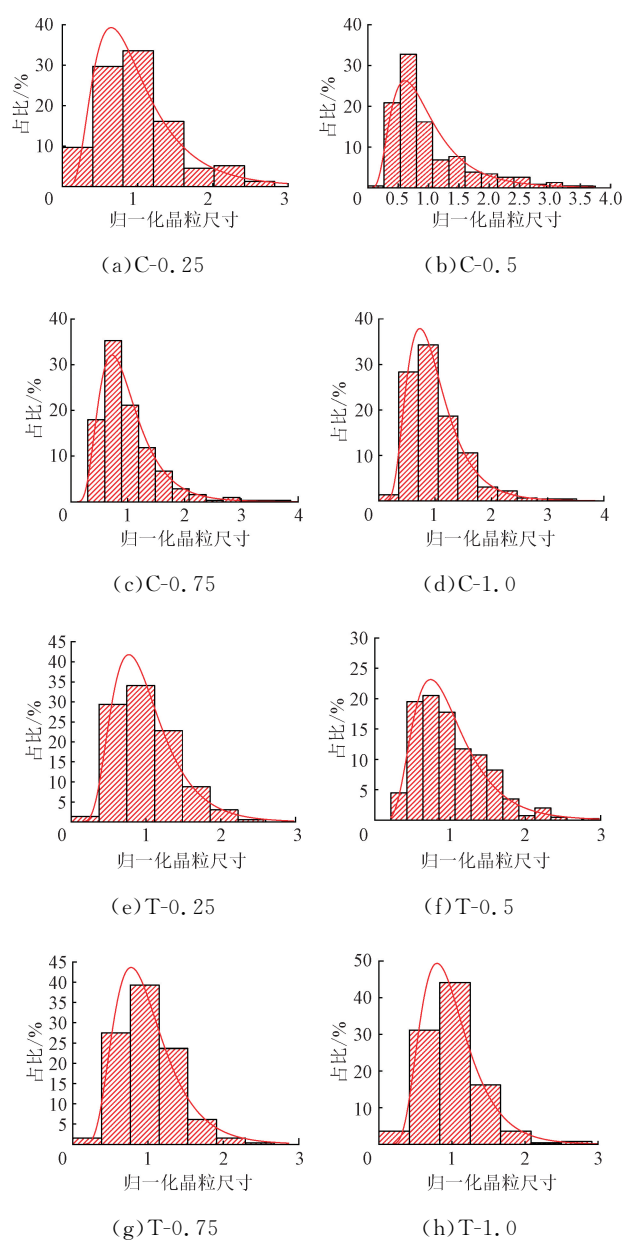


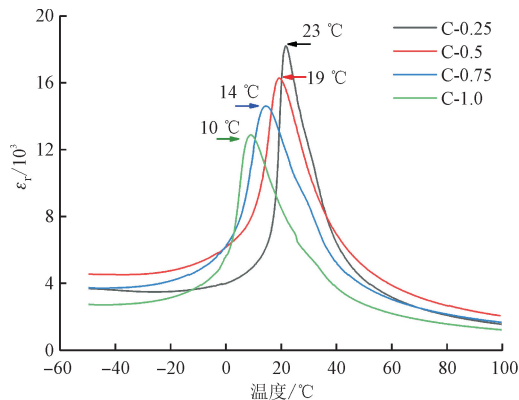
图 5 两种方法制备 BST 陶瓷的粒径分布图

Fig. 5 Grain size distributions of BST ceramics prepared by two methods

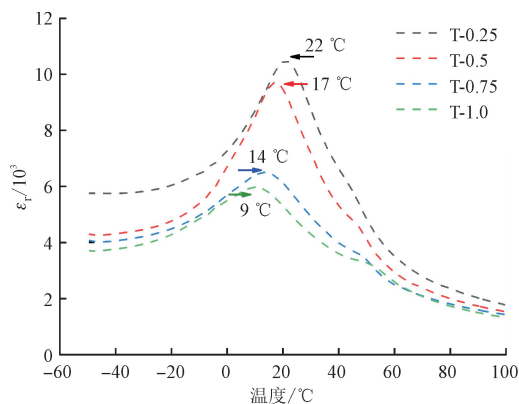
La/Mn 复合掺杂 BST 陶瓷试样在 10 kHz 下介电常数随温度的变化如图 6 所示, 图中 ϵ_r 为相对介电常数, $\epsilon_{\max}$ 为介电峰值, T_C 为居里温度, 所有试样的 T_C 都低于 25 °C, 与 XRD 结果一致, 所有试样在室温下均为立方相。对于相同制备工艺的试样, 随着掺杂元素 La、Mn 浓度的增大, T_C 、 $\epsilon_{\max}$ 均减小。这是因为 La、Mn 的引入和为电荷补偿所产生的空位破坏了与铁电性密切相关的 Ti-O-Ti 结构, 从而导致 T_C 、 $\epsilon_{\max}$ 的减小。相比于固相烧结法制备的试样, 采用两步烧结法制备的试样的介电峰更宽化, 并且 T_C 、 $\epsilon_{\max}$ 更小。这是因为, 两步烧结法制备的试样更小的晶粒尺寸意味着更小的电畴尺寸, 畴壁与晶界层含量的增多有利于铁电畴的无序化, 导致弥散相变程度加深, 表现出更宽化的介电峰。更小晶粒尺寸有利于内应力的增加, 导致 T_C 略微减小。内应力模型中, T_C 与晶粒尺寸的经验关系如下

$$T_C = T_{C,\infty} - \frac{C}{D - D_s} \quad (2)$$

式中: D 为晶粒尺寸, μm ; $T_{C,\infty}$ 为无限大晶粒尺寸陶瓷的居里温度, °C; C 、 D_s 为常数。



(a) 固相烧结法



(b) 两步烧结法

图 6 两种方法制备 BST 陶瓷的相对介电常数-温度曲线

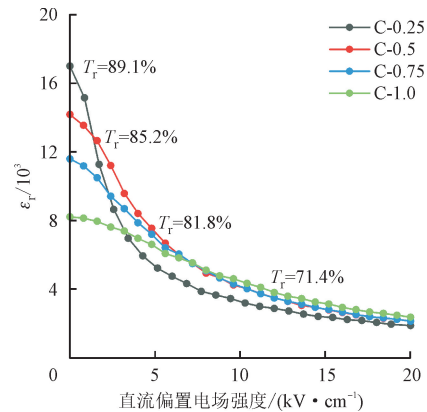
Fig. 6 Temperature dependence of dielectric constant for BST ceramics prepared by two methods

可知 T_C 与晶粒尺寸呈负相关性^[26]。更小的晶粒尺寸意味着更多的高度无序且低介电常数的晶界层, 高介电常数的晶粒占比降低, 从而导致 $\epsilon_{\max}$ 大幅减小。

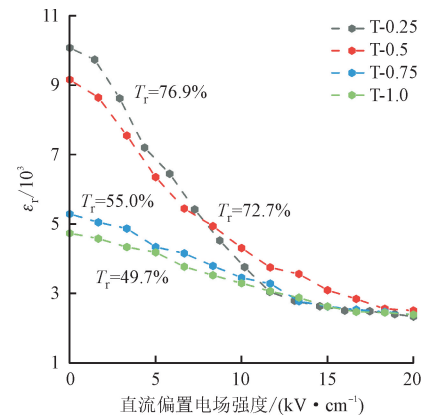
La/Mn 复合掺杂 BST 陶瓷试样在室温下介电常数随外加直流电场的变化如图 7 所示。观察到每个试样在施加直流电场时均呈现出非线性降低的介电常数, 通常使用介电可调度来表征介电常数的非线性, 计算公式^[4-5]为

$$T_r = \frac{\epsilon_{r,0} - \epsilon_{r,E}}{\epsilon_{r,0}} \times 100\% \quad (3)$$

式中: $\epsilon_{r,0}$ 、 $\epsilon_{r,E}$ 分别为无电场和特定直流电场下的相对介电常数; T_r 为介电可调度, %。



(a) 固相烧结法



(b) 两步烧结法

图 7 通过两种方法制备 BST 陶瓷的相对介电常数与直流偏置电场曲线

Fig. 7 Field dependence of dielectric constant for BST ceramics prepared by two methods

随着 La、Mn 含量增加, 介电可调度显著下降。这是因为, 随着 La、Mn 浓度的增加, BST 陶瓷的 T_C 逐渐减小并偏离室温, 从而导致介电可调度的降低。相比于固相烧结法制备的试样, 采用两步烧结法制备的试样具有较低的介电可调度, 这主要是因为, 更小的晶粒意味着更低的介电常数和更多的晶

界层,作为非铁电材料的晶界层会稀释材料体系的铁电性,导致 Ti^{4+} 之间的非谐性相互作用减弱,由此介电可调度中的本征极化贡献减少,从而降低介电可调度。通过两步烧结法制备的试样中,T-0.25、T-0.5 试样的介电可调度超过 70%,满足介电调谐材料的需求。

La/Mn 复合掺杂 BST 陶瓷试样的归一化介电可调度随温度的变化如图 8 所示。由图 8 可知,相比于固相烧结法制备的试样,采用两步烧结法制备的试样相对介电可调度随温度变化幅度更小,即温度稳定性更好。温度稳定性可以通过相对标准偏差来定量分析,计算公式^[27]为

$$R = \frac{\sqrt{\sum_{i=1}^N |x_i - \bar{x}| / (n-1)}}{\bar{x}} \times 100\% \quad (4)$$

式中: R 为相对标准偏差,%; x_i 为某一温度点的归一化介电可调度; $\bar{x}$ 为实测所有温度点归一化介电可调度的平均值。

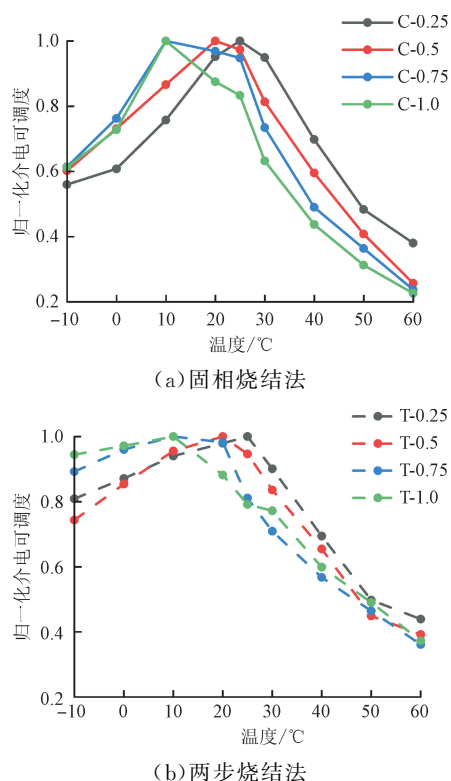


图 8 通过两种方法制备 BST 陶瓷的归一化介电可调度-温度曲线

Fig. 8 Temperature dependence of normalized dielectric tunability for BST ceramics prepared by two methods

计算结果表明,C-0.25、C-0.5、C-0.75、C-1.0 试样的 R 分别为 0.313、0.363、0.404、0.417;

T-0.25、T-0.5、T-0.75、T-1.0 试样的 R 分别为 0.260、0.290、0.317、0.295。相比固相烧结法制备的试样,采用两步烧结法制备试样的 R 更小,分别降低了 16.9%、20.1%、21.5%、29.3%,这得益于晶粒尺寸降低引起的弥散相变程度加深。通过两步烧结法制备的高温稳定性 BST 陶瓷意味着其作为电子调谐器件可用在环境温度多变的应用场景。室温下 La/Mn 复合掺杂 BST 陶瓷试样介电损耗随频率从 10^0 至 10^5 Hz 的变化如图 9 所示。

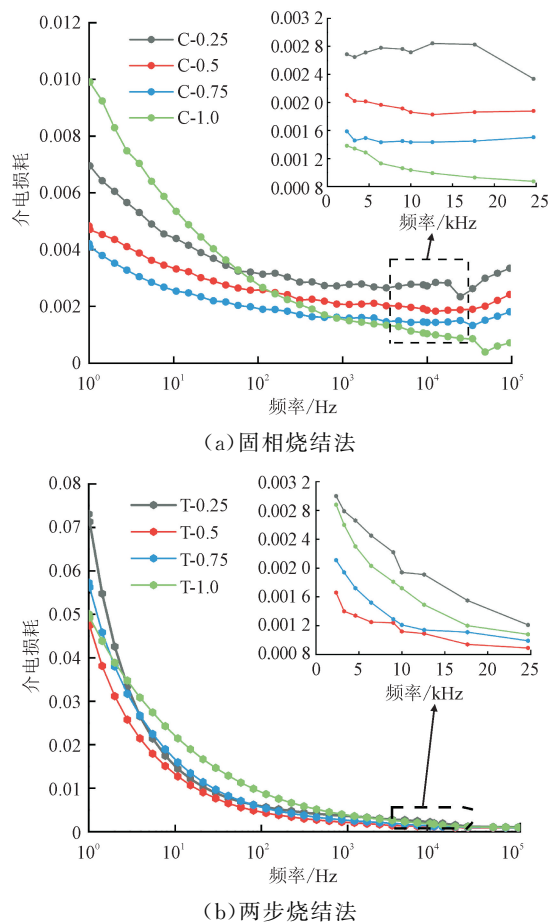
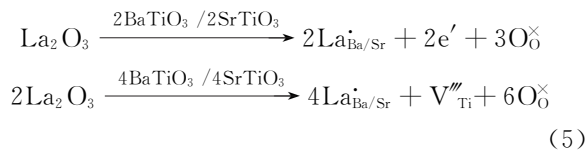


图 9 通过两种方法制备 BST 陶瓷的介电损耗-频率曲线
Fig. 9 Frequency dependence of dielectric loss for BST ceramics prepared by two methods

C-0.25、C-0.5、C-0.75、C-1.0 试样在 10^4 Hz 处的介电损耗分别为 0.0027、0.0018、0.0014、0.0011; T-0.25、T-0.5、T-0.75、T-1.0 试样在 10^4 Hz 处的介电损耗分别为 0.0019、0.0011、0.0012、0.0017。所有试样在 10^4 Hz 处均呈现远低于 0.01 的介电损耗,符合介电调谐材料的需求。此外,采用固相烧结法制备的试样介电损耗随 La、Mn 含量上升而减小,而两步烧结法所制备的试样介电损耗则随 La、Mn 含量上升而先减小后增大。对于介电损耗减小,主

要因为 Mn^{3+} 取代 Ti^{4+} 后, 可以作为电子受主吸收体系中的传导电子, 从而抑制了 Ti^{4+} 被还原为 Ti^{3+} 的过程, 导致介电损耗减小。同时氧空位主要稳定在 Mn 附近的氧位点上, 伴随氧空位形成所产生的电子会被困在 Mn^{3+} 的 3d 轨道上, 使 Mn^{3+} 还原为 Mn^{2+} , 该过程进一步消耗传导电子, 导致介电损耗进一步减小。对于两步烧结法制备的试样, 劣化的介电损耗可能因为烧结条件与掺杂元素含量的改变导致 La 元素的电荷补偿机制发生变化。 La^{3+} 取代 Ba^{2+} 或 Sr^{2+} 时, 为保证体系电荷平衡, 存在电子补偿与形成阳离子补偿两种补偿机制, 即



主导的补偿机制受化学成分、烧结条件、制备工艺等多种因素影响。相较于固相烧结法, 两步烧结法烧结条件改变可导致电子补偿的方式占优和体系中的传导电子增多, 促进了 Ti^{4+} 被还原为 Ti^{3+} 的过程, 从而提升介电损耗。通过两步烧结法制备的 T-0.25、T-0.5、T-0.75 试样具有更低的介电损耗, 这可能因为更均匀的晶粒尺寸导致缺陷减少; T-0.5 的优值因子最高达 661, 相比 T-0.5 提升约 40%。

由于电子调谐器件通常在高电场下工作, 因此试样需要具有高击穿性能。通常采用双参数威布尔分布对 BDS 进行统计分析, 累积击穿概率计算式^[28]为

$$P(E) = 1 - \exp\left[-\left(\frac{E}{\alpha}\right)^{\beta}\right] \quad (6)$$

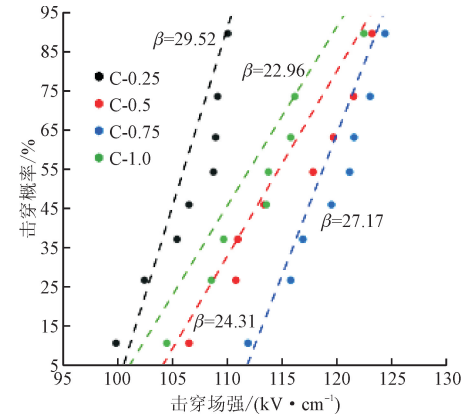
式中: E 为测量的直流击穿场强, kV/cm ; $P(E)$ 为累积击穿概率, %; α 为 $P(E) = 63.2\%$ 时直流特征击穿场强的比例参数, kV/cm ; β 为评估测量数据的形状参数。

La/Mn 复合掺杂 BST 陶瓷试样的击穿场强威布尔分布如图 10 所示。图中 C-0.25、C-0.5、C-0.75、C-1.0 试样的 α 分别为 107.85、118.06、121.10、115.49; T-0.25、T-0.5、T-0.75、T-1.0 试样的 α 分别为 130.15、140.19、159.48、148.13。相比于固相烧结法制备的试样, 两步烧结法制备的试样具有更高的特征击穿场强, 分别提升了 20.7%、18.7%、31.7%、28.3%。两步烧结法制备的试样具有超过 98% 的致密度, 这意味着更少的孔隙和更致密的微观结构, 从而提高击穿性能; 击穿场强和晶粒尺寸呈负相关关系。击穿场强与晶粒尺寸的关系

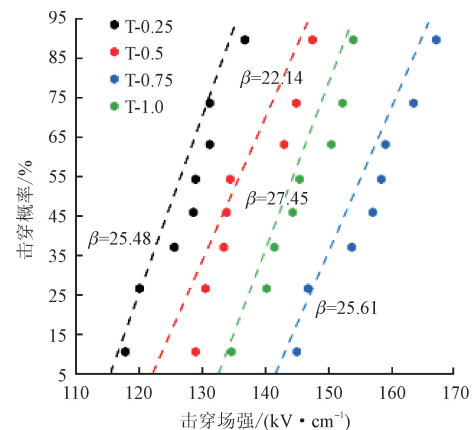
系^[21]如下

$$E_b \propto L^{-0.5} \quad (7)$$

式中: E_b 为直流击穿强度, kV/cm 。两步烧结法通过减小晶粒尺寸显著提升击穿场强, 高击穿性能的 BST 陶瓷作为电子调谐器件具有更高的可靠性。



(a) 固相烧结法



(b) 两步烧结法

图 10 通过两种方法制备 BST 陶瓷的击穿场强威布尔分布曲线

Fig. 10 Weibull plots of breakdown strength for BST ceramics prepared by two methods

3 结 论

本文通过固相烧结法和两步烧结法制备了 BST 陶瓷, 研究了不同制备方法对 BST 陶瓷微观结构与介电性能的影响, 主要结论如下。

(1) 两步烧结法对 BST 陶瓷的微观结构有重要影响。通过两步烧结法制备的 BST 陶瓷拥有更细密的微观结构、更均匀的粒径分布和更高的致密度。

(2) 在两步烧结法制备的试样中观察到更宽化的介电峰、更低的介电可调度相对标准偏差、更低的介电损耗、更高的优值因子和击穿场强。最佳的介电调谐性能与击穿性能出现在 T-0.5 试样中, 具有

72.7%的高介电可调和 0.001 1 的低介电损耗,超过传统的含铅材料,优值因子为 661,相比 C-0.5 试样提升了近 40%,介电可调度的相对标准偏差降低了约 20%。

(3)两步烧结法制备的试样具有更小的晶粒尺寸和更高的致密度,击穿场强提升了 18.7%,所有两步烧结法制备的试样击穿场强均超过 130 kV/cm,这使得电子调谐器件可以在更强的外加电场下可靠运行。

参考文献:

- [1] LIU Wenfeng, ZHAO Yi, JIN Yihang, et al. Enhanced dielectric tunability and reduced dielectric loss in the La/Fe co-doped $\text{Ba}_{0.65}\text{Sr}_{0.35}\text{TiO}_3$ ceramics [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2022, 901: 163642.
- [2] 赵毅, 刘文凤, 靳一航, 等. La、Cr 掺杂对钛酸锶钡陶瓷调谐性能的影响 [J]. *西安交通大学学报*, 2023, 57(11): 151-159.
ZHAO Yi, LIU Wenfeng, JIN Yihang, et al. Effect of La and Cr doping on tunable properties of barium strontium titanate ceramics [J]. *Journal of Xi'an Jiaotong University*, 2023, 57(11): 151-159.
- [3] 沈德坤, 杨淄涵, 郭沛源, 等. 面向可调谐微波应用的 $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ 铁电薄膜材料与器件研究进展 [J]. *硅酸盐学报*, 2024, 52(1): 229-239.
SHEN Dekun, YANG Zihan, GUO Peiyuan, et al. Research progress on $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ ferroelectric thin film materials and devices for tunable microwave applications [J]. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 2024, 52(1): 229-239.
- [4] ZHAO Yi, LIU Wenfeng, RAN Dongsheng, et al. Lead-free $(\text{Ba}, \text{Sr})\text{TiO}_3$ -based ceramics with superior tunable properties by the semi-solution method [J]. *Journal of Advanced Ceramics*, 2024, 13(6): 746-756.
- [5] LIU Wenfeng, KONG Fanyi, LIANG Yan, et al. Strategy to achieve both enhanced dielectric tunability and reduced dielectric loss in the barium zirconium titanate ceramics [J]. *Ceramics International*, 2024, 50(18): 31759-31766.
- [6] JIAO Tejing, YOU Caiyin, TIAN Na, et al. High tunability and low loss via establishing an internal electric field in $\text{LiFe}_5\text{O}_8/\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3$ composite films using chemical solution deposition method [J]. *Applied Surface Science*, 2022, 590: 153112.
- [7] 马建立, 蒋新立, 刘光辉, 等. $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ - Mg_2TiO_4 复合陶瓷的相结构与介电性能 [J]. *兵器材料科学与工程*, 2017, 40(6): 1-4.
MA Jianli, JIANG Xinli, LIU Guanghui, et al. Phase structure and dielectric properties of $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ - Mg_2TiO_4 composite ceramics [J]. *Ordnance Material Science and Engineering*, 2017, 40(6): 1-4.
- [8] BIAN Weibai, JIA Jiqiang, ZHANG Ruixuan. Dielectric properties of $\text{SrTiO}_3/\text{LaNiO}_3$ composite structure prepared by "sol-gel" method [J]. *Ceramics International*, 2023, 49(5): 7979-7986.
- [9] LIU Wenfeng, KONG Fanyi, ZHAO Yi, et al. Enhanced dielectric tunability and reduced dielectric loss tangent in the Mn-doped $\text{BaTi}_{0.8}\text{Zr}_{0.2}\text{O}_3$ ceramics [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2023, 935: 167960.
- [10] 秦杨晓, 李卓, 梁文学, 等. 钛酸锶钡铁电陶瓷介电调谐性能研究进展 [J]. *压电与声光*, 2018, 40(1): 95-100.
QIN Yangxiao, LI Zhuo, LIANG Wenxue, et al. Research progress in dielectric tuning properties of barium strontium titanate ferroelectric ceramics [J]. *Piezoelectrics & Acoustooptics*, 2018, 40(1): 95-100.
- [11] GAO Libin, GUAN Zhipu, HUANG Shixian, et al. Enhanced dielectric properties of barium strontium titanate thin films by doping modification [J]. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2019, 30(14): 12821-12839.
- [12] YAN Dongxian, FU Zhipeng, LIU Jun, et al. Y_2O_3 -doped BST flexoelectric ceramic energy harvester [J]. *Ceramics International*, 2024, 50(16): 27671-27678.
- [13] ANDRYUSHIN K P, NAGAENKO A V, KHASBULATOV S V, et al. Microstructure features of the BST/(Mg, Ln)-ceramic [J]. *Journal of Advanced Dielectrics*, 2022, 12(2): 2160005.
- [14] 张未芳, 廖家轩, 黄家奇, 等. K 和 Mg 高浓度交替掺杂 BST 薄膜介电性能研究 [J]. *稀有金属材料与工程*, 2015, 44(S1): 24-27.
ZHANG Weifang, LIAO Jiaxuan, HUANG Jiaqi, et al. Dielectric properties of K and Mg alternately doped BST films with high doped concentration [J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2015, 44(S1): 24-27.
- [15] XIAO Li, CHOY K L, HARRISON I. Co-doped BST thin films for tunable microwave applications [J]. *Surface and Coatings Technology*, 2011, 205(8/9): 2989-2993.
- [16] 张红芳, 姚熹, 张良莹. 细晶 $\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3$ (BST) 陶瓷材料的制备与介电性能 [J]. *材料导报*, 2005, 19(12): 110-112.
ZHANG Hongfang, YAO Xi, ZHANG Liangying. The preparation of fine-grained $\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3$ (BST)

- ceramics and their permittivity properties [J]. *Materials Review*, 2005, 19(12): 110-112.
- [17] 张红芳, 姚熹, 张良莹. 低温烧结制备 $\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3$ 陶瓷及厚膜 [J]. *硅酸盐学报*, 2005, 33(11): 1362-1365.
- ZHANG Hongfang, YAO Xi, ZHANG Liangying. Barium strontium titanate ceramics and thick-film preparation by low-temperature sintering [J]. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 2005, 33(11): 1362-1365.
- [18] 黄咏安, 路标, 邹艺轩, 等. 晶粒尺寸对细晶钛酸钡陶瓷介电、压电和铁电性能的影响 [J]. *无机材料学报*, 2018, 33(7): 767-772.
- HUANG Yongan, LU Biao, ZOU Yixuan, et al. Grain size effect on dielectric, piezoelectric and ferroelectric property of BaTiO_3 ceramics with fine grains [J]. *Journal of Inorganic Materials*, 2018, 33(7): 767-772.
- [19] LI Wanji, FANG Bijun, LU Xiaolong, et al. $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})(\text{Zr}_{0.97}\text{W}_{0.01}\text{Fe}_{0.02})\text{O}_3$ doping effects on KNN-based lead-free ceramics prepared via two-step sintering technique [J]. *International Journal of Applied Ceramic Technology*, 2024, 21(1): 515-524.
- [20] 黄勇, 路学成, 许爱芬, 等. 加热工艺对纳米 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 团聚粉末烧结特性的影响 [J]. *粉末冶金技术*, 2007, 25(5): 373-377.
- HUANG Yong, LU Xuecheng, XU Aifen, et al. Effects of heating process on sintering characteristic of agglomerated $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ nanocrystalline powder [J]. *Powder Metallurgy Technology*, 2007, 25(5): 373-377.
- [21] LIU Wenfeng, ZHAO Yi, JIN Yihang, et al. Enhanced dielectric tunability and reduced dielectric loss in various donor-acceptor co-doped $\text{Ba}_{0.675}\text{Sr}_{0.325}\text{TiO}_3$ ceramics [J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2022, 291: 126702.
- [22] SONG Lirong, CHEN Ying, WANG Genshui, et al. Dielectric properties of La/Mn codoped $\text{Ba}_{0.63}\text{Sr}_{0.37}\text{TiO}_3$ thin films prepared by RF magnetron sputtering [J]. *Ceramics International*, 2014, 40(8, Part A): 12573-12577.
- [23] 刘军伟, 刘巧丽, 路大勇, 等. Nd/Mn 共掺杂 BaTiO_3 陶瓷的结构相变研究 [J]. *吉林化工学院学报*, 2015, 32(6): 65-68.
- LIU Junwei, LIU Qiaoli, LU Dayong, et al. Study on structural transformation of Nd/Mn co-doped BaTiO_3 ceramics [J]. *Journal of Jilin Institute of Chemical Technology*, 2015, 32(6): 65-68.
- [24] DHRUV S D, KOLTE J, SOLANKI P, et al. Synthesis, microstructural and optical characterizations of sol-gel grown gadolinium doped cerium oxide ceramics [J]. *RSC Advances*, 2024, 14(22): 15455-15467.
- [25] HUSSEIN S S, AL-SHAKARCHI E K. Sol gel auto combustion method to prepare nanostructures LiZnCu ferrite [J]. *Ceramics International*, 2024, 50(10): 17913-17923.
- [26] ZHANG L, ZHONG L, WANG C L, et al. Dielectric properties of $\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{TiO}_3$ ceramics with different grain size [J]. *Physica Status Solidi: A*, 1998, 168(2): 543-548.
- [27] ZHENG Ting, YU Yungang, LEI Haobin, et al. Compositionally graded KNN-based multilayer composite with excellent piezoelectric temperature stability [J]. *Advanced Materials*, 2022, 34(8): 2109175.
- [28] DENG Bin, JIANG Danyu. Determination of the Weibull parameters from the mean value and the coefficient of variation of the measured strength for brittle ceramics [J]. *Journal of Advanced Ceramics*, 2017, 6(2): 149-156.

(编辑 赵炜)