第 49 卷第 1 期 硅 酸 盐 学 报 Vol. 49，No. 1
2021 年 1 月 JOURNAL OF THE CHINESE CERAMIC SOCIETY January，2021
http://www.gxyb.cbpt.cnki.net **DOI**：10.14062/j.issn.0454-5648.20190823

结构优化的异质 $Ca(Mg_{1/3}Ta_{2/3})O_3/CaTiO_3$ 薄膜介电性能

李润润[1]，李月明[1]，闫朝一[1]，包亦望[2]，孙华君[3]，胡灏淼[4]，李宁益[4]

(1. 景德镇陶瓷大学材料科学与工程学院，江西 景德镇 333001；2. 中国建筑材料科学研究总院，绿色建筑材料国家重点实验室，北京 100024；3. 武汉理工大学材料材料科学与工程学院，复合新技术国家重点实验室，武汉 430070；4. 拓洲建设股份有限公司，江西 赣州 341000)

摘 要：采用 Pechini 方法，在 Pt/Ti/SiO_2/Si(100)基板上沉积了均质 $Ca(Mg_{1/3}Ta_{2/3})O_3$ (CMT), $CaTiO_3$ (CT)和堆叠次序不同以及摩尔比不同的异质 $Ca(Mg_{1/3}Ta_{2/3})O_3/CaTiO_3$ (CMT/CT)薄膜。结果表明：以 CT 为底层的异质 CMT/CT 薄膜可以形成单一的钙钛矿结构，以 CMT 为底层的异质薄膜则有杂相产生。对于以 CT 为底层的不同摩尔比的异质 CMT/CT 薄膜，随着 CMT 含量的增加，异质薄膜中 CT 的衍射峰逐渐减小至消失，而 CMT 的结晶度变得更强，这说明以 CT 为缓冲层将有助于上层的 CMT 形成钙钛矿相。介电性能研究表明：异质 CMT/CT 薄膜的介电常数高度依赖于 CMT 的含量，而介电损耗不但与 CMT 含量有关，还与异质薄膜中界面数有关。当 *n*(CMT):*n*(CT)=1:1 (摩尔比)时，异质的 CMT/CT 薄膜的介电常数和损耗分别为 56 和 0.038。

关键词：薄膜；异质界面；微观结构；介电性能
中图分类号：TQ174 **文献标志码**：A **文章编号**：0454–5648(2021)01–0174–06
网络出版时间：2020–12–17

Dielectric Properties of Structurally Optimized Heterogenous $Ca(Mg_{1/3}Ta_{2/3})O_3/CaTiO_3$ Thin Films

LI Runrun[1], *LI Yueming*[1], *YAN Chaoyi*[1], *BAO Yiwang*[2], *SUN Huajun*[3], *HU Haoyao*[4], *LI Ningyi*[4]

(1. School of Material Science and Engineering, Jingdezhen Ceramic Institute, Jingdezhen 333001, Jiangxi, China; 2. National Key Laboratory of Green Building Materials, China Building Materials Academy, Beijing 100024, China; 3. State Key Laboratory of Advanced Technology for Materials Synthesis and Processing, School of Materials Science and Engineering, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China; 4. Tuozhou Construction Company Limited, Ganzhou 341000, Jiangxi, China)

Abstract: The homogeneous $Ca(Mg_{1/3}Ta_{2/3})O_3$ (CMT), $CaTiO_3$ (CT) dielectric thin films and heterogeneous CMT/CT films with different stacking sequences and different mole ratios of CMT and CT were deposited on Pt/Ti/SiO_2/Si(100) substrates by a Pechini method, respectively. The results show that the hetero-layered CMT/CT films with CT film as the first layer have single perovskite phase. However, a secondary phase diffraction peaks appear in the hetero-layered CMT/CT films with CMT film as the first layer. Meanwhile, the CT peak gradually weakens and finally disappears with increasing CMT mole ratio in the hetero-layered CMT/CT films with CT film as the first layer, indicating CT favored the CMT forming perovskite phase. The dielectric property characterizations show that the dielectric constant is highly dependent upon the mole ratio of CMT in hetero-layered CMT/CT films. However, the dielectric loss is not only dependent on the mole ratio of CMT, but also the interface number of CMT/CT thin films. The optimized dielectric constant and loss were found to be 56 and 0.038 under the mole ratio of 1:1 for CMT to CT, respectively.

Keywords: thin films; heterogeneous interface; microstructure; dielectric properties

收稿日期：2019–12–19。 修订日期：2020–06–21。
基金项目：国家自然科学基金(51472227)；江西省教育厅科技项目(GJJ170800)；景德镇科技局项目(2017GYZD019-014)；江西省科技厅计划项目(20192BBHL80007)；绿色建筑材料国家重点实验室开放基金，景德镇陶瓷大学博士科研启动基金。
第一作者：李润润(1984—)，男，博士，讲师。

Received date: 2019–12–19. **Revised date:** 2020–06–21.
First author: LI Runrun (1984–), male, Ph.D., Lecturer.
E-mail: rrlidr@163.com

随着微波通讯技术的快速发展，微波介电陶瓷材料已经被广泛的应用于通讯系统，例如移动电话、过滤器、传感器、可调谐振器以及全球定位系统和广播卫星[1–5]。然而伴随着通讯技术的不断进步，块体的陶瓷材料已经不能满足器件小型化、集成化和轻质化的需求。因此，在近年，许多研究已经集中在薄膜材料的制备和性能研究上。钙钛矿结构的介电材料由于其具有较高的品质因子 Q_f，近零的谐振频率温度系数 τ_f 因而得到广泛关注。例如均质的 $PbTiO_3$[6]，$0.7CaTiO_3$-$0.3NdAlO_3$[7] 和 $Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O_3$[8] 陶瓷材料都已经被薄膜化。特别地，由不同组分堆叠而成的具有比单一组分材料更加优异的性能的多层异质结构薄膜也被广泛研究。例如异质的 $Bi_{1.5}Zn_{1.0}Nb_{1.5}O_7/Ba_{0.6}Sr_{0.4}TiO_3$[9] 、 PZT/ZrO_2[10] 和 $MgTiO_3/CaTiO_3$[11]薄膜材料也已经被研究。

异质结构的多层薄膜为设计新的材料提供了一个机会。$CaTiO_3$ (CT)与 $Ca(Mg_{1/3}Ta_{2/3})O_3$ (CMT)介电材料在典型介电特性上具有互补性，例如 CT 具有较大的介电常数 170(CMT 为 21)，更低的品质因子 25 200 GHz(CMT 为 78 000 GHz)。另外 CT 与 CMT 也具有相反的谐振频率温度系数(CT/CMT 分别为 0.800×10^{-3}/℃与-0.061×10^{-3}/℃)[12–14]。因此，若能将 CMT 与 CT 薄膜复合叠层，将有可能获得性能更加优异的复合薄膜材料。

本工作采用 Pechini 法制备异质叠层的 CMT/CT 薄膜，研究 CMT 和 CT 薄膜的堆叠次序对异质 CMT/CT 薄膜结构的影响。其次，研究不同摩尔比 n(CMT)/n(CT)对异质 CMT/CT 薄膜的结构和介电性能的影响。

1　实验

1.1　原料

采用高纯的碱式碳酸镁 $4MgCO_3{\cdot}Mg(OH)_2{\cdot}5H_2O$ (99.0%，质量分数，下同)，碳酸钙 $CaCO_3$ (99.0%)，五氧化二钽 Ta_2O_5 (99.5%)及 $Ti(OC_4H_9)_4$ (98.0%)为原料，以柠檬酸(99.5%)和氨水作为化学反应试剂。

1.2　前驱体溶液和薄膜的制备

首先制备出各种柠檬酸金属溶液，其次按照 CMT 和 CT 的化学计量比将各种柠檬酸金属溶液混合，最后浓缩定容分别制得 0.1 mol/L 的 CT 和 CMT 的前驱体溶液。将所制得的前驱体溶液依次旋涂在 Pt(111)/Ti/SiO_2/Si(100)基板上，每次涂敷后在 120 ℃烘干 2 min，随后在 700 ℃热处理 3 min，重复以上步骤 12 次，最后于 700 ℃退火 30 min 获得所需的薄膜。具体细节见文献[15–16]。

1.3　表征

采用 X 射线衍射仪(XRD，荷兰 PANalytial X'Pert Pro)测试薄膜的晶体结构。采用原子力显微镜(AFM，日本精工电子纳米科技公司 SPI4000 型扫描探针工作站)表征薄膜表面形貌。采用场发射扫描电子显微镜(FE-SEM，日本电子 JEOL 公司 6700F 型)表征薄膜样品的断面形貌及测试厚度。采用俄歇电子能谱仪(AES，日本 ULVAC-PHI 公司 700 型)定性分析薄膜。采用美国 Agilent 公司 4294A 型精密阻抗分析仪在振幅为 100 mV 的交流信号下测试薄膜样品的介电常数和介电损耗。

2　结果与讨论

2.1　均质 CMT 和 CT 和不同堆叠次序的异质 CMT/CT 薄膜的 XRD 分析

图 1 和图 2 分别为均质 CMT、CT 和具有不同堆叠次序的 CMT/CT 薄膜的结构示意图和 XRD 谱。从图 2 可见，均质的 CMT 和 CT 薄膜拥有钙钛矿结

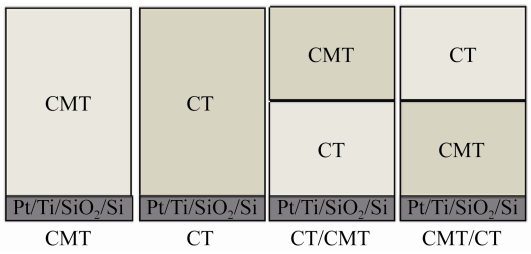


图 1　CMT, CT 和不同堆叠次序的 CMT/CT 薄膜结构示意图

Fig. 1　Schematic structure of $Ca(Mg_{1/3}Ta_{2/3})O_3$ (CMT), $CaTiO_3$ (CT) and CMT/CT films with different stacking sequence

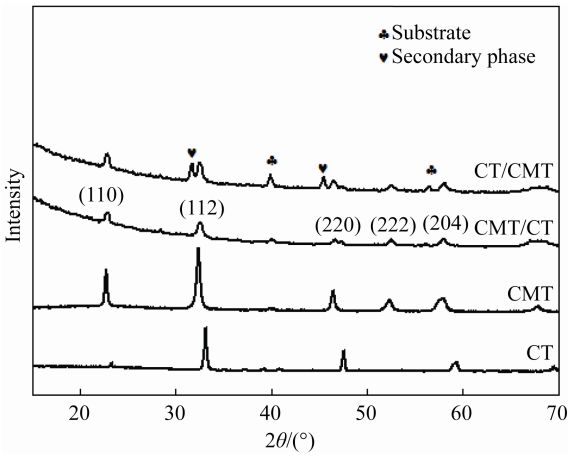


图 2　CMT，CT 和不同堆叠次序的 CMT/CT 薄膜 XRD 谱

Fig. 2　XRD patterns of CMT, CT and CMT/CT thin films with different stacking sequence

构且结晶度良好。在 2θ=32°、22°、47°、54° 和 58° 时，均质的 CMT 和 CT 均分别有相对应的(112)主峰以及其它相对较弱的(110)、(220)、(222)和(204)峰。此外，由于 CMT 和 CT 薄膜之间晶胞参数的不同，2 种均质薄膜的衍射峰的位置略有不同，在高角度为 CT 薄膜，低角度为 CMT 薄膜。此外，以 CT 薄膜作为底层的 CMT/CT 薄膜有典型的单一的正交钙钛矿结构，但是以 CMT 作为底层的 CT/CMT 薄膜却出现了第二相，说明堆叠次序对异质薄膜晶体结构具有较大影响。

在 CMT 薄膜中，*B* 位 Mg^{2+}与 *A* 位的 Ca^{2+}离子有相似的尺寸和电荷。因此，当 CMT 薄膜在基板上生长的时候，Mg^{2+}可以直接进入 *A* 位。而当 CMT 和 CT 薄膜的堆叠次序调转的时候，CT 薄膜在 CMT 和基板之间相当于作为一个缓冲层，有助于 CMT 形成钙钛矿结构，从而使得在异质的 CMT/CT 薄膜中没有第二相产生。

图 3 为不同摩尔比的异质 CMT/CT 叠层薄膜的结构示意图，其中所有薄膜的总厚度保持为 240 nm，通过调节 CMT 和 CT 层的旋涂烘干次数来调节摩尔比。在 CMT/CT 摩尔比为 1:2、1:1、2:1 以及 3:1 时，CMT/CT 层的厚度分别为 20/40、20/20、40/20 nm 以及 60/20 nm。图 4 为以 CT 为底的不同摩尔比的 CMT/CT 叠层薄膜的 XRD 谱。

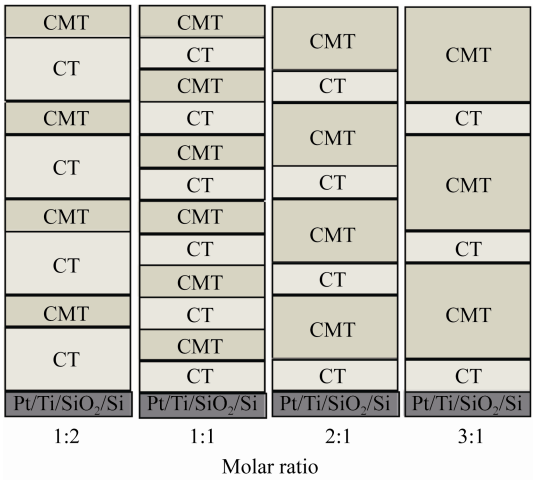


图 3 不同摩尔比的 CMT/CT 薄膜的结构示意图

Fig. 3 Schematic structure of CMT/CT films with different combination ratios

从图 4 可见，对于不同摩尔比的 CMT/CT 异质叠层薄膜，均具有正交钙钛矿结构，无杂相生成，并且 CMT 和 CT 没有形成固溶体，不同摩尔比的 CMT/CT 薄膜都拥有属于它们各自单独的相。在异质结构的 CMT/CT 薄膜中，随着 CMT 比例含量的提高，CMT/CT 薄膜的衍射峰逐渐增强，说明薄膜的结晶度提高，这是由于在 CMT/CT 薄膜中，CT 作为缓冲层，有助于 CMT 的结晶，并且 CMT 是处在最上面一层，因此随着 CMT 含量的增加，使得 CMT 的结晶度提高，从而导致衍射峰增强。此外，当 *n*(CMT):*n*(CT)=1:2 时，CMT 含量较小，在异质薄膜中出现了 CMT 和 CT 各自的(112)衍射峰(2θ=32°)。而随着 CMT 含量的增加至 *n*(CMT):*n*(CT)=1:1 时，CT 的衍射峰逐渐减小。进一步增加 CMT 的含量至 *n*(CMT):*n*(CT)=2:1 和 3:1 时，并没有观察到明显的 CT 衍射峰，CT 的(112)衍射峰在 CMT/CT 异质薄膜中消失，只出现了 CMT 的衍射峰。叠层薄膜间的相界扩散[17]是一个主要原因。当薄膜热处理时，相邻的 CMT 与 CT 表面层之间会产生大量的 Schottky 缺陷，从而导致表面层的原子能量增大，使得双方的原子越过晶格势垒相互渗透进入到对方的位置，进一步使得异质接触面上的空位推进到双方内部去，并且在异质界面处形成了过渡层。随着 CMT 的增加，CMT 占主导，从而使得异质薄膜中只显示出结晶度更高的 CMT 衍射峰。而当 CT 的含量较大时，此时虽然 CMT 结晶度更好，且在 CT 的上层，但是由于 CT 的含量提高导致其相应的结晶度也得到增强，因此能够在异质的 CMT/CT 薄膜中同时显现出 CMT 和 CT 的(112)衍射峰。

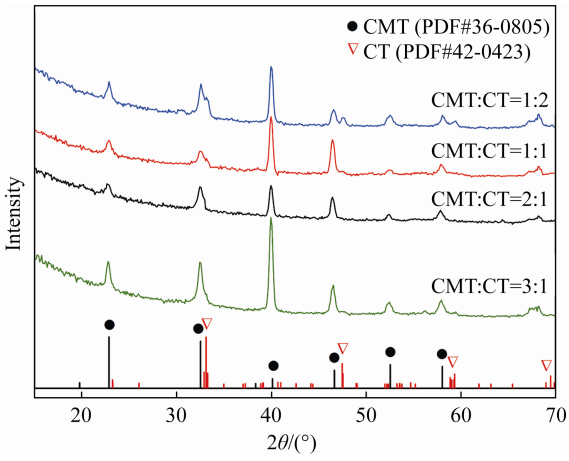


图 4 不同摩尔比例的 CMT/CT 薄膜的 XRD 谱

Fig. 4 XRD patterns of CMT/CT multilayered thin films with different mole ratios

2.2 异质 CMT/CT 薄膜 AES 和 SEM 分析

图 5 为 *n*(CMT):*n*(CT)=1:1 的 CMT/CT 异质薄膜的断面 SEM 照片和选定区域的 AES 深度分布谱。

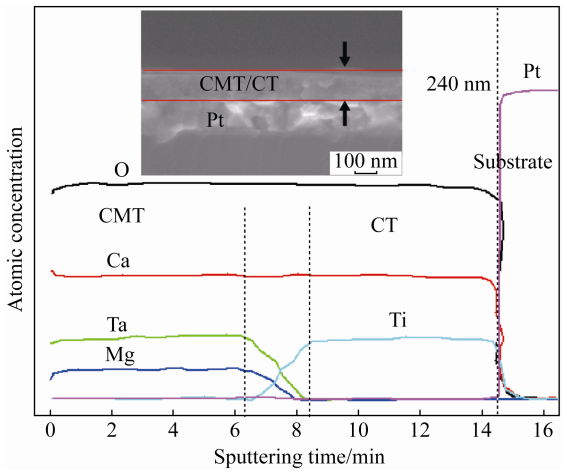


图 5　CMT/CT 多层薄膜的 AES 谱和断面 SEM 照片

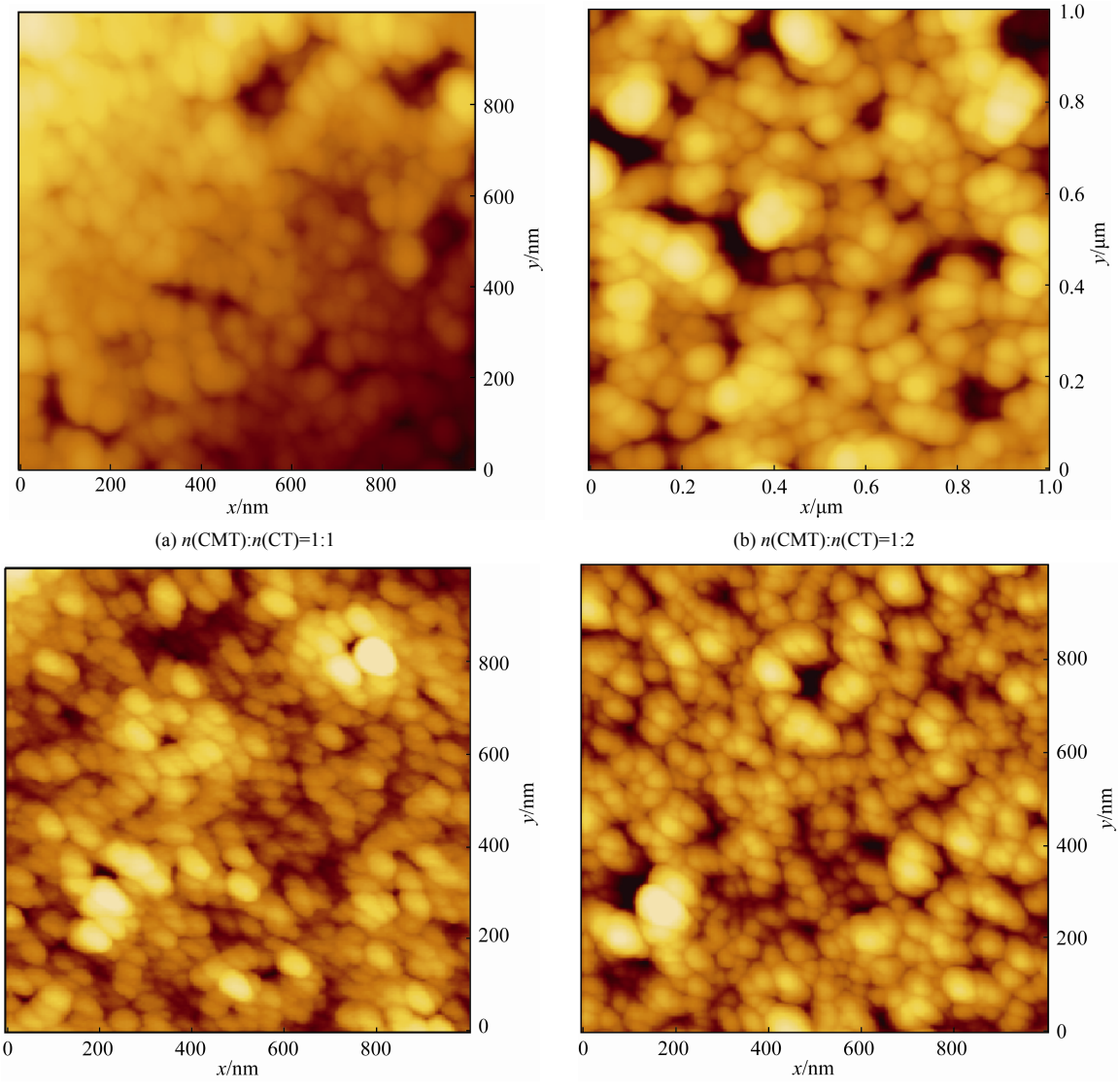
Fig. 5　Auger electron spectroscopy depth profile and cross-sectional SEM image of CMT/CT multilayered thin films

从 AES 谱可见，在 CMT 和 CT 薄膜之间发生了 Mg，Ta 和 Ti 离子的相互扩散。从 CMT/CT 薄膜的断面 SEM 照片可见，薄膜表面致密、结晶良好且厚度约为 240 nm，并且在 CMT 和 CT 之间没有明显的界面。

2.3　异质 CMT/CT 薄膜 AFM 表征

图 6 为不同摩尔比的 CMT/CT 异质薄膜的 AFM 图。从图 6 可见，尽管薄膜中 CMT 与 CT 的摩尔比不一样，但是所有的薄膜都具有致密光滑的结构，晶粒生长良好而且分布均匀，没有缺陷或者裂纹出现。并且随着异质 CMT/CT 薄膜中 CMT 比例的提高，薄膜中的晶粒变得更大，棱角更加分明。

表 1 列出了不同摩尔比的异质 CMT/CT 薄膜的表面粗糙度和介电性能。从表 1 可见，随着 CMT 比例逐渐增大，其表面粗糙度呈现出先减小后增大的趋势。当 n(CMT):n(CT)=3:1 时，薄膜的表面粗糙



(a) n(CMT):n(CT)=1:1　　(b) n(CMT):n(CT)=1:2

(c) n(CMT):n(CT)=2:1　　(d) n(CMT):n(CT)=3:1

图 6　不同摩尔比的 CMT/CT 薄膜的 AFM 照片

Fig. 6　Atomic force microscopy images of CMT/CT multilayered thin films with different mole ratios

表 1 不同摩尔比的异质 CMT/CT 薄膜的表面粗糙度和介电性能

Table 1 Surface roughness and dielectric properties of CMT/CT thin films with different mole ratios

n(CMT):*n*(CT)	*R*/nm	ε_r	tanδ
1:2	2.762	81	0.062
1:1	2.136	56	0.038
2:1	2.695	40	0.050
3:1	2.841	33	0.035

R is surface roughness; ε_r is dielectric constant; tanδ is dielectric loss.

度最大为 2.841 nm，当 *n*(CMT):*n*(CT)=1:1 的时候，薄膜的表面粗糙度最小为 2.136 nm。

造成该现象原因有：1) 在热处理过程中由于有机物的分解，减小了金属离子的吸附位并且增强了金属离子的活性和表面能；2) 由于 CMT 和 CT 薄膜之间存在着相互扩散，在同样的厚度下，对于不同摩尔比的 CMT/CT 薄膜其异质界面数是不同的。当 *n*(CMT):*n*(CT)=1:1 时，CMT/CT 薄膜的异质界面数最多，而当 *n*(CMT):*n*(CT)=3:1 时，CMT/CT 薄膜的异质界面数最少，从而形成了不同数量的过渡层。根据文献[17]表明：表面异质界面数的增加有利于粗糙度的减小。此外，CMT 和 CT 之间由于晶胞参数不同，因此，CMT 和 CT 层之间存在晶格失配，而这能在一定程度上抑制晶格弛豫，减小上一层所积累的粗糙度，并且随着异质界面数的增加能够累积。因此，当 *n*(CMT):*n*(CT)=1:1 时，异质 CMT/CT 薄膜拥有最小的表面粗糙度。

2.4 不同摩尔比的 CMT/CT 薄膜的介电性能

图 7 为不同摩尔比的异质 CMT/CT 薄膜的介电常数随频率的变化。从图 7 可见，所有薄膜的介电常数随着频率的增加而减小，且没有表现出明显的随频率变化的色散现象。这主要是由于异质 CMT/CT 薄膜与顶底电极之间存在空间电荷[17]。异质薄膜的介电性能实测值与其理论计算值几乎是相等的[17]，因此，对于理想 CMT/CT 薄膜，其介电常数 ε_r 可以根据 Lichtenecker-Rother 混合对数法则获得[18]：

$$\lg\varepsilon_r = \varphi_1 \lg\varepsilon_1 + \varphi_2 \lg\varepsilon_2 \quad (1)$$

其中：φ_1 和 φ_2 分别是 CT 和 CMT 的体积分数；ε_1 和 ε_2 分别是 CT 和 CMT 的介电常数。根据式(1)可知，由于 CT 的介电常数 ε_1=120 远大于 CMT 的介电常数 ε_2=21，因此，随着低介电常数的 CMT 比例由 1/3 增大到 3/4 时，异质 CMT/CT 薄膜的介电常数由 81 减小到 33。

图 8 为不同摩尔比的异质 CMT/CT 薄膜的介电损耗随频率的变化。从图 8 可见，所有薄膜的介电损耗也呈现出随着频率的增加而减小。这是由于 CMT/CT 异质叠层薄膜中存在大量的空间电荷，随频率增加，部分电荷极化跟不上外加电场的变化，并且这部分电荷随频率增加将减弱与周围粒子的碰撞损失，有效地降低损耗值。同时伴随着 CMT/CT 薄膜中 CMT 比例的提高，CMT/CT 薄膜介电损耗呈现出先下降再上升再减小的趋势。

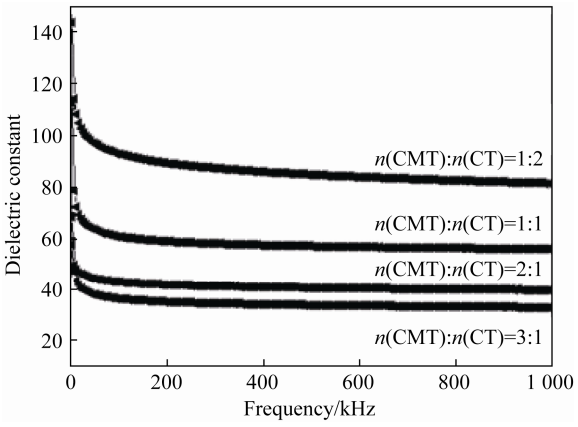


图 7 不同摩尔比的 CMT/CT 薄膜的在 1 kHz~1 MHz 频率的介电常数

Fig. 7 Dielectric constant of hetero-layered CMT/CT films in the frequency range of 1 kHz–1 MHz with different mole ratios

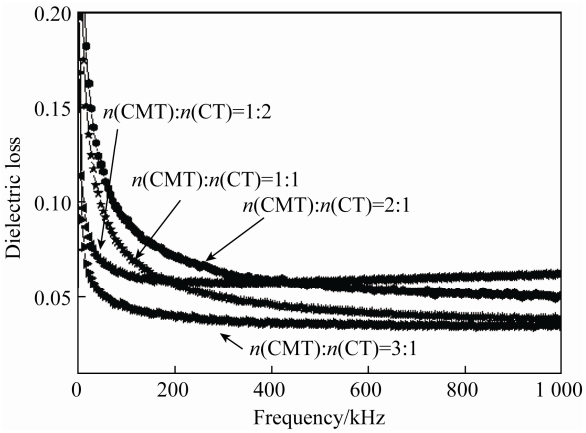


图 8 不同摩尔比的 CMT/CT 薄膜在 1 kHz~1 MHz 频率的介电损耗

Fig. 8 Dielectric loss of hetero-layered CMT/CT films in the frequency range of 1 kHz–1 MHz with different mole ratios

因此，当 *n*(CMT):*n*(CT)=3:1 时，由于 CMT/CT 薄膜含有较多低介电常数的 CMT，导致其具有比其它异质薄膜更低的介电常数(ε_r=33)，但它却具有比其它异质薄膜更低的损耗(tanδ=0.035)，这是由低介电损耗的 CMT 含量增加导致的。而当

n(CMT):*n*(CT)=1:1 时异质 CMT/CT 薄膜介电损耗可以与 *n*(CMT):*n*(CT)=3:1 的异质 CMT/CT 薄膜媲美，且具有更高的介电常数(ε_r=0.038，tanδ=56)。此时尽管 CMT 含量较低，但是由于异质薄膜界面数的增加占主导作用，使得 *n*(CMT):*n*(CT)=1:1 时，异质 CMT/CT 薄膜具有更低的介电损耗。

这与 Catalan 等[19–20]的报道也是一致的，异质界面之间将产生空间电荷，异质 CMT 和 CT 薄膜间形成的过渡层是一个潜在的充当空间电荷运输的势垒。当 *n*(CMT):*n*(CT)=1:1 时，此时异质界面数最多，导致空间电荷的增加。由于多层介电薄膜的叠加结构，整体薄膜的等效电容为每层介电薄膜本身的电容与空间电荷层电容的串联结果。由于介电介质中的电荷层具有一定的空间分布，因此各层叠加膜在空间电荷层的影响下在等效电容中的有效厚度减小，从而导致整体薄膜的有效电容增加和介电损耗减小。而当 *n*(CMT):*n*(CT)=3:1 时，高含量的低介电损耗的 CMT 层占主导作用，从而获得了较低的介电损耗。

3　结论

1) 以 CT 为底层的 CMT/CT 薄膜能够获得单一的正交钙钛矿结构，而以 CMT 薄膜为底层的 CMT/CT 薄膜会产生第二相。

2) CMT 和 CT 层之间发生了相互扩散。

3) 随着 CMT 的增加，异质 CMT/CT 薄膜中 CT 的衍射峰逐渐减小至消失，CMT 的结晶度则逐渐增强。

4) 异质薄膜的表面粗糙度随着 CMT 含量的增加呈现出先减小再上升的趋势，这主要是与 CMT 含量的增加导致异质界面数的增加相关。

5) 随着 CMT 含量的增加，异质薄膜的介电常数是逐渐减小的，这与 Lichtenecker-Rother 混合对数法则是一致的，而其介电损耗呈现出先下降再上升再减小的趋势，这说明异质界面数和 CMT 的含量都能对异质的 CMT/CT 薄膜的介电损耗产生影响。

参考文献:

[1] LEE B D, LEE H R, YOON K H, et al. Microwave dielectric properties of magnesium calcium titanate thin films[J]. Ceram Int, 2005, 31(1): 143–146.

[2] HAO X H, ZHAI J W, ZHOU J, et al. Enhanced dielectric properties of lead barium zirconate thin films by manganese doping[J]. Appl Surf Sci, 2010, 256(16): 4902–4905.

[3] PATTIPAKA S, JOSEPH A, BHARTI G P, et al. Thickness-dependent microwave dielectric and nonlinear optical properties of $Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO_3$ thin films[J]. Appl Surf Sci, 2019, 488: 391–403.

[4] 张梦迪, 陈康, 吕学鹏, 等. $(1–x)Li_{1.0125}MgPO_4–xBa_3(VO4)_2$ 复相陶瓷的制备及其微波介电性能[J]. 硅酸盐学报, 2019, 47(3): 325–329.
ZHANG Mengdi, CHEN Kang, LV Xuepeng, et al. J Chin Ceram Soc, 2019, 47(3): 325–329.

[5] 张云, 丁士华, 宋天秀, 等. 非化学计量比铌酸锌微波介电陶瓷的低温烧结行为[J]. 硅酸盐学报, 2019, 47(9): 1268–1275.
ZHANG Yun, DING Shihua, SONG Tianxiu, et al. J Chin Ceram Soc, 2019, 47(9): 1268–1275.

[6] FOSTER C M, LI Z, BUCKETT M, et al. Substrate effects on the structure of epitaxial $PbTiO_3$ thin films prepared on MgO, $LaAlO_3$ and $SrTiO_3$ by metalorganic chemical–vapor deposition[J]. J Appl Phys, 1995, 78(4): 2607–2622.

[7] WANG J, CHENG L, LI H, et al. Structure and microwave dielectric properties of epitaxial $0.7CaTiO_3$-$0.3NdAlO_3$ dielectric thin films deposited by pulsed laser deposition[J]. Ceram Int, 2019, 45(7): 8700–8706.

[8] XU W H, LU D, ZHANG T Y, et al. Determination of residual stresses in $Pb(Zr_{0.53}Ti_{0.48})O_3$ thin films with Raman spectroscopy[J]. Appl Phys Lett, 2001, 79(25): 4112–4114.

[9] YANG L H, WANG G S, DONG X L, et al. Microwave properties of $Bi_{1.5}Zn_{1.0}Nb_{1.5}O_7/Ba_{0.6}Sr_{0.4}TiO_3$ hetero layered films directly sputtered on Si up to 50 GHz[J]. J Am Ceram Soc, 2011, 94(8): 2262–2265.

[10] MIN D, HOIVIK N, JENSEN J U, et al. The microwave dielectric properties of dual-layer PZT/ZrO_2 thin films deposited by chemical solution deposition[J]. J Phys D: Appl Phys, 2011, 44(25): 255404.

[11] LEE B D, LEE H R, YOON K H. Effect of stacking layers on the microwave dielectric properties of $MgTiO_3/CaTiO_3$ multilayered thin films[J]. J Am Ceram Soc, 2005, 88(5): 1197–1200.

[12] KELL R C, GREENHAM A C. High-permittivity temperature-stable ceramics dielectrics with low microwave loss[J]. J Am Ceram Soc, 1973, 56(7): 352–354.

[13] KAGATA H, JUNICHI K. Dielectric properties of Ca-based complex perovskite at microwave frequencies[J]. Jpn Appl Phys, 1994, 33(1): 5463–5465.

[14] HUANG C L, CHEN H L, WU C C. Improved high Q value of $CaTiO_3$-$Ca(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ solid solution with near zero temperature coefficient of resonant frequency[J]. Mater Res Bull, 2001, 36(9): 1645–1652.

[15] WEN L P, HU L, SHEN J, et al. Aqueous solution gel preparation and dielectric properties of $Ba(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ thin films with long-range order[J]. J Am Ceram So, 2015, 98: 873–878.

[16] LI R R, ZHOU J, CHEN W, et al. $Ca(Mg_{1/3}Ta_{2/3})O_3$ dielectric thin films: Preparation, structure, mechanical and dielectric properties[J]. J Mater Sci-Mater, 2016, 27: 9391–9397.

[17] ZHOU J, LI R R, LI R, et al. Effect of heterogeneous interface on the microwave dielectric properties of $Ca(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3/CaTiO_3$ thin films[J]. Appl Surf Sci, 2012, 259: 29–33.

[18] CHENG L H, ZHENG L Y, LI G R, et al. Influence of particle surface properties on the dielectric behavior of silica/epoxy nanocomposites[J]. Physica B, 2008, 403(17): 2584–2589.

[19] CATALAN G, NEILL D O R, BOWMAN R M, et al. Relaxor features in ferroelectric superlattices: A Maxwell-Wagner approach[J]. Appl Phys Lett, 2000, 77(19): 3078–3080.

[20] LI H, SI W, WEST A D, et al. Thickness dependence of dielectric loss in $SrTiO_3$ thin films[J]. Appl Phys Lett, 1998, 73(4): 464–466.