

# NaCu<sub>3</sub>Ti<sub>3</sub>Sb<sub>0.5</sub>Ta<sub>0.5</sub>O<sub>12</sub> 陶瓷的高介电性质及相关机制的研究

杨 帅<sup>1,2</sup>, 徐攀攀<sup>3</sup>, 王明文<sup>1,2</sup>, 郝文涛<sup>1,2</sup>, 孙 礼<sup>1,2</sup>, 曹恩思<sup>1,2</sup>, 张雍家<sup>1,2</sup>

(1. 太原理工大学 新型传感器与智能控制教育部重点实验室, 太原 030024; 2. 太原理工大学 物理与光电工程学院, 晋中 030600; 3. 太原理工大学 材料科学与工程学院, 太原 030024)

**摘 要:** 在不同烧结温度下, 利用传统的固相反应工艺制备了一系列 NaCu<sub>3</sub>Ti<sub>3</sub>Sb<sub>0.5</sub>Ta<sub>0.5</sub>O<sub>12</sub> 陶瓷, 系统测试了它们的晶体结构、微观结构、介电性质和复阻抗谱。结果显示, 所有的 NaCu<sub>3</sub>Ti<sub>3</sub>Sb<sub>0.5</sub>Ta<sub>0.5</sub>O<sub>12</sub> 陶瓷的主相都呈现类钙钛矿结构, 介电性质随烧结温度变化很大。高于 1020℃ 烧结的陶瓷的室温相对介电常数大于 3000, 具有高介电性质。复阻抗谱显示, NaCu<sub>3</sub>Ti<sub>3</sub>Sb<sub>0.5</sub>Ta<sub>0.5</sub>O<sub>12</sub> 陶瓷的电学分布不均匀, 由绝缘性的晶界和半导性的晶界组成。通过 XRD 和 XPS 测试发现, 在陶瓷中观察到了 CuO 第二相和 Cu、Ti、Sb、Ta 离子的变价。因此, 利用内阻挡层电容效应可以解释 NaCu<sub>3</sub>Ti<sub>3</sub>Sb<sub>0.5</sub>Ta<sub>0.5</sub>O<sub>12</sub> 陶瓷的高介电性质。

**关 键 词:** NaCu<sub>3</sub>Ti<sub>3</sub>Sb<sub>0.5</sub>Ta<sub>0.5</sub>O<sub>12</sub>; 高介电性质; CuO 第二相; 元素变价; 内阻挡层电容效应

中图分类号: TM283 文献标识码: A

## High Dielectric-permittivity Properties and Relevant Mechanism of Na-Cu<sub>3</sub>Ti<sub>3</sub>Sb<sub>0.5</sub>Nb<sub>0.5</sub>O<sub>12</sub> Ceramics

YANG Shuai<sup>1,2</sup>, XU Pan-Pan<sup>3</sup>, WANG Ming-Wen<sup>1,2</sup>, HAO Wen-Tao<sup>1,2</sup>, SUN Li<sup>1,2</sup>, CAO En-Si<sup>1,2</sup>,  
ZHANG Yong-Jia<sup>1,2</sup>

(1. Key Laboratory of Advanced Transducers and Intelligent Control Systems, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China; 2. College of Physics and Optoelectronics, Taiyuan University of Technology, Jinzhong 030600, China; 3. College of Materials Science and Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)

**Abstract:** A series of NaCu<sub>3</sub>Ti<sub>3</sub>Sb<sub>0.5</sub>Ta<sub>0.5</sub>O<sub>12</sub> ceramics were prepared by conventional solid-state reaction technique at different sintering temperatures. Their crystalline structures, microstructures, dielectric properties and complex impedance were systematically investigated. All the ceramics show the main phase of perovskite-related crystallographic structure, and their dielectric properties change significantly with sintering temperature. Those ceramics sintered above 1020℃ perform high dielectric-permittivity properties with  $\epsilon'$  over 3000. Impedance spectroscopy analysis reveals that NaCu<sub>3</sub>Ti<sub>3</sub>Sb<sub>0.5</sub>Ta<sub>0.5</sub>O<sub>12</sub> ceramics are electrically heterogeneous and composed of semiconducting grains and insulating grain boundaries. Moreover, a small amount of CuO secondary phase and Cu<sup>2+</sup>/Cu<sup>+</sup>, Ti<sup>4+</sup>/Ti<sup>3+</sup>, Sb<sup>5+</sup>/Sb<sup>3+</sup> and Ta<sup>5+</sup>/Ta<sup>3+</sup> aliovalences are found to exist in NaCu<sub>3</sub>Ti<sub>3</sub>Sb<sub>0.5</sub>Ta<sub>0.5</sub>O<sub>12</sub> ceramics through XRD and XPS analysis. Internal barrier layer capacitance effect suggests the origin of the high dielectric-permittivity properties in NaCu<sub>3</sub>Ti<sub>3</sub>Sb<sub>0.5</sub>Ta<sub>0.5</sub>O<sub>12</sub> ceramics.

**Key words:** NaCu<sub>3</sub>Ti<sub>3</sub>Sb<sub>0.5</sub>Ta<sub>0.5</sub>O<sub>12</sub>; high dielectric-permittivity properties; CuO secondary phase; aliovalences; internal barrier layer capacitance effect

收稿日期: 2016-12-29; 收到修改稿日期: 2017-03-07

基金项目: 国家自然科学基金(51602214, 11404236, 11604234)

National Natural Science Foundation of China(51602214, 11404236, 11604234)

作者简介: 杨 帅(1993-), 男, 硕士研究生. E-mail: 635097631@qq.com

通讯作者: 郝文涛, 讲师. E-mail: hhhaowentao@163.com; 徐攀攀, 助教. E-mail: xupan0122@163.com

介电材料被广泛地应用于制造电容器、存储器和滤波器等电子元件,随着集成电子技术的发展,高介电材料变得日益重要。近年来,研究者相继开发了一些具有高介电常数的类钙钛矿氧化物材料,钛酸铜钙( $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ , CCTO)是最具有代表性的材料<sup>[1-6]</sup>,它室温的相对介电常数高达  $10^4$  数量级,并且介电常数几乎不随频率和温度发生变化<sup>[1-4]</sup>。为了探索 CCTO 的高介电性质起源,研究者对 CCTO 的相关电学性质进行了详细研究,发现 CCTO 的电学分布是不均匀的,由绝缘性的晶界和半导性的晶粒组成,所以内阻挡层电容效应引起了 CCTO 的高介电性<sup>[4,7-9]</sup>。在这种解释机制中,CuO 第二相、氧缺陷和 Ti 与 Cu 离子的变价对于形成绝缘性的晶界和半导性的晶粒起了至关重要的作用<sup>[4,7-9]</sup>。从内阻挡层电容效应的机制解释出发,高介电性质应该在化学组分和晶体结构与 CCTO 很类似的氧化物中普遍存在。最近,研究者在多种 CCTO 类氧化物中发现了高介电性质,如  $\text{ACu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  ( $A = \text{Sr}^{[10]}$ 、 $\text{Cd}^{[11]}$ 、 $\text{Y}_{2/3}^{[12]}$ 、 $\text{La}_{2/3}^{[10,13]}$ 、 $\text{Bi}_{2/3}^{[10,14]}$ 、 $\text{Na}_{1/2}\text{Y}_{1/2}^{[15]}$ 、 $\text{Na}_{1/2}\text{La}_{1/2}^{[16-17]}$ 、 $\text{Na}_{1/2}\text{Sm}_{1/2}^{[18]}$ 或  $\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}^{[19-21]}$ ,等)和  $\text{NaCu}_3\text{Ti}_3\text{BO}_{12}$  ( $B = \text{Sb}^{[22]}$ 、 $\text{Nb}^{[23]}$ 或  $\text{Ta}^{[24]}$ )。

$\text{NaCu}_3\text{Ti}_3\text{BO}_{12}$  体系材料晶粒的半导性应该与 Cu、Ti、Sb、Nb 和 Ta 离子的变价有关<sup>[22-24]</sup>,但是还有很多问题存在争议。为了探索  $\text{NaCu}_3\text{Ti}_3\text{BO}_{12}$  体系材料(甚至 CCTO 和 CCTO 类材料)的高介电性质的起源,研究一些相关材料的介电性质、微观结构、元素变价和第二相等就显得非常重要。因此,本工作制备了  $\text{NaCu}_3\text{Ti}_3\text{Sb}_{0.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_{12}$  (NCTSTO)陶瓷,系统分析了其微观结构和电学性质,发现 NCTSTO 陶瓷在很宽的频率范围和温度范围内具有很高的相对介电常数,并对其高介电性质的起源进行了讨论。

## 1 实验方法

实验采用分析纯的  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 、CuO、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{Sb}_2\text{O}_3$  和  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  为初始原料,利用传统的固相反应工艺制备 NCTSTO 陶瓷。首先,按化学计量比精确称量,将称好的各种原料装入放有氧化铝球的尼龙罐中,按照特定比例加入去离子水,用行星式球磨机球磨 12 h 后倒出浆料。浆料烘干后,在  $950^\circ\text{C}$  下预烧 8 h,使其发生充分化学反应。然后将预烧合成好的粉料充分研磨,再进行 12 h 球磨后倒出浆料。浆料烘干后在 150 MPa 的压力下压成  $\phi 12\text{ mm} \times 1\text{ mm}$  的圆片。最后,在  $1020\sim 1100^\circ\text{C}$  空气中烧结数十个小时得到 NCTSTO 陶瓷。

利用 X 射线衍射仪(MSAL-XD2)分析 NCTSTO

陶瓷的晶体结构,利用扫描电子显微镜(HITACHI S-520)观察陶瓷的断面微观结构,利用 X 射线光电子能谱分析仪(ESCALAB 250 ESCA system)分析陶瓷化学元素的价态。对于电学性质测量的陶瓷,表面用烧渗法( $575^\circ\text{C}$  保温 30 min)被覆了银电极,利用 Agilent E4980A 型 LCR 表测量了陶瓷的介电谱和复阻抗谱。

## 2 实验结果与讨论

图 1 给出了不同烧结温度下制备的 NCTSTO 陶瓷粉碎后的 XRD 图谱,可以看出,所有陶瓷的主相都属于体心立方的类钙钛矿结构。通过计算得到,  $1020\sim 1100^\circ\text{C}$  烧结的陶瓷晶格常数分别为 0.7397、0.7405、0.7412、0.7415 和 0.7407 nm。此外,在  $1020$  和  $1100^\circ\text{C}$  烧结陶瓷的 XRD 图谱中存在 CuO 的微弱衍射峰,说明在这些陶瓷中有少量的 CuO 第二相。烧结温度为  $1020^\circ\text{C}$  时,陶瓷中存在 CuO 第二相;随着烧结温度的升高,CuO 第二相消失;而当烧结温度升高到  $1100^\circ\text{C}$  时,CuO 第二相再次出现。基于此,我们认为原料在预烧时并没有发生充分的化学反应,在烧结过程中化学合成继续进行,但是当烧结温度过高时,NCTSTO 又会再次分解。XRD 图谱中,CuO 第二相的出现、消失和再次出现,正是原料的继续反应和 NCTSTO 再次分解的平衡结果。

图 2 给出了不同烧结温度下制备的 NCTSTO 陶瓷的断面 SEM 照片,可以看到,随着烧结温度的升高,陶瓷的微观结构发生了明显的变化。烧结温度为  $1020^\circ\text{C}$  时,NCTSTO 陶瓷的平均晶粒尺寸最大;随着烧结温度不断升高,NCTSTO 陶瓷的平均晶粒尺寸不断减小;当烧结温度升高到  $1100^\circ\text{C}$  时,NCTSTO 陶瓷的平均晶粒尺寸再次增大。对照

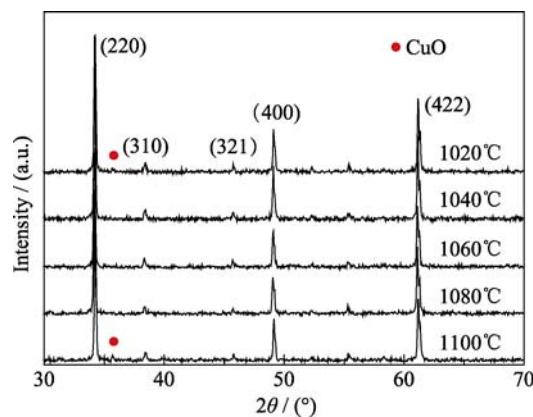


图 1 NCTSTO 陶瓷的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of the various NCTSTO ceramics

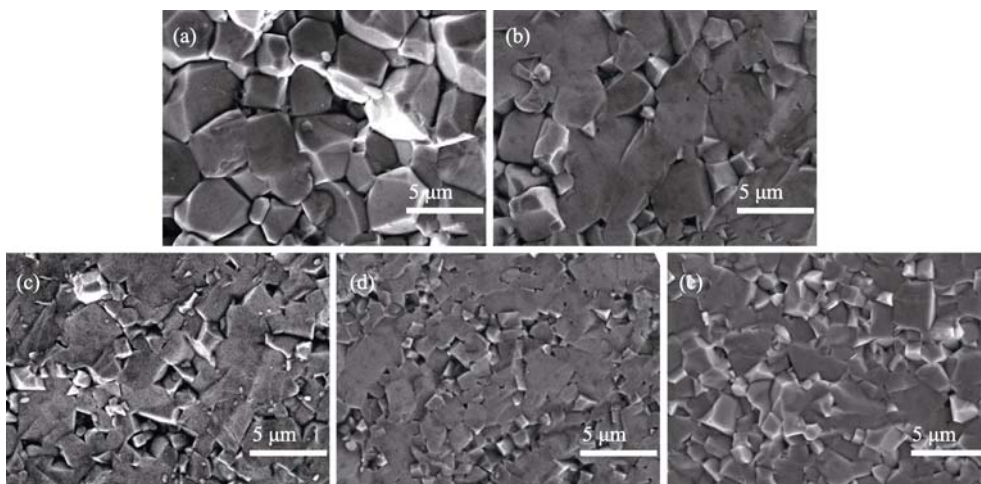


图 2 不同温度烧结的 NCTSTO 陶瓷的断面 SEM 照片

Fig. 2 Fractured cross-sectional SEM images of the NCTSTO ceramics sintered at different temperatures

(a) 1020°C; (b) 1040°C; (c) 1060°C; (d) 1080°C; (e) 1100°C

NCTSTO 陶瓷的 XRD 图谱, NCTSTO 陶瓷的平均晶粒尺寸的变化与 CuO 第二相有关。CuO 由于熔点低和液相效应, 常被当助烧剂来促进一些陶瓷晶粒生长, 提高陶瓷致密度<sup>[25-26]</sup>。1020 和 1100°C 烧结的 NCTSTO 陶瓷中 CuO 第二相的含量最多, 所以它们具有最大的平均晶粒尺寸。

图 3 给出了不同烧结温度下制备的 NCTSTO 陶瓷在 20 Hz~2 MHz 频率范围内的室温介电频谱, 图 3(a)是介电频谱的实部( $\epsilon'$ ), 图 3(b)是虚部( $\epsilon''$ )。从图 3(a)可以看出, 所有陶瓷在低频区间都具有很大的相对介电常数。1100°C 烧结的 NCTSTO 陶瓷具有最低的相对介电常数, 1 kHz 处大约为 3100; 1060°C 烧结的陶瓷具有最高的相对介电常数, 1 kHz 处大约为 5700; 其它陶瓷的相对介电常数位于这两者之间。也就是说, 随着烧结温度的升高, NCTSTO 陶瓷的介电常数先增大, 当烧结温度为 1060°C 时, NCTSTO 陶瓷的介电常数达到最大值; 再继续升高烧结温度, NCTSTO 陶瓷的介电常数将减小。另外, 在 100 kHz 频率以下, 所有 NCTSTO 陶瓷的介电常数几乎不随频率发生变化, 但是当频率高于 100 kHz 时, 陶瓷的介电常数发生剧烈下降, 对应的在介电频谱的虚部上会出现一个峰值, 如图 3(b)所示。总体来说, NCTSTO 陶瓷的介电频谱与文献报道的  $\text{NaCu}_3\text{Ti}_3\text{SbO}_{12}$ 、 $\text{NaCu}_3\text{Ti}_3\text{TaO}_{12}$  和 CCTO 陶瓷的介电频谱相似<sup>[4,22,24,27]</sup>。

实验发现, 所有 NCTSTO 陶瓷的性质十分类似, 不同的只是数值大小, 因此实验选取 1060°C 烧结的 NCTSTO 陶瓷进行更详细的研究。图 4(a)和 4(b)给出了 1060°C 烧结的 NCTSTO 陶瓷在不同温度下的介电频谱和特定频率下的介电温谱。在 20 Hz~2 MHz 的测试频率范围内, NCTSTO 陶瓷的室温介

电频谱上只存在一个 1 MHz 频率附近的介电弛豫; 更高温度时, 在 100 kHz 频率以下会出现另外一个介电弛豫, 对应的在介电温谱上会出现一个介电常数的台阶式变化。这两个介电弛豫的特征频率也随着测试温度的升高向高频方向移动, 它们的特征温度都随着测试频率的升高向高温方向移动。所以 NCTSTO 陶瓷的介电性质对温度的响应与  $\text{NaCu}_3\text{Ti}_3\text{SbO}_{12}$ 、 $\text{NaCu}_3\text{Ti}_3\text{TaO}_{12}$  和 CCTO 陶瓷也是相似的<sup>[4,22,24,27]</sup>。

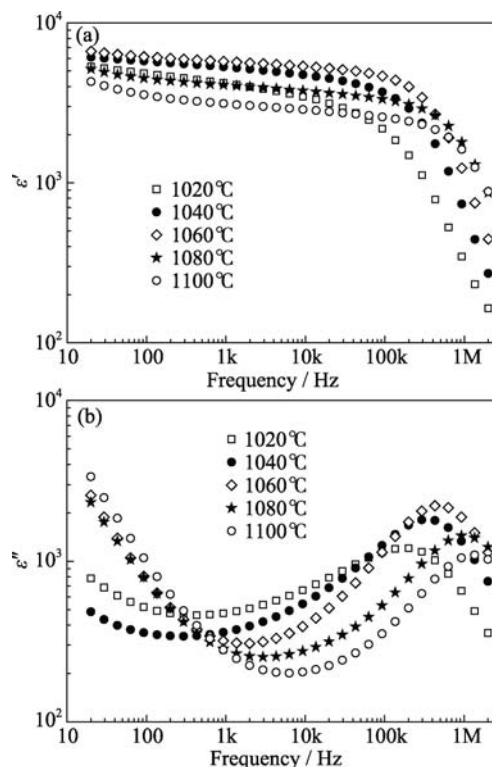


图 3 不同温度烧结的 NCTSTO 陶瓷的室温介电频谱

Fig. 3 Room temperature dielectric dispersion spectra of the NCTSTO ceramics sintered at different temperatures

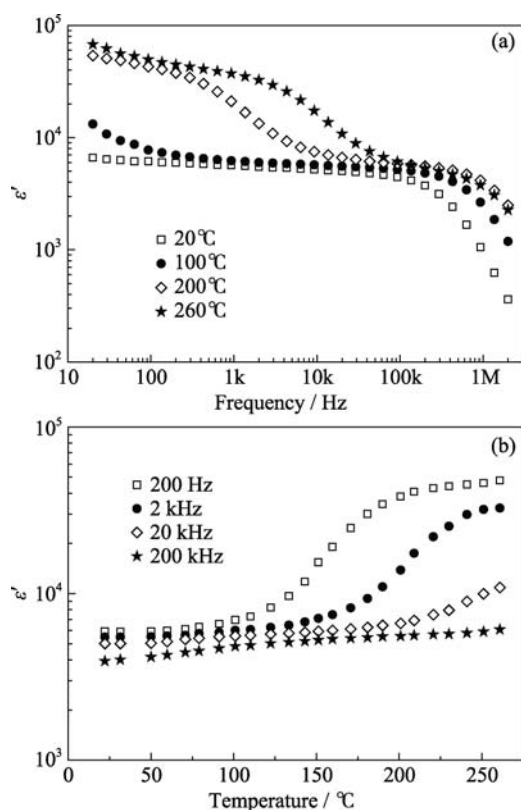


图 4 1060℃烧结的 NCTSTO 陶瓷在不同温度下的介电频谱和特定频率下的介电温谱

Fig. 4 (a) Dielectric dispersion change with temperature and (b) variation of  $\epsilon'$  with temperature of the NCTSTO ceramic sintered at 1060℃

为了探索 NCTSTO 陶瓷高介电性质的起源, 我们在加热过程中测试了其特定温度下的复阻抗谱。图 5 给出了 1060℃烧结的 NCTSTO 陶瓷在室温、100、200 和 300℃的复阻抗谱。在 20 Hz~2 MHz 测试频率范围内, NCTSTO 陶瓷的室温复阻抗谱上有两个半圆形的圆弧, 而高温复阻抗谱上有三个半圆形的圆弧, 这与  $\text{NaCu}_3\text{Ti}_3\text{SbO}_{12}$ 、 $\text{NaCu}_3\text{Ti}_3\text{TaO}_{12}$  和 CCTO 陶瓷的复阻抗谱相似<sup>[4,22,24,27]</sup>。对于 CCTO 陶瓷, 学者们用含有两个 RC 并联单元的等效电路描述其室温和低温复阻抗谱, 用含有三个 RC 并联单元(分别是  $R_gC_g$ 、 $R_{gb}C_{gb}$  和  $R_xC_x$ , 分别代表晶粒、晶界和电极效应的贡献)和一个与频率相关的阻抗项  $Z_{UDR}$  的等效电路来描述其高温复阻抗谱<sup>[27]</sup>。这里, 可以发现该等效电路也适用于描述 NCTSTO 陶瓷的介电性质和复阻抗谱。从 NCTSTO 陶瓷的复阻抗谱可以得到其室温、100、200 和 300℃的晶界电阻率分别为  $1.73 \times 10^7$ 、 $1.32 \times 10^6$ 、 $1.09 \times 10^4$  和  $1410 \Omega \cdot \text{cm}$ , 而晶粒电阻率分别为 636、189、69 和  $36 \Omega \cdot \text{cm}$ , 说明 NCTSTO 陶瓷的电学分布是不均匀的, 具有绝缘性的晶界和半导性的晶粒。

CCTO 陶瓷的电学分布不均匀与 CuO 第二相、氧缺陷和 Ti、Cu 离子的变价有很大的关系, 其中,

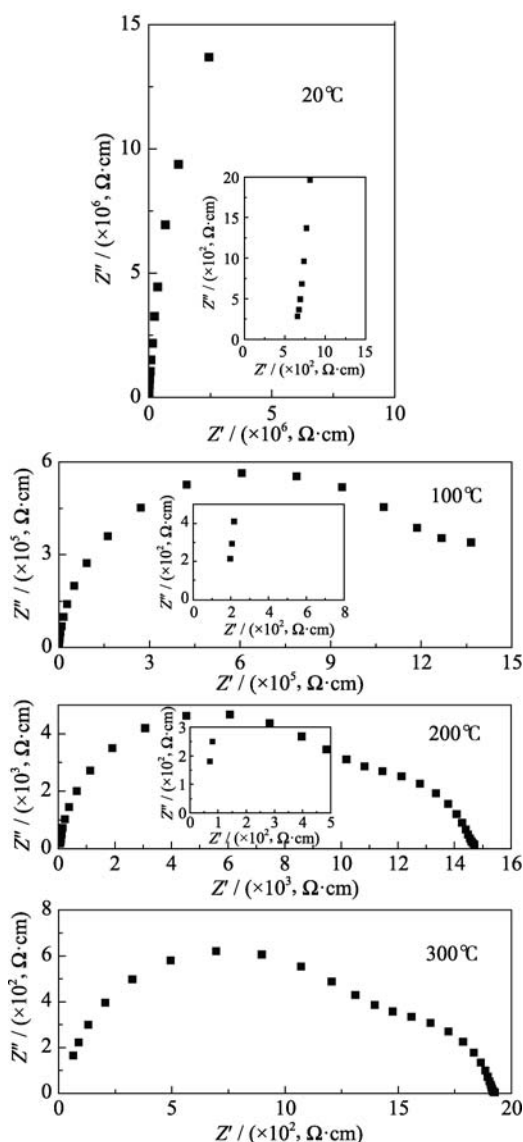


图 5 1060℃烧结的 NCTSTO 陶瓷在(a)室温, (b)100℃, (c) 200℃和(d)300℃的复阻抗谱

Fig. 5 Complex impedance of NCTSTO ceramic sintered at 1060℃ and measured at (a) room temperature, (b) 100℃, (c) 200℃ and (d) 300℃

CuO 第二相导致了晶界绝缘<sup>[7,28-29]</sup>, 氧缺陷和 Ti、Cu 离子的变价导致了晶粒的半导性<sup>[28-33]</sup>。对于 NCTSTO 陶瓷, 通过 XRD 直接检测到在某些烧结条件下制备的陶瓷中含有 CuO 第二相。为了得到晶粒半导性的细节信息, 对 NCTSTO 陶瓷进行了 X 射线光电子能谱(XPS)测试。图 6 给出了 1060℃烧结的 NCTSTO 陶瓷的 Cu-2p、Ti-2p、Sb-3d 和 Ta-4f 的 XPS 图谱及其多峰拟合曲线, 采用 Gauss 多峰拟合方法拟合, 因为 Sb-3d<sub>5/2</sub> 峰和 O1s 峰相互重合, 所以利用 Sb-3d<sub>3/2</sub> 峰来分析 Sb 离子的价态。如图 6(a) 所示, Cu-2p<sub>3/2</sub> 峰分解成结合能为 934.0 和 932.3 eV 的两个峰, 意味着 Cu-2p<sub>3/2</sub> 峰可以分解为 Cu<sup>2+</sup> 和 Cu<sup>+</sup> 的贡献<sup>[34-35]</sup>。同样的, 如图 6(b)、(c)和(d)所示, Ti-2p<sub>3/2</sub> 峰分解为 Ti<sup>4+</sup>(459.4 eV)和 Ti<sup>3+</sup>(458.8 eV)的贡献<sup>[34-35]</sup>;

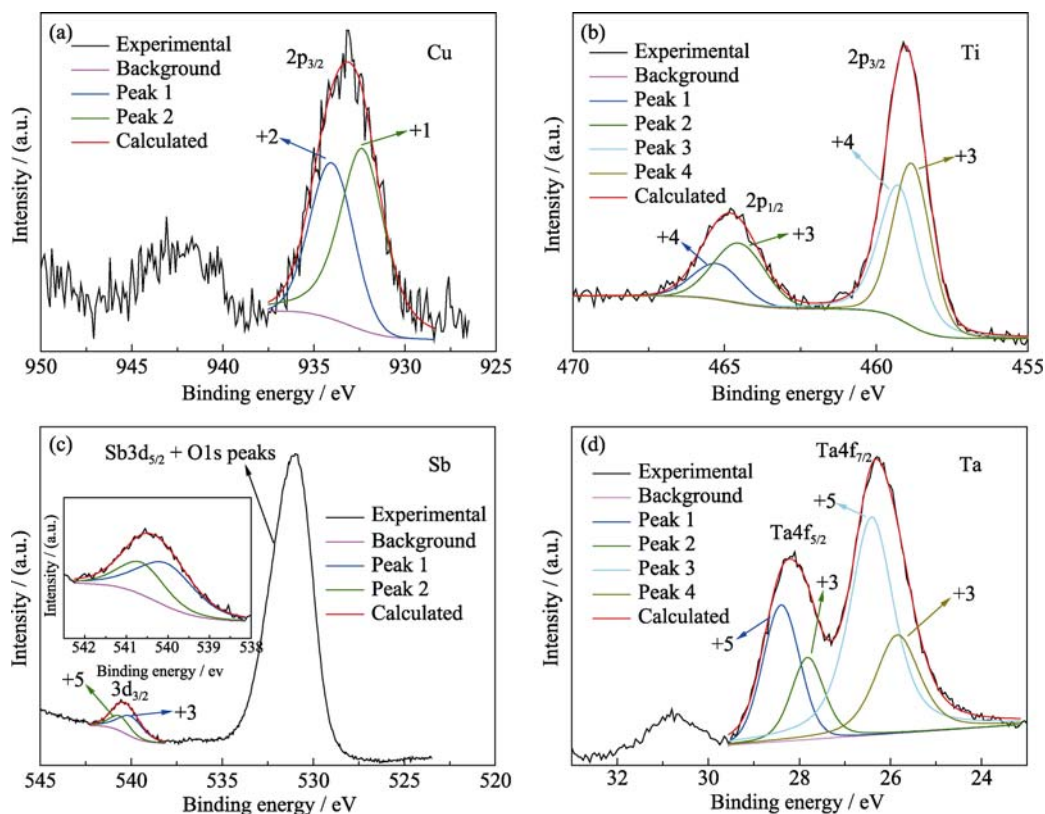


图 6 1060°C 烧结的 NCTSTO 陶瓷的(a)Cu-2p、(b)Ti-2p、(c)Sb-3d 和(d)Ta-4f 的 XPS 图谱

Fig. 6 (a) Cu-2p peaks, (b) Ti-2p peaks, (c) Sb-3d peaks and (d) Ta-4f peaks of XPS spectra of the NCTSTO ceramic sintered at 1060°C

$\text{Sb-3d}_{3/2}$  峰分解为  $\text{Sb}^{5+}$  (540.8 eV) 和  $\text{Sb}^{3+}$  (540.2 eV) 的贡献<sup>[35]</sup>;  $\text{Ta-4f}_{5/2}$  峰分解为  $\text{Ta}^{5+}$  (26.5 eV) 和  $\text{Ta}^{3+}$  (25.7 eV) 的贡献<sup>[35]</sup>, 说明 NCTSTO 陶瓷中存在  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ 、 $\text{Ti}^{4+}/\text{Ti}^{3+}$ 、 $\text{Sb}^{5+}/\text{Sb}^{3+}$  和  $\text{Ta}^{5+}/\text{Ta}^{3+}$  的变价。

### 3 结论

利用传统的固相反应工艺, 在 1020 至 1100°C 下烧结 8 h 制备了一系列 NCTSTO 陶瓷, 系统研究了它们的微观结构、晶体结构和介电、电学性质。结果显示, NCTSTO 陶瓷的室温相对介电常数高于 3000, 并且其介电性质受烧结温度的影响明显。复阻抗谱表明 NCTSTO 陶瓷的电学分布不均匀, 包含绝缘性的晶界和半导性的晶粒。利用 XRD 和 XPS 分析, 直接证实了在 NCTSTO 陶瓷中存在 CuO 第二相和 Cu、Ti、Sb、Ta 离子的变价。基于以上实验结果, NCTSTO 陶瓷的高介电性质起源于由绝缘性的晶界和半导性的晶粒形成的内阻挡层电容效应。

### 参考文献:

- [1] SUBRAMANIAN M A, LI D, DUAN N, *et al.* High dielectric constant in  $\text{ACu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  and  $\text{ACu}_3\text{Ti}_3\text{FeO}_{12}$  phases. *J. Solid State Chem.*, 2000, **151**(2): 323–325.
- [2] RAMIREZ A P, SUBRAMANIAN M, GARDEL M, *et al.* Giant dielectric constant response in a copper-titanate. *Solid State Comm.*, 2000, **115**(5): 217–220.
- [3] HOMES C C, VOGT T, SHAPIRO S M, *et al.* Optical response of high-dielectric-constant perovskite-related oxide. *Science*, 2001, **293**(5530): 673–676.
- [4] ADAMS T B, SINCLAIR D C, WEST A R. Giant barrier layer capacitance effects in  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  ceramics. *Adv. Mater.*, 2002, **14**(18): 1321–1323.
- [5] HAO W T, ZHANG J L, XU P P, *et al.* Dielectric property of high density  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  ceramics. *J. Inorg. Mater.*, 2014, **29**(1): 67–70.
- [6] ZHAO X T, REN L L, LIAO R J, *et al.* Effect of the oxidizing atmosphere on the microstructure and dielectric properties of  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  ceramics. *J. Inorg. Mater.*, 2015, **30**(12): 1303–1309.
- [7] FANG T T, SHIAU H K. Mechanism for developing the boundary barrier layer of  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ . *J. Am. Ceram. Soc.*, 2004, **87**(11): 2072–2099.
- [8] NI L, CHEN X M, LIU X Q, *et al.* Microstructure-dependent giant dielectric response in  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  ceramics. *Solid State Commun.*, 2006, **139**(2): 45–50.
- [9] HAO W T, ZHANG J L, TAN Y Q, *et al.* Origin of giant dielectric permittivity in  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  ceramics. *J. Inorg. Mater.*, 2011, **26**(10): 1058–1062.
- [10] HAO W T, ZHANG J L, TAN Y Q, *et al.* Giant dielectric-permittivity phenomena of compositionally and structurally

- CaCu<sub>3</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>12</sub>-like oxide ceramics. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2009, **92**(12): 2937–2943.
- [11] ZUO R Q, FENG L X, YAN Y Y, *et al.* Observation of giant dielectric constant in CdCu<sub>3</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>12</sub> ceramics. *Solid State Commun.*, 2007, **138**(2): 91–96.
- [12] LIANG P, YANG Z, CHAO X, *et al.* Giant dielectric constant and good temperature stability in Y<sub>2/3</sub>Cu<sub>3</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>12</sub> ceramics. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2012, **95**(7): 2218–2225.
- [13] LIU Z, CHAO X, LIANG P, *et al.* Differentiated electric behaviors of La<sub>2/3</sub>Cu<sub>3</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>12</sub> ceramics prepared by different methods. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2014, **97**(7): 2154–2163.
- [14] TAN Y Q, ZHANG J L, HAO W T, *et al.* Giant dielectric-permittivity property and relevant mechanism of Bi<sub>2/3</sub>Cu<sub>3</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>12</sub> ceramics. *Mater. Chem. Phys.*, 2010, **124**(2/3): 1100–1104.
- [15] SOMPHAN W, SANGWONG N, YAMWONG T, *et al.* Giant dielectric and electrical properties of sodium yttrium copper titanate: Na<sub>1/2</sub>Y<sub>1/2</sub>Cu<sub>3</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>12</sub>. *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.*, 2012, **23**(6): 1229–1234.
- [16] THONGBAI P, YAMWONG T, MAENSIRI S. Dielectric properties and electrical response of grain boundary of Na<sub>1/2</sub>La<sub>1/2</sub>Cu<sub>3</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>12</sub> ceramics. *Mater. Res. Bull.*, 2012, **47**(2): 432–437.
- [17] LIU Z, CHAO X, YANG Z. Preparation process, microstructure and dielectric properties of Na<sub>0.5</sub>La<sub>0.5</sub>Cu<sub>3</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>12</sub> ceramics by a Sol-Gel method. *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.*, 2014, **25**(5): 2096–2103.
- [18] SOMPHAN Z W, THONGBAI P, YAMWONG T, *et al.* High Schottky barrier at grain boundaries observed in Na<sub>1/2</sub>Sm<sub>1/2</sub>Cu<sub>3</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>12</sub> ceramics. *Mater. Res. Bull.*, 2013, **48**(10): 4087–4092.
- [19] REN H, LIANG P, YANG Z. Processing, dielectric properties and impedance characteristics of Na<sub>0.5</sub>Bi<sub>0.5</sub>Cu<sub>3</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>12</sub> ceramics. *Mater. Res. Bull.*, 2010, **45**(11): 1608–1613.
- [20] TUICHAI W, THONGBAI P, AMORNKITBAMRUNG V, *et al.* Na<sub>0.5</sub>Bi<sub>0.5</sub>Cu<sub>3</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>12</sub> nanocrystalline powders prepared by a glycine-nitrate process: preparation, characterization, and their dielectric properties. *Micro. Electron Eng.*, 2014, **126**: 118–123.
- [21] XU B, ZHANG J, TIAN Z, *et al.* Synthesis, dielectric and nonlinear electrical properties of Na<sub>1/2</sub>Bi<sub>1/2</sub>Cu<sub>3</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>12</sub> ceramics by a sol-gel technique. *Mater. Lett.*, 2012, **75**: 87–90.
- [22] HAO W T, ZHANG J L, TAN Y Q, *et al.* Giant dielectric permittivity properties and relevant mechanism of NaCu<sub>3</sub>Ti<sub>3</sub>SbO<sub>12</sub> ceramics. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2011, **94**(4): 1067–1072.
- [23] LIU Y, WANG W C, HUANG J Q, *et al.* Dielectric properties of giant permittivity NaCu<sub>3</sub>Ti<sub>3</sub>NbO<sub>12</sub> ceramics. *Ceram. Int.*, 2013, **39**(8): 9201–9206.
- [24] SANGWONG N, SOMPHAN W, THONGBAI P, *et al.* Electrical responses and dielectric relaxations in giant permittivity NaCu<sub>3</sub>Ti<sub>3</sub>TaO<sub>12</sub> ceramics. *Appl. Phys. A*, 2012, **108**(2): 385–392.
- [25] YANG C F, WU L, WU T S, *et al.* Effect of CuO on the sintering and dielectric characteristics of (Ba<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>)(Ti<sub>0.9</sub>Zr<sub>0.1</sub>)O<sub>3</sub> ceramics. *J. Mater. Sci.*, 1992, **27**(24): 6573–6578.
- [26] ZHENG P, ZHANG J L, SHAO S F, *et al.* Piezoelectric properties and stabilities of CuO-modified Ba(Ti,Zr)O<sub>3</sub> ceramics. *Appl. Phys. Lett.*, 2009, **94**(3): 032902.
- [27] SHAO S F, ZHANG J L, ZHENG P, *et al.* Microstructure and electrical properties of CaCu<sub>3</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>12</sub> ceramics. *J. Appl. Phys.*, 2006, **99**(8): 084106.
- [28] CAPSONI D, BINI M, MASSAROTTI V, *et al.* Role of doping and CuO segregation in improving the giant permittivity of CaCu<sub>3</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>12</sub>. *J. Solid State Chem.*, 2004, **177**(12): 4494–4500.
- [29] FANG T T, MEI L T, HO H F. Effects of Cu stoichiometry on the microstructure, barrier-layer structures, electrical conduction, dielectric responses, and stability of CaCu<sub>3</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>12</sub>. *Acta Mater.*, 2006, **54**(10): 2867–2875.
- [30] SINCLAIR D C, ADAMS T B, MORRISON F D. CaCu<sub>3</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>12</sub>: one-step internal barrier layer capacitor. *Appl. Phys. Lett.*, 2002, **80**(12): 2153–2155.
- [31] ZHANG L, TANG Z J. Polaron relaxation and variable-range-hopping conductivity in the giant-dielectric-constant material CaCu<sub>3</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>12</sub>. *Phys. Rev. B*, 2004, **70**: 174306.
- [32] LI J, SUBRAMANIAN M A, ROSENFELD H D, *et al.* Clues to the giant dielectric constant of CaCu<sub>3</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>12</sub> in the defect structure of SrCu<sub>3</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>12</sub>. *Chem. Mater.*, 2004, **16**(25): 5223–5225.
- [33] LI M, FETEIRA A, SINCLAIR D C, *et al.* Influence of Mn doping on the semiconducting properties of CaCu<sub>3</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>12</sub> ceramics. *Appl. Phys. Lett.*, 2006, **88**(23): 232903.
- [34] NI L, CHEN X M. Dielectric relaxations and formation mechanism of giant dielectric constant step in CaCu<sub>3</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>12</sub> ceramics. *Appl. Phys. Lett.*, 2007, **91**(12): 122905.
- [35] MOULDER J F, STICKLE W F, SOBOL P E, *et al.* Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy, 2nd edn. Physical Electronics Inc., Eden Prairie, 1992: 72–73, 86–87, 128–129, 170–171.