

氧化气氛对 $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 陶瓷显微结构及介电性能的影响

赵学童¹, 任路路¹, 廖瑞金¹, 李建英², 王飞鹏¹

(1. 重庆大学 输配电装备及系统安全与新技术国家重点实验室, 重庆 400044; 2. 西安交通大学 电力设备电气绝缘国家重点实验室, 西安 710049)

摘要: 采用固相法合成了 $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 陶瓷, 研究了氧化气氛热处理对其显微结构和介电性能的影响。结果表明, 氧化气氛热处理后, $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 陶瓷的介电常数略微下降, 介电损耗角正切值得到有效抑制, 降至 0.03~0.04。在 183~273 K 温度范围内, $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 陶瓷总的介电损耗可以分解成低频电导损耗和高频的两个弛豫损耗峰, 氧化气氛热处理后低频电导损耗的贡献下降较为明显。对 $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 陶瓷的晶粒、晶界进行阻抗分析, 发现在 393 K 时晶界电阻值从 $1.8 \times 10^4 \Omega$ 增大到 $8.6 \times 10^4 \Omega$ 。伏安特性($J-E$)结果表明氧化气氛热处理使 $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 陶瓷的击穿场强和非线性系数分别从 226 V/mm、3.52 上升到 397 V/mm、4.51, 晶界势垒高度从 0.56 eV 增大到 0.63 eV。

关键词: $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 陶瓷; 氧化气氛; 介电性能

中图分类号: TM283 文献标识码: A

Effect of the Oxidizing Atmosphere on the Microstructure and Dielectric Properties of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ Ceramics

ZHAO Xue-Tong¹, REN Lu-Lu¹, LIAO Rui-Jin¹, LI Jian-Ying², WANG Fei-Peng¹

(1. State Key Laboratory of Power Transmission Equipment & System Security and New Technology, Chongqing University, Chongqing 400044, China; 2. State Key Laboratory of Electrical Insulation and Power Equipment, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

Abstract: $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics were synthesized by using the solid-state reaction method, and the roles of heat-treatment in the oxidizing atmosphere on the microstructure and dielectric properties were investigated in this work. It is indicated that after heat-treatment in the oxidizing atmosphere, the dielectric constant is decreased slightly and the dielectric loss tangent is effectively suppressed to 0.03–0.04. In the temperature range of 183–273 K, the dielectric loss is composed of conductance loss and two relaxation loss peaks. It is worth noting that the conductance loss at low frequency is reduced obviously. The result impedance spectra analysis reveals that the grain boundary resistance of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics is boosted from $1.8 \times 10^4 \Omega$ to $8.6 \times 10^4 \Omega$ at 393 K. Furthermore, the results from volt-ampere characteristics ($J-E$) exhibit that the breakdown field and nonlinear coefficient of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics are increased from 226 V/mm and 3.52 to 397 V/mm and 4.51, respectively. The barrier height is also increased from 0.56 eV to 0.63 eV.

Key words: $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics; oxidizing atmosphere; dielectric properties

$\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (CCTO)陶瓷是一种新型的功能陶瓷材料, 具有很高的介电常数, 室温条件下可高达

收稿日期: 2015-04-14; 收到修改稿日期: 2015-07-09

基金项目: 国家自然科学基金青年科学基金(51407019); 中央高校基金(106112015CDJZR155509)

National Natural Science Foundation of China(51407019); Fundamental Research Funds for the Central Universities(106112015CDJZR155509)

作者简介: 赵学童(1984–), 男, 讲师. E-mail: zxt201314@cqu.edu.cn

10^5 , 并且在宽的频率($<10^5$ Hz)和温度(100~380 K)范围内保持稳定^[1-2]。Homes 和 Liu 等^[2-3]提出 CCTO 陶瓷的 Ti 原子偏离中心位置产生局部偶极矩和晶畴内偶极扰动等本征极化特性是产生高介电常数的原因。但与其它钙钛矿陶瓷相比, CCTO 陶瓷在很宽的温度范围内没有发现任何相变, 第一性原理计算结果也表明: CCTO 不可能具有高的介电常数^[4]。因此, 学者们开始围绕非本征因素研究 CCTO 陶瓷的巨介电性能。Cohen 等^[5]提出了渗透、传导界面及表面阻挡层效应等多种非本征模型来解释 CCTO 陶瓷的巨介电性能的起源。目前, 内部势垒阻挡层电容模型(IBLC)为广大学者普遍接受。

Sinclair 等^[6]测量了 CCTO 陶瓷在不同温度下的交流复阻抗谱, 并用 IBLC 模型解释了 CCTO 陶瓷的电学属性, 认为 CCTO 陶瓷的晶粒具有半导体特性, 而晶界具有高阻特性, 并通过 Arrhenius 公式计算得到晶粒和晶界的活化能分别为 0.08 eV 和 0.60 eV。郝文涛等^[7]认为 CCTO 低频介电弛豫起源于样品与电极之间的耗尽层效应, 而高频介电弛豫起源于高阻态的晶界与半导化的晶粒形成内部阻挡层电容效应。Bärner 和 Luo 等^[8-9]则发现了 CCTO 陶瓷的三个弛豫过程, 对应的能级分别为 0.05、0.49 和 0.58 eV, 并指出这三个过程分别与 CCTO 陶瓷的晶粒、畴界和晶界弛豫过程有关。近期, Zhao 等^[10]又提出 CCTO 陶瓷的电性能可能与其高温氧空位迁移引起的弛豫过程相关。CCTO 陶瓷的介电弛豫过程比较复杂, 目前对其物理机制还不明确。

与传统的 ZnO 压敏陶瓷类似, CCTO 陶瓷的晶界处也存在着背靠背的 Schottky 势垒结构, 表现出一定的压敏特性^[11], 但其击穿场强和非线性系数较小。目前对 CCTO 压敏陶瓷性能的研究主要集中在巨介电常数的来源, 对其缺陷结构、非欧姆特性以及降低其损耗的方法等方面还有待于深入地研究。为了进一步探究 CCTO 陶瓷的介电性能、弛豫过程和损耗机制, 本工作主要研究了氧化气氛热处理对 CCTO 陶瓷试样显微结构和电学性能的影响。

1 实验方法

1.1 CCTO 陶瓷制备

采用传统的电子陶瓷制备工艺, 以分析纯($>99\%$) CaCO_3 、 CuO 、 TiO_2 为原料制备 CCTO 陶瓷样品。按照 CCTO 的化学计量比 Ca: Cu: Ti=1: 3: 4 称取上述三种原料, 并以无水乙醇为介质球磨 12 h, 然后在 950℃和空气气氛条件下预烧 10 h, 再经过研磨

粉碎、过筛、造粒等过程干压成圆片状生坯试样, 在 1100℃的空气气氛中烧结 20 h, 得到试样 CCTO-A。通过烧结炉对部分试样 CCTO-A 进行氧气气氛热处理 2 h 得到试样 CCTO-B, 其热处理温度为 800℃。对试样进行双面打磨、抛光后溅射 Au 电极, 用于电学性能测试, 最终得到 CCTO 陶瓷试样的有效直径和厚度分别为 12 mm 和 1.2 mm。

1.2 CCTO 陶瓷性能测试

利用 X 射线衍射仪(XRD, egaku D/MAX III B)分析 CCTO 陶瓷在室温下的晶体结构。采用扫描电镜 SEM(Jeol JSM-6390A)观察试样的表面显微结构。采用宽频介电谱仪和阻抗分析仪(德国 Novocontrol concept 80)测量 CCTO 试样介电性能, 测试频率范围为 0.1 Hz~10 MHz, 温度范围为 183~473 K。采用 WJ10001D 型直流稳压电源、HP34001A 型精密电子万用表在室温下测量试样的 J - E 特性, 试样的击穿场强 $E_{1\text{mA}}=U_{1\text{mA}}/d$ (d 为试样厚度), 非线性系数 α 的值为^[12]: $\alpha=\lg(I_{1\text{mA}}/I_{0.1\text{mA}})/\lg(U_{1\text{mA}}/U_{0.1\text{mA}})$, I_1 为电压在 $0.75U_{1\text{mA}}$ 时的漏电流密度。

2 结果与讨论

2.1 CCTO 陶瓷显微结构分析

图 1 为室温下 CCTO 陶瓷的 XRD 图谱, 可以发现两种试样的晶相组成几乎一致, 主晶相均为 CCTO 相, 表明氧化气氛热处理对 CCTO 陶瓷晶相的影响不大。

图 2 为 CCTO-A 和 CCTO-B 试样的显微结构图片, 从图 2(a)可以观察到部分晶界处有微量的析出物, 一般认为是 CuO 或者 Cu_2O ^[13-14], 但由于析出量较小, XRD 分析未检测到该物相。经过氧化气氛

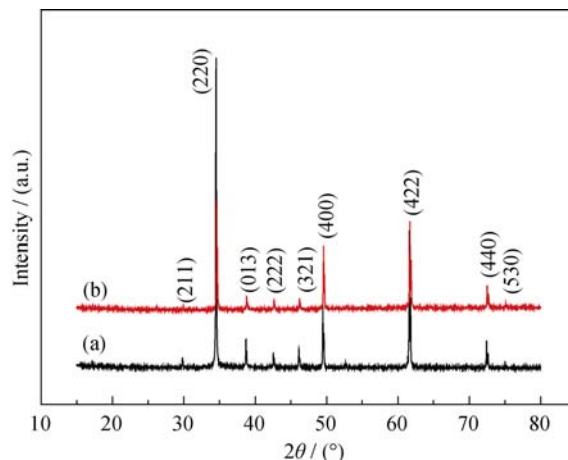


图 1 (a)CCTO-A 和(b)CCTO-B 陶瓷试样的 XRD 图谱
Fig. 1 XRD patterns of CCTO-A(a) and CCTO-B(b) ceramics

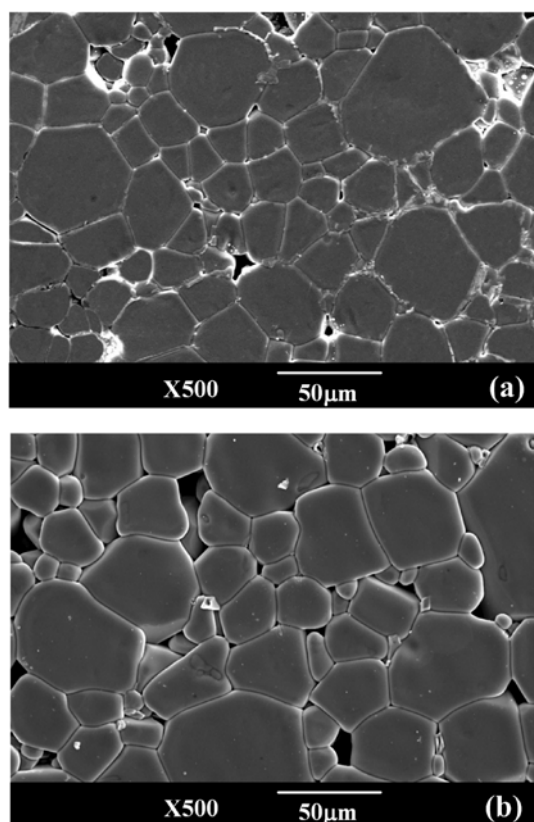


图 2 (a)CCTO-A 和(b)CCTO-B 陶瓷表面的 SEM 照片
Fig. 2 SEM images of CCTO-A (a) and CCTO-B(b) ceramics

热处理后, CCTO 晶粒更加饱满, 晶界析出物消失, 这表明氧化气氛热处理过程中, 析出物可能融入 CCTO 晶格, 形成固溶体^[15]。另外, 热处理可能也导致部分析出物的挥发, 在晶界处产生较多的气孔, 如图 2(b)所示。通过阿基米德排水法测量样品的密度 ρ , $\rho = m_0 / (m_0 - m_1)$, 式中, m_0 为试样在空气中的重量, m_1 为试样在水中的重量。结果显示, 氧化热处理后 CCTO 陶瓷试样的密度从 4.76 g/cm^3 下降到 4.64 g/cm^3 , 该结果与 Yu 等^[16]报道结果相一致。

2.2 CCTO 陶瓷介电性能分析

图 3 为室温条件下 CCTO-A 和 CCTO-B 试样的介电常数 ϵ' 和介质损耗角正切 $\tan\delta$ 随频率的变化。两种试样在 10^5 Hz 以下均保持高的介电常数 ($>10^4$), 氧化热处理导致 ϵ' 从 5×10^4 下降到 1.6×10^4 , 在 10^5 Hz 以上 ϵ' 急剧下降, 对应于 $\tan\delta$ 弛豫损耗的上升过程。

在 1000 Hz 以下, 试样的介质损耗角正切值受氧化热处理的影响明显下降, 在 1000 Hz 附近下降到 $0.03 \sim 0.04$ 。而在高频 1000 Hz 以上, 两种试样的介质损耗角正切值随频率的变化几乎重合, 这表明氧化气氛热处理可以有效抑制 CCTO 陶瓷的低频损耗 $\tan\delta$ 。

为了进一步明确氧化气氛热处理对 CCTO 陶瓷

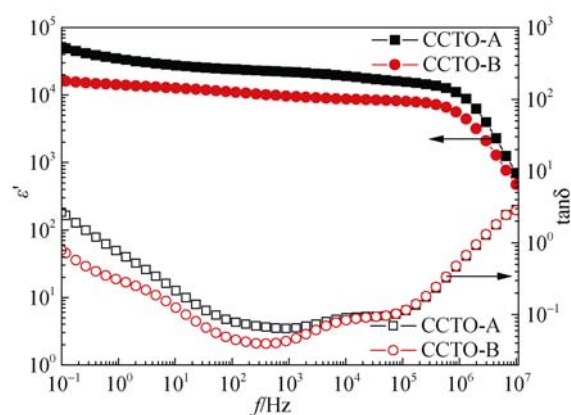


图 3 室温下 CCTO-A 和 CCTO-B 试样的介电频谱
Fig. 3 Dielectric frequency spectra of CCTO-A and CCTO-B samples measured at room temperature

介电损耗的影响, 在 $183 \sim 273 \text{ K}$ 的温度范围测试了介质损耗因子 ϵ'' 随频率的变化, 根据修正的德拜方程^[17]:

$$\epsilon^*(\omega) = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{1 + (i\omega\tau)^{1-\alpha}} \quad (1)$$

式中, ω 为角频率, ϵ_0 为真空介电常数, ϵ_s 和 ϵ_∞ 分别为静态介电常数和光频介电常数, τ 为弛豫时间, α 为弛豫时间的分散程度, 其值介于 0 到 1 之间。

在实际测量的介电谱中, 介质损耗不仅包括弛豫极化的响应, 还包括电导的贡献。对 CCTO 陶瓷而言, 需要考虑两种弛豫极化过程和电导的共同作用, 可得损耗因子的表达式为:

$$\epsilon''(\omega) = (\epsilon_{s1} - \epsilon_{\infty 1}) \frac{(\omega\tau_1)^{1-\alpha_1} \cos \frac{\pi\alpha_1}{2}}{1 + 2(\omega\tau_1)^{1-\alpha_1} \sin \frac{\pi\alpha_1}{2} + (\omega\tau_1)^{2(1-\alpha_1)}} + (\epsilon_{s2} - \epsilon_{\infty 2}) \frac{(\omega\tau_2)^{1-\alpha_2} \cos \frac{\pi\alpha_2}{2}}{1 + 2(\omega\tau_2)^{1-\alpha_2} \sin \frac{\pi\alpha_2}{2} + (\omega\tau_2)^{2(1-\alpha_2)}} + \frac{\sigma_{dc}}{\epsilon_0 \omega} \quad (2)$$

式中, σ_{dc} 为直流电导率。

CCTO 陶瓷总的介电损耗过程就可以分解为电导损耗和两个弛豫极化损耗的共同作用, 如图 4(a) 和 (b) 插图所示。从图 4(a) 和 (c) 插图中 273 K 温度下的分峰拟合结果及图 4(b) 和 (d) 活化能计算结果可以发现, CCTO-B 试样的低频电导损耗 (dc 的贡献) 下降较为明显, 两个弛豫峰 1 和 2 的高度分别从 336 和 8.5 下降到 272 和 7.8, 并且弛豫峰 2 的活化能明显增大, 从 0.476 eV 上升到 0.515 eV 。这表明氧化气氛热处理不仅降低了试样的介电损耗, 还提高了低频弛豫峰对应的活化能, 从而改善了 CCTO 陶瓷的电性能。另外, 弛豫峰 1 和 2 已被广泛报道, 但它

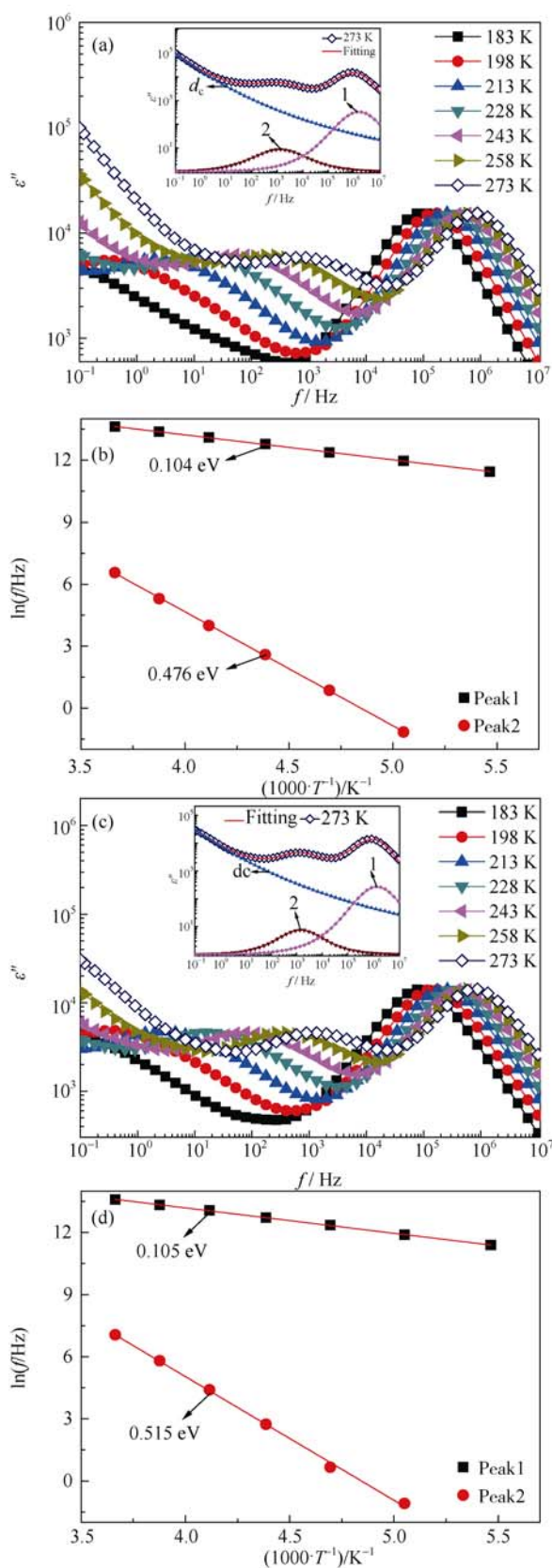


图 4 183~273 K 温度下 CCTO 陶瓷试样的介电谱图及活化能计算

Fig. 4 Dielectric frequency spectra of CCTO samples measured in 183~273 K and the calculation of the activation energy for the relaxation peaks

The fitting results of dielectric loss at 273 K in the inset of (a) and (c). (a, b) CCTO-A; (c, d) CCTO-B

们的物理机制还存在争议。Sinclair、Zhang 等^[18-19]认为它们与 CCTO 陶瓷的晶粒和晶界缺陷引起的弛豫过程相关; Bärner、Luo 等^[8-9]认为它们可能与 CCTO 陶瓷的晶粒和晶界的弛豫过程相关; 也有学者认为它们与晶粒、晶界面和电极、试样界面弛豫过程相关^[7]。

图 5 所示为试样 A、B 在 393 K 时的阻抗复平面图, 均表现为一个半圆。每个半圆代表着典型的类 Debye 弛豫过程, 可以等效为一个并联 RC 电路。根据图 5 中复阻抗谱分析^[12, 20], 半圆与 X 轴的左、右截距分别对应着 CCTO 陶瓷试样的晶粒和晶界电阻值。图 5 插图为高频截距值的局部放大, 可以得到氧化气氛热处理后 CCTO 陶瓷试样的晶粒和晶界电阻值从 4.8 Ω、1.8×10⁴ Ω 分别增大到 5.3 Ω、8.6×10⁴ Ω, 晶粒电阻变化不大, 而晶界电阻则大幅提高。

为了进一步分析温度对试样晶界电阻的影响, 图 6(a)和(b)给出了在 348~473 K 范围内 CCTO 陶瓷试样的阻抗分析图谱, 从图中可以看出, 两种试样对应半圆的右截距随测试温度的升高而逐渐降低, 表明 CCTO 陶瓷晶界电阻具有负的温度系数。根据试样电阻的计算公式:

$$R_{gb} = d / (\sigma_{gb} \cdot S) \quad (3)$$

式中, R_{gb} 为试样的晶界电阻, d 为试样厚度, S 为试样面积, σ_{gb} 为试样的电导率。两种 CCTO 陶瓷试样的电导率随温度的变化如图 6(c)所示, 随测试温度的升高, CCTO-B 试样的电导率远小于 CCTO-A 试样, 这表明氧化气氛热处理有效提高了 CCTO 陶瓷的晶界势垒, 大幅提高其电阻值, 从而降低其电导率。

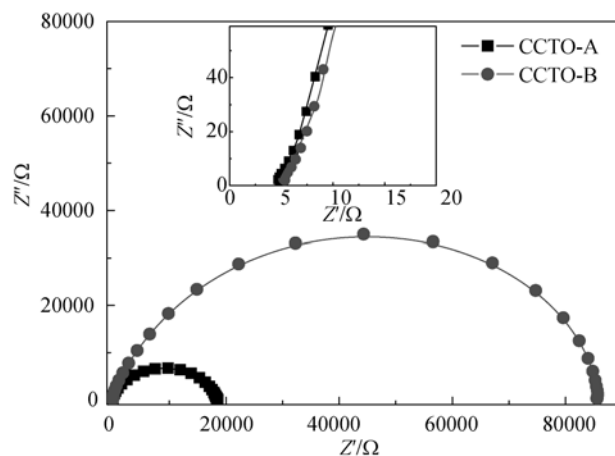


图 5 高温 393 K CCTO-A 和 CCTO-B 试样的阻抗复平面图
Fig. 5 Complex impedance plane measured at 393 K for CCTO-A and CCTO-B samples

Inset is expanded curves of the high-frequency data

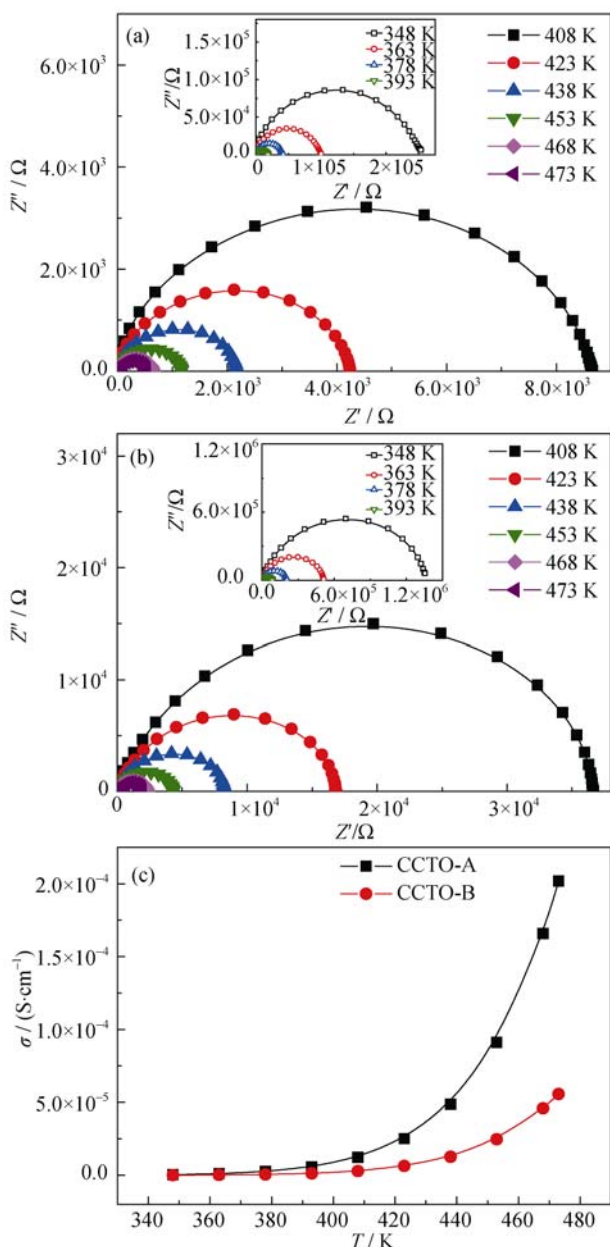


图 6 在温度 348~473 K 范围内 CCTO-A(a)和 CCTO-B(b) 试样的阻抗复平面及其电导率(c)随温度的变化

Fig. 6 Complex impedance plane measured in 348~473 K for CCTO-A (a) and CCTO-B (b), and the variation of the conductivity for the samples (c) with increasing temperature

2.3 CCTO 陶瓷试样的 J - E 特性

图 7 为 CCTO-A 和 CCTO-B 试样 J - E 特性曲线, 两种试样都表现出一定的非欧姆特征, 符合热激发发射方程^[12]:

$$J = A^* T^2 \exp[(-\Phi + nE^{1/2})/kT] \quad (4)$$

$$n = \left[e^3 / (4\pi\epsilon_0\epsilon_r) \right]^{1/2} \quad (5)$$

式中, J 为电流密度, A^* 、 T 为理查德森常数和测量温度(单位为 K), k 为玻尔兹曼常数, Φ 为势垒, n 为介质

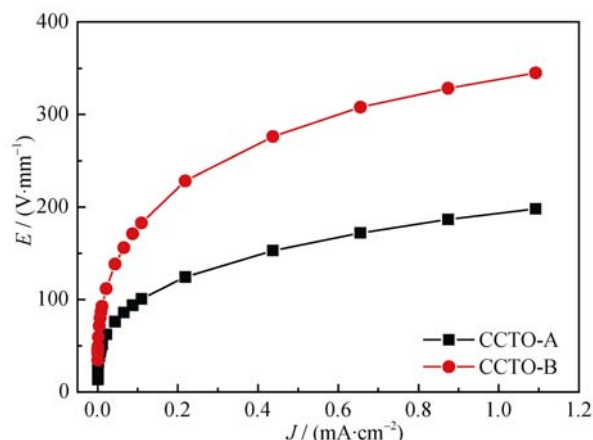
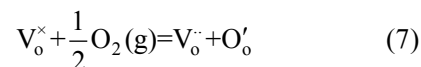
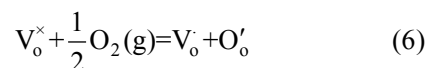


图 7 室温下 CCTO-A 和 CCTO-B 试样的 J - E 特性曲线
Fig. 7 J - E curves measured at room temperature for CCTO-A and CCTO-B samples

特性相关的前置因子, E 为外施电场强度, e 为电子电量, ϵ_0 和 ϵ_r 分别为真空介电常数和介质的相对介电常数。氧化气氛热处理后, CCTO 陶瓷的击穿场强和非线性系数在室温测试条件下分别从 226 V/mm、3.52 上升到 397 V/mm、4.51, 这与 CCTO 陶瓷的阻抗分析的结果相一致。

为了分析氧化气氛热处理对试样势垒高度 Φ 的影响, 在 308~368 K 范围内测试了两种试样的 J - E 特性, 如图 8(a)和(b)所示, $\ln J$ 与 $E^{1/2}$ 成线性关系, 表明在低压范围内 CCTO 的 J - E 特性曲线符合热激发发射方程(4)。图 8(a)和(b)插图分别为两种试样在外施场强 $E=0$ 时对应的势垒高度 Φ , 结果表明氧化气氛热处理使 CCTO 陶瓷的势垒高度从 0.56 eV 上升到 0.63 eV。式(5)中的 n 值主要取决于试样的介电常数, 其值从 $n_A=0.27 \times 10^{-25}$ 增大到 $n_B=0.48 \times 10^{-25}$ 。

钙钛矿陶瓷在烧结过程中容易产生大量的氧空位缺陷, 从而在导带下形成深的氧空位施主能级, 如 $V_o^\times$ 和 $V_o^\bullet$ [21-22]。Whangbo 等^[22]认为在 CCTO 烧结的过程中, 复杂无序的晶界面更容易形成氧空位及其它低价缺陷, 这些界面缺陷对烧结气氛非常敏感。在氧化热处理的过程中, 中性氧空位与氧气可能发生如下反应^[23-24]:



中性氧空位与氧气反应生成带负电的氧离子很容易吸附在晶界面, 这可能是氧化气氛热处理过程导致 CCTO 陶瓷晶界势垒高度升高的主要原因, 进而提高了试样的电阻, 使试样的电性能得到改善^[25]。

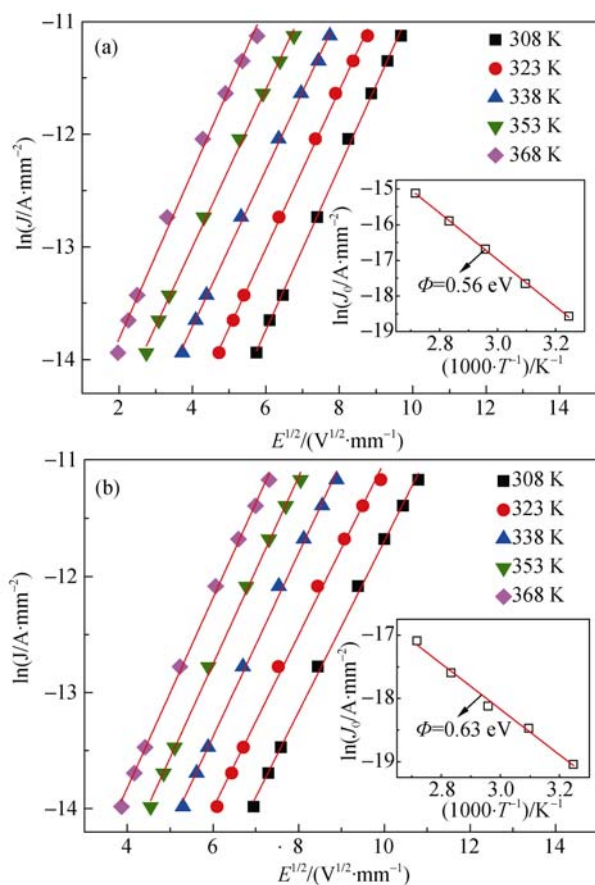


图 8 在 308~368 K 范围内 CCTO-A(a)和 CCTO-B(b)试样的 $\ln J$ 与 $E^{1/2}$ 曲线

Fig. 8 $\ln J$ versus $E^{1/2}$ plot for CCTO-A (a) and CCTO-B (b) in the temperature of 308–368 K

Calculation of barrier height is shown in the inset ($E=0$)

3 结论

1) 氧化气氛热处理促使 CCTO 晶界析出物融入晶格, 使晶粒更加饱满, 但同时也导致气孔的增加。

2) CCTO 陶瓷的介质损耗角正切 $\tan \delta$ 得到了很好的抑制, 在 1000 Hz 附近下降到 0.03~0.04。

3) 183~273 K 温度范围内, 介质损耗因子 ϵ'' 可分解成低频电导损耗和高频两个弛豫损耗峰的叠加, 氧化气氛热处理降低了试样的介电损耗, 并使低频损耗峰对应的活化能从 0.476 eV 增大到 0.515 eV。

4) 氧化气氛热处理对 CCTO 陶瓷的晶粒电阻的影响不大, 但大幅提高晶界电阻值, 在 393 K 时, 晶界电阻值从 $1.8 \times 10^4 \Omega$ 增大到 $8.6 \times 10^4 \Omega$ 。

5) 氧化气氛热处理导致 CCTO 晶界界面生成了大量氧负离子, 使试样的晶界势垒高度从 0.56 eV 升高到 0.63 eV, 使电子更不容易越过, 从而使 J - E 特性得到优化。

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] 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.
- [3] LIU Y, WITHERS R L, WEI X Y. Structurally frustrated relaxor ferroelectric behavior in $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$. *Phys. Rev. B*, 2005, **72**(13): 134104–1–4.
- [4] HE L, NEATON J B, COHEN M H, *et al.* First-principles study of the structure and lattice dielectric response of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$. *Phys. Rev. B*, 2002, **65**(21): 214112–1–11.
- [5] COHEN M H, NEATON J B, HE L, *et al.* Extrinsic models for the dielectric response of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$. *J. Appl. Phys.*, 2003, **94**(5): 3299–3306.
- [6] SINCLAIR D C, ADAMS T B, MORRISON F D. $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$: one-step internal barrier layer capacitor. *Appl. Phys. Lett.*, 2002, **80**(12): 2153–2155.
- [7] 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.
- [8] BÄRNER K, LUO X J, SONG X P, *et al.* Correlation between the trap state spectra and dielectric behavior of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$. *J. Mater. Res.*, 2011, **26**(1): 36–44.
- [9] LUO X J, YANG C P, SONG X P, *et al.* Dielectric and impedance performances of giant dielectric constant oxide $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$. *Acta Phys. Sin.*, 2012, **59**(5): 3516–3522.
- [10] LI J Y, ZHAO X T, GU F, *et al.* Defects and dc electrical degradation in $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics: Role of oxygen vacancy migration. *Appl. Phys. Lett.*, 2012, **100**(22): 202905–1–4.
- [11] ZHAO X T, LI J Y, LI H, *et al.* Intrinsic and extrinsic defect relaxation behavior of ZnO ceramics. *J. Appl. Phys.*, 2012, **111**(12): 124106–1–8.
- [12] ZHAO X T, LIAO R J, LIANG N C, *et al.* Role of defects in determining the electrical properties of ZnO ceramics. *J. Appl. Phys.*, 2014, **116**(1): 014103–1–10.
- [13] ZANG G Z, ZHANG J L, ZHENG P J. Grain boundary effect on the dielectric properties of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 2005, **38**(11): 1824–1827.
- [14] FANG T T, MEI L T, HO H F. Effects of Cu stoichiometry on the micro structures, barrier-layer structures, electrical conduction, dielectric responses, and stability of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$. *Acta Mater.*, 2006, **54**(10): 2867–2875.
- [15] VANGCHANGYIA S, SWATSITANG E, THONGBAI P, *et al.*

- Very low loss tangent and high dielectric permittivity in pure- $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics prepared by a modified Sol-Gel process. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2012, **95**(5): 1497–1500.
- [16] YU R, XUE H, CAO Z L, CHEN L, *et al.* Effect of oxygen sintering atmosphere on the electrical behavior of CCTO ceramics. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2012, **32**(6): 1245–1249.
- [17] 陈季丹, 刘子玉. 电介质物理学. 北京: 机械工业出版社, 1982: 155–160.
- [18] ADAMS T B, SINCLAIR D C, WEST A R. Characterization of grain boundary impedances in fine- and coarse-grained $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics. *Phys. Rev. B*, 2006, **73**(9): 094124–1–9.
- [19] ZHANG J L, ZHENG P, WANG C L, *et al.* Dielectric dispersion of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics at high temperatures. *Appl. Phys. Lett.*, 2005, **87**(14): 142901–1–3.
- [20] SINCLAIR D C, WEST A R. Impedance and modulus spectroscopy of semiconducting BaTiO_3 showing positive temperature-coefficient of resistance. *J. Appl. Phys.*, 1989, **66**(8): 3850–3856.
- [21] DENG G C, LI G R, DING A L, *et al.* Evidence for oxygen vacancy inducing spontaneous normal-relaxor transition in complex perovskite ferroelectrics. *Appl. Phys. Lett.*, 2005, **87**(19): 192905–1–3.
- [22] WHANGBO M H, SUBRAMANIAN M A. Structural model of planar defects in $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ exhibiting a giant dielectric constant. *Chem. Mater.*, 2006, **18**(14): 3257–3260.
- [23] 张美蓉. ZnO 压敏陶瓷老化机理的研究. 西安: 西安交通大学博士学位论文, 1991.
- [24] YANG Z, ZHANG Y, ZHANG K, *et al.* Effect of grain-boundary behavior on the dc electric conduction in Rb-doped $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$. *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.*, 2013, **24**: 1063–1067.
- [25] 成鹏飞. 稀土氧化物对 $\text{ZnO-Bi}_2\text{O}_3$ 系压敏陶瓷晶界结构和电气性能的影响. 西安: 西安交通大学博士学位论文, 2008.