

CaCu₃Ti₄O₁₂ 陶瓷的巨介电响应机理

郑兴华, 张 程, 刘 馨, 汤德平, 肖 娟

(福州大学 材料科学与工程学院, 福州 350108)

摘 要: 针对 CaCu₃Ti₄O₁₂ (CCTO) 陶瓷的巨介电性起源存在较大争议的情况, 以少量 MnO₂ 取代 CCTO 中 CuO 或 TiO₂、采用固相反应法烧结制备名义成分为 CaCu_{3-x}Mn_xTi₄O₁₂ ($x=0\sim0.3$) 和 CaCu₃Ti_{4-y}Mn_yO₁₂ ($y=0\sim0.1$) 的陶瓷。通过微结构和电性能的演变讨论 CCTO 陶瓷的巨介电响应机理。结果表明: 加入少量 MnO₂ 后, 所有陶瓷均为体心立方(BCC)类钙钛矿结构的 CCTO 单相; 但是, CCTO 陶瓷显微结构从异常长大的晶粒转变成均匀的细小晶粒; 同时, CCTO 陶瓷的电阻率从 10⁷ Ω·cm 显著提高至 10⁹ Ω·cm; 介电常数从 10⁴ 显著下降到 10²; 介电损耗从 10⁻¹ 急剧降低至 10⁻³; CCTO 陶瓷的巨介电响应是由半导体化的晶界/亚晶界和相对绝缘的晶粒/亚晶粒组成的内部阻挡层电容器(IBLC)所致。在较低温度下(<100 °C)烧结获得高介电常数、低损耗和温度稳定的 CCTO 基陶瓷, 找到一种降低 CCTO 陶瓷介电损耗的有效方法。

关键词: CaCu₃Ti₄O₁₂ 陶瓷; 巨介电常数; 内部阻挡层电容器(IBLC); 低介电损耗

中图分类号: TB34

文献标志码: A

Mechanism of giant dielectric response of CaCu₃Ti₄O₁₂ ceramics

ZHENG Xing-hua, ZHANG Cheng, LIU Xin, TANG De-ping, XIAO Juan

(College of Materials Science and Engineering, Fuzhou University, Fuzhou 350108, China)

Abstract: According to the debate on the origin of the giant permittivity of CaCu₃Ti₄O₁₂ (CCTO) ceramics, a small amount of MnO₂ substitution for CuO or TiO₂ was adopted to prepare the ceramics with nominal composition of CaCu_{3-x}Mn_xTi₄O₁₂ ($x=0\sim0.3$) or CaCu₃Ti_{4-y}Mn_yO₁₂ ($y=0\sim0.1$) by solid-state reaction method. The mechanism of giant dielectric response in CCTO ceramics was discussed in view of microstructure evolution and variation of electric properties. The results show that CCTO ceramics with a small amount of MnO₂ substitution exhibit BCC perovskite single phase, but the abnormal growth grain gradually disappears and grains become obviously uniform and fine. Meantime, resistivity significantly increases from 10⁷ to 10⁹ Ω·cm, dielectric constant is abruptly suppressed from 10⁴ to 10², and dielectric loss is greatly reduced from 10⁻¹ to 10⁻³. An internal barrier layer capacitor (IBLC) is associated with relative insulating grains/subgrains and semiconducting grain boundaries/subgrain boundaries. CCTO ceramics with high dielectric constant, low dielectric loss and good temperature stability are achieved at lower sintering temperature (<100 °C). An effective method is found to decrease the dielectric loss of CCTO ceramics.

Key words: CaCu₃Ti₄O₁₂ ceramics; giant dielectric constant; internal barrier layer capacitor (IBLC); low dielectric loss

CaCu₃Ti₄O₁₂(CCTO)材料在较宽的温度和频率范围内具有巨介电常数(约为 10⁴), 有望在高密度能量存储、薄膜器件及大容量电容器等一系列高新技术领域

中获得广泛的应用, 从而引起了人们的极大兴趣^[1-5]。自 SUBRAMANIAN 等^[1]报道 CCTO 材料具有高介电常数以来, CCTO 材料得到了广泛的研究。其中, CCTO

基金项目: 福建省高等学校新世纪优秀人才支持计划资助项目(XSJRC2007-16); 福建省发改委资助项目(827014)

收稿日期: 2010-06-01; **修订日期:** 2010-09-22

通信作者: 郑兴华, 副教授, 博士; 电话: 0591-22866531; E-mail: brook76@163.com

材料巨介电常数的起源就是研究重点之一, 目前已形成了两种观点: 本征的和非本征的。PRAKASH 和 VARMA^[6]认为巨介电性与晶格的不稳定性有关, 是一种本征现象。但是, 高精度的 X 射线衍射和中子衍射研究表明, 即使冷却到 35 K 也没有观察到 CCTO 材料发生结构相变的任何证据。因此, 绝大多数研究者认为 CCTO 材料的巨介电响应是非本征的, 而被广泛接受的机理是内部阻挡层电容(IBLC)模型^[3, 7-9]。IBLC 模型即 CCTO 材料由导电性不同的区域——绝缘区和导电区所构成。IBLC 结构虽然已被交流阻抗谱测试结果所证实, 但在大量研究中, 对于 CCTO 材料, 特别是 CCTO 陶瓷的绝缘和导电区域的认定, 尚存在很大的分歧。最初, 大多数研究者认为 CCTO 陶瓷在烧结过程中可能会失氧, 从而造成晶粒半导体化, 而半导体晶粒在冷却过程中重新氧化而使晶粒边界形成绝缘层。但是, 最近不少研究者发现在晶粒边界存在导电性的富铜相^[7-10]。FANG 和 MEI^[10]利用高分辨场发射电镜观察到晶粒缺 Cu 和晶界富 Cu 现象。CCTO 晶界富 Cu 现象也被越来越多的研究者所证实, 并且这种富 Cu 相在 CCTO 基陶瓷巨介电常数中起到了重要的作用。杨雁和李盛涛^[4]通过对 CCTO 陶瓷的直流电导研究发现, 其巨介电响应与 CuO 类似。

通常, CCTO 陶瓷具有与 IBLC 相关的独特显微结构, 如异常长大的晶粒、熔融晶界相和包覆小晶粒的巨大晶粒等。而晶粒异常长大往往伴随着液相的产生, CCTO 陶瓷中也存在富 Cu 的熔融相, 即在烧结过程中产生了富 Cu 液相。由于 CuO 的熔点高于 CCTO 陶瓷的通常烧结温度(约为 1 100 °C), 因此, 出现的液相应为 Cu 的氧化物与其他氧化物形成的低熔点共晶体。据报道, CuO-TiO₂ 共晶体在氧气和空气中的共晶温度分别为 919 和 1 020 °C^[11-12]。如果液相为 CuO-TiO₂ 共晶体, 那么降低 CuO 和 TiO₂ 的含量将会提高液相的形成温度以及降低液相的含量。另外, 在 CCTO 陶瓷还经常发现少量的 Cu₂O。

因此, 本文作者采用氧化剂 MnO₂ 少量取代 CCTO 中的 CuO 或 TiO₂, 以抑制富 Cu 液相的出现, 进而调节 CCTO 陶瓷的显微结构, 提高电阻率和降低介电损耗; 根据显微结构、介电性能及电阻率等的演变, 探讨 CCTO 陶瓷的巨介电响应机理。

1 实验

以分析纯 CaCO₃、CuO、TiO₂ 和 MnO₂ 为原料, 采用固相反应法制备名义成分为 $\text{CaCu}_{3-x}\text{Mn}_x\text{Ti}_4\text{O}_{12}$

($x=0\sim0.3$)和 $\text{CaCu}_3\text{Ti}_{4-y}\text{Mn}_y\text{O}_{12}$ ($y=0\sim0.1$)的陶瓷。首先, 按照名义成分称量配料后在蒸馏水中球磨 12 h, 烘干后在 950 °C 下预烧 3~6 h。预烧后的粉末再次球磨 8 h, 烘干过筛后添加约 5%聚乙烯醇的(PVA)造粒, 于 100 MPa 下压制成圆片, 在 1 060~1 100 °C 烧结 3 h。

根据阿基米德原理, 采用排水法测定陶瓷试样的密度(ρ); 使用精密 LCR 仪(Agilent 4284A)和网络分析仪(Advantest R3767BH 和 Agilent E8361A)分别测定 $\text{CaCu}_{3-x}\text{Mn}_x\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 和 $\text{CaCu}_3\text{Ti}_{4-y}\text{Mn}_y\text{O}_{12}$ 陶瓷在 $1\times10^3\sim1\times10^6$ Hz 和微波频率下的介电性能, 测试温度为 25~85 °C; 使用 X 射线衍射仪(荷兰飞利浦 Xpert Pro MPD, Cu K α , $\lambda=0.154\ 06$ nm)分析物相组成; 使用环境扫描电镜分析(Philips XL30 ESEM-TMP)观察试样的微观结构。

2 结果与讨论

图 1 所示分别为 $\text{CaCu}_{3-x}\text{Mn}_x\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 和 $\text{CaCu}_3\text{Ti}_{4-y}\text{Mn}_y\text{O}_{12}$ 陶瓷的 XRD 谱。由图 1 可知: 所有衍射峰均对应于体心立方(BCC)钙钛矿结构的 CCTO 相, 没有任何其他相。这说明少量 MnO₂ 取代 CCTO 中 CuO 或 TiO₂ 没有改变其物相组成。这与以 MnO 或 MnCO₃ 少量取代 CCTO 中 CuO 的结果类似^[13-14], 即都没有改变物相的组成。

$\text{CaCu}_{3-x}\text{Mn}_x\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 和 $\text{CaCu}_3\text{Ti}_{4-y}\text{Mn}_y\text{O}_{12}$ 陶瓷的显微结构如图 2 所示。由图 2 可知: CCTO 陶瓷由巨大的晶粒构成, 并且这些大晶粒包裹小的晶粒, 晶粒间有明显的熔融晶界相。而随着 MnO₂ 取代量的增加, 晶粒明显变细, 而且大小均匀。以 MnO₂ 取代 CuO 的 CCTO 基陶瓷也有同样的变化趋势。这说明 CCTO 陶瓷中 Cu 和 Ti 名义含量的减少有效地抑制了晶粒的异常长大, 也间接说明了富 Cu 液相的逐渐消失。

$\text{CaCu}_{3-x}\text{Mn}_x\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 和 $\text{CaCu}_3\text{Ti}_{4-y}\text{Mn}_y\text{O}_{12}$ 陶瓷介电性能随频率的变化关系分别如图 3 和 4 所示。随着频率的增大, CCTO 陶瓷的介电常数明显下降, 但是, 频率为 10⁶ Hz 时其介电常数依然高达 10⁴, 而介电损耗先随频率的升高略有下降而后明显上升。这与文献[1, 7-10]的报道一致。当少量的 Mn 取代 Ti($y=0.001$)后, 陶瓷的介电常数即从 10⁴ 急剧降低到 10²; 介电损耗在低频时有所增大, 但是到 10⁵ Hz 后明显降低, 到 10⁶ Hz 时甚至降低了两个数量级。MnO₂ 取代 TiO₂ 后相似, 以 MnO₂ 取代 CCTO 陶瓷中的少量 CuO 后介电性能的变化趋势一样, 但是也存在不同之处: 一是其

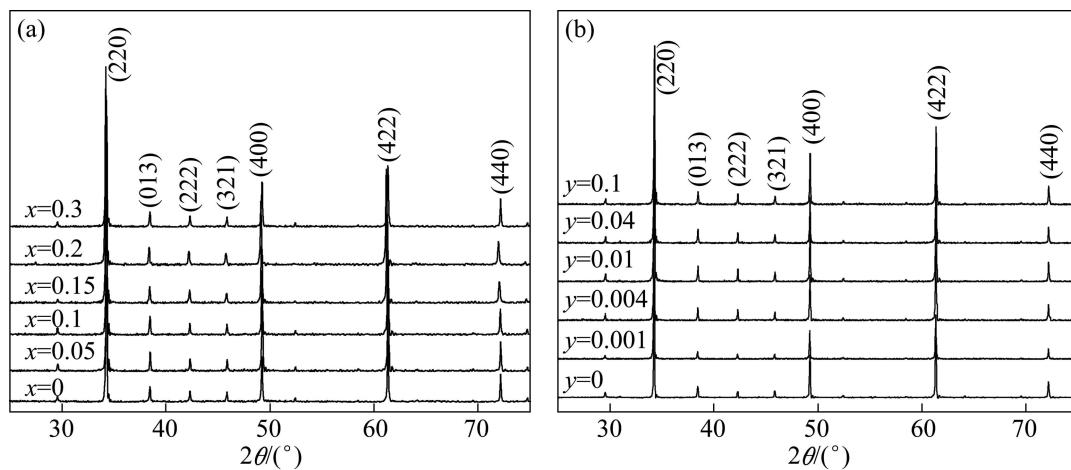


图 1 $\text{CaCu}_{3-x}\text{Mn}_x\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 和 $\text{CaCu}_3\text{Ti}_{4-y}\text{Mn}_y\text{O}_{12}$ 陶瓷的 XRD 谱

Fig.1 XRD patterns of $\text{CaCu}_{3-x}\text{Mn}_x\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (a) and $\text{CaCu}_3\text{Ti}_{4-y}\text{Mn}_y\text{O}_{12}$ (b) ceramics

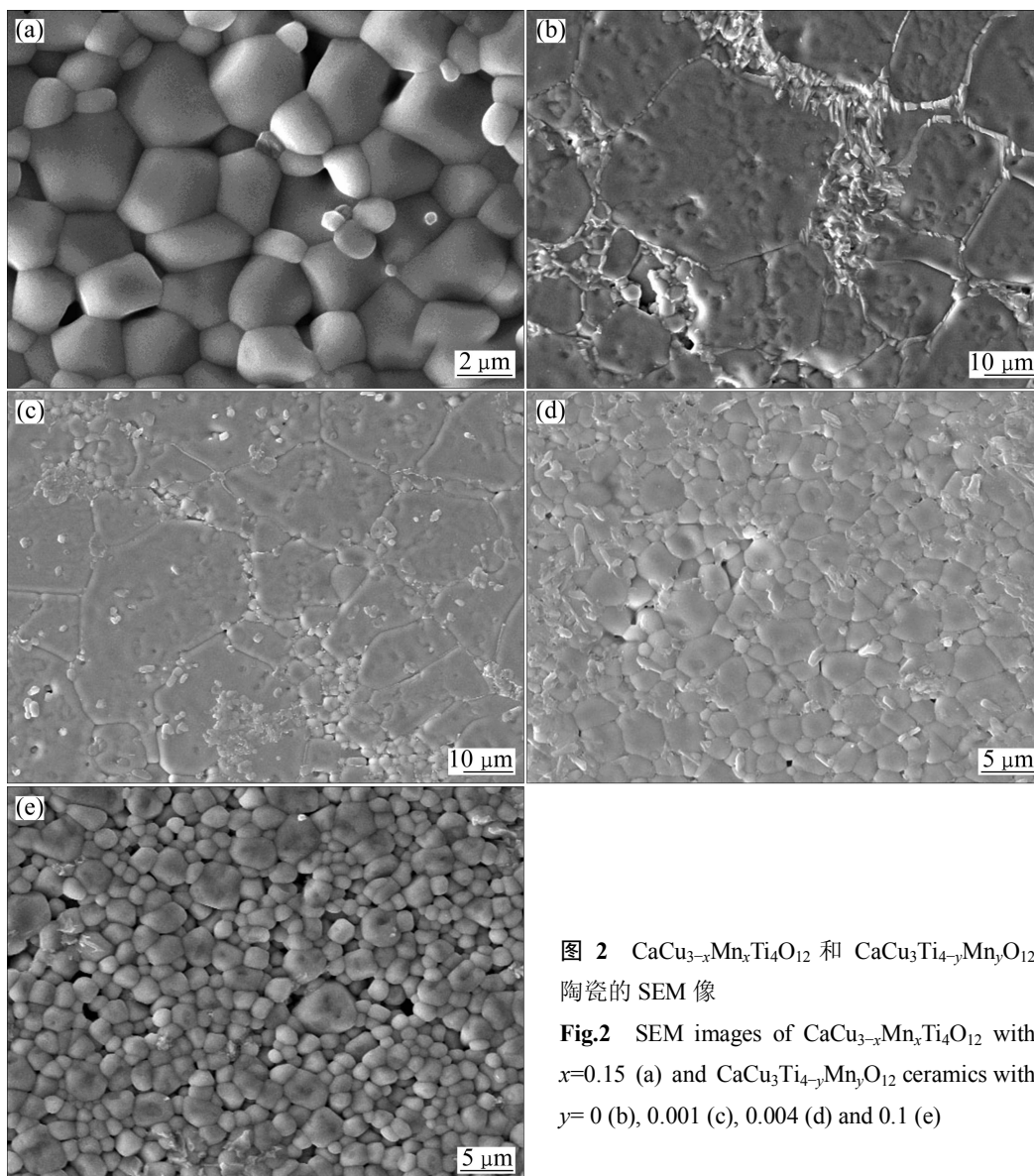


图 2 $\text{CaCu}_{3-x}\text{Mn}_x\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 和 $\text{CaCu}_3\text{Ti}_{4-y}\text{Mn}_y\text{O}_{12}$ 陶瓷的 SEM 像

Fig.2 SEM images of $\text{CaCu}_{3-x}\text{Mn}_x\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ with $x=0.15$ (a) and $\text{CaCu}_3\text{Ti}_{4-y}\text{Mn}_y\text{O}_{12}$ ceramics with $y=0$ (b), 0.001 (c), 0.004 (d) and 0.1 (e)

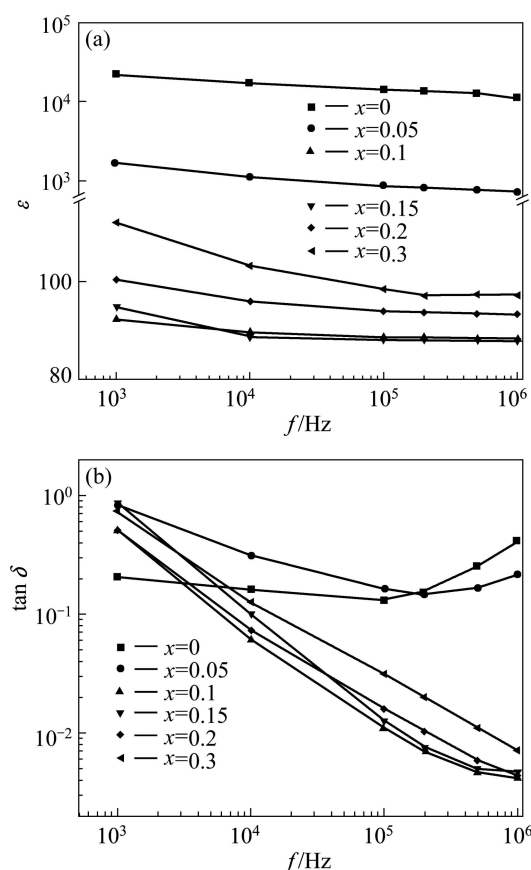


图 3 $\text{CaCu}_{3-x}\text{Mn}_x\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 陶瓷的介电常数和损耗随频率的变化关系

Fig.3 Frequency dependence of dielectric constant ε (a) and dielectric loss $\tan \delta$ (b) for $\text{CaCu}_{3-x}\text{Mn}_x\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics

介电常数更高、而损耗相对更低；二是 MnO_2 取代 CuO 的含量需要更多才能达到同样的效果。这种不同可能与低熔点富 Cu 液相有关，因此，需要更多地降低 CuO 的含量才能抑制液相的出现，同时， MnO_2 作为氧化剂也可以更好地抑制 Cu 和 Ti 离子的变价。另外，以 Mn 取代 Cu 和 Ti 的效果，也说明液相可能就是 CuO-TiO_2 共晶体^[11-12]。因为 CuO-TiO_2 共晶体靠近 CuO 一侧，而且具有很低的熔点(919 或 1 020 $^{\circ}\text{C}$)，所以，不管是以 MnO_2 取代 TiO_2 还是 CuO ，都存在随着取代量的增加，介电常数和损耗先减小后增大的现象。

图 5 所示为 $\text{CaCu}_{3-x}\text{Mn}_x\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 和 $\text{CaCu}_3\text{Ti}_{4-y}\text{Mn}_y\text{O}_{12}$ 陶瓷在 10^6 Hz 下的介电常数随温度的变化。 CCTO 陶瓷的介电常数随着温度的上升而明显增大，介电常数温度系数(τ_e)高达 2.493×10^3 $^{\circ}\text{C}^{-1}$ 。而随着 MnO_2 少量取代 TiO_2 ， CCTO 基陶瓷的介电常数随温度升高增加的幅度明显减小，甚至取代量稍多随温度升高反而降低。与此类似，以 MnO_2 取代 CuO 后 CCTO 基陶瓷的介电常数随温度的变化趋势相似。

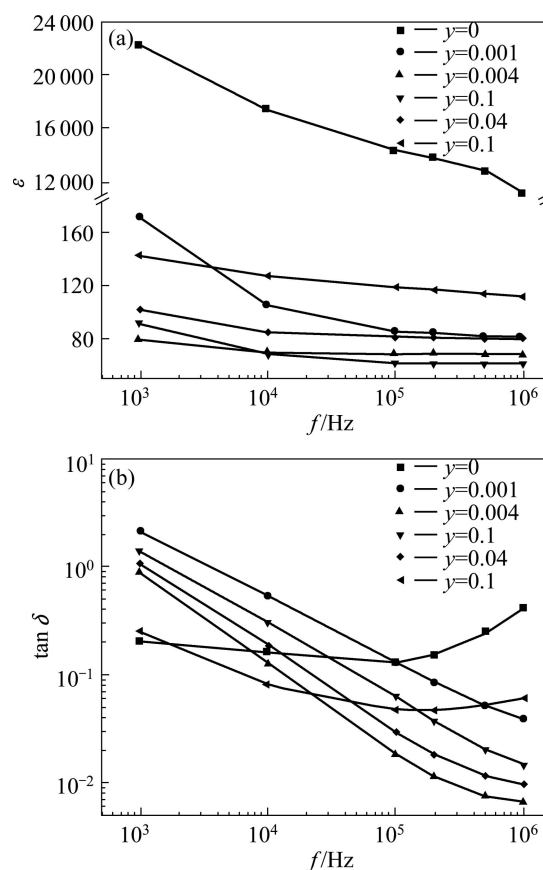


图 4 $\text{CaCu}_3\text{Ti}_{4-y}\text{Mn}_y\text{O}_{12}$ 陶瓷的介电常数和损耗随频率的变化关系

Fig.4 Frequency dependence of dielectric constant ε (a) and dielectric loss $\tan \delta$ (b) for $\text{CaCu}_3\text{Ti}_{4-y}\text{Mn}_y\text{O}_{12}$ ceramics

图 6 所示为 $\text{CaCu}_{3-x}\text{Mn}_x\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 陶瓷的阻抗谱。由图 6 可知， CCTO 陶瓷在 20 Hz 时的阻抗实部约为 10^6 $\Omega\cdot\text{cm}$ ，处于半导体范围，这也间接说明 CCTO 陶瓷的晶粒边界或者晶界相为半导体化。而随着 MnO_2 取代 CuO 的增加，在 $x=0.05$ 时阻抗实部增大到约 3.7×10^7 $\Omega\cdot\text{cm}$ ；当取代量进一步增大时，其阻抗实部增加到大于 10^9 $\Omega\cdot\text{cm}$ 。以 MnO_2 取代 CuO 后陶瓷的电阻率大幅度上升说明 CCTO 基陶瓷高电导的液相明显减少。而以 MnO_2 取代 TiO_2 时陶瓷的直流电阻率也说明了这一点，随取代量的增加， CCTO 基陶瓷电阻率从 $y=0$ 时的约 10^7 $\Omega\cdot\text{cm}$ 迅速增加到 $y=0.004$ 时的约 10^9 $\Omega\cdot\text{cm}$ ，而后有所降低，但仍然在 10^8 $\Omega\cdot\text{cm}$ 以上。电阻率的这种变化在以 MnO 或 MnCO_3 少量取代 CCTO 中 CuO 的有关文献中已有报道^[13-14]。

由于微波频率下的介电性能更能准确地反映材料的本征介电响应，因此，为了进一步验证这种机理，对 $\text{CaCu}_{3-x}\text{Mn}_x\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 和 $\text{CaCu}_3\text{Ti}_{4-y}\text{Mn}_y\text{O}_{12}$ 陶瓷的微波介电性能进行了测试。结果表明： $\text{CaCu}_{3-x}\text{Mn}_x\text{Ti}_4\text{O}_{12}$

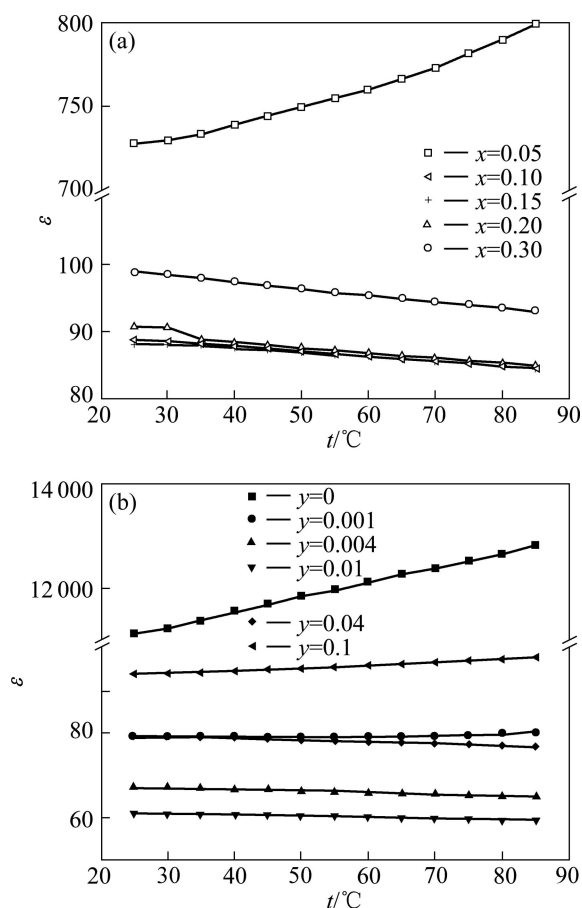


图 5 $\text{CaCu}_{3-x}\text{Mn}_x\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 和 $\text{CaCu}_3\text{Ti}_{4-y}\text{Mn}_y\text{O}_{12}$ 陶瓷在 10^6 Hz 时的介电温谱

Fig.5 Dielectric constant of $\text{CaCu}_{3-x}\text{Mn}_x\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (a) and $\text{CaCu}_3\text{Ti}_{4-y}\text{Mn}_y\text{O}_{12}$ (b) ceramics as function of temperature

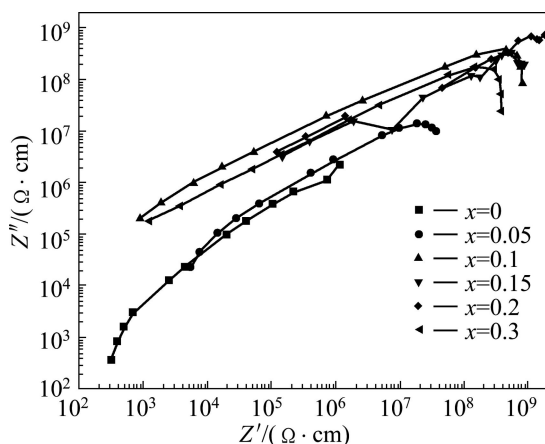


图 6 $\text{CaCu}_{3-x}\text{Mn}_x\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 陶瓷的阻抗谱

Fig.6 Impedance spectra of $\text{CaCu}_{3-x}\text{Mn}_x\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics

($x=0.1$) 和 $\text{CaCu}_3\text{Ti}_{4-x}\text{Mn}_x\text{O}_{12}$ ($x=0.004$) 陶瓷分别具有如下微波介电性能: $\epsilon=87$, 品质因数(Q)和测试频率(f)的乘积 $Q \times f = 7\,235$ GHz, $\tau_f = 3.82 \times 10^{-4} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$;

$\epsilon=68.1$, $Q \times f = 4\,030$ GHz, $\tau_f = 2.20 \times 10^{-4} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ 。LI 等^[15]和 KROHNS 等^[16]报道 CCTO 陶瓷在微波频率下的介电常数为 80 左右、损耗高达 10^{-2} 。而在本研究中, CCTO 基陶瓷的介电常数变化很小, 而介电损耗呈数量级的下降。

由 $\text{CaCu}_{3-x}\text{Mn}_x\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 和 $\text{CaCu}_3\text{Ti}_{4-y}\text{Mn}_y\text{O}_{12}$ 陶瓷显微结构的显著变化可知, 无论是 MnO_2 取代 CCTO 陶瓷中的 CuO 还是 TiO_2 , 都有效地抑制了富 Cu 液相的产生, 因此, 显微结构从异常长大的晶粒转变为均匀细小的晶粒。与显微结构演变相对应的是, CCTO 基陶瓷的电阻率发生数量级的增大, 这说明 CCTO 陶瓷在烧结过程中出现的液相相对晶粒来说是一种导电性较高的相。因此, 以 MnO_2 少量取代 CuO 或 TiO_2 后, CCTO 基陶瓷的电阻率大幅度上升, 与此对应, IBLC 结构消失, 介电常数急剧降到 10^2 , 介电损耗也明显降低。由以上分析可知, 通常所说的 CCTO 陶瓷中晶粒半导体化、晶粒边界绝缘化的 IBLC 并不是 CCTO 基陶瓷巨介电响应的真正机理, 而富 Cu 液相引起的电导率上升, 从而引起晶粒内部导电区域的不一致, 这种不一致形成 IBLC 结构, 可能是 CCTO 基陶瓷巨介电响应的真正机理所在。

3 结论

1) 以少量 MnO_2 取代 CCTO 中 CuO 或 TiO_2 , 采用固相反应法制备了名义成分为 $\text{CaCu}_{3-x}\text{Mn}_x\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ($x=0\sim0.3$) 和 $\text{CaCu}_3\text{Ti}_{4-y}\text{Mn}_y\text{O}_{12}$ ($y=0\sim0.1$) 的陶瓷。

2) 少量 MnO_2 的加入, CCTO 陶瓷依然为 CCTO 单相; 但是晶粒变得均匀而细小。同时, CCTO 陶瓷的电阻率显著提高; 介电常数从 10^4 显著下降到 10^2 , 介电损耗从 10^{-1} 急剧降低到 10^{-3} 。

3) 通过微结构和电性能的演变指示 CCTO 陶瓷 IBLC 的形成机理, 说明 CCTO 陶瓷中的 IBLC 由半导体化的晶界/亚晶界和相对绝缘晶粒/亚晶粒组成, 这也是其具有巨介电常数的原因。

4) 寻找到了降低 CCTO 陶瓷的介电损耗的有效方法, 有望在较低温度下烧结获得高介常数、低损耗和温度稳定的 CCTO 基陶瓷, 并应用于微波元器件中。

REFERENCES

- [1] SUBRAMANIAN M A, LI D, DUAN N, REISNER B A, SLEIGHT A W. 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]. *J Solid State Chem*, 2000, 151: 323–325.
- [2] JACOB K T, SHEKHAR C, LI X, KALE G M. Gibbs energy of formation of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ and phase relations in the system $\text{CaO-CuO/Cu}_2\text{O-TiO}_2$ [J]. *Acta Mater*, 2008, 56(17): 4798–4803.
- [3] 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[J]. *Adv Mater*, 2002, 14(18): 1321–1323.
- [4] 杨 雁, 李盛涛. $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 陶瓷的微观结构及直流导电特性[J]. *物理学报*, 2009, 58(9): 6376–6380.
- YANG Yan, LI Sheng-tao. Microstructure and DC conduction properties of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ [J]. *Acta Phys Sin*, 2009, 58(9): 6376–6380.
- [5] SCHMIDT R, SINCLAIR D C. Anomalous increase of dielectric permittivity in Sr-doped CCTO ceramics $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ($0 \leq x \leq 0.2$)[J]. *Chem Mater*, 2010, 22(1): 6–8.
- [6] PRAKASH B S, VARMA K B R. Ferroelectriclike and pyroelectric behavior of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics[J]. *Appl Phys Lett*, 2007, 90(8): 082903.
- [7] FU D, TANIGUCHI H, TANIYAMA T, ITOH M, KOSHIHARA S. Origin of giant dielectric response in nonferroelectric $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$: Inhomogeneous conduction nature probed by atomic force microscopy[J]. *Chem Mater*, 2008, 20(5): 1694–1698.
- [8] NI W Q, ZHENG X H, YU J C. Sintering effects on structure and dielectric properties of dielectrics $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ [J]. *J Mater Sci*, 2007, 42(3): 1037–1041.
- [9] FANG T T, SHIAU H K. Mechanism for developing the boundary barrier layers of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ [J]. *J Am Ceram Soc*, 2004, 87(11): 2072–2079.
- [10] FANG T T, MEI L T. Evidence of Cu deficiency: A key point for the understanding of the mystery of the giant dielectric constant in $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ [J]. *J Am Ceram Soc*, 2007, 90(2): 638–640.
- [11] DERLING S, MULLER T H, ABICHT H P. Copper oxide as a sintering agent for barium titanate based ceramics[J]. *J Mater Sci*, 2001, 36(6): 1425–1431.
- [12] LU F H, FANG F X, CHEN Y S. Eutectic reaction between copper oxide and titanium dioxide[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2001, 21(8): 1093–1099.
- [13] LI M, FETEIRA A, SINCLAIR D C, WEST A R. Incipient ferroelectricity and microwave dielectric resonance properties of $\text{CaCu}_{2.85}\text{Mn}_{0.15}\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics[J]. *Appl Phys Lett*, 2007, 91: 132911.
- [14] LI M, FETEIRA A, SINCLAIR D C, WEST A R. Influence of Mn doping on the semiconducting properties of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics[J]. *Appl Phys Lett*, 2006, 88: 232903.
- [15] LI L, CHEN X M, NI L, FU M S. Evaluation of microwave dielectric properties of giant permittivity materials by a modified resonant cavity method[J]. *Appl Phys Lett*, 2007, 91: 092906.
- [16] KROHNS S, LUNKENHEIMER P, EBBINGHAUS S G, LOIDL A. Broadband dielectric spectroscopy on single-crystalline and ceramic $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ [J]. *Appl Phys Lett*, 2007, 91: 022910.

(编辑 陈卫萍)