

Научная статья

УДК 541.122:538.214

DOI: 10.14489/glc.2025.10.pp.031-038

ИССЛЕДОВАНИЕ ДОПИРОВАННОГО ХРОМОМ ТИТАНАТА КАЛЬЦИЯ-МЕДИ $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ МЕТОДАМИ УЛЬТРАМЯГКОЙ РЕНТГЕНОВСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

С. В. Некипелов¹, Б. А. Макеев², А. В. Федорова³, Н. А. Жук⁴

¹Институт физики и математики Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар, Россия, nekipelovsv@mail.ru

²Институт геологии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар, Россия

³Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия

⁴Сыктывкарский государственный университет, Сыктывкар, Россия

Твердофазным методом синтеза получена серия хромсодержащих твердых растворов $\text{CaCu}_3\text{Ti}_{4-4x}\text{Cr}_{4x}\text{O}_{12-\delta}$ (пр. гр. $Im\bar{3}$). Параметр элементарной ячейки твердых растворов изменяется незначительно – от 7,3897 ($x = 0,02$) до 7,3866 Å ($x = 0,06$). Во всех образцах в межзеренном пространстве определяется оксид меди. Образцы характеризуются малопористой зеренной микроструктурой. С ростом содержания хрома в образцах от $x = 0,01$ до 0,06 максимальный продольный размер кристаллита по данным электронной сканирующей микроскопии уменьшается от 16 до 10 мкм. Проведены спектральные исследования зарядового состояния катионов допированного хромом титана кальция-меди $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (ССТО) методами рентгеновской спектроскопии (XPS и NEXAFS). По данным NEXAFS-и XPS-спектроскопии в твердых растворах ССТО катионы титаната имеют зарядовое состояние $+(4 - \delta)$, атомы меди и кальция – +2, а дopedированные катионы хрома – +3.

Ключевые слова: NEXAFS, XPS, зарядовое состояние катионов, хром, титанат кальция-меди.

Для цитирования: Некипелов С. В., Макеев Б. А., Федорова А. В., Жук Н. А. Исследование допированного хромом титаната кальция-меди $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ методами ультрамягкой рентгеновской спектроскопии // Стекло и керамика. 2025. Т. 98, № 10. С. 31 – 38. DOI: 10.14489/glc.2025.10.pp.031-038

Research Article

ULTRA-SOFT X-RAY SPECTROSCOPY STUDY OF CHROMIUM-DOPED TITANIUM CALCIUM-COPPER $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$

С. В. Некипелов¹, Б. А. Макеев², А. В. Федорова³, Н. А. Жук⁴

¹Institute of Physics and Mathematics, Komi Scientific Center, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Syktyvkar, Komi Republic, Russia

²Institute of Geology, Komi Scientific Center, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Syktyvkar, Komi Republic, Russia

³Saint Petersburg State University, Saint Petersburg, Russia

⁴Syktyvkar State University, Syktyvkar, Komi Republic, Russia

A series of chromium-containing solid solutions $\text{CaCu}_3\text{Ti}_{4-4x}\text{Cr}_{4x}\text{O}_{12-\delta}$ (sp. gr. $Im\bar{3}$) were obtained by the solid-phase synthesis method. The unit cell parameter of the solid solutions changed insignificantly from 7.3897 ($x = 0.02$) to 7.3866 Å ($x = 0.06$). Copper oxide was determined in the intergranular space in all samples. The samples were characterized by a low-porosity grain microstructure; with an increase in the chromium content in the samples from $x = 0.01$ to 0.06, the maximum longitudinal crystallite size, according to the scanning electron microscopy data, decreased from 16 to 10 μm. Spectral studies of the charge state of chromium-doped titanium calcium copper $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ cations were carried out using X-ray spectroscopy (XPS and NEXAFS). According to NEXAFS and XPS spectroscopy data, titanium cations have a charge state of $+(4 - \delta)$ in solid solutions of calcium-copper oxides, copper and calcium atoms have a charge state of +2, and doped chromium cations have a charge state of +3.

Key words: NEXAFS, XPS, charge state of cations, chromium, calcium-copper titanate.

For citation: Nekipelov S. V., Makeev B. A., Fedorova A. V., Zhuk N. A. Ultra-soft X-ray spectroscopy study of chromium-doped titanium calcium-copper $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$. *Steklo i keramika*. 2025:98(10):31-38. (in Russ). DOI: 10.14489/glc.2025.10. pp.031-038

Введение

В последние годы все большее внимание исследователей привлекают перовскитоподобные оксидные материалы на основе титаната кальция-меди состава $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (ССТО) с гигантскими значениями диэлектрической проницаемости [1 – 4]. Особый интерес к ССТО вызван тем, что, в отличие от обычных сегнетоэлектрических материалов на основе перовскита, ССТО имеет диэлектрическую проницаемость более 10^4 при комнатной температуре [1] со слабой температурной зависимостью от 100 до 400 К [2]. Благодаря этому он перспективен при изготовлении высокочастотных конденсаторов, карт памяти и других микроэлектронных устройств.

Кубическая перовскитоподобная структура весьма толерантна к изо- и гетеровалентным катионным замещениям, вызывающим различного рода искажения кристаллической решетки и, как следствие, многообразие физико-химических свойств сложных оксидов на их основе. Кристаллическая структура $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ является результатом трансформации кубической структуры перовскита CaTiO_3 вследствие искажения угла наклона октаэдров TiO_6 , вызванных несоответствием размеров и природы катионов Ca^{2+} и замещающих их ян-теллеровских катионов Cu^{2+} [4]. Несмотря на большое количество исследований, посвященных $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$, природа изменения его диэлектрических свойств до сих пор остается предметом активных обсуждений. Первоначально обнаружение гигантской диэлектрической постоянной в ССТО объяснялось так называемой внутренней поляризацией катионов титана (IV) [5]. Дальнейшее исследование диэлектрического поведения ССТО обнаружило необходимость учитывать и внешнюю поляризацию, индуцированную электрическим неоднородным полем между полупроводниковым зерном и изолирующими зеренными границами керамических образцов [6], и привело к пониманию того, что уникальное диэлектрическое поведение ССТО связано с особенностями не только кристаллической структуры $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ [1 – 3, 7], но и межзеренных эффектов [8]. Все это способствовало развитию обширных исследований влияния природы заместителей в перовскитоподобной структуре ССТО на характеристики керамики, в основном эмпирическим путем. Так, высокие значения диэлектрической проницаемости обнаружены в оксидной керамике на основе $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ при введении в структуру атомов железа, стронция и никеля, лантаноидов [9 – 12]. Увеличение диэлектрической константы достигается путем введения в структу-

ру $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ катионов висмута [13]. Наилучшие электрофизические характеристики проявляет керамика состава ССТО, в которой 20 ат. % замещено на никель, диэлектрическая проницаемость такой керамики и тангенс диэлектрических потерь равны $1,510 \cdot 10^5$ и 0,051 (25 °C, 1 кГц) соответственно [14 – 16]. Однако высокая диэлектрическая проницаемость титаната кальция-меди часто сопровождается высокими значениями тангенса угла диэлектрических потерь, что существенно ограничивает практическое применение керамики. Исследователи повысили диэлектрическую проницаемость ССТО путем снижения тангенса потерь за счет допантов, увеличивающих сопротивление границ зерен керамики. Установлено, что оптимальные электрические характеристики и микроструктура керамики могут быть достигнуты в присутствии избытка TiO_2 в матрице ССТО или допированием хромом [17 – 19]. Относительно высокие значения диэлектрической проницаемости ~20 000 и тангенса потерь при 1 кГц получены для хромсодержащей керамики состава $\text{CaCu}_3\text{Ti}_{4-x}\text{Cr}_x\text{O}_{12-x/2}$ при $x = 0,03$ [18, 19].

Высокую диэлектрическую проницаемость керамики на основе ССТО связывают с наличием катионов титана и меди в переменных степенях окисления и существованием ионных пар $\text{Ti} (\text{III})/\text{Ti} (\text{IV})$, $\text{Cu} (\text{I})/\text{Cu} (\text{II})$ в определенных пропорциях [14, 20, 21]. Как показано в работе [19], допирование ССТО хромом уменьшает соотношения в парах $\text{Ti} (\text{III})/\text{Ti} (\text{IV})$, $\text{Cu} (\text{I})/\text{Cu} (\text{II})$, что является причиной понижения диэлектрической константы по сравнению с недопированым ССТО. Исследованы особенности электронного состояния катионов хрома, кальция, титана и меди в образцах $\text{CaCu}_3\text{Ti}_{4-4x}\text{Cr}_{4x}\text{O}_{12-\delta}$ при совместном использовании высокоточных методов XPS и NEXAFS рентгеновской спектроскопии.

Экспериментальная часть

В качестве прекурсоров для твердофазного синтеза твердых растворов использовали взятые в стехиометрических количествах CaCO_3 и оксиды $\text{Cr} (\text{III})$, $\text{Ti} (\text{IV})$, $\text{Cu} (\text{II})$. Методика приготовления образцов традиционна и подробно изложена в работе [22]. Фазовый анализ проводили с помощью рентгеновского дифрактометра Shimadzu 6000 ($\text{CuK}\alpha$; $2\theta = 10\ldots80^\circ$; 2,0 °/мин). Параметр элементарной ячейки образцов рассчитывали с использованием пакета программ CSD [23]. Методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДС) (электронный сканирующий микроскоп Tescan VEGA 3LMN, энергодисперсионный спек-

трометр INCA Energy 450) анализировали морфологию поверхности и химический состав препаратов. NEXAFS-спектроскопию образцов выполняли с использованием синхротронного излучения накопителя BESSYII (Берлин, Германия). NEXAFS-спектры получали методом регистрации полного электронного выхода. XPS-анализ проводили на рентгеновском спектрометре Thermo Scientific ESCALAB 250Xi, в котором источником ионизирующего излучения служила рентгеновская трубка с $\text{Al}_{\text{K}\alpha}$ -излучением (1486,6 эВ). Ионно-электронную систему компенсации заряда использовали для нейтрализации заряда образца. Все пики откалиброваны по энергетической шкале относительно пика C1s при 284,6 эВ. Обработку экспериментальных данных осуществляли с использованием программного обеспечения спектрометра ESCALAB 250 Xi.

Результаты и обсуждение

По данным рентгеновской дифракции, образцы $\text{CaCu}_3\text{Ti}_{4-4x}\text{Cr}_{4x}\text{O}_{12-\delta}$ ($0,005 \leq x \leq 0,060$) кристаллизуются в структурном типе двойного кубического первовскита, как титанат кальция-меди (пр. гр. $Im\bar{3}$). На рентгенограммах образцов слабо фиксируются рефлексы оксида меди (II) [14, 22, 24] (рис. 1), который, по данным СЭМ, эпизодически распределяется в межзеренном пространстве.

Параметр элементарной ячейки недопированного $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ составляет 7,3881 Å [25]. В результате расчета параметров ячейки $\text{CaCu}_3\text{Ti}_{4-4x}\text{Cr}_{4x}\text{O}_{12-\delta}$ установлено, что параметр незначительно уменьшается от увеличения концентрации хрома: от 7,3897 ($x = 0,02$), 7,3859 Å ($x = 0,04$) до 7,3866 Å ($x = 0,06$), что связано с замещением ионов тита-

на $R(\text{Ti (IV})_{\text{к.ч.}=6}) = 0,605$ Å близкими по размеру ионами хрома ($R(\text{Cr (III})_{\text{к.ч.}=6}) = 0,615$ Å, $R(\text{Cr (VI})_{\text{к.ч.}=6}) = 0,44$ Å [26], а также выделением оксида меди. Параметр элементарной ячейки образцов сопоставим с параметрами ячейки хромсодержащих препаратов [18, 19, 27]. По данным элементного картирования образцов установлено, что оксид хрома (III) в образцах не образует самостоятельной фазы, а катионы хрома входят в химический состав образцов. В следовых количествах проявляется оксид меди (II) в межзеренном пространстве образцов. Микроструктура образцов образована оплавленными близкой к кубической форме кристаллитами, максимальный продольный размер которых варьируется от 18 ($x(\text{Cr}) = 0,01$) до 10 ($x(\text{Cr}) = 0,06$) мкм в зависимости от содержания хрома в образцах (рис. 2). С ростом содержания хрома размер кристаллита уменьшается. Кроме того, согласно данным ЭДС, интенсивность линии поглощения хрома с увеличением формульного содержания хрома в образцах увеличивается, что подтверждает вывод о растворении оксида хрома (III) в титанате кальция-меди в рассматриваемом концентрационном интервале.

На рис. 3 и 4 представлены NEXAFS- и XPS-спектры катионов кальция, меди, титана и хрома в исследованных образцах $\text{CaCu}_3\text{Ti}_{4-4x}\text{Cr}_{4x}\text{O}_{12-\delta}$ (табл. 1). Для сравнения на рисунках приведены спектры оксидов металлов, входящих в состав исследованных твердых растворов, а также спектры недопированного ССТО [28]. Анализ представленных на рисунках спектров позволяет сделать вывод, что внедрение катионов хрома в структуру ССТО кардинально не изменяет спектральных

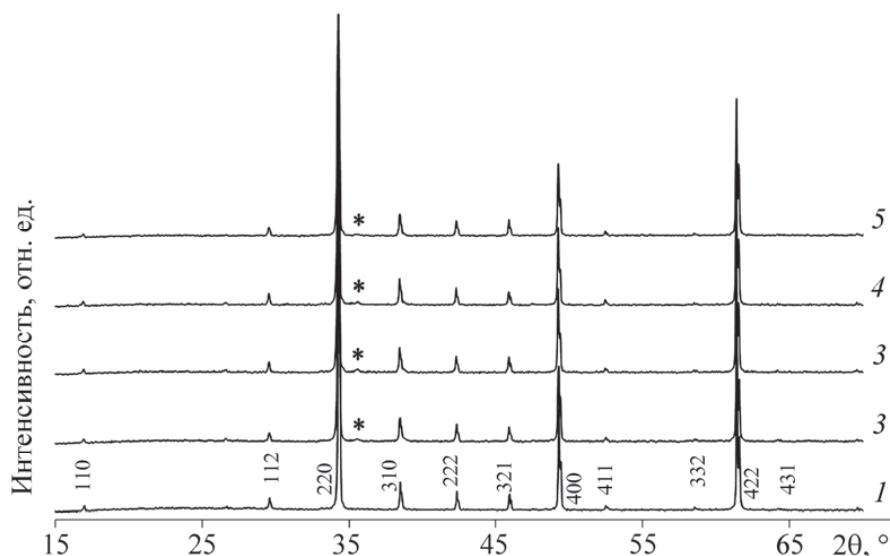


Рис. 1. Дифрактограммы $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (1) и $\text{CaCu}_3\text{Ti}_{4-4x}\text{Cr}_{4x}\text{O}_{12-\delta}$ при $x = 0,005$ (2), 0,02 (3), 0,04 (4), 0,06 (5); * – рефлексы CuO

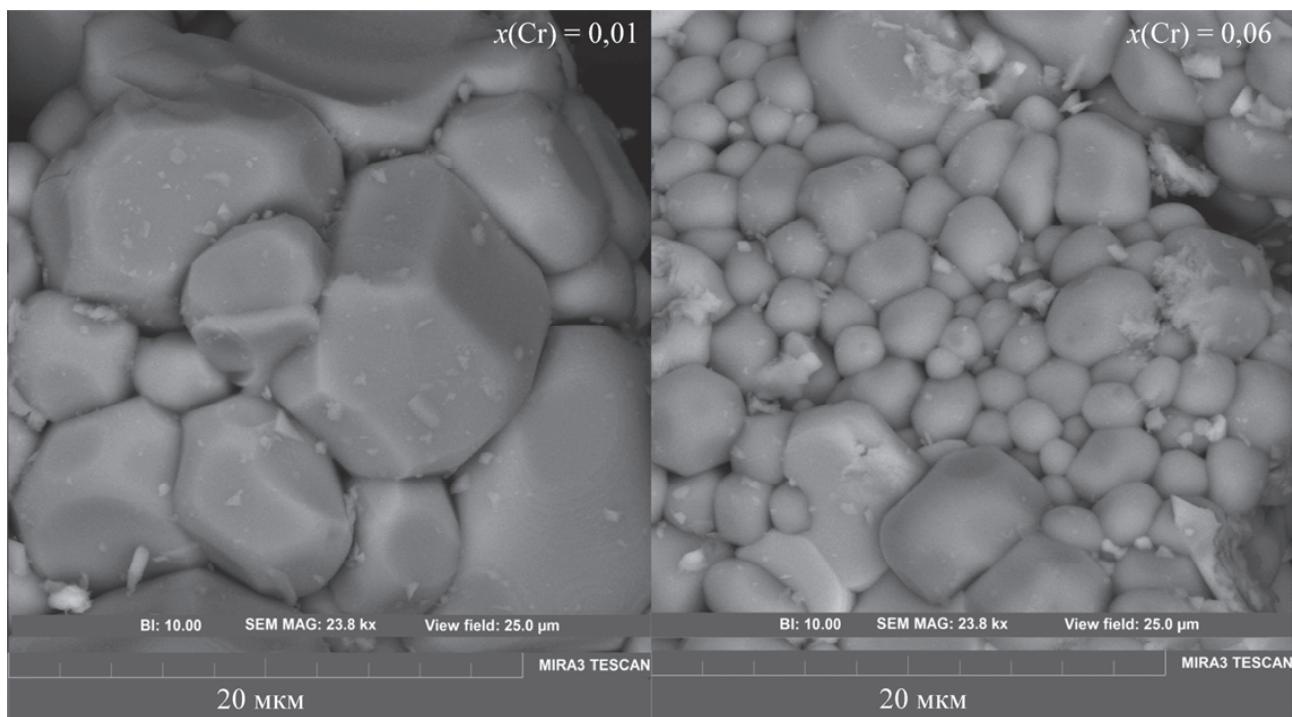


Рис. 2. Микрофотографии поверхности керамики $\text{CaCu}_3\text{Ti}_{4-4x}\text{Cr}_{4x}\text{O}_{12-\delta}$ при $x = 0,01$ и $0,06$ в режиме упругоотраженных электронов

Таблица 1

Энергетическое положение полос в XPS-спектрах образцов ССТО, допированных хромом

Катион	Энергетическое положение, эВ			
	2p _{3/2}	2p _{3/2} сателлиты	2p _{1/2}	2p _{1/2} сателлиты
Ca ²⁺	345,9	355,3	349,5	358,2
Cu ²⁺	933,5	940,4; 942	953,2	961,6
Ti ^{+(4-δ)}	457,7	471,3	463,3	
Cr ³⁺	576,0		585,8	

свойств катионов кальция, меди и титана. Аналогичное поведение данных характеристик мы наблюдали для исследованных нами ранее образцов ССТО, допированных катионами железа, никеля, марганца и кобальта [28, 29]. Для сравнения на рис. 3 приведены Ti2p-спектры оксидов титана TiO_2 и его полиморфов – анатаз, рутил и аморфная форма оксида титана (IV). Характерной особенностью оксидных соединений титана (IV) является его октаэдрическая координация. Между тем симметрия кристаллической решетки разная: анатаз и рутил имеют тетрагональную, брукит – ромбическую, а Ti_2O_3 – тригональную симметрию. В представленных NEXAFS-спектрах титана основные полосы поглощения связаны с переходами 2p-электронов титана на 3d-свободные состояния.

Вследствие спин-орбитального взаимодействия они делятся на две серии – 2p_{3/2} и 2p_{1/2}. Первые пики в каждой серии описываются как переходы 2p-электронов на t_{2g} -подуровень, а вторые определяют переходы в e_g -состояние. Это и наблюдается во всех спектрах оксидов титана (TiO_2 , Ti_2O_3) [30, 31]. Интересно, что полоса поглощения вблизи 460 эВ в анатазе и рутиле дополнительно расщеплена на две составляющие, и соотношение их интенсивностей разное, что может свидетельствовать о неэквивалентном координационном окружении атомов титана в них. В аморфном оксиде титана ($\alpha\text{-TiO}_2$) указанное расщепление проявляется в виде наплыва с высокоэнергетической стороны, как в анатазе. Спектры хромсодержащих образцов ССТО совпадают по числу основных деталей и их энергетическому положению со спектрами оксида титана TiO_2 , что указывает на зарядовое состояние катионов титана как +4. Наличие расщепления полосы вблизи 460 эВ, проявляющееся в виде наплыва с низкоэнергетической стороны, указывает на сходство полиздрического окружения атомов титана в ССТО с рутилом. Действительно, в обоих соединениях октаэдры TiO_6 связанны между собой общими кислородными вершинами, в то время как в анатазе полиздры TiO_6 имеют общие ребра. Подчеркнем, что описанный выше наплыв полосы в спектрах ССТО нечеткий и сопоставим со спектром аморфного TiO_2 , что можно интерпретировать как искажение октаэдрического окружения катионов титана (IV).

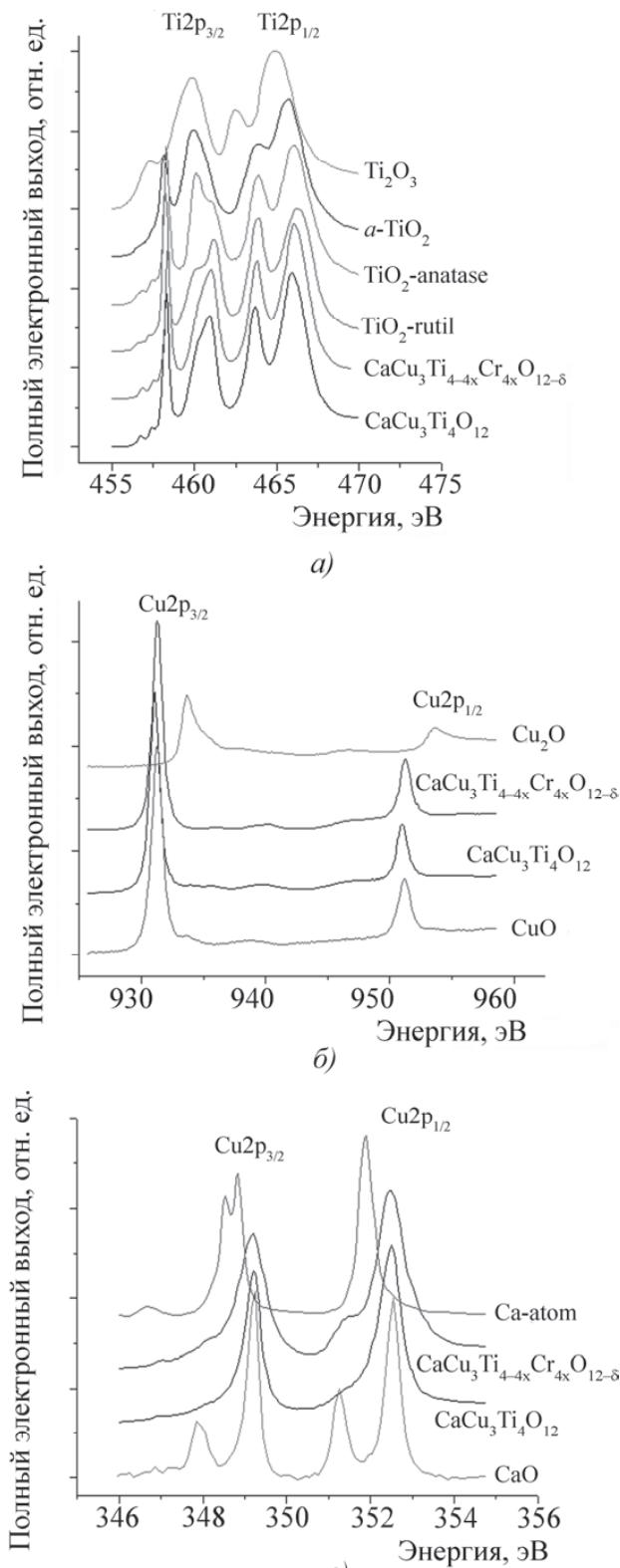


Рис. 3. NEXAFS Ti2p-спектры (a), Cu2p-спектры (б), Ca2p-спектры CCTO (в), допированные хромом, и оксидов титана, меди, кальция и атомарного кальция

NEXAFS-спектры катионов меди в первовските и оксидах Cu_2O и CuO , в которых катионы

меди (II) имеют искаженную плоскоквадратную координацию, а в кубической решетке Cu_2O катионы меди (I) имеют координационное число 2, представлены на рис. 3. По энергетическому положению основных полос поглощения спектры CCTO твердых растворов совпадают со спектрами CuO , из чего следует, что катионы меди в растворах CCTO и недопированном титанате кальция-меди имеют зарядовое состояние +2. NEXAFS 2p-спектры кальция приведены на рис. 3, для сравнения показаны спектры атомарного кальция и кальция в оксиде кальция [32, 33]. Энергетическое положение основных полос совпадает в спектрах CCTO и CaO , между тем спектр атомарного кальция смещен в область меньших энергий. В спектрах CCTO заметно расщепление полос в результате воздействия кристаллического поля, в то время как в спектрах CaO влияние поля проявляется в появлении сателлитных полос, принимая во внимание, что оксид кальция имеет ГЦК решетку, в которой катионы кальция имеют октаэдрическое кислородное окружение. В CCTO полиэдрическое кислородное окружение кальция икосаэдрическое [34], по симметрии существенно ближе к сферическому, чем октаэдрическому окружению, в связи с этим расщепление кристаллическим полем может быть менее выражено или вовсе отсутствовать, как в случае атомарного кальция. Широкие наплывы с низкоэнергетической стороны от пиков в спектрах могут быть связаны с влиянием кислородного окружения. В совокупности, по представляемым результатам можно заключить, что катионы кальция в твердых растворах имеют зарядовое состояние +2. На основании сопоставления значений энергии связи рассматриваемых катионов с энергиями связи в их оксидах можно сделать вывод, что в рассматриваемых сложных оксидах катионы меди и кальция имеют зарядовое состояние +2, катионы титана $-(4-\delta)$.

Сравнение спектров образцов со спектром Cr_2O_3 и известными из литературы спектрами оксидов CrO_2 и CrO_3 [35, 36] показывает (рис. 4), что спектр $\text{CaCu}_3\text{Ti}_{4-4x}\text{Cr}_{4x}\text{O}_{12-\delta}$ хорошо коррелирует со спектром Cr_2O_3 , в котором катионы хрома (III) находятся в октаэдрическом кислородном окружении. На основании этого сделан вывод, что катионы хрома в CCTO преимущественно находятся в октаэдре и зарядовом состоянии Cr^{3+} .

Таким образом, по данным рентгеновской спектроскопии, в твердых растворах CCTO катионы титана имеют зарядовое состояние $+(4-\delta)$, катионы меди и кальция – +2, а катионы хрома – +3.

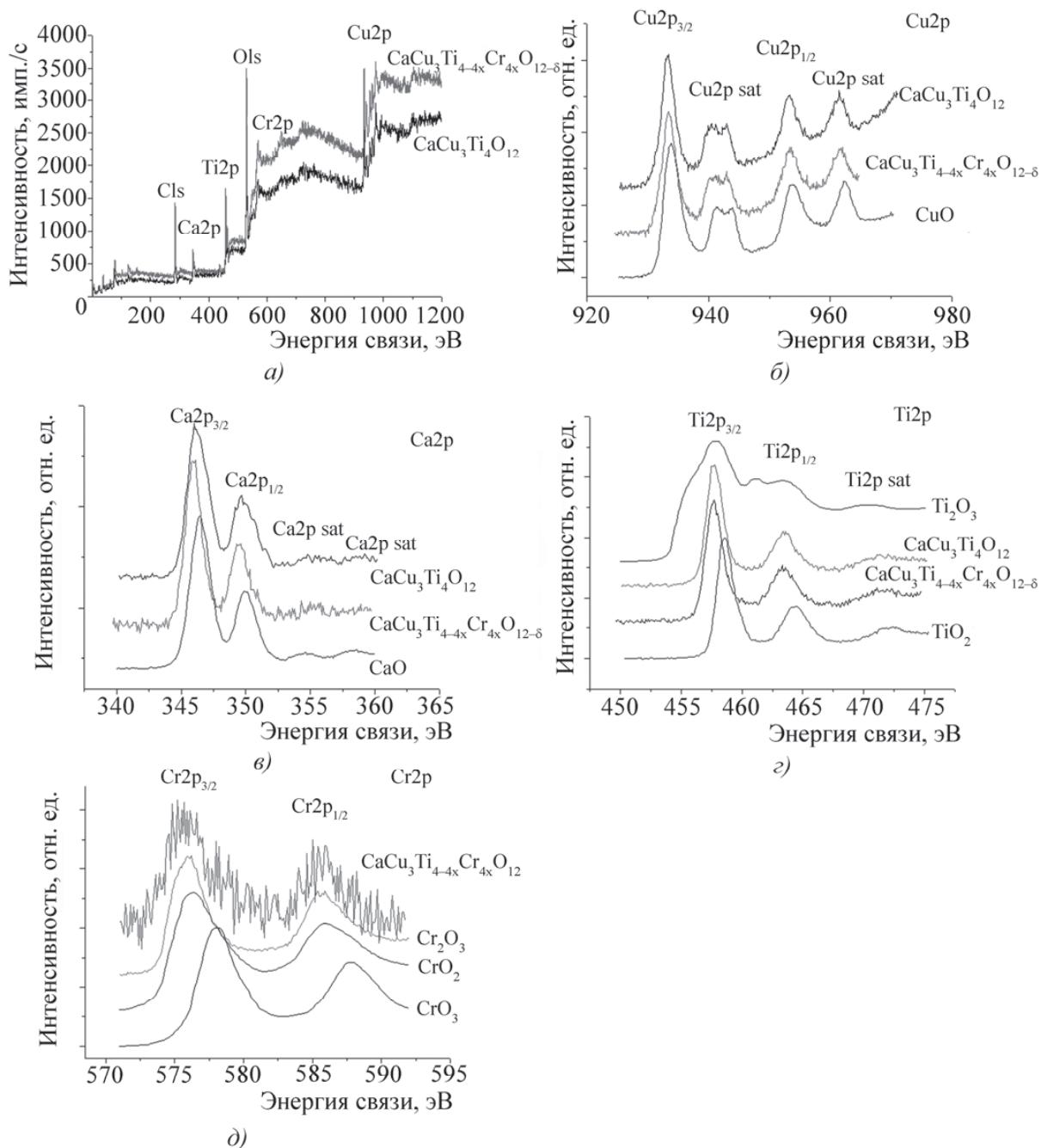


Рис. 4. Обзорный XPS-спектр (а), Cu2p-спектры (б), Ca2p-спектры (в), Ti2p-спектры (г) и Cr2p-спектры (д) для допированного хромом ССТО и спектры оксидов CaO , CuO , Ti_2O_3 и TiO_2 , CrO_2 , CrO_3 и Cr_2O_3

Методом NEXAFS-спектроскопии не подтверждилось наличие катионов меди (I) в керамике, достоверно обнаружить катионы Ti (III) при использовании методов рентгеновской спектроскопии не представляется возможным из-за недостаточной селективности спектров Ti (IV) и Ti (III).

Выводы

Методами спектроскопии, рентгенофазового и микрозондового анализа исследованы хромсодержащие образцы титаната кальция-меди

$\text{CaCu}_3\text{Ti}_{4-4x}\text{Cr}_{4x}\text{O}_{12-\delta}$, синтезированные твердофазным методом. В качестве примесной фазы в образцах может присутствовать оксид меди (II). По данным XPS и NEXAFS 2p-спектров, в хромсодержащей керамике ССТО катионы меди и кальция имеют зарядовое состояние +2, атомы титана $+4 - \delta$, а допированные катионы хрома +3. Ионы хрома распределяются в позиции Ti (IV).

Исследование выполнено в рамках госзадания Коми НЦ УрО РАН (тема №125020501562-1).

Список литературы

1. Ramirez A. P., Subramanian M. A., Gardel M., et al. Giant dielectric constant response in a copper-titanate // Solid State Communications. 2000. V. 115. P. 217 – 220.
2. 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. Sol. State. Chem. 2000. V. 151. P. 323 – 325.
3. Homes C. C., Vogt T., Shapiro S. M., et al. Optical response of high-dielectric-constant perovskite-related oxide // Science. 2001. V. 293. P. 673 – 679.
4. Ke S., Huang H., Fan H. Relaxor behavior in $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics // Appl. Phys. Lett. 2006. V. 89. P. 182904.
5. 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. Am. Ceram. Soc. 2007. V. 90. P. 638 – 640.
6. Sinclair D. C., Adams T. B., Morrison F. D., et al. $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$. One-step internal barrier layer capacitor // Appl. Phys. Lett. 2002. V. 80. P. 2153 – 2155.
7. Ouyang X., Huang S., Zhang W., et al. Investigation of phase evolution of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (CCTO) by in situ synchrotron high-temperature powder diffraction // J. Sol. State. Chem. 2014. V. 211. P. 58 – 62.
8. Li M., Chen X. L., Zhang D. F., et al. The effect of grain boundary resistance on the dielectric response of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ // Ceramics International. 2015. V. 41. P. 14854 – 14859.
9. Rai A. K., Singh N. K., Lee S.-K., et al. Dielectric properties of iron doped calcium copper titanate $\text{CaCu}_{2.9}\text{Fe}_{0.1}\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ // J. of Alloys and Compounds. 2011. V. 509. P. 8901 – 8906.
10. Yang Z., Zhang Y., You G., et al. Dielectric and electrical transport properties of the Fe^{3+} -doped $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ // J. Mater. Sci. Technol. 2012. V. 28. P. 1145 – 1150.
11. Rhouma S., Saïd S., Autret C., et al. Comparative studies of pure, Sr-doped, Ni-doped and Co-doped $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics: Enhancement of dielectric properties // Journal of Alloys and Compounds. 2017. V. 717. P. 121 – 126.
12. Thoma A. K., Abraham K., Thomas J., et al. Electrical and dielectric behaviour of $\text{Na}_{0.5}\text{La}_{0.25}\text{Sm}_{0.25}\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics investigated by impedance and modulus spectroscopy // J. of Asian Ceramic Societies. 2017. V. 5. P. 56 – 61.
13. Jumpatam J., Thongbai P., Yamwong T., et al. Effects of Bi^{3+} doping on microstructure and dielectric properties of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}/\text{CaTiO}_3$ composite ceramics // Ceramics International. 2015. V. 41. P. 498 – 503.
14. Wang J., Lu Z., Deng T., et al. Improved dielectric properties in A'-site nickel-doped $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics // J. Am. Ceram. Soc. 2017. V. 100. P. 4021 – 4032.
15. Sun L., Zhang R., Wang Z., et al. Microstructure, dielectric properties and impedance spectroscopy of Ni doped $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics // RSC Advances. 2015. V. 6. P. 55984 – 55989.
16. Zhuk N. A., Sekushin N. A., Krzhizhanovskaya M. G., et al. Electrical properties of Ni-doped $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics // Solid State Ionics. 2021. V. 364. P. 115633.
17. Ouyang X., Habib M., Cao P., et al. Enhanced extrinsic dielectric response of TiO_2 modified $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics // Ceram. Int. 2015. V. 41. P. 13447 – 13454.
18. Zheng Q., Fan H., Long C. Microstructures and electrical responses of pure andchromium-doped $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics // J. Alloy. Compd. 2012. V. 511. P. 90 – 94.
19. Prompa K., Swatsitang E., Putjuso T. Enhancement of nonlinear electrical properties with high performance dielectric properties of $\text{CaCu}_{2.95}\text{Cr}_{0.05}\text{Ti}_{4.1}\text{O}_{12}$ ceramics // Ceram. Intern. 2018. V. 44. S72 – S75.
20. Rai A. K., Singh N. K., Lee S.-K., et al. Dielectric properties of iron doped calcium copper titanate $\text{CaCu}_{2.9}\text{Fe}_{0.1}\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ // J. Alloys Comp. 2011. V. 509. P. 8901 – 8906.
21. Pires M. A., Israel C., Iwamoto W., et al. Role of oxygen vacancies in the magnetic and dielectric properties of the high-dielectric-constant system $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$: An electron-spin resonance study // Phys. Rev. B. 2006. V. 73. P. 224404.
22. Zhuk N. A., Shugurov S. M., Belyy V. A., et al. Thermal stability of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$: Simultaneous thermal analysis and high-temperature mass spectrometric study // Ceram. Intern. 2018. V. 44. P. 20841 – 20844.
23. Akselrud L. G., Grin Yu. N., Zavalij P. Yu., et al. CSD-universal program package for single crystal or powder structure data treatment // Thes. Rep. XII Eur. Crystallogr. Meet. 1989. 155 p.
24. Sekushin N. A., Zhuk N. A., Koksharova L. A., et al. Impedance spectroscopy study of the electrical properties of composites of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ -CuO // Letters on Materials. 2019. V. 9. P. 5 – 10.
25. Krohns S., Lu J., Lunkenheimer P., et al. Correlations of structural, magnetic, and dielectric properties of undoped and doped $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ // Eur. Phys. J. B. 2009. V. 72. P. 173 – 182.
26. Shannon R. D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides // Acta Crystallographica. 1976. V. A32. P. 751 – 767.
27. Boonlakhorn J., Changchuea A., Srepusharawoot P. Optimizing giant dielectric performance in CCTO ceramics through Cr and Zn co-doping // Ceram. Intern. 2025. V. 51. P. 4472 – 4486.
28. Zhuk N. A., Nekipelov S. V., Sivkov V. N., et al. Magnetic and electric properties, ESR, XPS and NEXAFS spectroscopy of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics // Ceramics International. 2020. V. 46. P. 21410 – 21420.
29. Zhuk N. A., Lutoev V. P., Makeev B. A., et al. Electronic structure of Mn-doped $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$: An XPS, ESR and NEXAFS study // Ceramics International. 2021. V. 47. P. 9923 – 9932.
30. Kucheyev S. O., T. van Buuren, Baumann T. F., et al. Electronic structure of titania aerogels from soft x-ray absorption spectroscopy // Phys. Rev. B. 2004. V. 9. P. 245102.
31. Radtke G., Lazar S., Botton G. A. High-resolution EELS investigation of the electronic structure of ilmenites // Phys. Rev. B. 2006. V. 74. P. 155117.
32. Obst B., Benten W., A. von dem Borne, et al. High resolution spectroscopy of $2p \rightarrow 2p3d$ resonantly excited atomic Ca // J. Electron Spectr. Rel. Phen. 1999. V. 101 – 103. P. 39 – 42.
33. NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy Database.
34. Zhu Y., Zheng J. C., Wu L., et al. Nanoscale disorder in $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$: A new route to the enhanced dielectric response // Phys. Rev. Lett. 2007. V. 99. P. 037602.
35. Bullen H. A., Garrett S. J. CrO_2 by XPS: Comparison of CrO_2 powder to CrO_2 films on $\text{TiO}_2(110)$ single crystal surfaces // Surface Science Spectra. 2001. V. 8. P. 225.
36. Jeong S.-Y., Lee J.-B., Na H., et al. Epitaxial growth of Cr_2O_3 thin film on Al_2O_3 (0001) substrate by radio frequency magnetron sputtering combined with rapid-thermal annealing // Thin Solid Films. 2010. V. 518. P. 4813 – 4816.

Поступила в редакцию / Received 20.05.2025

Принята к публикации / Accepted 18.09.2025

Конфликт интересов. Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Conflict of interest. The authors declare no conflict of interest.

Финансирование. Исследование выполнено в рамках госзадания Коми НЦ УрО РАН (тема № 125020501562-1).

Financing. The study was carried out within the framework of the state assignment of the Komi Scientific Center of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences (topic No. 125020501562-1).

Сведения об авторах / Information about authors

Сергей Вячеславович Некипелов – кандидат физико-математических наук, заведующий лабораторией экспериментальной физики, Институт физики и математики Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар, Россия

Sergey V. Nekipelov – Candidate of Physical and Mathematical Sciences, head of the Laboratory of Experimental Physics, Institute of Physics and Mathematics of the Komi Scientific Center of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Syktyvkar, Russia

E-mail: nekipelovsv@mail.ru.

SPIN РИНЦ: 7719-0687. **ORCID:** 0000-0001-6749-738X

Борис Александрович Макеев – кандидат геолого-минералогических наук, научный сотрудник, лаборатория структурной и морфологической кристаллографии, Институт геологии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар, Россия

Boris A. Makeev – Candidate of Geological-Mineralogical Sciences, researcher, Laboratory of Mineralogy, Institute of Geology FRC Komi SC UB RAS, Syktyvkar, Russia

E-mail: makboris@mail.ru.

SPIN РИНЦ: 7215-3482. **ORCID:** 0000-0001-6001-8278

Анна Викторовна Федорова – кандидат химических наук, доцент, кафедра неорганической химии, Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия

Anna V. Fedorova – Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor, Department of Inorganic Chemistry, Saint Petersburg State University, Saint Petersburg, Russia

E-mail: avfedorova@gmail.com.

SPIN РИНЦ: 6962-7566. **ORCID:** 0000-0001-8242-5608

Надежда Алексеевна Жук – кандидат химических наук, доцент, старший научный сотрудник, лаборатория керамического материаловедения, Сыктывкарский государственный университет, Сыктывкар, Россия

Nadezhda A. Zhuk – Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor, senior researcher, Laboratory of Ceramic Materials Science, Syktyvkar State University, Syktyvkar, Russia

E-mail: nzhuck@mail.ru.

SPIN РИНЦ: 2901-8390. **ORCID:** 0000-0002-9907-0898