

دراسة الخصائص الكهربائية لتيتانات الباريوم المشوبة بالكالسيوم

الدكتور بدر الأعرج*

الدكتور عفيف برهوم**

البتول فاطمة وينس***

تاريخ الإيداع 26 / 8 / 2016. قُبل للنشر في 27 / 10 / 2016

□ ملخص □

تم تحضير عينات سيراميكية من تيتانات الباريوم المشوبة بالكالسيوم انطلاقاً من مواد أولية عالية النقاوة بطريقة تفاعل الحالة الصلبة، ولبدت العينات السيراميكية عند الدرجة 1350°C لمدة 3h. دُرست الخصائص الكهربائية للعينات السيراميكية $\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$ من أجل النسب ($x= 0, 0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 1$)، كتابع لدرجات الحرارة ضمن المجال من 25°C إلى 220°C عند التردد 1kHz. أظهرت النتائج التجريبية انتقال نقطة كوري ضمن مجال درجات الحرارة من 120°C إلى 150°C بتغير نسب الكالسيوم. يتناقص ثابت العزل الكهربائي بزيادة نسب الكالسيوم المضافة. بلغت أكبر قيمة لثابت العزل الكهربائي $\epsilon' = 6898.85$ لتيتانات الباريوم عند نقطة كوري $T_c = 132^{\circ}\text{C}$. تم الحصول على قيم مرتفعة لظل زاوية الفقد عند طرفي مجال درجات الحرارة المدروس. يتناقص ثابت كوري للعينات المدروسة بزيادة نسب الكالسيوم المضافة.

الكلمات المفتاحية: تيتانات الباريوم، تيتانات الكالسيوم، ثابت العزل، ظل زاوية الفقد، قانون كوري فايس، درجة حرارة كوري.

*أستاذ- قسم الفيزياء- كلية العلوم- جامعة تشرين- اللاذقية- سورية

**أستاذ- قسم الفيزياء- كلية العلوم- جامعة تشرين- اللاذقية- سورية

***طالبة ماجستير- قسم الفيزياء- كلية العلوم- جامعة تشرين- اللاذقية- سورية

Study the electrical properties of calcium-doped barium titanate ceramics

Dr. Badr Al Arag*
Dr. Afef Brhom**
Albtol Wens***

(Received 26 / 7 / 2016. Accepted 27 / 10 / 2016)

□ ABSTRACT □

Ceramic samples of calcium doped barium titanate have been prepared from high-purity raw materials by using solid-state reaction method at a sintering temperature of 1350°C for 3.5h. The electrical properties of ceramic samples $Ba_{1-x}Ca_xTiO_3$ have been studied for the ratios ($x = 0, 0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 1$), as a function of temperature within the range of 25°C to 220°C at the frequency 1kHz. Experimental results show that the Curie point moved within the temperature range from 120°C to 150°C by change of calcium-added ratios. Dielectric constant decreases by increasing the calcium-added ratios. The maximum value of the dielectric constant reached to $\epsilon' = 6898.85$ for barium titanate at the temperature $T_c = 132^\circ C$. We got the high values of the tangent loss angle at both ends of the studied temperature range. Curie constant decrease of the samples by increasing the additional calcium ratios.

Keyword: barium titanate, calcium titanate, dielectric constant, tangent loss, Curie Weiss law, Curie temperature.

* Professor, Faculty of Science, Tishreen university, Lattakia, Syria.

** Professor, Faculty of Science, Tishreen university, Lattakia, Syria.

*** Postgraduate Student, Faculty of Science, Tishreen university, Lattakia, Syria.

مقدمة:

تعتبر نيتانات الباريوم $BaTiO_3$ ونيتانات الكالسيوم $CaTiO_3$ من أشهر المركبات الفيروكهربية ferroelectric، وهي مواد عازلة كهربائياً، تنتمي إلى عائلة البيروفسكايت Perovskites ذات الصيغة الكيميائية ABO_3 ، حيث A أيونات معدنية أحادية أو ثنائية التكافؤ تقع على زوايا وحدة الخلية للتركيب البلوري، B أيونات معدنية رباعية أو خماسية التكافؤ تقع في مركز وحدة الخلية لتركيب البيروفسكايت، O أيونات الأكسجين وتقع في مركز الوجوه لوحدة الخلية. يبين الشكل (1) البنية البلورية لمركب البيروفسكايت وفق الصيغة العامة [2,1].

تتصف العوازل الكهربائية، التي تمتلك بنية البيروفسكايت، بثابت عزلها المرتفع واستقرارها العالي، وتحملها للتوترات ودرجات الحرارة المرتفعة، وامتلاكها لاستقطاب تلقائي داخلي spontaneous polarization يمكن عكسه بتطبيق مجال كهربائي خارجي E أكبر أو يساوي قيمة حدية E_c ضمن مجال محدد من درجات الحرارة، وهذا ما يكسبها خاصيتها الفيروكهربية [3-5].

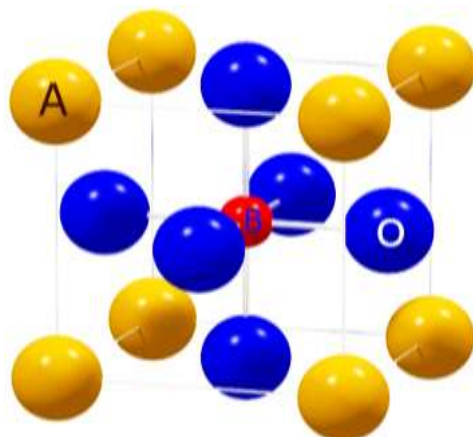
تصنف المواد الفيروكهربية ضمن مجموعة جزئية من المواد البيروكهربية pyroelectric، التي تمتلك معامل ارتباط كهربائي حراري، وهي بدورها مجموعة جزئية من المواد البيروكهربية (الكهروضغطية) Piezoelectric، ذات عامل ارتباط كهربائي ميكانيكي [6-8].

تعد نيتانات الباريوم من أكثر المواد الفيروكهربية دراسةً لما لها من خصائص فريدة (فيروكهربية، بيروكهربية، بيروكهربية، كهروضوئية، عزلية، واستقرارها العالي ميكانيكياً وكيميائياً) وسهولة تحضيرها وإمكانية التحكم بخصائصها والتعديل عليها من خلال التحكم في شروط التحضير أو إدخال إضافات عليها وفق نسب محددة.

أظهرت الدراسات السابقة على المحلول الصلب BCT_x تناقص ثابت العزل النسبي بزيادة نسب الكالسيوم المضافة من أجل درجات حرارة التليد المختلفة [9,10]. وظهر اختلاف كبير في خصائص البنية المجهرية والخصائص الكهربائية لأفلام BCT_x المرسبة بتقنية الليزر النبضي والسيراميك المقابل لنفس التراكيز [11].

وأظهرت الخصائص التركيبية انتقال طور المحلول الصلب من الطور الرباعي tetragonal النقي إلى مزيج من الطور الرباعي والمعيني القائم orthorhombic معاً وأخيراً إلى طور المعيني القائم بزيادة نسب الكالسيوم المضافة وفق المجال $(x=0-1)$ [11,12].

تتزايد الكثافة النسبية للعينات السيراميكية بزيادة زمن التليد أو بزيادة درجة حرارة التليد من أجل جميع النسب [13].



الشكل(1): وحدة الخلية لبنية البيروفسكايت وفق الصيغة ABO_3

أهمية البحث وأهدافه:

يهدف البحث إلى تحضير عينات سيراميكية من المحلول الصلب $Ba_{1-x}Ca_xTiO_3$ على شكل أقراص سيراميكية وفق النسب ($x= 0, 0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 1$)، ومن ثم دراسة تأثير نسب الكالسيوم المضافة على الخصائص الكهربائية لتيتانات الباريوم، ودراسة تأثير درجة الحرارة على الخصائص الكهربائية للعينات من أجل كل تركيز.

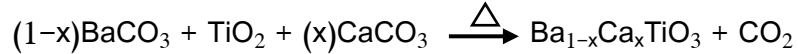
كما يهدف إلى إجراء مقارنة الخصائص الكهربائية لتيتانات الباريوم وتيتانات الكالسيوم. وتكمن أهمية هذا البحث بالتعريف بالخصائص الكهربائية لأهم العوازل الكهربائية وأشهرها، تيتانات الباريوم وتيتانات الكالسيوم. ونظراً إلى الحاجة لعوازل تمتاز بخصائص كهربائية تتلاءم مع متطلبات التطور الذي يحدث في مجال الحواسيب الإلكترونية والاتصالات حيث يتطلب استخدامها درجات حرارة مرتفعة. كما يتناول هذا البحث طريقة تفاعل الحالة الصلبة وبين طرق التحكم والسيطرة على الخصائص الكهربائية للعوازل.

طرائق البحث ومواده:

تحضير العينات:

تم تحضير العينات السيراميكية للمحلول الصلب $Ba_{1-x}Ca_xTiO_3$ [اختصاراً BCT_x] وفق النسب السابقة، باستخدام مواد أولية عالية النقاوة من كربونات الكالسيوم ($CaCO_3$ (Laboratory Rosayan, 99.5%) وكربونات الباريوم ($BaCO_3$ (Prolabo, 99%)، وثاني أكسيد التيتانيوم (TiO_2 (Sisco Research Laboratories, 99.97%) بطريقة تفاعل الحالة الصلبة. تم وزن الكميات المطلوبة للمواد الأولية اللازمة لكل نسبة باستخدام ميزان حساس دقته 0.0001g، موجود في المعهد العالي للبحوث البحرية بناء على معرفة الأوزان الجزيئية، ومن ثم وضعت في جهاز خلط وطحن بالكرات المعدنية المصنع خصيصاً لخلط وطحن المساحيق بعد غمرها بالكحول النقي لمدة 12h، وبعد ذلك جففت العينات عند درجة الحرارة $80^\circ C$ في فرن التجفيف لمدة 3h للتخلص من الكحول بالكامل [11,9,2].

وضعت العينات في الفرن الكهربائي عالي الحرارة (Nabertherm, HTCT 01/15) الموجود في هيئة الطاقة الذرية وسخنن إلى الدرجة $1150^\circ C$ بمعدل ارتفاع $3^\circ C/min$ وثبتت عندها درجة الحرارة لمدة 2h، ومن ثم خفضت درجة الحرارة بنفس معدل ارتفاعها حتى الوصول إلى درجة حرارة الغرفة. تسمى هذه العملية بالتكليس Calcination حيث يتم التفاعل بين المكونات المختلفة وانطلاق غاز ثاني أكسيد الكربون للحصول على المركبات المطلوبة [14].



تم طحن العينات الناتجة عن عملية التكليس بعد غمرها في الكحول في طاحونة الكرات المعدنية لمدة 8h، ومن ثم جففت بنفس الطريقة السابقة للحصول على أعلى نعومة للمساحيق الداخلة في صناعة العينات السيراميكية. مزجت العينات مع المادة بولي فينيل الكحول السائل PVA (Loba chemie, 99%) المستخدم كمادة رابطة بمقدار 0.5% من وزن العينة وكبست في قالب قطره الداخلي 10 mm تحت ضغط 10 ton/cm^2 لمدة 8sec باستخدام مكبس هيدروليك موجود في مشغل اختبار المواد في كلية الهندسة المدنية على شكل أقراص بثنانة 2. mm. لبنت الأقراص الناتجة عند الدرجة $1350^\circ C$ لمدة 3.5 h بمعدل تسخين وتبريد $5^\circ C/min$ حيث تم تثبيت درجة

الحرارة عند الدرجة 500°C لمدة ساعة عند التسخين للتخلص من PVA، وانجزت العملية في هيئة الطاقة الذرية . صقلت أوجه العينات باستخدام جهاز تم صناعته اعتماداً على متطلبات البحث. وطلبت أوجه العينات بمادة الفضة لتشكيل الأقطاب الكهربائية لأجراء القياسات الكهربائية. استخدم جهاز الدائرة اللولبية لقياس ابعاد العينات المدروسة.

إجراء القياسات الكهربائية:

درست الخصائص الكهربائية للعينات السيراميكية وتأثير كل من التركيز ودرجة الحرارة على هذه الخصائص باستخدام جهاز LCR meter (Applent, AT810) وذلك بتطبيق تيار متناوب AC على العينات تواتره 1kHz ومن ثم تم قياس كل من السعة الكهربائية للعيينة C ومقاومتها الكهربائية R من أجل التراكيز المختلفة للمحلول الصلب BCT_x ضمن مجال درجات الحرارة من 25°C حتى الدرجة 220°C مستخدمين فرن تسخين العينات الذي تم صناعته استكمالاً لمتطلبات البحث وهو يعمل ضمن مجال درجات الحرارة من درجة حرارة الغرفة حتى الدرجة 300°C وأجريت هذه الدراسة في كلية الهندسة الكهربائية. يعتبر ثابت العزل الكهربائي وظل زاوية الفقد والمقاومة النوعية من أبرز الخصائص الكهربائية التي تتصف بها العوازل الكهربائية، ويعد كل من تركيز الشوائب ودرجة حرارة المواد من أهم العوامل المؤثرة على هذه الخصائص. وبمعرفة كل من سطح العينة المدروسة S، وسماكتها d أمكننا حساب السعة الكهربائية في الفراغ للعينات المدروسة بالاعتماد على العلاقة التالية [15]:

$$C_0 = \epsilon_0 \frac{S}{d} \quad \dots(1)$$

C: سعة المكثفة في حالة الفراغ بين لبوسيهما، d: ثخانة العينة، S: مساحة سطح العينة، و ϵ_0 : ثابت عزل الفراغ.

أمكننا حساب ثابت العزل الكهربائي من العلاقة [15]:

$$\epsilon = \frac{C}{C_0} \quad \dots(2)$$

C: سعة العينة السيراميكية، ϵ : ثابت العزل الكهربائي النسبي للعيينة.

وحسب معامل الفقد في العازل الكهربائي اعتماداً على العلاقة التالية [4]:

$$\epsilon'' = \frac{1}{\omega C_0 R} \quad \dots(3)$$

ϵ'' : الفقد في العزل الكهربائي، ω : التواتر الزاوي للمنبع، C₀: سعة الفراغ، R: مقاومة العينة السيراميكية.

استخدمت العلاقة التالية لإيجاد ظل زاوية الفقد [4,16,17]:

$$\tan \delta = \frac{\epsilon''}{\epsilon'} \quad \dots(4)$$

δ : تمثل زاوية فقدان العازل، وتعبّر $\tan \delta$ عن مقدار الطاقة المبددة في المادة العازلة.

وحسبت المقاومة النوعية للعينات ρ من العلاقة [4,17]:

$$\rho = \frac{1}{\sigma} ; \sigma = \omega \epsilon_0 \epsilon' \tan \delta \quad \dots(5)$$

σ : الناقلية الكهربائية للعينات السيراميكية.

تطبيق قانون كوري فايس Curie-Weiss law:

يتزايد ثابت العزل الكهربائي بارتفاع درجات الحرارة من درجات الحرارة المنخفضة إلى المرتفعة ليلعب أعلى قيمة له عند قيمة محددة تدعى درجة حرارة كوري Curie temperature T_c . تفقد المادة خاصيتها الفيروكهربية بعد هذه الدرجة، وتصبح في طور البيروكهربية، بسبب تغير التركيب البلوري للعينات السيراميكية. ويتبع ثابت العزل الكهربائي قانون كوري فايس بعد الدرجة T_c [17].

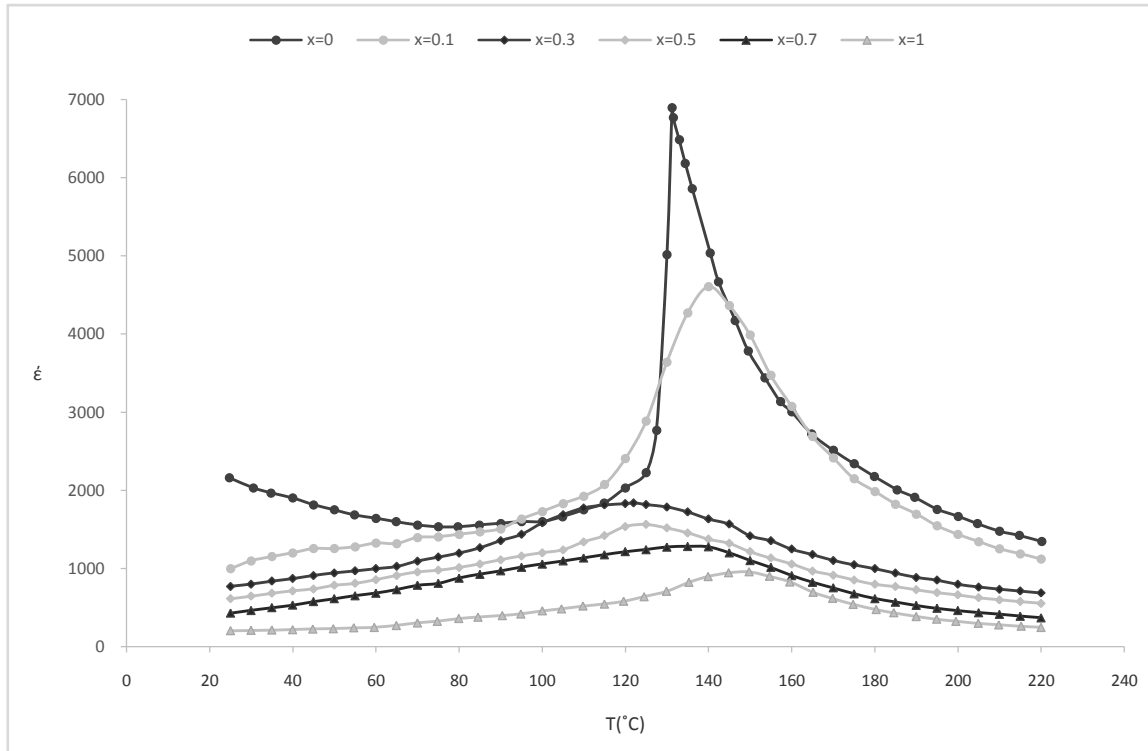
$$\epsilon = \epsilon_0 + \left(\frac{C}{T-T_0} \right) \approx \frac{C}{T-T_0} \quad \dots(6)$$

C: ثابت كوري فايس، T: درجة الحرارة، T_0 : درجة حرارة كوري فايس، ϵ : ثابت العزل الكهربائي.

النتائج والمناقشة:

ثابت العزل الكهربائي والفقد في ثابت العزل:

بينت النتائج التجريبية تناقص ثابت العزل الكهربائي بزيادة نسب الكالسيوم المضافة للمحلول الصلب BCT_x وبتزايد ثابت العزل الكهربائي بزيادة درجة الحرارة من أجل جميع النسب حتى الوصول إلى قيمة عظمى عند درجة حرارة كوري التي تبلغ عندها محصلة الاستقطاب الكهربائي قيمة عظمى، ومن ثم يتناقص ثابت العزل الكهربائي بزيادة درجة الحرارة بعد هذه الدرجة بسبب اختفاء ثنائيات الأقطاب الكهربائية نتيجة التحول في البنية البلورية للمادة ويتبع ثابت العزل النسبي بعد هذه الدرجة قانون كوري فايس [11].
تتغير نقطة كوري بتغير نسب الكالسيوم المضافة ضمن المجال من 120°C إلى 150°C كما يبين الشكل (1).



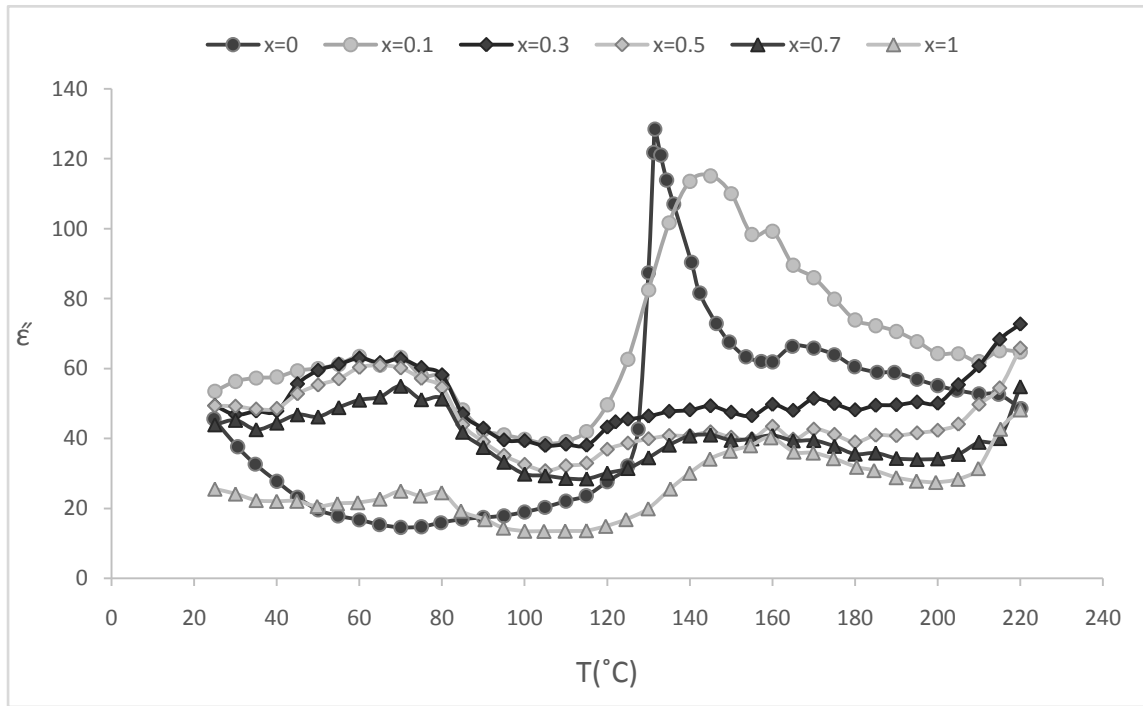
الشكل (1): تغير ثابت العزل الكهربائي للعينات السيراميكية BCT_x بتابعة درجة الحرارة عند التردد 1kHz.

الجدول (1): درجة حرارة كوري للعينات السيراميكية BCT_x والقيمة العظمى لثابت العزل الكهربائي من أجل كل نسبة.

x	0	0.1	0.3	0.5	0.7	1
$T_c(^{\circ}\text{C})$	131	140	122	125	135	150
$m\epsilon$	6898.85	4607.25	1840.14	1564.62	1283.25	958.61

أظهرت النتائج التجريبية تزايد الفقد في ثابت العزل الكهربائي ϵ'' عند إضافة الكالسيوم بنسبة $x=0.1$ ، نتيجة زيادة التشوهات في البنية البلورية، ومن ثم يتناقص الفقد في ثابت العزل بزيادة نسب الكالسيوم المضافة، نتيجة تحولات

في البنية البلورية واستقرارها [9]، ويمتلك الفقد الكهربائي قيم مرتفعة بالقرب من درجة حرارة كوري من أجل النسب $x=$



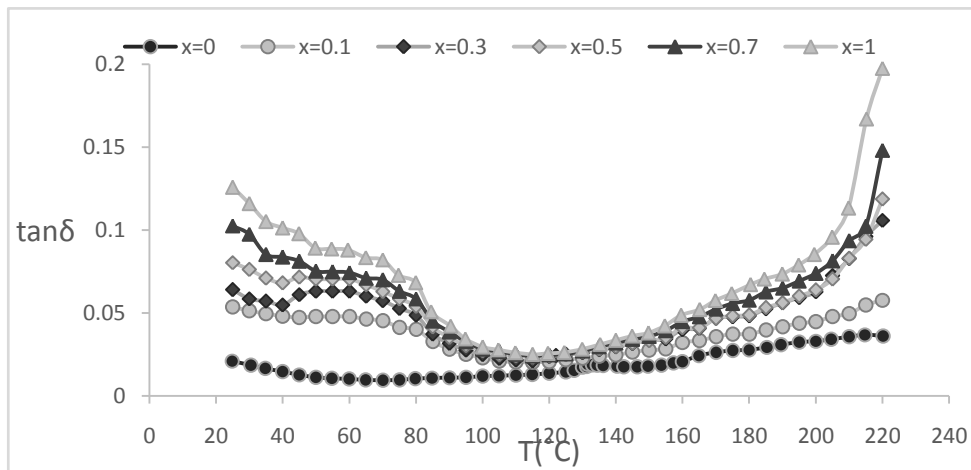
0, 0.1 كما هو مبين في الشكل (2).

الشكل (2): الفقد في العزل الكهربائي للعينات السيراميكية BCT_x بتابعية درجات الحرارة عند التردد 1kHz.

ظل زاوية الفقد:

يتزايد مقدار الطاقة المبددة على شكل حرارة في المادة العازلة تبعاً للعلاقة التالية $P_w = V^2 \cdot \omega \cdot C \cdot \tan \delta$ [watt]

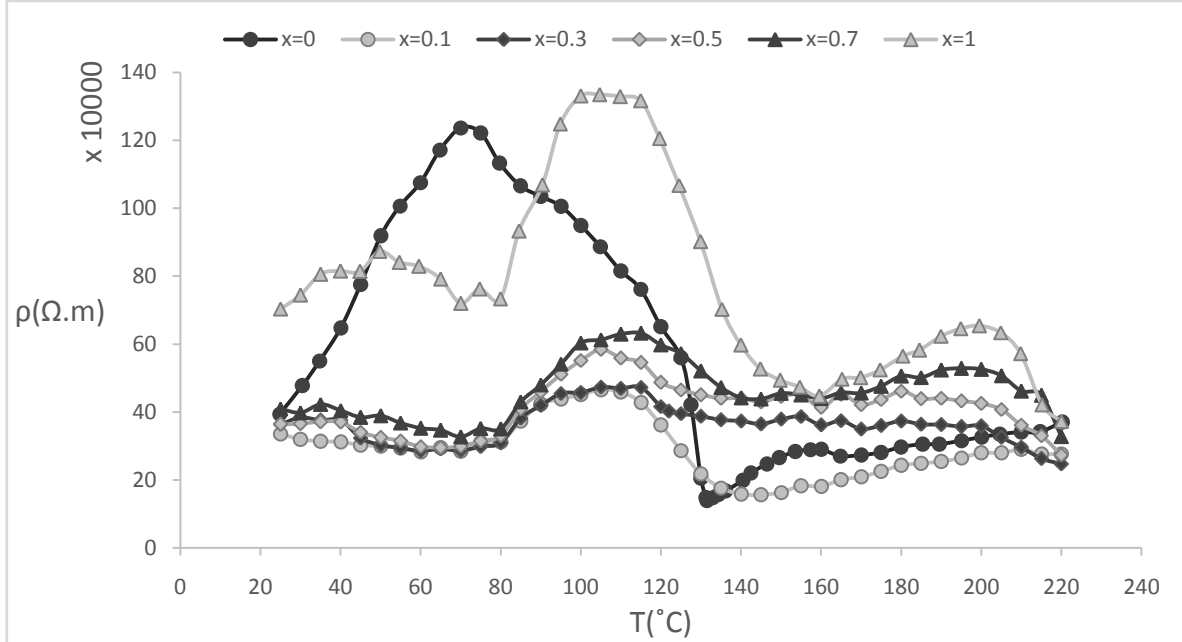
فمن أجل قيم صغيرة لظل زاوية الفقد، تكون المادة جيدة العزل، ومن أجل القيم الكبيرة لـ $\tan \delta$ تكون الطاقة المبددة كبيرة في العازل [18]. باستخدام العلاقة (4)، أظهرت النتائج التجريبية قيم مرتفعة لظل زاوية الفقد عند أطراف مجال درجات الحرارة المدروس، وتناقصه بالقرب من درجة حرارة كوري من أجل جميع النسب. ووجد أن مقدار ظل زاوية الفقد يتزايد بزيادة نسب الكالسيوم المضافة على طول مجال درجات الحرارة، عند التردد 1kHz كما يبين الشكل (3).



الشكل (3): ظل زاوية الفقد بتابعة درجة الحرارة للعينات السيراميكية BCT_x عند التردد 1kHz.

المقاومة النوعية:

أظهرت النتائج التجريبية قيم مرتفعة للمقاومة النوعية لجميع العينات السيراميكية وظهر أنه من أجل النسبة $x=0.1$ تتناقص المقاومة النوعية بإضافة الكالسيوم ومن ثم تتزايد بزيادة نسبة الكالسيوم كما هو مبين في الشكل (4).



الشكل (4): المقاومة النوعية بتابعة درجة الحرارة للعينات السيراميكية BCT_x عند التردد 1kHz.

تطبيق قانون كوري فايس:

تخضع تحولات ثابت العزل الكهربائي بتابعة درجة الحرارة من أجل الدرجات الأعلى من درجة حرارة كوري إلى قانون كوري فايس المعطى بالعلاقة (6):

$$\epsilon = \frac{C}{T-T_0} \quad \dots(6)$$

ويرسم تحولات مقلوب ثابت العزل الكهربائي بتابعة درجة الحرارة نحصل على تابع خطي تعطى معادلته

بالصيغة:

$$\frac{1}{\epsilon} = \frac{1}{C} T - \frac{T_0}{C} \quad \dots(7)$$

وبالتالي يمكننا من حساب كل من ثابت كوري C ، ودرجة حرارة كوري فايس T_0 ، وهي الدرجة التي تبدأ عندها

المادة بالانتقال إلى الطور البيروكهربي.

عموماً، تختلف درجة حرارة كوري فايس T_0 عن درجة حرارة كوري T_c . فقد يحدث الانتقال من الطور

الفيروكهربي إلى الطور البيروكهربي على شكل انقطاع في الاستقطاب عند درجة حرارة كوري T_c ، ويدعى بالانتقال من

النوع الأول، وفي هذه الحالة $T_0 < T_c$ ، أو يحدث الانتقال بالتناقص التدريجي للاستقطاب عبر درجة حرارة كوري ويدعى

بالانتقال من النوع الثاني، وتقابل هذه الحالة $T_0 = T_c$.

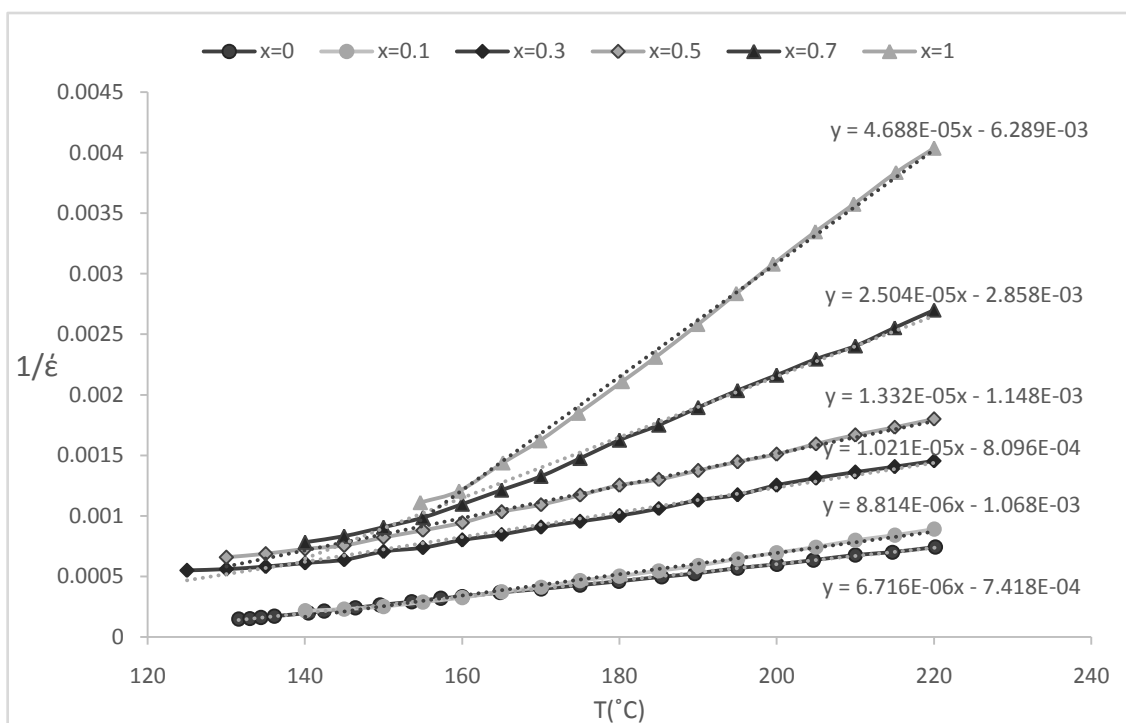
حيث أن T_c هي درجة الحرارة التي تقابل القيمة العظمى لثابت العزل، وتفصل بين الطورين الفيروكهربي

والبيروكهربي.

أظهرت النتائج التجريبية تزايد الفرق بين درجة حرارة كوري T_c ، ودرجة حرارة كوري فايس T_0 بزيادة نسب الكالسيوم المضافة، بسبب التعرض في قمة منحنى ثابت العزل الكهربائي بتابعة درجة الحرارة والذي يقابله تناقص تدريجي للاستقطاب الكهربائي بتابعة درجة الحرارة عبر درجة حرارة كوري. تزداد درجة حرارة كوري عند النسبة $x=0.1$ بسبب زيادة التشوهات في البنية البلورية، ومن ثم تتناقص بزيادة التركيز عند النسبة $x=0.3$ ، بسبب استقرار البنية. ومن ثم تتزايد قيم T_c بزيادة التركيز بسبب تحولات في البنية البلورية [10,9].

الجدول (2): قيم كل من ثابت كوري C، ودرجة حرارة كوري فايس T_0 ، ودرجة حرارة كوري T_c للمركب BCT_x .

X	0	0.1	0.3	0.5	0.7	1
$T_c(^{\circ}C)$	131	140	122	125	135	150
$T_0(^{\circ}C)$	110.45	121.17	79.3	86.19	114.14	134.151
$C \times 10^5 (K)$	1.49	1.134	0.98	0.75	0.4	0.214



الشكل (5): العلاقة بين مقلوب ثابت العزل الكهربائي ودرجة الحرارة للمركب BCT_x عند التردد 1kHz.

الاستنتاجات والتوصيات:

- ❖ يمتلك سيراميك $BaTiO_3$ خصائص كهربائية أفضل من السيراميك $CaTiO_3$ ضمن مجال درجات الحرارة من $25^{\circ}C$ إلى $220^{\circ}C$ ، وعند التردد 1kHz.
- ❖ من الممكن استخدام النسب المدروسة في صناعة المكثفات السيراميكية وكمواد عازلة كهربائياً، ومن الممكن استخدام النسب المنخفضة في صناعة الحساسات الحرارية.

- ❖ تتحمل العينات المدروسة والمصنعة وفق شروط التحضير السابقة درجات حرارة مرتفعة، وترددات عالية.
- ❖ يحصل فقد كبير في القدرة العازلة على شكل حرارة عند أطراف مجال درجات الحرارة المدروس وقيم صغيرة للفقء ضمن المجال من 80°C إلى 180°C لجميع العينات ماعدا تيتانات الباريوم.
- ❖ يتناقص ثابت العزل الكهربائي بزيادة نسبة الكالسيوم المضافة إلى تيتانات الباريوم النقية.
- ❖ تتناقص المقاومة النوعية للعينات عند النسبة $x=0.1$ ومن ثم تزداد بزيادة نسبة تركيز الكالسيوم المضاف بسبب تغيرات في البنية.
- ❖ يتناقص ثابت كوري بزيادة نسب الكالسيوم المضافة.

يوصى بما يلي:

- دراسة تأثير كل من درجة حرارة وزمن التلييد والتكليس على الخصائص البنيوية، والكهربائية للعينات.
- ترسيب هذه المواد على أغشية رقيقة ودراسة خصائصها الكهربائية، الضوئية، والتركيبية، ومقارنتها بنفس الخصائص لنفس المركبات في حالة الأفراس السيراميكية.
- دراسة الخصائص الضوئية والبنيوية للعينات السيراميكية.
- دراسة تأثير النسب المنخفضة للكالسيوم التي تتراوح بين $x=0$ و $x=0.1$ على الخصائص البنيوية والكهربائية للسيراميك BCT_x .

المراجع

1. KAO, C. K.; *Dielectric Phenomena in Solids: With Emphasis on Physical Concepts of Electronic Processes*. Elsevier, Amsterdam, 2004, 601.
2. SAHOO, S.; DASHB, U.; PARASHAR, K. S.; ALI, M. S.; *Frequency and temperature dependent electrical characteristics of CaTiO₃ nano-ceramic prepared by high-energy ball milling*. Journal of Advanced Ceramics, India. Vol. 2, No. 3, 2013, 291–300. DOI: 10.1007/s40145-013-0075-8.
3. XU. Y.; *Ferroelectric Materials and their Applications*. North Holland, Amsterdam, London, New York, & Tokyo, 1991, 395.
4. PARIJA, B.; *Study of Structural, Electrical and Optical Properties of Lead-Free (Bi_{0.5}Na_{0.5})TiO₃ Based Ceramic Systems*. Ph.D Thesis, NIT Rourkela, India, 2012.
5. SAHU, N., *Study of Crystal Structure and Electrical Properties on Lead Titanate and Lead Zirconate Titanate Based Ceramic Oxides*. Ph.D Thesis, NIT Rourkela, India, 2011.
6. KITTEL, C.; *Introduction to Solid State Physics*. 8th. Ed., Wiley, New York, 2005, 703.
7. ROUT, K. S.; *Phase Formation and Dielectric Studies of Some BaO-TiO₂-ZrO₂ Based Perovskite System*. Ph.D Thesis, A Deemed University, India, 2006.
8. SETTER, N.; COLLA, E. L.; *Ferroelectric Ceramics_ Tutorial reviews, theory, processing, and applications*. Birkhauser Verlag, Berlin, 1993, 381.
9. PANIGRAHI, R. M.; *On the Structure and Dielectric Study of Iso- and Alio-Valent Modified BaTiO₃ Ceramics*. Ph.D Thesis, NIT Rourkela, India, 2010.
10. ZHU, N. X.; ZHANG, W.; CHEN, M. X.; *Enhanced dielectric and ferroelectric characteristics in Ca-modified BaTiO₃ ceramics*. AIP ADVANCES, India. Vol. 3, 2013, 082125. doi: 10.1063/1.4819482A.

11. CHENG, X.; SHEN, M.; *Different microstructure and dielectric properties of $Ba_{1-x}Ca_xTiO_3$ ceramics and pulsed-laser-ablated films*. Materials Research Bulletin, China. Vol. 42, 2007, 1662–1668. doi:10.1016/j.materresbull.2006.11.033.
12. MORIWAKE, H.; FISHER, A. C.; KUWABARA, A.; *First-principles Calculations of the Phase Transition in $CaTiO_3$ under Negative Static Pressure*. Journal of the Korean Physical Society, Japan. Vol. 59, No. 3, 2011, 2497_2502.
13. LI, C.; YANG, B.; CAO, W.; *Effects of sintering temperature and poling conditions on the electrical properties of $Ba_{0.7}Ca_{0.30}TiO_3$ diphasic piezoelectric ceramics*. Ceramics International Vol. 39, No. 3, 2013, 2967–2973
14. MISHRA, A.; *Synthesis and Characterization of La doped $BaTiO_3$ ceramic By sol-gel route*. MSc Thesis, NIT Rourkela, India, 2011.
15. SAHOO, K. G.; *Synthesis and Characterization of Zr and Ca modified $BaTiO_3$ Ferroelectric Ceramics*. Ph.D Thesis, NIT Rourkela, India, 2015.
16. ZELUDEV, I. S.; *Physics of Crystalline Dielectrics. Electrical Properties*. Springer, New York, 1971, 309.
17. VENKATACHALAM, V.; *Microwave assisted processing of Nanocrystalline Barium Titanate based capacitor devices*. Ph.D Thesis, Loughborough University, British, 2011.
18. CHMURA, L.; *Application of dielectric loss measurements for degradation assessment of oil-impregnated paper insulation in power cables*. MS. Thesis, Delft University of Technology, 2009.