

# مواد نوین با ضریب دی الکتریک فوق العاده بالا بر پایه ساختار شبه پروسکایت: تأثیر اندازه ذرات و دمای پخت

محمد علی بهره‌ور، محمد مالکی شهرکی

پژوهشگاه مواد و انرژی

mabahrevar@gmail.com

**چکیده:** در این تحقیق به بررسی تأثیر اندازه ذرات نانومتری و دمای پخت بر خواص دی الکتریکی مواد نوین با ضریب دی الکتریک فوق العاده بالا ( $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ) پرداخته شده است. همچنین مدلی جدید برای توجیه رفتار دی الکتریکی غیرعادی مشاهده شده ارائه شده است. در اثر استفاده از نانوذرات یک مکانیزم گذار پلاریزاسیون اضافی در محدوده فرکانسی پایین مشاهده شده است که می‌تواند ناشی از فعال شدن مکانیزم پلاریزاسیون از قبیل سدهای داخلی (IB)، مدل ظرفیت لایه نائوسد (NBLC) بر اثر اکتیواسیون آسیاب پراانرژی باشد.

**کلمات کلیدی:** تیتانات کلسیم مس، ضریب دی الکتریک، نانوذرات.

## ۱- مقدمه

در بررسی های جدید خواص دی الکتریکی ۱۳ ترکیب متفاوت با ساختار شبه پروسکایت در سال ۲۰۰۰ میلادی دیده شد که ترکیب  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  یا بصورت مخفف CCTO دارای ثابت دی الکتریک در حدود ۱۰۰۰۰ برای قرص های سرامیکی و ۱۰۰۰۰۰ برای لایه نازک یا تک کریستال است [۴-۱]. CCTO دارای تقارن مرکزی  $Im3$  می باشد [۵] و هیچگونه استحاله فازی در محدوده دمای ۱۰۰ تا ۶۰۰ K برای آن اتفاق نمی افتد پس نمی تواند فروالکتریک یا ریلکسور باشد [۴]. اما نکته جالب این است که CCTO رفتار شبه فروالکتریکی از خود نشان می دهد که این رفتار همراه با خواص پیزو و پیروالکتریکی ضعیف همراه است که این رفتار به تغییر ظرفیت یون های تیتانیوم نسبت داده شده است [۸-۶]. CCTO دارای یک ضریب دی الکتریکی فوق العاده بالا و غیر وابسته به دما در محدوده دمایی ۱۰۰ تا ۶۰۰ K است که سبب می شود بتوان از CCTO در کاربردهای گوناگونی استفاده کرد و می تواند بعنوان جایگزین چند لایه های  $\text{BaTiO}_3$  با ضریب دی الکتریک بالا شود [۱۰]. چونگ و همکارانش در تحقیقی که نتایج آن در مجله نیچر در سال ۲۰۰۴ چاپ شد، نشان دادند که علاوه بر خاصیت دی الکتریکی بسیار بالای CCTO، خاصیت غیراهمی نیز از خود نشان می دهد به صورتی که این ماده دارای منحنی ولتاژ جریان غیراهمی با ضریب غیرخطی ۹۰۰ می باشد که این رفتار ناشی از وجود سدهای شاتکی در مرز دانه های CCTO است که این سدهای شاتکی غیر مشابه با سایر ورستورهایی از قبیل اکسید روی یا اکسید قلع دارای منبعی ذاتی هستند [۱۱-۱۳].

خواص دی الکتریکی فوق العاده در CCTO امری کاملاً ناشناخته است. در مورد خواص دی الکتریکی پلی کریستال CCTO بویژه ضریب دی الکتریکی نسبی محدوده وسیعی وابسته به فرایند گزارش شده است. مقادیر ضریب دی الکتریک از ۱۰۰۰۰ تا ۳۸۰۰۰۰ گزارش شده است و تا به حال توجیه مناسبی برای رفتارها وجود ندارد. در حال حاضر مطالعه ارتباط میان خواص، ریزساختار و فرایند ساخت به طور گسترده ای توسط دانشمندان زیادی در سرتاسر جهان در حال بررسی است و تئوری های نیز ارائه شده است و دیده شده است که خواص به شدت تابع شرایط فرایند ساخت از قبیل دمای زینترینگ، زمان زینترینگ، سرعت حرارت دهی و سرعت سرد کردن می باشد [۱۴-۱۵]. هدف از این تحقیق، بررسی تأثیر اندازه ذرات و دمای زینترینگ بر خواص دی الکتریکی CCTO و تطبیق آن با تئوری های ارائه شده است.

## ۲- آزمایشات تجربی

دو بیج شامل اکسید مس، اکسید تیتانیوم (روتایل) و کربنات کلسیم با خلوص بالاتر از ۹۹/۹ متعلق به شرکت سازنده Aldrich را در نسبت‌های مولی ۴، ۳ و ۱ وزن نموده و یک بیج (بیج M-CCTO) را در محیط اتانول با نسبت گلوله به پودر ۱۰ در محفظه زیرکونیایی به مدت ۲ ساعت در آسیاب سیاره‌ای آسیاب نموده در حالی که بیج دیگری را (بیج N-CCTO) در آسیاب پرانرژی Spex با همان شرایط آسیاب نموده شد. هر یک از پودرهای حاصل در دمای ۸۰۰ تا ۱۰۰۰ درجه سانتی‌گراد به منظور تشکیل تکفاز CCTO کلسینه شدند. پس از آن به منظور شکستن آگلومرها و بهبود زینترپذیری مجدداً آسیاب در همان شرایط قبلی برای هر بیج انجام شد. سپس پودرها با بایندر PVA مخلوط شدند و با استفاده از قالب و فشار ۲۰۰ مگاپاسکال قرص‌های خام به ضخامت ۲ میلی‌متر و قطر ۱ سانتی‌متر ساخته شد. در نهایت قرص‌های خام در محدوده ۱۰۵۰ تا ۱۱۵۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۳ ساعت بمنظور چگالش پخت شدند.

به منظور اندازه‌گیری توزیع ذرات پس از آسیاب از آنالیزور اندازه ذرات (PSA) توسط دستگاه Fritsch استفاده شد. میزان ناخالصی با استفاده از روش ICP اندازه‌گیری شد. تشکیل فازها توسط دستگاه پراش اشعه Fritsch مدل (Philips-PW۳۷۱۰) بررسی شد. روند چگالش با استفاده از دیلاتومتری مدل Netzsch-E403 انجام شد. اندازه‌گیری دانسیته نسبی نمونه‌ها به روش ارشمیدس صورت گرفت. بمنظور بررسی مورفولوژی ذرات و ریزساختار نمونه‌های پخت شده از SEM مدل Cambridge-S360 استفاده شد. خواص دی‌الکتریکی نیز پس از الکتروگذاری نقره توسط دستگاه مولتی‌متر Agilent HP اندازه‌گیری شد.

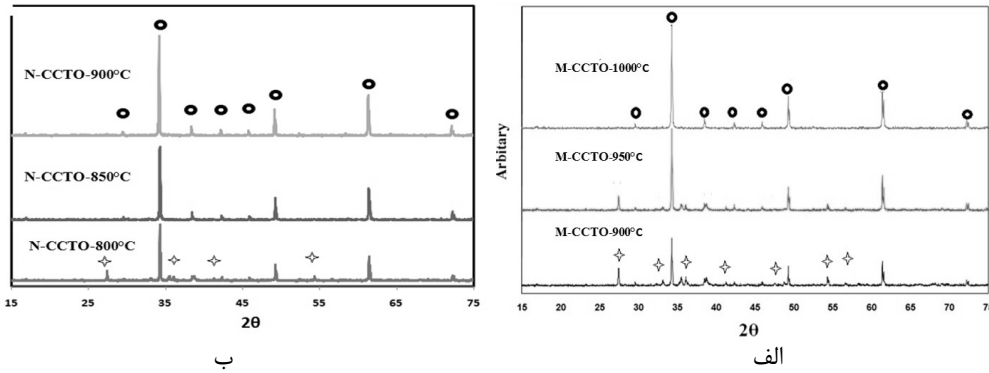
## ۳- نتایج و بحث

تأثیر آسیاب پرانرژی و آسیاب معمولی بر اندازه ذرات و ناخالصی در مخلوط پودرها در جدول ۱ ارائه شده است. همانطور که دیده می‌شود آسیاب پرانرژی در نمونه‌های N-CCTO سبب کاهش اندازه ذرات تا ابعاد نانومتری شده است. در الگوی XRD در شکل ۱ دیده می‌شود کاهش ابعاد مواد اولیه تا ابعاد نانومتری سبب شده است که دمای تشکیل فاز CCTO در حدود ۱۵۰°C در نمونه‌های N-CCTO نسبت به M-CCTO کاهش یابد و تکفاز CCTO در نمونه‌های N-CCTO در دمای ۸۵۰°C تشکیل شود و هیچ اثری از فازهای واکنش نکرده نظیر اکسید مس، اکسید تیتانیوم و تیتانات کلسیم دیده نمی‌شود که ناشی از مخلوط شدن بهتر مواد اولیه، افزایش سطح تماس و کاهش مسیر نفوذی می‌باشد [۱۶].

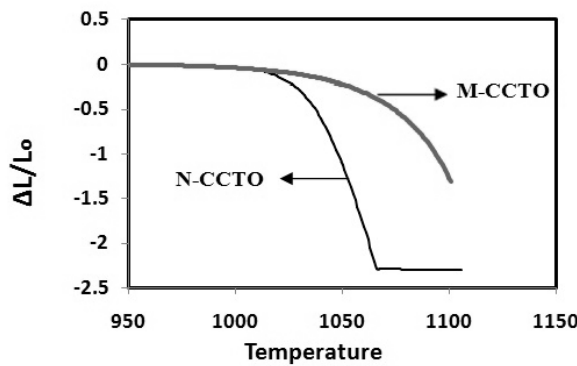
در ادامه، آسیاب مجدد بمنظور کاهش اندازه ذرات فاز CCTO و بهبود زینترپذیری انجام شد. در شکل ۲ نرخ تغییرات چگالش بر حسب دما که برای اولین بار با دیلاتومتری برای N-CCTO و M-CCTO انجام شده است ارائه شده است. دیده می‌شود که در N-CCTO چگالش از دمای پایین تر شروع شده است و با نرخ شدیدتری نسبت M-CCTO تغییر می‌کند که ناشی از ابعاد نانومتری ذرات CCTO است (طبق جدول ۱) که سبب بهبود زینترپذیری شده است. اندازه گیری نرخ تغییرات چگالش در دماهای بالاتر از ۱۰۵۰°C برای N-CCTO و ۱۱۰۰°C برای M-CCTO بدلیل نرخ شدید تغییرات مقدور نبود.

جدول ۱- ویژگی‌های پودرها پس از آسیاب

نمونه	نمونه M-CCTO قبل از		نمونه N-CCTO قبل از	
	کلسیناسیون	پخت	کلسیناسیون	پخت
فرایند				
متوسط اندازه ذرات با PSA	۱۰ μm	۸ μm	۱۲۰ nm	۸۰ nm
Zr (ppm) میزان ناخالصی	-	۱۰۰	-	۲۰۰۰



شکل ۱- الف) الگوی XRD از پودرهای M-CCTO پس از کلسیناسیون در دماهای مختلف (ب) الگوی XRD از پودرهای N-CCTO پس از کلسیناسیون در دماهای مختلف ●  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  - ◆ فازهای واکنش نکرده از قبیل  $\text{CaTiO}_4$  و  $\text{CuO}$ ،  $\text{TiO}_2$



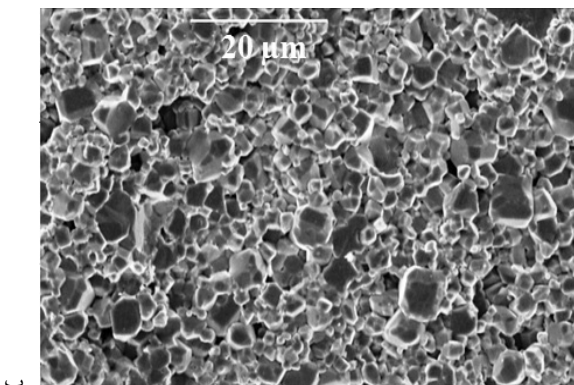
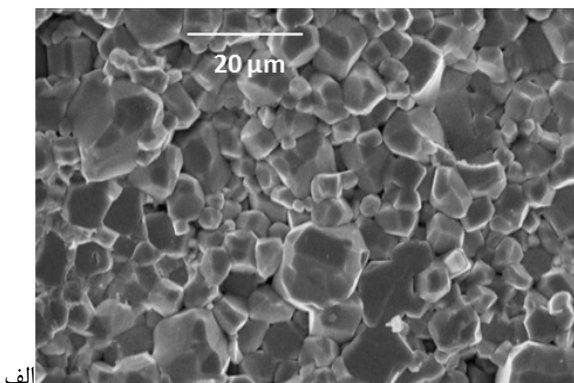
شکل ۲- دیاگرام تغییرات طولی نمونه (چگالش) N-CCTO و M-CCTO بر حسب دما با استفاده از دیلاتومتری با توجه به شکل ۲ و گزارشات قبلی، بازه دمای زینت‌پذیری CCTO بسیار باریک است و تقریباً ۱۰۴۰ تا ۱۱۰۰°C است. تغییرات دانسیته در دماهای مختلف پس از ۳ ساعت در جدول ۲ ارائه شده است و دیده می‌شود که ماکزیم دانسیته در نمونه‌های N-CCTO در دمای ۱۰۷۵°C است در حالیکه نمونه‌های M-CCTO در دمای ۱۱۰۰°C به ماکزیم دانسیته رسیده‌اند. دماهای بالاتر باعث سبب تاول‌زدگی و ذوب شدن نمونه‌ها می‌شود. تصاویر SEM از سطح شکست نمونه‌ها در شکل ۳ نشان می‌دهد که هر دو نمونه دارای ریزساختار تکفاز هستند در نمونه N-CCTO توزیع یکنواخت‌تر است. در نمونه M-CCTO توزیع اندازه دوگانه است که شامل دانه‌های با رشد افراطی و نرمال است.

جدول ۲- دانسیته ظاهری ( $\text{g/cm}^3$ )، ثابت دی‌الکتریک و فاکتور اتلاف نمونه‌ها در دماهای مختلف

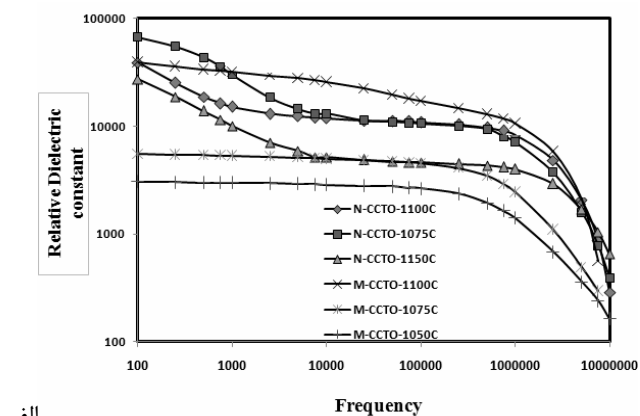
نمونه	M-CCTO			N-CCTO		
	دانسیته ظاهری	خواص دی‌الکتریک		دانسیته ظاهری	خواص دی‌الکتریک	
		$\epsilon_r$	$\text{Tan}\delta$		$\epsilon_r$	$\text{Tan}\delta$
۱۰۴۰°C	۳/۲	۳۷۰۱	۰/۰۵	۴/۶	۴۳۶۱	۰/۱۷
۱۰۵۰°C	۳/۵	۲۸۴۳	۰/۰۹	۴/۸	۵۱۷۰	۰/۳۱
۱۰۷۵°C	۴/۲	۴۹۷۶	۰/۰۴	۴/۹	۱۳۰۸۶	۰/۴۱
۱۱۰۰°C	۴/۸	۲۵۸۲۴	۰/۱۷	۴/۹	۱۱۵۰۰	۰/۵۱

دانسیته تئوری CCTO برابر ۵/۰۷ است.  
ضریب دی‌الکتریک و فاکتور اتلاف مربوط به فرکانس ۱۰۰ KHz است.

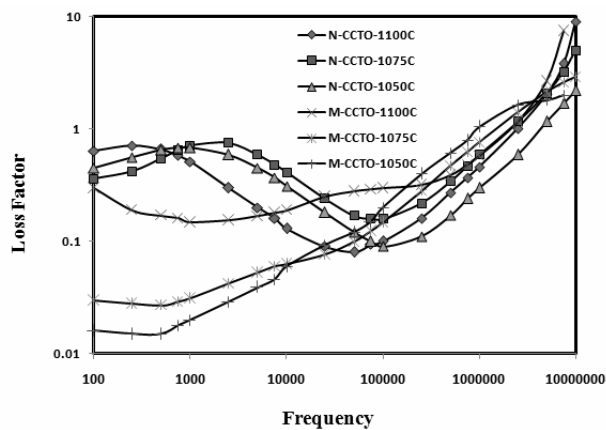




شکل ۳- تصاویر SEM از الف) M-CCTO پخت شده در دمای ۱۰۷۵°C  
ب) N-CCTO پخت شده در دمای ۱۰۷۵°C



الف



ب

شکل ۴- الف) ضریب دی‌الکتریک نسبی برحسب فرکانس برای نمونه‌های M-CCTO و N-CCTO در دماهای مختلف، ب) فاکتور اتلاف برای نمونه‌های M-CCTO و N-CCTO در دماهای مختلف

در رفتار دی‌الکتریک تمام نمونه‌های N-CCTO در شکل ۴ الف دیده می‌شود در محدوده فرکانسی ۱۰۰ تا ۵۰۰۰ هرتز، مرحله گذار وجود دارد و در محدوده ۵۰۰۰ تا ۵ MHz ضریب دی‌الکتریک ثابت است و پس از آن به شدت کاهش می‌یابد. این در حالی است که در نمونه‌های M-CCTO ضریب دی‌الکتریک نسبی در محدوده ۱۰۰ تا ۱MHz تقریباً ثابت است و ضریب دی‌الکتریکی از فرکانس ۱MHz کاهش می‌یابد. در این نمونه‌ها تنها یک ناحیه گذار وجود دارد. ماکزیمم ضریب دی‌الکتریک در فرکانس ۱۰۰ kHz در نمونه‌های N-CCTO در نمونه‌ای که در دمای ۱۰۷۵°C پخت شده است مشاهده می‌شود و برابر با ۱۳۰۸۶ است و جالب است در نمونه‌های M-CCTO ماکزیمم ضریب دی‌الکتریک در دمای ۱۱۰۰°C و برابر با ۲۵۸۲۴ است (جدول ۲).

در شکل ۴ ب دیده می‌شود که در نمونه‌های N-CCTO، پیک فاکتور اتلاف با ناحیه گذار در محدوده فرکانسی ۱۰۰ تا ۵۰۰۰ هرتز مطابقت دارد. فاکتور اتلاف در نمونه‌های M-CCTO بدون پیک اتلاف است و فقط روند افزایشی دارد. نکته‌ای که بسیار قابل توجه است این است که فاکتور اتلاف در نمونه‌های N-CCTO بسیار بالاتر از نمونه‌های M-CCTO است (تقریباً ۱۰ برابر) و همچنین در فرکانس‌های پایین‌تر از ۱۰۰۰ Hz ضریب دی‌الکتریک نمونه‌های N-CCTO بیشتر از M-CCTO هر چند که در فرکانس‌های بالاتر این امر صادق نیست.

تا به حال گزارشات و مدل‌های مختلفی در مورد توجیه رفتار غیرعادی و فوق‌العاده بالای ضریب دی‌الکتریک مشاهده شده ارائه شده است و مهم‌تر از همه با توجه به اینکه این مقادیر به شدت وابسته نوع فرایند بوده‌اند در مجموع انواع مدل‌ها را می‌توان در ۸ گروه مختلف دسته بندی کرد [۱۷-۲۳] و به صورت شماتیک مکان این مدل‌ها در شکل ۵ ارائه شده است که عبارتند از:

مکان ۱ و ۲: مدل ظرفیت لایه سد داخلی (IBLC) که بر اساس مرزدانه عایق و دانه رسانا است طبق این مدل هر چه اندازه دانه بیشتر شود ضریب دی‌الکتریکی بیشتر خواهد شد.

مکان ۳: مدل ظرفیت لایه سد داخلی (IBLC) بر اساس ساختار غیرهمگن در ماده وجود فاز عایق در مرزدانه.

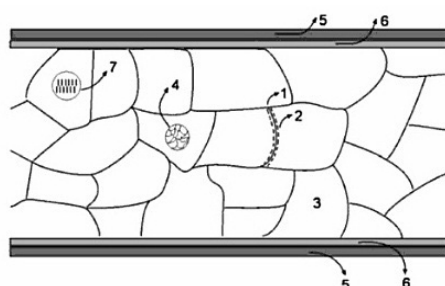
مکان ۴: مدل بر اساس منبع ذاتی که برای توجیه رفتار تک کریستال CCTO پیشنهاد شده است.

مکان ۵: مدل سد داخلی یا (IB) همانند سامان‌ها در دانه‌ها.

مکان ۶: مدل الکتروود نمونه (SBLC).

مکان ۷: مدل لایه بافر (BL).

مکان ۸: مدل ظرفیت لایه نانو سد (NBLC).



شکل ۵- انواع مدل‌های ارائه شده برای توصیف خواص CCTO

برای توجیه رفتار نمونه‌های M-CCTO مدل اول (IBLC) در منابع ارائه شده است [۱۷] می‌توان گفت که در دمای بالاتر از ۱۰۷۵°C بدلیل رسیدن به دانسیته بالا خواص دی‌الکتریکی بالا مشاهده شده است. در نمونه‌های N-CCTO دو اتفاق جالب روی داده است زیرکونیا وارد ساختار شده است که گزارش شده است ضریب دی‌الکتریکی و فاکتور اتلاف را کاهش می‌دهد [۲۴]. همچنین کلسیناسیون در دمای پایین انجام

شده است که، ضریب دی‌الکتریک نسبی را کاهش می‌دهد [۲۵]. بنابراین می‌توان گفت که ضریب دی‌الکتریک نمونه‌های N-CCTO پایین‌تر از M-CCTO است که تقریباً این اتفاق افتاده است اما بالا بودن فاکتور اتلاف را توجیه نمی‌کند. پس به نظر می‌رسد با مدل IBLC نمی‌توان این رفتار را در نمونه‌های N-CCTO توجیه کرد. در اینجا برای اولین بار با توجه به رفتار N-CCTO در شکل ۴ می‌توان مکانیزم و مدل جدید پیشنهاد کرد. می‌توان گفت که باید به طور همزمان از چندین مدل استفاده کرد و بسته به نوع فرایند نقش یکی از این مدل‌ها در خواص الکتریکی پررنگ‌تر می‌شود. مدل‌های ۵ و ۶ برای هر دو سری نمونه‌های وجود دارند و مدل ۳ نیز کارایی ندارد. می‌توان گفت که بعلا آسیاب پرانرژی به منظور کاهش ابعاد نانوذرات در نمونه‌های N-CCTO، عیوب داخلی افزایش چشمگیری پیدا می‌کنند و نقش مدل‌های ۷ و ۳ افزایش پیدا می‌کند و سبب می‌شود که یک فرایند پلاریزاسیون در محدود فرکانس ۱۰۰ تا ۵۰۰۰ Hz دیده شود. اما با افزایش فرکانس در محدوده مدل IBLC می‌افتد در این محدوده دیده می‌شود که تاثیر زیرکونیا و دمای کلسیناسیون باعث شده است که پلاریزاسیون در این محدوده کمتر از پلاریزاسیون در نمونه‌های M-CCTO باشد و بنابراین ضریب دی‌الکتریک در نمونه‌ها N-CCTO برای مثال در فرکانس ۱۰۰ kHz کمتر از M-CCTO باشد.

#### ۴- نتیجه گیری

- کاهش اندازه ذرات اولیه تا ابعاد نانومتری سبب کاهش دمای تشکیل فاز CCTO و همچنین کاهش دمای رسیدن به چگالش ماکزیمم می‌شود.
- محدوده دمای پخت CCTO بسیار باریک و در حدود  $50^{\circ}\text{C}$  است.
- بهترین ضریب دی‌الکتریک نسبی دیده شده از CCTO ساخته شده از نانومواد در حدود  $13086$  بود در حالیکه این ضریب در CCTO ساخته شده از مواد میکرونی  $25824$  است.
- رفتار دی‌الکتریک در CCTO ساخته شده از نانومواد با استفاده از مدل‌های IBLC، NBLC و IB بطور همزمان قابل توجیه است.

#### مراجع

1. B. Bochu, M. N. Deschizeaux, J. C. Joubert, J. Chenavas, M. Marezio, "Synthèse et caractérisation d'une série de titanates pérovskites isotypes de  $[\text{CaCu}_3](\text{Mn}_4\text{O}_{12})$ ", J. Solid State Chem. 29: 291-295 (1979).
2. M. A. Subramanian, Dong Li, N. Duan, B. A. Reisner, and A. W. Sleight, "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. 151: 323-326 (2000).
3. M. A. Subramanian, A. W. Sleight, " $\text{ACu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  and  $\text{ACu}_3\text{Ru}_4\text{O}_{12}$  perovskites: high dielectric constants and valence degeneracy", Solid State Sciences 4: 347-347 (2002).
4. Sandra M. Moussa, Brendan J. Kennedy, "Structural studies of the distorted perovskite  $\text{Ca}_{0.25}\text{Cu}_{0.75}\text{TiO}_3$ ", Materials Research Bulletin 36: 2525 (2001).
5. T. Portengen, T. Oestreich, and L. J. Sham, "Theory of electronic ferroelectricity", Phys. Rev. B, 54: 17452-17458 (1996).
6. L. Pintilie and M. Alexe, "Ferroelectric-like hysteresis loop in nonferroelectric systems", Appl. Phys. Lett. 87: 112903 (2005).
7. B. Shri Prakash and K. B. R. Varma, "Ferroelectriclike and pyroelectric behavior of  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  ceramics", Appl. Phys. Lett. 55: 082903-082909 (2007).
8. Y. Liu, R. L. Withers, and X. Y. Wei, "Structurally frustrated relaxor ferroelectric behavior in  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ", Phys. Rev. B, 72: 134104 (2005).
9. Li-Then Mei and Hsing-I Hsiang, "Effect of Copper-Rich Secondary Phase at the Grain Boundaries on the Varistor Properties of  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  Ceramics", J. Am. Ceram. Soc., 91: 3735-3737 (2008).
10. C. F. Yang, JPN. J. Appl. Physic, 36: 188 (1997).
11. S-Y Chung, D. Kim, S.J. L. Kang, "Strong nonlinear current-voltage behaviour in perovskite-derivative calcium copper titanate", Nature, 3: 774-779 (2004).
12. V. P. B. Marques a, P. R. Bueno, A. Z. Simoes, M. Cilense, J. A. Varela, E. Longo, E. R.

- Leite, "Nature of potential barrier in  $(Ca_{1/4}, Cu_{3/4})TiO_3$  polycrystalline perovskite", Solid State Communications 138: 1-4(2006).
13. Li-Then Mei and Hsing-I Hsiang, "Effect of Copper-Rich Secondary Phase at the Grain Boundaries on the Varistor Properties of  $CaCu_3Ti_4O_{12}$  Ceramics", J. Am. Ceram. Soc., 91: 3735-3737 (2008).
  14. Lin Y H, Cai J, Li M and Nan C W, "High dielectric and nonlinear electrical behaviors in  $TiO_2$ -rich  $CaCu_3Ti_4O_{12}$  ceramics", Appl. Phys. Lett. 88: 172902 (2006).
  15. P. Leret, M. A. de la Rubia, F. Rubio-Marcos, J. Jose' Romero, "Effect of Processing on the Sintering of High Dielectric constant  $CaCu_3Ti_4O_{12}$  Ceramics", Ceramic Technology, 11: 1-7 (2010).
  16. Chih-Ming Wang, Shih-Yuan L, "Microstructural and electrical properties of  $CaTiO_3$ - $CaCu_3Ti_4O_{12}$  ceramics", J. Alloys and Comp, 491: 423-430(2010).
  17. B. Adams, R. Sinclair, "Gaint barrier layer capacitance effect in CCTO ceramic", Adv.Mater, 14: 1322-1325(2002).
  18. Derek C. Sinclair, Timothy B. Adams, " $CaCu_3Ti_4O_{12}$ : One-step internal barrier layer capacitor", Appl. Phys. Lett., 80:2154-2159 (2002).
  19. S. Krohns, P. Lunkenheimer, "Colossal dielectric constants in single-crystalline and ceramic  $CaCu_3Ti_4O_{12}$  investigated by broadband dielectric spectroscopy", J.Apply.Phys, 103: 084107 (2008).
  20. Guochu Deng, Tomoaki Yamada, "Evidence for the existence of a metal-insulator-semiconductor junction at the electrode interfaces of  $CaCu_3Ti_4O_{12}$  thin film capacitors", Apply.Phys.Lett, 91: 202903 (2007).
  21. Tsang-Tse Fang, Hsu-Kai Shiau, "Mechanism for Developing the Boundary Barrier Layers of  $CaCu_3Ti_4O_{12}$ ", J. Am. Ceram. Soc., 87: 2072-2079 (2004).
  22. Sudipta Sarkar, B. K. Chaudhuri, "Nanostripe domains in  $CaCu_3Ti_4O_{12}$ : Its origin and influences on high permittivity response", J.Appl. Phys. 108: 014114(2010)
  23. G Deng and P Muralt, "On origin and intrinsic electrical properties of the colossal dielectric constant state in  $CaCu_3Ti_4O_{12}$ ", IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering, 8: 012016 (2010).
  24. T. Li, R. Xue, "The effect of calcining temperatures on the phase purity and electric properties of  $CaCu_3Ti_4O_{12}$  ceramics, doi:10.1016/j.jallcom.2010.09.163.
  25. Seunghwa Kwon, "Effects of Doping, Cation Stoichiometry, and the Processing Conditions on the Dielectric Properties of High-K  $CaCu_3Ti_4O_{12}$  Ceramics", Ph.D Thesis, Oregon State University 61-70 (2008).