

TRABAJO DE REVISION

Titanato de bario cerámico

A. C. CABALLERO, J. F. FERNANDEZ, P. DURAN, C. MOURE

Departamento de Electrocerámica, Instituto de Cerámica y Vidrio, CSIC
Arganda del Rey. 28500 Madrid, España.

RESUMEN: Titanato de bario cerámico.

El titanato de bario es uno de los materiales electrocerámicos clásicos, fue el primer material ferroeléctrico cerámico desarrollado y se fabrica en grandes producciones para diversas aplicaciones dentro del mercado de componentes electrónicos. Sus propiedades dieléctricas le han convertido en un material básico en la fabricación de condensadores cerámicos multicapa. Sin embargo, algunos aspectos relacionados con los mecanismos físicos y químicos que gobiernan las propiedades y comportamiento del material, aún son objeto de discusión. Los continuos avances del procesamiento aportan nuevos datos que obligan a revisar algunos de los análisis del material efectuados anteriormente. En el presente trabajo se realiza una revisión sobre los conocimientos actuales de las principales características y propiedades del titanato de bario cerámico.

PALABRAS CLAVE: Titanato de bario, microestructura, propiedades eléctricas.

ABSTRACT: Barium Titanate ceramic.

Barium Titanate (BaTiO_3) is one of the classic electroceramic materials, it was the first ferroelectric ceramic material developed. It is widely used for several applications in the electronic component market. Its dielectric properties makes barium titanate a basic material for MLC (Multilayer Ceramic Capacitor) manufacturing. However, some points related to the physical and chemical mechanism that governs the material behaviour and properties, are still discussed. Continuous improvements on ceramic processing allow to obtain new results which make necessary to check some of the previous knowledgements. In the present paper, a review of the knowledge on the main characteristics and properties of barium titanate have been made.

KEY WORDS: Barium titanate, microstructure, electrical properties.

1. INTRODUCCION

Durante la Segunda Guerra Mundial, la necesidad de sustituir los condensadores de mica, excesivamente frágiles, propició el estudio de materiales cerámicos basados en TiO_2 . Se detectaron anomalías dieléctricas en titanatos y circonatos de iones alcalinotérreos y se descubrió el carácter ferroeléctrico del titanato de bario. Lógicamente estas investigaciones permanecieron bajo secreto hasta que el final de la guerra permitió la publicación de los resultados. Aparentemente el descubrimiento se realizó en cuatro países a la vez y de manera independiente (1); E.E.UU., Gran Bretaña, Rusia y Japón. Los primeros trabajos fueron realizados siempre sobre materiales policristalinos debido al punto de fusión tan elevado del titanato de bario. En 1947 se logran crecer monocristales a partir de una solución de BaCO_3 y TiO_2 en sales fundidas de BaCl_2 (2) y sólo dos años después se publica un estudio de BaTiO_3 monocristalino en el que se incluyen datos de química cristalina, comportamiento eléctrico y calorífico, estructura de dominios y relaciones termodinámicas (3).

Desde estos primeros pasos hasta nuestros días multitud de trabajos de diferentes grupos de investigación han ido contribuyendo a una comprensión mejor de los procesos físicos y químicos involucrados en la síntesis, procesa-

miento y aplicaciones del BaTiO_3 cerámico. No obstante y debido a dicho carácter cerámico, existen algunos puntos que están aún sujetos a controversia. Por otra parte, el continuo avance de la electrónica ha ido aumentando el nivel de exigencia sobre el material, lo que ha obligado a ir solventando los problemas asociados a su utilización práctica, al mismo tiempo que se intentan ajustar algunos modelos teóricos que expliquen su comportamiento. En la actualidad, la mayor parte de las limitaciones que presentan el titanato de bario y los materiales basados en él, están relacionados con su procesamiento y no con las propiedades intrínsecas del material, por este motivo sigue abierta la posibilidad tanto de mejorar las prestaciones actuales como de desarrollar nuevas aplicaciones.

2. ESTRUCTURA CRISTALINA

El titanato de bario presenta la misma estructura cristalina que el titanato de calcio (CaTiO_3) que es conocida como estructura tipo perovskita. Esta red cristalina es adoptada por múltiples compuestos de la forma ABO_3 , donde A es un catión de radio iónico grande y coordinación 8-12 que ocupa los lugares vacíos entre los octaedros de oxígeno y B un catión de radio iónico pequeño y coordinación 6 que se sitúa en el centro del octaedro de oxígeno (fig. 1).

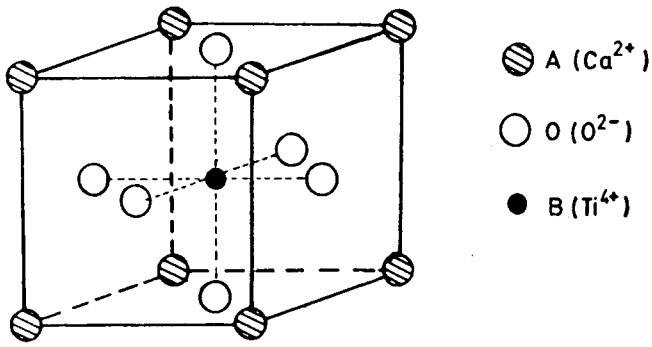


Fig. 1. Posiciones iónicas en la estructura perovskita ideal.

En el caso del BaTiO_3 la simetría cúbica es estable por encima de 130°C hasta temperaturas muy altas (aproximadamente 1460°C) en las que aparece la fase hexagonal. Por debajo de 130°C y hasta 0°C tiene simetría tetragonal, entre 0°C y -88°C pasa a ser ortorrómbica y a temperaturas inferiores romboédrica (fig. 2).

La ferroelectricidad del BaTiO_3 tiene su origen en la estructura de baja simetría. El ion Ti^{4+} se desplaza respecto del centro de octaedro de oxígeno distorsionado la

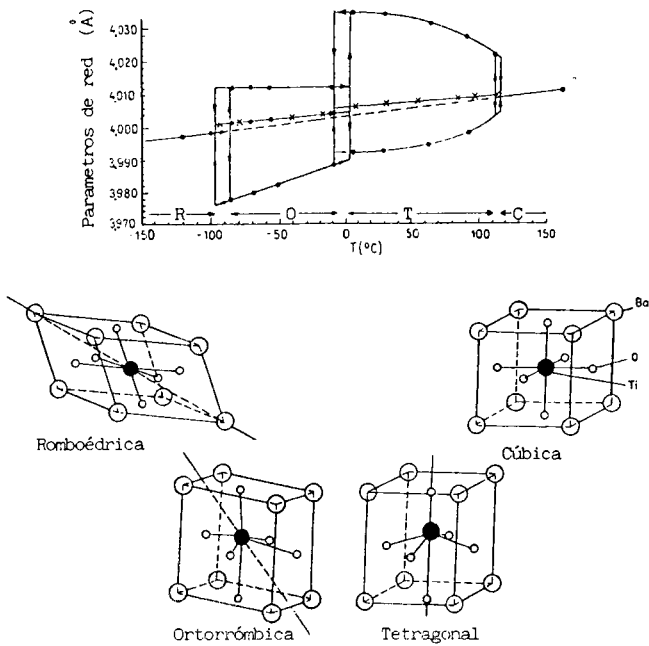


Fig. 2. Parámetros y distorsión de la red cristalina del BaTiO_3 en función de la temperatura.

red cúbica (4), el desplazamiento se produce según ciertas direcciones preferentes que son ejes de orden cuatro en la fase tetragonal, de orden dos en la ortorrómbica y de orden tres en la romboédrica. Al variar la posición del Ti^{4+} se produce una alteración de las fuerzas de enlace interatómicas, aumenta la covalencia de los enlaces Ti-O y aparece un dipolo eléctrico al no coincidir los centros de carga positiva y negativa. De este modo, por debajo de 130°C el titanato de bario exhibe un comportamiento ferroeléctrico, con una polarización no nula en ausencia

de campo eléctrico. A temperaturas superiores, la energía térmica hace que todas las posiciones de equilibrio del Ti^{4+} en la red tengan igual probabilidad de ser ocupadas, por lo que en promedio la simetría de la red es cúbica, dejando paso a un comportamiento de tipo paraeléctrico.

3. DIAGRAMA DE FASES

El primer diagrama de fases en equilibrio del sistema BaO-TiO_2 fue establecido en 1955 por Rase y Roy (5) (fig. 3), posteriormente se ha detectado una gran variedad de compuestos en la zona rica en óxido de titanio (6-8) (fig. 4). La solubilidad de los compuestos BaO y TiO_2

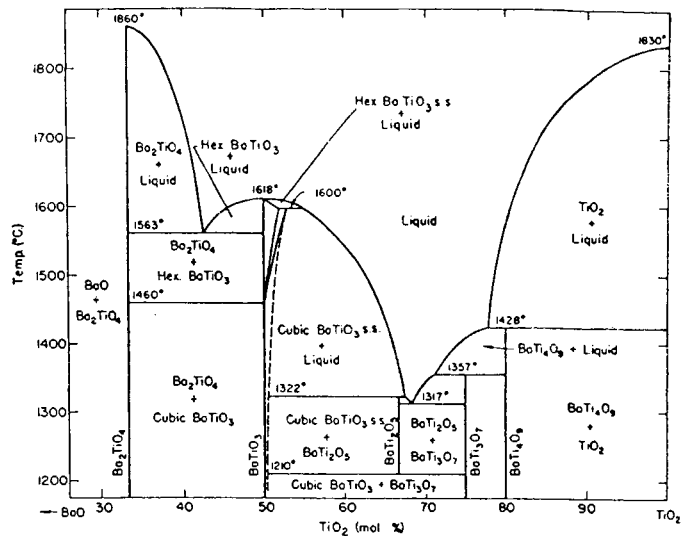


Fig. 3. Diagrama de fases en equilibrio del sistema BaO-TiO_2 (5).

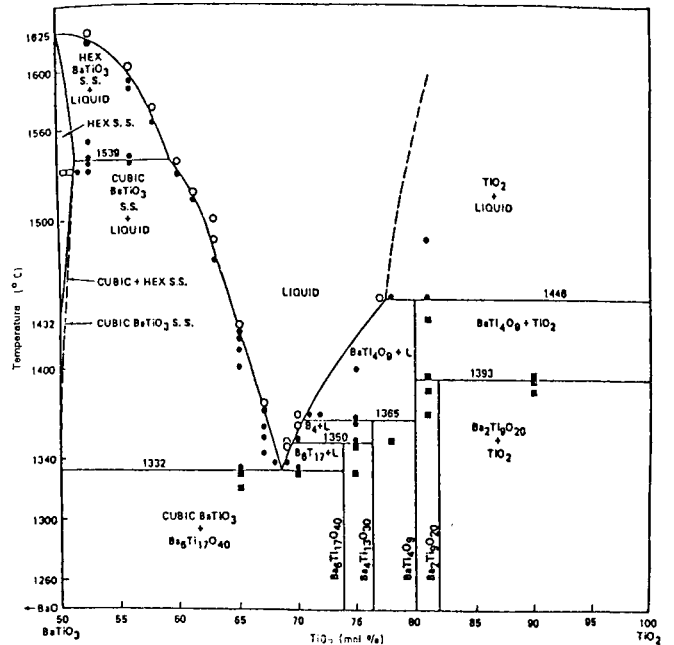


Fig. 4. Diagrama de fases en equilibrio del sistema BaO-TiO_2 ; región rica en TiO_2 (8).

en el BaTiO₃ ha mostrado ser muy limitada. En el caso del óxido de bario es menor de 100 ppm (9), siendo para el óxido de titanio inferior a 0,1 mol% (10). Pequeñas desviaciones de la estequiometría del compuesto (Ba/Ti = 1.000) dan lugar a la aparición de segundas fases, Ba₂TiO₄ (ortotitanato de bario) en el caso de exceso de óxido de bario o «polititanatos» en caso de exceso de óxido de titanio. Bajo esta denominación de polititanatos existen un gran número de compuestos que pueden aparecer, dependiendo de la temperatura a la que se ha tratado el titanato de bario. El BaTiO₃ funde congruentemente a 1.618 °C, pero la presencia de un punto eutéctico en la zona rica en TiO₂ hace que un ligero exceso de Ti⁴⁺ dé lugar a formación de líquido a 1.332 °C. La fase hexagonal del titanato de bario se obtiene por encima de 1.460 °C, aunque la transformación es reversible puede llegar a estabilizarse metaestablemente a temperaturas inferiores.

4. SINTESIS DEL BaTiO₃

El método de síntesis empleado para obtener el compuesto determina las características del polvo cerámico, que a su vez condicionan la microestructura del material sinterizado y por tanto sus propiedades eléctricas. Resulta fundamental contar con polvo cerámico de buena calidad para poder desarrollar un material de prestaciones elevadas. El método clásico para sintetizar polvo cerámico de BaTiO₃, que consiste en mezclar y calcinar carbonato de bario (BaCO₃) y óxido de titanio (TiO₂), implica una serie de etapas que impiden alcanzar el grado de pureza y homogeneidad que requieren muchas de las aplicaciones actuales. Algunos compuestos del sistema BaO-TiO₂ como el BaTi₄O₉ y el Ba₂Ti₉O₂₀, muy interesantes para ser utilizados dentro del rango de las microondas, resultan imposibles de sintetizar como una única fase por esta vía. En general, esta vía de obtención clásica en todos los materiales cerámicos, ha ido dejando paso a una serie de nuevos y variados métodos que se conocen en la literatura anglosajona como «west chemical routes». Algunos de ellos ya se han desarrollado comercialmente produciendo polvos cerámicos de BaTiO₃ de elevada pureza y homogeneidad.

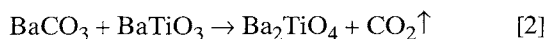
4.1. Ruta convencional

Consiste en la reacción en estado sólido entre carbonato de bario y óxido de titanio. El mecanismo de formación del BaTiO₃ ha sido ampliamente discutido en la literatura y puede resumirse en tres pasos básicos (11-13):

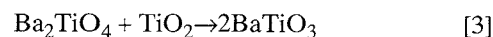
1. Descomposición del BaCO₃ y difusión de Ba²⁺ en las partículas de TiO₂.



2. La formación de BaTiO₃ dificulta la difusión de los iones Ba²⁺ y favorece la aparición de una segunda fase.



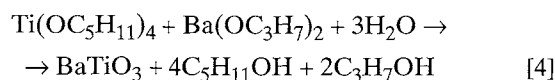
3. Formación final de BaTiO₃



La utilización de atmósferas de CO₂ o N₂ a 1.100 °C puede suprimir la formación de la fase intermedia Ba₂TiO₄. El carbonato de bario es un compuesto muy estable y su descomposición térmica, en presencia de TiO₂, comienza a temperaturas del orden de 700 °C (14). De igual forma, el hecho de que la reacción se produzca por difusión de Ba²⁺ implica altas temperaturas (por encima de 1.000 °C) y tiempos de reacción largos, lo que indica una tendencia a la aparición de segundas fases remanentes. Las características de los precursores (BaCO₃ y TiO₂) como pueden ser pureza, morfología, tamaño de partícula y el estado cristalino del polvo modifican la proporción de fases secundarias que se forman y la temperatura a la que se completa la reacción, dando lugar a polvos cerámicos de BaTiO₃ con propiedades y comportamientos de densificación bien diferenciados (15). En cualquier caso, las consecuencias de estas altas temperaturas sobre la morfología del polvo cerámico son la presencia de heterogeneidades y elevados tamaños de grano (aproximadamente un 27% mayores que los granos de TiO₂ iniciales (16)). El grado de pureza del producto final viene limitado por los óxidos de partida y la contaminación producida como consecuencia de las distintas etapas del proceso cerámico, en particular durante las etapas de molienda.

4.2. Ruta de coprecipitación de hidróxidos

La técnica desarrollada por Mazdiyasi y colaboradores (17, 18) utiliza la descomposición hidrolítica simultánea de etóxido de titanio e isopropóxido de bario:

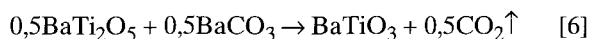
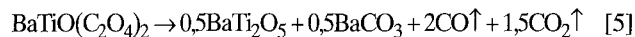


El tratamiento térmico posterior, entre 500 y 700 °C, elimina el carbón residual. La formación de BaCO₃ se evita trabajando en una atmósfera inerte. El producto resultante está perfectamente cristalizado y presenta una pureza muy elevada. Una de las ventajas de este proceso es la facilidad para efectuar dopados homogéneos introduciendo en la disolución el agente dopante. Sin embargo, el alto coste de los alcóxidos y la hidrólisis prematura del precursor de bario representan serios inconvenientes para su uso industrial. Una variante de este método consiste en controlar la velocidad de la hidrólisis de los alcóxidos precursores para preparar geles monolíticos, de los que se obtiene BaTiO₃ cristalino mediante tratamiento térmico entre 400 y 650 °C.

4.3. Síntesis vía oxalatos o citratos

Los dos procesos de síntesis son análogos, consisten en precipitar un precursor de titanato de bario que es una sal compleja doble de bario y titanio tipo oxalato (19, 20) o citrato (21). En el caso de oxalatos, se precipita una solución ácida de TiOCl₂ y BaCl₂ en ácido oxálico obteniendo unas partículas grandes (50-100 μm) de oxalato doble, BaTiO(C₂O₄)₂ · 4H₂O. Es necesario establecer un control de la temperatura muy cuidadoso para evi-

tar la precipitación de TiO_2 por descomposición térmica del TiOCl_2 . Cuando este oxalato precipitado se trata a 1.000°C se obtienen cristales de BaTiO_3 de $0,4\text{-}0,6\ \mu\text{m}$ de tamaño que forman grandes agregados conservando la forma original de las partículas de oxalato precipitadas. La reacción se produce de modo similar a como ocurre en la vía tradicional, el tratamiento térmico del oxalato origina la aparición del carbonato $\text{Ba}_2\text{Ti}_2\text{O}_5 \cdot \text{CO}_3$ (22), y éste se descompone por encima de 700°C para formar BaTiO_3 . La secuencia es:



La fase secundaria es en este caso BaTi_2O_5 y la presencia de partículas muy finas de carbonato de bario es responsable de que la formación de titanato de bario no tenga lugar hasta temperaturas del orden de 700°C . El polvo cerámico obtenido presenta simetría cúbica y necesita ser sometido a un tratamiento térmico para estabilizar la fase tetragonal, siendo necesario romper los agregados para la obtención de un tamaño de partícula submicrónico. Este proceso se utiliza industrialmente para la producción de polvos cerámicos destinados a la fabricación de condensadores y termistores. Los materiales cerámicos así obtenidos presentan una pureza mayor que los desarrollados por vía convencional, siendo las partículas menores y más homogéneas.

En el caso de la utilización de citratos, el precipitado precursor del titanato de bario es un citrato de $\text{BaTi}(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ y el mecanismo de formación del BaTiO_3 pasa igualmente por la formación de la fase de carbonato de bario (21). Un inconveniente muy importante para su uso comercial reside en el fuerte estado de aglomeración del polvo cerámico, lo que obliga a realizar operaciones de molienda que dificultan en gran medida la consecución simultánea de partículas cerámicas submicrónicas, homogéneas y de pureza elevada.

4.4. Proceso sol-gel

En el proceso sol-gel se llevan a cabo básicamente los siguientes pasos: mezcla de los productos orgánicos adecuados para la obtención de un sol, polimerización inorgánica con hidrólisis y reacciones de condensación para la transformación en gel, secado y pirólisis para la obtención del producto sintetizado. Los soles coloidales pueden prepararse a partir de diferentes compuestos tipo alcóxidos, acetatos o hidróxidos (23). La gelificación se realiza eliminando los iones estabilizantes o el agua. El paso de secado determina la morfología y el tamaño del polvo cerámico resultante. La pirólisis se puede efectuar a diferentes temperaturas según las características de cada gel. De un modo similar a como ocurre en el caso de oxalatos y citratos, puede producirse BaCO_3 en algún momento de la síntesis. En general, la descomposición térmica de sales dobles de Ba-Ti o geles de ácidos orgánicos conteniendo aniones forman carbonatos intermedios (24). El carbonato surge de la decarboxilación del ácido orgánico:



Sin embargo, la reacción entre las partículas muy finas

de BaCO_3 y las fases metaestables ricas en TiO_2 puede no ser el único mecanismo de formación del BaTiO_3 . También se ha propuesto la posibilidad de que cristalice a partir de un sólido inorgánico amorfo durante la pirólisis de geles derivados de acetatos (8).

A pesar de que la morfología de los polvos cerámicos resultantes es desfavorable debido al fuerte estado de agregación de las partículas, la técnica sol-gel ofrece muchas ventajas como son la elevada pureza, control preciso de la estequiometría, homogeneidad molecular, facilidad para conformar diferentes volúmenes (capas delgadas y fibras por ejemplo) y temperaturas bajas de síntesis. Algunos precursores como el acetato de bario se manipulan fácilmente y son económicos, pero el proceso es sofisticado y aún se necesitan optimizar muchos parámetros, mejorar la reproducibilidad y el coste económico de cara a su uso comercial.

4.5. Síntesis hidrotermal

El titanato de bario se puede sintetizar a partir de hidróxido de titanio y sales de Ba, en una suspensión alcalina a temperaturas del orden de $100\text{-}300^\circ\text{C}$ y presiones entre $5\text{-}10$ bares (25, 26). El BaTiO_3 así obtenido forma un polvo cerámico con partículas muy uniformes (esféricas o facetadas) y de tamaño submicrónico, que dependiendo de las condiciones de la reacción puede estar muy agregado o no. Las partículas están perfectamente cristalizadas y el grado de homogeneidad incluso desde un punto de vista molecular es muy elevado. La vía hidrotermal es uno de los métodos de síntesis más interesantes en la actualidad, ya que las temperaturas a las que se realiza la síntesis son muy bajas y los precursores que se utilizan no son demasiado costosos. Por el contrario, presenta un inconveniente muy notable en lo que se refiere al control de la estequiometría del producto final, la reacción tiende a quedarse incompleta ocasionando el desvío de la estequiometría hacia un exceso de TiO_2 . Esto se puede intentar corregir utilizando un exceso de bario, lo que origina la presencia de carbonato de bario precipitado sobre la superficie de las partículas de BaTiO_3 que se han formado (26). Durante el tratamiento térmico posterior que se realiza para estabilizar la fase tetragonal, el carbonato de bario reacciona con el exceso de TiO_2 presente en las partículas de BaTiO_3 completando la reacción de síntesis. Otro aspecto importante en el control estequiométrico es el tipo y la cantidad de solvente que se utiliza, ya que influye en la cuantía de la desviación.

Generalmente, los polvos preparados por vía química necesitan un tratamiento térmico posterior a temperaturas relativamente elevadas para eliminar residuos orgánicos, agua adsorbida o pequeñas cantidades residuales de carbonato de bario. En la mayor parte de los casos, los cristales obtenidos presentan una estructura cúbica metaestable y es necesario estabilizar la fase tetragonal también mediante tratamiento térmico. Igualmente, dicho tratamiento térmico, es necesario para adecuar la morfología del polvo cerámico a las especificaciones requeridas por los fabricantes. Las vías químicas de obtención de BaTiO_3 continúan evolucionando, estudiándose la utilización de nuevos precursores y procesos (8, 27). Sin embargo, las vías químicas de síntesis de titanato de bario desarrolladas hasta ahora, necesitan solventar problemas comunes. El grado de complejidad de los proce-

Los efectos repercuten negativamente en la reproducibilidad del polvo cerámico y en el coste económico. En algunos casos los precursores pueden llegar a ser muy caros y plantear dificultades en su manejo, bien por su inestabilidad o por su toxicidad.

5. SINTERIZACIÓN Y MICROESTRUCTURA DEL BaTiO₃ PURO

El término sinterización se utiliza para describir los fenómenos que tienen lugar cuando se consolida un material cerámico a partir de un polvo inorgánico. El proceso consiste en someter el material a una temperatura dada (usualmente entre 1/2 y 3/4 de la temperatura de fusión) durante un intervalo de tiempo determinado. Durante este tratamiento las partículas se unen, el material contrae y se elimina la mayor parte del volumen vacío que resulta del empaquetamiento físico inicial de las partículas de polvo. La sinterización habitualmente concluye antes de que toda la porosidad haya sido eliminada y por tanto antes de que se alcance el valor de densidad teórico. Para un material cerámico, el tamaño de grano y la porosidad presentes al concluir la sinterización son los que presentará el producto final ya que a diferencia de lo que sucede con los metales, su fragilidad no permite posteriores tratamientos para dar forma o controlar las propiedades. Por este motivo, una mejor sinterización significa no sólo una densidad más alta sino una microestructura adecuada.

En ausencia de fase líquida la sinterización se desarrolla en tres etapas (28); en primer lugar aparecen los cuellos de sinterización entre las partículas, luego estos cuellos crecen haciendo que las partículas pierdan su identidad y que los poros formen una red interconectada, por último, los poros quedan como entidades aisladas en los bordes de los granos o atrapados en el interior de los mismos si la movilidad de los bordes de grano ha sido grande. La fuerza conductora del proceso es la tendencia a disminuir la energía libre superficial del sistema reemplazando las interfases sólido-vapor por sólido-sólido. El mecanismo a través del cual tiene lugar el proceso es principalmente la difusión en estado sólido.

Cuando existe una fase líquida que moja el sólido, la sinterización puede ocurrir en una o dos etapas dependiendo de la capacidad del líquido para disolver el sólido. En primer lugar el líquido se genera entre las partículas y actúa como una película lubricante, produciendo una reordenación de las partículas que se deslizan unas sobre otras, reduciendo la porosidad. La contracción del material en esta etapa es muy rápida. Posteriormente tiene lugar el transporte de masa por un mecanismo de solución-precipitación, la contracción sigue siendo muy rápida y el crecimiento de los granos cristalinos de mayor tamaño se acelera en detrimento de los granos más pequeños (28, 29). Si el sólido no es soluble en el líquido, entonces la etapa final de la sinterización ocurre de modo similar al caso en el que no hay fase líquida presente.

Una microestructura típica de titanato de bario, después de haber sido sinterizado, consiste en una matriz de granos pequeños que envuelve granos de gran tamaño que han crecido exageradamente. Este tipo de microestructura resulta poco conveniente debido a que dificulta la reproducibilidad de las propiedades eléctricas del material e

imposibilita la obtención de láminas delgadas. La homogeneidad microestructural es imposible si el polvo cerámico de partida no presenta una distribución homogénea de tamaños de partícula. La presencia de fuertes aglomerados en el polvo cerámico genera crecimiento exagerado de grano debido a la tendencia que tienen los granos que componen el aglomerado a densificar entre sí y segregarse de la matriz (30, 31). Puesto que la fuerza conductora de la sinterización es la reducción de la energía libre superficial, una superficie específica elevada conducirá a una mejor sinterización, con valores altos de densidad y tratamientos más cortos o a temperaturas inferiores.

Pequeñas desviaciones de la estequiometría dan lugar a diferentes comportamientos del material durante la sinterización y diferentes microestructuras (30). Un exceso de BaO hace que la contracción se inicie a temperaturas menores e inhibe el crecimiento de grano. La densificación se retarda y aparece una segunda fase rica en bario, Ba₂TiO₄. Esta segunda fase en proporciones superiores al 5% respecto del BaTiO₃ inhibe completamente la sinterización, siendo el tamaño de grano igual que antes de la misma (32). Por otra parte, si la desviación se produce por un exceso de TiO₂, la contracción inicialmente se produce a temperaturas superiores pero luego progresa muy rápidamente dando lugar a densidades más elevadas. Aparece un líquido, según se puede deducir del diagrama de fases, y se observa una segunda fase precipitada sobre los bordes de grano y puntos triples cuya composición se corresponde con Ba₆Ti₁₇O₄₀ (6). En este caso el crecimiento exagerado de grano se ve favorecido por la aparición del líquido (33, 34). No obstante, el crecimiento exagerado de grano tiene lugar incluso por debajo de la temperatura de formación del líquido eutéctico, siendo aún discutido el mecanismo que gobierna este comportamiento (35).

Un aspecto característico de la microestructura del titanato de bario lo constituye la presencia de dominios en el interior de los granos. Si un cristal perfecto se enfría desde una temperatura superior a la de transformación de la fase cúbica a la fase tetragonal, se originan tensiones como consecuencia del cambio dimensional asociado a dicha transformación. Si la superficie del cristal no puede desplazarse se forman dominios para reducir al máximo el cambio dimensional y por tanto las tensiones internas generadas en el cristal (36-38). En un material policristalino sinterizado cada grano está sometido a un sistema de tensiones complejas cuando él y sus vecinos se transforman al estado tetragonal. El material tiende a eliminar las tensiones minimizando el cambio dimensional de cada grano, lo cual se consigue mediante la formación de dominios de 90° y 180° en cada grano cristalino. Las dimensiones mínimas de una pared de dominio 90° son del orden de 0,4 µm (39, 40) y por tanto la probabilidad de que estos dominios se generen en granos de tamaños submicrónicos es muy pequeña. De este modo, sólo los granos de tamaños grandes presentan dominios de 90° (fig. 5), lo cual resulta de vital importancia para las propiedades eléctricas del material cerámico final.

Para controlar el crecimiento de los granos y obtener así microestructuras homogéneas con tamaños de grano pequeños, se han estudiado diferentes métodos alternativos para la sinterización del material. El prensado, en caliente (hot-pressing) consiste en someter el material a presión (del orden de miles de psi) y temperaturas elevadas de forma simultánea. El aumento de las tensiones elásticas entre las diferentes partículas provoca la sinteri-

zación, sin que se produzca crecimiento de grano (28). Otro proceso diferente es la «cocción rápida» (fast-firing) que consiste en tratar el material, durante unos pocos

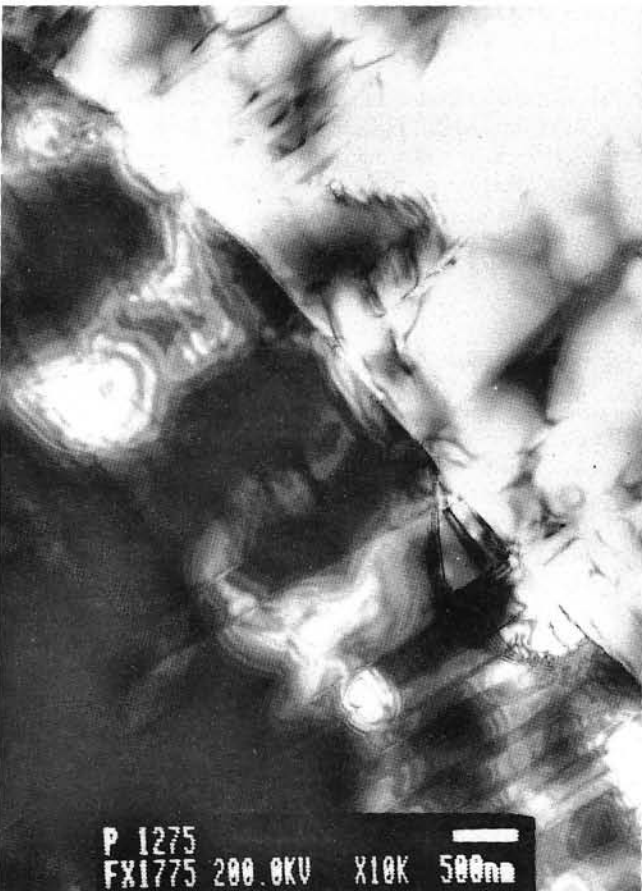
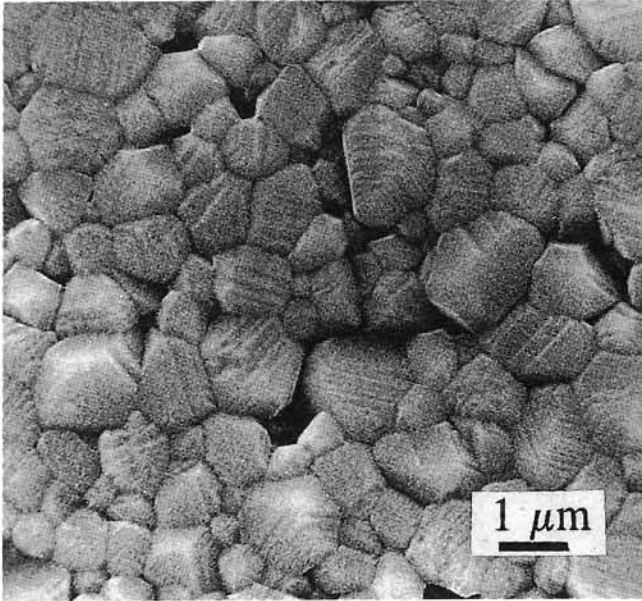


Fig. 5. Estructura de dominios en BaTiO_3 cerámico. A) Dominios de 180° en granos de tamaño aproximado de $1 \mu\text{m}$ observados por microscopía electrónica de barrido. La microestructura corresponde a un material X7R (la permitividad varía menos de un 15% entre -55°C y 125°C) cuya composición es BaTiO_3 dopado con 0,8 at.% de Nb y 0,4 at.% de Co. B) Dominios de 90° en granos de tamaño $\gg 1 \mu\text{m}$ observados por microscopía electrónica de transmisión. La composición del material es BaTiO_3 dopado con 0,6 at.% de P.

minutos, a una temperatura muy elevada, mayor que la necesaria en la sinterización isotérmica convencional (41). No obstante, para las aplicaciones más importantes del titanato de bario, la sinterización isotérmica resulta la más adecuada.

Un hecho que no se debe pasar por alto es que un material «puro» no es más que un material cuyo contenido de impurezas es muy bajo. Los materiales cerámicos son muy sensibles al nivel de impurezas, jugando dicho nivel un papel fundamental en el desarrollo microestructural del material. Para el titanato de bario, impurezas tales como alúmina (Al_2O_3) y sílice (SiO_2) disminuyen la temperatura de formación del líquido eutéctico (33) y si la velocidad de calentamiento es muy rápida, surgen heterogeneidades debido a la formación de un líquido eutéctico en el interior de la muestra (42). A pesar de la relevancia que pueden tener algunas impurezas, incluso en cantidades muy pequeñas, la información al respecto que se puede encontrar en la literatura es muy escasa.

6. PROPIEDADES ELECTRICAS DEL BaTiO_3 CERAMICO

Se pueden observar diferencias muy importantes en las propiedades eléctricas del titanato de bario a temperatura ambiente, registrando oscilaciones en el valor de resistividad de más de 10 órdenes de magnitud. El titanato de bario puro (sin compuestos modificadores) a dicha temperatura es un buen aislante con un valor de resistividad entre 10^9 - 10^{12} $\text{ohm}\cdot\text{cm}$, presentando un salto energético entre la banda de valencia y la de conducción de 3 eV (43). Sin embargo, dependiendo de pequeñas variaciones de la composición o del contenido de impurezas, puede mostrar semiconducción tipo n a temperatura ambiente. La semiconducción se atribuye a la generación de Ti^{3+} y vacantes de oxígeno (44). En este caso se tiene un comportamiento semiconductor del tipo de valencia controlada (45) donde el mecanismo de transporte de carga se ajusta a un modelo de polarones (46, 47).

Los fenómenos que originan tales diferencias (por ejemplo la reducción del Ti^{4+} a Ti^{3+}) tiene lugar a las temperaturas tan elevadas que requieren la síntesis y la sinterización del material cerámico. Los procesos que ocurren a dichas temperaturas se reflejan en la microestructura que presenta el BaTiO_3 y determinan la concentración y distribución de defectos cristalinos e impurezas. A su vez, esto condiciona las propiedades eléctricas del material final. En líneas generales, características microestructurales como son el tamaño del grano o la porosidad ejercen una influencia decisiva sobre los valores de constante y pérdidas dieléctricas. Por otra parte, resulta imprescindible abordar algunos aspectos de la química de defectos del BaTiO_3 , para comprender cómo surge el comportamiento semiconductor y algunas de las propiedades asociadas a dicho comportamiento.

6.1. Propiedades dieléctricas

La naturaleza ferroeléctrica del BaTiO_3 es origen de un valor de permitividad dieléctrica anormalmente elevado, presentando un máximo muy pronunciado en la temperatura de Curie, es decir, la temperatura a la que se

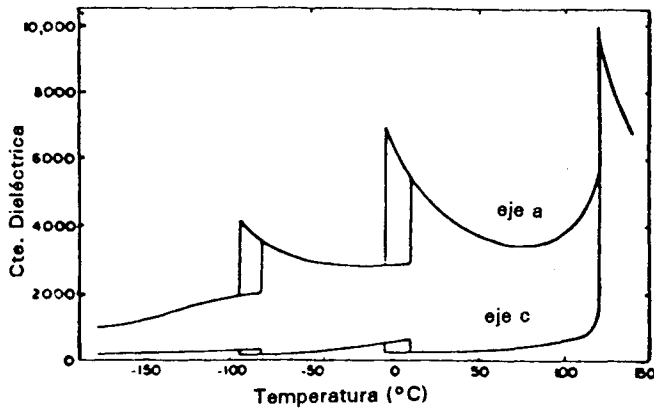


Fig. 6. Constante dieléctrica frente a temperatura para un monocristal de BaTiO_3 (48).

produce la transición del estado ferroeléctrico (simetría tetragonal) al estado paraeléctrico (simetría cúbica) (fig. 6). Las propiedades dieléctricas del titanato de bario cerámico puro vienen determinadas por la microestructura que se desarrolla durante la sinterización. Algunos aspectos comunes a todos los materiales cerámicos como son el tamaño del grano, la porosidad y la presencia de segundas fases, modifican los valores de permitividad y pérdidas dieléctricas que presenta el material. Sin embargo, uno de los puntos más importantes en el titanato de bario reside en la formación de dominios en el interior de los granos.

6.1.1. EFECTO DE LA ESTRUCTURA DE DOMINIOS

El valor de constante dieléctrica en un monocristal a temperatura ambiente está en torno a 4.000 en la dirección del eje a y 170 en la del eje c (38, 48). En un material policristalino, donde los granos están orientados al azar, el valor esperado es un promedio. Por el contrario, en materiales con tamaños de grano pequeños ($1 \mu\text{m}$ aproximadamente) se han detectado valores de permitividad de hasta 6.000 (fig. 7). Esto se atribuye a la ausencia d domi-

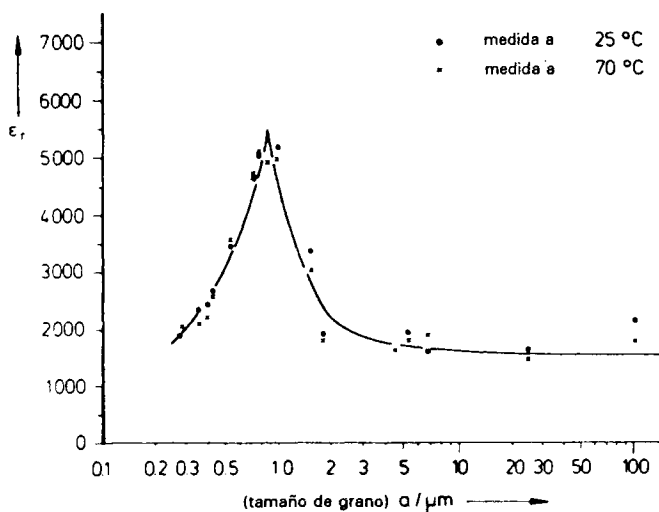


Fig. 7. Constante dieléctrica frente a tamaño de grano de BaTiO_3 policristalino (50).

nios de 90° en los granos de tamaño aproximado de $1 \mu\text{m}$ o inferior (38, 50, 51). Los granos están fuertemente tensionados tendiendo a regresar a la simetría cúbica, fenómeno similar al encontrado para temperaturas próximas a la temperatura de Curie, en las que se detecta un aumento considerable de los valores de permitividad. Esto se refleja también en la estructura cristalina ya que como consecuencia de estas tensiones disminuye la tetragonalidad (c/a) del titanato de bario, produciéndose también una disminución de la temperatura de Curie. Uchino *et al.* (52) han encontrado que tamaños de grano inferiores a $0,12 \mu\text{m}$ dan lugar a simetría cúbica a temperatura ambiente (fig. 8), sugiriendo que el descenso de la temperatura de Curie está influido por el efecto del tamaño de partícula sobre los fonones blandos que contribuyen al fenómeno cooperativo de la polarización.

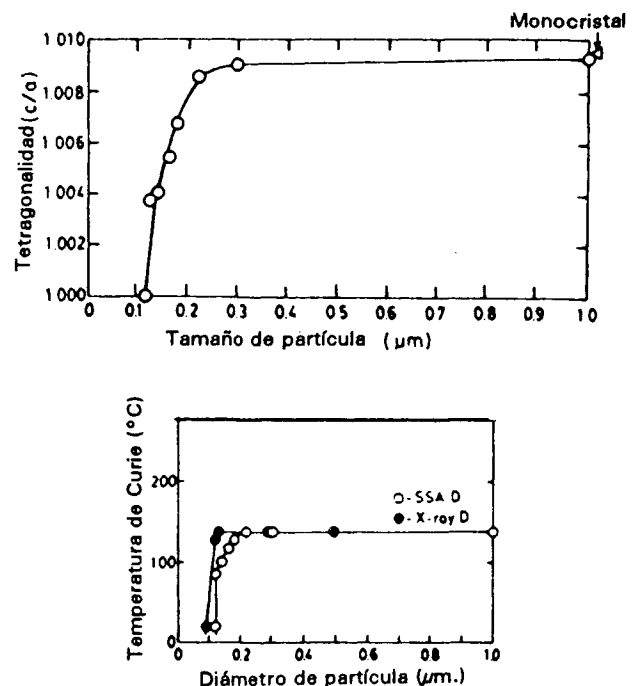


Fig. 8. Tetragonalidad y temperatura de Curie frente a tamaño de grano para BaTiO_3 policristalino (52).

El valor de la constante dieléctrica sufre un cambio espontáneo y gradual en función del tiempo (63). Este envejecimiento es aproximadamente una función logarítmica con el tiempo. Los materiales con una menor proporción de dominios de 90° envejecen más lentamente debido a que el envejecimiento está directamente relacionado con la nucleación y movimiento de las paredes de estos dominios (37, 38, 40). Las propiedades piezoeléctricas también están limitadas por el hecho de que los dominios 90° no contribuyen a la polarización del material, ésta se produce por alineación de dominios 180° , pudiéndose alcanzar como máximo aproximadamente un 30% de la polarización de saturación (54).

6.1.2. EFECTO DE LA POROSIDAD Y SEGUNDAS FASES

Diferentes trabajos han determinado el efecto de la porosidad sobre la permitividad dieléctrica, llegándose a establecer relaciones cuantitativas aproximadas (55-60).

El modelo matemáticamente más completo considera el material cerámico como un compuesto de dos fases (dieléctrico y poro) introduciendo parámetros que tienen en cuenta la distribución y forma de los poros. El modelo considera siempre los poros aislados unos de otros. La porosidad interviene disminuyendo la polarización por unidad de volumen, aumentando por tanto el campo despolarizador. El valor de permitividad desciende mientras que las pérdidas dieléctricas no se ven afectadas por esta porosidad aislada. Fang *et al.* (49) han observado recientemente que cuando existe porosidad interconectada (estructura de canales) el descenso de la temperatura de Curie depende fuertemente de la porosidad y sugieren que el aumento del campo despolarizador podría actuar negativamente sobre los fonones blandos que intervienen en la polarización. En este mismo estudio se constata que las pérdidas dieléctricas aumentan cuando la porosidad está interconectada.

Para evaluar el efecto de la presencia de segundas fases se ha elaborado un modelo conocido como «pared de ladrillos» (61) (fig. 9). Este modelo considera la fase mayoritaria como granos aislados inmersos en una matriz continua formada por la fase secundaria. Desde un punto de vista eléctrico este sistema se reduce a la conexión en serie de dos condensadores con medios dieléctricos diferentes y espesor variable dependiendo de las cantidades relativas de una y otra fase (62). Se establece una relación entre la constante dieléctrica total del material y la de las dos fases a partir de la fracción volumétrica de

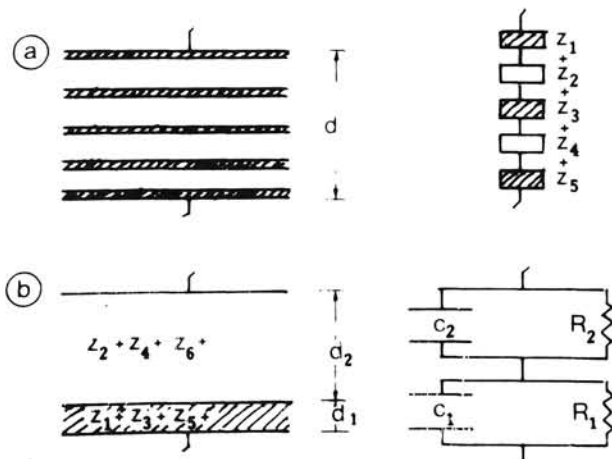
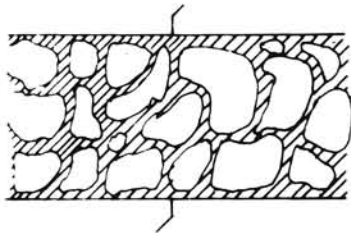


Fig. 9. Modelo de pared de ladrillos. El sistema puede simplificarse considerándolo eléctricamente como un conjunto de impedancias en serie. Asociando un circuito RC paralelo a cada fase (a), el material puede asemejarse a la conexión en serie dos circuitos RC paralelo (b).

cada una de dichas fases. Esta relación predice un efecto mayor de la fase secundaria cuanto menor sea el tamaño de grano de la fase mayoritaria, haciéndose relevante para tamaños de grano menores de $4 \mu\text{m}$ (63) (fig. 10). Es necesario tener en cuenta que esta segunda fase puede estar formada por los propios bordes de grano, ya que en algunos casos, bien por segregación de impurezas o por dopado, la concentración de iones distintos al Ba^{2+} , Ti^{4+} y O^{2-} en dicha región es mucho mayor que en el interior del grano, confiriendo a dicho borde de grano una naturaleza completamente diferente.

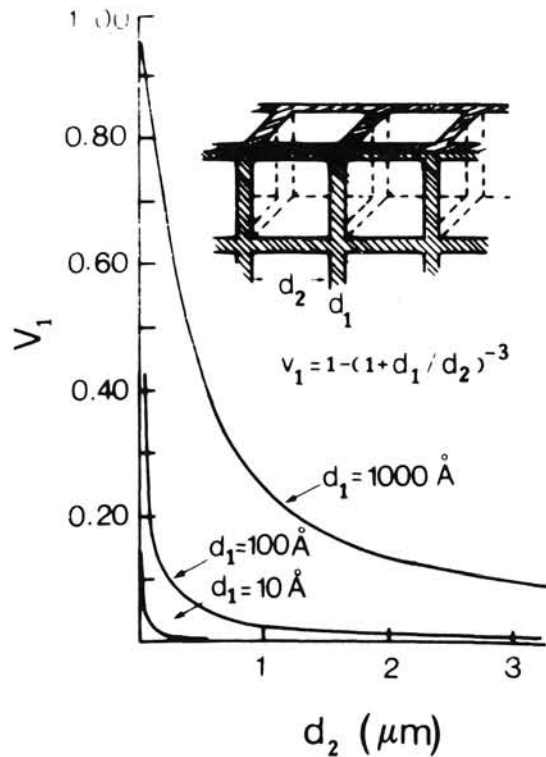


Fig. 10. Dependencia de la fracción volumétrica (V) de la fase secundaria con el tamaño de grano para espesores (d) de capa constante, según el modelo de pared de ladrillos.

6.2. Propiedades de conducción

El titanato de bario a temperaturas elevadas exhibe conducción tipo n o tipo p dependiendo de la composición y del contenido de impurezas. En función de la presión parcial del oxígeno se pasa de un régimen de semiconducción a otro, pudiéndose distinguir tres comportamientos diferenciados (fig. 11): para condiciones fuertemente reductoras es un buen semiconductor tipo n; cuando la presión parcial de oxígeno aumenta, la conducción sigue siendo tipo n pero cambia la pendiente de la curva de disminución de la conductividad; posteriormente la conductividad aumenta para atmósferas oxidantes surgiendo el comportamiento semiconductor tipo p. La transición de un régimen a otro está acompañada de un mínimo de conductividad y de un cambio de la termopotencia (efecto Seebeck) (64). El comportamiento tipo p se limita a temperaturas muy altas y en una región muy estrecha. Sin embargo, la semiconducción tipo n puede «congelarse» hasta temperatura ambiente, de

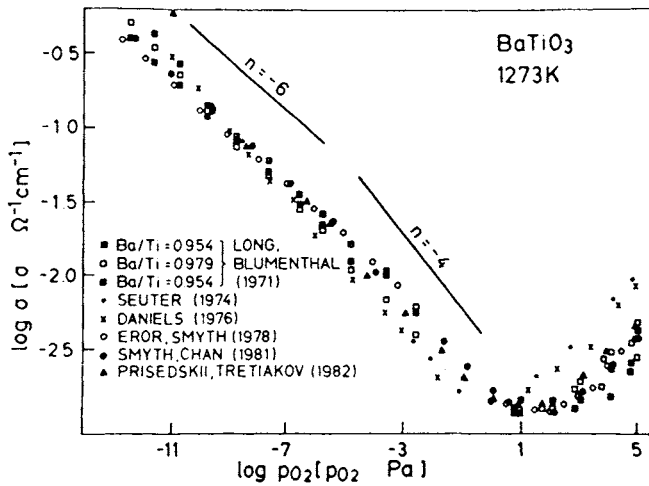


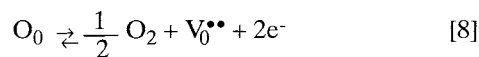
Fig. 11. Conductividad eléctrica del BaTiO₃ frente a presión parcial de O₂ a 1.000 °C según diversos autores (64).

modo que los portadores de carga generados a alta temperatura mantienen un nivel elevado de conducción.

6.2.1. QUIMICA DE DEFECTOS DEL BaTiO₃

A pesar del extenso número de trabajos que se han realizado acerca de la química de defectos del BaTiO₃, existen aún discrepancias entre los datos experimentales recogidos en la literatura y los modelos propuestos. Uno de los problemas principales a la hora de realizar estos estudios reside en la dificultad de obtener materiales de extremada pureza en los que el efecto de las impurezas sea despreciable. Por otra parte, en muchas ocasiones diferentes modelos pueden explicar el mismo conjunto de datos experimentales.

En el caso de atmósferas fuertemente reductoras es comúnmente aceptado que el defecto predominante en la red son las vacantes de oxígeno doblemente ionizadas (64), de modo que la concentración de portadores de carga viene determinada por el equilibrio químico y la ecuación de la electroneutralidad siguientes:



$$[e^-] = 2 [V_0^{\bullet\bullet}] \quad [9]$$

siendo O₀ un ion de oxígeno ocupando su posición en la red y V₀^{••} una vacante en posición de oxígeno doblemente ionizada. En las siguientes ecuaciones, la letra V indicará una vacante, el subíndice indicará la posición en la red y la carga se expresará en el superíndice, utilizando (·) para carga positiva y (') para carga negativa.

Cuando la presión parcial de oxígeno aumenta, la pendiente de la caída de la conductividad cambia y otros defectos deben ser los responsables de la disminución de portadores de carga. Existen diversos modelos que atribuyen este papel a diferentes defectos cristalinos. El modelo Schottky (64) considera la generación de pares de defectos tipo Schottky asumiendo la estequiometría catiónica completa, por lo que la reacción de formación y la ecuación de neutralidad de carga se escribirían:

$$0 = 3V_0^{\bullet\bullet} + V_{Ba}^{\prime\prime} + V_{Ti}^{\prime\prime\prime} \quad [10]$$

$$[V_0^{\bullet\bullet}] = [V_{Ba}^{\prime\prime}] + 2[V_{Ti}^{\prime\prime\prime}] \quad [11]$$

Otro modelo considera que la no estequiometría catiónica conduce a la formación de vacantes de bario (65), en cuyo caso éstas serían las responsables de la neutralización de la carga de modo que:

$$[V_0^{\bullet\bullet}] = [V_{Ba}^{\prime\prime}] \quad [12]$$

Una visión diferente del problema surge del hecho de considerar las impurezas del propio material. En la naturaleza, las impurezas más frecuentes y que el titanato de bario presenta habitualmente, tienen un carácter aceptor en la red del titanato de bario y poseen una carga inferior a la del ion cuya posición ocupan. De este modo, las impurezas aceptoras ionizadas pueden jugar el papel más importante en la compensación de carga (66-71). La ecuación de neutralidad de carga queda en este caso:

$$2[V_0^{\bullet\bullet}] = [A'] \quad [13]$$

En el rango de semiconducción tipo p puede considerarse que el modelo de creación de defectos tipo Schottky es el que mejor se ajusta a los datos experimentales que se hallan recogidos en la literatura tanto en situaciones de oxidación moderada como extrema. La ecuación de neutralidad de carga es:

$$[h^{\bullet}] + [V_0^{\bullet\bullet}] = 2[V_{Ba}^{\prime\prime}] + 4[V_{Ti}^{\prime\prime\prime}] \quad [14]$$

Durante mucho tiempo se ha considerado que la formación de vacantes de titanio era muy improbable, sin embargo, recientes estudios han mostrado que la energía de formación de una vacante de titanio es menor que la de formación de dos vacantes de bario (72-74). A pesar de esto aún permanecen discrepancias importantes en cuanto a la química de defectos del BaTiO₃, Chan *et al.* (68) consideran que el modelo extrínseco (en el que las impurezas aceptoras son las responsables de la compensación de carga o generación de esta para semiconducción p) es el único válido. Recientemente Nowotny y Rekas (64) han propuesto un modelo que describe el comportamiento del material en los diferentes rangos de temperatura, considerando que la concentración de defectos tipo Schottky y de impurezas aceptoras se encuentran presentes en un nivel comparable. La ecuación general de neutralidad de carga es:

$$[e^-] + 2[V_{Ba}^{\prime\prime}] + 4[V_{Ti}^{\prime\prime\prime}] + [A'] = [h^{\bullet}] + 2[V_0^{\bullet\bullet}] \quad [15]$$

Para la región de semiconducción tipo p esta ecuación se simplifica dando lugar a las mismas relaciones que el modelo de defectos tipo Schottky. En la región fuertemente reductora se sigue considerando a las vacantes de oxígeno doblemente ionizadas como las responsables de la concentración de portadores. El cambio más relevante de este modelo se sitúa en la región de semiconducción n más próxima al mínimo de conductividad, donde incorpora el efecto de impurezas aceptoras (modelos extrínsecos) a los defectos tipo Schottky (modelos intrínsecos). En este caso la ecuación de neutralidad de carga es:

$$2[V_0^{\bullet\bullet}] = 2[V_{Ba}^{\prime\prime}] + 4[V_{Ti}^{\prime\prime\prime}] + [A'] \quad [16]$$

Si se consideran impurezas aceptoras en la subred del bario y además se tiene en cuenta la no estequiometría

completa catiónica, la relación entre la concentración de vacantes catiónicas puede escribirse como:

$$s[V_{Ba''}] = [V_{Ti''''}] \quad [17]$$

donde s es una función de la desviación estequiométrica y del contenido de impurezas. Esto permite escribir la concentración de vacantes de oxígeno en función de la concentración de vacantes de bario, de impurezas aceptoras y de la desviación estequiométrica. Se obtiene una expresión para la concentración de portadores que se ajusta a los datos experimentales, reflejando el exponente $-1/4$ para la curva de dependencia de la conductividad frente a la presión parcial de oxígeno.

A la hora de considerar estos modelos deben resaltarse dos aspectos muy importantes. El primero se deriva del hecho de que la cinética de las reacciones consideradas determina el tiempo necesario para alcanzar el equilibrio. En el rango de semiconducción tipo n donde las vacantes de oxígeno controlan el proceso, el equilibrio sólido-gas en la muestra se alcanzará con relativa facilidad debido a la movilidad de este defecto. Por otra parte, en semiconducción p , los defectos tipo Schottky son los que intervienen mayoritariamente, esto significa que el equilibrio sólido-gas en la muestra tardará mucho más en producirse. Este hecho obliga a reconsiderar algunos de los datos experimentales que se encuentran en la literatura, ya que podrían no corresponder a situaciones de equilibrio. El segundo aspecto a considerar es consecuencia directa de la naturaleza cerámica del material. En estos modelos expuestos anteriormente se consideran los defectos homogéneamente distribuidos, sin embargo existen heterogeneidades intrínsecas en el material. Se ha observado que el borde de grano es considerablemente

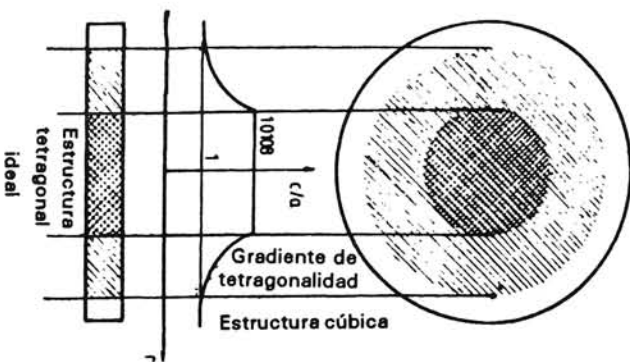


Fig. 12. Estructura cristalina de grano-borde de grano del $BaTiO_3$ (75).

diferente al interior de grano de manera que existen un gradiente de tetragonalidad, disminuyendo desde el interior del grano hacia el borde y llegando a alcanzar simetría cúbica en el borde de grano (fig. 12) (75).

6.2.2. EFECTO PTCR

El efecto PTCR (Positive Temperature Coefficient of Resistivity) consiste en una anomalía en la resistividad en la vecindad de la temperatura de Curie, produciéndose una transición semiconductor-aislante coincidiendo con la transición ferroeléctrico-paraeléctrico que tiene lugar a esa temperatura (fig. 13). Este efecto ocurre únicamente en titanato de bario semiconductor policristalino cuya estructura grano-borde de grano presenta determi-

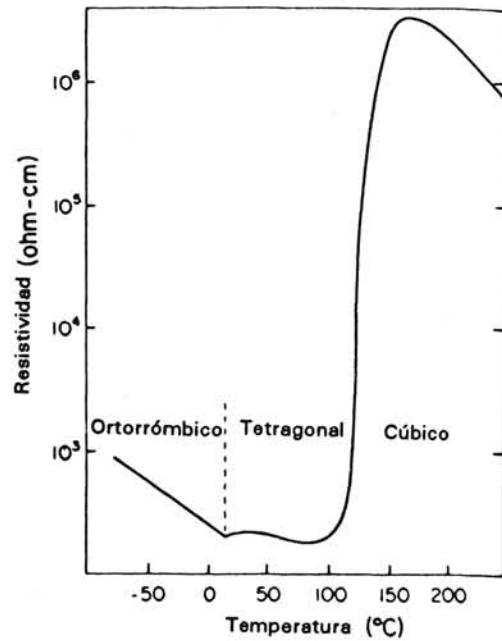


Fig. 13. Efecto PTCR en $BaTiO_3$ policristalino modificado (86).

nadas condiciones. Heywang (76) propuso el primer modelo satisfactorio para explicar el efecto PTCR atribuyéndolo a la existencia de una barrera de potencial en el borde de grano. Esta barrera está causada por la presencia de estados aceptores en el borde de grano, que por encima de la temperatura de Curie son capaces de atrapar a los electrones responsables de la conducción, creando una zona de carga espacial. La altura Ψ de la barrera se incrementa rápidamente con el descenso del valor de la constante dieléctrica:

$$\Psi \sim \frac{nd^2}{\epsilon} \quad [18]$$

donde n es la concentración de donadores en el interior de grano, d el espesor de la región de carga espacial y ϵ es la constante dieléctrica. Por debajo de la temperatura de Curie la altura de la barrera disminuye por efecto de la polarización del estado ferroeléctrico, de modo que la resistividad no aumenta. La naturaleza de estos estados aceptores es aún objeto de discusión. Diferentes modelos han atribuido el origen de los estados aceptores al desorden atómico en el borde de grano (77), a la presencia de una fase intergranular (78), a iones de oxígeno absorbidos en la superficie de los granos (79, 80) o segregación de impurezas aceptoras en el borde de grano (74). Uno de los modelos más completos ha sido propuesto por Daniels *et al.* (81) que otorgan el papel de creación de estados aceptores a la segregación de vacantes de bario hacia el borde de grano. Sin embargo, los recientes estudios de Lewis y Catlow (72) han mostrado que las vacantes de bario pueden no ser el defecto catiónico predominante. Por otra parte, estos modelos parecen no poder dar una explicación razonable del efecto PTCR observado en algunas transiciones ferroeléctrico-ferroeléctrico de otros materiales como el niobato de bismuto y potasio (82).

Desu y Payne (83-86) recientemente han desarrollado un modelo para explicar no sólo el efecto PTCR sino en general las estructuras grano semiconductor-

borde de grano aislante (fig. 14). Los estados aceptores aparecen como consecuencia de la segregación de impurezas o aditivos hacia el borde de grano, pero difiere de lo propuesto por Daniels *et al* (81). en el hecho de que las vacantes de titanio juegan un papel fundamental. Si la concentración de impurezas en la red es pequeña la compensación de carga es electrónica, sin embargo, al aumentar la concentración el mecanismo de compensación pasa a ser por creación de vacantes de titanio. Estas vacantes junto con las impurezasceptoras constituyen

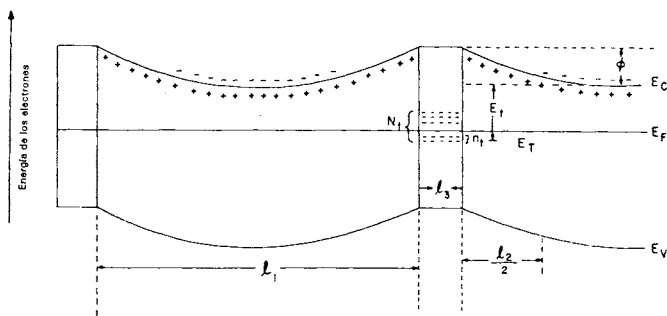


Fig. 14. Estructura de bandas de un material PTCR propuesta por Desu y Payne (86). l_1 es el tamaño de grano, l_2 la región de carga espacial, l_3 la región aislante, N_A la densidad de estados aceptores, n_i la concentración de estados aceptores ionizados (igual al número de portadores atrapados), E_i la energía de activación de los estados aceptores y ϕ la barrera de potencial en las uniones de los granos.(86)

los centros aceptores en el borde de grano. La segregación es responsable de que la concentración de iones extraños en la red no sea homogénea, siendo mayor en el borde de grano. Diferentes impurezas/aditivos y diferentes procesamientos dan lugar a coeficientes de segregación distintos, de este modo se refleja el efecto del procesamiento en las propiedades eléctricas finales del material así como el hecho de que distintos iones modificadores con la misma carga muestren diferencias notables en su efecto sobre el material cerámico final.

La energía de activación de los centros aceptores depende de la polarización en el estado ferroeléctrico, siendo tanto más alta cuanto mayor sea la polarización. Si la polarización disminuye la energía de activación también lo hará y el número de portadores que quedan atrapados crecerá. Como consecuencia la conductividad disminuye bruscamente llegando a ser mínima al transformarse el material al estado paraeléctrico. Si se produce una transición de un estado ferroeléctrico a otro igualmente ferroeléctrico pero con valores de polarización muy dispares entre sí, puede observarse también efecto PTCR. Por otra parte, si el espesor de la capa aislante (l_3) es mayor que el de la zona de carga espacial (l_2) la barrera de potencial en la fase ferroeléctrica no disminuye su altura debido a que desaparece la polarización originada por el fuerte campo eléctrico de la región de carga espacial. Esto origina la pérdida de las características semiconductoras en el estado ferroeléctrico dejando paso a un dieléctrico de barrera de borde de grano (Grain Boundary Barrier Layer-GBBL). Si el tamaño de grano (l_1) es suficientemente mayor que l_2 , entonces la capa aislante del borde de grano soporta enteramente todo el campo eléctrico aplicado y el material muestra una constante dieléctrica efectiva extremadamente alta.

7. INCORPORACION DE COMPUESTOS MODIFICADORES

Para optimizar los procesos y adecuar las propiedades del titanato de bario puro se recurre a la utilización de aditivos. El papel que juega un aditivo en el desarrollo de las propiedades finales del material depende de su naturaleza química y del procedimiento empleado para su incorporación. Uno de los aspectos que más interés han despertado recientemente, es la incorporación al material cerámico de compuestos dopantes mediante diferentes procedimientos, especialmente en cantidades pequeñas. En la literatura se refleja una falta de conocimiento notable acerca de los efectos originados por la incorporación, en concentraciones muy pequeñas, de diferentes iones modificadores. Para abordar este tipo de estudios, al igual que lo que ocurre en el caso del efecto de las impurezas, ha sido necesario incrementar previamente el grado de control del procesamiento cerámico y la capacidad para obtener materiales cerámicos de pureza muy elevada. En muchos casos, aún resulta muy difícil separar los efectos asociados al procesamiento o a las impurezas, de los causados por una pequeña concentración de dopante. Recientemente se ha observado que cantidades del orden de 0,1% en peso de P_2O_5 , ejercen una influencia importante sobre el desarrollo microestructural del $BaTiO_3$. En la obtención de láminas por colado en cinta, esta cantidad de fósforo puede introducirse en el material como residuo de algunos agentes dispersantes (éster fosfato) que es necesario utilizar en la elaboración de barbotinas para el colado (87).

La incorporación de compuestos dopantes al material cerámico se realiza tradicionalmente por medio de un proceso de homogeneización por molienda de una mezcla de los precursores inorgánicos. Si se tiene en cuenta la gran diferencia existente entre las proporciones necesarias de los diferentes productos, y que las partículas dopantes son en ocasiones de tamaño comparable o incluso mayor que las del material base, es evidente que el grado de heterogeneidad es siempre importante. Las rutas químicas de síntesis han jugado un papel muy importante en este aspecto, permitiendo incorporar dopantes durante la síntesis obteniendo una homogeneidad composicional muy alta (8). En otros casos el dopado se efectúa después de la síntesis, bien porque no deben estar en la red, como por ejemplo los formadores de fase líquida, o bien porque deben situarse en el borde de grano formando una fase aislante. En este caso conseguir una distribución homogénea del dopante recubriendo los granos de $BaTiO_3$ representa una mejora cualitativa fundamental en el procesamiento del titanato de bario (88, 89).

Las mejoras en el procesamiento del material que se han logrado en los últimos años, han obligado a revisar gran número de datos recogidos en la literatura. En algunas ocasiones, las propiedades atribuidas al efecto de un compuesto dopante, parecen estar relacionadas de forma más coherente con determinados pasos del procesamiento como son la introducción de impurezas en la molienda, desviación de la estequiometría catiónica o la heterogeneidad de la distribución del dopante. Una determinada cantidad de un compuesto formador de fase líquida, puede recubrir todos los granos de $BaTiO_3$, facilitando la sinterización. Esta misma cantidad también puede situarse preferencialmente en algunos puntos del material ocasionando una microestructura heterogénea

(88). La diferencia entre un material y otro reside únicamente en diversos parámetros del procesamiento cerámico como podrían ser la distribución heterogénea del compuesto dopante, la morfología más o menos redondeada de las partículas o la presencia de aglomerados fuertes en el polvo cerámico.

7.1. Modificadores de la sinterización

Uno de los aspectos industriales más relevantes del procesamiento de los materiales basados en BaTiO_3 es la temperatura de sinterización. Para reducirla se emplean diversos compuestos que promueven la aparición de una fase líquida. Swillam y Gadalla (90) han estudiado el efecto de diversos aditivos como ayudantes de la sinterización, encontrando que cantidades de PbTiO_3 , CdO , y CuO inferiores a 5,5, 0,1 y 0,5 moles % respectivamente, causan una densificación rápida a una temperatura tan baja como 1.200°C debido a la formación de una fase líquida reactiva. Mientras que adiciones de MgO , NiO , CaTiO_3 y Bi_2O_5 por debajo de 1, 3, 13 y 0,23 moles % respectivamente controlan el tamaño de grano precipitando segundas fases en el borde de grano.

La incorporación de SiO_2 en cantidades inferiores al 0,4 % en peso, se ha mostrado recientemente muy efectiva en el control del crecimiento de grano, dando lugar a materiales altamente densificados a temperaturas inferiores a las que se requieren cuando no está presente. Dicha efectividad tiene su origen en el procedimiento de dopado, ya que se consigue una distribución homogénea de SiO_2 en la superficie de las partículas de BaTiO_3 mediante un proceso de gelificación (88, 91).

Otro compuesto muy efectivo es el LiF (92, 93), con cantidades del orden de un 2% en peso provoca la densificación a partir de 800°C , alcanzando densidades superiores al 92% de la teórica. También se ha utilizado el BaLiF_3 para conseguir este efecto (94), sin embargo, los problemas de volatilidad del fluor y el elevado grado de contaminación que representa suponen serios inconvenientes para su uso industrial.

Comercialmente está muy difundida la utilización de vidrios para obtener cuerpos densos a temperaturas inferiores a las del material puro, aunque conlleva una disminución notable de las propiedades dieléctricas del material cerámico final. Estos vidrios suelen ser combinaciones de sílice y óxido de titanio (95), sílice y alúmina (96), o vidrios de boro y bismuto ($74\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 26\text{B}_2\text{O}_3$) (97).

7.2. Soluciones sólidas

Debido a la elevada densidad de empaquetamiento de la red perovskita del titanato de bario, las soluciones sólidas de diferentes iones en dicha red son sustitucionales. Se pueden considerar dos clases básicas de sustituciones; las isovalentes, que se producen al sustituir un ion por otro con la misma carga (2^+ en posiciones A y 4^+ en posiciones B) y las aliovalentes, que implican una carga diferente de la del ion al que sustituyen. En el caso de sustituciones isovalentes, es frecuente tener un rango de soluciones sólidas bastante elevado. La temperatura de Curie varía reflejando la presencia de estos iones en la red. Aunque la sustitución de Pb^{2+} por Ba^{2+} aumenta la temperatura de Curie (98), la mayoría de las sustituciones disminuyen dicha temperatura. Una sustitución típica

es Sr^{2+} por Ba^{2+} (99) que da lugar a unos picos de permittividad dieléctrica más agudos y de valor más elevado que el correspondiente al titanato de bario puro. Otros iones como Zr^{4+} , Sn^{4+} y Hf^{4+} en posiciones B de la red, estabilizan las fases ricas en TiO_2 y aumentan la temperatura de la transición de la fase ortorrómbica a la tetragonal hasta temperatura ambiente, aumentando así también la polarización (100). Pequeñas cantidades de ZrO_2 han mostrado capacidad para inhibir el crecimiento de grano (101).

Otro tipo de aditivos lo constituyen los conocidos como donadores. Son iones que presentan una carga mayor a la del ion cuya posición en la red ocupan. Por debajo de una concentración crítica dan lugar a titanato de bario semiconductor y acentúan el efecto PTCR. Si se sobrepasa esta concentración inhiben el crecimiento de grano y vuelven el material a su estado aislante, causando una estructura tipo GBBL (102, 103). La utilización de Nb^{5+} es una incorporación de este tipo muy estudiada (104). Del mismo modo que en el caso de SiO_2 , el empleo de un nuevo procesamiento para conseguir el dopado homogéneo de la superficie de las partículas de BaTiO_3 , aumenta su efectividad en el control del crecimiento de grano (105).

Los iones aceptores (con carga inferior al del ion que sustituyen) mantienen la naturaleza aislante del material (106), siendo muy utilizados en combinación con iones donadores para incrementar el carácter aislante del borde de grano y optimizar las características PTCR o desarrollar una estructura GBBL. Algunos como el Fe^{3+} , Co^{3+} y Ni^{2+} favorecen la formación de la fase hexagonal, por lo que se hace necesario sinterizar el material a temperaturas bajas o utilizar otros iones simultáneamente como Ca^{2+} y Sr^{2+} , que inhiben la formación de dicha fase (99, 107). En algunos casos es necesario sinterizar el titanato de bario en atmósfera reductora evitando que alcance su estado semiconductor. En estos casos se pueden utilizar elementos de valencia inferior a 4 que ocupen lugares de titanio en la red (Mn, Co, Mg, Cr, Ga y Fe) de manera que compensen las cargas generadas (108).

La incorporación de Zn^{2+} (considerando como dopante aceptor o como isovalente), origina un descenso de las pérdidas dieléctricas, sin embargo, no se había constatado su capacidad para controlar el crecimiento de grano (109). Recientemente se ha estudiado su incorporación con un procesamiento controlado, incrementando la homogeneidad de su distribución en el seno del material (110). Los materiales obtenidos presentan microestructuras muy homogéneas con un tamaño de grano promedio en torno a $1\ \mu\text{m}$.

8. APLICACIONES

Actualmente, los materiales cerámicos basados en titanato de bario encuentran sus aplicaciones más importantes, en cuanto a volumen de mercado, como dieléctricos en la industria de fabricación de condensadores y en la fabricación de termistores (materiales con efecto PTCR) (tabla I).

Los condensadores cerámicos multicapa (fig. 15) representan el 70-75% de la producción mundial de condensadores, es sin duda la aplicación más importante,

TABLA I

APLICACIONES MAS IMPORTANTES DE LOS MATERIALES BASADOS EN BaTiO_2

Material dieléctrico	- Condensadores discretos y multicapa. - Condensadores de alto voltaje. - Supercondensadores para almacenamiento de energía.
Material piezoeléctrico	- Encendedores, detonadores (efecto directo). - Generadores de sonar (efecto inverso). - Sensores de flujo ultrasónico (efecto mixto).
Material PTCR	- Limitadores de tensión y temperatura. - Elementos retardadores. - Sensores de nivel de líquido.
Material piroeléctrico	- Detectores de infrarrojos y microondas.
Material semiconductor	- Como fotoconductor para la obtención de H_2 por hidrólisis del agua.

TABLA II

MATERIALES DIELECTRICOS BASADOS EN BaTiO_3

Dieléctrico	Constante dieléctrica	Pérdidas dieléctricas (%)	Variación de capacidad frente a temperatura	BaTiO_3 (%)	Otros compuestos
Clase 1	10-300	0.2	del orden de ppm	10-50	TiO_2 , ZrO_2 , CaTiO_3 , tierras raras, óxidos
Clase 2	103-104	< 2.5	15-56% entre -55 y 125°C según especificaciones	86-97	CaZrO_3 , SrTiO_3 , BaCO_3 , Bi_2O_3
Clase 3	> 10 ⁴	< 3	22-82% entre -55 y 125°C o entre 10 y 85°C según especificaciones	72-90	CaTiO_3 , MgZrO_3 , SrTiO_3 , BaZrO_3 , CaSnO_3 , Nb_2O_5 , Sb_2O_5 , Ta_2O_5

cámaras de combustión. Las características de los cerámicos PTCR varían según las aplicaciones, la temperatura de corte puede variar entre 0 y 140 °C, la resistencia base entre 5 y 5.000 ohm. y la relación resistencia base/resistencia máxima entre 1:100 y 1:100.000 (114). El procesamiento de estos materiales ha sido ampliamente discutido por Ueoka y Yudogawa (115), estableciendo lo que se puede considerar como pasos clave en su manufactura. Es importante hacer hincapié en el riguroso control de impurezas y dopantes necesario para elaborar un PTCR de elevadas prestaciones.

Las propiedades piezoeléctricas del BaTiO_3 dan lugar a otra serie de aplicaciones diferentes según se utilice el efecto piezoeléctrico directo, inverso o mixto. Entre éstas se encuentran la fabricación de encendedores, detonadores, generadores de sonar y detectores de flujo ultrasónico.

En la producción de H_2 por fotoelectrolisis del agua, el BaTiO_3 semiconductor muestra una eficiencia mayor que el Si, Ge y GaAs, presentando una superficie más estable y permaneciendo inerte a los electrolitos corrosivos (116).

9. BIBLIOGRAFIA

- KÄNZIG, W.: History of Ferroelectricity 1938-1955. *Ferroelectrics*, 74, 285-291, (1987).
- BLATTNER, H.; MATTHIAS, B. Y MERZ, W.: Single Crystals of Barium Titanate Compounds. *Helv. Phys. Acta*, 20, 225, (1947).
- BLATTNER, H.; KÄNZIG, W. Y MERZ, W.: Preparation and Investigación of Barium Titanate Single Crystals. *Helv. Phys. Acta*, 22, 35, (1949).
- BUNGET, I. Y POPESCU, M.: Physics of Solid Dielectrics. Material Science Monographs, 19, Elsevier 1984.
- RASE, D. E. Y ROY, R.: Phase Equilibria in the System BaO-TiO_2 . *J. Am. Ceram. Soc.*, 38, 3, 102-113 (1955).
- O'BRYAN, JR. H. M. Y THOMSON, JR. J.: Phase Equilibria in the TiO_2 Rich Region of the System BaO-TiO_2 . *J. Am. Ceram. Soc.*, 57, 12, 522-526, (1974).
- NEGAS, T., ROTH, R. S., PARKER, H. S. Y MINOR, D.: Subsolidus Phase Relations in the $\text{BaTiO}_3\text{-TiO}_2$ System. *J. Solid State Chem.*, 9, 3, 297-307, (1974).

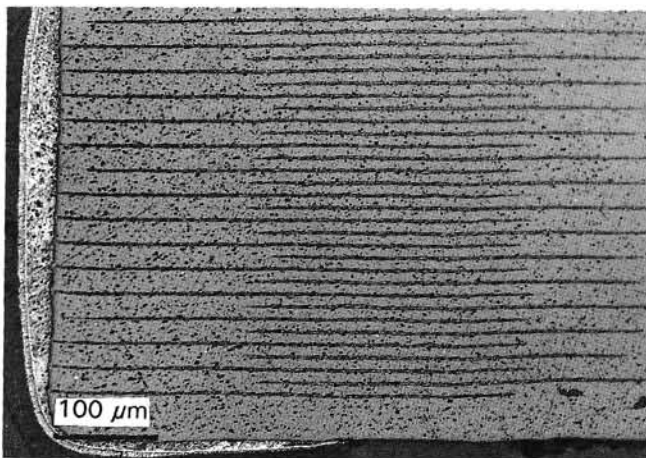
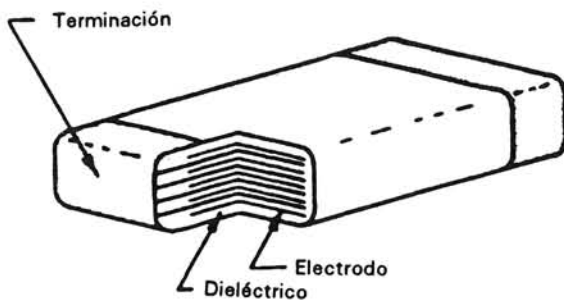


Fig. 15. Condensador cerámico multicapa: a) esquema y b) fotografía de un corte transversal pulido de un condensador multicapa comercial, mostrando la separación entre capas y la conexión en paralelo de las mismas.

desde un punto de vista industrial, del titanato de bario (111). Dicho compuesto interviene mayoritariamente en la formulación del material cerámico dieléctrico (112), especialmente en dieléctricos de clase 2 y 3 (tabla II). La problemática asociada a esta aplicación constituye en sí misma un campo de trabajo muy extenso y de gran trascendencia industrial (111-113).

Los termistores se utilizan en gran variedad de instrumentos, desde sensores de temperatura hasta elementos retardadores o sensores del nivel de combustible en

8. PHULE, P. P. Y RISBUD, S. H.: Low-Temperature Synthesis and Processing of Electronic Materials in the BaO-TiO₂ System. *J. Mat. Sci.* 25, 1169-1183, (1990).
9. HU, Y. H., SHARMA, M. P. Y SMYTH, D. M.: Solubility of BaO in BaTiO₃. *J. Am. Ceram. Soc.* 68, 7, 372-76, (1985).
10. SHARMA, R. K., CHAN, N. H. Y SMITH, D. M.: Solubility of TiO₂ in BaTiO₃. *J. Am. Ceram. Soc.* 64, 8, 448-451, (1981).
11. BEAUGER, A., MUTIN, J. C. Y NIEPCE, J. C.: Synthesis Reaction of Metatitanate BaTiO₃. Part 1.: Effect of the Gaseous Atmosphere Upon the Thermal Evolution of the System BaCO₃-TiO₂. *J. Mater. Sci.* 18, 3041-46, (1983).
12. BEAUGER, A., MUTIN, J. C. Y NIEPCE, J. C.: Synthesis Reaction of Metatitanate BaTiO₃. Part 2: Study of Solid-Solid Reaction Interfases. *J. Mater. Sci.* 18, 3543-50 (1983).
13. NIEPCE, J. C. Y THOMAS, G.: About the Mechanism of the Solid Way Synthesis of Barium Metatitanate. Industrial Consequences. *Solid State Ionics*, 43, 69-76, (1990).
14. FERNANDEZ, J. F., DURAN, P. Y MOURE, C.: Reaction Kinetics in the BaTiO₃ Synthesis: Influence of the TiO₂ Crystalline Structure and Morphology. En *Ceramics Today-Tomorrow's Ceramics*, pp. 1973-82. Ed. P. Vincenzini, Elsevier Science Publishers, (1991).
15. FERNANDEZ, J. F.: Influencia del procesamiento cerámico en las relaciones microestructurales y propiedades del BaTiO₃. Tesis Doctoral, U.A.M. (1990).
16. AMIN A., SPEARS, M. A. Y KULWICKY, B. M.: Reaction of Anatase and Rutile with Barium Carbonate. *J. Am. Ceram. Soc.* 66, 10, 733-38 (1983).
17. MAZDIYASNI, K. S., DOLLOFM R. T. Y SMITH, J. S.: Preparation of High Submicron Barium Titanate Powders. *J. Am. Ceram. Soc.* 52, 10, 523-26, (1969).
18. MAZDIYASNI, K. S.: Fine Particle Perovskite Processing. *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 63, 4, 591-94, (1984).
19. CLABAUGH, W. S.; SWIGGARD, E. M. Y GILCHRIST, R.: Preparation of Barium Titanate Oxalate Tetrahydrate for Conversion to Barium Titanate High Purity. *J. Res. Natl. Bur. Stand. U.S.*, 56, 289-91, (1956).
20. YAMAMURA, H., WATANABE, A., SHIRASAKI, S., MORIYOSHI, Y. Y TANADA, M.: Preparation of Barium Titanate by Oxalate Method in Ethanol Solution. *Ceramics International*, 11, 1, 17-22, (1985).
21. PECHINI, M. P.: Barium Titanium Citrate, Barium Titanate, and Processes for Producing Some. U.S. Pat., 3, 231, 218, January 25 (1966).
22. KUMAR, S., MESSING, G. L. Y WHITE, W. B.: Metal Organic Resin Derived Barium Titanate: I, Formation of Barium Titanium Oxycarbonate Intermediate. *J. Am. Ceram. Soc.* 76, 3, 671-24, (1993).
23. CHAPUT, F. Y BOILLLOT, J. P.: Chemically Derived Ba Titanate Gels and Ceramic. 6th CIMTEC, Congr. on High Techn. Ceramics, Milan, June 23-28, 1986, Edited by P. Vincenzini 1987, pp. 1459-1468.
24. HENNINGS, D.: Review of Chemical Preparation Routes for Barium Titanate. *Br. Ceram. Proc.* 41, Feb. 1989, Edited by A. J. Moulson, J. Binner, R. Morrell, pp. 1-10.
25. MATSUOKA, K.; SAKURASI, S. Y YAMAZAKI, J.: Hydrothermal Synthesis of Barium Titanate. *Rep. Res. Lab. Hydrotherm. Chem. (Koichi Jpn.)*, 2, (9-15), 45-47, (1978).
26. KAZUNOBU, A.; AOKI, J. Y TOKATSUKI, M.: German Patent, DE 3536674-A1, (1986).
27. ALI, N. J. Y MILNE, S. J.: Synthesis and Properties of Barium Titanate Powder Derived from a Catechol Complex. *Br. Ceram. Trans. J.*, 86, 113-117, (1987).
28. BURKE, J. E. Y ROSOŁOWSKI, J. H.: En *Treatise of Solid State Chemistry; Reactivity*. pp. 621-659. Editor N. B. Hannay, vol. 4, Plenum Press, New York, (1976).
29. KINGERY, W. D.: En *Ceramic Fabrication Processes*, pp. 131-143. Editado por W. D. Kingery, Technology Press and Wiley, New York, (1958).
30. MAURICE, A. K. Y BUCHANAN, R. C.: Preparation and Stoichiometry Effects on Microstructure and Properties of High Purity BaTiO₃. *Ferroelectrics*, 74, 61-75, (1987).
31. MCKINNON, R. J. Y BLUM, J. B.: Particle Size Distribution Effects on Tape Casting Barium Titanate. *Forming of Ceramics en Advance in Ceramics* vol. 9 pp. 250-157. Editado por J. A. Mangols y G. L. Messing, *The Am. Ceram. Soc. OH* (1984).
32. BEAUGER, A.; MUTIN, J. C. Y NIEPCE, J. C.: Role and Behaviour of Orthotitanate Ba₂TiO₄ During the Processing of BaTiO₃ Based Ferroelectric Ceramics. *J. Mater. Sci.*, 19, 195-201, (1984).
33. MATSUO, Y. Y SASAKI, H.: Exaggerated Grain Growth in Liquid Phase Sintering of BaTiO₃. *J. Am. Ceram. Soc.*, 54, 9, 471, (1971).
34. HENNINGS, D.; JANSSEN, R. Y REYNEN, P. J.: Control of Liquid Phase Enhanced Discontinuous Grain Growth in Barium Titanate. *J. Am. Ceram. Soc.*, 70, 11, 23-27, (1987).
35. CHOI, J. S. Y KIM, H. G.: Influence of Stoichiometry and Impurity on the Sintering Behavior of Barium Titanate Ceramics. *J. Mater. Sci.*, 27, 1285-1290, (1992).
36. DE VRIES, R. C. Y BURKE, J. E.: Microstructure of Barium Titanate Ceramics. *J. Am. Ceram. Soc.* 40, 6, 200-206, (1957).
37. MCQUARRIE, M.: Role of Domain Processes in Polycrystalline Barium Titanate. *J. Am. Ceram. Soc.* 39, 2, 54-59, (1956).
38. BUESSEM, W. R.; CROSS, L. E. Y GOSWAMI, A. K.: Phenomenological Theory of High Permittivity in Fine-Grained Barium Titanate. *J. Am. Ceram. Soc.* 49, 1, 33-36, (1966).
39. LITTLE, E. A.: Dynamic Behavior of Domain Walls in Barium Titanate. *Phys. Rev.* 98, 4, 978-984, (1955).
40. KITTEL, C.: Thickness of Domain Walls in Ferroelectric and Ferroelastic Crystals. *Solid State Communications*, 10, 119-121, (1972).
41. MOSTAGHACI, R. Y BROOK, R. J.: Microstructure Development and Dielectric Properties of Fast-Fired BaTiO₃ Ceramics. *J. Mater. Sci.* 21, 3575-80, (1986).

42. YOO, Y. S.; KIM, J. J. Y KIM, D. Y.: Effect of Heating Rate on the Microstructure Evolution During Sintering of BaTiO₃ Ceramics. *J. Am. Ceram. Soc.*, 70, 11, 1322-1324, (1987).
43. CASELLA, R. C. Y KELLER, S. P.: Polarized Light Transmission of BaTiO₃ Single Crystals. *Phys. Rev.* 116, 1469-73, (1959).
44. HEYWANG, W.: Semiconducting Barium Titanate. *J. Mater. Sci.* 6, 1214-26, (1971).
45. WERSEY, E. J.; HAAIJMAN, P. W.; ROMEYN, F. C. Y VAN OOSTERHOUT, G. W.: Controlled Valency Semiconductors. *Philips Res. Rep.* 5, 3, 173-87, (1950).
46. IHRIG, H.: On the Polaron Nature of Charge Transport in BaTiO₃. *J. Phys. C: Solid State Phys.* 9, 18, 3469-74, (1976).
47. IHRIG, H. Y HENNINGS, D.: Electrical Transport Properties of n-Type Barium Titanate. *Phys. Rev. B: Condens. Matter.* 17, 12, 4593-99, (1978).
48. MCQUARRIE, M.: Barium Titanate and Other Ceramic Ferroelectrics: II Properties of Barium Titanate. *Am. Ceram. Soc. Bull.* 34, 7, 225-230, (1955).
49. ARTL, G.; HENNINGS, D. Y DE WITH, G.: Dielectric Properties of Fine-Grained Barium Titanate Ceramics. *J. Appl. Phys.* 58, 4, 1619-1625, (1985).
50. ARTL, G.: The Influence of Microstructure on the Properties of Ferroelectric Ceramics. *Ferroelectrics*, 104, 217-227, (1990).
51. FANG, T. T., HSIEH, H. L. Y SHIAN, F. S.: Effects of Pore Morphology and Grain Size on the Dielectric Properties and Tetragonal-Cubic Phase Transition of High Purity Barium Titanate. *J. Am. Ceram. Soc.* 76, 5, 1205-1211, (1993).
52. UCHINO, K.; SADANAGA, E. Y HIROSE, T.: Dependence of the Crystal Structure on Particle Size in Barium Titanate. *J. Am. Ceram. Soc.* 72, 8, 1555-1558, (1989).
53. HARKES, B. H.: Ceramic Dielectric Material. *Electronic* 21, 8, 116-120, (1980).
54. DURAN, P. Y MOURE, C.: Piezoelectric Ceramics. *Material Chemistry and Physics* 15, 193-211, (1986).
55. OKAZAKI, K. E IGARASHI, H.: Importance of Microstructure in electronic Ceramics. En *Ceramic Microstructure '76*. Ed. por R. M. Fulrath & J. A. Pask, Westview Press, (1976).
56. NEWNHAM, R. E.; SKINNER, D. P. Y CROSS, L. E.: Connectivity and Piezoelectric-Pyroelectric Composites. *Mater. Res. Bull.* 13, 5, 525-536, (1978).
57. PAUER, L. A.: Flexible Piezoelectric Materials. *IEEE Int'l Conv. Rec.* 1-5, (1973).
58. BANNO, H.: Theoretical Equations for Dielectric and Piezoelectric Properties of Ferroelectric Composites Based on Modified Cubes Model. *Jpn. J. Appl. Phys.* 24, Suppl. 24-2, 445-447, (1985).
59. BANNO, H.: Effects of Shape and Volume Fraction of Closed Pores on Dielectric, Elastic and Electromechanical Properties of Dielectric and Piezoelectric Ceramics: A Theoretical Approach. *Am. Ceram. Soc. Bull.* 66, 9, 1332-1337, (1987).
60. BANNO, H. Y SAITO, S.: Piezoelectric and Dielectric Properties of Composites of Synthetic Rubber and PbTiO₃ or PZT. *Jpn. J. Appl. Phys.* 22, Suppl. 22-2, 67-69, (1983).
61. PAYNE, D. A. Y CROSS, L. E.: Microstructure-Property Relations for Dielectric Ceramics: II. The Brick Wall Model of Polycrystalline Microstructure. En *Microstructure and Properties of Ceramic Materials* pp. 380-390. Proceeding of the First China U.S.A. seminar. Ed. por T. S. Yen & J. A. Pask, Science Press, Beijing, China (1984).
62. WHITEHEAD, J. B.: Lectures on Dielectric Theory and Insulation. McGraw Hill (1927).
63. FERNÁNDEZ, J. F.; DURÁN, P. Y MOURE, C.: Dielectric and Microstructural Properties of Sintered BaTiO₃ Ceramics Prepared from Different TiO₂ Raw Materials. *J. Mater. Sci.* 26, 3257-63, (1991).
64. NOWOTNY, J. Y REKAS, M.: Defect Chemistry of BaTiO₃. *Solid State Ionics* 49, 135-54, (1991).
65. SEUTER, A. M.: Defect Chemistry and Electrical Transport Properties of Barium Titanate. *Philips Res. Rep. Suppl.* 3, 1-84, (1974).
66. LONG, S. A. Y BLUMENTHAL, R. N.: Ti-rich Nonstoichiometric BaTiO₃: I High Temperature Electrical Conductivity Measurements. *J. Am. Ceram. Soc.* 54, 10, 515-19, (1971).
67. LONG, S. A. Y BLUMENTHAL, R. N.: Ti-rich Nonstoichiometric BaTiO₃: II Analysis of Defect Structure. *J. Am. Ceram. Soc.* 54, 11, 577-83, (1971).
68. CHAN, N. H.; SHARMA, R. K. Y SMYTH, D. M.: Nonstoichiometry in Undoped BaTiO₃. *J. Am. Ceram. Soc.* 64, 9, 556-62, (1981).
69. CHAN, N. H.; SHARMA, R. K. Y SMYTH, D. M.: Nonstoichiometry in Acceptor-Doped BaTiO₃. *J. Am. Ceram. Soc.* 65, 3, 167-70, (1982).
70. CHAN, N. H. Y SMYTH, D. M.: Defect Chemistry of Donor-Doped BaTiO₃. *J. Am. Ceram. Soc.* 67, 4, 285-88, (1984).
71. CHAN, N. H.; HARMER, M. P. Y SMYTH, D. M.: Compensating Defects in Highly Donor-Doped BaTiO₃. *J. Am. Ceram. Soc.* 69, 6, 507-10, (1986).
72. LEWIS, G. V. Y CATLOW, C. R. A.: Computer Modeling of Barium Titanate. *Radiat. Eff.* 73, 307-14, (1983).
73. LEWIS, G. V. Y CATLOW, C. R. A.: Defect Studies of Doped and Undoped Barium Titanate Using Computer Simulation Techniques. *J. Phys. Chem. Solids* 47, 1, 89-97, (1986).
74. G. W. LEVIS, C. R. A. CATLOW & R. E. W.: Casselton. PTCR Effect in BaTiO₃. *J. Am. Ceram. Soc.* 68, 10, 555-58, (1985).
75. NOWOTNY, J. Y SLOMA, M.: Surface Electrical Properties of BaTiO₃ at Elevated Temperatures. *Solid State Ionics* 49, 129.133, (1991).
76. HEYWANG, W.: Barium Titanate as a Semiconductor with Blocking Layers. *Solid-State Electron.* 3, 1, 51-58, (1961).
77. IHRIG, H. Y PUSCHERT, W.: A Systematic Experimental and Theoretical Investigation of the Grain Boundary Resistivities of n-Doped BaTiO₃ Ceramics. *J. Appl. Phys.* 48, 7, 3081-88, (1977).
78. GERTHSEN, P. Y HOFFMAN, B.: Current-Voltage Characteristics and Capacitance of Single Grain Boundaries in Semiconducting BaTiO₃ Ceramics. *Solid-State Electron.* 16, 617-22, (1973).
79. JONKER, G. H.: Equilibrium Barriers in PTC Thermistors. *Adv. Ceram.* 1, 155-166, (1981).

80. ALLES, A. B. Y BURDICK, V. L.: Grain Boundary Oxidation in PTCR Barium Titanate Thermistors. *J. Am. Ceram. Soc.* 76, 2, 401-08, (1993).
81. DANIELS, J.; HARDTL, K. H.; HENNINGS, D. Y WERNICKE, R.: Defect Chemistry and Electrical Conductivity of Doped Barium Titanate Ceramics. *Philips Res. Rep.* 31, 6, 544-59, (1976).
82. BONDARENKO, E. I.; PAVLOV, A. N.; RAEVSKII, I. P.; PROKOPALD, O. I.; EMEL'YANOV, S. M. Y TARASENKO, R. F.: Positive Temperature Coefficient of the Resistivity of Potassium Bismuth Niobate. *Sov. Phys. Solid. State*, 27, 8, 1517-18, (1985).
83. DESU, S. B. Y PAYNE, D. A.: Interfacial Segregation in Perovskites: I Theory. *J. Am. Ceram. Soc.* 73, 11, 3391-97, (1990).
84. DESU, S. B. Y PAYNE, D. A.: Interfacial Segregation in Perovskites: II Experimental Evidence. *J. Am. Ceram. Soc.* 73, 11, 3398-406, (1990).
85. DESU, S. B. Y PAYNE, D. A.: Interfacial Segregation in Perovskites: III Microstructure and Electrical Properties. *J. Am. Ceram. Soc.* 73, 11, 3407-15, (1990).
86. DESU, S. B. Y PAYNE, D. A.: Interfacial Segregation in Perovskites: IV Internal Boundary Layer Devices. *J. Am. Ceram. Soc.* 73, 11, 3416-21, (1990).
87. CABALLERO, A. C.; FERNANDEZ, J. F., DURAN, P. Y MOURE, C.: Efecto de la incorporación de fósforo en la microestructura y propiedades eléctricas del BaTiO₃ cerámico. *Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidr.* 32, 3, 169-174, (1993).
88. FERNANDEZ, J. F.; CABALLERO, A. C.; DURAN, P. Y MOURE, C.: Influence of Surface Modifications on Sintering Behaviour of BaTiO₃. En *Ceramic Transactions: Processing, Properties and Applications*. pp. 323-33. Ed. por K. M. Nair, J. P. Guha & A. Okamoto. *The Am. Ceram. Soc.* OH, (1992).
89. BRUNO, S. A.; SWANSON, D. K. Y BURN, I.: High Performance Multilayer Capacitor Dielectrics from Chemically Prepared Powders. *J. Am. Ceram. Soc.* 76, 5, 1233-41, (1993).
90. SWILAM, M. N. Y GADALLA, A. M.: Effect of Additions on the Sinterability of Barium Titanate. *J. Trans. Br. Ceram.* 74, 5, 165-69, (1975).
91. FERNANDEZ, J. F.; DURAN, P. Y MOURE, C.: Sintering and Dielectric Properties of SiO₂-Doped Ceramics. En *Euroceramics I V.2*. Ed. Por G. de With, R. A. Terpstra & R. Metselaar, Elsevier, Amsterdam (1989).
92. WALKER, JR. B. E.; RICE, R. W.; POHANKA, R. C. Y SPANN, J. R.: Densification and Strength of BaTiO₃, with LiF and MgO Additives. *Am. Ceram. Soc. Bull.* 55, 3, 274-85, (1976).
93. HAUSSONNE, J. M.; DESGARDIN, G.; BEJOLET, P. H. Y RAVEAU, B.: Barium Titanate Perovskite Sintered with Lithium Fluoride. *J. Am. Ceram. Soc.* 66, 11, 801-07, (1983).
94. DESGARDIN, G.; MEY, I.; RAVEAU, B. Y HAUSONNE, J. M.: BaLiF₃-A New Sintering Agent for BaTiO₃ Doped Capacitor. *Am. Ceram. Soc. Bull.* 64, 4, 564-79, (1985).
95. HOWNG, W. Y. Y MCCUTCHEON, C.: Electrical Properties of Semiconducting BaTiO₃ by Liquid Phase Sintering. *Am. Ceram. Soc. Bull.* 62, 2, 231-33, (1983).
96. AL ALLAK, H. M.; PARRY, T. W.; RUSSELL, J. G. Y NOODS, J.: Effect of Aluminium on the Electrical and Mechanical Properties of PTCR BaTiO₃ Ceramics as a Function of the Sintering Temperature. Part 1: Electrical Behaviour. *J. Mater. Sci.* 23, 1083-89, (1988).
97. CHOWDARY, K. R. Y SUBBARAO, E. C.: Liquid Phase Sintered BaTiO₃. *Ferroelectrics* 37, 689-72, (1981).
98. MCQUARRIE, M.: Barium Titanate and Other Ceramic Ferroelectrics: IV. Solid Solutions of Ferroelectrics. *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 34, 9, 295-8, (1955).
99. WECHSLER, B. A. Y KIRBY, K. W.: Phase Equilibria in the System Barium Titanate Strontium Titanate. *J. Am. Ceram. Soc.* 75, 4, 981-84, (1992).
100. JONKER, G. H. Y KWESTROO, W. J.: The Ternary System BaO-TiO₂-SnO₂ and BaO-TiO₂-ZrO₂. *J. Am. Ceram. Soc.* 41, 10, 390-94, (1958).
101. ARMSTRONG, T. R.; MORGENS, L. E.; MAURICE, A. K. Y BUCHANAN, R. C.: Effects of Zirconia on Microstructure and Dielectric Properties of Barium Titanate Ceramics. *J. Am. Ceram. Soc.* 72, 4, 605-11, (1989).
102. DROFENIK, M.: Origin of Grain Growth Anomaly in Donor Doped Barium Titanate. *J. Am. Ceram. Soc.* 76, 1, 123-28, (1993).
103. Rawall, B. S.; Khan, M. y Buessem, W. R.: Grain Core-Grain Shell Structures in Barium Titanate Based Dielectrics. pp. 172-88 en *Advances in Ceramics*, vol. 1. The American Ceramic Society, Columbus, Ohio, (1981).
104. KHAN, M.: Influence of Grain Growth on Dielectric Properties of Nb-Doped Barium Titanate. *J. Am. Ceram. Soc.* 54, 455-57, (1971).
105. FERNÁNDEZ, J. F.; DURÁN, P. Y MOURE, C.: Influence of the Doping Method on X7R Based-BaTiO₃ Capacitors. *Ferroelectrics*, 127, 47-52, (1992).
106. BONSACK, J. P.: Dielectric Properties of Barium Titanate Containing Niobium and the Effect of Additives. *Am. Ceram. Soc. Bull.* 50, 5, 488-92, (1971).
107. HAN, Y. H.; APPLEBY, J. B. Y SMYTH, D. M.: Calcium as an Acceptor Impurity in BaTiO₃. *J. Am. Ceram. Soc.* 70, 2, 96-100, (1987).
108. BURN, J. Y MAHER, G. M.: High Resistivity BaTiO₃ Sintered in Co-Co₂ Atmospheres. *J. Mater. Sci.* 10, 663-40, (1975).
109. YOON, K. H.; KIM, J. W. Y JO, K. H.: Dielectric Properties of Barium Titanate with Sb₂O₃ and ZnO. *J. Mat. Sci. Lett.* 8, 153-56, (1989).
110. CABALLERO, A. C.; MOURE, C.; DURÁN, P. Y FERNÁNDEZ, J. F.: High Density Zn-Doped BaTiO₃ Ceramics. En *Ceramic Transactions: Processing, Properties and Applications*. pp. 201-209. Ed. por K. M. Nair, J. P. Guha & A. Okamoto. *The Am. Ceram. Soc.* OH, (1992).
111. SHEPPARD, L.: Progress Continues in Capacitor Technology. *Am. Ceram. Soc. Bull.* 72, 3, 45-57, (1993).
112. KHAN, M.; BURKS, D. P.; BURN, I. Y SCHULZE, W. A.: Ceramic Capacitor Technology. En *Electronic Ceramic Properties: Devices and Applications*. Edit. L. M. Levinson, Marcel Dekker Inc., New York, (1988).

113. GOODMAN, G.: Ceramic Capacitor Materials. En Ceramic Material for Electronics. Edit. R. C. Buchanan, Marcel Dekker Inc., New York, (1986).
114. FERNÁNDEZ, J. F.; DURÁN, P. Y MOURE, C.: Materiales cerámicos ferroeléctricos y sus aplicaciones. *Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidr.* 32, 1, 5-15, (1993).
115. UEOKA, H. Y YODOGAWA, M.: Ceramic Manufacturing Technology for High Performance PTC Thermistor. *IEEE Trans. Mfg. Tech.* MFT-3,3, 77-82, (1974).
116. KOWALSKI, J. M. Y TULLER, H. L.: Ceramic Electrodes for Photoelectrolytic Decomposition of Water. *Ceramic Internacional* 7, 2, 55.59, (1981).

PUBLICACIONES EDITADAS POR LA SOCIEDAD ESPAÑOLA DE CERAMICA Y VIDRIO

Materiales Refractarios y Siderurgia

(Jornadas de Arganda del Rey, 4-5 mayo 1984)

CONTENIDO:

I. Experiencias y perspectivas de la utilización de materiales refractarios en la industria siderúrgica.

D. Ernesto Badía Atucha, Jefe de obras y refractarios de Altos Hornos de Vizcaya, y D. Ignacio Larburu Ereño: *Refractarios para hornos altos en AHV.*

D. Gabino de Lorenzo y D. Francisco Egea Molina: *Revestimientos refractarios en Horno Alto de ENSIDESA.*

D. Jesús María Valerio, de S.A. Echevarría: *Cucharas de tratamiento secundario de acero.*

D. Jesús Valera, ENSIDESA-Veriña: *Evolución de la duración de revestimientos en las acerías de ENSIDESA.*

D. J.A. Pérez Romualdo, Jefe de Colada Continua de Altos Hornos del Mediterráneo: *Refractarios en cucharas de acero y colada continua de slabs.*



II. Investigaciones en el campo de materiales refractarios en el Instituto de Cerámica y Vidrio.

Prof. Dr. Salvador de Aza, Director del ICV: *El Instituto de Cerámica y Vidrio. Estructura y objetivos.*

D. Emilio Criado Herrero: *El sector español de refractarios y la industria siderúrgica. Evolución y perspectivas.*

Dr. Francisco José Valle Fuentes: *Tendencias en el análisis de materiales refractarios.*

Dr. Serafín Moya Corral: *Materiales cerámicos tenaces basados en mullita-circón.*

Dra. Pilar Pena Castro: *Materiales refractarios basados en circón.*

D. Angel Caballero Cuesta: *Evolución de las propiedades refractarias y termomecánicas de las bauxitas.*

Dr. Rafael Martínez Cáceres: *Cementos refractarios.*

160 PAGINAS

PRECIO: Socios, 4.500 ptas.
No socios, 6.000 ptas.

Vocabulario para la Industria de los Materiales Refractarios

ISO/R 836-1968



CONTENIDO:

I. Terminología general.

II. Materias primas y minerales.

III. Fabricación.

IV. Tipos de refractarios.

V. Los hornos y la utilización de productos refractarios:

- Metalurgia.
- Industria del coque y gas.
- Generadores de vapor. Calderas.
- Industria vidriera.
- Cales y cementos.
- Cerámica.

VI. Características y métodos de ensayo.

- Contiene 4 índices alfabéticos en castellano, francés, inglés y ruso; con un código numérico que permite la localización de cada uno de los términos en los otros tres idiomas.
- Incorpora más de 1.100 términos relativos a la industria de refractarios e industrias consumidoras.

190 PAGINAS, 50 FIGURAS.

PRECIO: Socios, 4.500 ptas.
No socios, 6.000 ptas.

La reserva de ejemplares y los pedidos deben dirigirse a: SOCIEDAD ESPAÑOLA DE CERAMICA Y VIDRIO
Ctra. Valencia, Km. 24,300
ARGANDA DEL REY (Madrid)