

Estudio del perfil de defectos y de las propiedades eléctricas de BaTiO₃ dopado con Nb y La

M. RAMAJO, E. BRZOWSKI, M.S. CASTRO

Instituto de Investigaciones en Ciencia y Tecnología de Materiales (INTEMA)
(CONICET – Universidad Nacional de Mar del Plata) 7600 Mar del Plata, Argentina

En este trabajo, se estudia el impacto de la adición de Nb₂O₅ o La₂O₃ sobre las propiedades eléctricas de cerámicos basados en BaTiO₃. Asimismo, se estudia la influencia de estos dos típicos dopantes en los mecanismos de compensación de cargas. En este sentido, se ha determinado que la estructura de defectos en el BaTiO₃ no sólo se encuentra afectada por el tipo de dopante sino también por su concentración. En efecto, para bajas concentraciones de Nb₂O₅ o La₂O₃, predomina un mecanismo de compensación de cargas por generación de electrones. Sin embargo, los resultados de EPR muestran que la adición de una pequeña cantidad de La₂O₃ produce un notable incremento en la concentración de vacantes de oxígeno respecto del BaTiO₃ sin dopar. Este fenómeno podría estar asociado con un comportamiento aceptor del La al incorporarse en los sitios de Ti. Por otra parte, se ha verificado que la concentración de dopante también condiciona las propiedades eléctricas obtenidas. En efecto, en los dos sistemas estudiados se observó que para materiales dopados con una baja concentración de aditivo existe un comportamiento eléctrico tipo semiconductor a temperatura ambiente, con un efecto PTCR. Por el contrario, se ha verificado que altas concentraciones de aditivo producen un material con importantes características GBBL a temperatura ambiente y un comportamiento resistivo tipo NTCR al incrementarse la temperatura. En este caso, la reducción de un gran contenido de vacantes iónicas tipo V_{Ba}^{''} y la existencia de una fase vítrea rodeando los granos originan un material altamente resistivo. Este fenómeno refuerza la hipótesis en la cual vacantes de bario actúan como centros aceptores en los bordes de grano de BaTiO₃.

Palabras clave: BaTiO₃, propiedades eléctricas, defectos iónicos, dopantes, microestructura, efecto PTCR, GBBL.

Stufy of the defect profile and electrical properties of Nb and La-Doped BaTiO₃

The aim of this work is to study the impact of two different and typical donor –dopants; Nb₂O₅ and La₂O₃, on the electrical properties of BaTiO₃. Besides, the influence of Nb⁵⁺ and La³⁺ on the charge compensation mechanism was evaluated. On this way, it was determined that, the defect structure is not only affected by the dopant ion but also by its concentration. Amount of dopant also affects the electrical properties of BaTiO₃ ceramics. In fact, for low Nb₂O₅ or La₂O₃ concentration, electronic compensation prevails, leading to a low – resistive material with an important PTCR effect. By EPR an increases in the oxygen vacancies with a low lanthanum addition was determined. This phenomenon could be associated to the lanthanum acceptor behavior. On the other hand, high dopant concentration leads to a high – resistive material showing GBBL characteristics. In this case, a high content of double – ionized barium vacancies able to trap electrons, and a thin glassy – phase film covering the BaTiO₃ grains lead to a high – resistive material. This phenomenon encourages the hypothesis in which barium vacancies act as acceptor centers at the grain boundaries in BaTiO₃ ceramics.

Keywords: BaTiO₃, electrical properties, ionic defects, dopants, microstructure, PTCR effect, GBBL.

1. INTRODUCCIÓN

La optimización del comportamiento dieléctrico de los materiales basados en BaTiO₃ requiere de microestructuras con alta densidad y tamaño de grano homogéneo. Dada la capacidad que posee la estructura perovskita para hospedar iones de distinto tamaño, es posible obtener un amplio número de soluciones sólidas con diversos dopantes. Esta interesante propiedad ha brindado la posibilidad de utilizar un gran número de aditivos que representan una manera efectiva de lograr control microestructural (1-3). Al mismo tiempo, el efecto de los dopantes sobre el comportamiento eléctrico del material depende de la concentración del aditivo y del sitio que ocupa en la red de BaTiO₃. Estas propiedades eléctricas, son las bases para el desarrollo de dispositivos comerciales, como los termistores con coeficiente positivo de temperatura (PTCR) y los capacitores tipo GBBL (grain boundary barrier layer). La modificación de BaTiO₃ a partir del agrega-

do de pequeñas cantidades de dopantes donores puede originar un comportamiento tipo semiconductor (4). Sin embargo, para altas concentraciones de dopante, el BaTiO₃ revierte su comportamiento al de tipo aislante (5). Los mecanismos asociados con estos fenómenos no han sido aún completamente explicados (6), pero se ha realizado una correlación entre este cambio en las propiedades eléctricas, la inhibición en el crecimiento de los granos durante el sinterizado y un cambio desde un mecanismo de compensación de cargas por electrones a uno por formación de vacantes iónicas

En este trabajo se analiza el efecto del dopado de BaTiO₃ con Nb₂O₅ o La₂O₃ sobre las propiedades microestructurales y eléctricas del material. Se utiliza la técnica de EPR a fin de establecer el posible mecanismo de compensación de cargas dominante cuando se incorpora Nb₂O₅ u La₂O₃ en distintas proporciones al BaTiO₃.

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Las muestras se prepararon a partir de titanato de bario comercial (TAM Ceramics Inc.), con la incorporación de Nb_2O_5 (Fluka AG, Buchs SG) o de La_2O_3 (Anedra) de grado analítico. La incorporación de aditivos en forma de óxidos es una técnica ampliamente utilizada a escala industrial, por su practicidad y bajo coste. Sin embargo, esta técnica a menudo origina materiales defectuosos microestructuralmente, problemas que aun no han sido resueltos en su totalidad. En este trabajo se utilizó esta vía tradicional para el dopado de BaTiO_3 y se analizó el comportamiento de los materiales considerando su aplicación en dispositivos eléctricos de producción masiva pero sin dejar de contemplar las desventajas propias del método. Para realizar este estudio se consideraron dos concentraciones extremas de óxido dopante; 0.05 y 0.60 % mol con el fin de obtener dos materiales completamente diferentes en lo que respecta a su comportamiento eléctrico. Las materias primas fueron mezcladas mediante agitación en medio de isopropanol a 6000 rpm durante 5 minutos. Luego se evaporó el alcohol en estufa a 65°C hasta lograr peso constante del volumen de mezcla. Posteriormente, los polvos fueron prensados isostáticamente y sinterizados en forma de cilindros de 0.8 cm de diámetro, aplicando una velocidad de calentamiento y enfriamiento de 3 °C/minuto hasta 1350°C durante 2 horas.

Las microestructuras de las muestras pulidas a espejo y térmicamente atacadas fueron observadas por Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) (Philips 505), mientras que las densidades de las muestras fueron medidas por el método de Arquímedes. Los parámetros de red se calcularon a partir de los diagramas de rayos X realizados sobre muestras en polvo. En este caso, se utilizó un equipo de difracción de Rayos X

marca Philips PW 1050/25, con radiación CuK_α empleando una tensión de 40 KV y una corriente de 30 mA. El análisis cuantitativo de la distorsión de la red se realizó considerando los picos correspondientes a $2\theta \approx 38.9^\circ$ (planos (111)) y a $2\theta \approx 45.41^\circ$ (planos (200)).

Las especies paramagnéticas se determinaron a través de la técnica de espectroscopía de Resonancia Paramagnética de Electrones (EPR) empleando un equipo Bruker (Banda X). La concentración de cada especie paramagnética se determinó a partir de la relación empírica siguiente (7):

$$DII = h \cdot w^2 / G \cdot m \cdot AM \cdot P^{1/2}, \quad (\text{A})$$

donde $h(\text{cm})$ y $W(\text{cm})$ son la altura y el ancho de la señal respectivamente, G la ganancia, $m(\text{g})$ la masa de la muestra, AM es la amplitud modulada y P es la potencia.

Con el objeto de determinar las propiedades eléctricas, se pintaron electrodos de Ag/Pd sobre las muestras. Se determinaron curvas de resistividad y constante dieléctrica vs. temperatura en el rango de 20-180°C con una velocidad de calentamiento de 1°C/min., empleando un electrómetro Keithley 614, para el caso de la resistividad, y un impedancímetro Hewlett Packard 4284A con una frecuencia de 1KHz, para el caso de la constante dieléctrica.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la Figura 1 se observan las microestructuras MEB correspondientes a las muestras de BaTiO_3 sin dopar y dopadas con Nb_2O_5 o La_2O_3 . Como se observa en las microfotografías correspondientes a las muestras sin Nb_2O_5 o con un contenido muy pequeño de este dopante, se registra un creci-

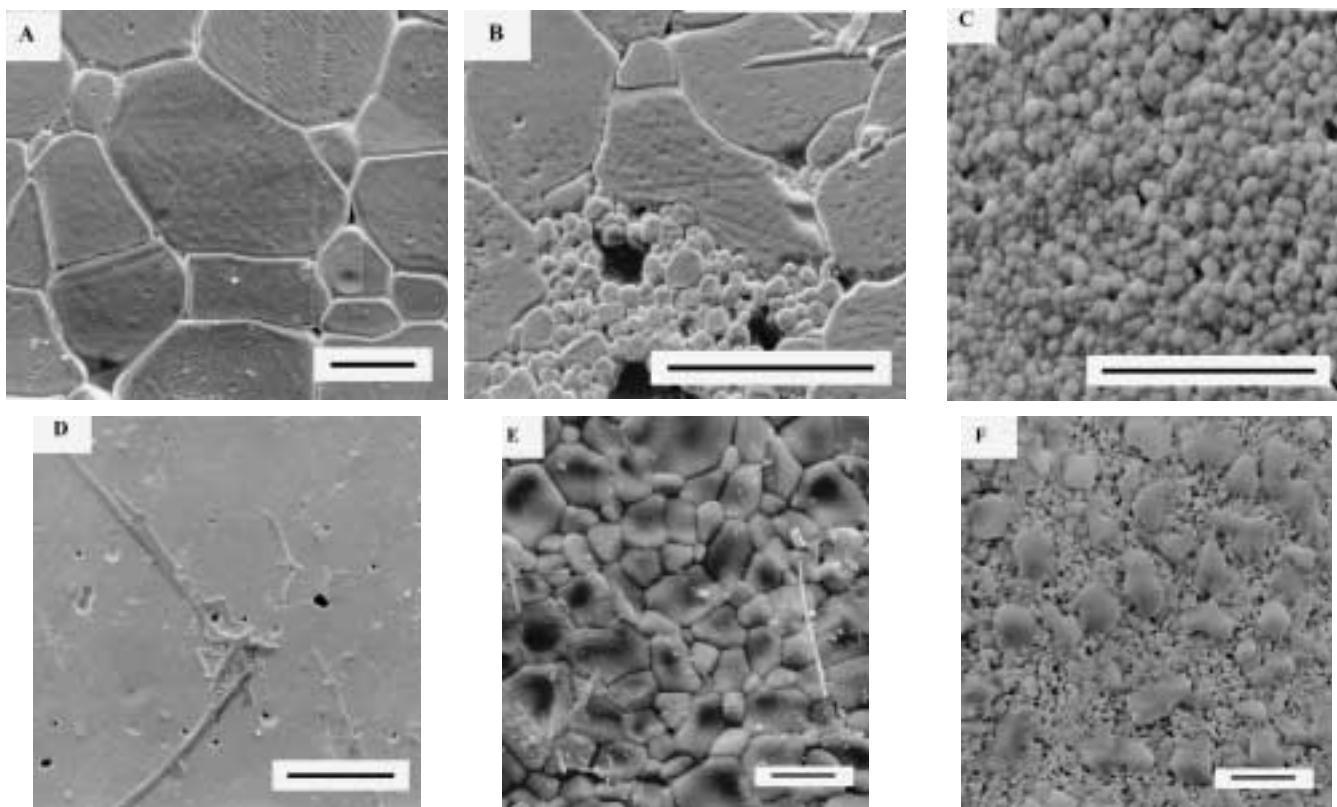


Figura 1. Microestructuras pertenecientes a las muestras (A) BaTiO_3 puro (barra = 100µm), (B) 99.95% BaTiO_3 + 0.05% Nb_2O_5 (barra = 100µm), (C y D) 99.4% BaTiO_3 + 0.6% Nb_2O_5 (barras = 10 y 100µm), (E) 99.4% BaTiO_3 + 0.6% La_2O_3 (barra = 10µm), (F) 99.95% BaTiO_3 + 0.05% La_2O_3 (barra = 10µm).

miento anormal de los granos (Figura 1. A y B). En ellas es posible observar granos de tamaño superior a 100 μm inmersos en una matriz de granos muy finos (1-5 μm). Sin embargo, cuando el contenido de aditivo se incrementa hasta 0.6 %mol se observa una microestructura muy homogénea de granos muy pequeños (Figura 1.C). En estas muestras también se detectó la presencia de una fase secundaria, que en algunas regiones adopta una morfología de agujas (Figura 1.D). A través de la utilización de la microsonda EDAX se determinó un contenido de iones titanio superior en estas fases respecto al del resto del material. En cambio, cuando se incorpora La₂O₃ en muy baja concentración, (0.05 %mol) se observa una microestructura homogénea compuesta de granos cuyo tamaño varía entre 3-10 μm, junto con la aparición de una fase secundaria con aspecto semejante a la hallada en muestras dopadas con Nb₂O₅ (Figura 1.E). Por otra parte, un incremento en la concentración de aditivo (0.6 %mol) restringe el crecimiento de grano y se observa una microestructura compuesta por granos de tamaño menor que 1 μm junto con un gran contenido de fase secundaria (Figura 1.F). En la Tabla I se presentan los valores de densidad vs. concentración de aditivo. En ella se puede observar que la incorporación de una pequeña concentración de Nb₂O₅ produce un descenso en la densidad debido al desarrollo anormal de algunos granos y a la aparición de poros inter e intragranulares. La existencia de estos poros fue observada a través de MEB (ver Figura 1.D). Para mayores contenidos de niobio, un posterior aumento en la densidad resulta impedido por la formación de una fase secundaria con diferentes características físico-químicas que el resto de la matriz. En el caso de la incorporación de La₂O₃ en bajas concentraciones, se observa que la densidad presenta una muy pequeña variación respecto a la del titanato de bario puro. En cambio, cuando se incrementa el contenido de lantano (0.6 %mol), se observa un brusco descenso en la densidad debido a la alta porosidad que desarrolla el sistema y al bajo grado de sinterización de las muestras (Figura 1 F y Tabla I).

En la Tabla II se presentan datos de variación de los parámetros de red c/a para distintas concentraciones de aditivo. En esta tabla, se observa una notable disminución de la tetragonalidad conforme se incrementa el contenido de niobio. En este caso, las fuertes tensiones mecánicas presentes en los granos de pequeño tamaño estabilizan al material en un estado principalmente pseudocúbico (8). Begg y col. (9) determinaron que un alto valor de área superficial específica de partículas muy finas origina un contenido relativamente mayor de energía superficial en exceso por unidad de volumen cuando se compara con grandes monocristales. Este exceso de energía libre puede contribuir diferencialmente a la energía libre relativa de las estructuras tetragonal y cúbica y llevar a una posible estabilización de la fase cúbica. Sin embargo, en las muestras con bajo contenido de La₂O₃ (0.05%) se mantiene en la tetragonalidad del material, mientras que para mayores contenidos de lantano (0.60%) la tetragonalidad disminuye. Estas variaciones serán discutidas más adelante empleando las ecuaciones de compensación de carga.

En la Tabla II se presentan los valores integrados de las señales de EPR correspondientes a las vacantes de bario y de oxígeno medidas para las muestras dopadas con niobio y lantano. Se observa que para el caso de Nb₂O₅ incorporado en bajas concentraciones, el contenido de defectos paramagnéticos es muy pequeño. A altas concentraciones de aditivo se registra un extraordinario aumento en la concentración de vacantes de bario. Por otro lado, en las muestras con lantano,

TABLA I. DENSIDADES DE LAS MUESTRAS DETERMINADAS POR EL MÉTODO DE ARQUÍMEDES

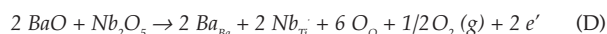
Muestra	Densidad (g/cm ³)
BaTiO ₃	5.82
99.95% BaTiO ₃ + 0.05% Nb ₂ O ₅	5.67
99.4% BaTiO ₃ + 0.6% Nb ₂ O ₅	5.72
99.95% BaTiO ₃ + 0.05% La ₂ O ₃	5.75
99.4% BaTiO ₃ + 0.6% La ₂ O ₃	3.9

TABLA II. PARÁMETROS DE TETRAGONALIDAD (c/a) Y CONCENTRACIONES RELATIVAS DE VACANTES

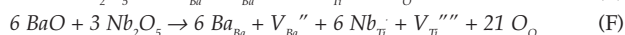
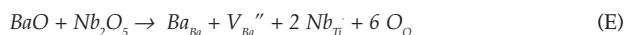
Muestra	c/a	DII (V _{Ba} ')	DII (V _O ')
BaTiO ₃	1.012	1	1
99.95% BaTiO ₃ + 0.05% Nb ₂ O ₅	1.008	2.05	1.45
99.4% BaTiO ₃ + 0.6% Nb ₂ O ₅	1.003	57.6	1.33
99.95% BaTiO ₃ + 0.05% La ₂ O ₃	1.012	0.289	5.63
99.4% BaTiO ₃ + 0.6% La ₂ O ₃	1.008	1.58	0.29

se observa que a bajos contenidos de aditivo la concentración de vacantes de oxígeno es notablemente mayor que en el resto de los materiales estudiados. Sin embargo, este comportamiento se revierte para el mayor contenido de La₂O₃ y pasa a ser más importante la formación de vacantes de bario en el material. Para comprender estos cambios en las concentraciones de defectos debemos tener en cuenta las posibles ecuaciones de reemplazo para cada aditivo.

En el caso de la adición de Nb₂O₅, a bajas concentraciones de aditivo la cantidad de defectos iónicos detectados por EPR es muy pequeña y, por lo tanto, la compensación de cargas puede realizarse a través de electrones como sigue (10, 11):



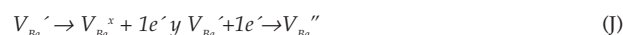
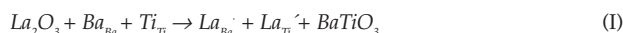
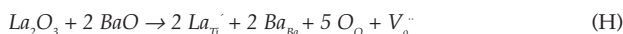
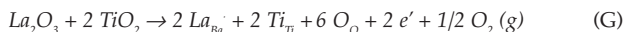
en este caso, la generación de electrones origina un material con relativamente menor resistividad eléctrica. Sin embargo, cuando se incrementa la concentración de aditivo hasta 0.60%, se observa un notable incremento en la concentración de vacantes de bario. En este caso las cargas en exceso introducidas por el reemplazo de Ti⁴⁺ por Nb⁵⁺ son compensadas con la creación de defectos iónicos y las posibles ecuaciones de reemplazo son:



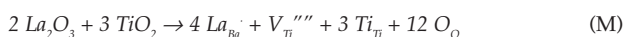
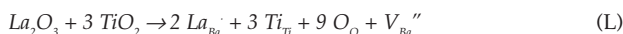
Las vacantes V_{Ba}'' pueden ionizarse y originar V_{Ba}' que se detectan por EPR. En este trabajo no se detectaron vacantes de Ti ionizadas, pero la generación de vacantes de titanio puede ser importante a muy altas concentraciones de aditivo (10, 11).

De acuerdo con los datos de EPR, las vacantes tipo V_O' permanecen estables al variar la concentración de Nb₂O₅. Este resultado indica que las vacantes de oxígeno son defectos intrínsecos de los materiales dopados con Nb₂O₅.

En el caso de la adición de lantano, para pequeñas concentraciones de aditivo las posibles ecuaciones de compensación de carga son (12)



De acuerdo con la Tabla II, se detecta un notable incremento en la concentración de vacantes de oxígeno para la mínima concentración de La_2O_3 . Este fenómeno indica que la ecuación (H) y la ecuación (I) son mecanismos importantes en la compensación de cargas, junto a la ecuación (G) que favorece la liberación de electrones. Los electrones necesarios para que las vacancias de oxígeno se transformen en vacancias paramagnéticas (V_{O}') podrían provenir del reemplazo de La^{3+} por Ba^{2+} y de la estabilización de las vacancias de bario propias del titanato de bario (V_{Ba}') en vacancias de bario neutrales (V_{Ba}^x). Este resultado sugiere que el La^{3+} no solo actúa como donador al reemplazar al Ba^{2+} en la red de BaTiO_3 , sino que también es capaz de actuar como aceptor al ocupar los sitios de Ti^{4+} . La función de La^{3+} como aceptor se corresponde con el alto contenido de iones titanio segregado de los granos y hallado por EDAX en las fases secundarias. Asimismo, no se observa una contracción de la red, como sería de esperar si el lantano (radio iónico 1.15 Å) reemplazara únicamente al bario (radio iónico 1.34 Å). Este resultado sugiere que luego de la adición de 0.05% mol de La_2O_3 al BaTiO_3 existe un reemplazo de iones Ti^{4+} (radio iónico 0.68 Å) por iones La^{3+} (radio iónico 1.15 Å) y de iones Ba^{2+} por iones La^{3+} . Este es un resultado interesante para el caso de un ion dopante cuyo comportamiento típico es el de un donador en la red de BaTiO_3 . De acuerdo a las energías de solución por átomo de lantano en la red de BaTiO_3 reportadas por Buscaglia y col (13), es de esperar que en una primer instancia se produzca el reemplazo de iones bario por iones lantano con la compensación de cargas realizada a través de la generación de electrones (ecuación G), posteriormente se producen la reacción de auto-compensación (ecuación I) y el reemplazo de iones titanio por iones lantano (ecuación H) con la consecuente generación de vacancias de oxígeno. Cuando la concentración de La_2O_3 aumenta hasta 0.60% mol, la red de BaTiO_3 sufre una contracción debido a que el gran contenido de iones dopante requiere que se ocupen una gran cantidad de sitios de Ba^{2+} (radio iónico 1.35 Å) por La^{3+} (1.15 Å) (Tabla II). En este caso, las ecuaciones de reemplazo propuestas (12, 14) son:



Buscaglia y col. (14) determinaron que a altas concentraciones de lantano el reemplazo de iones bario por iones lantano genera vacantes de titanio. En este trabajo no se detectó la presencia de vacantes de titanio, aunque podrían estar presentes en un estado no-paramagnético y por ello no son detectadas por la técnica de EPR.

En la Figura 2 se presentan las curvas de resistividad vs. temperatura para las muestras con La_2O_3 y Nb_2O_5 . Se observa que las muestras con bajo contenido de La_2O_3 o Nb_2O_5 presentan las menores resistividades a temperatura ambiente, con una transición de fases a la temperatura de Curie, siguiendo un comportamiento tipo PTCR. Para explicar el fenómeno de menor resistividad, debe considerarse que durante la incorporación de una ligera concentración de dopante en la red de BaTiO_3 , se generaron electrones que aumentaron la conductividad del material. Además, en estas muestras se observaron granos de gran tamaño especialmente en la mues-

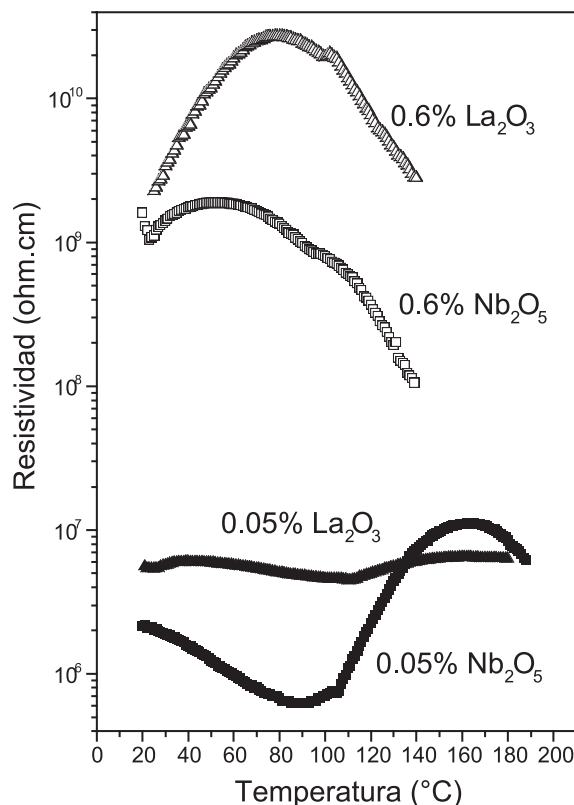


Figura 2. Curvas de resistividad vs. temperatura de las muestras estudiadas.

tra dopada con 0.05% mol Nb_2O_5 . De acuerdo con Jonker (15), el desarrollo de granos grandes favorece la formación de dominios ferroeléctricos. De este modo, a temperatura ambiente la polarización espontánea del material cancela las barreras de potencial situadas en los bordes de grano y la resistividad del material desciende.

Por otra parte, para altos valores de Nb_2O_5 (0.6% mol) se registró un notable aumento en la resistividad con un efecto tipo NTCR (coeficiente negativo de resistividad) al variar la temperatura desde 20°C hasta 150°C. En el caso de la incorporación de una gran concentración de lantano, se detectó una alta resistividad y un comportamiento NTCR a temperaturas superiores a los 70°C. La alta resistividad eléctrica y la tendencia hacia un comportamiento tipo NTCR, se relaciona con un cambio en el mecanismo de compensación de cargas cuando se incorporan altas concentraciones de aditivo. En estos casos, la generación de defectos iónicos (V_{Ba}'' , V_{Ti}'''') que consumen electrones, contribuyen a mantener el carácter aislante del material. Estas características, junto con la segregación de una importante cantidad de iones titanio hacia una fase de características vítreas y la estabilización del sistema en un estado pseudocúbico a temperatura ambiente representan una importante contribución a la resistividad total del material.

En la Figura 3 se muestran las curvas de constante dieléctrica vs. temperatura para las muestras con Nb_2O_5 y La_2O_3 . En esta figura, es posible observar un comportamiento Curie – Weiss típico cuando se incorpora el aditivo en pequeñas concentraciones (0.05%). Por el contrario, las curvas pertenecientes a la mayor concentración de niobio (0.60%) presentan un ensanchamiento en un amplio rango de temperaturas por debajo del pico de transición tetragonal – cúbico del BaTiO_3 .

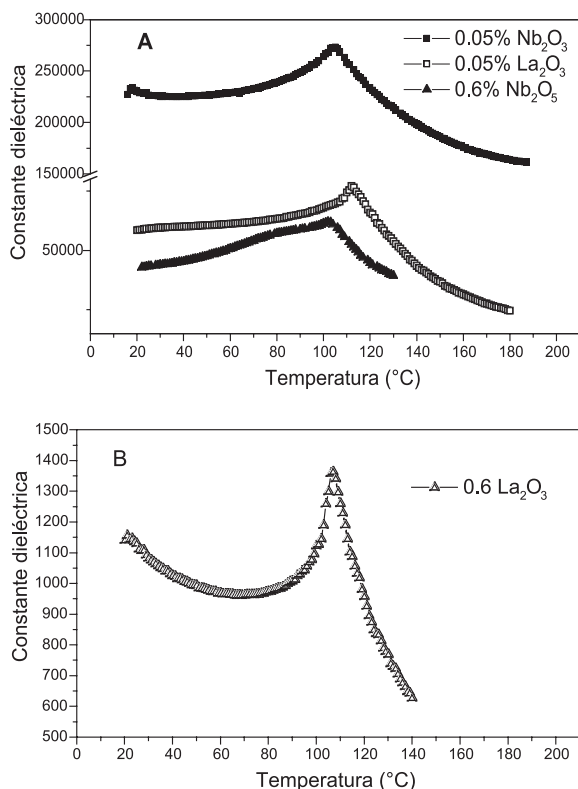


Figura 3. Curvas de constante dieléctrica vs. temperatura para el titanato de bario con 0.05% de Nb₂O₅, 0.05% de La₂O₃ y 0.6% de Nb₂O₅ (A) y 0.6% de La₂O₃ (B).

Estos rasgos son característicos de microestructuras en las que existe un gradiente composicional y estructural en el material. En estos cerámicos, cada una de las diferentes regiones del material contribuye con una temperatura de Curie definida y la curva total de ϵ vs T representa la suma de todas las contribuciones individuales a la polarización del material (16-19). Por el contrario, en las muestras con un alto contenido de lantano se registró un pico bien definido en el valor de ϵ máximo, que se atribuye a la transición de fase tetragonal-cúbica. En este caso, se observa una ligera disminución en la temperatura de Curie del material que se halla asociada con el reemplazo de iones Ba²⁺ por iones La³⁺ (20). Asimismo, el bajo valor de la constante dieléctrica registrado en la muestra con 0.6% de La₂O₃ debe relacionarse con el bajo grado de densificación presente en el material.

4. CONCLUSIONES

A partir de los resultados es posible deducir lo siguiente:

El dopado con pequeñas concentraciones de aditivo origina un comportamiento tipo semiconductor a la temperatura de Curie, con un efecto PTCR a la temperatura ambiente. En el caso del dopado con La³⁺, la actividad de este ion como donador (al reemplazar Ba²⁺) también origina un régimen de compensación de cargas por electrones. Sin embargo, su actividad como ion aceptor al reemplazar Ti⁴⁺ origina un aumento en el número de vacantes de oxígeno, que actúan en detrimento de la generación de portadores de carga.

El dopado con altas concentraciones de aditivo provoca un cambio en el mecanismo de compensación de cargas en

ambas clases de materiales. Para una concentración de óxido dopante de 0.60% mol, se produce un fuerte incremento en la concentración de vacantes de bario detectadas por EPR. Este efecto es muy importante en materiales dopados con Nb₂O₅. Para ambos dopantes, el material manifiesta una alta resistividad a temperatura ambiente, junto con un efecto NTCR más evidente para el caso de las muestras que poseen la adición de Nb₂O₅. En este caso, un gran contenido de vacantes de bario doblemente ionizadas capaces de atrapar electrones origina un material tipo GBBL. Este fenómeno refuerza la hipótesis en la cual vacantes de bario actúan como centros aceptores en los bordes de grano de BaTiO₃.

En el caso de las muestras ligeramente dopadas, se registra un comportamiento Curie - Weiss en la curva de constante dieléctrica relativa vs. temperatura. Por el contrario, las curvas correspondientes a materiales dopados con alta concentración de Nb₂O₅ presentan el comportamiento típico de materiales en las que existe una distribución diferencial del dopante.

BIBLIOGRAFÍA

1. H. Kishi, N. Kohzu, Y. Mizuno, Y. Iguchi, J. Sugino, Effect of occupational sites of rare-earth elements on the microstructure in BaTiO₃. *Jpn.J.Appl.Phys.* **38** 5452-5456. Part I, 9B (9) (1999).
2. L.A. Xue, R.J. Brook, Promotion of densification by grain growth. *J.Am.Ceram.Soc.* **72** [2] 34-44 (1989).
3. T. Nagai, K. Iijima, J. Hwang, M. Sando, T. Sekino, K. Niihara, Effect of MgO doping on the phase transformations of BaTiO₃. *J.Am.Ceram.Soc.* **83** [1] 107-112 (2000).
4. S. Chiu, M. Koh, J. Duh, The influence of firing profile and additives on the PTCR effect and microstructure of BaTiO₃ ceramics. *J.Mat.Sci* **22**, 3893-3900 (1987).
5. S.B. Desu, Interfacial effects in perovskites. In *Key Eng.Mat.*, Trans. Tech. Pub., **66-67** 375 - 420 (1992).
6. M. Dynna, Y. Chiang, Mechanisms of grain enhancement and inhibition in donor doped barium titanate. *Sintering of Advanced Ceramics*, The Am. Ceram. Soc. Westerville, Ohio, 547-555 (1989).
7. N. Hari, T.R.N. Kutty, Effect of secondary phase segregation on the positive temperature coefficient in resistance characteristics of n- BaTiO₃ ceramics. *J.Mat. Sci.* **33** 3275 - 3284 (1998).
8. M. Kuwabara, H. Matsud, Shift of the Curie point of barium titanate ceramics with sintering temperature. *J.Am.Ceram.Soc.* **80** [10] 2590-96 (1997).
9. B.D. Begg, E.R. Vance, D.J. Cassidy, J. Nowotny, S. Blairs, Particle size effect on the room temperature structure of barium titanate. In *Grain Boundaries and Interfaces in Ictronic Ceramics, Ceramics Transactions*, Vol.41, ed. por L.M. Levinson y S. Hirano, The Am. Ceram. Soc., Ohio, 169-176, (1994).
10. H. Chan, M. Harmer, D. Smyth, Compensating defects in highly donor-doped BaTiO₃. *J.Am.Ceram.Soc.* **69** [6] 507-510 (1986).
11. N. Chan, D. Smyth, Defect chemistry of donor doped BaTiO₃. *J.Am.Ceram.Soc.* **67** [4] 285-288 (1984).
12. J. Nowotny, M. Rekas, Defect structure, electrical properties and transport in barium titanate. VII chemical diffusion in Nb-doped BaTiO₃. *Ceram. Intern.* **20** 265-275 (1994).
13. M.T. Buscaglia, V. Buscaglia, M. Viviani, P. Nanni, Atomistic simulation of dopant incorporation in barium titanate. *J. Am. Ceram. Soc.* **87** [2] 376-84 (2001).
14. M.T. Buscaglia, V. Buscaglia, M. Viviani, P. Nanni, M. Hanuskova, Influence of foreign ions on the crystal structure of BaTiO₃. *J.Europ.Ceram.Soc.* **20** 1997-2007 (2000).
15. G.H. Jonker, Equilibrium barriers in PTC thermistors. In *Grain boundary phenomena in electronic ceramics, Advances in Ceramics*, Vol.1, ed. por L.M. Levinson, The Am. Ceram. Soc. Inc., Ohio, 155-166 (1981).
16. B. Rawal, M. Kahn, W. Buessem, Grain core.grain shell structure in barium titanate-based dielectrics, in *Advances in Ceramics, Grain boundary phenomena in electronic ceramics, vol 1*. Ed. por Levinson, The Am.Ceram.Soc., Columbus, Ohio, 172-188 (1981).
17. O. Tshitaka, T. Masaki, H. Yasuo, U. Hidero, T. Minoeu, Dielectric properties of BaTiO₃ - based ceramics with gradient compositions. In *Dielectric Ceramic Material, Ceramic Transactions Vol.100*, ed. por K.M. Nair y A.S. Bhalla, The American Ceramic Society, Ohio, 51-60 (1998).
18. J. Bow, Microstructure of Temperature stable barium titanate ceramics. *MRL Bull. Res. Dev.* **2** [2] 59-65 (1988).
19. N. Hari, T.R.N. Kutty, Effect of secondary phase segregation on the positive temperature coefficient in resistance characteristics of n- BaTiO₃ ceramics. *J.Mat. Sci.* **33** 3275 - 3284 (1998).
20. N. Kurata, M. Kuwabara, Semiconducting-insulating transition for highly donor-doped barium titanate ceramics. *J. Am. Ceram. Soc.* **76** [6] 1605-1608 (1993).

Recibido: 31.05.01

Aceptado: 10.12.01