Ajuste teórico de las curvas PTCR de BaTiO₃ dopado con niobio

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 determinó la influencia de la concentración de Nb₂O₅ sobre el comportamiento PTCR de cerámicos basados en BaTiO₃. Por otra parte, se estudió el impacto de una gran concentración del dopante sobre el comportamiento GBBL del BaTiO₃. En ambos casos, se estableció una relación entre las propiedades eléctricas observadas y la estructura de defectos iónicos desarrollada. La aplicación del modelo de Heywang-Jonker permite el ajuste teórico de las curvas de resistividad – temperatura de los cerámicos PTCR estudiados. Se determinó que la incorporación de concentraciones crecientes de Nb₂O₅ se traduce en un incremento de la densidad de estados aceptores, en la energía de estados superficiales y en la altura de la barrera de potencial a temperatura ambiente. En estos materiales, la presencia de un mecanismo de compensación de cargas electrónico en granos que han alcanzado un gran desarrollo, origina un comportamiento tipo semiconductor. Sin embargo, la incorporación de altas concentraciones de Nb₂O₅ provoca un alejamiento del comportamiento PTCR y el material exhibe un efecto NTCR junto con fuertes características GBBL (grain boundary – barrier layer). Las observaciones microscópicas y el análisis de la estructura de defectos iónicos respaldan la hipótesis en la que las vacantes de bario actúan como estados aceptores y ejercen un importante rol en la inhibición del crecimiento de grano durante el sinterizado del BaTiO₃ dopado con Nb₂O₅.

Palabras claves: efecto PTCR, BaTiO₃, modelo de Heywang-Jonker, efecto NTCR, GBBL.

Theoretical fitting of the PTCR curves in niobium-doped BaTiO₃

In this work, a theoretical fitting to the experimental PTCR effect in slightly Nb-doped BaTiO₃ from the Heywang-Jonker model is simulated. Besides, a qualitative approach was used to evaluate the GBBL characteristics of strongly Nb - doped BaTiO₃. In both cases, a link between the electrical properties and the defect profile developed in these based - BaTiO₃ ceramics was established. From the results, good agreement between experimental and calculated results was obtained for the PTCR ceramics. A small increment in Nb₂O₅ concentration leads to an increasing in the concentration of occupied acceptor states, the energy of the surface state and also the barrier height. In these cases, microstructural observations shown an important grain growth with average grain size between 10 and 100µm. EPR results clearly indicate low concentration of cationic vacancies for these materials. This phenomenon is associated to a charge-compensation mechanism in slightly-doped BaTiO₃, that result in a semiconducting behaviour. On the other hand, the electrical behaviour of strongly-doped BaTiO₃ moves away from the PTCR effect, and the material becomes insulating with noticeable GBBL characteristics. In this case, microstructural observations along defect structure analysis encourage the hypothesis in which barium vacancies act as acceptor at grain boundaries and play an important role in restricting grain growth of Nb₂O₅-BaTiO₃ ceramics.

Keywords: PTCR effect, BaTiO₃, Heywang-Jonker model, NTCR effect, GBBL.

1. INTRODUCCIÓN

Una de las propiedades más interesantes que exhibe el titanato de bario dopado con elementos aliovalentes es su respuesta resistencia vs. temperatura altamente no-lineal (denominado efecto PTCR). Este fenómeno lo convierte en un material aplicable en la fabricación de termistores PTC que se utilizan como limitadores de corriente a un nivel confiable y reproducible, además de sus aplicaciones adicionales en elementos controladores de calor.

La magnitud del efecto PTCR depende de la composición del material, atmósfera de sinterizado y microestructura desa-

rollada, entre otros factores (1). Sin embargo, desde el punto de vista de los estados superficiales, los efectos de estos factores no han sido totalmente explicados aún.

Al presente, han sido desarrollados diversos modelos para explicar el efecto PTCR (2-7). El modelo de Heywang-Jonker es uno de los más utilizados para explicar el fenómeno PTCR observado en materiales basados en BaTiO₃ (8-10). De acuerdo con este modelo, la altura de la barrera de potencial en el borde de grano se determina a partir de:

$$\phi(T) = eN_e^2 / (8\epsilon_f \epsilon_r N) \quad (1)$$

donde T es la temperatura absoluta (K), e la carga del electrón, ϵ_0 la permitividad del vacío, ϵ_r la permitividad relativa del BaTiO_3 en el interior de la zona de agotamiento, N la concentración de donores, y N_e la concentración de estados aceptores ocupados por los portadores de carga, que es dependiente de la temperatura. Basados en la estadística de Fermi-Dirac se determina N_e a partir de:

$$N_e = N_s / (1 + \exp(E_F + \phi(T) - E_s) / kT) \quad (2)$$

donde $E_F = kT \ln(N_c/N)$, N_s es la densidad de estados aceptores totales localizados en borde de grano, E_s la energía del estado superficial con relación a la base de la banda de conducción, k la constante de Boltzmann, T la temperatura, E_F el nivel de Fermi y N_c los electrones de conducción, $N_c = 1.56 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ (igual a la densidad de iones Ti por cm^3) (11).

La resistividad efectiva del cerámico se expresa a partir de:

$$\rho = \rho_g [1 + (bkT/d\epsilon\phi) \cdot \exp(e\phi/kT)] \quad (3)$$

donde $b = N_e/2N$ es el espesor efectivo de la región del borde de grano, ρ_g es la resistividad del grano, y d es el tamaño de grano. Si se emplea la siguiente expresión,

$$\epsilon_m = \epsilon_r (d/2b) \quad (4)$$

la altura de la barrera se relaciona con la constante dieléctrica medida de acuerdo con:

$$e\phi = e \cdot d \cdot N_e / 8 \cdot \epsilon_0 \cdot \epsilon_m \quad (5)$$

donde ϵ_m es la constante dieléctrica medida.

De acuerdo con Jonker (11) el descenso de la altura de la barrera por debajo de T_c se puede explicar asumiendo la compensación de la capa superficial por las diferentes direcciones de los dominios ferroeléctricos a ambos lados de los bordes de grano. La carga superficial del borde de grano se compensa con la carga asociada con la componente ferroeléctrica.

En este trabajo, se analizan las propiedades eléctricas y estructurales de dos clases materiales basados en BaTiO_3 . Por un lado, se estudian las características PTCR que presenta un BaTiO_3 dopado con pequeñas cantidades de Nb_2O_5 y se extraen los parámetros del modelo de Heywang-Jonker. Por otro lado, se analiza el comportamiento tipo GBL que presenta un BaTiO_3 fuertemente dopado con Nb_2O_5 y se explica su comportamiento de un modo cualitativo. En ambos casos, los resultados se analizan en términos de las microestructuras observadas y principalmente, del perfil de defectos desarrollado.

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

2.1. Materiales

En este estudio se emplearon materiales cerámicos basados en polvo de BaTiO_3 comercial (TAM Ceramics Inc., 99.99% de pureza, tamaño promedio de partícula $0.84 \mu\text{m}$, razón molar Ba/Ti=1) dopado con Nb_2O_5 (Fluka AG, Buchs SG, 99.99% de pureza). En la Tabla I se detalla la nomenclatura correspondiente a las muestras estudiadas. Las materias primas fueron mezcladas mediante agitación en medio de isopropanol a 6000 rpm durante 5 minutos. Luego se evaporó el isopropanol a 65°C hasta lograr un peso constante del volumen de mezcla. El polvo resultante se tamizó a través de una malla de $100 \mu\text{m}$ y se prensó isostáticamente a 200MPa, sin

TABLA I. NOMENCLATURA DE LAS MUESTRAS ESTUDIADAS

Muestra	Dopante (% mol)
M1	0.05 % Nb_2O_5
M2	0.15% Nb_2O_5
M3	0.60% Nb_2O_5

utilizar aglomerante. A partir de este material se sinterizaron cilindros de 0.8 cm de diámetro a 1350°C durante 2 horas, con una velocidad de calentamiento y de enfriamiento de $3^\circ\text{C}/\text{min.}$

2.2. Procedimiento

A partir de los cilindros sinterizados se cortaron discos de 1 mm de espesor, que se utilizaron para los diversos ensayos realizados. El análisis microestructural se llevó a cabo mediante MEB (Philips 505) sobre muestras previamente pulidas a espejo y atacadas térmicamente. Una segunda serie de discos fue molida en mortero de ágata hasta obtener un polvo muy fino, que se sometió a análisis por EPR (Espectroscopía de Resonancia Paramagnética de Electrones) empleando un equipo Bruker (Banda X), con una ganancia de 2×10^4 , una potencia de 5 dB y una amplitud modulada de 6.3 Gpp. A partir de las intensidades de las señales EPR detectadas, se calculó la concentración relativa de las especies paramagnéticas presentes, de acuerdo con la fórmula empírica propuesta por Murugaraj y col (12). La distorsión tetragonal de la red perovskita del BaTiO_3 dopado con Nb_2O_5 se analizó mediante difracción de rayos X (DRX), utilizando un equipo marca Philips PW 1050/25, con radiación $\text{CuK}\alpha$ y filtro de Ni, a 40KV y 30mA. A partir de las reflexiones de los planos (111) y (200) fue posible calcular los parámetros de celda de la red de perovskita en el BaTiO_3 , que se expresó como razón c/a .

Por último, los discos destinados a la evaluación de las propiedades eléctricas se cubrieron con electrodos por ambas caras, utilizando pasta de Ag/Pd. Sobre estos discos se midió la resistencia eléctrica utilizando un electrómetro (Keithley 614). Las medidas de impedancia ac se realizaron con un analizador Hewlett Packard (PH 4284A LCR), utilizando una amplitud de 1V y una frecuencia de 1KHz, sin aplicar tensión c.c.. Todas las propiedades eléctricas se midieron en aire en el rango de temperaturas de 20°C a 270°C . Antes de realizar cada medición, las muestras se mantuvieron a la temperatura deseada el tiempo necesario para alcanzar el equilibrio térmico. Las curvas de impedancia versus frecuencia se realizaron en el rango de frecuencia 20 Hz a 1 MHz, entre 25 y 400°C .

Los valores de constante dieléctrica fueron obtenidos a partir de los valores de capacidad, de acuerdo con:

$$\epsilon_m = C \cdot t / (\epsilon_0 \cdot S) \quad (6)$$

donde C es la capacidad medida, t el espesor de la muestra, S el área del electrodo, y ϵ_0 la permitividad del vacío.

Los parámetros del modelo de Heywang-Jonker se calcularon siguiendo el mismo procedimiento iterativo descrito en un previo trabajo (13).

Figura 1. Microfotografías MEB correspondientes a (A) - (B) M1, barra: 100 µm; (C) M2, barra: 100 µm; (D) M3, barra 10 µm; (E) M3, barra 100 µm.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la Figura 1 se presentan las microfotografías MEB correspondientes a las muestras M1, M2 y M3. En las muestras M1 (Figura 1A y B) y M2 (Figura 1C) tuvo lugar un importante crecimiento de los granos. En el caso de la muestra M2 (Figura 1C), se observa una distribución bimodal de granos. En este caso, granos de aproximadamente 100 µm coexisten con una matriz de granos muy pequeños (<10 µm). En la muestra M1 el crecimiento anormal de grano estuvo localizado en una limitada región de la muestra, pero en general el crecimiento de los granos fue más homogéneo que en M2. El crecimiento exagerado de los granos en BaTiO₃ modificado composicionalmente se encuentra frecuentemente asociado con una distribución anómala del aditivo en la mezcla inicial (14). En consecuencia, el efecto inhibitor del crecimiento de grano sólo es posible en las zonas del material ricas en dopante. La matriz de granos finos es, en gran medida, responsable de la relativamente alta resistividad que M1 y M2 presentan a temperatura ambiente (Figura 2.A). Sin embargo, es posible la existencia de caminos de conducción electrónica entre los granos de gran tamaño, junto con la formación de dominios ferroeléctricos. Este conjunto resulta en un material cerámico con relativamente alta resistividad eléctrica a temperatura ambiente, pero que exhibe un comportamiento PTCR en las proximidades de la temperatura de Curie (Figura 2.A).

Figura 2A. Curvas experimentales resistividad vs. temperatura, correspondientes a M1 y M2

Figura 2B. Constante dieléctrica vs. temperatura, correspondientes a M1 y M2.

TABLA II. PARÁMETROS DE LOS AJUSTES CORRESPONDIENTES A LAS MUESTRAS ESTUDIADAS.

Muestra	d (μm)	N _s (cm ⁻²)	N (cm ⁻³)	ρ _g (Ω.cm)	E _s (eV)	φ (eV)	
						298K	478K
M1	100	4.1x10 ¹³	1.237x10 ¹⁶	1.010x10 ³	1.18	0.31	0.43
M2	40	2.861x10 ¹⁴	2.0x10 ¹⁷	33	1.41	0.53	0.66

Asimismo, se observa que la dependencia de la constante dieléctrica con la temperatura responde a un comportamiento tipo Curie – Weiss (Figura 2.B).

A partir de la Figura 3.A resulta evidente que con el modelo de Heywang – Jonker puede lograrse un ajuste muy satisfactorio de los datos experimentales de resistividad - temperatura. En las Figuras 3.B y 3.C se representan la variación de estados aceptores ocupados y la dependencia de la altura de la barrera con la temperatura, respectivamente, para las muestras M1 y M2. En la Tabla II se detallan los valores de N_s, N, ρ_g, E_s y φ correspondientes a las muestras PTCR estudiadas. En ella se observa un incremento en la concentración de donores, en la concentración de estados aceptores superficiales, en la energía de los estados superficiales y en la altura de la barrera con la concentración de niobio. A continuación discutiremos el efecto del cambio en la concentración de niobio sobre los parámetros del modelo de Heywang – Jonker.

Variación de N_s y φ con el contenido de aditivo. A partir de la Tabla II, es posible observar que cuanto mayor es el contenido de aditivo incorporado al sistema, mayor es la altura de la barrera de potencial. Los resultados obtenidos se relacionan con la densidad de estados aceptores totales (N_s) y con la incorporación de aditivo en cada una de las muestras. En efecto, se observa que N_s sigue el mismo comportamiento que φ. Así, se verifica un incremento de N_s al triplicarse el contenido de aditivo incorporado. Este comportamiento puede asociarse con una mejor distribución del dopante y su efectiva incorporación en el material, que da lugar a un incremento en el contenido de estados aceptores. Daniels J. y col (15), Jida S. y col (16), reportaron que los estados aceptores están representados por vacantes catiónicas. En los análisis realizados por

Figura 3. Curvas de (A) resistividad eléctrica (ρ) vs. temperatura (□, Δ) Curva experimental, (—) curva ajustada según el modelo de Heywang – Jonker; (B) Estados aceptores ocupados (N_e) vs. temperatura y (C) Altura de la barrera de potencial (φ) vs. temperatura, correspondientes a M1 y M2.

EPR en el presente trabajo (Tabla III) se verificó que el contenido relativo de vacantes de bario presenta una tendencia creciente conforme aumenta la concentración de aditivo. Para explicar esto, se debe considerar que en el caso de una adición muy pequeña de Nb₂O₅ (0.05 %mol) se establece un mecanismo de compensación electrónica (17):

Para mayores concentraciones de Nb₂O₅ predomina un mecanismo de compensación de cargas a través de la generación de vacantes catiónicas (17):

Las vacantes doblemente ionizadas se transforman en vacantes simplemente ionizadas al ceder un electrón:

De este modo, al triplicarse la concentración de niobio incorporada al BaTiO₃ se observa un aumento en la concentración de vacantes de bario. Las vacantes de oxígeno obedecen a defectos intrínsecos del material. La generación de vacantes de titanio es otro mecanismo propuesto para la compensación iónica. Sin embargo, de acuerdo con Chiou y col. (18), estas vacantes provocan un gran distorsión energética en la red del titanato de bario, debido a la alta carga que ellas poseen. En este trabajo no se registró la presencia de $V_{\text{Ti}}^{\prime\prime\prime}$ o $V_{\text{Ti}}^{\prime\prime}$ en los materiales estudiados. Si se analizan los resultados de las Tablas II y III, se observa que un incremento en la concentración de estados superficiales va acompañado de un incremento en la concentración de vacantes de bario. Por lo tanto, los estados aceptores podrían estar representados por las vacantes de bario.

-Relación de E_s y ϕ con el contenido de aditivo. A partir de la Tabla II, se verifica que una mayor incorporación de aditivo también modifica la energía asociada a los estados aceptores (E_s). Resultados similares fueron obtenidos por Michenaud J.-P. y col. (19). Esta variación puede explicarse si se tiene en cuenta que la acumulación del dopante en bordes de grano favorece la aparición de estados aceptores formados por vacantes catiónicas (ver ecuaciones 7-8). Estos estados contribuyen a la formación de barreras de potencial en bordes de grano.

-Relación entre (ρ_s) y un mecanismo de compensación por electrones en el interior de grano. Como se observa en la Tabla II, la resistividad asociada al interior de grano (ρ_s) presenta un valor que decrece con la concentración de aditivo. Este efecto debe asociarse con el aumento en la concentración de donores ionizados (Tabla II). Según se estableció en trabajos anteriores (17,20), para bajas concentraciones de aditivo los mecanismos de compensación de carga más probables son aquellos que generan electrones. En los casos detallados en la Tabla II y de acuerdo con las ecuaciones 6, 7 y 8, un pequeño incremento en la concentración de aditivo provoca un aumento en la concentración de portadores disponibles para la conducción. En este punto, resulta interesante discutir las características asociadas con las curvas de constante dieléctrica vs. temperatura de M1 y M2. Estas curvas presentan cierto ensanchamiento, reflejo de una tendencia a la formación de estructuras con un gradiente composicional. Esta tendencia cobra mayor importancia a medida que aumenta la concentración de aditivo donador, como en el caso de M3. Las observaciones realizadas por MEB muestran una extraordinaria restricción en el crecimiento de los granos en la totalidad de la muestra M3 (Figura 1D). En este caso, la obtención de una matriz homogénea de granos finos (1 μm) revela una eficaz distribución e incorporación de la gran cantidad de dopante utilizada (0.60 % mol Nb₂O₅). Las propiedades

TABLA III. INTENSIDAD DOBLEMENTE INTEGRADA (DII) DE LAS SEÑALES EPR

Muestra	DII($V_{\text{O}}^{\bullet}$)	DII($V_{\text{Ba}}^{\bullet}$)	c/a
BaTiO ₃	1	1	1.012
M1	<0.05	<0.05	1.01
M2	<0.05	2	1.08
M3	<0.05	60	1.003

Figura 4. Curvas experimentales (A) resistividad vs. temperatura y (B) constante dieléctrica vs. temperatura, correspondientes a M3.

microestructurales observadas en M3 se corresponden con un comportamiento altamente resistivo y con una fuerte tendencia a una respuesta tipo NTC al incrementarse la temperatura (Figura 4A). Sin embargo, aún es posible detectar ligeramente una transición de fases tetragonal-cúbica en las inmediaciones de la temperatura de Curie (100°C). La gran componente pseudocúbica que poseen los pequeños granos de M3 afecta dicha transformación de fases. Estas características también resultan evidentes si se analiza la curva de constante dieléctrica vs. temperatura correspondiente a M3 (Figura 4B). En ella es posible distinguir dos zonas, que representan la contribución de dos regiones diferentes del grano. En este caso, el importante gradiente composicional desarrollado en los granos de BaTiO₃ da lugar a la formación de una estructura tipo "core-shell" (21).

Esta clase de materiales se caracteriza por presentar una zona central del grano con baja concentración de dopante, estructura tetragonal y propiedades semiconductoras (zona "core"). Esta región del grano presenta su máximo de constante dieléctrica en la región de altas temperaturas. Las características composicionales y estructurales varían conforme se avanza hacia el borde de grano, donde se encuentra una zona con una alta concentración de dopante y una estructura fuertemente pseudocúbica. La curva de constante dieléctrica vs temperatura de M3 indica un importante aporte de la región pseudocúbica de los granos (zona "shell") a la curva de constante dieléctrica en el rango de bajas temperaturas. Las características microestructurales y eléctricas de M3 reflejan el comportamiento de un material fuertemente dopado. La gran incorporación de Nb^{5+} en la red de BaTiO_3 origina la segregación de iones Ti^{4+} hacia los bordes de grano, junto con la formación de una extraordinaria cantidad de V_{Ba}' (Tabla III). Por otra parte, se verifica una gran disminución de la tetragonalidad (expresada como c/a , Tabla III), producto de la solubilización de Nb^{5+} en los sitios B de la red de perovskita. La segregación de Ti (y Ba) por efecto del aditivo da lugar al desarrollo de bordes de grano redondeados (Figura 1D) y a la formación de una película vítrea alrededor de ellos (Figura 1E). La existencia de una fase vítrea actúa en detrimento de las propiedades semiconductoras del material.

En general, las propiedades descritas para los materiales M1, M2 y M3 reflejan el efecto de la segregación de donores y aceptores en bordes de grano. Durante el enfriamiento de un material desde altas temperaturas, se congela un perfil de defectos en bordes de grano. Como resultado de este proceso, en el borde de grano se obtiene una capa compensada de ancho l_D y alta resistividad eléctrica. En correspondencia con el modelo de Heywang, se deduce que durante la manufactura de termistores PTCR es necesario que dicha l_D situada en bordes de grano sea de espesor muy pequeño, pero altamente resistiva. Asimismo, el interior de los granos debe mantener una alta conductividad. A esta descripción responden los resultados experimentales de los materiales presentados en la Tabla II. Cuando la capa l_D ha crecido hasta un espesor importante, ya sea por efecto del dopante o por fenómenos asociados al tratamiento térmico, el material obtenido presenta una resistividad eléctrica extremadamente alta. Según Desu S. y col (22), la estructura de borde de grano en estos materiales se asemeja a un sistema $n-i-n$ (semiconductor tipo n - aislante - semiconductor tipo n), con características tipo GBBL (grain-boundary-barrier-layer). A esta clase de materiales responde la muestra M3, que presentó un comportamiento resistivo con la temperatura tipo NTCR (negative temperature coefficient of resistivity) con la temperatura. En este caso se trató de un sistema con alto grado de dopado, donde además tuvo lugar la formación de una película vítrea de características tipo aislante.

4. CONCLUSIONES

El comportamiento tipo PTCR en los materiales de BaTiO_3 se puede reproducir a través del modelo de Heywang - Jonker en el que se deben tener en cuenta las siguientes consideraciones:

-La incorporación de cantidades crecientes de Nb_2O_5 se traduce en el incremento de la densidad de estados aceptores ocupados a temperatura ambiente (N_A), de la energía de los estados superficiales (E_g) y de la altura de las barreras de potencial en borde de grano (ϕ).

-Existe una relación entre una alta concentración de vacantes de bario y el incremento de las barreras de potencial en borde de grano. Este fenómeno refuerza la hipótesis referida a la función de las vacantes de bario como centros aceptores en los bordes de grano.

-Para la obtención de materiales que presenten una respuesta PTCR, es necesario que el dopado se realice con pequeñas cantidades de aditivo donador. De esta manera, el espesor de la capa aislante en borde de grano es pequeño. Por el contrario, en el diseño de materiales que presenten un efecto tipo NTCR, se requieren altas cantidades de aditivo donador. De este modo, es posible que se forme una región fuertemente aislante entre los granos originando un sistema con importantes características GBBL.

BIBLIOGRAFIA

1. B.C. La Course, V.R.W. Amarakoon, "Characterization of the firing schedule of positive temperature coefficient of resistance", *J. Am. Ceram. Soc.*, **78** 3352-3356 (1995).
2. J. Nowotny, M. Rekas, "Positive temperature coefficient of resistivity for BaTiO_3 based ceramics", *Ceram. Internat.* **17** 227 - 241 (1991).
3. F. Zhang, Z. Cao, "A modified model in positive temperature coefficient of resistance BaTiO_3 ceramics", *J. Appl. Phys.* **79** 2487-2490 (1996).
4. A.B. Alles, V.L. Burdick, "Grain boundary oxidation in PTCR barium titanate thermistors", *J. Am. Ceram. Soc.*, **76** 401-408 (1993).
5. H. Sumino, O. Sakurai, K. Shinozaki, N. Mizutani, "Direct measurement of the PTC effect of a single grain boundary", *J. Ceram. Soc. of Japan*, **100** 97-100 (1992).
6. G.T. Mallick, P.R. Emtage, "Current-voltage characteristics of semiconducting barium titanate ceramic", *J. Appl. Phys.*, **39** 3088-3094 (1968).
7. C.H. Lai, Y.Y. Lu, T.Y. Tseng, "Calculations and modelling of grain-boundary acceptor states for $(\text{Ba,Pb})\text{TiO}_3$ positive temperature coefficient ceramics", *J. Appl. Phys.*, **74** 3383-3388 (1993).
8. H. Jonker, "Some aspects of semiconducting barium titanate", *Solid State Electron*, **7** 895 - 903 (1964).
9. D.Y. Wang, K. Umea, "Depletion-layer dielectric properties of positive temperature coefficient of resistance barium titanate", *J. Am. Ceram. Soc.* **73** 1574-1578 (1990).
10. M. Kuwabara, "Determination of the potential barrier height in barium titanate ceramics", *Solid-State Electronics*, **27** 929-935 (1984).
11. G.H. Jonker, "Equilibrium barriers in PTC thermistors", en *Advances in ceramics*, vol.9, ed. por L.M. Levinson, The American Ceramic Society, Inc., Ohio, 155-166 (1981).
12. N. Hair, N. Kutty, "Effect of secondary phase segregation on the temperature coefficient in resistance characteristics of $n\text{-BaTiO}_3$ ceramics", *J. Mat. Sci.*, **33** 3275-3284 (1998).
13. E. Brzowski, M.S. Castro, "Conduction mechanism of barium titanate ceramics", *Ceram. Int.*, **26** 265-269 (2000).
14. M. Drogenik, "Origin of the grain growth anomaly in donor-doped barium titanate", *J. Am. Ceram. Soc.*, **76** 123-128 (1993).
15. J. Daniels, R. Wernicke, "New aspects of an improved PTC model", *Philips Res. Repts.*, **31** 544-559 (1976).
16. S. Jida, T. Mike, "Electron paramagnetic resonance of Nb-doped BaTiO_3 ceramics with positive temperature coefficient of resistivity", *J. Appl. Phys.*, **80** 5234-5239 (1995).
17. H. Chan, M. Harmer, D. Smyth, "Compensation defects in highly donor-doped BaTiO_3 ", *J. Am. Ceram. Soc.*, **69** 507-510 (1986).
18. B.S. Chiou, S.T. Lin, J.G. Duh, "EPR evidence for compensating defects in BaTiO_3 grain boundary barrier layer capacitors", *Mat. Chem. Phys.*, **24** 239-245 (1990).
19. J.-P. Michenaud, C. Gillot, "About the interpretation of the PTC effect in Nb-doped BaTiO_3 ceramics", *Ferroelectrics*, **127** 41-46 (1992).
20. C.J. Peng, H.Y. Lu, "Compensation effect in semiconducting barium titanate", *J. Am. Ceram. Soc.*, **71** C-44-C-46 (1988).
21. H. Chazono, M. Fujimoto, "Sintering characteristics and formation mechanism of "core-shell" structure in $\text{BaTiO}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-Co}_3\text{O}_4$ ternary system", *Jpn. J. Appl. Phys.*, **34** 5354-5359 (1995).
22. S.B. Desu, "Interfacial effects in perovskites", en *Key Eng. Mat.*, *Trans. Tech. Pub.*, vol 66 y 67, 375 - 420 (1992).

Recibido: 31.05.01

Aceptado: 10.12.01