

ARTICULO DE REVISION

Materiales cerámicos ferroeléctricos y sus aplicaciones

J. F. FERNANDEZ, P. DURAN Y C. MOURE

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

**RESUMEN.** Materiales cerámicos ferroeléctricos y sus aplicaciones.

Desde su descubrimiento, la ferroelectricidad se ha constituido en uno de los fenómenos más apasionantes de la física del estado sólido. Los materiales cerámicos ferroeléctricos han alcanzado un interés especial en el desarrollo de nuevas tecnologías, por lo que han potenciado la creación de una industria con un mercado cada vez más creciente.

Los materiales pertenecientes a este grupo están caracterizados por poseer una polarización espontánea en un rango de temperaturas, siendo esta polarización reversible bajo la acción de un campo eléctrico.

El propósito de esta revisión es acercarse a las características propias de los materiales cerámicos que presentan propiedades ferroeléctricas. Para ello se establece la clasificación en función de las aplicaciones que poseen los diferentes materiales cerámicos ferroeléctricos, incluyendo los procesos cerámicos más característicos de obtención de los mismos. De esta forma se estudian materiales cerámicos ferroeléctricos que se utilizan como materiales: dieléctricos, piezoeléctricos, electrostrictivos, piroeléctricos, PTCR, electroópticos o fotoelectrolíticos.

**PALABRAS CLAVE.** Ferroeléctricos, aplicaciones materiales cerámicos.

1. INTRODUCCION

La fig. 1 ilustra la importancia que han tenido ciertos materiales y su desarrollo, a lo largo de la Historia de la Civilización (1). De esta forma, se pasa de la Edad de Piedra a una sociedad contemporánea donde los materiales cerámicos de alta tecnología juegan un papel importante en el presente, papel que se incrementará en el futuro.

Los materiales cerámicos de alta tecnología representan un tema de actualidad en la sociedad moderna, el cual se ha potenciado con el descubrimiento de los nuevos materiales superconductores de alta temperatura (2), debido a que encarnan una alternativa a materiales convencionales, a la vez que son muy importantes en el desarrollo de nuevas aplicaciones y nuevos sistemas de ingeniería. Desde el punto de vista económico pueden ayudar a la reestructuración del sistema industrial.

Según las previsiones, el futuro mundial para los materiales cerámicos avanzados parece ser muy favorable (tabla I) (3). Los materiales cerámicos para la electrónica acapararon virtualmente este sector de mercado, representando un volumen superior al 90 % del total. La proyección de

**ABSTRACT.** Ferroelectric ceramic materials and its applications.

Since its discovery, the ferroelectricity have become one of the most exciting phenomenon in the solid state physics. The ferroelectric ceramic materials have reached a special interest in the development of new technologies, and in the appearance of industries with a market which shows a continuous growth.

The materials of this group are characterized by a spontaneous polarization in a temperature range. This polarization is reversible under the application of an electric field.

The aim of this review is the approaching to the main characteristics of ferroelectric ceramic materials. For this objective, the establishment of a classification referred to their applications have been done. At the same time, the ceramic processing for obtaining the different ferroelectric ceramic materials is related.

The ceramic materials which can be used as dielectric, piezoelectric, electrostrictive, pyroelectric, PTCR, electrooptic or fotoelectrolyte are been reviewed.

**KEY WORDS.** Ferroelectrics, ceramics, applications.

mercado reduce la cuota destinada a dichos productos en favor de otros materiales y aplicaciones. Es de esperar que los nuevos materiales fruto de las actuales investigaciones diversifiquen el abanico de aplicaciones, favoreciendo el desarrollo de un nuevo estilo de vida basado en las nuevas

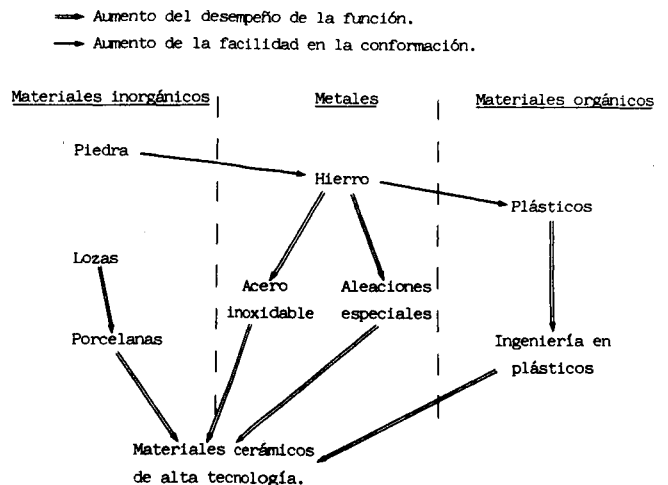


Fig. 1. Direcciones en el desarrollo de materiales (1).

Recibido el 2-11-92 y aceptado el 21-12-92.

tecnologías. En cualquier caso, se debe prestar particular atención a aquellos materiales que forman parte de aplicaciones que requieren funciones nuevas en las áreas eléctrica, magnética, óptica, química o biológica.

TABLA I  
PROYECCION DE MERCADO MUNDIAL PARA MATERIALES CERAMICOS AVANZADOS (3)

Industria	1985 (\$M)	1990 (\$M)	2000 (\$M)
Automóvil	53	634	5.700
Electrónica	1.708	3.734	11.360
Optica integrada		1	111
Sistemas de energía avanzados			360
Herramientas de corte	14	92	500
Otras: industrias aeroespaciales	80	225	690
Biocerámica		10	30
TOTALES	1.875	4.732	18.818

Se define así una característica importante de las industrias de materiales cerámicos de alta tecnología, esto es, la variedad.

De entre la amplia gama de materiales que presentan interés en el campo de la electrocerámica, se deben destacar aquéllos que pueden modificar sus propiedades en función de agentes externos. Desde el punto de vista de una terminología que describa de forma general los efectos, éstos son los materiales denominados ferróicos (4), y en particular los materiales ferroeléctricos.

Los materiales cerámicos ferroeléctricos presentan un amplio número de aplicaciones, por lo que son sumamente interesantes desde el punto científico e industrial. En el presente trabajo se establece una revisión de los materiales cerámicos ferroeléctricos y sus aplicaciones.

## 2. FERROELECTRICIDAD

Se puede definir la ferroelectricidad como la reversibilidad de los dipolos eléctricos espontáneos en un cristal, mediante la aplicación de un campo eléctrico. Este fenómeno

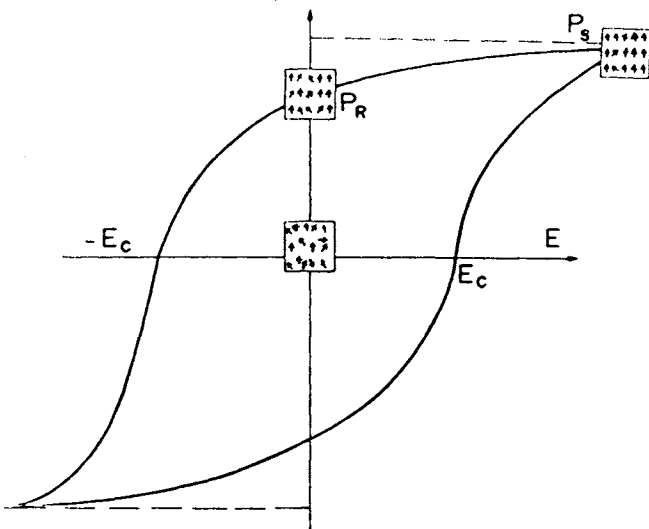


Fig. 2. Polarización eléctrica de un material piezoeléctrico.

es además cooperativo, es decir, la polarización espontánea de una celdilla unidad interacciona con las adyacentes orientándolas en el mismo sentido.

Si se representa la polarización (P) del material ferroeléctrico en función del campo eléctrico aplicado (E), se obtiene una curva que muestra un ciclo de histéresis (fig. 2), a partir del cual se pueden definir una polarización remanente  $P_r$  (polarización espontánea en ausencia del campo eléctrico aplicado), y un campo coercitivo  $E_c$  (campo eléctrico aplicado en la dirección opuesta, necesario para hacer cero la polarización espontánea del material).

Desde esta representación, se puede convertir, por medio de la aplicación de un campo eléctrico hasta saturación, un material cerámico ferroeléctrico en una especie de monocristal a efectos de estado electrocristalino.

La posibilidad de cambiar la dirección de polarización es lo que diferencia a los materiales ferroeléctricos de los materiales piroeléctricos. Una característica común en ambos es la variación de la polarización espontánea con la temperatura. En un material piroeléctrico la polarización espontánea se debe a la distribución asimétrica de los iones en la celdilla unidad, por lo que no es posible un cambio sin destrucción de la red cristalina.

Permitir que los dipolos cambien de dirección implica que el salto energético entre dos estados direccionados debe ser bastante pequeño. Esto significa que hay un estado no polar ligeramente menos estable. Por lo tanto, aumentando la temperatura cambiarán las estabilidades relativas de tal modo que el material cambiará su estructura a la forma no polar, esto es, a un estado paraeléctrico al alcanzar una determinada temperatura.

En general, por encima de la transición cristalina, la constante dieléctrica obedece la ley de Curie-Weiss:

$$K-1 = \frac{C}{T-T_c}$$

K es la constante dieléctrica, C la constante de Curie y  $T_c$  la temperatura de Curie. La temperatura de transformación es conocida como punto de Curie. En un ferroeléctrico cuya transición de fase sea de segundo orden (sin discontinuidad en las propiedades), las temperaturas pueden ser idénticas. En el caso de una transición de primer orden (cambio continuo en las propiedades), la temperatura de Curie puede ser menor que el punto de Curie. Sin embargo, existen excepciones a la ley de Curie-Weiss.

Una de las características más importantes que viene unida a la no-linealidad en la respuesta dieléctrica del material, es la alta constante dieléctrica que poseen algunos de estos materiales, presentando dicha constante un valor máximo para la temperatura de la transición de la fase ferroeléctrica a la fase no polar o paraeléctrica.

## 3. MATERIALES CERAMICOS FERROELECTRICOS Y SUS APLICACIONES

A partir del descubrimiento y estudio del  $BaTiO_3$  (5), se han desarrollado un considerable número de estudios sobre nuevos materiales cerámicos ferroeléctricos. En la mayoría de los casos existe una analogía estructural entre muchos de ellos, pues la red cristalina tipo perovskita típica del  $BaTiO_3$ , es común para un gran número de composiciones, que por sí solas o formando soluciones sólidas dan lugar a una extensa variedad de materiales cerámicos con características ferroeléctricas. Un gran número de descubrimientos ha fa-

cilitado el conocimiento de nuevos fenómenos o la profundización en los ya conocidos. Todos ellos han marcado un hito desde el punto de vista científico, tecnológico e industrial. Entre ellos se pueden destacar:

- El descubrimiento del coeficiente positivo de temperatura de la resistencia eléctrica (PTCR) en titanato de bario (6-7).
- El desarrollo de materiales cerámicos piezoeléctricos basados en titanato-circonato de plomo en solución sólida, PZT, (8), y titanatos de plomo modificados (9).
- El desarrollo de materiales cerámicos electroópticos (10-11).
- El desarrollo de materiales cerámicos relaxores basados en niobato de magnesio y plomo (12).

Debido tanto a la evolución histórica como a la diversidad de fenómenos encontrados en la familia de los materiales cerámicos ferroeléctricos, el número de aplicaciones de los mismos es considerable, despertando un gran interés tecnológico.

Un material cerámico ferroeléctrico se utiliza o puede ser utilizado como:

- a) Dieléctrico: Alta constante dieléctrica y su variación con la temperatura y el campo eléctrico. [Condensadores].
- b) Piezoeléctrico: La variación de polarización o carga eléctrica con una tensión mecánica produce un campo eléctrico (efecto directo). La aplicación de un campo eléctrico produce una deformación mecánica (efecto inverso). [Transductores electromecánicos].
- c) Electrostrictivo: La deformación mecánica que provoca un campo eléctrico posee una forma cuadrática, no presentando dependencia con la polaridad del mismo. [Actuadores electromecánicos].
- d) Piroeléctrico: Variación de la polarización eléctrica espontánea con la temperatura. [Detector de radiación infrarroja].
- e) PTCR: Coeficiente positivo de resistividad en función de la temperatura para un cierto intervalo de ésta. [Termistor].
- f) Electroóptico: Variación del índice de refracción con el campo eléctrico y la radiación luminosa. [Memorias ópticas y puertas luminosas].
- g) Foteoelectrolito: La creación por la luz de pares electrón-hueco de energía suficiente para disociar la molécula de agua. [Producción de H<sub>2</sub>].

Las propiedades dieléctricas, piezoeléctricas, electrostrictivas, piroeléctricas y PTCR se encuentran en plena explotación, mientras que las restantes están en vías de desarrollo. La forma más habitual en la que se presentan estos materiales es la de materiales cerámicos, debido a su bajo coste y a la posibilidad de obtener variedad de formas, abordadas por medio de procesos de fabricación asequibles. Sin embargo, determinadas aplicaciones hacen necesario el uso de lámina delgada y más recientemente de composites y polímeros que realcen algunas de las propiedades. La forma monocristalina presenta los inconvenientes de ser muy cara y de una gran limitación en tamaño, forma y número de piezas.

A continuación se describen más detalladamente las aplicaciones de estas propiedades, así como los materiales más en uso que dan lugar a las mismas y sus procedimientos de obtención.

#### 4. CONDENSADORES CERAMICOS

Históricamente los condensadores cerámicos han evolucionado desde la estructura de discos de la 2.<sup>a</sup> Guerra Mundial hasta las modernas configuraciones multicapa constituidas por láminas de dieléctricos, con espesores de un rango de 12-25  $\mu\text{m}$ , electrodeadas y apiladas con una confi-

guración serie-paralelo. Siguiendo la pauta marcada en los circuitos integrados, la evolución se ha dirigido hacia la satisfacción de requerimientos de voltajes cada vez más elevados. Este hecho hace necesaria una mayor calidad de los materiales y una mejora de los procesos, así como una diversificación de las aplicaciones a las que se someten los condensadores cerámicos.

La forma en que estos materiales son utilizados es muy variada, atendiendo a las aplicaciones específicas. Las principales se pueden agrupar en: a) Película capacitativa, b) Condensadores discretos, c) Condensadores multicapa, y d) Condensadores de barrera de capa.

##### 4.1. Película capacitativa

Las obleas o discos de condensadores cerámicos discretos son dieléctricos de menos de 100  $\mu\text{m}$  de espesor hasta 1  $\mu\text{m}$ . En condensadores de película gruesa, tanto los electrodos como el material dieléctrico poseen espesores comparables a los requeridos en materiales discretos.

Las películas delgadas de titanatos cerámicos se preparan por evaporación o «sputtering» reactivo, utilizando precursores de tipo óxidos o metálicos. No se encuentran aplicaciones a escala comercial, limitándose su utilización a aplicaciones militares o en circuitos híbridos como chips de aplicación activa.

Los diseñadores de circuitos híbridos de película gruesa pueden utilizar métodos de fabricación menos costosos, con el fin de obtener condensadores integrados dentro de un sistema. Sin embargo, existe una limitación dada por el rango de capacidades y las características de trabajo. Los principales problemas atañen a la falta de cohesión o a la interacción entre el sustrato, el electrodo, el material dieléctrico y el contraelectrodo.

##### 4.2. Condensadores discretos

Mediante métodos clásicos en industrias altamente automatizadas, se obtienen discos, placas rectangulares y tubos (fig. 3) (14). Las materias primas seleccionadas, se mezclan y se moldean a la forma deseada. Durante la conformación se añaden diversos tipos de aglutinantes y plastificantes, con el fin de dotar de suficiente resistencia mecánica al material en verde. Una eliminación cuidadosa de los materiales volátiles y un proceso posterior de sinterización conducen a materiales cerámicos densos. El proceso se completa con un electrodeado final junto con un empaquetamiento con recubrimientos protectores.

Las propiedades dieléctricas finales dependen en gran medida de la estructura del material (estequiometría, mezcla

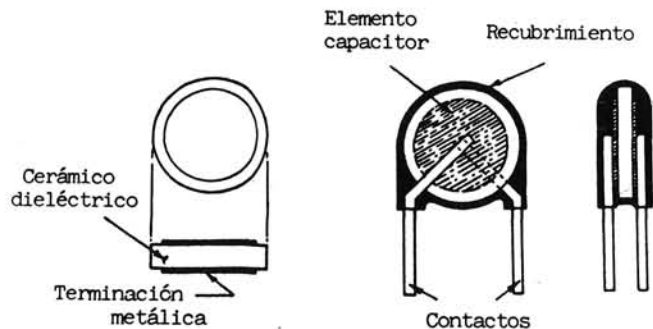


Fig. 3. Condensadores cerámicos con forma de disco (14).

TABLA II  
CARACTERISTICAS DE LAS COMPOSICIONES MLC (16)

Designación	Categoría	Rango Temperatura °C	Cambio Temperatura-capacidad	Constante dieléctrica superior a	Tg δ	Max. velocidad envejecimiento % década	BaTiO <sub>3</sub> %	Otros	Tamaño grano μm
NPO	Compensador temperatura	-55 a +125	±30 ppm	75	0.002	Nulo	10-50	TiO <sub>2</sub> , ZrO <sub>2</sub> , CaTiO <sub>3</sub> tierras raras, óxidos	1
X7R/BX	K intermedia	-55 a +125	±15 %	3.000	≤0.025	1.5	86-97	CaZrO <sub>3</sub> , SrTiO <sub>3</sub> , BaCO <sub>3</sub> , Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1
Z5U			±22-56 %	8.000					
Z5V	K alta	+10 a +85	±22-82 %	18.000	≤0.03	5	72-90	CaTiO <sub>3</sub> , MgZrO <sub>3</sub> , SrTiO <sub>3</sub> , BaZrO <sub>3</sub> , CaSnO <sub>3</sub> , Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , Sb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	3-20

de fases...) y de la naturaleza de las materias primas (impurezas, restos de carbonatos...). Una tendencia importante en la tecnología cerámica actual es el empleo de métodos especiales de preparación de polvos basados en síntesis química, los cuales producen polvos finos, sin aglomerados, con distribuciones muy homogéneas de tamaño de grano (15). Tales polvos se prestan a la sinterización a menores temperaturas que las requeridas normalmente para la densificación de materiales elaborados por reacción en estado sólido, produciéndose materiales cerámicos con una estructura de granos muy uniforme.

4.3. Condensadores multicapa

El aumento de la utilización de circuitos integrados basados en silicio, requiere condensadores de alta capacidad con dimensiones cada vez más pequeñas y que soporten voltajes elevados. Dado que en un condensador plano la capacidad es proporcional al área e inversamente proporcional al espesor, se pueden disponer de condensadores de alta capacidad en base a materiales de alta constante dieléctrica y pequeño espesor. Sin embargo, el límite está determinado por el campo de rotura dieléctrica. Con el fin de solventar

estos problemas se construyen estructuras multicapa (16), en las que se conectan n capas en paralelo, resultando una capacidad n veces la de cada una de ellas (fig. 4).

Existen tres principales categorías de condensadores cerámicos multicapa (17), dependiendo del valor de la constante dieléctrica, y de la estabilidad de ésta frente a la temperatura (fig. 5). Las características y composiciones más frecuentes se detallan en la tabla II.

Los procesos de fabricación de condensadores cerámicos multicapa requieren un alto grado de sofisticación que asegure alta tolerancia y bajos costes de producción. Las materias primas, en general BaTiO<sub>3</sub>, deben poseer unas características muy controladas.

Los dos procesos más generales de fabricación de condensadores cerámicos multicapa se esquematizan en la fig. 6.

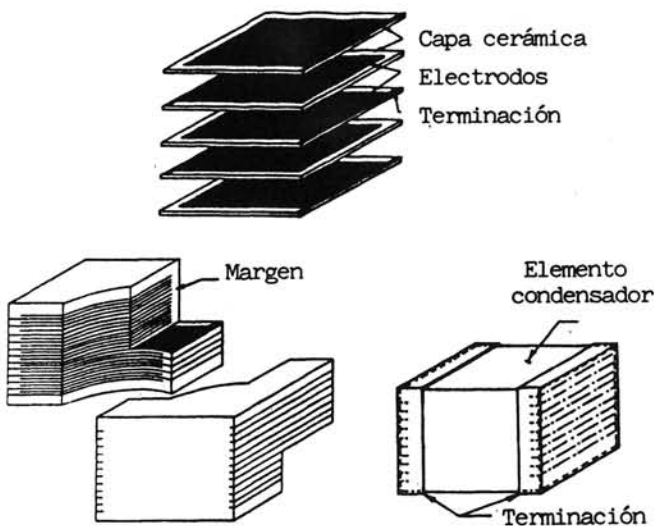


Fig. 4. Estructura de un condensador cerámico multicapa (14).

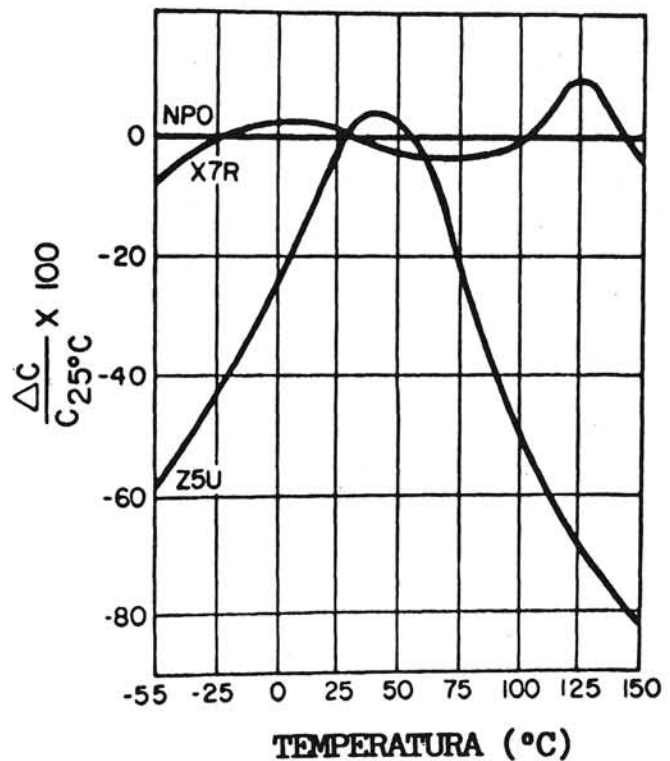


Fig. 5. Coeficiente de temperatura de la capacidad frente a la temperatura para condensadores NPO, X7R y Z5U (16).

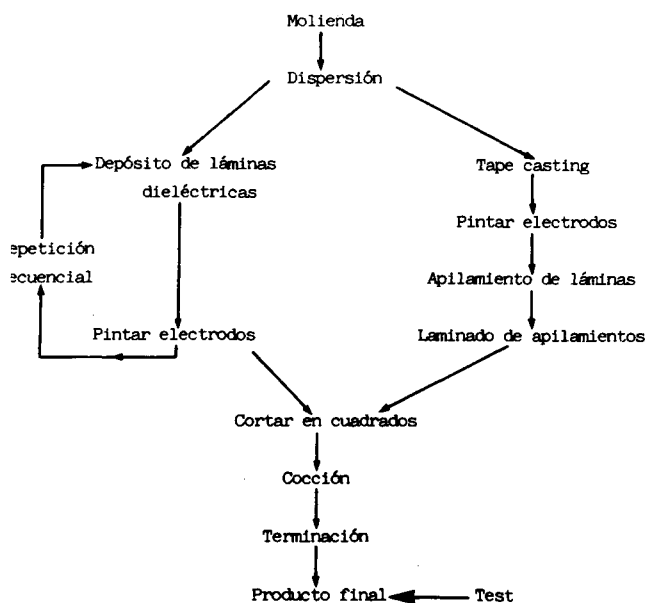


Fig. 6. Diagrama de flujo de un proceso de obtención de materiales cerámicos multicapa, MLC.

Algunos de los problemas que presentan estas aplicaciones están íntimamente relacionados con la naturaleza de los materiales, tales como: crecimiento exagerado de grano, envejecimiento, aparición de fenómenos piezoelectrónicos, rotura dieléctrica, aumento de la conductividad electrónica..., mientras que otros se deben a la propia configuración del material cerámico en elementos multicapa: electrodos discontinuos, porosidad en el dieléctrico, laminación, desalineación de los electrodos, interacciones en los electrodos terminales, rotura bajo choque térmico, densificación incompleta, problemas de soldabilidad, rotura por encapsulamiento, rotura por contracción durante la sinterización... Sin embargo, a través del conocimiento de los diversos factores, así como de sofisticadas soluciones, se consiguen inhibir dichos problemas.

La evolución de los condensadores cerámicos multicapa ha tenido lugar en dos direcciones, respondiendo a la necesidad de reducir el tamaño y el coste de los mismos. El titanato de bario necesita electrodos de sinterización a alta temperatura, basados en combinaciones de platino, paladio y plata. Una de las vías de abaratamiento consiste en la utilización de metales no nobles como electrodos. La sinterización debe llevarse a cabo en atmósfera reductora, condición bajo la que el titanato de bario se reduce alcanzándose un estado de semiconducción. Este efecto puede inhibirse mediante la utilización de manganeso a nivel de dopado (18). Otra vía, consiste en la utilización de relaxores basados en perovskitas de plomo que sinterizan a temperaturas de 900° C con electrodos de plata pura (19-20).

Los materiales cerámicos tipo relaxor están basados en perovskitas del tipo  $Pb(B_1, B_2)O_3$  donde  $B_1$  es un catión de baja valencia:  $Mg^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Ni^{2+}$  y  $Sc^{3+}$ ;  $B_2$  es un catión de alta valencia:  $Ti^{4+}$ ,  $Nb^{5+}$ ,  $Ta^{5+}$  y  $W^{5+}$ . El primero y más estudiado relaxor basado en plomo es el  $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ , conocido como PMN. Junto a éste se emplean otros materiales cerámicos:  $Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ , PZN;  $Pb(Ni_{1/2}Nb_{2/3})O_3$ , PNN;  $Pb(Fe_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ , PFN;  $Pb(Fe_{1/3}W_{2/3})O_3$ , PFW;  $Pb(Ni_{1/3}W_{2/3})O_3$ , PNW;  $Pb(Mg_{1/3}W_{2/3})O_3$ , PMW; y composiciones en sistemas ternarios como PZNFw (21).

Estudios de las propiedades dieléctricas de estos compuestos muestran un máximo ensanchado de la constante dieléctrica que representa la existencia de una transición de fase difusa. Su origen se atribuye a fluctuaciones composicionales o microinhomogeneidades (desorden) de los cationes en las posiciones B de la red cristalina. El grado de ordenamiento de los cationes puede modificarse mediante tratamientos térmicos, pero en la mayoría de los materiales se varía sólo composicionalmente mediante compuestos perovskíticos que exhiben conducta dieléctrica normal.

El fuerte desarrollo de estos materiales cerámicos en cuanto a su utilización como condensadores multicapa, es debido a su elevada constante dieléctrica y a las bajas temperaturas de sinterización, que les permite ser utilizados con electrodos de Ag-Pd de bajo coste.

Algunas de las desventajas de la utilización de relaxores basados en plomo, como condensadores multicapa incluyen:

1. Fuerte dependencia de las propiedades con la frecuencia.
2. Altas pérdidas dieléctricas, en especial por debajo de la temperatura de Curie.
3. PbO es el mayor constituyente (volatilidad, toxicidad).
4. Mecánicamente débiles.
5. Dificultad en la reproducibilidad del proceso de obtención.

La mayor desventaja, sin embargo, es la última. Algunos relaxores perovskíticos como PMN, son extremadamente difíciles de reproducir sin la presencia de fases estables tipo pirocloro. Es bien conocido que si la preparación de los materiales cerámicos relaxores con estructura de perovskita más empleados, se realiza por procesamiento convencional a partir de óxidos mezclados, se produce la formación de una fase tipo pirocloro basada en plomo. Las fases tipo pirocloro degradan severamente las propiedades dieléctricas del material cerámico. La formación de dicha fase depende tanto de condicionamientos termodinámicos como de la cinética de la reacción de los sistemas de perovskitas tipo relaxor.

Cinéticamente, procesos cerámicos que mejoran la reactividad de las materias primas, tales como mejor molienda-mezclado-dispersabilidad y control de los procesos en los que la volatilidad del PbO es elevada, intensifican la formación de la fase perovskita. Para la obtención de relaxores estequiométricos tipo perovskita tales como  $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$  o  $Pb(Ni_{1/2}Nb_{2/3})O_3$  se utilizan métodos de obtención de compuestos intermedios mediante la prereacción entre plomo y los óxidos refractarios que aportan cationes a las posiciones B de la red (22).

Termodinámicamente, materiales que presentan electro-negatividades y factores de tolerancia de la red perovskita bajos tienden a formar compuestos enlazados covalentemente con estructuras pirocloro (23). Tal es el caso de  $Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ . Aumentando el factor de tolerancia y la diferencia de electronegatividad de tales compuestos por adición de  $SrTiO_3$  o  $BaTiO_3$ , se logra una estabilización de la fase perovskita y de las propiedades dieléctricas (24).

Sin embargo, y a pesar de las posibilidades que se apuntan con la utilización de los relaxores, la mayoría de las estructuras MLC (multilayer capacitors) se realizan en base a titanato de bario (25).

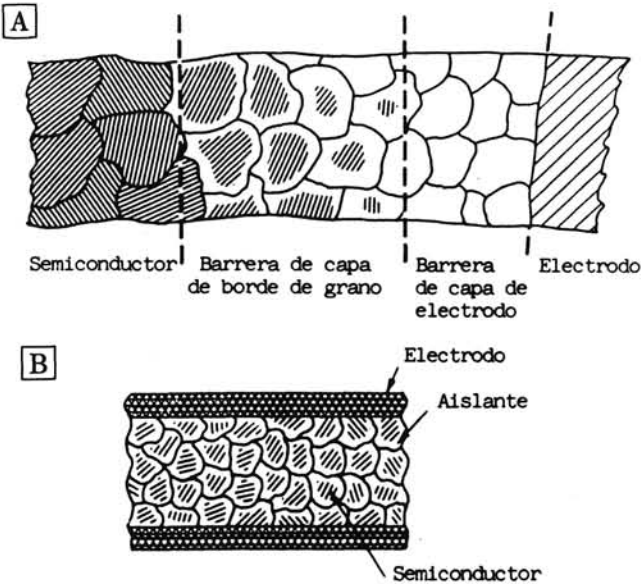


Fig. 7. Estructuras de (A) condensador de barrera de capa, BL, y (B) condensador de barrera de capa en borde de grano, GBBL.

4.4. Condensadores de barrera de capa

Existen dos configuraciones básicas en las que se conjugan las propiedades semiconductoras y aislantes de los materiales cerámicos ferroeléctricos (fig. 7), con el fin de conseguir condensadores de alta constante dieléctrica, los cuales pueden ser utilizados a muy alta frecuencia como condensadores «by-pass» en los cables coaxiales submarinos.

Un condensador de barrera de capa (BL, barrier layer) (26) se describe como una estructura en la que una capa reducida semiconductor de titanato de bario está en contacto con una capa oxidada aislante del material cerámico. La última está recubierta de un contraelectrodo. La tendencia actual es la utilización de condensadores con estructura de capa de borde de grano (GBBL, grain boundary barrier layer), en los cuales el material aislante se sitúa rodeando los núcleos de los granos semiconductores (27).

El concepto de combinar geometrías multicapa con microestructura GBBL es altamente atractivo, pero presenta dos inconvenientes que hacen dificultosa su realización y comercialización: por un lado, son necesarios grandes tamaños de grano para maximizar la capacidad, lo cual se traduce en malas propiedades mecánicas; mientras que por otro lado, debido a la naturaleza de los condensadores GBBL, se hace muy compleja la interacción entre el dieléctrico y los electrodos.

5. MATERIALES CERAMICOS PIEZOELECTRICOS

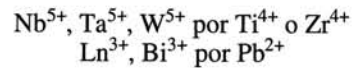
La familia de los circonatos-titanatos de plomo (PZT), forman la base de la mayoría de los transductores electromecánicos de tipo piezoeléctrico, debido a los elevados parámetros piezoeléctricos que alcanzan en las proximidades de la frontera morfotrópica (MPB, morphotropic phase boundary) (28), así como a la posibilidad de modificar aquellos en función de diferentes dopantes.

Los materiales cerámicos piezoeléctricos con un alto grado de reproducibilidad sólo pueden alcanzarse mediante la utilización de nuevos métodos en el procesamiento de polvos cerámicos para su aplicación en una producción industrial (29). Es bien conocido que el procesamiento comienza con una estricta selección de materias primas. Los métodos seguidos abarcan desde la clásica mezcla mecánica de óxidos, hasta modernas técnicas de obtención de precursores vía química (30, 31).

Los parámetros piezoeléctricos más importantes son (32): los factores de acoplo planar,  $K_p$  y transversal  $k_{31}$ , en espesor  $k_t$  y longitudinal  $k_{33}$ ; módulos piezoeléctricos de carga eléctrica  $d_{ij}$ , y de tensión  $g_{ij}$ ; la constante de frecuencia  $N_i$  y la figura de mérito  $Q_m$ . Además es necesario tener en cuenta las propiedades dieléctricas y mecánicas, así como la resistencia a agentes externos.

Las modificaciones de las propiedades se lleva acabo mediante la adición de dopantes. Estos pueden dividirse en dos grandes grupos (28):

a) Ablandadores: dopantes que actúan como donadores eléctricos que causan un decrecimiento en el campo coercitivo, en el efecto de envejecimiento y en los factores de calidad electromecánicos. Aumentan la constante dieléctrica y los factores piezoeléctricos de acoplamiento. Esto es debido a la creación de vacantes en los lugares A (ión de mayor tamaño) de la red perovskita ( $ABO_3$ ) por sustitución de iones con valencia superior al ión que sustituyen, como son:



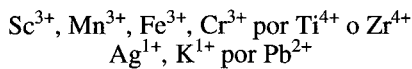
b) Endurecedores: dopantes que actúan como aceptores eléctricos que causan un incremento en el campo coercitivo, la polarización remanente y los factores de calidad electromecánicos. Se produce una disminución en la constante

TABLA III

APLICACIONES DE LOS MATERIALES CERAMICOS PIEZOELECTRICOS (33)

Tipo de conversión	Aplicación	Modo de trabajo	Materiales
<b>Efecto directo</b> Transducción mecano-eléctrica	Acelerómetros	No resonante	PZT,
	Detonadores	No resonante	Pb(NbO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
	Encendedores	No resonante	PZT, BaTiO <sub>3</sub>
	Hidrófonos	No resonante	PZT
	Micrófonos	Res./No res.	PZT
	Fonocaptadores	No resonante	PZT
	Medidores de tensión y frecuencia cardíaca	No resonante	PZT
<b>Efecto inverso</b> transducción electromecánica	Válvulas electromecánicas	No res/Res.	PZT
	Cascos acústicos	No res/Res.	PZT
	Bombas cardíacas	No res/Res.	PZT
	Zumbadores y altavoces	No res/Res.	PZT
	Generadores de sonar	No res/Res.	PZT, BaTiO <sub>3</sub>
	Limpiadores ultrasónicos	Resonante	PZT
	<b>Efecto mixto</b> Transducción electro-mecano-eléctrica	Sensores de flujo ultrasónico	Res./No res.
Filtros de ondas		No res/Res.	PZT
Líneas de retardo en TV		Resonante	PZT
Transformadores		Resonante	PZT
Sistemas ecográficos		Resonante	PZT

dieléctrica y en las pérdidas dieléctricas, junto con un moderado crecimiento de la resistividad. Los endurecedores actúan creando vacantes en los lugares del oxígeno al tratarse de iones de valencia inferior al ión que sustituyen, como por ejemplo:



Los principales problemas encontrados en el procesamiento cerámico de los materiales tipo PZT son debidos a la elevada volatilidad del plomo, a las temperaturas necesarias para su sinterización, y la consiguiente pérdida de estequiometría. La utilización de tampones atmosféricos o la adición de exceso de plomo al material de partida, junto a la sinterización en crisoles cerrados y convenientemente sellados, son algunas de las soluciones adoptadas (30).

De acuerdo con las características señaladas anteriormente, los materiales cerámicos piezoeléctricos pueden ser utilizados en multitud de aplicaciones, las cuales abarcan los campos de Sanidad, Defensa, Navegación, Industria Electrónica, Sonido o Ignición. Algunas de las principales aplicaciones se detallan en la tabla III (33).

En el terreno de las aplicaciones se debe prestar particular atención a los composites piezoeléctricos, ya que dependiendo de la configuración que éstos adopten se pueden modificar fuertemente las propiedades del material (34).

## 6. MATERIALES CERAMICOS ELECTROESTRICTIVOS

El fenómeno de la electrostricción se diferencia de la piezoelectricidad en que en ésta la deformación mecánica es una función impar respecto del campo eléctrico aplicado, mientras que la deformación mecánica en un material electrostrictivo es una función uniforme (cuadrática) del campo (35). Ciertos relaxores ferroeléctricos poseen ventajas sobre los transductores piezoeléctricos (36, 37), tales como: deformaciones mecánicas grandes, excelente reproducibilidad posicional, no se requieren tratamientos de polarización y poseen coeficientes de expansión térmica muy bajos.

La obtención de actuadores cerámicos estables y de grandes prestaciones, se mejora con la utilización de métodos químicos de obtención de partículas muy pequeñas y homogéneas.

Las aplicaciones de estos materiales como actuadores piezoeléctricos y electrostrictivos se maximizan para soluciones sólidas entre compuestos de diferente estructura que poseen fronteras morfotrópicas, tal es el caso de  $0.91\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-0.09\text{PbTiO}_3$  (38). Monocristales de esta composición presentan constantes dieléctricas y piezoeléctricas elevadas, con coeficientes de acoplo electromecánico tan altos como el 92 % (39).

Los actuadores piezoeléctricos y electrostrictivos se encuentran divididos en dos categorías, de acuerdo a la deformación utilizada (40). En la primera, un desplazamiento rígido se induce unidireccionalmente por la aplicación de un campo eléctrico (para campos eléctricos bias el control se produce en forma de servo, mientras que para pulsos eléctricos el mecanismo es on/off). En el segundo caso, una deformación resonante se excita por un campo eléctrico alterno (motores ultrasónicos). Más de 20 aplicaciones prácticas se encuentran bajo estudio, de las cuales algunas se resumen en la tabla IV.

TABLA IV

APLICACIONES DE MATERIALES CERAMICOS ELECTROESTRICTIVOS (40)

Deformación	Control guía	Aplicación	Dispositivo
Rígida	Servo	Optica	Dilatómetro interferométrico de alta sensibilidad
Rígida	Servo	Optica	Rejillas ópticas y espejos deformables
Rígida	Servo	Mecánica	Mecanismos de guía ultraprecisa
Rígida	Servo	Mecánica	Compensación de error en corte
Rígida	Servo	Mecánica	Servoválvula de presión de aceite
Rígida	Servo	Mecánica	Cabeza VTR
Rígida	On/Off	Optica	Cambio de dirección de sensor de imagen CCD
Rígida	On/Off	Optica	Ajuste de microángulos
Rígida	On/Off	Mecánica	Cabeza impresora por matriz
Rígida	On/Off	Mecánica	Ink Jet en impresoras de alta velocidad
Resonante	a.c.	Transferencia energía	Ventiladores, bombas, cuchillas y humidificadores ultrasónicos
Resonante	a.c.	Optico/mecánica	Motor ultrasónico de ajuste óptico
Resonante	a.c.	Optico/mecánica	Motor ultrasónico lineal de baja potencia

## 7. MATERIALES CERAMICOS PIRELECTRICOS

Los materiales cerámicos piroeléctricos tienen como característica fundamental la de experimentar una variación de la polarización espontánea con la temperatura (41). Esta propiedad ha dado lugar a un desarrollo muy importante de detectores de radiación infrarroja conocidos como detectores piroeléctricos. En un detector piroeléctrico, la radiación induce un cambio en la temperatura del detector resultando un cambio de la polarización equivalente al flujo de carga superficial.

El detector piroeléctrico, es fundamentalmente, un dispositivo formado por un elemento sensible a la radiación (material piroeléctrico), junto a un circuito electrónico que amplifique la señal para poder realizar su medida y tratamiento. Los parámetros que definen un detector piroeléctrico de radiación son: la respuesta en corriente y voltaje, R; la potencia de ruido equivalente, NEP; y la detectividad, D\*.

Las ventajas que presentan los detectores térmicos piroeléctricos frente a los detectores fotónicos se deben a que los primeros son sensibles a la energía total de la radiación, no

necesitan ser refrigerados y responden a la velocidad de cambio de la temperatura y no al cambio de ésta, lo cual les permite una mayor velocidad de respuesta (42).

La familia de materiales cerámicos ferroeléctricos tipo PZT es ampliamente utilizada, debido a su resistencia a la degradación y bajo coste de fabricación. La línea actual corresponde al desarrollo de composites (mezcla de materiales cerámicos ferroeléctricos con polímeros), materiales encaminados a poseer las mismas o mejores prestaciones que los monocristales, pero con un coste sensiblemente inferior.

Algunas de las principales aplicaciones del detector piroeléctrico se resumen en la tabla V.

TABLA V

APLICACIONES DEL EFECTO PIROELECTRICO

	Detección infrarroja	Formadores de imagen
Meteorología	Temperatura atmosférica Detección de polución	Previsión
Industrial	Análisis de máquinas Analizador de gases Procesado de vidrios Análisis de plasma	Inspección procesos Conservación de energía Test electrónicos Robótica
Seguridad	Detector incendios Detector intrusos	Lucha contra incendios
Optica	Interferómetro Detector optotérmico Control potencia láser	Alineación de láser Perfiles de haz de láser Artificios ópticos
Defensa	Sensor de horizonte Sensor de posición Radiómetro	Imágenes nocturnas Guías térmicas Satélites
Biomedicina	Medidores flujo sanguíneo Dosímetros	Diagnóstico

8. TERMISTORES (PTCR)

Las siglas PTCR se refieren al coeficiente positivo de resistividad con la temperatura (Positive Temperature Coefficient of Electrical Resistivity), relacionado con la transición ferroeléctrica-paraeléctrica en titanato de bario semiconductor y en las soluciones sólidas que forma con el titanato de estroncio y titanato de plomo (fig. 8) (43). Las propiedades semiconductoras se obtienen por dopado del titanato de bario con cantidades adecuadas de donadores eléctricos (ejemplos:  $La^{3+}$  en lugares de  $Ba^{2+}$  o  $Sb^{5+}$ ,  $Nb^{5+}$  en sustitución de  $Ti^{4+}$ ). De esta forma se generan electrones libres en la banda de conducción 3d del titanio:  $(Ba_{1-x}^{2+}La_x^{3+})(Ti_{1-x}^{4+}Ti_x^{3+})O_3$ , siendo las concentraciones típicas entre 0.1 y 0.5 moles %.

El efecto PTCR no se manifiesta en monocristales de  $BaTiO_3$  dopados con tierras raras (44). El fenómeno PTCR ha sido postulado en base a granos cristalinos dopados con iones donadores, los cuales presentan en el borde de grano una capa de mayor resistividad. Heywang (45) atribuye la aparición de dicha capa a la segregación de impurezas en los límites intergranulares, mientras que Daniels y Wernicke (46) suponen que en dichos límites se forma una fina capa por difusión con una concentración de vacantes de bario muy superior a la del interior de grano.

El procesamiento de los materiales cerámicos PTCR ha sido ampliamente discutido. Ueoka y Yodogawa (47) señalan algunos pasos como clave principal en la manufactura de elementos de alta calidad:

1. Materias primas de alta pureza.
2. Control de las cantidades de aditivos efectivos.
3. Mantener la pureza a través del proceso.
4. Control físico y químico de las propiedades del polvo cerámico.
5. Control exacto del proceso de cocción.

La exigencia de un exhaustivo control de los dopantes e impurezas, se debe a la gran influencia que éstos ejercen sobre las propiedades del efecto PTCR, aún en concentraciones muy pequeñas como se resume en la tabla VI.

La utilización de materiales cerámicos PTCR comienza a finales de los años cincuenta con aplicaciones en calentadores dinámicos. Una representación del árbol de aplicaciones PTCR se puede observar en la fig 9 (16).

Los parámetros de utilización que se deben ajustar para alcanzar un sistema óptimo son:

- Magnitud del efecto PTCR (incremento de la resistencia).
- Resistividad de base (resistencia en estado de semiconducción).
- Temperatura de corte (temperatura de Curie).

Actualmente se comercializan termistores PTCR con temperaturas de corte entre 0 y 140° C, con resistencias de base de 5 a 5.000 ohmios. La relación entre la resistancia de base y la resistancia máxima puede variar desde 1:100 hasta 1:100.000.

9. MATERIALES CERAMICOS ELECTROOPTICOS

Los materiales ferroeléctricos en su forma monocristalina son conocidos por poseer alta transparencia óptica. Sus propiedades electroópticas son de particular interés cuando se utilizan en conjunción con luz polarizada. Por otra parte, los monocristales presentan serias desventajas: susceptibilidad a la humedad, falta de uniformidad óptica en grandes áreas, alto coste y dificultad de producción. Los materiales cerámicos ferroeléctricos son fáciles de fabricar, con varie-

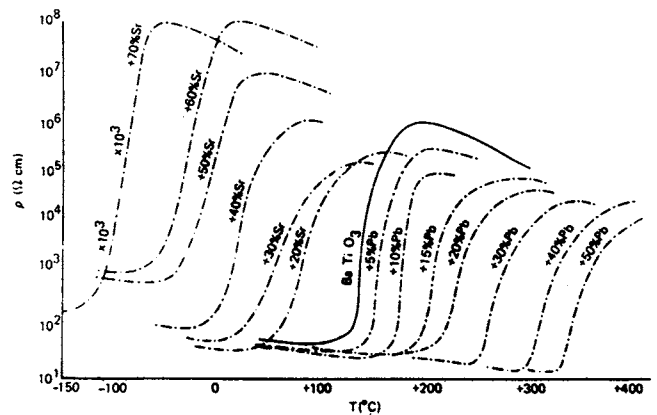


Fig. 8. Curvas de Resistencia-Temperatura para termistores PTCR tipo  $BaTiO_3$  modificados isovalentemente con estroncio (disminución de la temperatura de corte) o plomo (aumento de la temperatura de corte) (43).



TABLA VI  
CONSIDERACIONES QUIMICAS EN LA MANUFACTURA DE PTCR (43)

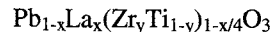
Tipo aditivo	Función del aditivo	Nivel de sustitución típico	Elementos usados	Impacto en las propiedades PTCR
Isovalente	Sustitución en solución sólida por Ba o Ti	0-0.20	Sr, Pb, Ca, Sn	Ajuste temperatura de Curie
Valencia diferente	Semiconducción o control resistividad	0-0.008	Y, La Sb, Ce, Nb	Ajuste resistividad, refinamiento del tamaño de grano
Borde	Control barrier layer	0-0.002	Mn, Fe, V, Cu	Sensibilidad de voltaje, alta magnitud PTCR
Sinterización	Control sinterización en fase líquida	0.005-0.02	Si, Ti, Ge	Disminuir temperatura cocción aumentar calidad efecto PTCR
Venenos	Impurezas que degradan la calidad PTCR	0.0002-0.005	Na, K, Al, P, Mg metales de transición	Perjudica la calidad PTCR si no se controlan

dad de formas y tamaños, junto con un buen control dimensional, pero su transparencia óptica es tan baja que no son utilizables en aplicaciones ópticas. El desarrollo de métodos especiales de procesamiento conduce a materiales cerámicos transparentes, mediante la obtención de polvos de síntesis altamente reactivos (48) o por prensado en caliente (49).

Existen más de 200 sistemas de soluciones sólidas y compuestos con coordinación octaédrica de los iones de oxígeno que producen más de 700 composiciones cerámicas ferroeléctricas transparentes (50). Los materiales cerámi-

cos ferroeléctricos transparentes se diferencian de los clásicos materiales cerámicos ferroeléctricos opacos, por una pequeña concentración de poros submicrónicos y la ausencia de fase amorfa en los bordes de grano (51).

Uno de los sistemas de soluciones sólidas más estudiados por su transparencia y por sus propiedades ópticas es el sistema de soluciones sólidas que forman la base del material PLZT (circonato de plomo-titanato de plomo) modificado por la solución del óxido de lantano en cantidades substanciales). La fórmula general para las composiciones en este sistema es:



donde los iones lantano reemplazan a los iones plomo en las posiciones A de la red perovskita.

La neutralidad eléctrica se mantiene mediante la creación de vacantes en la red cristalina, tanto en lugares A como B (52), por lo que se espera un exceso de iones  $Pb^{2+}$  los cuales son expulsados de la red durante el proceso de densificación a altas temperaturas (como vapor de  $PbO$ ). Este exceso contribuye a la total densificación por medio de una fase líquida en los bordes de grano y con la inhibición del crecimiento de grano en los estadios iniciales de sinterización. Este efecto consigue eliminar la porosidad residual antes de que sea atrapada entre los granos.

La transparencia óptica de los materiales cerámicos PLZT depende fuertemente de la concentración del óxido de lantano en el material. La concentración de La que produce elevada transparencia óptica depende de la relación Zr/Ti. Para relaciones 65/35, se obtiene transparencia en el rango de 8-16 átomos % de La. Discos delgados y pulidos de esta formulación presentan una transmitancia del 67 % de la luz incidente (35). La aplicación de recubrimientos antirreflecentes de banda ancha incrementan la transmitancia hasta cerca del 98 %.

Se han encontrado distintos efectos electroópticos operativos en los materiales cerámicos PLZT. Los más comunes atañen a la birrefringencia o a la dispersión de la luz. De entre las aplicaciones basadas en el fenómeno de birrefringencia se encuentran los obturadores y moduladores luminosos, filtros de color, gafas protectoras y pantallas. Las ventajas de estos sistemas sobre las tecnologías competidoras como obturadores mecánicos, vidrios fotocromáticos y puertas luminosas de cristal líquido residen en: 1. Tiempos

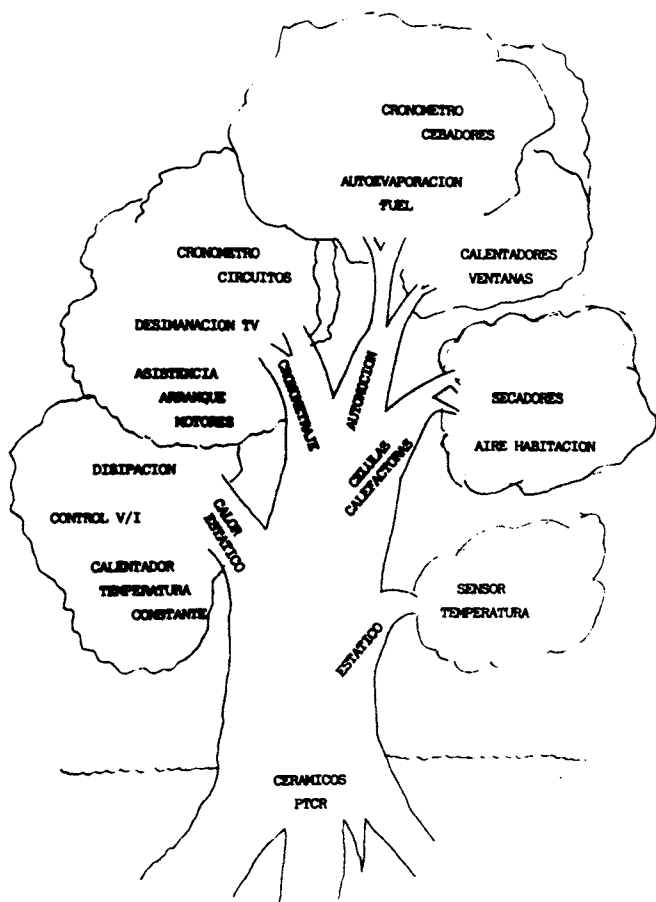


Fig. 9. Arbol de aplicaciones de los materiales cerámicos PTCR.

de respuesta inferiores,  $< \mu\text{s}$ ; 2. Menor vibración y peso; 3. Amplio rango de operación en temperaturas. Las principales desventajas radican en el bajo nivel de transmisión alcanzado en estado «on», junto con la necesidad de altos voltajes de operación. Una de las primeras aplicaciones conocidas fue realizada en 1975 en Sandia National Laboratories (35), consistiendo en gafas protectoras de destellos utilizadas por pilotos de la fuerza aérea americana. Esta tecnología aunque transferida al campo de la seguridad industrial, no ocupa un sector de mercado tan prometedor como las pantallas y displays, las cuales al ser moduladoras de luz y no emisoras, eliminan la radiación sobre el usuario.

Dentro de las aplicaciones basadas en la dispersión de la luz se encuentran todos los sistemas de almacenaje de información en memoria óptica, bien mediante registro holográfico o bien como formadores de imagen de muy alta definición.

## 10. FOTOELECTROLISIS

Los materiales ferroeléctricos en estado semiconductor pueden ser utilizados para la fotoelectrólisis del agua (53). En el proceso y debido a la radiación ultravioleta solar, se generan pares electrón-hueco en el óxido semiconductor, con la energía suficiente para disociar el agua y obtener hidrógeno como combustible.

Los óxidos ferroeléctricos semiconductores basados en  $\text{BaTiO}_3$  dopado muestran una eficiencia del proceso mayor que los materiales fotoconductores (Si, Ge, GaAs). Los materiales fotoconductores se oxidan rápidamente a causa del electrolito, cesando la fotoelectricidad. Los materiales cerámicos semiconductores presentan una superficie más estable, siendo inertes a los electrolitos corrosivos. La eficiencia de la conversión de hidrógeno obtenido es del 20 %.

## BIBLIOGRAFIA

1. YANAGIDA, H.: Industrial and cultural revolution through high-tech ceramics. *Adv. Cera. Mat.*, 2 (1987) 1, 31-33 y 38.
2. BERDNOZ, T. J. y MULLER, K. A.: Possible high  $T_c$  superconductivity in Ba-La-Cu-O system. *Z. Physik B, Condensed Mater*, 64 (1986) 189-93.
3. DWYER, T. J. y McPHILLIPS, R. B.: Electronic ceramics committee promotes market growth. *Am. Ceram. Bull.*, 67 (1988) 12, 1894-96.
4. AIZU, K.: Possible species of ferrimagnetic, ferroelectric, and ferroelastic crystals. *Phys. Rev. B.*, 2 (1970) 3, 754-772.
5. KÄNZIG, W.: History of ferroelectricity 1938-1955. *Ferroelectrics* 74 (1987) 285-291.
6. VERWEY, J. N.; HAAYMAN, P. H.; ROMEJN, F. C. y VAN OOSTERHONT, G. W.: Controlled valency semiconductors. *Phillips Res. Rep.*, 5 (1950) 6, 173-87.
7. HAAYMAN, P. W.; DAM, R. W. y KLASSENS, H. A.: Method of preparation of semiconducting materials. German patent 929, 350 June 23, 1955.
8. JAFFE, B.; ROTH, R. S. y MARZULLO, S.: Piezoelectric properties of lead zirconate-lead titanate solid solutions ceramics. *J. Appl. Phys.* 25 (1954) 6, 809-10.
9. McQUARRIE, M.: Studies in the system (Ba, Ca, Pb) $\text{TiO}_3$ . *J. Am. Ceram. Soc.*, 40 (1957) 2, 35-41.
10. HAERTLING, G.: Hot pressed ferroelectric lead zirconate titanate ceramics for electro-optical applications. *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 49 (1970) 6, 564-67.
11. LAND, C. E.: Ferroelectric ceramic electrooptic storage and display device. Presented at the IEEE Electron Device Meeting, Washington D. C. Oct. 19-20 (1976). Sandia National Laboratories Rep. SC-R-67-1219, Oct. 1967.
12. SMOLENSKII, G. A. y AGRANOVSKAYA, A. I.: Dielectric polarization of a number complex compounds. *Soviet Phys. Solid State*, 1 (1959) 149-87.
13. HOFFMAN, L. C. y NAKAYAMA, T.: U.S. Patent 3,666,505 (1972).
14. KAHN, 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, Basel, 1988.
15. PHULE, P. P. y RISBUD, S. H.: Low-Temperature synthesis and processing of electronic materials in the BaO-TiO<sub>2</sub> system. *J. Mater. Sci.* 25 (1990) 1169-1183.
16. GOODMAN, G.: Ceramic capacitor materials. En *ceramic materials for electronics*. Edit. R. C. Buchanan, Marcel Dekker Inc., N. Y. 1986.
17. LEVINSON, S.; ANDERSON, H. U.; PAYNE, W. y al: Multilayer ceramic capacitors-Notes for professional development program, AICChE, New York 1980.
18. SUBBARAO, E. C.: Ceramic dielectric for capacitors. *Ferroelectrics*, 35 (1981) 143-48.
19. TAKAMIZAWA, H.; UTSUMI, K.; YONEZAWA, M. y OHNO, T.: Large capacitance ceramic multilayer capacitors. *Proc. 31st Elect. Comp. Conf.*, (1981) 302-307.
20. DESGARDIN, G.; BAH, H. y RAVEAU, B.: Ceramic PZN and PMN for multilayer capacitor having a high dielectric constant. *Mat. Chem. and Phys.*, 8 (1983) 469-91.
21. YONEZAWA, M.; MIYAUCHI, M.; UTSUMI, K. y SAITO, S.: A new low-firing X7R multilayer capacitor. p. 1493 en *High technology ceramics*, Elsevier, Amsterdam 1987.
22. SWARTZ, S. L. y SHROUT, T. R.: Fabrication perovskite lead magnesium niobate. *Mater. Res. Bull.*, 17 (1982) 1245-50.
23. BELSICK, J. R.; HALLIYAL, A.; KUMAR, U. y NEWHAM, R. E.: Phase relations and dielectric properties of ceramics in the system  $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-SrTiO}_3\text{-PbTiO}_3$ . *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 66 (1987) 4, 664-67.
24. HALLIYAL, A.; KUMAR, U.; NEWHAM, R. E. y CROSS, L. E.: Stabilization of the perovskite phase and dielectric properties of ceramics in the  $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-BaTiO}_3$  system. *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 66 (1987) 4, 671-76.
25. CROSS, L. E.: Dielectric, piezoelectric and ferroelectric components. *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 63 (1984) 586-90.
26. GOODMAN, G.: Capacitor based on ceramic grain boundary barrier layers-A review. p. 215-231 en *Advances in Ceramics V.1, Grain boundary phenomena in electronic ceramics*. Edit. L. M. Levinson. American Ceramic Society Inc., Columbus 1981.
27. MAXWELL, L. H.; FREIFELDER, D. M. y FRANKLIN, P. J.: Layerized high dielectric constant capacitors. Symposium of Michigan Electrical Assoc., (1958) 73-82.
28. JAFFE, B.; COOK, W. R. y JAFFE, H.: Piezoelectric ceramics. Academic Press, New York 1971.

29. DURÁN, P. y MOURE, C.: Piezoelectric ceramic. *Material Chemistry and Physics*, 15 (1986) 193-211.
30. FERNÁNDEZ, J. F.: Influencia de la utilización de precursores en las relaciones microestructurales y propiedades de materiales cerámicos piezoeléctricos del tipo PZT. Tesis de Licenciatura, Universidad Autónoma de Madrid 1986.
31. FERNÁNDEZ, J. F. y MOURE, C.: Sinterización a baja temperatura y desarrollo microestructural de materiales cerámicos PZT obtenidos a partir de diferentes precursores. *Bol. Soc. Esp. Ceram. y Vidrio* 27 (1988) 1, 17-23.
32. BELINCOURT, D. A.; CMOLIK, C. y JAFFE, H.: *Proc. IRE* 118 (1960) 220.
33. MOURE, C.: Materiales cerámicos piezoeléctricos. Jornadas sobre nuevas cerámicas, materiales refractarios y vidrios. LABEIN, Bilbao 1986.
34. NEWNHAM, R. E.: Composite electroceramics. *Ferroelectrics*, 68 (1986) 1-32.
35. HAERTLING, G. H.: Piezoelectric and electrooptic ceramics. *Ceramics materials for electronics*. Edit. R. C. Buchanan, Marcel Dekker Inc., N. Y. 1986.
36. CROSS, L. E.; JANG, S. J.; NEWHAM, R. E.; NOMURA, S. y UCHINO, K.: Large electrostrictive effects in relaxor ferroelectrics. *Ferroelectrics*, 23 (1980) 2, 187.
37. SHROUT, T. R. y HALLIGAL, A.: Preparation of lead-based ferroelectric relaxors for capacitors. *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 66 (1987) 4, 704-11.
38. KUWATA, J.; UCHINO, K. y NOMURA, S.: Phase transition in  $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$  system. *Ferroelectrics*, 37 (1981) 579-87.
39. KUWATA, J.; UCHINO, K. y NOMURA, S.: Dielectric and piezoelectric properties of  $0.91 \text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-}0.09\text{PbTiO}_3$  single crystal. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 21 (1982) 9, 1298-1302.
40. UCHINO, K.: Electrostrictive actuators. *Materials and applications*. *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 65 (1986) 4, 647-652.
41. KANG, S. B.: *Sourcebook of Pyroelectricity*. Gordon and Breach science Publisher, London 1974.
42. MENDIOLA, J.; DENISENKO, N.; JIMÉNEZ, B.; ALEMANY, C. y MAURER, E.: Análisis de un detector pirotérmico de radiación infrarroja. *Mundo electrónico*, 124 (1982) 61-66.
43. HILL, D. C. y TULLER, H. L.: *Ceramic sensors: theory and practice*. *Ceramics material for electronic*. Edit. R. C. Buchanan. Marcel Dekker Inc., N. Y. 1986.
44. GOODMAN, G.: Electrical conduction anomaly in samarium doped barium titanate. *J. Am. Ceram. Soc.*, 46 (1963) 1, 48-54.
45. HEYWANG, W.: Semiconducting barium titanate. *J. Mater. Sci.*, 6 (1971) 9, 1214-26.
46. DANIELS, J. y WERNICKE, R.: New aspects of an improved PTC model. *Phillips Res. Rep.*, 31 (1976) 544-59.
47. UEOKA, H. y YODOGAWA, M.: Ceramic manufacturing technology for high performance PTC thermistor. *IEEE Trans. Mfg. Tech.*, MFT-3 (1974) 3, 77-82.
48. DURÁN, P. y MOURE, C.: High density PLZT ceramic prepared chemically from different raw materials. *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 64 (1985) 4, 575-79.
49. HAERTLING, G. H. y LAND, C. E.: Hot pressed  $(\text{Pb, La})(\text{Zr, Ti})\text{O}_3$  ferroelectric ceramics for electrooptic applications. *J. Am. Ceram. Soc.*, 54 (1971) 1, 1-11.
50. KRAMINS, A.: Specific solid state features of transparent ferroelectric ceramics. *Ferroelectrics*, 69 (1986) 1-16.
51. LITTLE, J. A. y YAO, P. C.: Microscopic characterization of  $\text{Pb}_{0.91}\text{La}_{0.09}(\text{Zr}_{0.65}\text{Ti}_{0.35})_{0.98}\text{O}_3$ . *J. Am. Ceram. Soc.*, 67 (1984) 2, C29-C31.
52. HÄRDTL, K. y HENNINGS, D.: Distribution of A-site and B-site vacancies in  $(\text{Pb, La})(\text{Zr, Ti})\text{O}_3$ . *J. Am. Ceram. Soc.*, 55 (1972) 5, 230-31.
53. KOWALSKI, J. M. y TULLER, H. L.: Ceramic electrodes for photoelectrolytic decomposition of water. *Ceramic International*, 7 (1981) 2, 55-59.



8th CIMTEC  
*Charting the Future*

Florence  
June 29 to July 4 1994



## WORLD CERAMICS CONGRESS

**P**lan to attend the World Ceramics Congress in Florence, the cradle of European Renaissance, and keep yourself up to date with technology that will help enter the ceramics community into the future.

The international leading event of its type in Europe focusing on both traditional and advanced ceramics to cover on a global basis outstanding advancements in research, technology and application, as well as present and future markets, with the objective of identifying and exploring new directions for ceramics.

Featured sessions and symposia:

### CLASSICAL CERAMICS

#### The Ceramics Industry

*Quality Energy Environment*

- Process science
- Product development
- Raw materials
- Technical innovation
- Wall & floor tile
- Sanitaryware
- Tableware & art ware
- Heavy clay products
- Refractories
- Quality, standards, certification
- Industry and market analyses

International Symposium  
"Ceramics in Architecture"  
International Symposium "The  
Ceramics Heritage"

### ADVANCED CERAMICS

- Fundamentals of research
- Testing methods
- Non destructive characterization
- Powder synthesis & characterization
- Forming and related processes
- Sintering & related processes
- Composites & joining
- Surface modification
- Mechanical, thermal and thermomechanical applications
- Electric, magnetic and optical ceramics
- Ceramics for chemical and nuclear applications
- Standards and markets for advanced ceramics

### TOPICAL SYMPOSIA

- Inorganic films & coatings
- Diamond and diamond-like films
- Advanced structural fiber composites
- Superconductivity & superconducting materials technologies
- Materials in engine technology
- Intelligent materials & systems
- Materials in optics, electro-optics & communication technologies
- Materials in clinical applications

For more information about the 8th CIMTEC call or write the CIMTEC headquarters

8th CIMTEC - P.O. Box 174  
48018 FAENZA - ITALY  
Phone +546-22461 664143  
Fax +546 664138 663362

Endorsed by

ICF  
International Ceramic Federation

Main co-endorsers and sponsors: National Research Council of Italy (CNR), Italian National Commission for New Technology, Energy and Environment (ENEA), Commission of the European Communities, Programme Brite-Euram, Academy of Ceramics, International Union of Materials Research Societies (IUMRS), E-MRS, f.e.m.s., VAMAS, Gruppo Bitossi, Acimac, Siti, Cooperativa Ceramica di Imola, Ceramica Casalgrande Padana, Mapei, Ferro Corporation, ILVA, Maffei, Mori, Poppi, Nasseti.