

Síntesis de polvos de BaTiO₃ por mecanoquímica

J.E. RODRÍGUEZ-PÁEZ, F. DÍAZ, C.F. VILLAQUIRÁN RAIGOZA

Grupo CYTEMA-Departamento de Física. Universidad del Cauca. Popayán-Cauca/Colombia

El titanato de bario, BaTiO₃, es uno de los cerámicos electrónicos con mayor historia de aplicación tecnológica en la industria de los capacitores cerámicos. Las demandas tecnológicas actuales, y la alta calidad requerida para los dispositivos electrónicos, han conducido a nuevas alternativas de procesamiento de estos materiales y a optimizar las técnicas tradicionales de síntesis de materia prima. Una alternativa de síntesis es utilizar la energía mecánica para modificar las propiedades fisicoquímicas del sistema disperso y favorecer la obtención de polvos de BaTiO₃. En este trabajo se indican los resultados obtenidos al utilizar activación mecánica, mecanoquímica, en la obtención del BaTiO₃. Se ha analizado el efecto del tiempo de molienda y la naturaleza del precursor del titanio sobre la transformación de fases que experimentan las muestras durante el tratamiento térmico a que son sometidas. Para estudiar la evolución de fases se utilizó difracción de rayos-x, DRX, y espectroscopia infrarroja, FTIR, para determinar los grupos funcionales presentes en las muestras.

Palabras clave: Mecanoquímica, titanato de bario, DRX, espectroscopia infrarroja.

Synthesis of BaTiO₃ by mechanochemistry

The barium titanate, BaTiO₃, is one of the electronic ceramics with more history of technological application in the industry of the ceramic capacitors. The actual technological demands, and the high quality required for the electronic devices, have driven to new alternatives of prosecution of these materials and to optimize the traditional techniques of raw materials synthesis it prevails. An alternative synthesis is to use the mechanical energy to modify the physicochemical properties of the dispersed system and to favor the obtaining of powders of BaTiO₃. In this work the results are indicated obtained when using mechanical activation, physicochemistry, in the obtaining of the BaTiO₃. It has been analyzed the effect of the time of mill and the nature of the precursor of the titanium on the transformation of phases in the samples during the thermal treatment to that are subjected. X-ray diffraction, DRX, was used to study the phases evolution and infrared spectroscopy, FTIR, to determine the functional groups present in the samples.

1. INTRODUCCIÓN

El titanato de bario, BaTiO₃, es el material ferroeléctrico más extensamente estudiado (1). Es muy interesante desde el punto de vista del estado sólido porque su estructura es sencilla, lo que permite obtener una mejor comprensión del fenómeno de la ferroelectricidad. Desde el punto de vista de las aplicaciones es muy importante por su estabilidad química y mecánica, porque posee interesantes propiedades ferroeléctricas, y porque es fácil de sintetizar y conformar como cerámico policristalino.

El BaTiO₃ es utilizado en la manufactura de termistores, condensadores cerámicos, piezoeléctricos y sensores de humedad entre otros (2). El incremento en la demanda de dispositivos electrocerámicos de alta calidad ha llevado al empleo de procesos de síntesis de polvos cerámicos más elaborados y a optimizar el conformado en capas dieléctricas cada vez más delgadas (3). El método tradicional de obtención de polvos cerámicos de BaTiO₃ por reacción en estado sólido entre el carbonato de bario y óxido de titanio, consta

principalmente de tres pasos básicos (4, 5): descomposición del BaCO₃ y difusión del Ba²⁺ en las partículas de TiO₂, aparición de segundas fases, tales como el Ba₂TiO₄, debido a que el BaTiO₃ formado sobre las partículas de TiO₂ dificulta la difusión de los iones Ba²⁺ y formación final del BaTiO₃. El carbonato de Bario es un compuesto muy estable y comienza a descomponerse térmicamente, en presencia de TiO₂, a temperatura del orden de 700°C (6). Por otro lado, debido a que el Ba²⁺ debe difundir se requiere aplicar temperaturas mayores de 1000°C, y largos tiempos de reacción lo que favorece la aparición de fases secundarias.

El polvo cerámico obtenido por vía convencional, tras ser prensado y sinterizado, da lugar a materiales cerámicos con una microestructura que en ocasiones presenta una distribución amplia de tamaño de grano, fases secundarias y porosidad. Estas características son inadecuadas para las propiedades del material y están relacionadas con la inhomogeneidad, tamaño y morfología de partícula y las impurezas incorpora-

das al polvo cerámico utilizado. Esto ha ocasionado un creciente interés en el desarrollo de nuevos métodos de síntesis del BaTiO_3 (3), destacándose la coprecipitación (7, 8), método de oxalatos o citratos (9, 10), sol-gel (11, 12), precipitación homogénea (13) y síntesis hidrotérmica (14).

Otro método utilizado en la síntesis de BaTiO_3 es la activación tribofísica, mecanoquímica, la cual hace uso de la energía mecánica suministrada a través de la molienda de los precursores durante varias horas (15). El trabajo pionero de Carey-Lea (16, 17) demostró que la energía mecánica, al igual que el calor, la luz y la electricidad, también inducía descomposición y reacciones químicas. Además demostró que la acción de cizalla era más efectiva que la presión hidrostática simple para lograr estos efectos. La energía mecánica en este proceso ocasiona un incremento de la superficie libre total y de la energía total de los materiales, originando cambios en la red cristalina, hasta la amorfización, y en algunos casos, cambios químicos (18).

Cuando la difusión es el mecanismo más importante en la reacción química, como sucede durante la formación de BaTiO_3 (4, 5), es de esperar que la activación mecánica de los polvos precursores tenga un efecto profundo sobre la reactividad de los mismos (19). Se debe esperar, por tanto, que la reacción entre BaCO_3 y TiO_2 , molidos para formar el BaTiO_3 , ocurra a temperaturas más bajas que en el método convencional. El efecto de la activación tribofísica en varios sistemas es evidente, como se reporta en la literatura (18, 20, 21, 22).

En este trabajo se indican los resultados obtenidos al activar mecánicamente los precursores del BaTiO_3 . Se varió la naturaleza del precursor de titanio y los tiempos de molienda para estudiar el efecto de estas variables sobre la transformación de fase que experimentan las muestras al ser sometidas a tratamientos térmicos. Se utilizó difracción de rayos-x para conocer la transformación de fases y espectroscopia infrarroja para determinar los grupos funcionales presentes en las diferentes muestras estudiadas.

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

La mezcla en polvo de 50% en moles de BaCO_3 (Merck) y 50% en moles de TiO_2 (Aldrich) fue homogeneizada y activada durante 24 horas, en un molino planetario de bolas de alta energía (Fritsch planetary mill) con recipiente, y medio de molienda, de acero inoxidable, a una velocidad de 280 r.p.m. y a una presión de 8×10^{-12} mbar. Para determinar el efecto del precursor de titanio, se utilizó, en lugar del óxido, una cantidad adecuada de butóxido de titanio (Aldrich) que garantice la estequiometría del titanato de bario obtenido al final del proceso de síntesis. Se utilizó el alcóxido de titanio con el fin de garantizar una mayor homogeneidad en la mezcla y por lo tanto poder tener una reacción más eficiente entre el precursor del Ba^{2+} y el de Ti^{4+} .

El polvo cerámico activado obtenido se sometió a tratamientos térmicos a diferentes temperaturas. Para conocer los grupos funcionales presentes en las muestras, sin y con tratamiento térmico, se registraron los espectros infrarrojos utilizando un espectrómetro Perkin Elmer FTIR spectrometer 1760X.

La composición de fases, y los datos cristalográficos, de los polvos activados y los tratados térmicamente a diferentes temperaturas durante 4 horas, se determinó utilizando difracción de rayos-x (DRX) y para ello se usó un difractómetro Siemens D5000, con la radiación de $\text{CuK}\alpha$, en el rango de barrido entre 10° a 70° a una velocidad de $0.03^\circ \text{ s}^{-1}$.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Difracción de rayos-x

La figura 1 muestra los difractogramas de rayos-x del polvo cerámico obtenido por mezcla de óxidos después de ser activado mecánicamente durante 24 horas, y tratado térmicamente. La muestra activada, figura 1a, presenta un cierto grado de amorficidad. Los picos anchos y poco definidos, presentes en el difractograma, corresponden principalmente al BaCO_3 .

Al finalizar el tratamiento térmico a 400°C , figura 1b, los picos siguen siendo aún muy anchos. Estos se desplazan ligeramente hacia valores menores de 2θ y surgen dos picos anchos nuevos entre 40° y 45° .

En el difractograma de la muestra tratada a 600°C , figura 1c, el grado de cristalinidad de la muestra es baja y comienzan a aparecer los picos correspondientes al BaTiO_3 (BT), y a los polititanatos de bario (PBT), principalmente Ba_2TiO_4 (B_2T), como era de esperar de la reacción entre el BaCO_3 y el TiO_2 (4,5). Las muestras tratadas a 800°C y 900°C , figuras 1d y 1e respectivamente, presentan como fase cristalina principal titanato de bario, pero existen aún unos pequeños picos que se pueden asociar al B_2T . Los picos son anchos indicando que aun no se alcanza una alta cristalización en la muestra y que el tamaño del cristalito es pequeño (23).

Este resultado es importante, aunque aún a los 900°C existan pequeños vestigios de polititanatos de bario, si se considera que en los métodos convencionales de obtención del BaTiO_3 , mezcla de óxidos y reacción en estado sólido, se trata térmicamente el polvo cerámico a temperaturas mayores de 1000°C con el fin de obtener como única fase cristalina el tita-

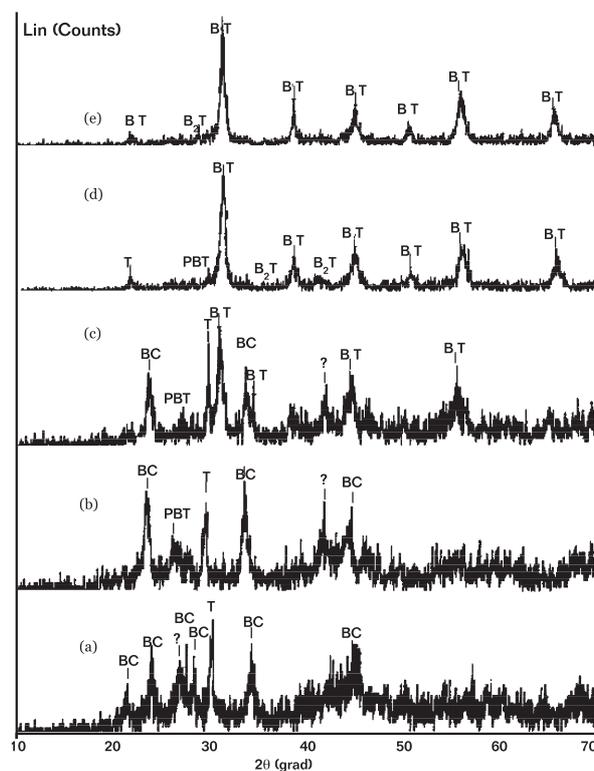


Figura 1. Difractogramas de rayos-x correspondientes a polvos cerámicos obtenidos de mezcla de óxidos, activados mecánicamente (a), y tratados térmicamente a 400°C (b), 600°C (c), 800°C (d) y 900°C (e).

nato de bario, pero persisten los polititanatos de bario en la muestra (5, 6). Otros trabajos que reportan el uso de polvos activados tribofísicamente para la obtención de titanato de bario (15), indican que muestras tratadas a 800°C presentan otras fases cristalinas, como BaCO₃ y TiO₂, además de BaTiO₃.

En la figura 2 se muestran los difractogramas correspondientes al polvo cerámico activado, y a muestras tratadas térmicamente, en las que no se utilizó TiO₂ como fuente de titanio sino butóxido de titanio, buscando una mezcla más íntima y homogénea entre los precursores de bario y titanio. El grado de amorfización es menor que para las muestras anteriores y es evidente la presencia del BaCO₃. A diferencia del difractograma de la figura 1a, no es evidente la presencia de un compuesto que sólo contenga titanio. Para la muestra tratada a 600°C, figura 2c, se observa una considerable formación de BaTiO₃ y que la intensidad de los picos asociados al BaCO₃ es menor que en el difractograma correspondiente de la muestra anterior, figura 1c. En general no existen picos en los diferentes difractogramas de la figura 2 que indiquen la presencia de compuestos que contengan sólo titanio y no bario.

En las muestras tratadas a 800°C, figura 2d, y a 900°C, figura 2e, la principal fase cristalina es el BaTiO₃ y la presencia de polititanatos de bario es menor que para la muestra anterior (ver figura 1). Para las últimas muestras, donde se utilizó butóxido de titanio como precursor, el CO₂ que se produjo por la oxidación de la parte orgánica, durante el tratamiento térmico, favoreció la formación de BaCO₃ frente a la de BaTiO₃. Pero a pesar de esta condición del sistema, es evidente una mayor formación de BaTiO₃ a 600°C si se compara con la muestra 1, figura 1c.

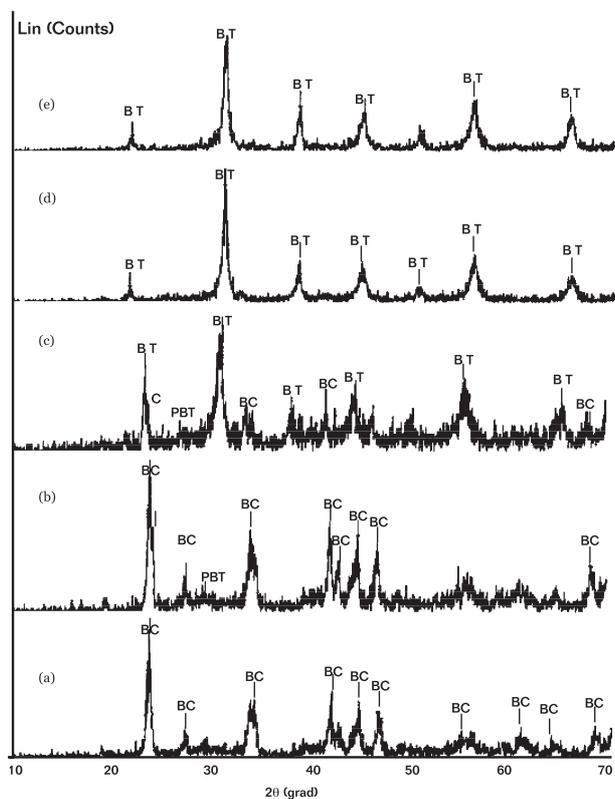


Figura 2. Difractogramas de rayos-x correspondientes a polvos cerámicos en los que se ha utilizado butóxido de titanio, activados mecánicamente (a), y tratados térmicamente a 400°C (b), 600°C (c), 800°C (d) y 900°C (e).

3.2 Espectroscopía Infrarroja

En la figura 3 se muestran los espectros FTIR de los polvos cerámicos activados mecánicamente tanto de la mezcla de óxidos, figura 3a, como de la muestra obtenida reemplazando el TiO₂ por el butóxido de titanio, figura 3b. Las bandas importantes son las que corresponden al BaCO₃: 1058 cm⁻¹ (v₁), 857 cm⁻¹ (v₂), 1440 cm⁻¹ (v₃) y 693 cm⁻¹ (v₄) (24). La banda a 1751 cm⁻¹ también se asigna al carbonato de bario y es una banda multifonónica donde $v=v_1+v_4$ (24,25). Una banda ancha a bajas frecuencias centrada en ~550 cm⁻¹, correspondiente a las vibraciones de tensión de los octaedros de TiO₆, se observa en los espectros (24, 25, 26).

Información importante se puede extraer observando el espectro FTIR de la figura 3b. Aunque se utilizó butóxido de titanio como precursor, las bandas características de este alcóxido no son evidentes en el espectro (por ejemplo las bandas agudas alrededor de 2960 - 2930 - 2870 cm⁻¹ y 1465 - 1375 cm⁻¹ correspondientes a los modos de tensión de los grupos alifáticos CH₂ y CH₃ (27), respectivamente, no aparecen). Esto es un indicio de que la energía mecánica suministrada al sistema durante la molienda fue adecuada para que el alcóxido de titanio reaccionara y comenzara a interactuar con las partículas de BaCO₃. Esta apreciación se sustenta considerando que no es evidente en el difractograma de la figura 2a la presencia de un compuesto que contenga sólo titanio. Por otro lado, las bandas adicionales que aparecen en el espectro de la figura 3b, con relación al de la figura 3a, se pueden asignar a grupos funcionales producto de la reacción, principalmente OH.

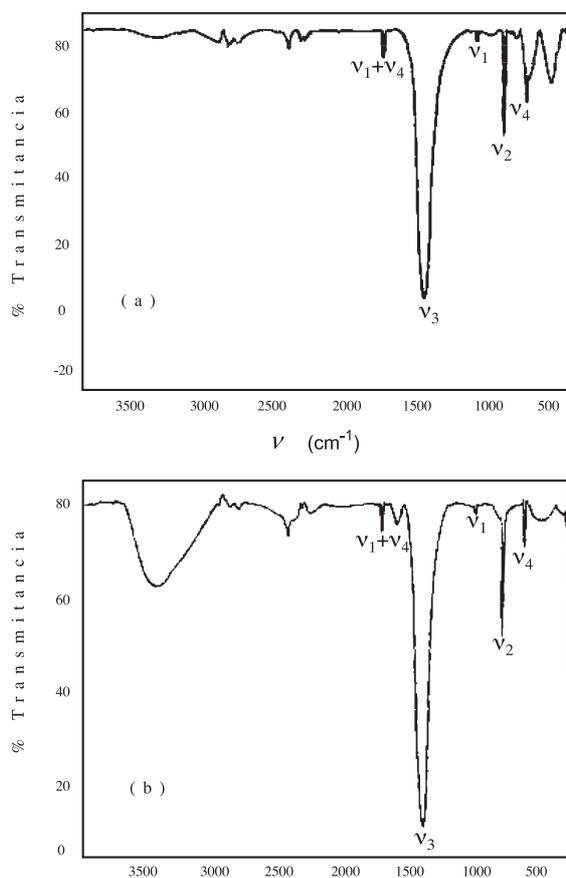


Figura 3. Espectros de infrarrojo de muestras activadas mecánicamente durante 24 horas. (a) Mezcla de óxidos utilizando TiO₂ y (b) método químico haciendo uso de butóxido de titanio.

Los espectros de infrarrojo de muestras obtenidas de mezcla de óxidos, tratadas mecánicamente 24 horas y sometidas a tratamientos térmicos, se muestran en la figura 4. En ellos es evidente el desplazamiento de la banda asignada al modo de vibración ν_3 característico del BaCO_3 (24). Se mantiene la banda a 860 cm^{-1} , ν_1 . Aparecen nuevas bandas como las ubicadas a $\sim 1432\text{ cm}^{-1}$, ν_2 y $\sim 1326\text{ cm}^{-1}$, figura 4a, que pueden corresponder a los dos modos de tensión de un complejo de carbonato probablemente unidentado (28). La banda $\sim 1085\text{ cm}^{-1}$ se puede asignar a la tensión del C=O del complejo. La banda a 1644 cm^{-1} puede corresponder a la vibración de tensión del C=O ligado a un hidrógeno (29). La principal característica de estos espectros es la banda intensa entre $\sim 529\text{ cm}^{-1}$ y $\sim 662\text{ cm}^{-1}$ que corresponde a las vibraciones de tensión en el octaedro TiO_6 (25). Las bandas a $\sim 916\text{ cm}^{-1}$, 1644 cm^{-1} , $\sim 1426\text{ cm}^{-1}$ también se puede asignar al octaedro TiO_6 (24).

Por otro lado, revisando trabajos que tratan sobre las particularidades de los espectros infrarrojos de ferroeléctricos tipo BaTiO_3 (30), o en general del tipo perovskita (31), la banda intensa a bajas frecuencias centrada en $\sim 550\text{ cm}^{-1}$ es característica del BaTiO_3 . Esta banda no debe ser simétrica y a temperatura ambiente debe presentar un pico pequeño a los $\sim 670\text{ cm}^{-1}$ (30): estas características coinciden con la banda ensanchada e intensa que presentan a baja frecuencia los espectros de la figura 4. Indudablemente el BaTiO_3 no es el único compuesto presente en las muestras. Las bandas adicionales que aparecen en los espectros son evidencia de que aún existe algún compuesto de carbono en ellas.

4. CONCLUSIONES

De los resultados obtenidos en este trabajo se puede concluir lo siguiente:

1. La mezcla de óxidos sometida al proceso de molienda muestra, al final del mismo, una avanzada amorfización tal como se observa en el difractograma de rayos-x correspondiente. Al someter el polvo cerámico activado a tratamientos térmicos, es evidente la presencia de BaCO_3 y a partir de los 600°C la formación de BaTiO_3 , que es la principal fase cristalina a partir de los 800°C . El ancho de los picos de difracción indican que el tamaño de cristalito de las partículas es pequeño.

2. El polvo cerámico obtenido, utilizando el alcóxido de titanio como precursor, parece que no contiene compuesto alguno constituido sólo por titanio, nada de bario, o si existe es de naturaleza amorfa. Esto se puede concluir observando los difractogramas 2a y 2b. Al tratar el polvo cerámico a los 600°C se forma BaTiO_3 de forma apreciable (figura 2c). Estos hechos llevan a considerar que las partículas de BaCO_3 son "mojadas" inicialmente por el alcóxido de titanio formándose una pequeña película superficial. Cuando se suministra energía al sistema, a través del tratamiento térmico, la parte orgánica del precursor de titanio se oxida produciéndose CO_2 que debe reaccionar con el óxido de bario intermedio de la reacción dando origen a carbonato de bario. Por otro lado el titanio, comienza a difundir a través de la estructura del BaCO_3 y a reaccionar con el bario. Este proceso es cada vez mas importante a medida que se le suministra energía al sistema (mayor temperatura durante el tratamiento térmico). Considerando lo mencionado, el uso del alcóxido permitiría una mezcla más íntima y homogénea entre los precursores de bario y titanio y por lo tanto una reacción más eficiente. Esto se puede justificar considerando la poca cantidad de polititanatos de bario presentes en la muestra a 900°C en comparación con la obtenida a través de mezcla de óxidos.

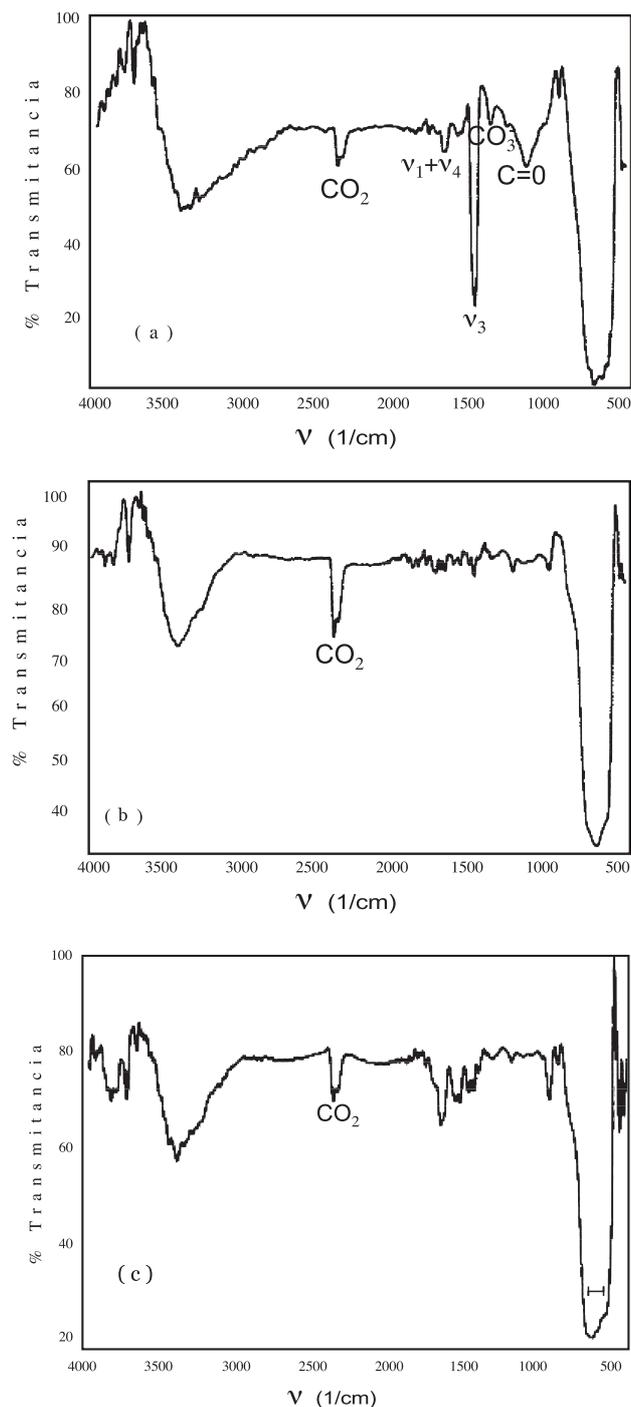


Figura 4. Espectros de infrarrojo de muestras obtenidas por mezcla de óxidos, tratadas mecánicamente durante 24 horas, y sometidas a tratamientos térmicos a: (a) 700°C , (b) 800°C y (c) 900°C .

3. Los resultados de infrarrojo indican que, al finalizar la activación mecánica, el BaCO_3 está presente en las muestras. En polvos cerámicos tratados a temperaturas mayores a 600°C el contenido de carbonato de bario disminuye bastante y es posible que el carbonato producto de la reacción de origen a complejos de carbonato-bario y/o titanio en pequeña concentración. A temperaturas altas las bandas del espectro corresponden principalmente al BaTiO_3 .

4. Los polvos cerámicos activados mecánicamente permiten la obtención de BaTiO₃ a una temperatura menor que la requerida en los métodos convencionales. Por el ancho que presentan los picos de difracción de rayos-x es de esperar un tamaño de partícula pequeño, que debe favorecer la sinterización del BaTiO₃. En las muestras estudiadas, la presencia de polititanatos de bario es evidente aunque en muy pequeña cantidad. Es menor la cantidad de polititanatos presentes en la muestra cuando se utiliza como precursor butóxido de titanio. Esto indica que la molienda no cambia la secuencia de reacción entre el BaCO₃ y el precursor de titanio, sólo reduce la temperatura de formación del titanato de bario.

AGRADECIMIENTOS

Agradecemos a la M.Sc. Cruz Marina Torres por la realización de los espectros de infrarrojo y al ICV-CSIC/España por los difractogramas de rayos-x. A la Vicerrectoría de Investigación de la Universidad del Cauca por la financiación del presente proyecto de investigación.

BIBLIOGRAFIA

1. J. Shirane, *Ferroelectric Crystals*, Dover edition, 1993.
2. G. H. Haertling, "Ferroelectric ceramics: history and technology". *J. Am. Ceram. Soc.*, **82** (4), 797-818 (1999).
3. P.P. Phule, S.H. Risbud, "Review. Low-temperature synthesis and processing of electronic materials in the BaO-TiO₂ system", *J. Mater. Sci.*, **25**, 1169-1183 (1990).
4. A. Beauger, J. C. Mutin, J.C. Niepce, "Synthesis reaction of metatitanate BaTiO₃. Part 1: Effects of gaseous atmosphere upon the thermal evolution of the system BaCO₃-TiO₂", *J. Mater. Sci.*, **18**, 3041-3046, (1983).
5. A. Beauger, J. C. Mutin, J.C. Niepce, "Synthesis reaction of metatitanate BaTiO₃. Part 2: Study of solid-solid reaction interfaces, *J. Mater. Sci.*, **18**, 3543-3550, (1983).
6. J.F. Fernández, P. Durán, C. Moure, "Reaction kinetics in the BaTiO₃ synthesis: influence of the TiO₂ crystalline structure and morphology". *Ceramics today-tomorrow's*, pp 1973-1982. Editor P. Vicenzini, Elsevier Science Publishers 1991.
7. A.I. Savos'kina, T. F. Limar, N. G. Kisel, "Formation from BaTiO₃ coprecipitation products" *Izv. Akad. Navk. SSSR. Neorg. Mate.*, **11** (12), 2245 (1975).
8. K.S. Mazdiyasi, "Fine particle perovskite procesing". *Am. Ceram. Soc. Bull.* **63** (4), 591-594 (1984).
9. T.T. Fang, H.B. Lin, "Factors affecting the preparation of barium titanate oxalate tetrahydrate", *J. Am. Ceram. Soc.*, **72** (10), 1899-1906 (1989).
10. M.P. Pechini, "Barium Titanium Citrate, barium titanate and processes for producing some", U.S. Patent, 3, 231, 218, January 25 (1966).
11. K.S. Mazdiyasi, R.T. Dolloff, J.S. Smith II, "Preparation of high-purity sub-micron barium titanate powders", *J. Am. Ceram. Soc.* **52** (10), 523-526 (1969).
12. F. Chaput, J.P. Boilot, "Alkoxide-hydroxide route to synthesize BaTiO₃-based powders", *J. Am. Ceram. Soc.*, **73** (4), 942-948 (1990).
13. S. Van der Gijjo, M. H. J. Emond, A. J. A., Winnubst, H. Verweij, "Preparation of BaTiO₃ by homogeneous precipitation", *J. Eur. Ceram. Soc.*, **19**, 1683-1690 (1999).
14. D. Hennings, S. Schreinemacher, "Characterization of hydrothermal barium titanate", *J. Eur. Ceram. Soc.*, **9**, 41-46 (1992).
15. B.D. Stojanovic, V.B. Pavlovic, V.P. Pavlovic, S. Djuric, B.A. Marinkovic, M.M. Ristic, "Dielectric properties of barium-titanate sintered from tri-biophysically activated powders", *J. Eur. Ceram. Soc.*, **19**, 1081-1083 (1999).
16. M. Carey-Lea, "On endothermic reactions effected by mechanical force", *Phil. Mag.* **36**, 351-354 (1893).
17. M. Carey-Lea, "Transformations of mechanical into chemical energy", *Phil. Mag.* **37**, 470-475 (1894).
18. S. Yangyun, R.J. Brook, "Preparation of zirconia-toughened ceramics by reaction sintering", *Sci. Sintering*, **17**, 35-47 (1975).
19. P. G. Fox, "Review. Mechanically initiated chemical reactions in solids", *J. Mater. Sci.*, **10**, 340-360 (1975).
20. K. Tkáčová, *Mechanical activation of minerals*, Elsevier, Amsterdam, 1989.
21. C. Volzone, E.F. Aglietti, A.N. Scian, J. M. Porto López, "Effect of induced structural modifications on the physicochemical behavior of bentonite", *Appl. Cataly. Sci.*, **2**, 97-104 (1987).
22. E.F. Aglietti, J.M. Porto López, E. Pereira, "Mechanochemical effects in kaolinite grinding. Part I: Physicochemical and textural aspects; Part II. Structural aspects", *Int. J. Miner. Process.*, **16**, 125-135 (1986).
23. H. P. Klug, L. E. Alexander, *X-ray diffraction procedure*, 2nd. Edition, Wiley, 1974.
24. V.C. Farmer, *The infrared spectra of minerals*, Mineralogical society monograph 4, 41 Queen's Gate. London SW7 5HR, 1974.
25. M. Blanco López, G. Fourlaris, B. Rand, F. L. Riley, "Characterization of barium titanate powders: barium carbonate identification", *J. Am. Ceram. Soc.* **82** (7), 1777-1786 (1999).
26. K. S. Mazdiyasi, R. T. Dolloff, J. S. Smith, "Preparation of high-purity sub-micron barium titanate powders", *J. Am. Ceram. Soc.* **52** (10), 523-526 (1969).
27. S. Doeuff, M. Henry, C. Sanchez, J. Livage, "Hydrolysis of titanium alkoxides: modification of the molecular precursor by acetic acid", *J. Non-Cryst. Solids*, **89**, 206-216. (1987).
28. K. Nakamoto, *Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds*, part B. 5th edition, 1997.
29. G. Socrates, *Infrared characteristic group frequencies*, John Willey & Sons, 1994.
30. A. F. Yatsenko, "Particularidades de los espectros infrarrojos de los ferroeléctricos tipo BaTiO₃", *Fiz. Dielektrikov*, **2**, 314 -316 (1958). (En ruso).
31. A. F. Yatsenko, "Espectros infrarrojos de absorción de cristales ferroeléctricos tipo perovskita", *Izv Akad Nauk SSR OTD Mat Estest Nauk SER FIZ*, **22**, 1456 - 1458 (1958). (En ruso).

Recibido: 31.05.01

Aceptado: 10.12.01